



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

"PROCESO DE RECUPERACION DE ESPECIES ORGANICAS  
DE LAS SOSA GASTADAS GENERADAS EN EL SISTEMA  
NACIONAL DE REFINERIAS Y SU POSIBLE  
APROVECHAMIENTO EN LA INDUSTRIA DE RESINAS  
FENOLICAS"

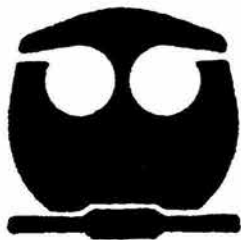
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**I N G E N I E R A Q U I M I C A**

**P R E S E N T A :**

**PATRICIA NATIVIDAD GAYTAN NAVA**



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO

|                          |                                  |
|--------------------------|----------------------------------|
| Presidente               | Profa. Rosa Luz Cornejo Rojas    |
| Vocal                    | Prof. Jaime Medina Oropeza       |
| Secretario               | Prof. Modesto Javier Cruz Gómez  |
| 1 <sup>er</sup> Suplente | Profa. Katia Solórzano Maldonado |
| 2 <sup>do</sup> Suplente | Prof. Ernesto Rivera García      |

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio E-212  
Conjunto E, Facultad de Química. UNAM.  
Refinería "Miguel Hidalgo"  
Refinería "Ing. Antonio M. Amor"


Asesor



---

Dr. M. Javier Cruz Gómez

Supervisor Técnico



---

M. en C. Néstor N. López Castillo

Sustentante



---

Patricia Natividad Gaytán Nava

## **DEDICATORIAS**

**A MIS PADRES (PATRICIA Y MIGUEL) POR SU TRABAJO, PACIENCIA, AMOR, COMPRENSIÓN, AYUDA Y POR CREER EN MI. SIN ELLOS NO SERÍA NI LA MITAD DE PERSONA DE LO QUE SOY...**

**A MIS HERMANAS Y HERMANOS, ROSA, ESTHER, EDITH, ADAN, ABEL Y TRINI POR SU CARIÑO INCONDICIONAL, PACIENCIA, COMPRENSION Y TOLERANCIA.**

**A MIS SOBRINAS Y SOBRINOS, ARTURIN, LUPITA, TINGUI, LETY, VIVIS, LUISITO Y AL MAS PEQUE Yael, POR TODAS LAS ALEGRÍAS VIVIDAS Y LAS POR VIVIR.**

**A MI FAMILIA POR SER Y ESTAR, POR COMPARTIR EL ESPACIO Y LOS MOMENTOS SIGNIFICATIVOS.**



## **AGRADECIMIENTOS**

**A MI FAMILIA ORIGEN Y CAUSA DE ESTE TRABAJO Y POR QUE ME HAN ENSEÑADO LO QUE VERDADERAMENTE SIGNIFICA ESA PALABRA.**

**A LA MAXIMA CASA DE ESTUDIOS, EN ESPECIAL A LA FACULTAD POR DEJARME SER PARTE DE ELLA,**

**A TODOS MIS PROFESORES DE MI VIDA ESTUDIANTIL POR TRANSMITIRME SUS CONOCIMIENTOS Y VIVENCIAS.**

**AL DR. JAVIER CRUZ GOMEZ POR LA CONFIANZA Y APOYO PARA LA REALIZACIÓN DE LA PRESENTE**

**A PEMEX POR LAS FACILIDADES Y APOYO OTORGADOS PARA EL DESARROLLO DEESTA TESIS DENTRO DE SUS INSTALACIONES.**

**A NESTOR POR SU AYUDA Y AMISTAD, YA QUE SIN EL NO HUBIERA LOGRADO ESTE PASO.**

**A MISAEL, DIANA Y ALVARO POR SU APOYO, ASESORÍA Y POR QUE FORMAMOS UN BUEN EQUIPO DE TRABAJO.**

**A ERIKA, BLANCA, VERONICA, MANUEL, GABRIEL Y A TODO EL CLAN JAURIA POR SU AMISTAD Y TODOS LOS MOMENTOS QUE HEMOS PASADO JUNTOS.**

**A JULIETA, MARIELA, Y VERONICA POR TODAS LAS ALEGRÍAS VIVIDAS JUNTAS, GRACIAS POR SU AMISTAD.**

**A MIS COMPAÑEROS DEL LABORATORIO E-212 POR SU AMISTAD Y AGRADABLE CONVIVENCIA.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A UNA PERSONA ESPECIAL A LA QUE TANTO QUIERO, POR SU  
PACIENCIA, COMPRENSIÓN, TOLERANCIA Y COMPAÑÍA Y A LA  
QUE TANTO LE HE ROBADO DE SU TIEMPO.**

**"NEGRO"**

**POR AYUDARME SIEMPRE, ESCUCHARME Y POR SER COMO ERES**

**A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS DE ESCUELA Y A TODA LA  
INCREIBLE CADENA DE PERSONAS QUE HAN CONTRIBUIDO A LO  
LARGO DE LOS AÑOS DE MI VIDA.**

LA VIDA PUEDE CAMBIAR  
HOMBRES Y EDIFICAR  
FRONTERAS, Y EL HOMBRE  
PUEDE EDIFICAR FRONTERAS,  
PERO NUNCA CAMBIARÁ LA  
VIDA



## ÍNDICE

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Capítulo I  | <b>INTRODUCCIÓN</b>                                    | 1  |
| Capítulo II | <b>ANTECEDENTES</b>                                    |    |
| 2.1         | Origen de las sosas gastadas                           | 4  |
| 2.1.1       | Procesos que originan las sosas gastadas               | 7  |
| 2.1.1.1     | Proceso Merox  | 7  |
| 2.1.1.2     | Proceso Oximer   | 8  |
| 2.2         | Efluentes cáusticos fenólicos                          | 10 |
| 2.3         | Tratamiento y disposición de las sosas gastadas        | 12 |
| 2.3.1       | Reutilización de efluentes cáusticos residuales        | 13 |
| 2.3.2       | Procesos comerciales de disposición y tratamiento      | 13 |
| 2.3.2.1     | Descarga al sistema de tratamiento de aguas            | 14 |
| 2.3.2.2     | Neutralización con ácidos minerales                    | 14 |
| 2.3.2.3     | Recuperación de ácidos cresílicos                      | 15 |
| 2.3.2.4     | Neutralización y agotamiento con vapor                 | 17 |
| 2.3.2.5     | Incineración   | 17 |
| 2.3.2.6     | Contenedores de desechos                               | 18 |
| 2.3.2.7     | Inyección en pozos profundos                           | 18 |
| 2.4         | Proceso de neutralización con CO <sub>2</sub>          | 19 |
| 2.5         | Subproducto recuperable de las sosas gastadas: Fenoles | 20 |
| 2.6         | Resinas fenólicas                                      | 22 |
| 2.7         | Química de formación de las resinas fenólicas          | 24 |
| 2.7.1       | Monómeros utilizados                                   | 24 |
| 2.7.2       | Reacciones de polimerización                           | 27 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 2.7.2.1 | Catálisis ácida                              | 28 |
| 2.7.2.2 | Catálisis básica                             | 31 |
| 2.8     | Producción industrial de resinas fenólicas   | 33 |
| 2.8.1   | Manufactura Novolaks                         | 34 |
| 2.8.2   | Manufactura resoles                          | 34 |
| 2.8.3   | Manufactura de dispersiones fenólicas        | 35 |
| 2.9     | Proceso de curado                            | 36 |
| 2.10    | Métodos de caracterización                   | 37 |
| 2.10.1  | Cromatografía de líquidos de alta resolución | 37 |
| 2.10.2  | Viscosidad                                   | 39 |
| 2.10.3  | Espectroscopía de infrarrojo                 | 42 |

### Capítulo III      **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.1   | Manejo de sosas gastadas en el laboratorio y los riesgos implicados         | 43 |
| 3.2   | Muestreo en las refinерías  | 44 |
| 3.3   | Métodos de caracterización de las sosas gastadas                            | 45 |
| 3.4   | Proceso para la neutralización de las sosas gastadas con CO <sub>2</sub>    | 46 |
| 3.5   | Caracterización de las corrientes generadas en el proceso de neutralización | 49 |
| 3.6   | Producción de resinas fenólicas a nivel laboratorio                         | 51 |
| 3.7   | Caracterización de las resinas fenólicas producidas a nivel laboratorio.    | 52 |
| 3.7.1 | Caracterización por cromatografía de líquidos                               | 53 |
| 3.7.2 | Caracterización por viscosidad intrínseca                                   | 54 |



|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Capítulo IV | <b>RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>   |    |
| 4.1         | Caracterización de las muestras de sosas gastadas  | 55 |
| 4.2         | Reacción de neutralización de sosas gastadas   | 57 |
| 4.3         | Resultados del comportamiento de pH y temperatura contra tiempo en las reacciones de neutralización. | 58 |
| 4.4         | Resultados de las reacciones de neutralización con CO <sub>2</sub>                                   | 60 |
| 4.5         | Tratamiento de fases orgánicas recuperadas   | 62 |
| 4.6         | Relación de la recuperación de compuestos orgánicos a partir de las sosas gastadas                   | 65 |
| 4.7         | Pruebas de producción de resinas fenólicas a nivel laboratorio                                       | 68 |
| 4.8         | Caracterización por viscosidad intrínseca  | 69 |
| 4.9         | Caracterización por cromatografía de líquidos (HPLC)   | 74 |
| 4.10        | Caracterización por espectroscopía de infrarrojo   | 76 |
|             | <b>CONCLUSIONES</b>  | 79 |
|             | <b>BIBLIOGRAFÍA</b>  | 81 |
|             | <b>APÉNDICES</b>   | 84 |



## ÍNDICE DE TABLAS.

|  |    |
|--|----|
| 1. Características de las sosas gastadas fenólicas.  | 12 |
| 2. Propiedades físicas del fenol.  | 24 |
| 3. Propiedades de los cresoles.  | 25 |
| 4. Propiedades de los xilenoles.   | 25 |
| 5. Uso de las resinas fenólicas producidas con fenoles sustituidos.                          | 26 |
| 6. Formas químicas del formaldehído.   | 27 |
| 7. Distribución de grupos metileno en resoles.   | 33 |
| 8. Muestras de la refinería de Salamanca, Guanajuato.  | 45 |
| 9. Muestras de la refinería de Tula, Hidalgo.  | 45 |
| 10. Métodos analíticos empleados para la caracterización.                                    | 45 |
| 11. Parámetros de caracterización para las corrientes del proceso.                           | 50 |
| 12. Apariencia de las muestras de la refinería. Ing. Antonio M. Amor.                        | 55 |
| 13. Apariencia de las muestras de la refinería Miguel Hidalgo.                               | 55 |
| 14. Caracterización de las muestras estudiadas originales.                                   | 56 |
| 15. Resumen de reacciones de neutralización.   | 60 |
| 16. Parámetros representativos de las reacciones a nivel laboratorio.                        | 61 |
| 17. Balances de material para separación de fases orgánicas recuperadas.                     | 63 |
| 18. Composición promedio de las fases orgánicas recuperadas.                                 | 64 |
| 19. Masa recuperada de cada fracción de la fase orgánica.                                    | 66 |
| 20. Relación de fases orgánicas en cargas iniciales (Ref. Ing. Antonio M. Amor).             | 67 |
| 21. Balance de materia para fases orgánicas capacidad = 100 BPD (Ref. Ing. Antonio M. Amor). | 67 |



|  |    |
|--|----|
| 22. Relación de fases orgánicas en cargas iniciales (Ref. Miguel Hidalgo).             | 67 |
| 23. Balance de materia para fases orgánicas capacidad = 100 BPD (Ref. Miguel Hidalgo). | 67 |
| 24. Reacciones de producción de resinas fenólicas a nivel laboratorio.                 | 69 |
| 25. Valores para la obtención de la viscosidad intrínseca de la R-1.                   | 70 |
| 26. Valores para la obtención de la viscosidad intrínseca de la R-2.                   | 71 |
| 27. Valores para la obtención de la viscosidad intrínseca de la R-3.                   | 72 |
| 28. Valores para la obtención de la viscosidad intrínseca de la R-4.                   | 73 |
| 29. Pesos moleculares obtenidos a nivel laboratorio.                                   | 73 |
| 30. Nombres de la muestras inyectadas al HPLC.   | 74 |





## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| 1. Diagrama de proceso de unidad Merox de gasolina de la planta de desintegración catalítica No. 1 de la refinería de "Miguel Hidalgo". | 11 |
| 2. Diagrama del proceso de recuperación de ácidos cresílicos.   | 16 |
| 3. Mecanismos de reacción para la producción de resinas fenólicas con catálisis ácida.  | 29 |
| 4. Mecanismos de reacción para la producción de resinas fenólicas con catálisis básica.   | 31 |
| 5. Sistema para la reacción de sosas gastadas con CO <sub>2</sub> a escala laboratorio.   | 48 |
| 6. Sistemas para el proceso de destilación a escala laboratorio.  | 49 |
| 7. Sistemas para la producción de las resinas fenólicas a escala laboratorio.   | 52 |
| 8. Reacciones en el proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> de las sosas gastadas.  | 57 |
| 9. Gráfica de pH vs tiempo de las reacciones de neutralización.   | 58 |
| 10. Gráfica de temperatura vs tiempo de las reacciones de neutralización.   | 59 |
| 11. Diagrama de Flujo.  | 62 |
| 12. Obtención de la viscosidad intrínseca de la R-1.  | 70 |
| 13. Obtención de la viscosidad intrínseca de la R-2.  | 71 |
| 14. Obtención de la viscosidad intrínseca de la R-3.  | 72 |
| 15. Obtención de la viscosidad intrínseca de la R-4.  | 73 |
| 16. Cromatograma comparativo de la resina comercial y de las resinas producidas a nivel laboratorio.                                    | 75 |
| 17. Espectro de la resina fenólica comercial.   | 76 |
| 18. Espectro de la resina fenólica relación 1:1.  | 77 |



|  |    |
|--|----|
| 19. Espectro de la resina fenólica relación 1:1.   | 77 |
| 20. Espectro de la resina fenólica relación 1:1.5. | 78 |
| 21. Espectro de la resina fenólica relación 1:2.   | 78 |

**ABREVIATURAS**

|             |   |
|-------------|---|
| <b>IMP</b>  | <b>INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO</b>  |
| <b>RCRA</b> | <b>RESOURCE CONSERVATION AND RECOVERY ACT.</b>                                    |
| <b>PH</b>   | <b>POTENCIAL DE HIDRÓGENO= <math>\text{LOG}_{10}(\text{H}_3\text{O}^+)</math></b> |
| <b>UOP</b>  | <b>UNION OIL PETROCHEMICAL</b>  |
| <b>ASTM</b> | <b>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS</b>                                     |
| <b>FCC</b>  | <b>DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA EN FASE FLUIDA</b>                                   |
| <b>TCC</b>  | <b>DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA TÉRMICA</b>  |
| <b>RF</b>   | <b>RESINA FENÓLICA</b>  |
| <b>VE</b>   | <b>VISCOSIDAD ESPECÍFICA</b>  |
| <b>C</b>    | <b>CONCENTRACIÓN</b>  |
| <b>HPLC</b> | <b>CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDO DE ALTA RESOLUCIÓN</b>                                |
| <b>HMTA</b> | <b>HEXAMETILENTETRAAMINA</b>  |



El presente trabajo de tesis, surge de un convenio entre PEMEX-Refinación y la Facultad de Química, para desarrollar un tratamiento alternativo para el efluente de sosas gastadas, un desecho generado por algunas refineries, y es una continuación de la investigación realizada anteriormente en ésta Facultad, en donde se han hecho pruebas para la caracterización de este residuo, y algunos experimentos para su tratamiento. El convenio se denominó "Manejo ecológico del agua e industrialización de los aromáticos contenidos en las sosas gastadas de las refineries".

Uno de los procesos de tratamiento de las sosas gastadas y que más ventajas proporcionó, es la neutralización de las sosas gastadas con  $\text{CO}_2$ . Al finalizar esta reacción se pueden presentar cuatro corrientes de salida: la mezcla gaseosa, la fase orgánica, la fase acuosa y la fase sólida. El presente trabajo se enfoca al tratamiento de la fase orgánica.

Los objetivos fundamentales de este trabajo son:

1. Proponer y establecer un proceso de tratamiento de la fase orgánica obtenida de la reacción de neutralización de las sosas gastadas con  $\text{CO}_2$  a nivel laboratorio.
2. Determinar el destino final de la corriente tratada enfocado hacia la transformación del desecho inicial en productos aprovechables en otros procesos industriales.
3. Proponer un posible reuso de los ácidos cresílicos que se encuentran presentes en la fase orgánica de las sosas gastadas.



## INTRODUCCIÓN

El hombre se ha interesado por la ecología desde los primeros tiempos de su historia, actualmente la vida en el planeta se pone en riesgo debido a la generación de desechos tóxicos provenientes de las grandes industrias, en los años 70's se consideraba a estos desechos como un problema de transportación; este se convirtió en uno administrativo y organizacional al ser introducida la legislación que involucraba el almacenaje, transporte, tratamiento y disposición de los desechos de diferentes categorías. Actualmente, con una amplia conciencia pública e industrial, acerca de las consecuencias ambientales de las actividades industriales, los residuos se convirtieron en un reto tecnológico, en el sentido de que se necesitan tecnologías más limpias para minimizar la producción de desechos o evitar totalmente la generación de éstos.

En la actualidad, la industria petrolera es la mayor fuente de recursos económicos y energéticos de varias naciones en el mundo, incluyendo a México. Sin embargo, al mismo tiempo es la industria que genera la mayor cantidad de subproductos y residuos, que de no ser tratados adecuadamente, pueden afectar de manera determinante el equilibrio ambiental del planeta. De aquí que el desarrollo de tecnologías para el adecuado manejo de estos subproductos y/o residuos sea una de las tareas principales a que se dedican los centros de Investigación y Desarrollo que sirven a las industrias petroleras y petroquímicas.

Desde los inicios de la industria petrolera, las operaciones de productos y procesamiento han involucrado grandes riesgos. Los principales son los derrames de crudo, las fugas en plataformas marinas e instalaciones terrestres, los riesgos de explosión en refinerías, en los vehículos de transporte de productos y el empleo de sustancias tóxicas en la refinación del mismo.



El desarrollo de procesos de tratamiento de residuos no ha sido paralelo, ya que el desequilibrio ecológico provocado por la industria petrolera no había sido tan evidente (o no se le había dado la importancia suficiente), desde hace algunos años los sectores sociales e industriales han generado grandes campañas a favor del cuidado ambiental; sin embargo, los esfuerzos parecen no ser suficientes, especialmente en países con industria emergente o en vías de desarrollo.

Los esfuerzos que habrán de dedicarse ahora a la reducción y prevención de la contaminación proporcionarán tal vez la retroalimentación negativa que impedirá que el hombre saque por completo los recursos de la tierra destruyéndose con ello así mismo.

La industria petroquímica mexicana se enfrenta al enorme problema de continuar operando con procesos, sistemas y tecnologías atrasadas; aunado a esto se tienen la terrible burocracia y los impedimentos político - administrativos originados por intereses particulares. Sin embargo, la presencia de mercados globalizados y grandes bloques económicos obliga a las industrias nacionales a mejorar en todos los aspectos: tecnológico, operacionales, administrativos y ambientales, con lo que se ha iniciado la búsqueda e implementación de nuevas tecnologías, filosofías de trabajo y sistemas de calidad en todos los aspectos mencionados.

Particularizando en problemas de tipo ambiental, este trabajo se enfoca al problema generado por uno de los residuos de la industria petrolera más conflictivos en su tratamiento y disposición, las llamadas "Sosas Gastadas". Estos efluentes son mezclas de soluciones alcalinas residuales que se generan en distintos procesos de refinación, como el resultado de la eliminación de impurezas y azufre presente en las fracciones de crudo refinadas.



Las soluciones alcalinas no solo eliminan el indeseable azufre (en forma de  $H_2S$  y mercaptanos inferiores) de los productos de refinación sino que arrastran los compuestos aromáticos presentes, como fenoles, xilenoles y tiofenoles. La presencia de estos compuestos le confiere a la sosa gastada un carácter más riesgoso y hace más difícil su manipulación.

El objetivo principal de este trabajo fué la posible regeneración de los compuestos orgánicos antes mencionados. El valor de recuperar y reutilizar los residuos se ha convertido en un tema importante para las industrias debido a que representa un beneficio económico y una mejora en la calidad del medio ambiente. Además existe actualmente un control más estricto en los límites máximos permisibles para la descarga de residuos peligrosos en los cuerpos receptores.

Las sosas gastadas representan actualmente un gran problema de tipo ambiental para el Sistema Nacional de Refinerías y el riesgo en su manejo es grande, por lo que es necesario implementar un eficiente sistema para su tratamiento y/o disposición. Dentro de un contexto de mejora continua (obligado por mantener el equilibrio ecológico y el respeto al ambiente) se han realizado estudios conjuntos por instituciones como Petróleos Mexicanos (PEMEX) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM - Facultad de Química) para establecer procesos de tratamientos de dichas corrientes residuales buscando el mínimo detrimento al medio ambiente y/o posible reutilización de algunos subproductos generados por los desechos.



## ANTECEDENTES

### 2.1 ORIGEN DE LA SOSAS GASTADAS<sup>17</sup>

En el cracking térmico o catalítico del petróleo, se forman ciertos compuestos cresílicos conocidos como ácidos de petróleo en cantidad suficiente lo que justifica su recuperación y su purificación por contener grandes cantidades de compuestos sulfurados que deberán ser separados. Estos compuestos primeramente existen como “mercaptanos alquilados” que se tratan con sosa, con lo cual se logran separar parcialmente de los compuestos fenólicos:



Los fenoles alquilados forman las correspondientes sales de sodio, que se conocen con el nombre de sosas gastadas de refinерías, algunas veces a estos arreglos se les denomina: cresilato de sodio o lodos cresílicos (cresilatos, fenolatos, xilenatos de sodio) que tienen un pH cercano a 13. Las sosas cáusticas contienen una gran variedad de sustancias: compuestos fenólicos, cresílicos, tiofenoles, tiocresílicos, H<sub>2</sub>S y mercaptánicos. Su característica es su penetrante y fétido olor.

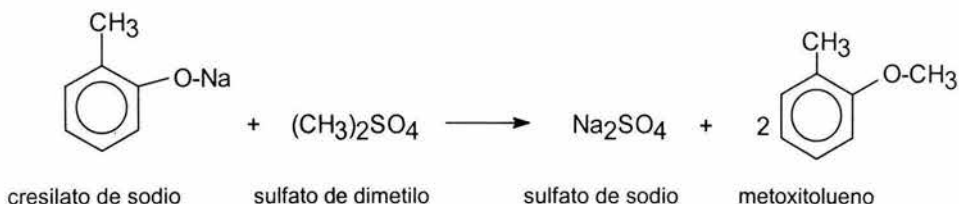
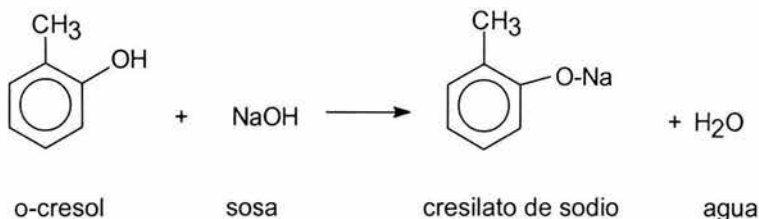
Los cresoles se encuentran mezclados con otros compuestos fenólicos en los productos de coquificación de la hulla, en el aceite medio obtenido en la





hidrogenación del carbón, en los extractos alcalinos procedentes del lavado de ciertos destilados del petróleo sometido al cracking térmico y catalítico, y en el alquitrán de madera. Aquellos extractos alcalinos de compuestos crésilicos son llamados "Ácidos de Petróleo".

Los cresoles son compuestos ligeramente ácidos (pKa: 10.1-10.3), con los cuales se pueden formar sales solubles, por ejemplo, con NaOH, sin embargo con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no se forman dichas sales. Estas sales de sodio reaccionan con agentes de alquilación como el sulfato de dimetilo:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  para producir éteres fenólicos.



Existen varios procesos para la purificación de las sosas gastadas para la extracción de ácidos crésilicos, cresoles y compuestos fenólicos. El lavado cáustico o cualquier otra técnica de lavado con solvente, es usualmente suficiente para remover azufre de la nafta ligera. Los compuestos de azufre en la nafta ligera son mercaptanos y sulfuros orgánicos que son removidos fácilmente por estos procesos de lavado.



Los mercaptanos se encuentran usualmente en la nafta ligera de la desintegración catalítica en fase fluida (FCC) y pueden removerse y convertirse a sulfuros y disulfuros por medio de un proceso de endulzamiento Merox, desarrollado por la UOP. La estabilidad térmica se ha mejorado en los procesos de endulzamiento a través de la eliminación de los ácidos cresílicos y nafténicos, por ejemplo por medio de un tratamiento arcilloso y por la adición de inhibidores de oxidación tales como fenilendiamina.

Los mercaptanos, por oxidación, se convierten a los respectivos disulfuros:



La nafta pesada es más difícil de desulfurizar. Los compuestos sulfurados tienen mayor concentración. Unos de los procesos para eliminarlos es el hidrotratamiento. Este es un proceso catalítico que convierte el azufre contenido en los hidrocarburos, en líquidos de bajo contenido en azufre y ácido sulfhídrico.

Por medio del tratamiento de efluentes primarios se recupera el fenol que se encuentra como fenolato de sodio como resultado de lavados cáusticos de varias corrientes orgánicas dentro de una unidad. Estas corrientes de fenolatos de sodio son usualmente aciduladas para obtener por neutralización el fenol.

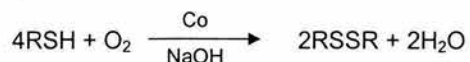
Los fenoles obtenidos por el proceso del petróleo se distinguen generalmente de los ácidos procedentes del alquitrán de hulla por su contenido más elevado de azufre y por un olor bastante intenso de tiofenoles y sulfuros.



## 2.1.1 PROCESOS QUE ORIGINAN LAS SOSAS GASTADAS

### 2.1.1.1 Proceso Merox<sup>27</sup>

El proceso Merox desarrollado por la UOP se usa para el tratamiento químico de los destilados del petróleo para la extracción de los mercaptanos o su conversión a disulfuros. Este proceso está basado en la habilidad del catalizador o catalizadores compuestos de sales de cobalto usando aire como fuente de oxígeno. La reacción global es:

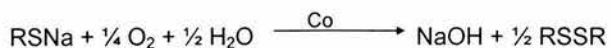


La oxidación se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa alcalina como hidróxido de sodio o de potasio.

Los mercaptanos de bajo peso molecular son solubles en la solución cáustica acuosa, y estas soluciones pueden usarse para extraer por lo menos una parte de los mercaptanos, de los lotes con puntos de ebullición que caen en el rango de ebullición de la gasolina. La extracción de los mercaptanos se favorece por:

1. Una baja temperatura.
2. Incrementando el flujo de sosa.
3. Incrementando la concentración de la sosa cerca de 20 °Be (14.33%).
4. La presencia de aceites ácidos.

Después ocurre la oxidación en presencia del catalizador:





La velocidad de la reacción se incrementa por:

1. Incremento en la temperatura.
2. Incremento en la cantidad de aire.
3. Incremento en la velocidad de mezclado.
4. Incremento en la concentración del catalizador.

Hay dos tipos de endulzamiento con el Proceso MEROX:

1. Endulzamiento en lecho fijo: Se ponen en contacto simultáneo el hidrocarburo, el aire, y la solución cáustica sobre un soporte sólido impregnado del catalizador MEROX.

2. Endulzamiento líquido - líquido: En un mezclador, se ponen en contacto simultáneamente el hidrocarburo, el aire y la solución cáustica con el catalizador MEROX disperso en él.

#### **2.1.1.2 Proceso Oximer**

El proceso Oximer desarrollado por IMP, consiste en dos secciones, una de prelavado donde se utiliza sosa al 6% en peso y otra sección de endulzamiento que utiliza sosa a una concentración del 19% en peso.

En la sección de prelavado, la sosa se pone en contacto con la gasolina en un mezclador para eliminar el sulfuro de hidrógeno presente en el hidrocarburo antes de entrar al mezclador de endulzamiento u oxidador debido a que el sulfuro de sodio resultante en la alimentación se oxidaría a tiosulfato de sodio. Esta es una sal que puede causar interferencias.



Después del prelavado, la mezcla pasa a un tanque separador donde se separan la sosa y la gasolina, la sosa se recircula al mezclador y la gasolina se lleva a la sección de endulzamiento.

En la sección de endulzamiento, la corriente de hidrocarburo se mezcla con sosa al 19% en peso y aire de planta en un mezclador de endulzamiento. En este mezclador de endulzamiento los mercaptanos son oxidados a disulfuros. El catalizador se encuentra disperso en la sosa, por lo que generalmente esta forma de endulzamiento es llamada líquido - líquido. El azufre presente en la gasolina es el mismo pero ahora en la forma de disulfuros.

Posteriormente la mezcla que sale del oxidador, se lleva a un separador donde se separan los ligeros, la gasolina tratada y la sosa gastada que se recircula al mezclador de endulzamiento. La sosa se volverá gastada con ácidos débiles tales como  $\text{CO}_2$ , ácidos nafténicos, ácidos alifáticos, fenoles y otros ácidos débiles si están presentes en la alimentación. Si la alcalinidad de la sosa es disminuida, su capacidad para extraer mercaptanos disminuirá. Será probablemente necesario remover una parte de la sosa de vez en cuando y reemplazarla con sosa fresca para restablecer su alcalinidad.

La ventaja de este proceso es que se tiene un mayor contacto entre la sosa, el catalizador, el aire y la corriente de hidrocarburo, aumentando la eficiencia en la conversión de mercaptanos a disulfuros.



## 2.2 EFLUENTES CÁUSTICOS GASTADOS FENÓLICOS<sup>17</sup>

Estos efluentes se producen cuando la solución cáustica se usa para tratar una corriente de hidrocarburos que contienen ácidos orgánicos y fenoles, cresoles y xilenoles (conocidos como aceites ácidos). Los fenoles son de naturaleza ácida y reaccionan con NaOH para formar fenolatos de sodio. Los fenolatos de sodio de peso molecular más bajo son solubles en el agua y permanecen en la solución cáustica. Normalmente los fenoles y cresoles, solubles en el agua no se encuentran en el petróleo crudo, sino que son productos de la reacción del proceso de desintegración catalítica en fase fluida (FCC). Los efluentes cáusticos fenólicos se generan en las unidades de tratamiento que endulzan la gasolina de FCC.

El volumen, la concentración y el contenido de aceites ácidos de estos efluentes está determinado por las propiedades de la gasolina de FCC y el tipo de unidad de tratamiento usada para el endulzamiento. Una unidad de tratamiento Merox líquido - líquido genera un gran volumen de efluente cáusticos fenólicos con una alta concentración de aceites ácidos en comparación con una unidad de tratamiento Merox Minalk de lecho fijo.

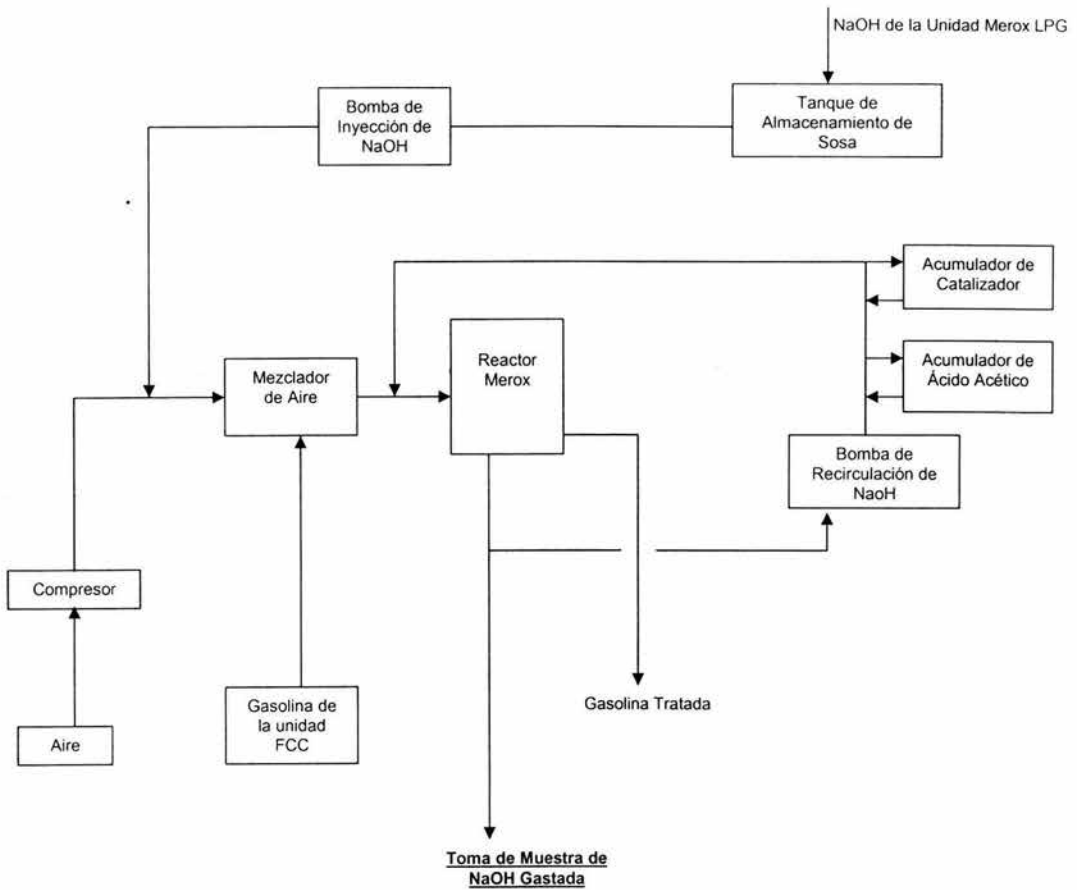


Figura 1. Diagrama de proceso de la unidad Merox de gasolina de la planta de desintegración catalítica No. 1 de la refinería “Miguel Hidalgo”.



Las sosas cáusticas gastadas de una unidad de tratamiento Merox de gasolina de FCC presentan las propiedades que se observan en la tabla 1.

**Tabla 1. Características de las sosas gastadas fenólicas.**

| Característica     | Unidad Merox<br>Líquido – Líquido   | Unidad Merox MinalK  |
|--------------------|---|--|
| Apariencia         | Amarillo Oscuro a Negro   | Amarilla a ámbar oscura  |
| Porcentaje Gastado | 10 – 40   | 10 - 70  |
| Alcalinidad Total  | 6 - 10 % peso como<br>NaOH  | 3 % peso como NaOH   |
| Azufre Total       | 1 % peso como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$                             | 0.4 % peso como<br>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$               |
| Aceites Ácidos     | 10 al 5 % peso como<br>ácidos orgánicos,<br>fenoles, cresoles,<br>xilenoles | 5 % peso como ácidos<br>orgánicos, fenoles,<br>cresoles, xilenoles |

Las soluciones cáusticas que contienen fenoles pierden su capacidad para extraer más cantidades de fenoles después de que las condiciones de equilibrio están establecidas, pero su poder solvente hacia el sulfuro de hidrógeno y mercaptanos se mejora<sup>27</sup>.

### 2.3 TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS

Con base en la toxicidad y nocividad de estos residuos, se han desarrollado varios procesos de disposición, tratamiento e industrialización de los productos recuperables, principalmente aromáticos como fenoles y tiofenoles.





La mayoría de los métodos utilizados se enfocan en la eliminación de los compuestos orgánicos y el azufre contenido en las soluciones básicas, pero se sirven de operaciones variadas, desde neutralización con ácido sulfúrico, tratamiento con resinas de intercambio iónico, oxidación catalítica con aire, neutralización con  $\text{CO}_2$  hasta oxidación con ozono y radiación ultravioleta<sup>2</sup>.

### **2.3.1 REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES CÁUSTICOS RESIDUALES<sup>9,17</sup>**

Antes de iniciar se deben evaluar las alternativas de reuso de los desechos industriales, pensando en su tratamiento, con objeto de disminuir su cantidad y los costos implicados en la operación. Para el caso de las sosas gastadas también se han planteado algunas opciones de reuso y son las siguientes:

- I. Inyección en desaladoras para ajuste y control del pH.
- II. Inyección a la alimentación de columnas de destilación de crudo.
- III. Inyección en el separador de aguas amargas.
- IV. Neutralización de ácido sulfúrico en el proceso de alquilación.

### **2.3.2 PROCESOS COMERCIALES DE DISPOSICIÓN Y TRATAMIENTO<sup>2</sup>**

Después de analizar las opciones de reuso, se pueden abordar los procesos de tratamiento y disposición existentes en forma comercial y se presentan a continuación. Cabe mencionar que en Estados Unidos existen compañías especializadas que compran los efluentes cáusticos para su aplicación en otras industrias o para la recuperación de productos útiles.



### 2.3.2.1 Descarga al sistema de tratamiento de aguas

La primera solución que se le dio al problema de las sosas gastadas fue descargarlas directamente al sistema de tratamiento de agua de las refinerías. Esta técnica requiere un control cuidadoso de la velocidad a la cual dicha corriente es añadida al sistema de tratamiento, para asegurar que las propiedades del agua permanezcan dentro de las normas ambientales, así como la capacidad instalada de la planta tratadora de aguas.

Se requiere de un tanque de almacenamiento con el que se pueda regular la descarga del efluente cáustico, y con esto permitir un flujo lo suficientemente bajo para evitar un cambio significativo en la calidad del agua a tratar.

### 2.3.2.2 Neutralización con ácidos minerales<sup>2,9</sup>

Los efluentes cáusticos se pueden neutralizar con ácidos minerales fuertes, como  $H_2SO_4$  concentrado. El ácido sulfúrico reacciona con NaOH, sulfuros, fenolatos, y naftenatos para formar ( $Na_2SO_4$ ), agua,  $H_2S$ , fenoles, y ácidos nafténicos, respectivamente; generalmente se llega hasta un pH de 6 a 8. Si se presenta una fase orgánica, se separan los ácidos nafténicos y los fenoles para ser purificados posteriormente; la fase acuosa se puede descargar en la sección de tratamiento de agua de la refinería. Cualquier cantidad de  $H_2S$  generada por la neutralización se recupera y se envía a incinerar, a un quemador elevado o a la unidad de recuperación de azufre.



### 2.3.2.3 Recuperación de ácidos cresílicos<sup>2,10,24</sup>

Se le denomina *ácidos cresílicos* a la mezcla de compuestos fenólicos como fenol, o-, m-, p-cresol y fenoles de mayor peso molecular. La recuperación de estos compuestos a partir de sosas gastadas es una tarea que desempeñan grandes compañías especializadas, como la Merichem Co., que procesa aproximadamente 5,000 barriles (795 m<sup>3</sup>) por día de dichos efluentes cáusticos.

El proceso Merichem inicia con una etapa de purificación: los mercaptanos son convertidos a disulfuros mediante oxidación con aire, los disulfuros son separados por gravedad y los hidrocarburos disueltos por separación de fases. Los compuestos sulfurados y los hidrocarburos removidos son vendidos a las refinerías para su reutilización. Posteriormente, los cresilatos se neutralizan con ácido sulfhídrico (generado por las refinerías) para regenerar los ácidos cresílicos presentes; conforme la sosa es neutralizada, se separan dos fases, una acuosa y otra orgánica. Esta fase orgánica contiene una gran variedad de compuestos fenólicos, que son separados en diversas fracciones, de acuerdo a sus puntos de ebullición; dichos compuestos son vendidos como materia prima en la industria química y plástica, principalmente para resinas fenólicas.

Otra compañía con tratamiento a gran escala es la Pitt-Consol Chemical Co. Esta compañía trata 20,000 toneladas al año de sosas gastadas, obtenidas de 30 diferentes refinerías. El proceso utilizado<sup>19</sup> es similar al de Merichem, con la diferencia de que en la neutralización se utiliza CO<sub>2</sub> en lugar de H<sub>2</sub>S.

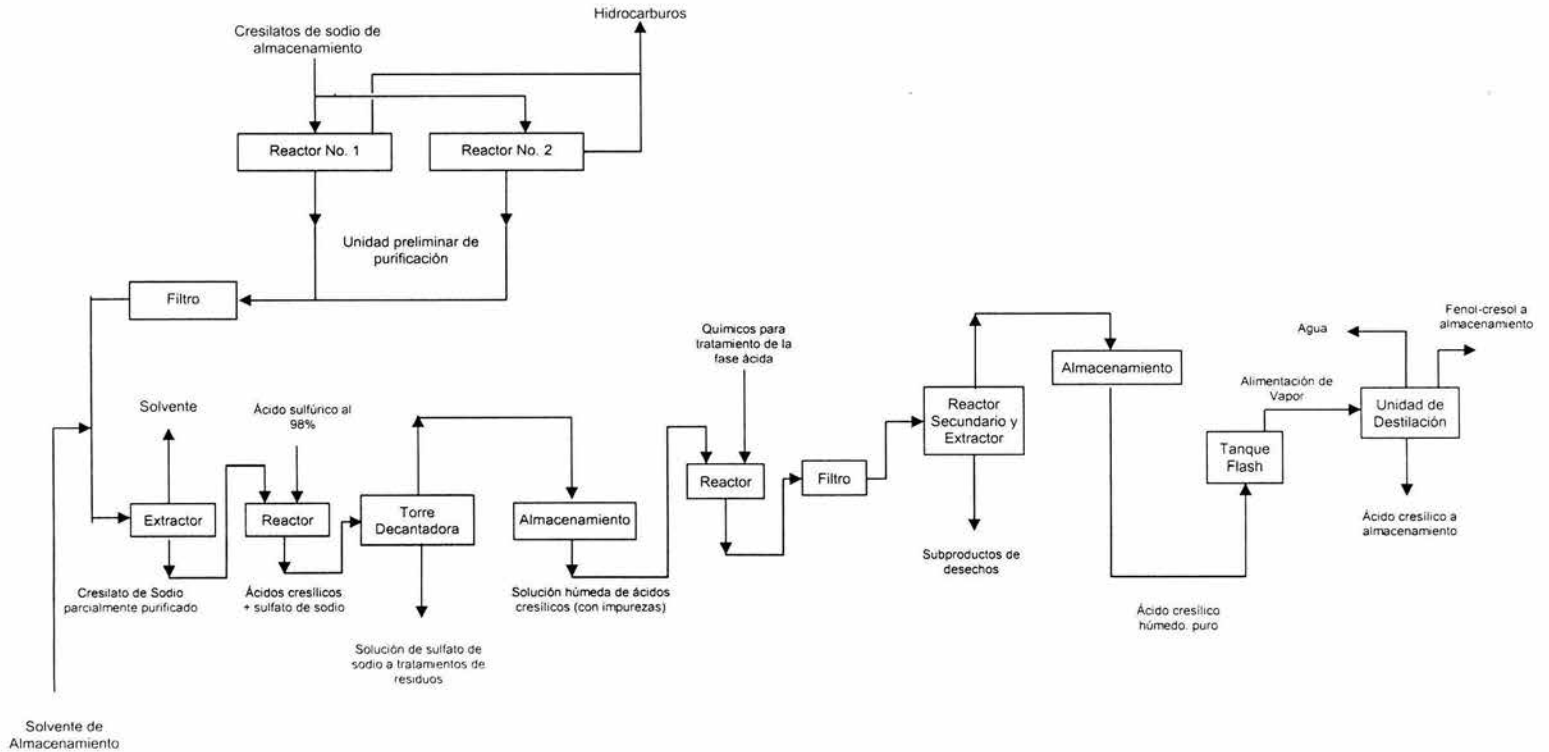


Figura 2. Diagrama del proceso de recuperación de ácidos cresílicos.



#### 2.3.2.4 Neutralización y agotamiento con vapor

Este proceso es más drástico que el de neutralización ácida, ya que los efluentes cáusticos se tratan por neutralización y agotamiento con vapor, con lo que se logra una mejor extracción de  $H_2S$  de la corriente neutralizada.

La neutralización se realiza con  $H_2SO_4$ , hasta un pH menor o igual a 6, para convertir la mayor parte del sulfuro de sodio a  $H_2S$  para el agotamiento. La temperatura del producto neutralizado es incrementada y se envía a una torre de agotamiento con vapor. Las condiciones de operación de este equipo son  $60^\circ C$  y  $1.2 \text{ kg/cm}^2$ . El efluente gaseoso tiene un alto contenido de  $H_2S$  y se envía a un quemador o a una planta de recuperación de azufre; el efluente cáustico agotado se neutraliza hasta un pH de 7 y se envía a tratamiento biológico. El licenciador de esta tecnología es Zimpro Environmental, Inc.

#### 2.3.2.5 Incineración <sup>13</sup>

Uno de los tratamientos finales que se pueden utilizar es la degradación térmica de las sosas gastadas, a temperaturas de  $800^\circ C$  a  $1,000^\circ C$ , con lo que se volatilizan los sulfuros y las sales de sodio. El tiempo de residencia en el horno debe permitir la oxidación completa en fase gas de los sulfuros y mercaptanos a sulfatos. Las especies inorgánicas son convertidas a sales fundidas y los gases de salida son enfriados con agua; esto provoca una gran turbulencia y promueve un buen mezclado entre las fases acuosa y gaseosa, además de una rápida transferencia de masa y calor. Las sales inorgánicas inertes son disueltas o forman una pasta y son descargadas.



Los efluentes cáusticos incinerados pueden producir óxido de sodio,  $\text{Na}_2\text{O}$  y otros compuestos corrosivos y tóxicos, por lo que se han establecido restricciones ambientales acerca de la incineración; adicionalmente, el costo de operación y de capital elevados, hacen que esta opción de eliminación de soluciones cáusticas no sea muy atractiva. Sin embargo, es necesario mencionar que actualmente algunas Refinerías de nuestro país emplea este método para la eliminación de las sosas gastadas generadas en sus instalaciones.

#### **2.3.2.6 Contenedores de desechos<sup>2</sup>**

Existen también compañías transportistas especializados en desechos industriales que pueden llevar los efluentes cáusticos hasta un quemador local o sitio de eliminación de desechos. El servicio de contención de desechos puede ser de \$ 0.30 a \$ 2.15/gal o más<sup>18</sup>, dependiendo de la localidad y las leyes que rigen en el sitio de eliminación de desechos.

#### **2.3.2.7 Inyección en pozos profundos<sup>13</sup>**

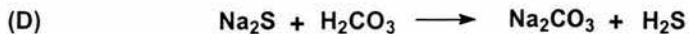
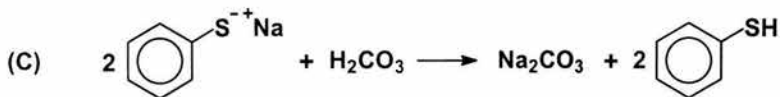
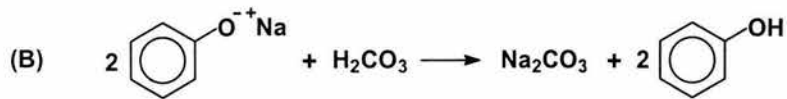
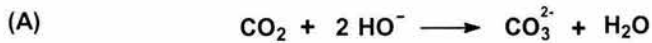
Actualmente este método es aplicado en Estados Unidos, sólo en pozos profundos denominados de clase II; estos depósitos están sujetos a un proceso de reglamentación, requieren de una revisión técnica para asegurar una protección adecuada del ambiente y los mantos acuíferos, así como una revisión administrativa para definir los lineamientos de operación.

El proceso consiste en enviar las sosas sin algún tratamiento previo, almacenarlas en contenedores y posteriormente transportarlas vía ferrocarril a dichos pozos de inyección; una cuestión importante de este proceso es que en estos días la inyección de residuos en pozos profundos no se considera aceptable ecológicamente, lo cual seguramente se debe a la inexistencia de un tratamiento previo y a la posible contaminación que se puede provocar a los mantos acuíferos.



## 2.4 PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN CON CO<sub>2</sub>

Se puede usar el CO<sub>2</sub> para neutralizar el efluente cáustico gastado, cuando el CO<sub>2</sub> se disuelve en agua se forma el ácido carbónico. El ácido carbónico es un ácido ligeramente más fuerte que el H<sub>2</sub>S y mucho más ácido que el fenol, los mercaptanos, y algunos ácidos nafténicos. El ácido carbónico libera a los fenoles y mercaptanos de una solución cáustica gastada, y aunque el CO<sub>2</sub> tiene una potencia similar al H<sub>2</sub>S, libera al H<sub>2</sub>S teniendo en cuenta que éste sale liberado de la solución como gas. El CO<sub>2</sub> reacciona con el cáustico gastado para formar carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).





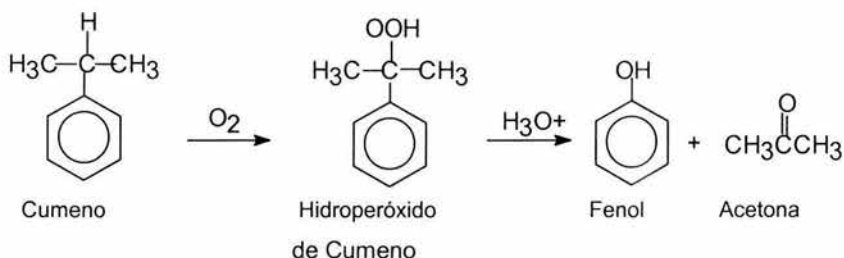
## 2.5 SUBPRODUCTO RECUPERABLE DE LAS SOSAS GASTADAS: FENOLES<sup>28,29</sup>

Uno de los objetivos principales de este trabajo es la recuperación de los compuestos orgánicos (fenoles), para su posible comercialización de estos provenientes de las sosas gastadas.

Los fenoles son compuestos con un grupo hidroxilo unido a un anillo aromático, sirven como intermediarios en la síntesis industrial de productos tan diversos como adhesivos y antisépticos.

Generalmente a la mezcla de homólogos del fenol recuperados del alquitrán de hulla y/o del petróleo se le llama ácidos cresílicos, tales mezclas típicamente contienen fenol, los tres cresoles, los seis xilenoles (dimetilfenoles) con pequeñas cantidades de etil fenoles, y C<sub>3</sub>- y C<sub>4</sub>- fenoles sustituidos. Los ácidos cresílicos están limitados a constituyentes fenólicos cuyos puntos normales de ebullición son 230 °C o menos. Algunos sinónimos del ácido cresílico son cresoles, metilfenol, hidroxitolueno, tekresol, ar-toluenol tricresol.

El fenol se obtiene principalmente a partir de la oxidación de cumeno (Proceso Hock):

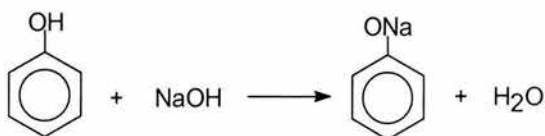




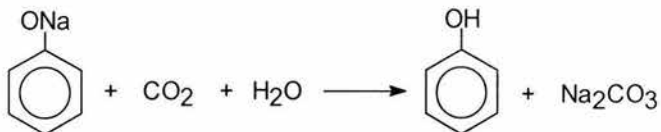


La mezcla de cresoles se obtiene a partir del alquitrán de hulla y usualmente contiene un bajo porcentaje de fenol. El ácido cresílico típicamente representa cerca del 2 al 3% del alquitrán original y está principalmente presente en las fracciones de aceite ligero (arriba de 200 °C) y aceite medio (200 a 250 °C). El proceso clásico para recuperar ácido cresílico de estos destilados de alquitrán fue iniciado por Charles Mansfield en 1848.

La fracción apropiada que contiene los ácidos de alquitrán se lava con una disolución de sosa cáustica, formando las sales de sodio llamadas cresilatos de sodio. Después de que el hidróxido de sodio ha sido utilizado en un 70 al 75 % el cresilato es retirado del lavador. Los aceites neutros y bases de piridina que están presentes en esta disolución de cresilatos se remueven por destilación con arrastre de vapor y bajo vacío. Las impurezas se concentran en el condensado acuoso.



Los fenoles se recuperan reaccionando los cresilatos separados con un gas rico en CO<sub>2</sub> y removiendo el ácido cresílico liberado por decantación.



El ácido cresílico crudo del decantador después de separarse es normalmente deshidratado por destilación y fraccionado en varios isómeros o mezclas de isómeros. El ácido cresílico recuperado del alquitrán de hulla típicamente contiene



45% de fenol, 35% de cresoles, 15% de xilenoles, y 5% de otros homólogos fenólicos.

Los usos del ácido cresílico dependiendo de su origen son:

a) *Ácido cresílico derivado del petróleo*: fosfato de tricresilo, desinfectantes, compuestos para limpieza de metales (removedor de carbón), resinas fenólicas, agentes de flotación en minería, agentes tensoactivos, intermediarios químicos y aditivos para aceites.

b) *Ácido cresílico derivado del alquitrán de hulla*: resinas fenólicas, disolventes de barnices para alambre, fosfato de tricresilo, disolventes para la refinación de aceites lubricantes, desinfectantes, desengrasantes y detergentes.

El fenol tiene un extenso uso en la manufactura de resinas de formaldehído, en plásticos de moldeo y en adhesivos. En la manufactura de resinas fenólicas comerciales, comúnmente el fenol, cresoles, xilenoles, resorcinol, pueden ser usados individualmente o combinados, por esta razón pueden obtenerse un sin número de resinas con diferentes propiedades y aplicaciones. El principal uso de los cresoles está en la fabricación de productos de condensación.

## 2.6 RESINAS FENÓLICAS<sup>28,30</sup>

Debido a que el objetivo principal de este trabajo es la posible reutilización de los compuestos orgánicos presentes en las sosas gastadas, debido a las grandes cantidades de compuestos encontrados en ellas tales como: fenoles y tiofenoles, se optó por hacer un estudio para la posible utilización de ellos en la industria de las resinas fenólicas debido a que en esta industria no es necesario una gran pureza de los mismos.



Las resinas fenólicas (RF) constituyen una familia de polímeros y oligómeros compuestos por una amplia variedad de estructuras basadas en los productos de reacción de fenoles con formaldehído. Las resinas fenol-formaldehído tienen un gran número de aplicaciones, desde materiales para construcción hasta aplicaciones de alta tecnología en electrónica y ciencias aeroespaciales.

El desarrollo de esta familia de resinas se inició a principios de siglo. Los primeros trabajos sobre un producto comercialmente viable fueron realizados en 1905 por Baekeland, utilizando fenol y formaldehído como materias primas. Con ello, no solo estableció las diferencias entre los productos obtenidos con catálisis ácida y básica, sino también la importancia de fenol o formaldehído en los productos intermedios.

Baekeland también desarrolló la tecnología para transformar las resinas reactivas (que tienen una severa tendencia a espumar y hacerse quebradizas) en útiles artículos moldeados por medio de adición de madera o fibras minerales y moldeo con calor y presión.

Las primeras resinas fenólicas consistían de productos tipo *resol* autocurables, hechos con exceso de formaldehído y de *Novolacs*, de naturaleza termoplástica que requerían de algún agente endurecedor. Estos productos primarios fueron utilizados en partes moldeadas, barnices aislantes, hojas laminadas y recubrimientos industriales.

La primera planta comercial de resinas fenólicas fue la Bakelite GmbH, instalada en Alemania en 1910 y en el mismo año se instaló la General Bakelite Co. en Estados Unidos. En la actualidad, existen aproximadamente 60 productores de RF en todo el mundo.



## 2.7 QUÍMICA DE FORMACIÓN DE LAS RESINAS FENÓLICAS

### 2.7.1 MONÓMEROS UTILIZADOS

El **fenol** es el reactivo más utilizado en la producción de estos polímeros. Las propiedades de ellos son muy semejantes en muchos aspectos a las de los alcoholes. Los fenoles de bajo peso molecular son por lo general un tanto hidrosolubles y tienen altos puntos de ebullición debido a puentes de hidrógeno intermoleculares. Sus propiedades se presentan en la tabla 2.

**Tabla 2. Propiedades físicas del fenol.**

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| P M (g/mol)                      | 94.1  |
| T <sub>fus</sub> (° C)           | 40.9  |
| T <sub>eb</sub> (° C)            | 181.8 |
| T autoignición (° C)             | 605   |
| Lim. Explosividad (% vol)        | 2-10  |
| P <sub>vap</sub> a 20 ° C (mmHg) | 0.15  |

A pesar de que el fenol es muy demandado, es posible utilizar **fenoles sustituidos** que confieren características especiales a las resinas producidas y generalmente son fenoles alquilados, producidos a partir del fenol y las respectivas  $\alpha$ -olefinas con catálisis ácida. La incorporación de fenoles alquilados en las resinas reduce su reactividad, su dureza, la densidad de entrecruzamiento y la presencia de color, pero incrementa su solubilidad en solventes no polares, su flexibilidad y su compatibilidad con aceites naturales.

Este punto es muy importante, ya que fenoles sustituidos (cresoles y xilenoles) pueden ser compuestos desaprovechados en otros procesos, o incluso especies recuperadas a partir de residuos de la industria petroquímica, como son



los aromáticos recuperados de las sosas gastadas de refinarias. En las tablas 3 y 4 se presentan algunas propiedades de los fenoles que se encuentran en el subproducto generado de las sosas gastadas.

**Tabla 3. Propiedades de los cresoles.**

| PROPIEDAD   | o-Cresol    | m-Cresol    | p-Cresol    |
|---|-------------|-------------|-------------|
| Punto de ebullición *(°C)   | 191         | 202.2       | 201.9       |
| Punto de fusión (°C)  | 30.99       | 12.22       | 34.69       |
| Densidad del líquido 20°C (g/mL)                                  | 1.04        | 1.03        | 1.03        |
| Temperatura de solución crítica en agua (°C) a % en peso de fenol | 164.8<br>34 | 148.6<br>36 | 143.7<br>34 |
| Densidad del vapor (aire =1)                                      | 3.72        | 3.72        | 3.72        |
| Punto flash (°C)  | 81          | 86          | 86          |
| Temperatura de ignición (°C)                                      | 555         | 555         | 555         |

**Tabla 4. Propiedades de los xilenoles.**

| PROPIEDAD  | 2,3 Xilenol | 2,4 Xilenol | 2,5 Xilenol | 2,6 Xilenol |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Punto de ebullición *(°C)  | 216.87      | 210.93      | 211.13      | 201.03      |
| Punto de fusión (°C)   | 72.57       | 24.54       | 74.85       | 45.62       |
| Densidad del líquido 25°C (g/mL)                                   | 1.164       | 1.016       | 1.189       | 1.132       |
| Temperatura de solución crítica en agua (°C) a% en peso de xilenol | 210<br>38   | 213<br>34   | 219<br>42   | 237<br>45   |
| Solubilidad en agua 25 °C, % peso                                  | 0.47        | 0.61        | 0.49        | 0.64        |

\*A 760 mmHg



Las propiedades que confieren estos compuestos a las RF determinan su utilidad y aplicaciones posteriores, algunos ejemplos se mencionan en la tabla 5.

**Tabla 5. Usos de las RF producidas con fenoles sustituidos.**

| ESPECIE          | APLICACIÓN DE LA RF                                     |
|------------------|---|
| o-, m-, p-cresol | Recubrimientos y endurecedores epóxicos                 |
| p-terbutil fenol | Recubrimientos y adhesivos                              |
| p-octil fenol    | Recubrimientos y papel copia sin carbón                 |
| p-nonil fenol    | Recubrimientos y papel copia sin carbón                 |
| p-fenil fenol    | Papel copia sin carbón                                  |
| Bisfenol A       | Compuestos para moldeo, bajos en color y recubrimientos |
| Resorcinol       | Adhesivos   |
| Cáscara de nuez  | Partículas para fricción                                |

Basándose en estas propiedades, es posible definir el uso final que se le dará a la resina de acuerdo con las materias primas utilizadas.

El siguiente reactivo principal es el **formaldehído**, utilizado casi exclusivamente para la producción de estas resinas sin importar el tipo de fenol empleado. Existen distintas formas químicas de formaldehído, pero es preferida la forma acuosa (llamada *formalina*, a pesar de que al menos la mitad es agua. En la tabla 6 se mencionan las formas químicas de dicho reactivo, así como las ventajas y desventajas en su uso.



Tabla 6. Formas químicas de formaldehído.

| TIPO                           | FÓRMULA                                       | VENTAJAS                              | DESVENTAJAS  |
|--------------------------------|---|---------------------------------------|--|
| Gaseoso                        | $\text{CH}_2\text{O}$                         |                                       | Inestable  |
| Formalina al 36%               | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$    | Reactividad moderada, fácil uso       | Alto contenido de agua                                     |
| Formalina al 50%               | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$    | Capacidad incrementada                | Temperatura de almacenaje alta, formación de ácido fórmico |
| p-formaldehído                 | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ | Capacidad incrementada, libre de agua | Peligro por alta reactividad, formación de sólidos         |
| Trioxano                       | $(\text{CH}_2\text{O})_3$                     | Libre de agua                         | Requerimiento catalítico, alto costo                       |
| Hexametileno-tetraamina (Hexa) | $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{N}_4$           | Autocatalítico                        | Incorporación de amina                                     |

También es posible utilizar **otros aldehídos**, ya que reaccionan de manera similar con el fenol, pero la rapidez de reacción es mucho más baja. Como ejemplos se tienen: el acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), paraldehído ( $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ ), glioxal ( $\text{OCH-CHO}$ ) y el furfural.

## 2.7.2 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Las RF se pueden producir por tres rutas de catálisis: ácida (producción de novolaks), básica (producción de resoles) y neutra, con complejos de coordinación.



### 2.7.2.1 Catálisis Ácida

La **catálisis ácida** produce novolaks fenólicos, que son resinas termoplásticas con pesos moleculares de 500 a 5000 y temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , de 45 a 70 °C. Las relaciones molares fenol-formaldehído van de 1:0.5 a 1:0.8 y los catalizadores utilizados pueden ser ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido oxálico y ocasionalmente, ácido fosfórico.

Las reacciones de iniciación, propagación y terminación se presentan en la figura 3.



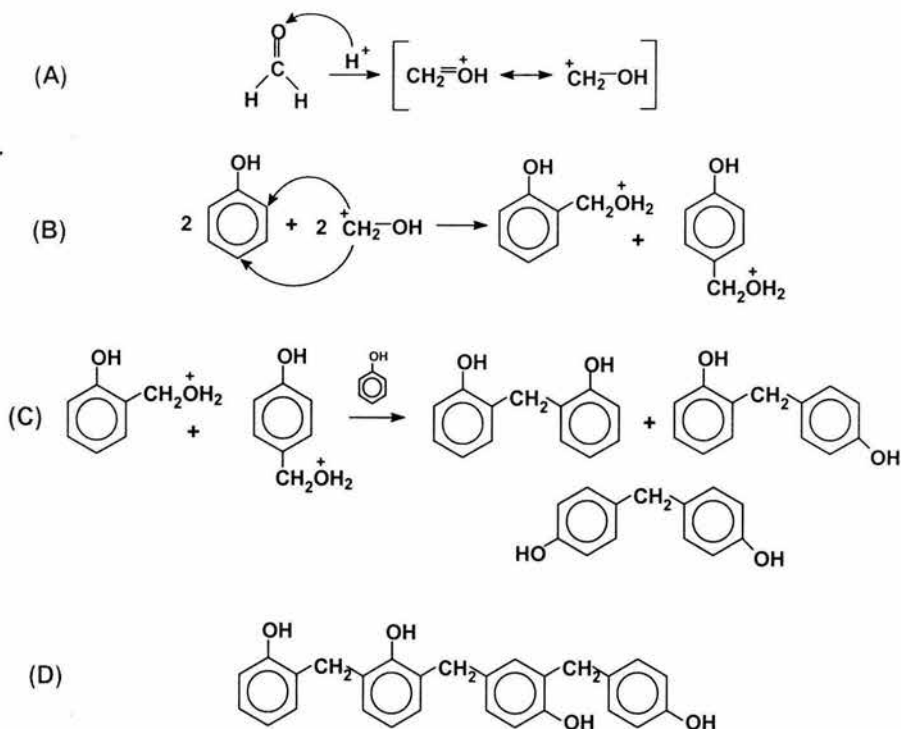


Figura 3. Mecanismos de reacción para la producción de RF con catálisis ácida.

Como lo indica la figura 3, en el paso (A) el formaldehído es transformado en la especie aniónica en resonancia correspondiente. Este anión puede adicionarse al fenol en varias posiciones (B), para formar los correspondientes iones bencílicos sustituidos en posiciones orto- o para-.

Ha sido determinado por RMN que dichos carbaniones bencílicos se encuentran en equilibrio con sus respectivos alcoholes bencílicos, que son especies transitorias en la formación de Novolaks.



En el siguiente paso **(C)**, los carbaniones bencílicos reaccionan con el monómero en cualquiera de las dos posiciones para formar 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-bisfenoles con uniones de metileno. A partir de estos bisfenoles y los carbaniones bencílicos que pudieran estar presentes, se forma un Novolak del tipo presentado en la ecuación **(D)**.

Este tipo de RF presenta del 50 al 75 % de enlaces 2,4'- bisfenol y la velocidad de reacción global es proporcional a la concentración del catalizador, del fenol y del formaldehído e inversamente proporcional a la del agua. La rapidez de producción del alcohol bencílico intermediario es de 5 a 10 veces menor que la de formación del bisfenol con enlaces metileno.



### 2.7.2.2 Catálisis Básica

La catálisis básica y su mecanismo de reacción se presentan en la figura 4.

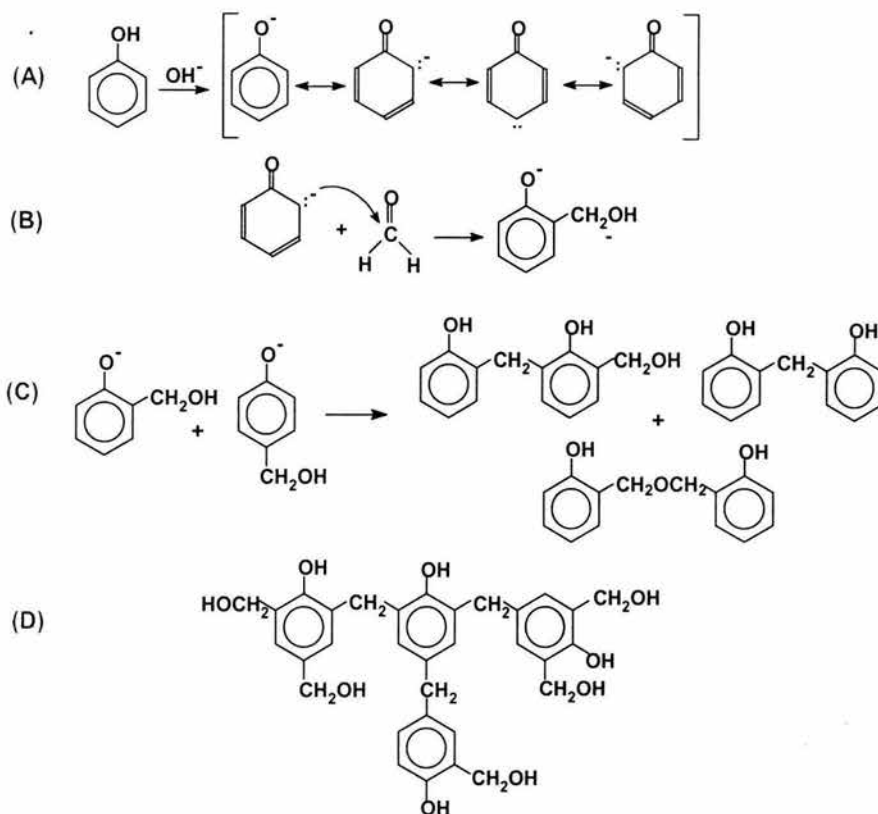


Figura 4. Mecanismos de reacción para la producción de RF con catálisis básica.

En este caso se producen RF de tipo resol, utilizando relaciones molares de fenol-formaldehído de 1.2:1 a 3:1. Para fenoles sustituidos se usan relaciones de 1.2:1 a 1.8:1. Los catalizadores más utilizados son NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, y Ba(OH)<sub>2</sub>. Mientras que los Novolaks presentan un número limitado de estructuras, los resoles



cubren un rango mucho más amplio de estructuras y propiedades. Pueden ser sólidos o líquidos, solubles o insolubles en agua, neutros o alcalinos y lentamente curables o altamente reactivos.

En la figura 4, el paso **(A)** es formado el ión fenolato por deslocalización de la carga negativa a las posiciones orto y para, formando las cuatro estructuras resonantes presentadas. La adición del formaldehído al ión fenolato **(B)** resulta en la formación de metilolfenoles o- y p- sustituidos.

En el siguiente paso **(C)**, los metilolfenoles pueden formar bisfenoles sustituidos o sin sustituyentes y con enlaces intermedios tipo metil-éter o metileno. Con estas estructuras variadas, los resoles producidos poseen estructuras complejas como la presentada en el paso **(D)**.

En este caso, la rapidez de reacción es de segundo orden y depende de la concentración de fenolatos y formaldehído. La relación de sustituyentes o- y p- depende de la naturaleza del catión utilizado y del pH. La sustitución p- se favorece con  $K^+$ ,  $Na^+$  y pH alto, mientras que la orto- es favorecida a pH más bajo y con cationes bivalentes, como  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ .

Otros estudios cinéticos han revelado que la rapidez de reacción de los metiloles se incrementa con la sustitución. Se ha comprobado que los fenoles dimetilol sustituidos reaccionan de 2 a 4 veces más rápido que el fenol no sustituido. Como resultado, se presentan altas concentraciones de fenol no reaccionado (5-15%) a pesar de utilizar un exceso de formaldehído.

Como datos interesantes, en la tabla 7 se presenta la distribución aproximada (en %) de los grupos metileno en resoles producidos con NaOH y Hexametilentetraamina (HMTA).



Tabla 7. Distribución de grupos metileno en resoles.

| GRUPO METILENO                        | % CON CATALIZ. |      | GRUPO METILENO       | % CON CATALIZ. |      |
|---------------------------------------|----------------|------|----------------------|----------------|------|
|                                       | NaOH           | HMTA |                      | NaOH           | HMTA |
| 2-CH <sub>2</sub> OH                  | 30             | 24   | 2,2'-CH <sub>2</sub> | 0              | 0    |
| 2-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH | 24             | 1    | 2,4'-CH <sub>2</sub> | 7              | 12   |
| 2-CH <sub>2</sub> OR                  | 2              | 4    | 4,4'-CH <sub>2</sub> | 7              | 10   |
| 4-CH <sub>2</sub> OH                  | 12             | 9    | 2-CH <sub>2</sub> N  | 0              | 27   |
| 4-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH | 16             | 0    | 4-CH <sub>2</sub> N  | 0              | 7    |
| 4-CH <sub>2</sub> OR                  | 2              | 4    | Benzoxacina          | 0              | 2    |

## 2.8 PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE RESINAS FENÓLICAS

El estado final de una RF cambia dramáticamente de termoplástica a termofija y de sólida a líquida, incluyendo soluciones y dispersiones. Estas características determinan el proceso de producción que debe ser utilizado para cada tipo de resina.

La mayoría de las RF son producidas con procesos batch. Las resinas tipo resol deben ser producidas por pequeñas cargas (de 2 a 9 m<sup>3</sup>); si el producto contiene gran cantidad de agua, como los adhesivos para madera, se pueden utilizar reactores más grandes (19 m<sup>3</sup>); algunos productos fundidos estables como novolaks pueden ser producidos en cargas más grandes (de 19 a 38 m<sup>3</sup>), siempre y cuando se controle la exotermia.



Un aspecto importante es la compatibilidad de los materiales de construcción con el proceso químico. Los reactores son construidos principalmente con aleaciones de acero inoxidable, ya que el cobre se evita por la posible presencia de aminas; ocasionalmente es posible utilizar reactores con recubrimientos de vidrio para resinas no alcalinas.

### **2.8.1 MANUFACTURA DE NOVOLAKS**

En un proceso convencional, se funde el fenol en el reactor y se le agrega una cantidad precisa de catalizador. Por cuestiones de seguridad, la solución acuosa de formaldehído es agregada lentamente o periódicamente a 90 °C, hasta una relación molar de 0.75:1 o 0.85:1. La entalpía ha sido reportada con valor superior a 19 kcal/mol. El calor de reacción es disipado por reflujo de la solución de formaldehído o por adición de una pequeña cantidad de algún solvente volátil como tolueno.

La reacción es completada después de 6 u 8 horas a 95 °C; los volátiles, el agua y el fenol restante son removidos por arrastre de vapor al vacío, de 140 a 170° C. Se utilizan aproximadamente 0.1 % de ácido/fenol como catalizador, pero debido a que los ácidos sulfúrico y sulfónico son muy fuertes, se puede requerir neutralización con cal; cuando se usa ácido oxálico, no es necesaria la neutralización ya que se descompone en CO<sub>2</sub> y CO.

### **2.8.2 MANUFACTURA DE RESELES**

Como en el descrito anteriormente, un proceso típico para la producción de resoles consiste de: reacción, deshidratación y terminado. El fenol y la solución de formaldehído son cargados al reactor al mismo tiempo, con relaciones molares de 1.2:1 a 3:1, se adiciona el catalizador y se ajusta el pH si es necesario.



La concentración de catalizador puede ser de 1-5 % NaOH, 3-6 % Ba(OH)<sub>2</sub> y 6-12 % de Hexametilentetraamina. La temperatura de reacción se mantiene en un rango de 80 a 95 °C, controlada por reflujo a vacío.

El alto contenido de agua permite tener un mejor control de la exotermia; la fase de reacción se mantiene en un rango de 80 a 90 °C y el tiempo de reflujo es de 1 a 3 horas. El punto final es determinado por pruebas de tiempo de gelación en plato con calor específico, el cual disminuye con el avance en la polimerización. Las resinas sólidas y algunas líquidas necesitan ser deshidratadas inmediatamente para evitar la gelación.

### **2.8.3 MANUFACTURA DE DISPERSIONES FENÓLICAS**

Este tipo de productos son predominantemente sistemas de resina dispersa en agua. El tamaño de partícula de la resina es de 0.1 a 2 μm para dispersiones estables y arriba de 100 μm para dispersiones que requieren agitación constante. Estos sistemas consisten de una resina fenólica modificada con algún aceite, complejada con un óxido metálico y un solvente débil.

El proceso es completado con la adición de la resina en estado sólido a una mezcla de agua, cosolvente y un agente dispersante, aplicando agitación vigorosa y el calentamiento es opcional. El cosolvente, frecuentemente un alcohol o éter glicólico, y el calentamiento suavizan la resina y permiten la formación de partículas más pequeñas. Al enfriarse la dispersión, las partículas se estabilizan por el dispersante, se endurecen y el sistema se hace resistente a la precipitación y aglomeración.



## 2.9 PROCESO DE CURADO

Inicialmente, una resina típica tiene un peso molecular de aproximadamente 150 a 1500 g/mol. Para sistema fenólicos no sustituidos, la densidad de entrecruzamiento es de 150-300 uma/entrecruce. En otras palabras, del 25 al 75% de reacciones de entrecruce se dan durante el proceso de curado, por lo cual esta etapa es muy importante.

En el caso de los **resoles**, el pH debe ser igual o mayor a 9 y la temperatura de reacción no debe exceder los 180 °C. Los grupos metilol condensan entre sí para dar éteres dibencilicos y reaccionan con el fenol para dar o- y p- difenil metilenos. Adicionalmente, los éteres dibencilicos eliminan formaldehído para dar difenilmetanos.

También es posible realizar el curado a pH de 4 a 6, pero el proceso es mucho más lento. Los mecanismos de reacción son similares, pero con excesivos subproductos. Las resinas curadas de este tipo, comienzan a descomponerse después de los 250 °C.

Los **novolaks** son curados típicamente con 5 a 15 % de hexa como agente entrelazante. Se ha determinado que después del curado, el 75 % del nitrógeno está enlazado químicamente. También se ha confirmado que el curado comienza con la formación de benzoxacina, prosigue con un intermediario bencil-amínico y forma finalmente (hidroxi)difenilmetanos.

Algunos otros estudios han determinado que la benzoxacina se consume en las primeras 2 h de curado a 103 °C. Estas resinas se descomponen arriba de 300 °C.





## 2.10 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN<sup>32,33,34</sup>

### 2.10.1 CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA EFICIENCIA (HPLC)

En la cromatografía se separan los componentes de las mezclas a medida que son transportadas por una fase fluida móvil a través de una fase estacionaria sólida o líquida, la separación de las moléculas se logra porque la movilidad de cada soluto depende de un equilibrio en la distribución entre la fase móvil y la estacionaria, y esta separación se puede realizar en función de sus cargas, masas, tamaños moleculares, la polaridad de sus enlaces y sus potenciales redox.

Las únicas sustancias que no pueden ser examinadas por cromatografía son las insolubles y aquellas que se descomponen con el solvente o con la fase estacionaria.

En la cromatografía líquida los componentes de una mezcla son llevados a través de una fase estacionaria fijada dentro de una columna mediante el flujo de una fase móvil líquida. Las separaciones están basadas en las diferencias de la velocidad de migración entre los componentes de la muestra, que vienen condicionadas por la naturaleza de los analitos y su interacción con fases.

Se lleva a cabo una cromatografía líquida en fase normal cuando la fase estacionaria es relativamente polar y la fase móvil es relativamente apolar. Se realiza una cromatografía en fase inversa cuando la fase estacionaria es relativamente apolar y la fase móvil es relativamente polar.



Hay cuatro tipos básicos de cromatografía en los que la fase móvil es un líquido:

1. Cromatografía de reparto: para especies poco polares pero no iónicas de masa molecular  $<10^4$  g/mol.
2. Cromatografía de adsorción o cromatografía líquido-sólido, para especies no polares, isómeros estructurales y grupos de compuestos de masa molecular  $<10^4$  g/mol.
3. Cromatografía de intercambio iónico, para especies iónicas de masa molecular  $<10^4$  g/mol.
4. Cromatografía de exclusión por tamaño o cromatografía en geles, para solutos con masa molecular  $>10^4$  g/mol.

La **elución** de los componentes de una muestra comprende el lavado de una parte de la muestra disuelta en la fase móvil a través de una columna de fase estacionaria por agregado de disolvente fresco. La porción de muestra se introduce por la parte superior de la columna (tiempo  $t_0$ ), los componentes se distribuyen por sí mismos entre las dos fases según la naturaleza química de éstos con respecto a las fases móvil y estacionaria. Adicciones posteriores del disolvente llevan a las moléculas de soluto hacia abajo en la columna, hasta que salen de ella en un tiempo determinado ( $t_x$ ).

La **velocidad** a la cual un soluto migra depende de la fracción de tiempo que ha necesitado para salir de la columna, tiempo que es detectado por un detector. Esta velocidad será pequeña para solutos fuertemente retenidos por la fase estacionaria y será grande para solutos que tengan mayor afinidad por la fase móvil.

El detector se coloca en el extremo final de la columna, y la señal se transforma en una gráfica en función del tiempo, un cromatograma que consta de una serie de picos simétricos. Los picos sobre el eje de los tiempos se emplean para



identificar tanto cualitativa (posición en el eje) como cuantitativamente (área bajo los picos) los componentes de la muestra.

La **cromatografía cuantitativa** se basa en una comparación de la altura o del área del pico de un analito con el de uno o más estándares. Ambos parámetros varían linealmente con la concentración. La **cromatografía cualitativa** se basa en la comparación de la posición de los picos (tiempos determinados de retención) con cromatogramas estándares.

La **efectividad** de la columna cromatográfica para la separación de solutos dependen de las velocidades relativas a las cuales las especies son eluidas. La eficiencia máxima para la cromatografía líquida ocurre a muy bajas velocidades de flujo. Se puede incrementar la eficiencia de la columna si se disminuye el tamaño de la partícula del empaque de la columna, se reduce la viscosidad de la fase móvil o se incrementa la temperatura.

La cromatografía líquida de alta eficiencia o HPLC (High Performance Liquid Chromatography) es el método más sofisticado y moderno de la cromatografía líquida que utiliza partículas de fase estacionaria para el interior de la columna con diámetros muy pequeños para aumentar la eficiencia, entorno a 3-10  $\mu\text{m}$ . Así, se ha conseguido reducir el tamaño de la columna a 10-30 cm de largo y 4-10 mm de diámetro en la HPLC, y el tiempo necesario para la separación de minutos a 1 hr.

### 2.10.2 VISCOSIDAD <sup>28,30,32</sup>

La viscosidad es la facilidad o dificultad de un líquido para que fluya por lo que es una medida de la tasa de flujo. Los conceptos sólido (representado por el sólido de Hooke) y líquido ideal (representado por el líquido Newtoniano), en realidad no existen, ya que en la práctica se presentan comportamientos característicos de



ambos ideales. Cuando se aplica una fuerza (fuerza aplicada por unidad de área) se origina una deformación antes de que se establezca el flujo y en consecuencia un gradiente de velocidad en el fluido que depende de la viscosidad. Todos los líquidos disminuyen su viscosidad cuando aumenta la temperatura.

Las unidades de medición comúnmente son centipoises o Pascal segundos. Una expresión común de este parámetro es la viscosidad cinemática, la cual se expresa como la relación cuantitativa entre la viscosidad dinámica y la densidad: sus unidades son los Stokes. En algunas ocasiones ésta se expresa comparativamente: es decir, para una suspensión o emulsión se compara con el del disolvente puro, obteniéndose la viscosidad relativa. Por otro lado, la viscosidad específica se refiere al incremento de ésta debido a la adición del soluto, es decir la relación entre este valor y la concentración se denomina viscosidad reducida, sin embargo, cuando la concentración tiende a cero el valor límite de la viscosidad se denomina intrínseca.

La viscosidad depende de la naturaleza de la fase continua o dispersa, de interacciones partícula-partícula y partícula-disolvente, la concentración de partículas, tamaño y composición.

Existe una relación entre la caída de presión y la velocidad de flujo volumétrico para un fluido que fluye en una tubería, por lo que la viscosidad dinámica puede ser calculada cuando el flujo es laminar y el comportamiento es Newtoniano. Los viscosímetros capilares de flujo incluyen al de Oswald, de flujo inverso, de nivel suspendido y de Connon-Fenska. El tiempo invertido por el fluido en recorrer una distancia es inversamente proporcional a su densidad y directamente proporcional a su viscosidad, por lo que miden viscosidad cinemática. Los viscosímetros de caída de bola, determinan la viscosidad dinámica, cuando un objeto cae a través de un fluido en un tiempo determinado entre dos marcas ejerce una fuerza y un empuje hasta alcanzar el equilibrio, (por la ecuación de Stokes se calcula su viscosidad). Los



viscosímetros capilares o de Oswald se utilizan para determinar, viscosidades de fluidos Newtonianos.

Existe un método adicional para determinar el peso molecular que utiliza medidas de viscosidad:

La viscosidad relativa de una solución  $\eta_r$ , es la relación  $\eta_r = \eta/\eta_o$ , donde  $\eta$  es la viscosidad de la solución y  $\eta_o$  la del solvente puro, ambas a la misma temperatura.

Así mismo, la viscosidad específica  $\eta_{sp}$  está dada por  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$  y la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$  por:

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C)$$

$$[\eta] = \lim (\ln \eta_r/C)$$

donde C es la concentración del soluto, expresada generalmente en gramos por 100 cm<sup>3</sup> de solución; ambas expresiones dan el mismo valor de  $[\eta]$ . Por otra parte, se ha demostrado que la viscosidad intrínseca está relacionada con el peso molecular por la expresión:

$$[\eta] = KM^a$$

donde K y a son constantes para polímero, solvente y temperatura determinados.

Por lo tanto, una vez que se conocen K y a para una combinación específica polímero-solvente, se puede calcular M del valor determinado de  $[\eta]$ .

Para obtener  $[\eta]$  se miden las viscosidades de varias soluciones diluidas de polímeros en un solvente y también  $\eta_o$  y los datos se grafican como  $\eta_{sp}/C$  o como  $(\ln \eta_r)/C$  contra C. La extrapolación a C=0 nos da la viscosidad intrínseca.



### 2.10.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO<sup>33,34</sup>

La absorción molecular de radiaciones de esta zona del espectro produce transiciones vibracionales y rotacionales. Por lo tanto, todas las moléculas absorben en IR, excepto algunas biatómicas ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ) de elevada simetría. Las bandas de absorción son muy estrechas y corresponden a enlaces muy específicos y a menudo dependen de los átomos más próximos. Un espectro de IR es como una "huella dactilar de la molécula y esto implica que es una técnica idónea para identificar compuestos orgánicos o inorgánicos puros, pero no es tan adecuada para cuantificar.

La radiación infrarroja (IR) es la parte del espectro electromagnético situada entre la radiación visible y las microondas. La zona de IR comprendida entre 4000 y  $400\text{ cm}^{-1}$  es de gran utilidad para la caracterización química de compuestos.

Espectroscopía de infrarrojo ( FTIR ) permite analizar composición química de sólidos orgánicos e inorgánicos pero requiere la preparación de muestras muy delgadas para que sean transparentes al IR.

Debido a lo descrito anteriormente se utilizó para realizar un análisis cualitativo de las resinas fenólicas que se produjeron a nivel laboratorio.



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1 MANEJO DE SOSAS GASTADAS EN EL LABORATORIO Y LOS RIESGOS IMPLICADOS.

De acuerdo al análisis de tecnologías existentes para el manejo de las sosas gastadas se caracterizan como agresivas y tóxicas, inclusive son clasificadas como “Azufre reactivo” por la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act., de Estados Unidos), por lo que es necesario establecer procedimientos muy cuidadosos para su manipulación y procesamiento. El procedimiento seguido fue el siguiente:

- La obtención de las muestras se hizo directamente de varios tanques de las refinerías de Tula y Salamanca, en recipientes de vidrio de 1 galón de capacidad. El equipo utilizado fue: guantes de látex, lentes de seguridad, overol de algodón sobre la ropa, casco y zapatos de seguridad.
- Los garrafones fueron sellados y transportados en cajas de poliestireno, para evitar alguna fuga de los gases disueltos o alguna ruptura en el automóvil en que fueron trasladados.
- En el laboratorio todas las operaciones de trasvasado, reacción, separación y tratamiento en microescala se realizaron dentro de las campanas de extracción, para evitar la acumulación de gases tóxicos (mercaptanos, mercapturos y  $H_2S$ ). Sin embargo, debido a la poca potencia de los extractores, esto no fue del todo posible.
- Los sistemas y equipos utilizados en el laboratorio fueron revisados antes de su uso para la detección de fugas, fracturas u otros defectos que ocasionaran la exposición innecesaria a los vapores y líquidos tóxicos.
- En la manipulación de cualquier reactivo, muestras de sosas gastadas o derivados de las mismas, se utilizaron guantes de látex para evitar el contacto con la piel, lentes de seguridad para protección de los ojos, batas de laboratorio y máscaras de seguridad para las vías respiratorias, en caso necesario.



- Todas las áreas y material utilizados se sometían a limpieza y lavado con solución de hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ), ya que este reactivo neutraliza eficientemente las soluciones alcalinas, absorbe el  $\text{H}_2\text{S}$  y precipita el azufre presente y elimina casi por completo los olores desagradables. El  $\text{NaClO}$  se utilizó en la forma comercial que es utilizado como blanqueador y desinfectante, aproximadamente al 8% en peso.
- El material residual utilizado para limpieza (toallas de papel, guantes de látex, etc.) se empaquetaba en bolsas de polietileno y se depositaba en los contenedores de basura.
- Finalmente, las muestras de sosas no utilizadas y los residuos generados en las pruebas de tratamiento, se enviaban nuevamente a la refinería de origen, para su disposición de acuerdo a las normas propias de cada una de ellas.

### 3.2 MUESTREO EN LAS REFINERÍAS

Se realizaron algunas visitas a la Refinería Ing. Antonio M. Amor y a la Refinería Miguel Hidalgo para recolectar muestras, las cuales sirvieran para su posible neutralización, así como para su caracterización, además en estas visitas se intercambiaron ideas para un mejor desarrollo en los objetivos deseados por el personal de PEMEX y la UNAM.

Las muestras tomadas se mencionan en las tablas 8 y 9, así como su procedencia, los resultados obtenidos de las muestras pueden ser de todas o algunas de las mencionadas debido a que no siempre las muestras estaban lo suficientemente gastadas y/o los procesos estaban fuera de operación.



**Tabla 8. Muestras de la refinera de Salamanca, Gto.**

| MUESTRA         | PROCEDENCIA                                |
|-----------------|--|
| TV 44 F<br>11 E | Tratamiento Merox<br>de la Gasolina de FCC |
| FA 106          | Tratamiento Oximer de Gasolina de U 13     |
| TV 907 A        | Tanque de Mezcla de Sosas Gastadas         |

**Tabla 9. Muestras de la refinera de Tula, Hgo.**

| MUESTRA | PROCEDENCIA                                       |
|---------|---|
| 11 E    | Tratamiento Merox de la Gasolina de FCC 1         |
| 139 F   | Tratamiento Oximer de Gasolina<br>de Planta FCC 2 |
| TV 100  | Tanque de Mezcla de Sosas Gastadas                |

### 3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS

Para saber si las reacciones propuestas se efectúan como teóricamente se esperan es necesario realizar la caracterización de cada fase que se obtiene a lo largo de los procesos por lo que las fases se caracterizan por diferentes métodos de acuerdo a lo que se espera obtener. En la tabla 10 se presentan los métodos analíticos empleados basados en las normas ASTM y UOP.

**Tabla 10. Métodos Analíticos empleados para la caracterización de sosas gastadas.**

| DETERMINACIÓN DE                            | MÉTODO         |
|---|----------------|
| PH (25 °C)                                  | ASTM D 1293-84 |
| Gravedad Especifica 20°/4 °C                | ASTM D 1298    |
| Alcalinidad Total (% peso de NaOH)          | UOP 209-76T    |
| % Gastado (bases débiles)                   | UOP 209-76T    |
| Fenoles y Tiofenoles (% peso)               | UOP 262-59     |
| Sulfuro de Sodio Na <sub>2</sub> S (% peso) | UOP 209-76T    |
| Mercapturo de Sodio RNa (% peso)            | UOP 209-76T    |
| Aceites Ácidos (% peso)                     | UOP 743-73T    |



Las características de los efluentes cáusticos no son constantes porque dependen del proceso en el que fueron utilizados, del tanque de almacenamiento, de la planta y de la refinería de procedencia.

### **3.4 PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS CON CO<sub>2</sub>**

El proceso a nivel laboratorio se muestra en la figura 5 y empieza con la neutralización de las sosas gastadas, esta neutralización se realiza en un matraz de tres bocas. En una de las cuales es introducido un electrodo de vidrio, el cual nos sirve para monitorear el pH, de esta manera se sabe cuando parar la adición del CO<sub>2</sub> ya que esta se detiene cuando la reacción llega a un pH de 9 o menos. En una segunda boca del matraz se coloca en forma paralela un termómetro el cual tiene dos funciones importantes: la primera es que la neutralización debe mantenerse en un rango de temperatura arriba de 50 °C para asegurarse de que los gases que se forman, principalmente el ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), sean separados, y segundo como el pH depende de la temperatura es necesario mantener permanentemente sumergido el termómetro dentro de la disolución en reacción.

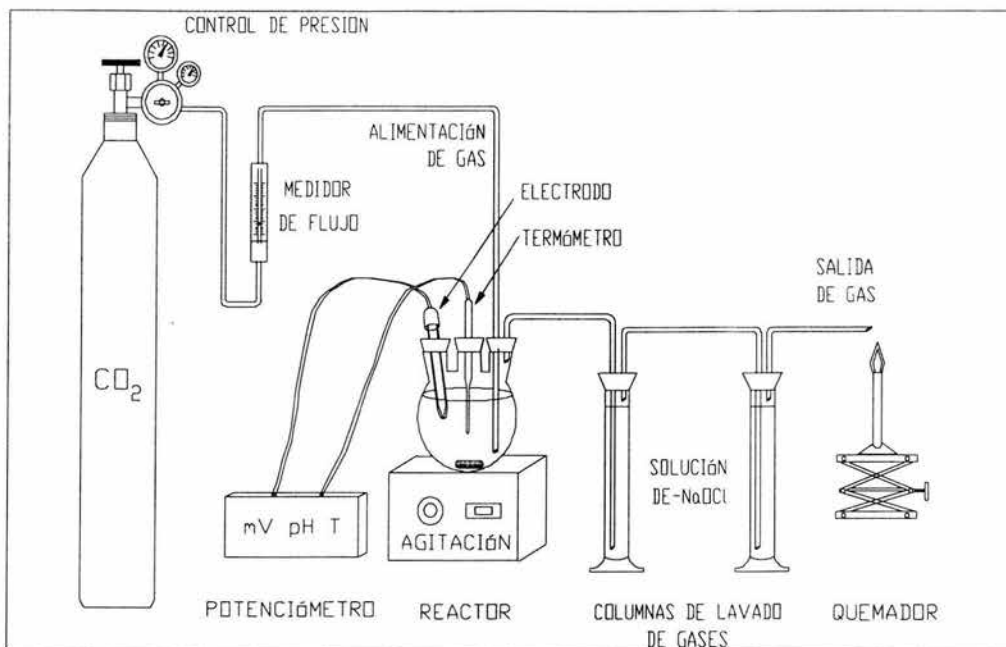


En esta segunda boca también se coloca una manguera de salida, la cual sirve para mandar los gases generados a un sistema de lavado; este sistema de lavado consta de dos columnas con una disolución al 12% en peso de hipoclorito de sodio. Estas disoluciones tienen la función de lavar los gases que se generan de la reacción antes de que salgan para quemarse.

En la tercera boca del matraz se coloca un tubo el cual está conectado a un cilindro, que nos sirve para burbujear el  $\text{CO}_2$  al matraz de reacción. También se coloca una mantilla de calentamiento para mantener la reacción por arriba de los  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que el  $\text{CO}_2$  es un gas de enfriamiento, y lo que se desea es mantener una temperatura promedio de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  para poder eliminar el  $\text{H}_2\text{S}$  que se genera en la reacción.

Para tener una mejor y mayor distribución del gas, la reacción debe estar perfectamente agitada por lo que es necesario colocar una mantilla de agitación magnética.

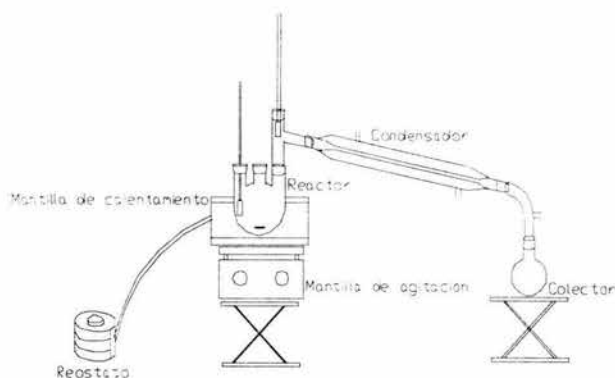
La reacción termina cuando se alcanza un pH de 9 o menor, ya que a este pH se separan de manera cuantitativa los fenoles. Al término de la reacción aparecen tres diferentes fases, la superior es la fase orgánica (la cual es el objetivo de estudio del presente trabajo para su posible comercialización), la intermedia es una fase acuosa la cual fue estudiada por la Ing. González<sup>26</sup> como parte de su tema de tesis y la inferior es una fase sólida. Estas fases son separadas por métodos físicos, es decir la parte sólida es decantada de las otras dos fases, mientras que la acuosa es separada de la fase orgánica introduciendo estas en un embudo de separación. Una vez que se han separado las fases es necesario realizar la caracterización de cada una de ellas para continuar con la siguiente parte del proceso, en este trabajo solo nos dedicaremos a la fase orgánica para poder llegar al objetivo deseado que es la comercialización de los compuestos orgánicos que se encuentran presentes.



**Figura 5. Sistema para la reacción de sodas gastadas con  $\text{CO}_2$  a escala laboratorio.**

Una vez que se separan las fases, la fase orgánica es sometida a una destilación simple. El sistema empleado se muestra en la figura 6.

De esta destilación se obtienen tres corrientes, la primera es una pequeña cantidad de agua que arrastra la fase orgánica, la segunda es el subproducto deseado ya que es una mezcla de compuestos fenólicos y por último la tercera corriente son compuestos pesados, que en las refinerías son considerados como gomas. Para asegurarse de que los resultados obtenidos son los esperados, se efectúa una caracterización de las corrientes generadas.



**Figura 6. Sistema para el proceso de destilación a escala laboratorio.**

### **3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS CORRIENTES GENERADAS EN EL PROCESO DE NEUTRALIZACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS**

La aplicación de los métodos de caracterización de cualquier muestra o corriente implicada en el proceso total, constituye una guía de los procedimientos a seguir y determina la utilidad de los métodos experimentales aplicados. El hecho de determinar la composición de cada fracción proporciona información necesaria como: eficiencia de las reacciones de neutralización, eficiencia de las operaciones de separación posteriores, datos cuantitativos sobre la eliminación de compuestos no deseados, niveles de aceptación de los efluentes obtenidos, la eficiencia de las técnicas de laboratorio y globalmente estos datos definen la tendencia y el éxito de la investigación.



La caracterización de las sosas gastadas y corrientes derivadas de su tratamiento incluye los parámetros de la tabla 11.

**Tabla 11. Parámetros de caracterización para las corrientes del proceso.**

|   |
|---|
| Densidad ( $\text{kg/m}^3$ )  |
| PH ( $-\log [\text{H}^+]$ )   |
| Contenido de azufre, sulfuros y mercapturos como $\text{Na}_2\text{S}$ (% peso) |
| Contenido de fenoles (% peso)   |
| Contenido de tiofenoles (% peso)  |
| Alcalinidad total como NaOH (% peso), % de gastado como bases débiles (% peso)  |

Los análisis que se realizan para seguir el comportamiento de las fases obtenidas son los siguientes:

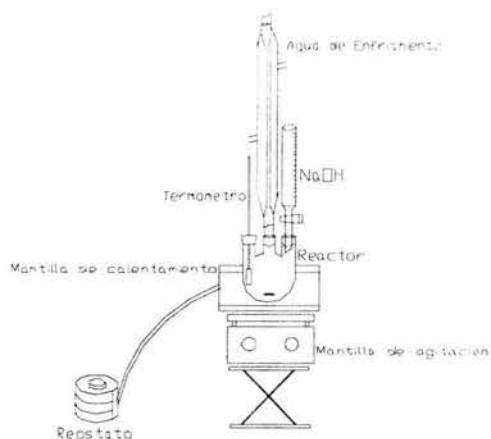
- La fase orgánica inicial se analiza por cromatografía de gases con detector de masas para saber que tipos de compuestos se encuentran presentes.
- La primera fase obtenida por la destilación simple así como las siguientes fases son analizadas por cromatografía de gases para determinar la proporción de compuestos orgánicos que se encuentran presentes. Las otras dos fases restantes se estudiaron detalladamente en el trabajo de tesis citado con anterioridad<sup>26</sup>.



### 3.6 PRODUCCIÓN DE RESINAS FENÓLICAS A NIVEL LABORATORIO

La producción de las resinas fenólicas a nivel laboratorio se llevo a cabo de la siguiente manera:

- ◆ Primeramente se analizó la cantidad de compuestos orgánicos presentes y con esto se pudo observar que ésta es considerable y podría ser utilizada como materia prima para la producción de resinas fenólicas.
- ◆ El reactor que se utilizó a nivel laboratorio mostrado en la Fig. 7, constaba de un matraz de tres bocas cargado con el subproducto generado de la destilación de la fase orgánica (segundo corte), el formaldehído y una barra magnética. Esta primera parte se mantiene en agitación y calentamiento hasta que llega a una temperatura de 30 °C.
- ◆ En una boca del matraz se coloca un termómetro para poder controlar la temperatura ya que ésta no debe de sobrepasar los 100 °C, esto se debe a que la resina tiende a ser poco soluble con un incremento de la temperatura.
- ◆ En otra de las bocas del matraz se coloca un refrigerante pues se debe tener reflujo durante el tiempo que dure la reacción.
- ◆ En la última boca se coloca el catalizador en este caso se pone en una bureta, una solución de NaOH al 50% esta se va agregando gota a gota, después de que llega a la temperatura de 30 °C por un periodo aproximado de 25 minutos, hasta que se alcance a una temperatura de 90 °C.
- ◆ Todo el periodo de reacción lo mantenemos en reflujo, la reacción dura un tiempo de 1 a 3 horas dependiendo de las proporciones de fenol – formaldehído.
- ◆ Por ultimo se deja enfriar y se conserva para su posible caracterización.



**Figura 7. Sistema para la producción de resinas fenólicas a escala laboratorio.**

### **3.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS FENÓLICAS PRODUCIDAS A NIVEL LABORATORIO**

En primer lugar se hizo un estudio de las posibles formas de caracterización de las resinas fenólicas producidas a nivel laboratorio, observando que han sido muy poco estudiadas debido al entrecruzamiento de sus moléculas, que puede ocurrir durante el transcurso de la reacción. Por otro lado, también fue difícil decidir el método adecuado de caracterización debido a que nuestra materia prima (ácido cresílico) ocupada para la producción de las resinas no fue 100% pura, sino que tenía una gran variedad de compuestos ya mencionados anteriormente. Los métodos reportados en las bibliografías consultadas eran para resinas producidas con fenol o algún fenol sustituido casi 100% puro.

Para tener un patrón de comparación en el momento de la caracterización lo que se hizo primero fue conseguir una resina fenólica comercial, hablando a las empresas en las cuales se producen resinas tipo resol; se tuvo éxito ya que la Empresa Shenectady México, S.A. de C.V. accedió a proporcionarnos una pequeña





muestra de la resina que ellos producen. Por lo tanto, basándose en la caracterización de la resina fenólica comercial se podía hacer una comparación con las resinas producidas a nivel laboratorio. Solo se utilizaron dos métodos de caracterización que fueron el de cromatografía de líquidos (HPLC) y viscosidad intrínseca.

### 3.7.1 CARACTERIZACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (HPLC) <sup>20,21</sup>

Para la determinación de los compuestos presentes en las resinas fenólicas producidas a nivel laboratorio se consideró la técnica analítica de cromatografía de líquidos (HPLC).

El procedimiento es el siguiente: se calibra el HPLC por detección de espectrofotometría UV en una longitud de onda de 254 nm, una temperatura de 40°C, una presión de 62 psia y un flujo de la fase móvil de 0.75 mL/min. A continuación se prepara una disolución de diclorometano-dioxano-metanol (500:2:4).

Posteriormente se preparan las muestras pesando de 25 a 30 mg aproximadamente de las resinas fenólicas producidas a nivel laboratorio y se disuelven en la solución de diclorometano-dioxano-metanol. Se empieza a inyectar la muestra comercial y la duración de la corrida es de 20 min y así sucesivamente.

Equipo y material empleado es:

- Cromatografo HPLC: Hewlett Packard, Series II, 1090 Liquid Chromatograph with software.
- Columna Hewlett Packard 4.6 \* 250 mm Symmetry
- Pipetas volumétricas de 1 y 5 mL.
- Jeringa.
- Viales



### 3.7.2 CARACTERIZACIÓN POR VISCOSIDAD INTRÍNSECA<sup>15, 16</sup>

Para la determinación del peso molecular de las resinas fenólicas producidas a nivel laboratorio se utiliza la ecuación y constantes de Huggins, que se basa en la técnica fisicoquímica conocida como viscosidad intrínseca utilizando el viscosímetro de Oswald.

El procedimiento es el siguiente: El viscosímetro de Oswald se mantiene en un baño a temperatura constante de  $25 \pm 1$  °C. A continuación se preparan las muestras pesando de 0.25 a 0.50 g de la resina fenólica y aforando a 25 mL con cloroformo, la solución se introduce al viscosímetro y se mide el tiempo en el cual se desplaza, se hacen diluciones sucesivas de la solución original con el cloroformo, registrando los volúmenes de alícuota tomados y el volumen al cual se afora.

Equipo y material empleado es:

- Viscosímetro de Oswald.
- Termómetro digital.
- Cronómetro.
- Balanza analítica.
- Pipetas volumétricas de 1 y 5 mL.
- Matraces aforados de 25 mL.
- Vaso de precipitado de 5000 mL.
- Parrilla eléctrica.
- Agitador magnético.



## RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SOSAS GASTADAS

La apariencia de las muestras obtenidas es importante debido a que el olor, color y la viscosidad son parámetros que nos pueden indicar en cierta forma la procedencia y los posibles compuestos presentes. Así en las tablas 12 y 13 se muestran las apariencias de las muestras.

**Tabla 12. Apariencia de las muestras de la refinería “Ing. Antonio M. Amor” de Salamanca, Gto.**

| MUESTRA  | PROCESO                                    | APARIENCIA  |
|----------|--|---|
| TV 44 F  | Tratamiento Merox de Gasolina de FCC       | Una sola fase de coloración café a rojiza   |
| 11 E     | Tratamiento Merox de Gasolina de FCC       | Una sola fase ligeramente viscosa de color negro a café oscuro                              |
| TV 907 A | Tanque de almacenamiento de sosas gastadas | Dos fases, una superior de hidrocarburo ligero de color amarillo y otra café rojizo a negro |

**Tabla 13. Apariencia de las muestras de la refinería “Miguel Hidalgo” de Tula, Hgo.**

| MUESTRA | PROCESO                                    | APARIENCIA   |
|---------|--|--|
| 11 E    | Tratamiento Merox de Gasolina de FCC 1     | Una sola fase ligeramente viscosa de color negro a café oscuro   |
| 139 F   | Tratamiento Oximer de la gasolina de FCC 2 | Fase superior de hidrocarburos ligeros con fase inferior de color negro y muy viscosa. Olor penetrante |
| TV 100  | Mezcla de sosas gastadas                   | Fase superior de hidrocarburos ligeros con fase inferior viscosa de color café rojizo                  |

Para poder llegar al objetivo deseado de este trabajo que es el estudio sobre la posible comercialización de los ácidos cresílicos generados de la neutralización de las sosas gastadas con  $\text{CO}_2$ . Primeramente se caracterizaron las muestras originales para saber la proporción de los compuestos orgánicos. Con la finalidad de conocer algunas propiedades de las muestras tomadas para las distintas reacciones, se



hicieron varios análisis fisicoquímicos, con las técnicas anteriormente mencionadas. Los resultados a dichos análisis se condensan en la tabla 14.

**Tabla 14. Caracterización de las muestras estudiadas originales.**

| Reacción | Muestra (tanque) | Densidad | PH    | Aceites ácidos | NaOH Total | % gastado | Fenoles | Tiofenoles | Na <sub>2</sub> S |
|----------|------------------|----------|-------|----------------|------------|-----------|---------|------------|-------------------|
| 1        | 139 F            | 1.170    | 13.35 | 32.3           | 10.91      | 32.26     | 25.91   | 4.59       | 0.656             |
| 2        | TV 100           | 1.157    | 13.10 | 23.5           | 9.31       | 34.62     | 20.36   | 4.37       |                   |
| 3        | 139 F            | 1.253    | 13.78 | 26.6           | 22.37      | 24.19     | 12.16   | 13.22      | 0.14              |
| 4        | 139 F            | 1.170    | 13.60 | 34.7           | 23.21      | 55.32     | 19.97   | 6.81       |                   |
| 5        | 11 E             | 1.061    | 13.62 | 15.8           | 6.55       | 14.29     | 5.76    | 0.53       |                   |

Las características de los efluentes cáusticos no son constantes por que dependen del proceso en el que fueron utilizados, del tanque de almacenamiento, de la planta y de la refinería de procedencia. Consecuentemente, los parámetros de caracterización resultaron ser distintos para cada muestra utilizada ya que se trabajó con sosas gastadas de 5 contenedores distintos: dos de la refinería de Tula y tres de la refinería de Salamanca.

Es necesario mencionar que adicionalmente a los métodos analíticos de la tabla 14 se emplearon otras técnicas como: espectrofotometría con detección de ultravioleta, cromatografía de gases con detección de infrarrojo y con detección de masas y cromatografía de líquidos (HPLC). Estas técnicas fueron aplicadas principalmente a corrientes orgánicas o con presencia de compuestos orgánicos ya que es el objetivo fundamental del presente trabajo.



#### 4.2 REACCIÓN DE NEUTRALIZACIÓN DE SOSAS GASTADAS CON $\text{CO}_2$

Al hablar de esta reacción, en realidad se trata de varias reacciones generadas por la neutralización de los iones  $\text{OH}^-$  con el  $\text{CO}_2$  que se ha disuelto en la solución alcalina; esto provoca varias reacciones subsecuentes de las sales orgánicas presentes y la disminución en el pH de la mezcla. Las reacciones implicadas se muestran en la figura 8.

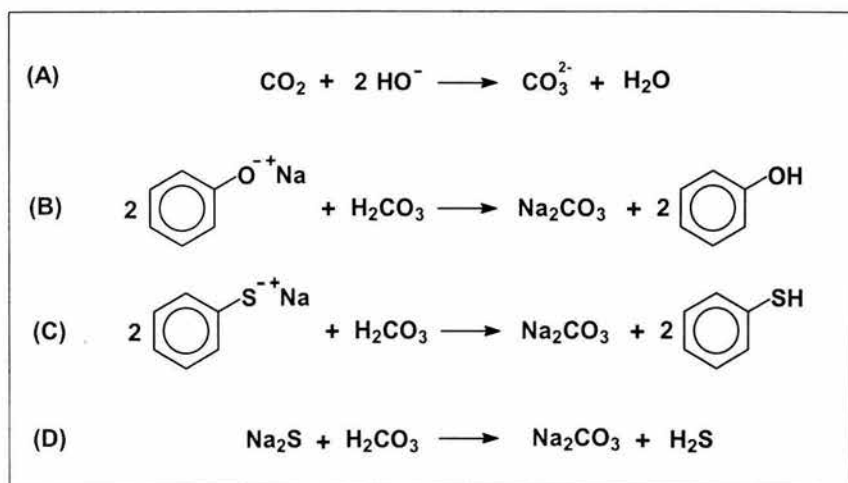


Figura 8. Reacciones en el proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$  de las sosas gastadas.

La reacción (A) de la figura se lleva a cabo en la interfase gas-líquido y las restantes son homogéneas, produciéndose en la fase líquida. Las reacciones (B) y (C) son genéricas para varias sales orgánicas, ya que la parte aromática puede cambiar al tener distintos sustituyentes o incluso más de un anillo bencénico; al realizarse la neutralización estas moléculas producen los correspondientes fenoles y tiofenoles.



### 4.3 RESULTADOS DEL COMPORTAMIENTO DE PH Y TEMPERATURA CONTRA TIEMPO EN LAS REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN

Para saber que las reacciones llegan a su final, como se mencionó anteriormente tienen que llegar a un pH igual o menor de 9, por lo tanto en las gráficas de las figuras 9 y 10 se dan los resultados del pH con respecto al tiempo y temperatura, debido a que esta última variable es importante ya que tiene que ser mayor de 60 °C, pero menor de 80 °C porque si sobrepasa esta temperatura la reacción se vuelve violenta.

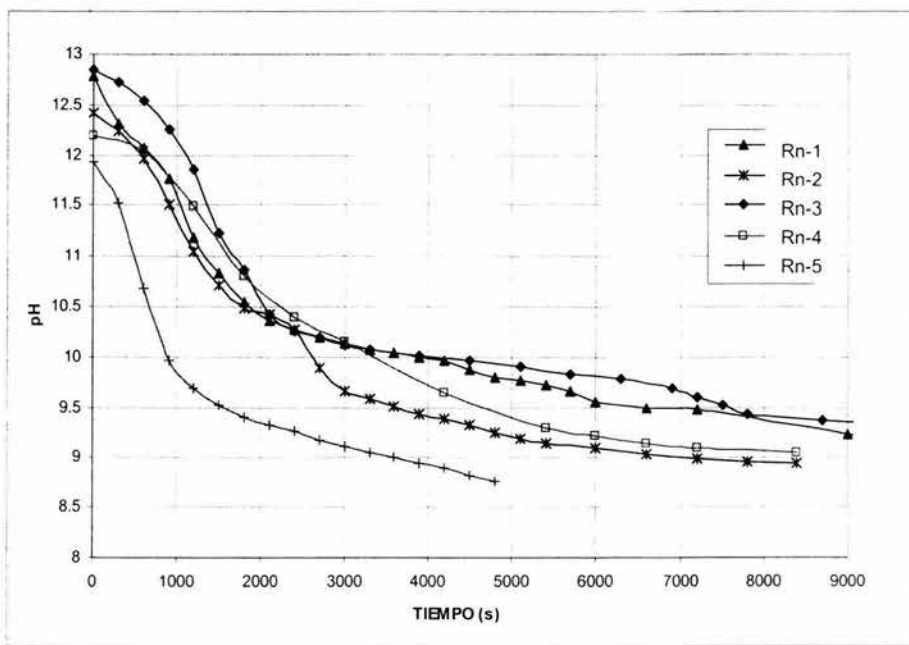


Figura 9. Gráfica de pH vs tiempo de las reacciones de neutralización.

Es fácil apreciar que todas las reacciones presentan una tendencia similar. Se puede considerar que el pH de las soluciones alcalinas residuales disminuye en forma exponencial, pero al parecer no se podría generalizar en una ecuación o



correlación que prediga el comportamiento de todas las reacciones, ya que se trata de un reactor heterogéneo y es necesario considerar el efecto de parámetros como la agitación o el área interfacial y, con el equipo utilizado a escala laboratorio, no se obtienen datos cuantitativos de ellos.

Otro parámetro que dificultaría la determinación de las verdaderas tendencias cinéticas es la temperatura del reactor, que no pudo ser controlada eficientemente, como se aprecia en la figura 10. Esto repercutiría inevitablemente en las lecturas de pH que dependen de la temperatura.

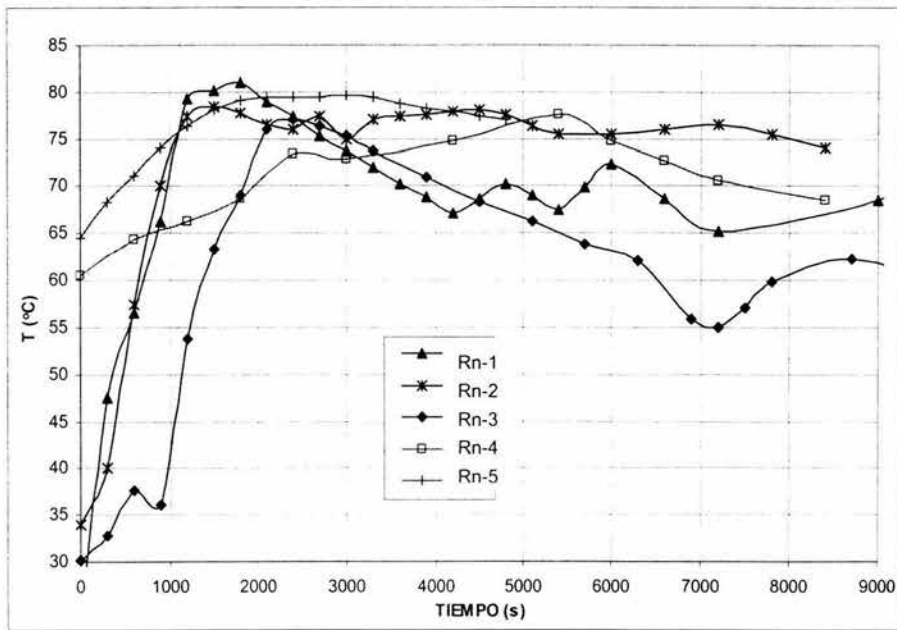


Figura 10. Gráfica de temperatura vs tiempo de las reacciones de neutralización.



#### 4.4 RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE NEUTRALIZACIÓN CON CO<sub>2</sub>

Las primeras reacciones se realizaron con dilución, esto implicaba que antes de poner la reacción se le agregaba agua, pero posteriormente nos dimos cuenta que no era necesario agregarle agua ya que por medio de gráficos de solubilidad de carbonatos de sodio y con las reacciones hechas anteriormente estos son totalmente soluble a la temperatura a la cual se realizaba la reacción con una concentración de hasta 49% de carbonatos y esta concentración es alcanzada en nuestra reacción. Esto es favorecido ya que el objetivo del proyecto es tratar de no generar más residuos y por lo tanto no se gastaba más agua, cumpliendo así otro objetivo importante que era poder reutilizar o desechar el agua con normas ecológicas.

Se realizaron varios procesos de neutralización para obtener el subproducto deseado, a continuación se presenta la tabla 15 con la cantidad de la muestra a estudiar así como los balances de materia correspondiente basándose en la caracterización de las corrientes resultantes.

Tabla 15. Resumen de reacciones de neutralización

| Reacción | Tanque | M. Inic.<br>(kg) | M. Fin<br>(kg) | Tiempo<br>(s) | P <sub>ABS</sub><br>(atm) | Q <sub>CO<sub>2</sub></sub><br>(L/min) | CO <sub>2</sub> ALIMENTADO |       | CO <sub>2</sub> RETEN<br>(kg) | H <sub>2</sub> S <sub>PROD</sub><br>(kg) |
|----------|--------|------------------|----------------|---------------|---------------------------|--|----------------------------|-------|-------------------------------|--|
|          |        |                  |                |               |                           |  | (m <sup>3</sup> )          | (kg)  |                               |  |
| 1        | 139-F  | 0.978            | 1.016          | 15000         | 1.77                      | 0.6                                    | 0.1500                     | 0.478 | 0.038                         | 0.0221                                   |
| 2        | TV-100 | 1.043            | 1.060          | 8400          | 1.77                      | 0.5-0.6                                | 0.0740                     | 0.236 | 0.018                         | 0.0109                                   |
| 3        | 139-F  | 1.018            | 1.030          | 13800         | 1.77                      | 0.2-0.4                                | 0.0786                     | 0.250 | 0.012                         | 0.0033                                   |
| 4        | 139-F  | 1.045            | 1.096          | 8400          | 1.77                      | 0.38                                   | 0.0532                     | 0.169 | 0.051                         | 0.0034                                   |
| 5        | 11-E   | 1.004            | 1.019          | 4800          | 1.77                      | 0.4                                    | 0.0320                     | 0.102 | 0.015                         | 0.0061                                   |

Todos los datos reportados fueron obtenidos por medición directa, excepto los de las tres últimas columnas, debido a que el flujo volumétrico es una medida directa. La cantidad de CO<sub>2</sub> alimentado (en unidades de masa) se calcula con las condiciones de presión y temperatura de la línea de alimentación; la retención de gas





en el líquido se obtiene por balances de materia y el  $H_2S$  producido se calcula a partir del contenido inicial y final de sulfuros en la mezcla, basándose en la estequiometría de la reacción (D) de la figura 6.

Sin embargo, los datos de la tabla 15 no resultaron muy representativos por la variabilidad en las cantidades de sosas tratadas, en los flujos de gas empleados y en el tiempo de reacción que también fue muy distinto, por lo que surgió la necesidad de obtener parámetros unitarios y estandarizados.

Un parámetro que indica directamente el consumo o retención de gas por unidad de sosa tratada, es el consumo unitario de  $CO_2$  (g de  $CO_2$ /kg de sosa gastada neutralizada); a partir de éste, se puede obtener un factor de consumo, que es el consumo unitario por unidad de tiempo de reacción (g  $CO_2$ / kg SG.s). Otro factor importante, que es uno de los más utilizados en la industria para el diseño y especificación de operaciones gas-líquido, es la relación del flujo volumétrico de gas al volumen de líquido empleado (G/V, en  $m^3/m^3.s$ ). Los resultados se presentan en la tabla 16.

**TABLA 16. Parámetros representativos de las reacciones a escala laboratorio.**

| Reacción | TANQUE | CONS $CO_2$<br>(g/kg) | FACT <sub>CONS</sub><br>(g/ kg.s) | EFF <sub>CONS</sub><br>(%) | G $CO_2$<br>( $m^3$ /s) | V sosa<br>( $m^3$ ) | G/V<br>( $m^3/m^3.s$ ) |
|----------|--------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|
| 1        | 139-F  | 38.66                 | 2.577E-03                         | 7.91                       | 10.00E-06               | 8.307E-04           | 12.038E-03             |
| 2        | TV-100 | 17.07                 | 2.033E-03                         | 7.54                       | 8.810E-06               | 9.010E-04           | 9.7771E-03             |
| 3        | 139-F  | 11.78                 | 0.854E-03                         | 4.79                       | 5.696E-06               | 8.659E-04           | 6.5777E-03             |
| 4        | 139-F  | 48.82                 | 5.812E-03                         | 30.19                      | 6.333E-06               | 8.883E-04           | 7.1300E-03             |
| 5        | 11-E   | 15.24                 | 3.175E-03                         | 15.0                       | 6.667E-06               | 9.101E-04           | 7.3255E-03             |

Al realizar las reacciones de neutralización, en cada una de ellas se fueron aplicando mejoras consecutivas al proceso, sin embargo, el consumo de  $CO_2$  no tiene una tendencia definida, ya que en este factor no se advirtió un incremento consecutivo.



Todas las reacciones, excepto las dos últimas, presentaron valores muy bajos en el factor de consumo y en la eficiencia del mismo; esto es notable ya que el consumo de  $\text{CO}_2$  y el flujo de gas no presentan las mismas tendencias, incluso en las primeras pruebas se emplearon los flujos más altos. La causa principal es que en las reacciones No. 4 y No. 5 se instaló el distribuidor de cerámica en la línea de alimentación de gas dentro del reactor, lo que incremento la eficiencia en la distribución del mismo y el área de contacto interfacial.

Adicionalmente, las dos últimas reacciones fueron las más cortas, por lo que se comprobó que el sistema de distribución de  $\text{CO}_2$  y el área de contacto gas-líquido son los factores determinantes del proceso.

#### 4.5 TRATAMIENTO DE FASES ORGÁNICAS RECUPERADAS

Anteriormente se mencionó que al concluir la reacción se presentaban 3 fases en el reactor o incluso cuatro. Estrictamente, haciendo el balance de materia en el bloque de separación, existe 1 alimentación y se pueden presentar 4 corrientes de salida: la mezcla gaseosa, la fase orgánica, la fase acuosa y algunas veces la fase sólida como se presenta en el diagrama de flujo de la figura 11.

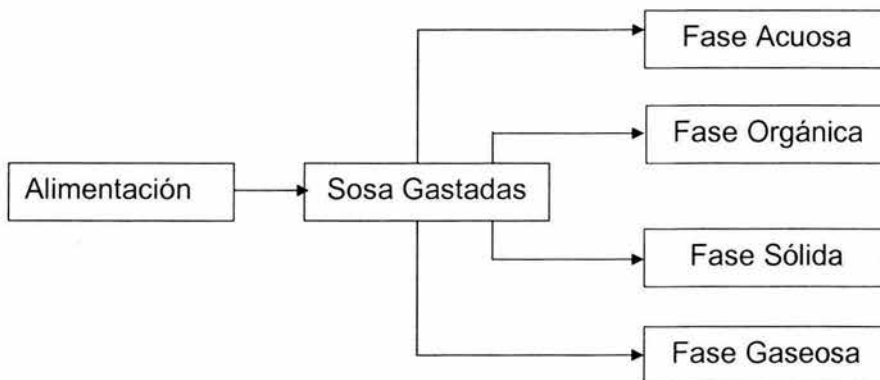


Figura 11. Diagrama de flujo.



La mezcla gaseosa no es sometida a separación alguna y el tratamiento aplicado ya fue descrito anteriormente. Las fases líquidas inmiscibles son separadas con embudos de separación y cuando hay sólidos presentes son separados por filtración.

Debido a que la fase orgánica es muy impura todavía se destila y de la cual salen tres fracciones: la primera fracción (destilado ligero) generalmente es agua que arrastra algunos sulfuros ligeros, la fracción intermedia son mezclas viscosas de fenoles y tiofenoles y los fondos son ácidos orgánicos de cadena larga y disulfuros pesados, conocidos como "gomas" por su alta viscosidad y dificultad para procesarlos. De acuerdo a la figura 8, los balances de materia para la separación de corrientes orgánicas se presentan en la tabla 17.

**Tabla 17. Balances de materia para separación de fases orgánicas recuperadas.**

| REACCIÓN<br>(tanque) | FRACCION  | PESO<br>(kg) | COMPOSICIÓN (% PESO) |        |                  |       |
|----------------------|-----------|--------------|----------------------|--------|------------------|-------|
|                      |           |              | FEN                  | TIOFEN | H <sub>2</sub> O | OTROS |
| 1<br>(139-F)         | FASE ORG  | 0.211        | 66.87                | 14.19  | 1.20             | 17.74 |
|                      | DEST. LIG | 0.029        | 60.60                | 27.34  | 8.73             | 3.33  |
|                      | DEST. INT | 0.150        | 80.12                | 13.65  | -                | 6.23  |
|                      | FONDOS    | 0.032        | 10.67                | 4.84   | -                | 84.49 |
| 2<br>(TV-100)        | FASE ORG  | 0.178        | 72.31                | 13.64  | 4.32             | 9.73  |
|                      | DEST. LIG | S/D          | -                    | -      | -                | -     |
|                      | DEST. INT | S/D          | -                    | -      | -                | -     |
|                      | FONDOS    | S/D          | -                    | -      | -                | -     |
| 3<br>(139-F)         | FASE ORG  | 0.181        | 64.50                | 22.44  | 2.63             | 10.43 |
|                      | DEST. LIG | 0.020        | 59.36                | 15.13  | 23.80            | 1.71  |
|                      | DEST. INT | 0.144        | 72.62                | 25.32  | -                | 2.06  |
|                      | FONDOS    | 0.017        | 1.81                 | 6.63   | -                | 91.56 |
| 4<br>(139-F)         | FASE ORG  | 0.240        | 58.18                | 25.84  | 1.54             | 14.44 |
|                      | DEST. LIG | 0.017        | 60.60                | 17.24  | 21.74            | 0.42  |
|                      | DEST. INT | 0.187        | 68.62                | 30.32  | -                | 1.06  |
|                      | FONDOS    | 0.036        | 2.82                 | 6.63   | -                | 90.55 |
| 5<br>(11-E)          | FASE ORG  | 0.105        | 59.01                | 16.56  | 4.01             | 20.43 |
|                      | DEST. LIG | 0.015        | 59.78                | 12.15  | 28.07            | 0.00  |
|                      | DEST. INT | 0.073        | 71.30                | 21.00  | -                | 7.70  |
|                      | FONDOS    | 0.017        | 5.54                 | 1.36   | -                | 93.10 |



Se puede observar que las fracciones orgánicas más abundantes y puras son los destilados intermedios, por lo que se pensó en la posibilidad de ser aprovechados como materia prima en algún tipo de la industria química que procese fenoles y/o tiofenoles; tal es el caso de la industria de resinas fenólicas. Debido a este interés las fracciones se analizaron por cromatografía de gases con detección de IR y de Masas, además de caracterizarlas con los métodos mencionados previamente. Los resultados más representativos arrojados por los análisis cromatográficos se resumen en la tabla 18.

**Tabla 18. Composición promedio de las especies orgánicas recuperadas.**

| ESPECIE DE FENOLES | % peso | ESPECIE DE TIOFENOLES | % peso |
|--------------------|--------|-----------------------|--------|
| Fenol              | 7.66   | Tiofenol              | 0.79   |
| o-cresol           | 43.4   | o-metil tiofenol      | 7.66   |
| m-cresol           | 12.82  | 2,4-dimetil tiofenol  | 0.43   |
| p-cresol           | 2.5    | 2,5-dimetil tiofenol  | 4.77   |
| o-etil fenol       | 4.3    | 2,6-dimetil tiofenol  | 0.52   |
| 2,6-xilenol        | 1.36   |                       |        |
| 2,5-xilenol        | 8.82   |                       |        |
| 3,5-xilenol        | 1.76   |                       |        |

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| <b>TOTAL FENOLES</b>    | <b>82.62</b> |
| <b>TOTAL TIOFENOLES</b> | <b>14.17</b> |
| <b>OTROS</b>            | <b>3.21</b>  |
| <b>TOTAL</b>            | <b>100</b>   |



Es muy fácil apreciar que la cantidad de compuestos aromáticos que son encontrados en las fases orgánicas es muy considerable, por lo que se agrupan como los *fenoles* y *tiofenoles* más representativos. El grupo de los fenoles constituye más del 80% de las corrientes orgánicas, el de los tiofenoles representa más del 12% y el resto incluye los compuestos pesados e impurezas presentes; con esta composición global y con las cantidades que se generarían en macro escala (con base en la producción diaria de sosas gastadas de las refinerías) se considera factible una industrialización o comercialización de tales corrientes.

Los fenoles más abundantes son el orto- y meta- cresol, es decir, fenoles monosustituídos; esta propiedad química es la más importante si se deseará utilizar como materia prima en reacciones de polimerización para la producción de resinas fenólicas<sup>50,51</sup>. Para comprobar y validar esta opción, se abrió una línea de investigación enfocada al estudio de las reacciones y condiciones implicadas en la obtención de dichos polímeros propósito de la presente tesis.

#### **4.6 RELACIÓN DE LA RECUPERACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS A PARTIR DE LAS SOSAS GASTADAS.**

Como el objetivo principal es recuperar los compuestos orgánicos (ácidos cresílicos) para su posible comercialización, de las reacciones que se realizaron se obtuvo la fase orgánica, sin embargo no se obtuvieron de todas las corridas, pues depende de la procedencia y de que tan gastadas se encuentren las sosas. La fase orgánica se sometió a una destilación simple de la cual se obtuvieron tres cortes que se presentan en forma resumida en la tabla 19.



Tabla 19. Masa recuperada de cada fracción de la fase orgánica.

| REACCIÓN<br>(tanque) | FASE ORG<br>(kg) | FRACCION          |                   |                |
|----------------------|------------------|-------------------|-------------------|----------------|
|                      |                  | DEST. LIG<br>(kg) | DEST. INT<br>(kg) | FONDOS<br>(kg) |
| 1 (139 F)            | 0.211            | 0.029             | 0.150             | 0.032          |
| 2 (TV-100)           | 0.178            | S/D               | S/D               | S/D            |
| 3 (139-F)            | 0.181            | 0.020             | 0.144             | 0.017          |
| 4 (139-F)            | 0.240            | 0.017             | 0.187             | 0.036          |
| 5 (11-E)             | 0.105            | 0.015             | 0.073             | 0.017          |

El subproducto generado de la fase orgánica de las sosas gastadas que se va a ocupar para producir resinas fenólicas a nivel laboratorio para la posible comercialización de los compuestos orgánicos es el destilado intermedio, podemos observar que es considerable ya que aproximadamente de un 15% a un 20% de la masa inicial después del proceso de neutralización es fase orgánica, y a su vez el 70% aproximadamente son ácidos cresílicos lo cual es suficiente para corroborar el objetivo principal del presente trabajo. Con lo anterior y basándonos con la información proporcionada por el personal de las refinerías “Miguel Hidalgo” e “Ing. Antonio M. Amor”, respecto a la generación diaria de sosas gastadas que son aproximadamente 100 BPD, procedemos a calcular la cantidad de fase orgánica recuperada de las sosas gastadas, así como la cantidad de ácidos cresílicos que después del proceso de neutralización y de destilación se obtendrían para poder comercializar en el área de polímeros, básicamente en la producción de resinas fenólicas, segundo objetivo del presente trabajo.

En las tablas 20, 21, 22 y 23 se muestran los balances obtenidos a partir de la información generada a nivel laboratorio, y escalándola a los 100 BPD de sosas gastadas, observando primeramente el porcentaje que se obtiene de fase orgánica de la carga inicial y el porcentaje de los ácidos cresílicos recuperados después de todo el proceso descrito que se obtendrían de cada una de las refinerías, posteriormente la cantidad en toneladas respectivamente.

**Tabla 20. Relación de fases orgánicas en cargas iniciales (Ref. Ing. Antonio M. Amor).**

| CORRIENTE          | FASE ORGÁNICA | DESTILADO 1 (H <sub>2</sub> O) | DESTILADO 2 (ORGÁNICOS) | FONDOS (GOMAS) |
|--------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|
| % de carga inicial | 10.83         | 3.76                           | 5.30                    | 1.76           |
| % de fase orgánica | 100           | 34.74                          | 48.89                   | 16.31          |

**Tabla 21. Balance de materia para fases orgánicas capacidad = 100 BPD (Ref. Ing. Antonio M. Amor).**

| MUESTRA DE SALAMANCA | TON/DIA | % FEN | FENOLES (TON/DIA) | % TIOFEN | TIOFENOLES (TON/DIA) | % OTROS | OTROS (TON/DIA) |
|----------------------|---------|-------|-------------------|----------|----------------------|---------|-----------------|
| Sosa gastada         | 17.54   | 17.25 | 3.03              | 3.06     | 0.54                 | 79.69   | 13.97           |
| Fase Orgánica        | 1.90    | 80.14 | 1.52              | 14.19    | 0.27                 | 5.67    | 0.11            |
| Destilado 1          | 0.66    | 1.25  | 0.0826            | 0.15     | 9.91E-4              | 12.16   | 0.08            |
| Destilado 2          | 0.93    | 80.12 | 0.74              | 13.65    | 0.13                 | 6.23    | 0.06            |
| Fondos               | 0.31    | 10.27 | 0.03              | 4.84     | 0.02                 | 84.89   | 0.26            |

**Tabla 22. Relación de fases orgánicas de cargas iniciales (Ref. Miguel Hidalgo).**

| CORRIENTE          | FASE ORGÁNICA | DESTILADO 1 (H <sub>2</sub> O) | DESTILADO 2 (ORGÁNICOS) | FONDOS (GOMAS) |
|--------------------|---------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|
| % de carga inicial | 20.74         | 2.22                           | 15.84                   | 2.74           |
| % de fase orgánica | 100           | 10.71                          | 76.37                   | 13.19          |

**Tabla 23. Balance de materia para fases orgánicas capacidad = 100 BPD (Ref. Miguel Hidalgo).**

| MUESTRA DE SALAMANCA | TON/DIA | % FEN | FENOLES (TON/DIA) | % TIOFEN | TIOFENOLES (TON/DIA) | % OTROS | OTROS (TON/DIA) |
|----------------------|---------|-------|-------------------|----------|----------------------|---------|-----------------|
| Sosa gastada         | 17.54   | 14.59 | 2.56              | 4.03     | 0.71                 | 81.37   | 14.27           |
| Fase Orgánica        | 3.64    | 80.14 | 2.92              | 14.19    | 0.52                 | 5.67    | 0.21            |
| Destilado 1          | 0.39    | 60.60 | 0.23              | 27.24    | 0.11                 | 12.16   | 0.05            |
| Destilado 2          | 2.78    | 72.45 | 2.01              | 27.24    | 0.76                 | 0.31    | 0.01            |
| Fondos               | 0.48    | 4.63  | 0.02              | 4.84     | 0.02                 | 90.53   | 0.43            |

Con estos resultados podemos darnos cuenta de que nuestro objetivo principal se puede llevar a cabo debido a la gran cantidad de compuestos orgánicos



recuperados del desecho denominado "sosas gastadas", y que pueden ser de gran utilidad para su posible comercialización e industrialización y generar nuevos productos.

#### **4.7 PRUEBAS DE PRODUCCIÓN DE RESINAS FENÓLICAS A NIVEL LABORATORIO.**

Después de obtener los resultados anteriores se hicieron pruebas a nivel laboratorio para poder corroborar que los compuestos orgánicos recuperados de las sosas gastadas podrían servir como materia prima para su comercialización en algún tipo de industria y la que se escogió fue la de los polímeros (Resinas Fenólicas) debido a la cantidad de fenoles y tiofenoles presentes.

Se hizo una investigación para la producción de resinas fenólicas a nivel laboratorio considerando algunas variables como fueron:

- a) El tiempo de reflujo: con sosa cáustica el tiempo de reflujo es mayor en comparación con ácidos inorgánicos, por lo tanto es mucho más lenta y menos violenta que usando algún ácido.
- b) Medio de la reacción: las resinas obtenidas en medio fuertemente ácido quedan opacas por la oclusión de agua y su secado se dificulta.

Debido a lo descrito anteriormente las resinas fenólicas que se produjeron a nivel laboratorio fueron de tipo resol, utilizando como catalizador al hidróxido de sodio.





En la tabla 24, se pueden observar las reacciones realizadas a nivel laboratorio, así como las condiciones de operación en las que se llevaron a cabo.

**Tabla 24. Reacciones de producción de resinas fenólicas a nivel laboratorio.**

| Reacción | Relación | Masa inicial          |                  | Catalizador NaOH          |          | Masa final (g) | Masa de Resina (g) |
|----------|----------|-----------------------|------------------|---------------------------|----------|----------------|--------------------|
|          |          | Acidos Cresílicos (g) | Formaldehído (g) | Concentración (% en peso) | Masa (g) |                |                    |
| R-1      | 1:1      | 29.9                  | 21.7             | 0                         | 5.5      | 57.1           | 56.8               |
| R-2      | 1:1      | 29.9                  | 21.7             | 50%                       | 11       | 62.6           | 61.7               |
| R-3      | 1:1.5    | 29.9                  | 32.2             | 50%                       | 5.5      | 67.6           | 66.1               |
| R-4      | 1:2      | 29.9                  | 43.3             | 50%                       | 5.54     | 78.7           | 78.3               |

Visualmente nos pudimos dar cuenta que el producto a nivel laboratorio obtenido eran resinas fenólicas, ya que su apariencia visual era similar a la proporcionada por la empresa Shenectady. Posteriormente se procedió a corroborar que efectivamente eran resinas fenólicas caracterizándolas básicamente con los tres métodos ya descritos anteriormente:

- Viscosidad intrínseca
- Cromatografía de líquidos
- Espectroscopía de infrarrojo

#### 4.8 CARACTERIZACIÓN POR VISCOSIDAD INTRÍNSECA.

Básicamente esta técnica se utilizó para determinar el peso molecular de las resinas fenólicas que se obtuvieron experimentalmente de acuerdo a la ecuación de Mark Houwink y sus constantes tomando como referencia los valores del artículo "NMR and Intrinsic Viscosity Study of Two Different Phenol Formaldehyde Resol Resins"<sup>15</sup>, que plantea:

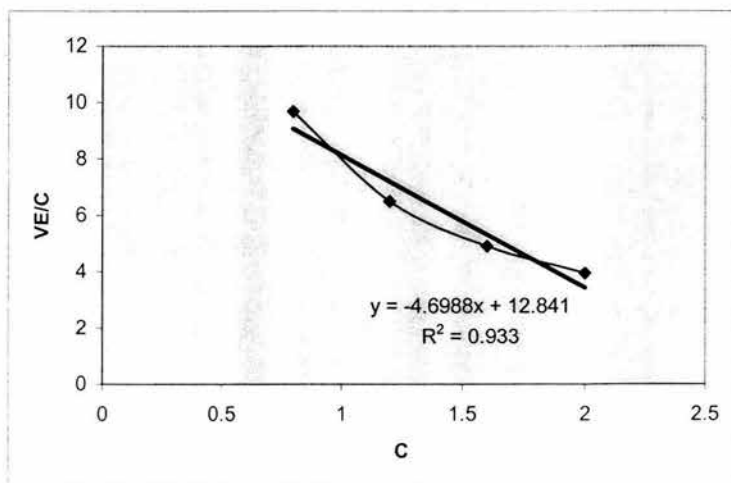
$$\eta = 1.196 M_n^{0.213}$$



En las tablas 25, 26, 27 y 28, se presentan los valores obtenidos durante la caracterización experimental, y sus respectivas gráficas de las cuales obtenemos la viscosidad intrínseca experimental.

**Tabla 25. Valores para la obtención de la viscosidad intrínseca de la R-1.**

| Concentración G/DL | Tiempo s | Densidad Kg/m <sup>3</sup> | Viscosidad Específica Kg/ms | Viscosidad Específica/Concentración |
|--------------------|----------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 0.8                | 68.68    | 1451.7                     | 7.7458                      | 9.6823                              |
| 1.2                | 68.84    | 1458.3                     | 7.8060                      | 6.5050                              |
| 1.6                | 69.22    | 1459.8                     | 7.8638                      | 4.9148                              |
| 2                  | 69.26    | 1464.1                     | 7.8950                      | 3.9475                              |



**Figura 12. Obtención de la viscosidad intrínseca de la R-1.**



Tabla 26. Valores para la obtención de la viscosidad intrínseca de la R-2.

| Concentración G/DL | Tiempo s | Densidad Kg/m <sup>3</sup> | Viscosidad Específica Kg/ms | Viscosidad Específica/Concentración |
|--------------------|----------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 0.8                | 68.08    | 1453.7                     | 7.6813                      | 9.6017                              |
| 1.2                | 68.36    | 1459.3                     | 7.7506                      | 6.4588                              |
| 1.6                | 68.62    | 1466.8                     | 7.8291                      | 4.8931                              |
| 2                  | 68.98    | 1474.9                     | 7.9244                      | 3.9622                              |

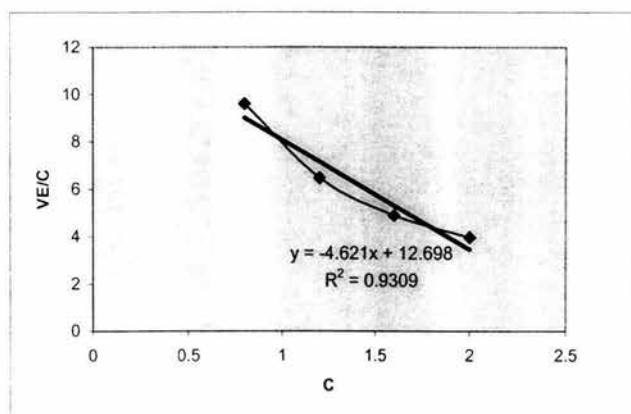
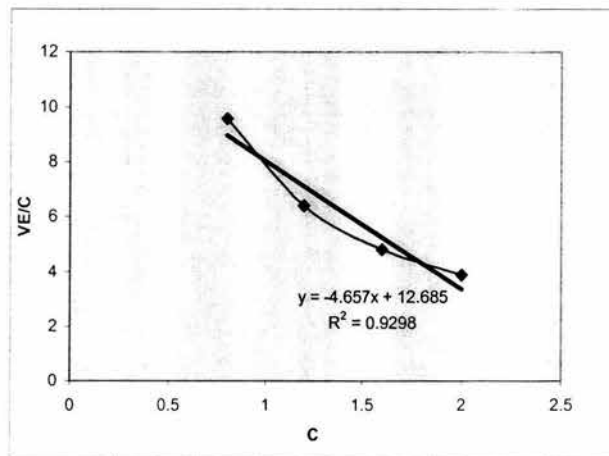


Figura 13. Obtención de la viscosidad intrínseca de la R-2.

**Tabla 27. Valores para la obtención de la viscosidad intrínseca de la R-3.**

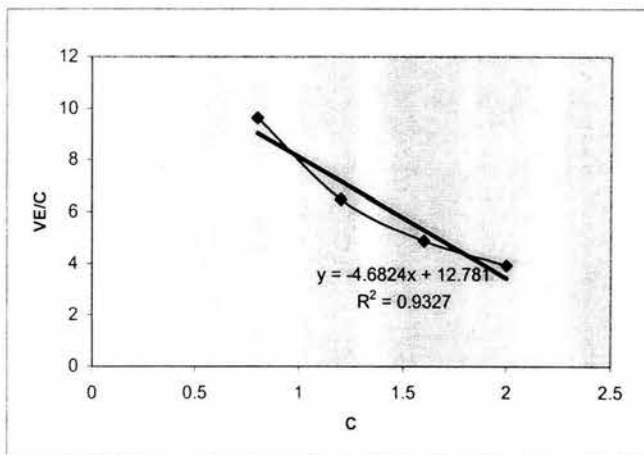
| Concentración G/DL | Tiempo s | Densidad Kg/m <sup>3</sup> | Viscosidad Especifica Kg/ms | Viscosidad Especifica/Concentración |
|--------------------|----------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 0.8                | 68.68    | 1451.5                     | 7.655524                    | 9.5694                              |
| 1.2                | 68.84    | 1451.9                     | 7.668098                    | 6.3900                              |
| 1.6                | 69.22    | 1454.4                     | 7.705987                    | 4.8162                              |
| 2                  | 69.26    | 1457.7                     | 7.769216                    | 3.8846                              |

**Figura 14. Obtención de la viscosidad intrínseca de la R-3.**



**Tabla 28. Valores para la obtención de la viscosidad intrínseca de la R-4.**

| Concentración G/DL | Tiempo s | Densidad Kg/m <sup>3</sup> | Viscosidad Especifica Kg/ms | Viscosidad Especifica/Concentración |
|--------------------|----------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 0.8                | 68.12    | 1457.3                     | 7.7080                      | 9.6350                              |
| 1.2                | 68.28    | 1462.7                     | 7.7608                      | 6.4673                              |
| 1.6                | 68.48    | 1466                       | 7.8062                      | 4.8789                              |
| 2                  | 68.66    | 1468.3                     | 7.8426                      | 3.9213                              |



**Figura 15. Obtención de la viscosidad intrínseca de la R-4.**

A continuación se presentan en la tabla 29 los pesos moleculares obtenidos experimentalmente de acuerdo a la ecuación de Mark Houwink.

**Tabla 29. Relación de pesos moleculares obtenidos a nivel laboratorio**

| Reacción | Viscosidad Intrínseca | Peso Molecular Obtenido | Peso Molecular Teórico       |
|----------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|
| R-1      | 12.841                | 69149.96                | 1650 < M <sub>n</sub> < 5600 |
| R-2      | 12.698                | 65602.57                |                              |
| R-3      | 12.685                | 65287.84                |                              |
| R-4      | 12.781                | 67640.21                |                              |



#### 4.9 CARACTERIZACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (HPLC).

Con esta técnica lo que se buscó fue una comparación del cromatograma generado por la muestra comercial utilizándola como patrón y así poder comparar los cromatogramas obtenidos de las resinas fenólicas que se produjeron a nivel laboratorio.

Para poder identificar con facilidad las muestras inyectadas al cromatógrafo de líquidos. En la tabla 30 se presenta la relación de los nombres con los cuales se nombraron las muestras.

**Tabla 30. Nombres de las muestras inyectadas al HPLC**

| Muestra | Tipo de Resina                        | Relación |
|---------|---------------------------------------|----------|
| Nico    | Comercial                             | -----    |
| Nico 1  | Reacción 1 obtenida experimentalmente | 1:1      |
| Nico 2  | Reacción 2 obtenida experimentalmente | 1:1      |
| Nico 3  | Reacción 3 obtenida experimentalmente | 1:1.5    |
| Nico 4  | Reacción 4 obtenida experimentalmente | 1:2      |

En la figura 16, se presentan los resultados obtenidos de los análisis llevados a cabo en el cromatógrafo de líquidos (HPLC), en los cuales podemos observar que los tiempos en los que salen las señales en la muestra patrón son casi las mismas que en las resinas producidas a nivel laboratorio, estas pequeñas variaciones se consideran aceptables, ya que como recordaremos la materia prima principal no es pura y es la recuperación de ácidos cresílicos provenientes de las sosas gastadas.

Debido a lo descrito anteriormente se llegó al resultado esperado, ya que lo que se obtuvo experimentalmente fueron resinas fenólicas.

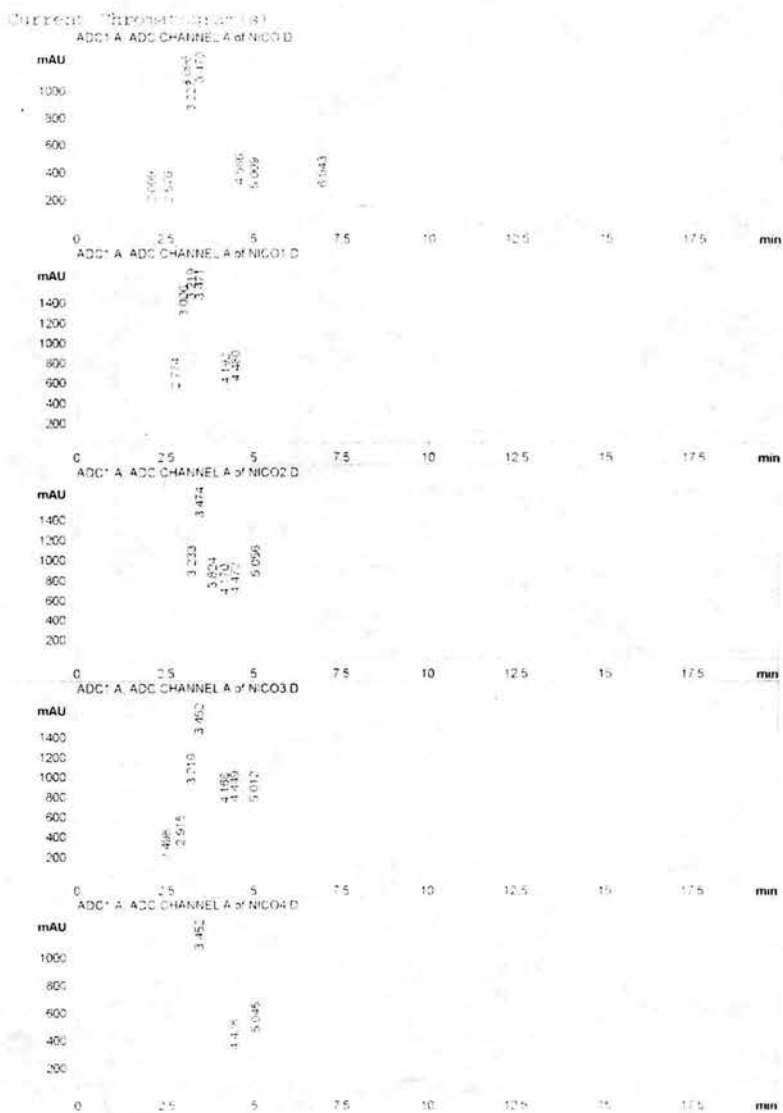


Figura 16. Cromatograma comparativo de la RF comercial y de las RF producidas a nivel laboratorio.



#### 4.10 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Con esta técnica lo que se busca fue un resultado cualitativo con base a la comparación de los espectros obtenidos por la muestra comercial, así como del producto generado a nivel laboratorio, para corroborar que efectivamente se obtuvieron resinas fenólicas de acuerdo a los resultados obtenidos con la técnica analítica de cromatografía de líquidos. En los espectros presentados en las figuras 17, 18, 19, 20, 21 y 22 se determina que el producto generado a nivel laboratorio es efectivamente una resina fenólica ya que los espectros son similares al obtenido de la resina fenólica comercial. Además sabemos que las resinas fenólicas tienen una estructura compleja y ramificada la cual se constituye básicamente de anillos fenólicos unidos por grupos  $\text{CH}_2$ . En los espectros observamos que se encuentran en una gran cantidad grupos  $\text{OH}^-$  en la señal 3381.14, grupos insaturados ( $\text{CH}_2$ ) que se presentan en la estructura entre 2959-2866 y las señales de los anillos aromáticos las cuales se presentan entre 1610-1463. Así como en los espectros de las resinas fenólicas realizadas en el laboratorio podemos observar las señales en los mismos rangos.

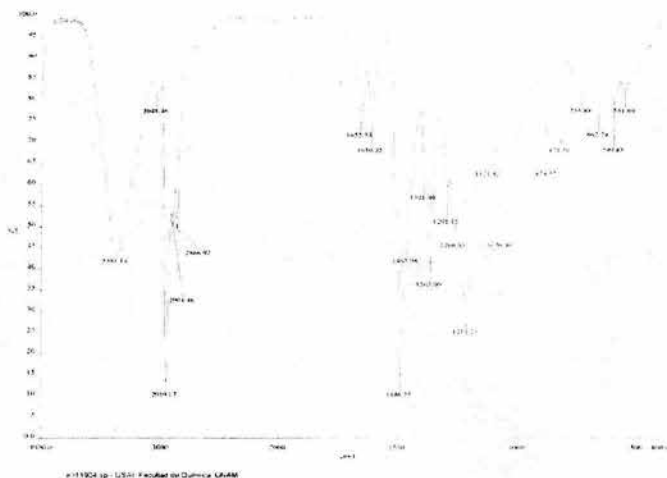
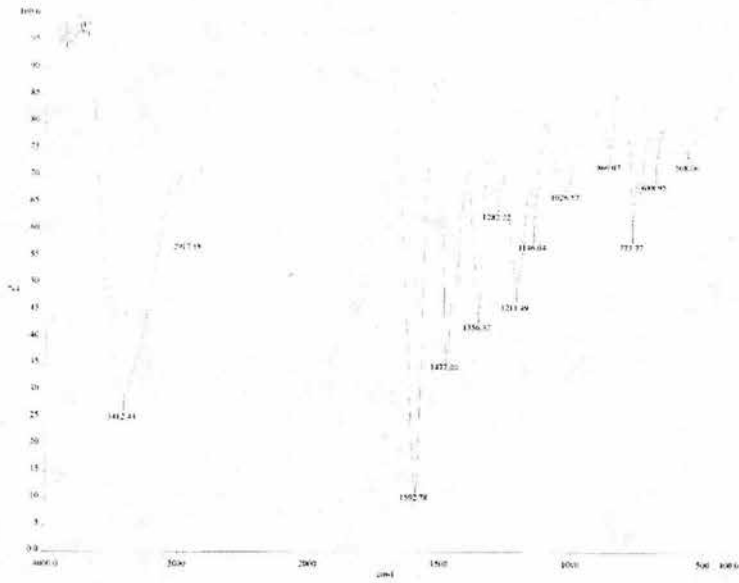


Figura 17. Espectro de la resina fenólica comercial.





4117905.sp - USAI Facultad de Química UNAM

Figura 18. Espectro de la resina fenólica relación 1:1.



4117905.sp - USAI Facultad de Química UNAM

Figura 19. Espectro de la resina fenólica relación 1:1.



Figura 20. Espectro de la resina fenólica relación 1:1.5.

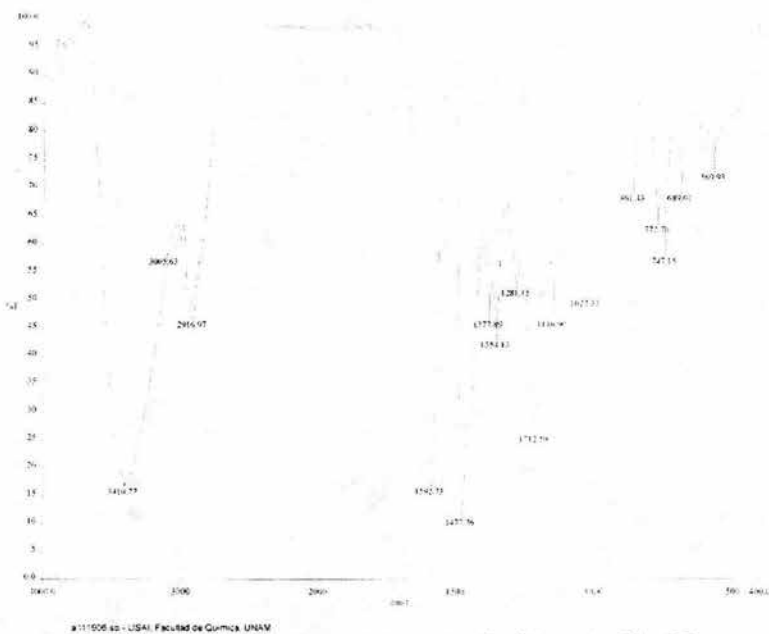


Figura 21. Espectro de la resina fenólica relación 1:2.



## CONCLUSIONES

Este proyecto se generó para dar continuidad y poder neutralizar las sosas gastadas originadas en las refinerías, así como su posible reutilización y/o para su liberación al medio ambiente de las fases obtenidas después de la neutralización, cumpliendo con la normatividad vigente ya que por las concentraciones de compuestos aromáticos son considerados desechos tóxicos y peligrosos, evitando la posible generación de otros residuos, para no seguir dañando el ecosistema.

La mejor opción que se ha obtenido hasta el momento después de los estudios realizados ha sido llevar a cabo el proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$  debido a que este compuesto se genera muy fácilmente en las refinerías y no se tendría que invertir en un nuevo reactivo como es por ejemplo el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que además del costo que esto implica también obtenemos la generación de sulfatos.

Del proyecto se han obtenido resultados muy alentadores por ejemplo de la fase sólida y acuosa que fueron estudiadas por Diana Margarita Escalante Gonzalez se obtuvieron muy buenos resultados, ya que por ejemplo la fase acuosa proporcionó hasta un porcentaje de eliminación de compuestos orgánicos del 91.99%, por lo cual se puede reutilizar en los procesos Merox y Oximer para la preparación de sosa fresca.

Con relación a la fase orgánica que es el objetivo principal del presente trabajo se observa que debido a la cantidad presente de compuestos aromáticos podemos llevar a cabo una posible comercialización de los mismos, ya que su mercado es muy grande y para algunas industrias no se requiere que sean puros al 100% y/o un solo compuesto, sino pueden ser mezclas de más de uno; por ejemplo en el mundo de los polímeros, considerando que actualmente tienen un amplio campo de aplicaciones, se decidió estudiar en este trabajo el de las resinas fenólicas debido a que el principal compuesto presente es el fenol.



El producto que se obtuvo fue efectivamente una resina fenólica, con éste podemos ver que la comercialización de estos compuestos orgánicos es una buena opción para poder reutilizar un subproducto generado de un desecho tan tóxico como lo son las sosas gastadas, y así poder contribuir tanto al ahorro de los costos generados de energía, como de reactivos nuevos para producir los compuestos puros, y al mismo tiempo ayudar al medio ambiente a no contaminar más.

Se logró la regeneración de varias especies orgánicas, principalmente fenoles y tiofenoles, obteniendo fracciones purificadas hasta en un 80%. Se comprobó su utilización como materia prima en la producción de resinas fenólicas y algunos otros destinos adicionales que pueden ser: inyección en corrientes de combustibles ligeros para incrementar su octanaje, inyección en loops de combustóleo o la incineración como proceso final.

Ya que actualmente las operaciones de producción y los procesamientos que se llevan a cabo en la industria petrolera han involucrado grandes riesgos como son derrames de crudo, fugas en las plataformas marinas y obviamente la generación de residuos altamente tóxicos y como el desarrollo de tratamiento a estos residuos no ha sido paralelo para evitar el desequilibrio ecológico, es importante que tome conciencia la industria generadora en nuestro país, pues debido a que se opera con procesos, sistemas y tecnologías atrasadas el problema es aún mayor.

Por esto es una tarea principal que se generen más centros de investigación y desarrollo para el adecuado manejo de estos subproductos y/o residuos peligrosos y tóxicos, con la finalidad de que se trabaje en equipo con la industria de nuestro país, ejemplo de este tipo de colaboración es el grupo de trabajo que se formó entre PEMEX y la UNAM para dar un paso adelante en los procesos de tratamiento de las sosas gastadas, buscando el mínimo deterioro al medio ambiente.



## BIBLIOGRAFÍA

## I Información técnica y operacional obtenida de Petróleos Mexicanos (PEMEX)

1. Determinación del Volumen de Sosas Gastadas generadas en las distintas Plantas y Bases de diseño de la Planta de tratamiento de sosas Gastadas en Tula, Hgo. (IMP), 1996.
2. Estudio Técnico-Económico para definir el Postratamiento del proceso IMP para el Tratamiento de las Sosas Gastadas que se generan en los Centros de Refinación PEMEX (IMP), 1997.
3. Manual de Operación de la Planta de tratamiento de Sosa Gastadas de la Refinería Ing. Antonio M. Amor (Salamanca, Gto.), 1995.
4. Tratamiento de los efluentes cáusticos provenientes de los procesos de endulzamiento de gasolina, LPG de la RIAMA, 1994.
5. UOP Merox process Operating Instructions, Des Plaines, Illinois; April, 1993.

## II Artículos.

6. C.S.C.; New cresols process leads to expanded output; Chemical Engineering; August, 1962; pp. 66-70
7. Copa, W.M., Momont, J. A.; The Application of Wet Air Oxidation to the Treatment of Spent Caustic Liquor, Chem. Oxid., Proc. Int. Symp., 1<sup>st</sup> Editor: Eckenfelder William, 1992, pp. 299-310. Conference Proceeding.
8. Cresylic Acid; Chemical Engineering; November, 1952, pp. 212-215.
9. Davis, M.; Use of advanced methods to treat waste water; Hydrocarbon Processing; August, 1994; pp. 43-84
10. Extraction of phenols from Caustic Solution; Ind. & Eng. Chemistry; October, 1932.
11. V. Bizec; Extraction of phenols; I. Distribution of individual phenols; The Canadian J. Of Ch. Engineering; April, 1992, pp.341-349.
12. Forbath, T.P.; Cresylic Acid Refining now goes Continuous; Chemical Engineering; July, 1957, pp. 228-231.



13. Grover, R. and Goma, H.M.; Proven Technologies manage olefin plant's spent caustic; Hydrocarbon Processing; September, 1993
14. Haupt, Robert A., and Seller, Terry; Characterization of phenol-Formaldehyde Resol Resins; Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 693-697.
15. Kim, Moon G., Amos, Larry W.; NMR and Intrinsic Viscosity study of two different Phenol-Formaldehyde Resol Resins; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 30, 1151-1157.
16. Kim, Moon G., Nieh, World L., Seller, Terry, and Wilson, Wilbur; Polymer solution properties of a Phenol-Formaldehyde resol resin by GPC, Intrinsic Viscosity, Static Light Scattering, and VPO Methods; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 973-979.
17. Long, R.J. and Dewhurst T.; Merox Caustic effluent Handling, Merox Symposium, Technical Service Department, UOP, 1991.
18. Ralph, E.M. & Roy, A.P.; Waste Chemical have value ... sometimes; Hydrocarbon Processing; October, 1972.
19. The application of wet air oxidation to the treatment of spent Caustic; Chemical Engineering.
20. A. Sebenik and S. Lapanje; Analysis of phenol-formaldehyde resins by high-performance liquid chromatography; Journal of Chromatography, 1975, pp. 454-460.
21. Anton Sebenik; Analysis of resins from higher phenols and formaldehyde by high-performance liquid chromatography; Journal of Chromatography, 1978, pp. 205-212.

### III Libros de Texto y otras publicaciones

22. Bauassessor H.-J.; Regenerated Caustic Solutions and Sludges from Dephenolation Processes; Vom Wasser, 1965, Vol. 32, p. 279-290.
23. Bémudez Hernández Ma. Carolina; Caracterización para revalorizar y reutilizar las corrientes de sosas gastadas de las refinerías; Tesis de Licenciatura; Facultad de Química, UNAM; México D.F., 1998.
24. Ballesteros Cárdenas, Alvaro; Estudio técnico y económico para la aplicación del proceso de neutralización de sosas gastadas mediante CO<sub>2</sub> a escala Industrial; Tesis de Licenciatura; UNAM, Facultad de Química; México, D.F., 1999.
25. Bogomólov, Gaile; Química del Petróleo y del gas, Mir Moscú; URSS, 1984.



26. Escalante Gonzalez, Diana M.; Disminución de la concentración de Fenoles y Tiofenoles contenidos en la fase acuosa resultante de la reacción de neutralización de las sosas gastadas con CO<sub>2</sub>. Tesis de Licenciatura; Facultad de Química, UNAM; México D.F., 2000.
27. Kalichevsky, Kobe; Petroleum Refining with Chemical, Elsevier Publishing Company, N.Y., 1956.
28. Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition; John Wiley & Sons; U.S.A., 1991; Vol. 18; p. 604-644.
29. McMurry John; Química Orgánica; Grupo Editorial Iberoamericana; México, 1994; cap. 7; p. 221-225.
30. Stevens, Malcolm P.; Polymer Chemistry, an Introduction; Oxford University Press; New York, 1990.
31. The Merck Index, An Encyclopedia of chemical, drugs and biologicals, 12th Edition; Merck & Co. Inc.
32. Arthur W. Adamson, G. Martín Guzman (traductor), Química Física, Editorial Reverte S.A., Barcelona, 1979, pp. 1054-1062, 1183-1185.
33. Fernando Burriel Marti, Siro Arribas Jimeno, Felipe Lucena Conde, Química Analítica Cualitativa, 13 th edición, Madrid Paraninfo, 1989, pp. 326-327, 357-361.
34. Hobart H. Willard, I.Q. Antonio Eroles Gómez (traductor), Métodos Instrumentales de análisis, 5<sup>ta</sup> impresión, 1982, pp. 231-257.

#### IV Métodos de Caracterización y Análisis.

35. UOP Method 211-79; Análisis de soluciones cáusticas: Alcalinidad total y % de gastado
36. UOP Method 262-91; Determinación de fenoles, tiofenoles y ácidos cresílicos por espectrofotometría;



## APÉNDICE A

Toxicidad de los componentes de las Sosas Gastadas<sup>28</sup>.





| ESPECIE            | FÓRMULA                               | DESCRIPCIÓN   |
|--------------------|---------------------------------------|---|
| Acido Sulfhídrico  | H <sub>2</sub> S                      | Gas inflamable, muy venoso, con olor muy ofensivo. Es perceptible a concentraciones de 0.02-0.13 ppm; se incendia en presencia de flama y en el aire y (4.3-46 % Vol. de H <sub>2</sub> S); es más pesado que el aire y muy soluble en agua. Es altamente tóxico y asfixiante; muy irritante para ojos y sistema tracto-respiratorio; produce lacrimación, fotofobia, bronconeumonía, disturbios gastrointestinales, vértigo, taquicardia e inconsciencia. LC <sub>50</sub> (en rata, inhalación en 1 h) = 712 ppm. |
| Fenol              | φ-OH                                  | Se absorbe rápidamente por la piel, estómago y riñones. La ingestión, inhalación de vapores o absorción por la piel resulta en intoxicación sistémica; inicia con una fase de excitación y posteriormente ataca al Sistema Nervioso Central hasta llegar al estado de coma. La exposición prolongada daña el hígado y los riñones, produciendo orina oscura, diarrea, anorexia, disturbio mental, etc. Es muy cáustico y tóxico; LD <sub>50</sub> (en rata, oralmente) = 530 mg/kg.                                 |
| o-, m-, p-Cresoles | H <sub>3</sub> C-φ-OH                 | De los tres isómeros, el más abundante es el meta- y son muy venenosos; LD <sub>50</sub> (en rata, oralmente) = 1,350 mg/kg (meta-) y 1,800 mg/kg (para-). Exposiciones prolongadas afectan al Sistema Nervioso Central, produce confusión, depresión, cansancio y fallo respiratorio; también puede producir dispnea, pulso débil, respiración agitada, daño al hígado y riñones, quemaduras en ojos y piel, dermatitis, etc.  |
| Xilenoles          | (H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> -φ-OH | Sus efectos son prácticamente los mismos que producen los cresoles mencionados previamente.   |
| Tiofenol           | φ-SH                                  | El olor de este compuesto es muy repulsivo, penetrante y parecido al ácido gárico, especialmente cuando está impuro. Es insoluble en agua, se oxida con aire, principalmente en solución alcohólica amoniacal y forma disulfuros de difenilo. El hidrógeno del grupo -SH es fácilmente reemplazable por metales.  |



| ESPECIE                       | FÓRMULA                                  | DESCRIPCIÓN   |
|-------------------------------|--|---|
| Metil tiofenoles              | $(H_3C)_x-\phi-SH$                       | Todos los isómeros ebulen a una temperatura aproximada de 195° C. Son muy volátiles, insolubles en agua y su toxicidad ha sido poco estudiada, pero es muy similar a la del Tiofenol.   |
| Sulfuros de sodio y de fenilo | $Na_2S, \phi-S-\phi,$<br>$\phi-S-S-\phi$ | Las propiedades de los sulfuros de sodio son parecidas a las del $H_2S$ , pero son menos volátiles, más estables y se absorben con menor rapidez que aquél. El disulfuro de difenilo es un compuesto pesado y estable, pero es muy irritante de garganta y ojos. Todos los disulfuros provocan jaquecas, náuseas, fatiga, entumecimiento de miembros y daños al hígado. |

Notas:  $\phi$  representa un anillo aromático; x puede tomar valores de 1 y 2.



## **APÉNDICE B**

**Precauciones en el uso de la Resina Fenólica Comercial.**



1. Este producto contiene resina del tipo alquidámica que por sus características seca por oxidación y/o aire.
2. Precaución producto inflamable, manténgalo apartado de altas temperaturas, chispas y flamas.
3. Contiene disolventes, sustancias tóxicas, cuya exposición por cualquier vía o inhalación prolongada o reiterada origina graves daños a la salud.
4. Prohibida su venta a menores de edad.
5. No se deje al alcance de los menores de edad.
6. No se ingiera, en caso de ingestión, no se provoque el vómito y solicite atención médica de inmediato. Evite el contacto con la piel y ojos.
7. Use este producto con ventilación adecuada.
8. Cierre el envase después de cada uso.



## **APÉNDICE C**

### **Toxicidad del Cloroformo**

**CLOROFORMO****FÓRMULA:**  $\text{CHCl}_3$ **PESO MOLECULAR:** 119.39 g/mol.**COMPOSICIÓN:** C: 10.05 %; H: 0.84 % y Cl: 89.10 %.**GENERALIDADES:**

El cloroformo es un líquido incoloro con olor dulce característico, muy volátil. Generalmente contiene pequeños porcentajes (1-5 %) de etanol como estabilizador. Es ligeramente soluble en agua y con densidad mayor que ésta. Es no inflamable, pero productos de su oxidación, como el fosgeno, son muy peligrosos. Es peligroso por inhalación e ingestión.

Se obtiene por medio de una cloración cuidadosamente controlada de metano, por tratamiento de acetona con polvos blanqueadores ( $\text{CaOCl}_2$ ) y ácido sulfúrico. Fue descubierto en 1847 y se utilizó como anestésico por inhalación, como insecticida y en la industria farmacéutica, sin embargo, su toxicidad ha provocado que sea reemplazado por otras sustancias. Actualmente, es utilizado como intermediario en síntesis orgánica, especialmente en la obtención de fluorocarbono 22, el cual es utilizado como refrigerante, propelente y en la fabricación de tetrafluoroetileno y su polímero (PTFE).

**PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINAMICAS:**Punto de fusión:  $-63.5\text{ }^\circ\text{C}$ Punto de ebullición:  $61.26\text{ }^\circ\text{C}$  (760 mm de Hg)Densidad: 1.498 g/ml (a  $15\text{ }^\circ\text{C}$ ); 1.484 (a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ )Índice de refracción ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ): 1.4476Viscosidad (cP): 0.855 (a  $-13\text{ }^\circ\text{C}$ ), 0.70 (a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ), 0.563 (a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) y 0.51 (a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ).Capacidad calorífica (kJ/kg K): 0.979 (a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ )Temperatura crítica:  $263.4\text{ }^\circ\text{C}$ .

Presión crítica: 53.79 atm.

Solubilidad: miscible con etanol, benceno, éter dietílico, éter de petróleo, tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono y acetona.

Solubilidad en agua (g/kg de agua): 10.62 (a  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ), 8.22 (a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) y 7.76 (a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ).Solubilidad de agua en cloroformo (g/kg de cloroformo): 0.806 (a  $22\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**PROPIEDADES QUÍMICAS:**

Los productos de descomposición del cloroformo son: fosgeno, cloruro de hidrógeno, cloro y óxidos de carbono y cloro. Todos ellos corrosivos y muy tóxicos.

El cloroformo reacciona violentamente con:

-Acetona en medios muy básicos.

-Fluor, tetróxido de dinitrógeno, metales como aluminio, magnesio, sodio, litio y potasio, sodio en metanol, metóxido de sodio, nitrometano, isopropilfosfina y derivados alquilados de aluminio.

Es oxidado por reactivos como ácido crómico, formando fosgeno y cloro. Se descompone a temperatura ambiente por acción de la luz del sol en ausencia de aire y en la oscuridad en presencia de este último, siendo uno de los productos de ésta descomposición el fosgeno, el cual es muy tóxico.

**NIVELES DE TOXICIDAD:**

Carcinógeno humano potencial.

RQ: 10

TPQ: 10000

IDLH: 1000 ppm

LD<sub>50</sub> (en ratas): 1 g/Kg.

LDLo (oral en humanos): 140 mg/Kg

LCLo (inhalado en humanos): 25000 ppm/5 min

LC<sub>50</sub> (inhalado en ratas): 47.7 mg/m<sup>3</sup>/4 h

Niveles de irritación a piel de conejos: 10 mg/24 h, suave; 500 mg/ 24 h, suave.

Niveles de irritación a ojos de conejos: 148 mg; 20 mg/24 h, moderada.

**MANEJO:****Equipo de protección personal:**

El uso de este producto debe hacerse en un área bien ventilada, evitando respirar los vapores y el contacto con la piel. Por ello deben utilizarse bata, lentes de seguridad y guantes durante su manejo.

No deben usarse lentes de contacto al trabajar con este producto.

Para trasvasar pequeñas cantidades debe usarse propipeta, NUNCA ASPIRAR CON LA BOCA.

**RIESGOS:****Riesgos de fuego y explosión:**

A pesar de ser un producto no inflamable, los contenedores donde se encuentra almacenado el cloroformo explotan con calor. Además, al calentarse, libera fosgeno, cloruro de hidrógeno, cloro y óxidos de carbono y cloro, los cuales son corrosivos y muy tóxicos. En general, tener precaución con los reactivos mencionados en las Propiedades Químicas.

**Riesgos a la salud:**

Está clasificado como moderadamente tóxico, sin embargo está considerado como posible carcinogénico humano. Una probable dosis letal para humanos es de 0.5 a 5 g /Kg. Sin embargo, se sospecha que es carcinógeno para humanos. Puede causar una muerte rápida, atribuida a paro cardíaco y una muerte lenta por daño al hígado y riñón. Debe evitarse que personas alcohólicas, con problemas graves nutricionales, de hígado, riñón y sistema nervioso central, utilicen este producto.

Inhalación: Los signos de intoxicación aguda con vapores de cloroformo, en general, son: depresión respiratoria, neumonitis química, edema pulmonar, acidosis metabólica, depresión del sistema nervioso central, dolor de cabeza, fatiga, adormecimiento y pérdida del equilibrio. Se ha informado también de arritmias y paros cardíacos.

Por este medio se tienen riesgos particularmente para hígado y riñones, ya que el cloroformo tiende a alojarse en los tejidos de estos órganos, uniéndose covalentemente a macromoléculas celulares. La ingestión de alcohol, potencializa la toxicidad de los vapores de cloroformo.

Su poder como anestésico se presenta a concentraciones entre 10000 y 15000 ppm, mientras que entre 15000 y 18000 puede ser fatal por paro respiratorio.

Contacto con ojos: Ocasiona conjuntivitis, e incluso quemaduras dolorosas, ya sea en forma de vapor o líquido.

Contacto con la piel: No hay una absorción significativa a través de la piel.

Ingestión: Provoca náusea, vómito, salivación, anorexia, irritación gastrointestinal y daño a hígado y riñones.

Carcinogenicidad: Se ha encontrado que es un carcinogénico en ratas y ratones y se sospecha que es un carcinógeno humano a largo plazo y debe ser reemplazado por otros disolventes cuando sea posible.

Mutagenicidad: Se tienen resultados negativos en algunos estudios realizados con *Salmonella typhimurium*.





**Riesgos reproductivos:** Es teratogénico para ratas y ratones y altamente tóxico al feto por inhalación en experimentos con estos mismos animales. También ha estado implicado en desordenes similares en humanos, por lo que se recomienda que las mujeres embarazadas no tengan contacto con este producto.

## **ACCIONES DE EMERGENCIA:**

### **Primeros auxilios:**

Una exposición aguda al cloroformo requiere descontaminación y soporte de vida básico para la víctima. El personal de emergencia debe usar ropa de protección adecuada, dependiendo del grado de contaminación. Toda la ropa y equipo contaminado debe almacenarse en recipientes especiales, para darles el tratamiento de descontaminación adecuado, mas tarde.

De manera general, la víctima debe moverse a una zona ventilada. Evaluar signos vitales como: pulso y velocidad de respiración. Si no hay pulso, proporcionar rehabilitación cardiopulmonar. Si no respira, proporcionar respiración artificial. Si la respiración se dificulta, proporcionar oxígeno. No existe un antídoto específico y se sabe que no debe darse adrenalina a las personas que sufren envenenamiento por cloroformo.

**Ojos y Piel:** Quitar la ropa contaminada, y lavar según sea el caso, ojos y/o piel con agua corriente en gran cantidad. Los ojos pueden lavarse también con disolución salina neutra asegurándose de abrir bien los párpados.

**Ingestión:** Mantener a la víctima en reposo y caliente. No inducir el vómito. Puede suministrarse carbón activado, si la víctima está consciente. Usar de 15 a 30 g, para niños, o de 50 a 100 g, para adultos con 1/2 a 1 taza de agua. Provocar excreción con un cartártico salino o sorbitol para víctimas concientes, los niños requieren de 15 a 30 g y los adultos de 50 a 100 g.

**EN TODOS LOS CASOS DE EXPOSICIÓN, EL PACIENTE DEBE SER TRANSPORTADO AL HOSPITAL TAN PRONTO COMO SEA POSIBLE.**

### **Control de fuego:**

Use equipo de respiración autónoma y ropa de protección adecuada, dependiendo de la magnitud del incendio. Recordar que a pesar de que el compuesto es no inflamable, los productos de descomposición por calentamiento (entre ellos fosgeno) son muy peligrosos.

Mover los recipientes fuera del área de fuego cuando sea posible. Atacar el fuego desde una distancia segura. El agua utilizada para controlar el fuego no debe tirarse



al drenaje por lo que, si es necesario, debe construirse un dique para contenerla y tratarla posteriormente.

Para incendios pequeños, pueden utilizarse extinguidores de polvo químico seco, dióxido de carbono, agua, neblina o espuma.

#### **Fugas y derrames:**

Utilizar bata, lentes de seguridad y guantes o el equipo de seguridad que sea necesario, dependiendo de la magnitud del siniestro.

Mantenga el material alejado de fuentes de agua y drenajes. Construir diques para almacenar el líquido, en caso necesario. Para ello puede utilizarse tierra, sacos de arena o espuma de poliuretano. El líquido derramado puede absorberse con cemento y para inmovilizar el derrame, se utilizan agentes gelantes universales. Para almacenar el agua de desecho, utilizar recipientes especializados o excavar un foso y absorber con sacos de arena o succionadores. Para el agua contaminada puede utilizarse carbón activado, en regiones de 10 ppm o más, aplicarlo en una proporción 10:1 carbón activado/derrame.

#### **Desechos:**

En pequeñas cantidades puede dejarse evaporar en una campana extractora. En caso de grandes cantidades, debe mezclarse con combustible, como queroseno, e incinerarse en equipo especializado para evitar la generación de fosgeno.

#### **ALMACENAMIENTO:**

Los recipientes que contienen este producto deben ser almacenados en lugares alejados de la luz directa del sol, ya que se descompone lentamente a productos como el fosgeno.



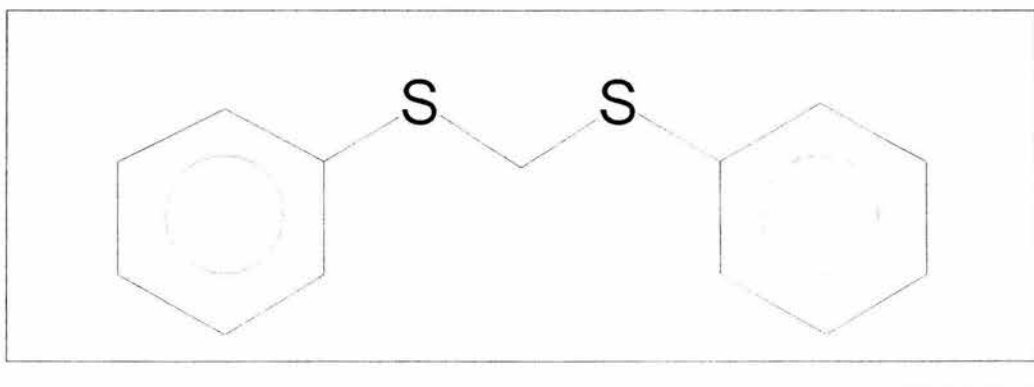
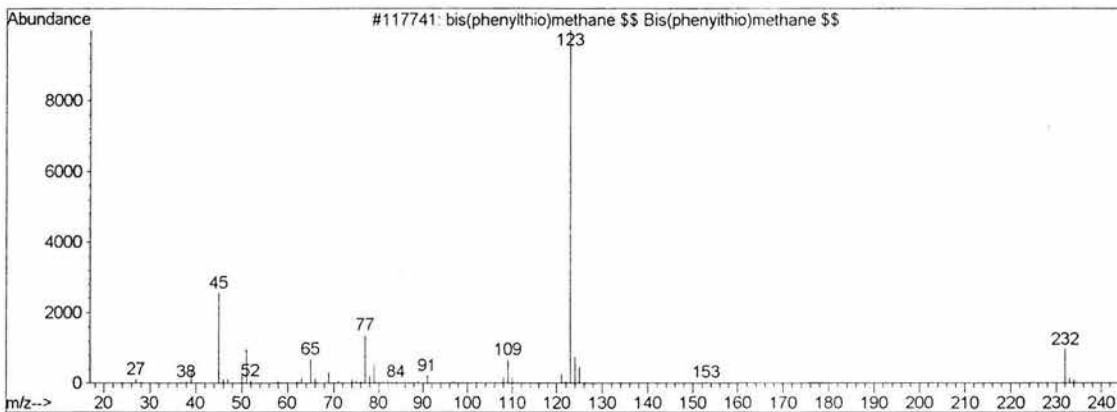
## **APÉNDICE D**

**Cromatogramas de los compuestos orgánicos presentes en las Sosas  
Gastadas.**

-----  
bis(phenylthio)methane \$\$ Bis(phenyithio)methane \$\$ Formalde  
hyde diphenyl mercaptal \$\$ Bis(thiophenoxy)methane \$\$ Benzen  
e, 1,1'-[methylenebis(thio)]bis- \$\$ Methane, bis(phenylthio)  
- \$\$ Formaldehyde bis(phenylthio) acetal \$\$ Formaldehyde dip  
henyl dithioacetal

Entry Number 117741 from C:\DATABASE\WILEY275.L  
CAS 003561-67-9  
Melting Point -300  
Boiling Point -300  
Retention Index 0  
Mol Formula C13H12S2  
Mol Weight 232.038  
Company ID 287404

Miscellaneous Information  
QI=900, Source=NS-0-0-0

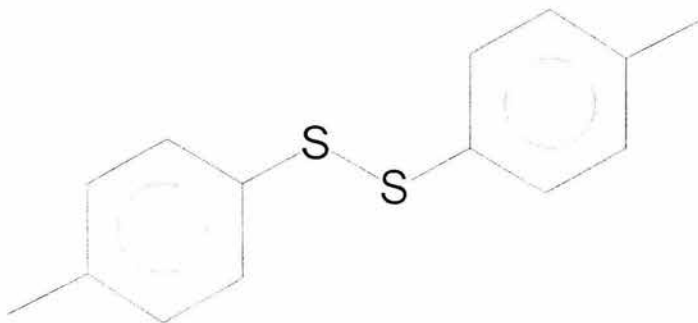
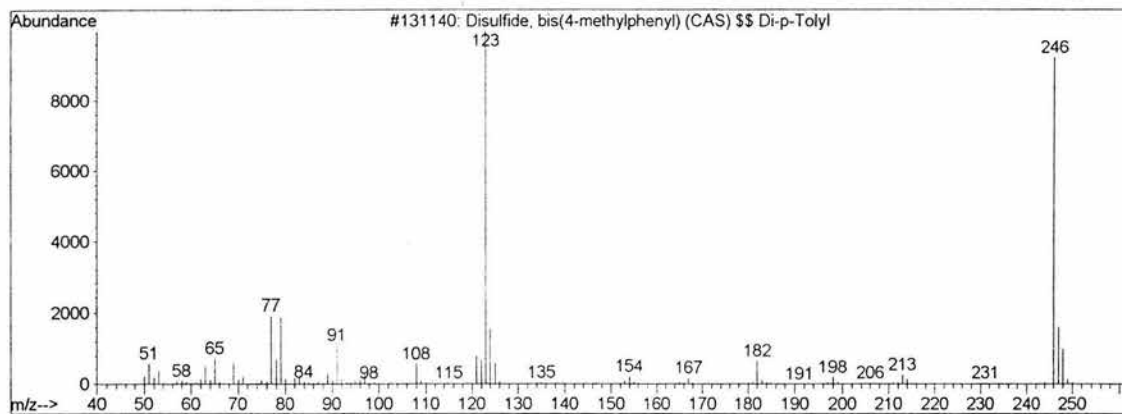


-----  
Disulfide, bis(4-methylphenyl) (CAS) \$\$ Di-p-Tolyl disulfide  
\$\$ Biodylon \$\$ Kresulfin \$\$ p-Tolyl disulfide \$\$ Di-4-tolyl  
disulfide \$\$ Bis(4-tolyl) disulfide \$\$ Bis(p-tolyl) disulfide  
de \$\$ 4-Methylphenyl disulfide \$\$ Bis(4-methylphenyl) disulfide  
de \$\$ bis(4-methylphenyl)disulfid \$\$ Di(4-methylphenyl)di

Entry Number 131140 from C:\DATABASE\WILEY275.L  
CAS 000103-19-5  
Melting Point -300  
Boiling Point -300  
Retention Index 0  
Mol Formula C14H14S2  
Mol Weight 246.054  
Company ID 101132

Miscellaneous Information

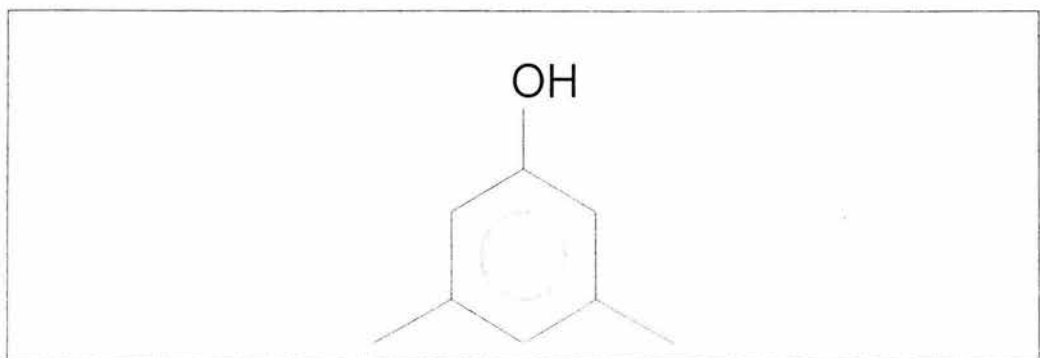
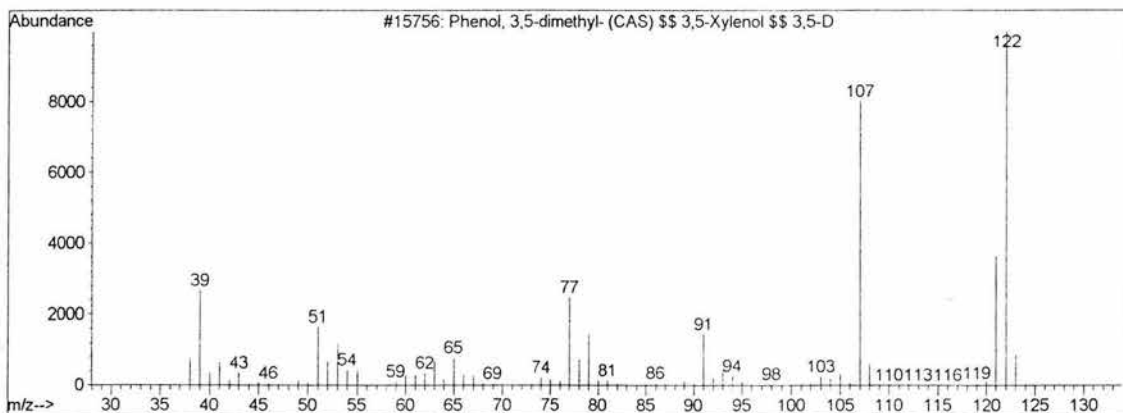
QI=829, Source=WS-1986-347-0, WLN=1R DSSR D



Phenol, 3,5-dimethyl- (CAS) \$\$ 3,5-Xylenol \$\$ 3,5-Dimethylphenol \$\$ 1,3,5-Xylenol \$\$ 1-Hydroxy-3,5-dimethylbenzene \$\$ 1,3-Dimethyl-5-hydroxybenzene \$\$ 1,5-Dimethyl-3-hydroxybenzene \$\$ 3,5-Xylen-1-ol \$\$ 3,5-Dmp

Entry Number 15756 from C:\DATABASE\WILEY275.L  
CAS 000108-68-9  
Melting Point -300  
Boiling Point -300  
Retention Index 0  
Mol Formula C8H10O  
Mol Weight 122.073  
Company ID 321786

Miscellaneous Information  
QI=900, Source=NS-0-0-0

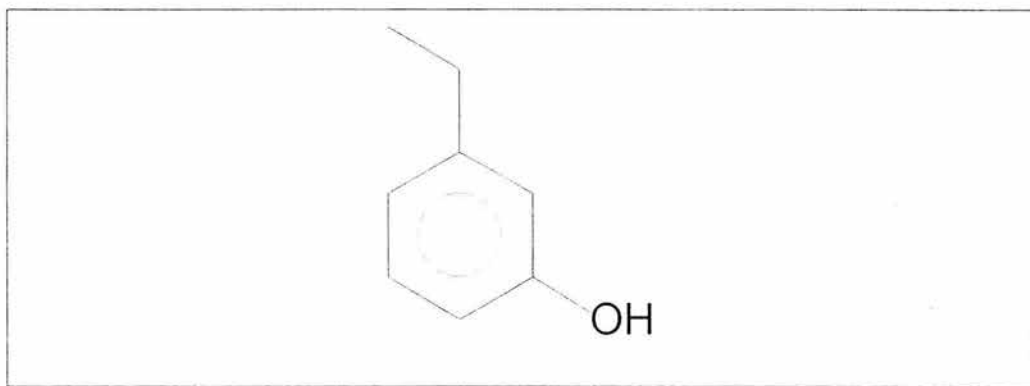
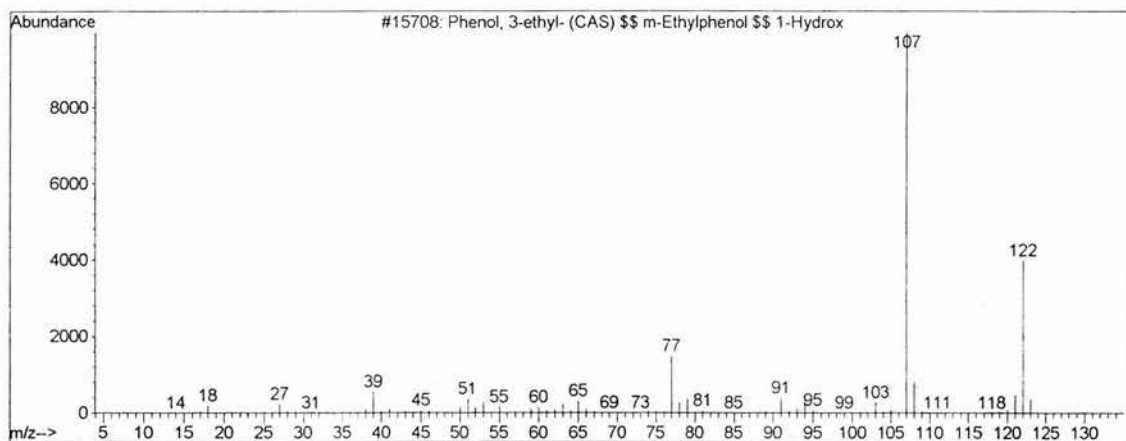


Phenol, 3-ethyl- (CAS) \$\$ m-Ethylphenol \$\$ 1-Hydroxy-3-ethyl  
benzene \$\$ 3-Ethylphenol \$\$ Phenol, m-ethyl- \$\$ 1-Ethyl-3-hy  
droxybenzene

Entry Number 15708 from C:\DATABASE\WILEY275.L  
CAS 000620-17-7  
Melting Point -300  
Boiling Point -300  
Retention Index 0  
Mol Formula C8H10O  
Mol Weight 122.073  
Company ID 4232

Miscellaneous Information

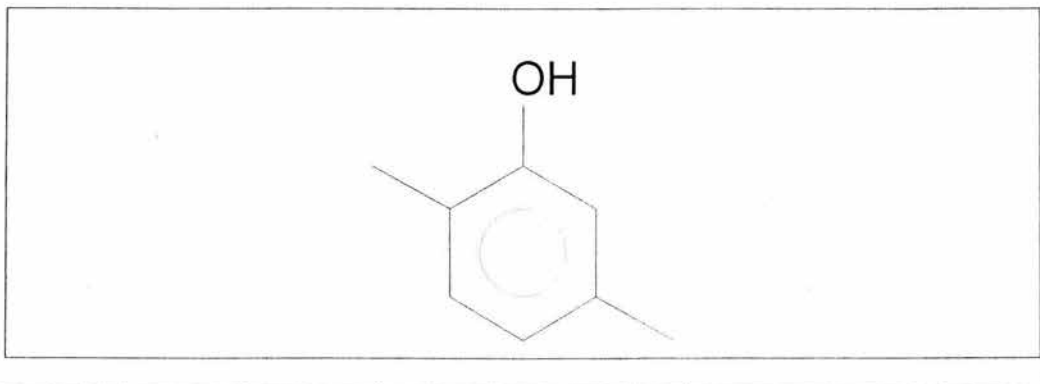
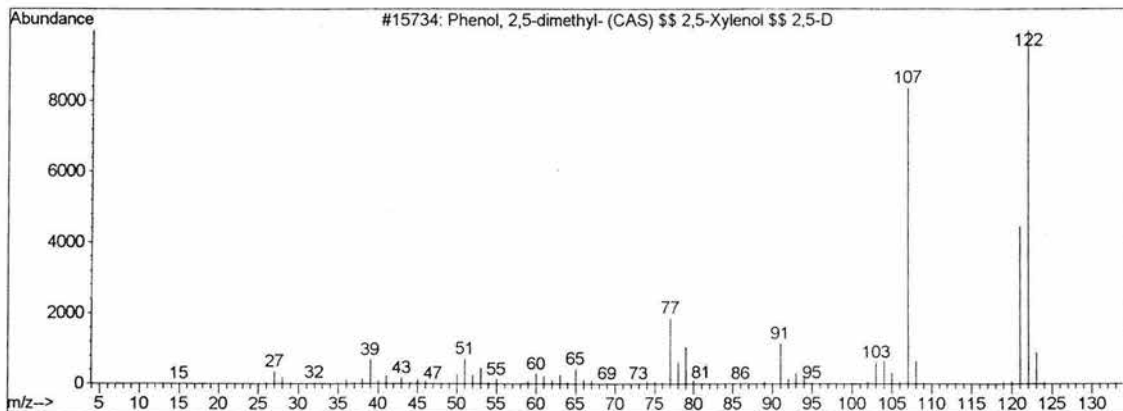
QI=991, Source=AA-0-505-4, WLN=QR C2



Phenol, 2,5-dimethyl- (CAS) \$\$ 2,5-Xylenol \$\$ 2,5-Dimethylphenol \$\$ p-Xylenol \$\$ 3,6-Xylenol \$\$ 1,2,5-Xylenol \$\$ 3,6-Dimethylphenol \$\$ 1-Hydroxy-2,5-dimethylbenzene \$\$ 2,5-Dimethyl-phenol \$\$ 6-Methyl-m-cresol \$\$ 1,4-Dimethyl-2-hydroxybenzene \$\$ 2,5'-Xylenol \$\$ 2,5-Dmp \$\$ UN 2261

Entry Number 15734 from C:\DATABASE\WILEY275.L  
CAS 000095-87-4  
Melting Point -300  
Boiling Point -300  
Retention Index 0  
Mol Formula C8H10O  
Mol Weight 122.073  
Company ID 321783

Miscellaneous Information  
QI=900, Source=NS-0-0-0

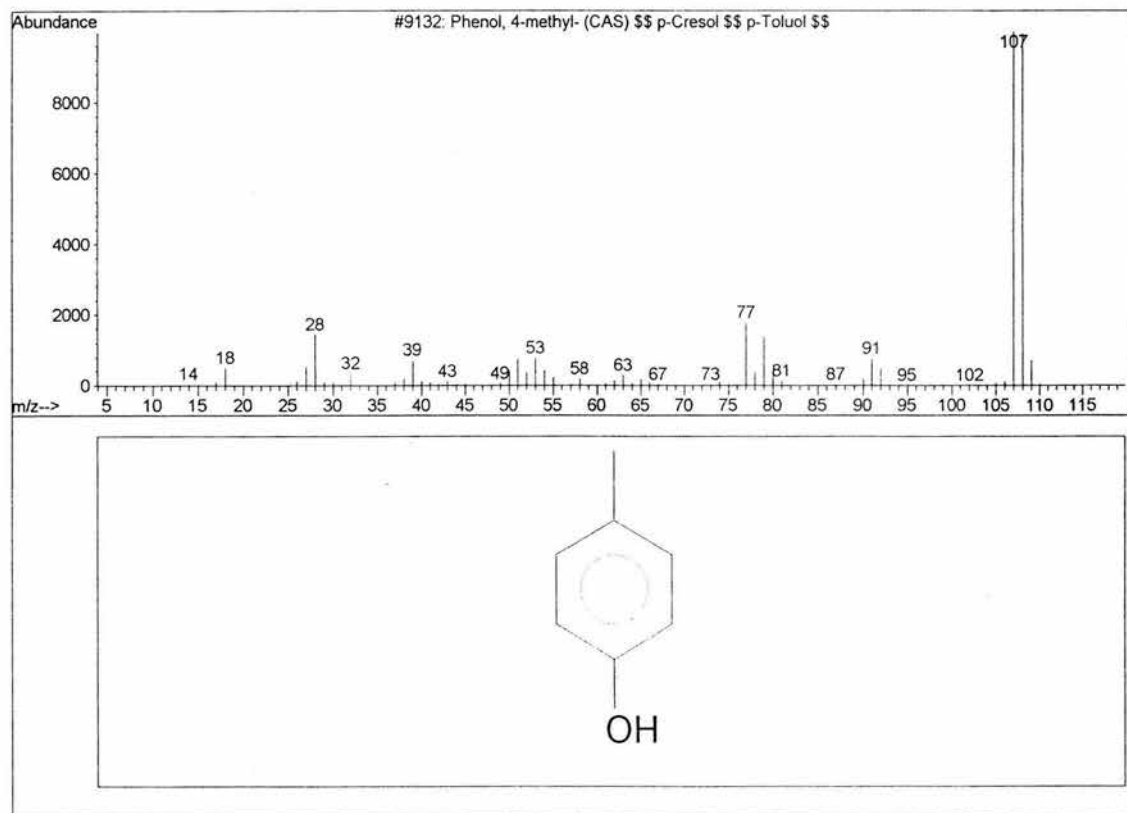




-----  
Phenol, 4-methyl- (CAS) \$\$ p-Cresol \$\$ p-Toluol \$\$ 4-Cresol  
\$\$ p-Kresol \$\$ p-Oxytoluene \$\$ p-Methylphenol \$\$ p-Cresylic  
acid \$\$ p-Tolyl alcohol \$\$ 4-Hydroxytoluene \$\$ p-Hydroxytolu  
ene \$\$ 4-Methylphenol \$\$ p-Methylhydroxybenzene \$\$ 1-Hydroxy  
-4-methylbenzene \$\$ 1-HYDROXY-4-METHYLBENZENE (4-METHYLPHEN

Entry Number 9132 from C:\DATABASE\WILEY275.L  
CAS 000106-44-5  
Melting Point -300  
Boiling Point -300  
Retention Index 0  
Mol Formula C7H8O  
Mol Weight 108.058  
Company ID 320880

Miscellaneous Information  
QI=900, Source=NS-0-0-0

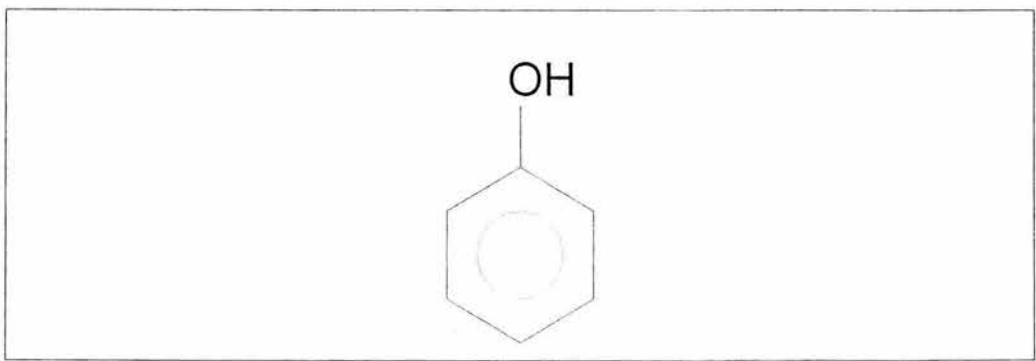
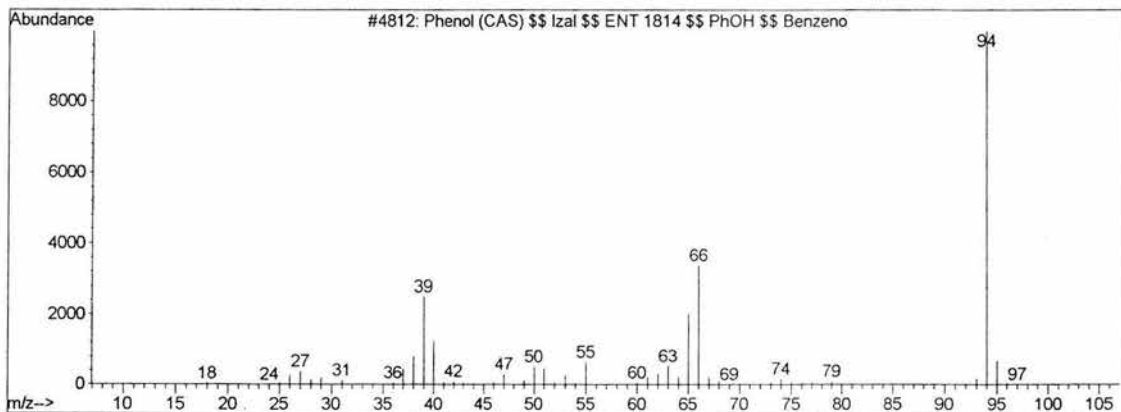


-----  
Phenol (CAS) \$\$ Izal \$\$ ENT 1814 \$\$ PhOH \$\$ Benzenol \$\$ Oxybenzene \$\$ Monophenol \$\$ Phenic acid \$\$ Carboic acid \$\$ Phenylic acid \$\$ Hydroxybenzene \$\$ Phenyl hydrate \$\$ Phenyl alcohol \$\$ Phenylic alcohol \$\$ Phenyl hydroxide \$\$ Monohydroxybenzene \$\$ Baker's P and S Liquid and Ointment \$\$ Benzene, h

Entry Number            4812            from    C:\DATABASE\WILEY275.L  
CAS                      000108-95-2  
Melting Point           -300  
Boiling Point           -300  
Retention Index         0  
Mol Formula             C6H6O  
Mol Weight              94.042  
Company ID              68449

Miscellaneous Information

QI=994, Source=PG-1982-1494-0, WLN=QR

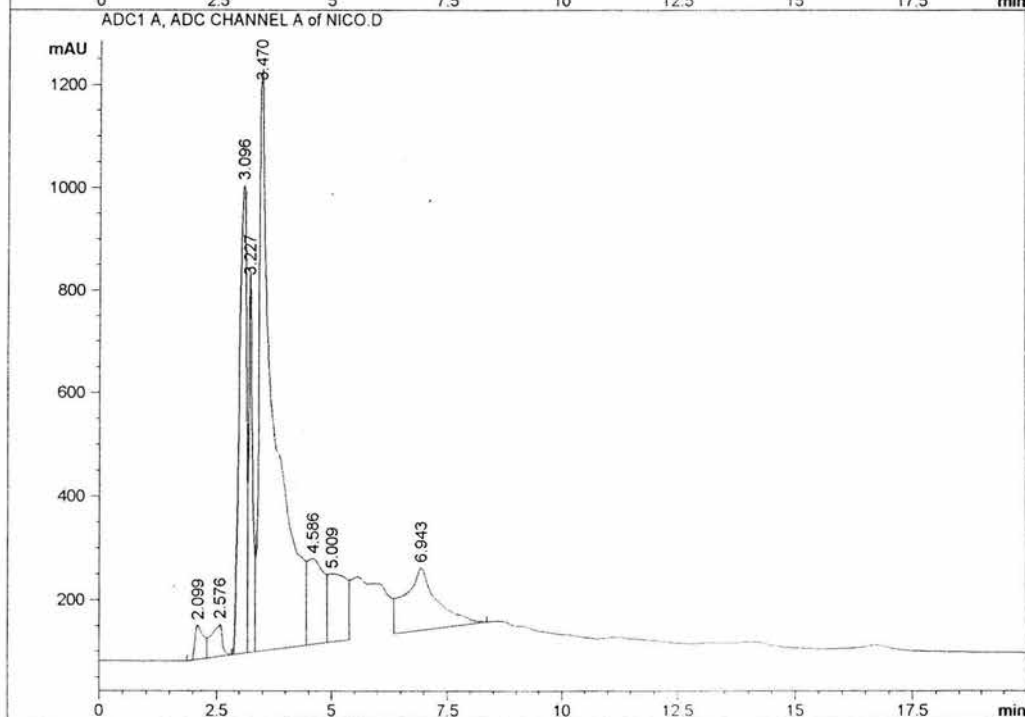
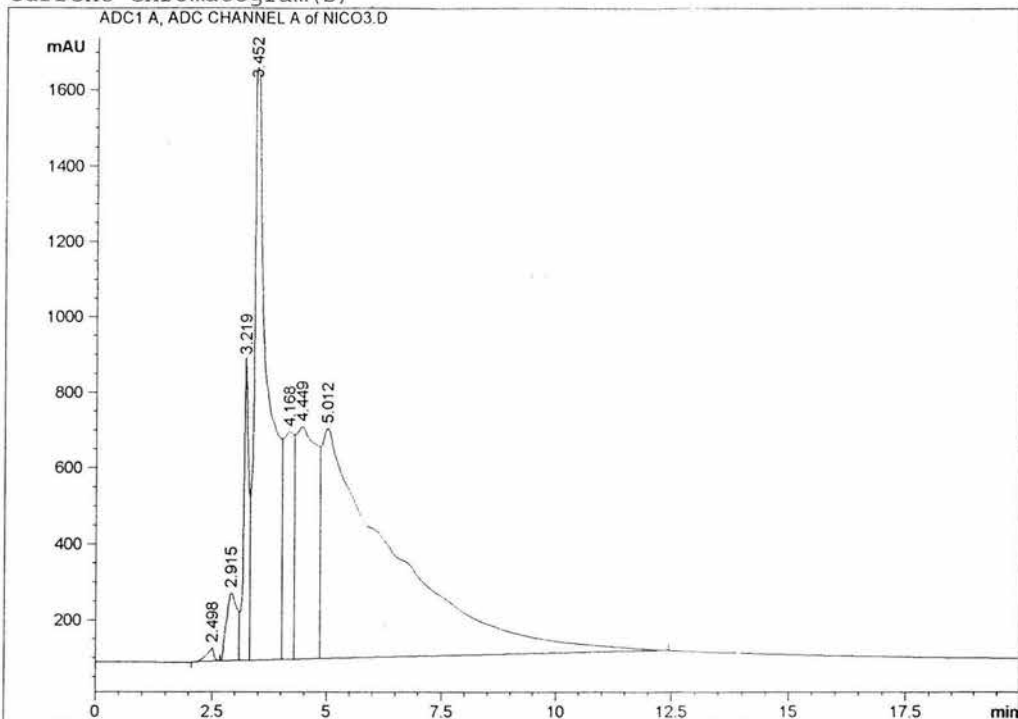




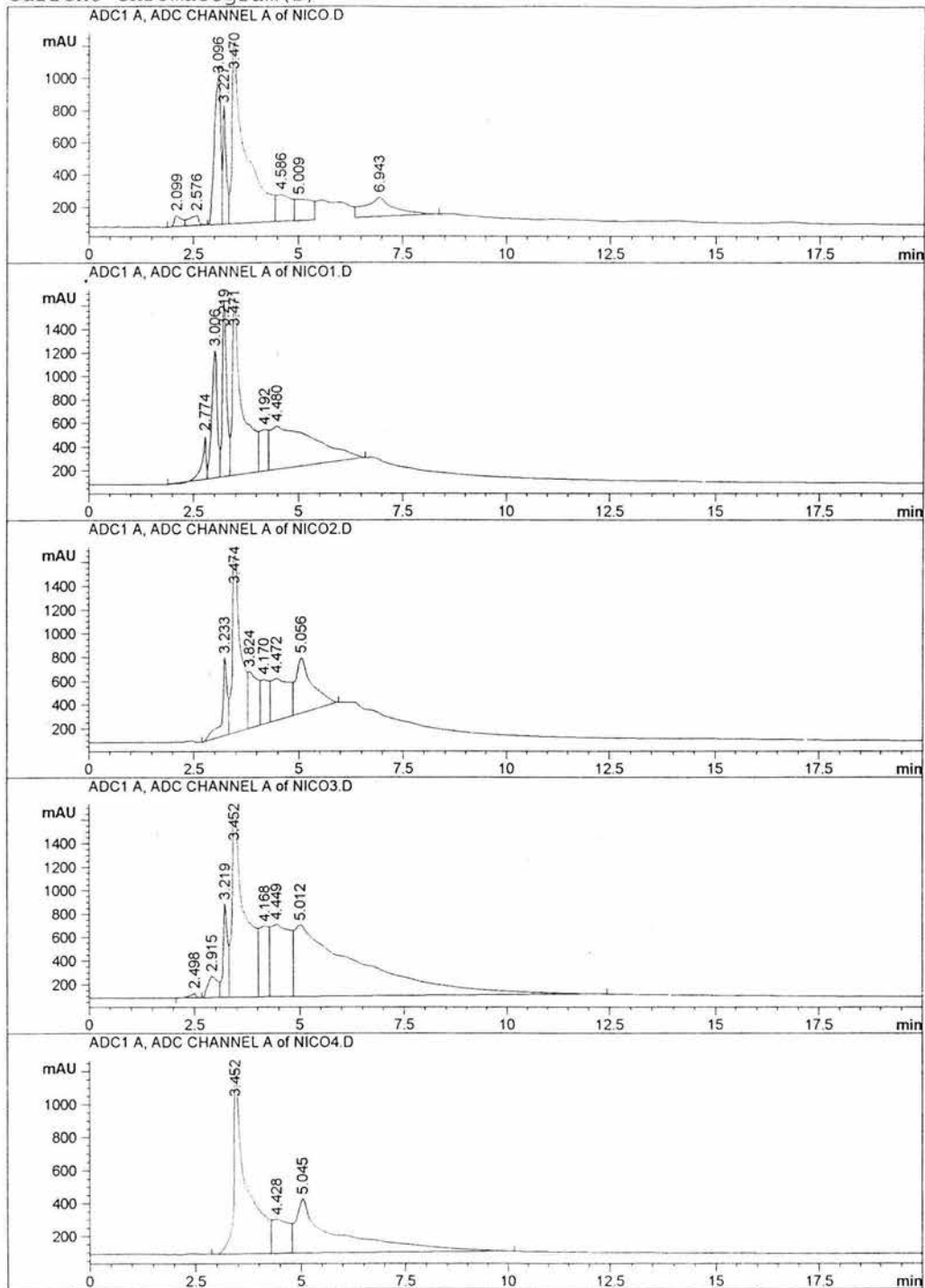
## **APÉNDICE E**

**Cromatogramas obtenidos por Cromatografía de Líquidos (HPLC) de las Resinas Fenólicas producidas a Nivel Laboratorio.**

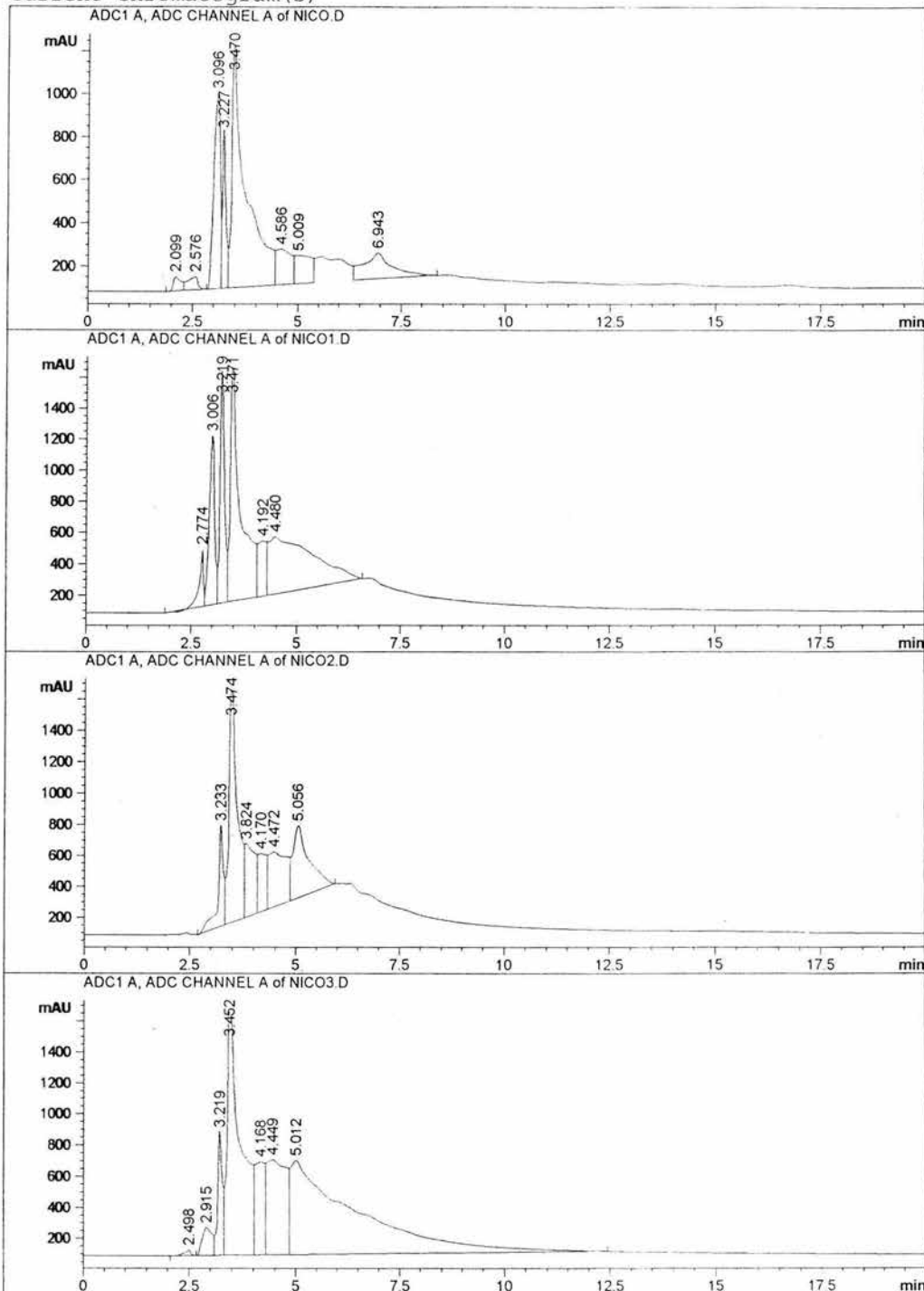
Current Chromatogram(s)



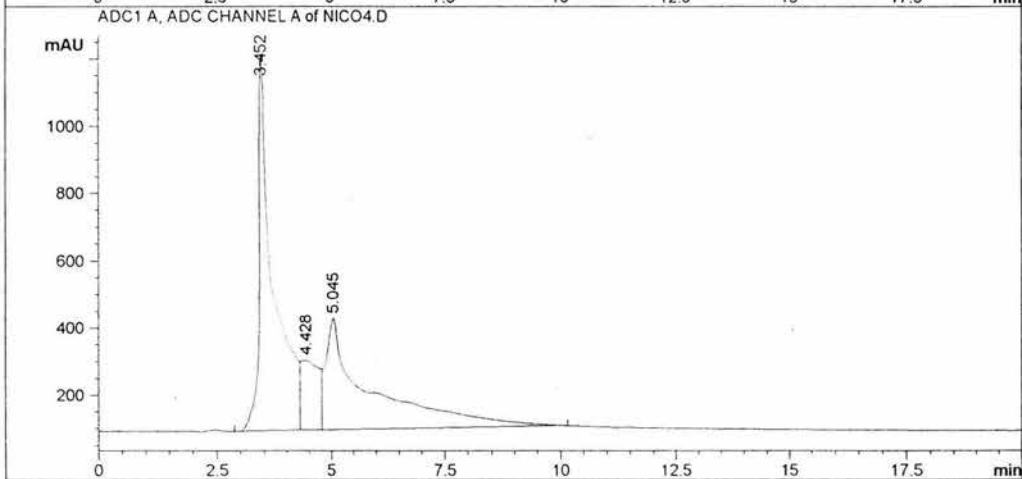
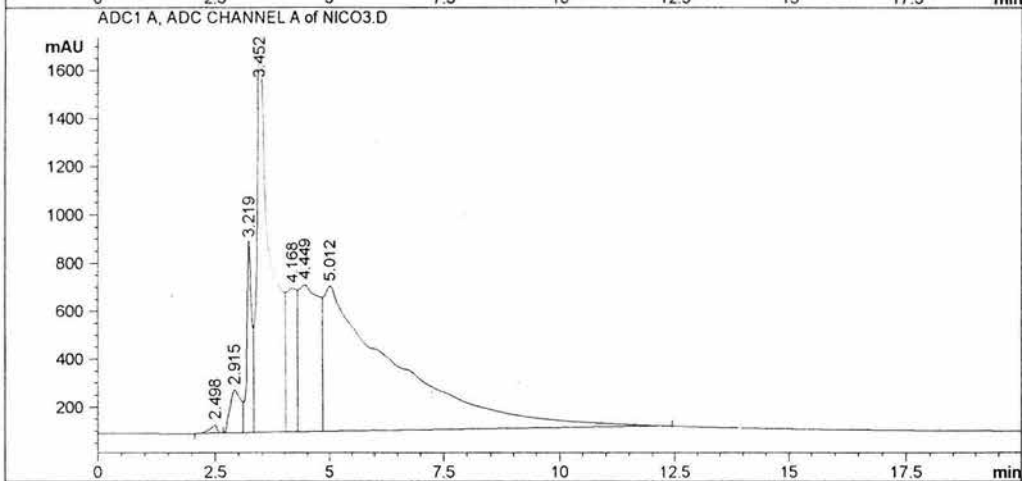
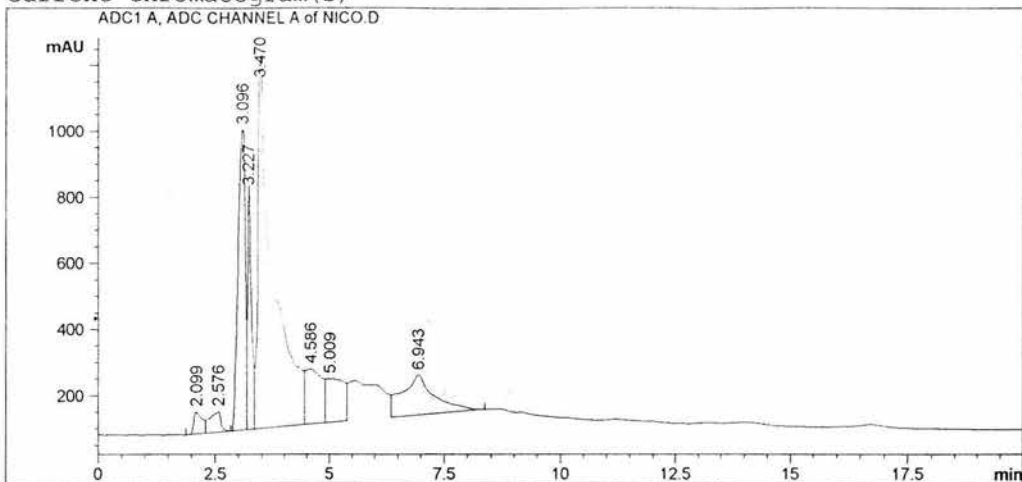
Current Chromatogram(s)



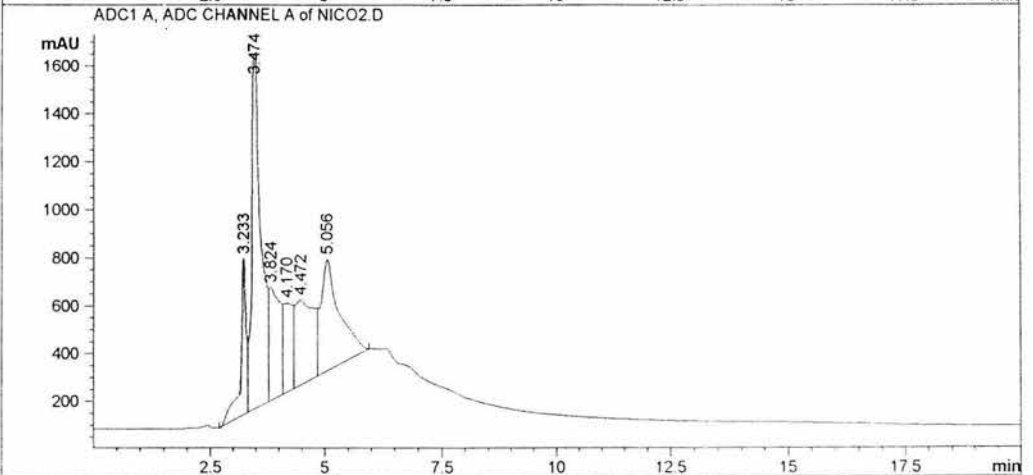
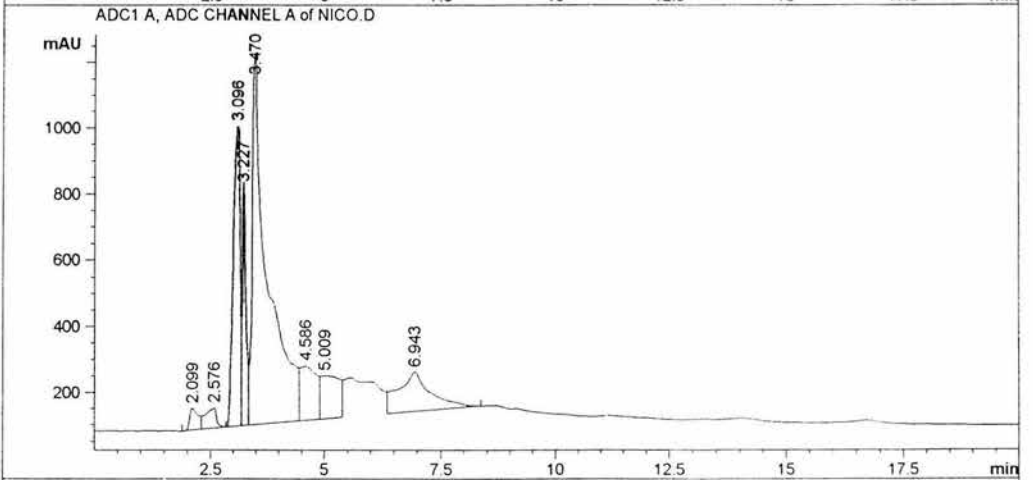
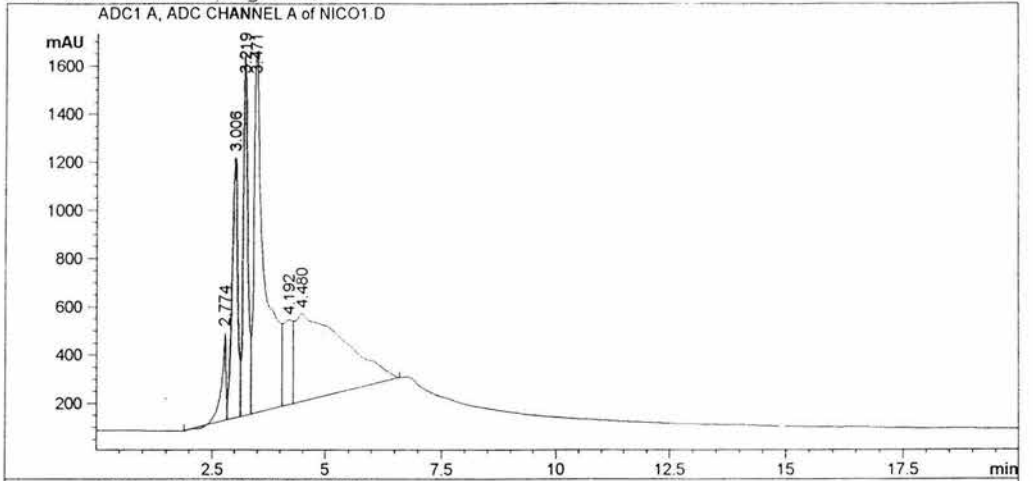
Current Chromatogram(s)



Current Chromatogram(s)

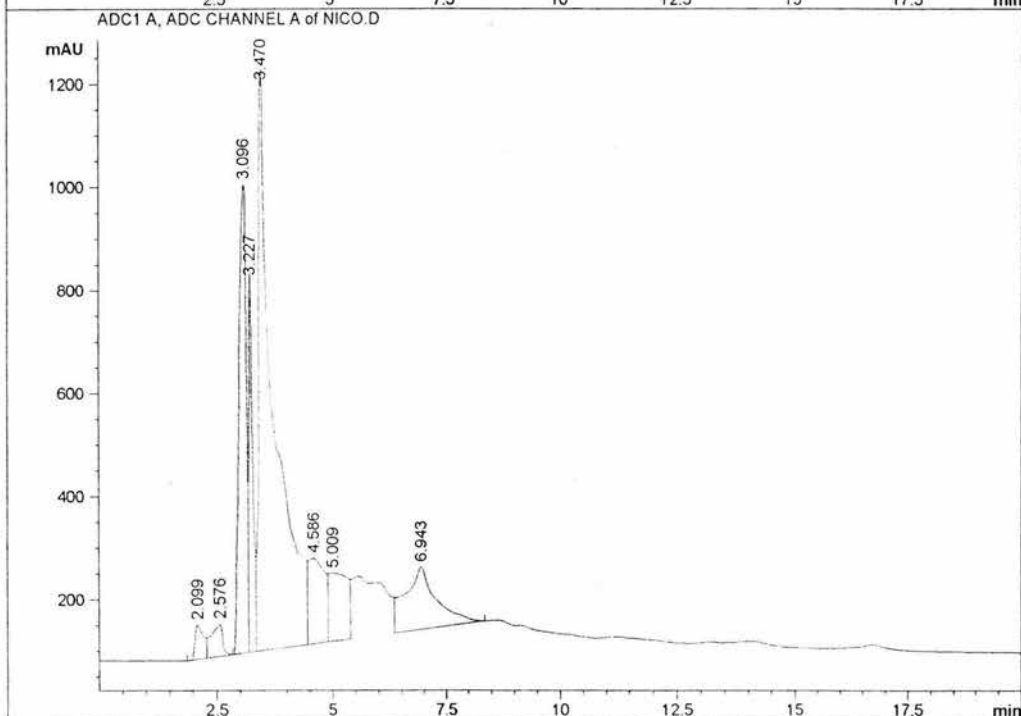
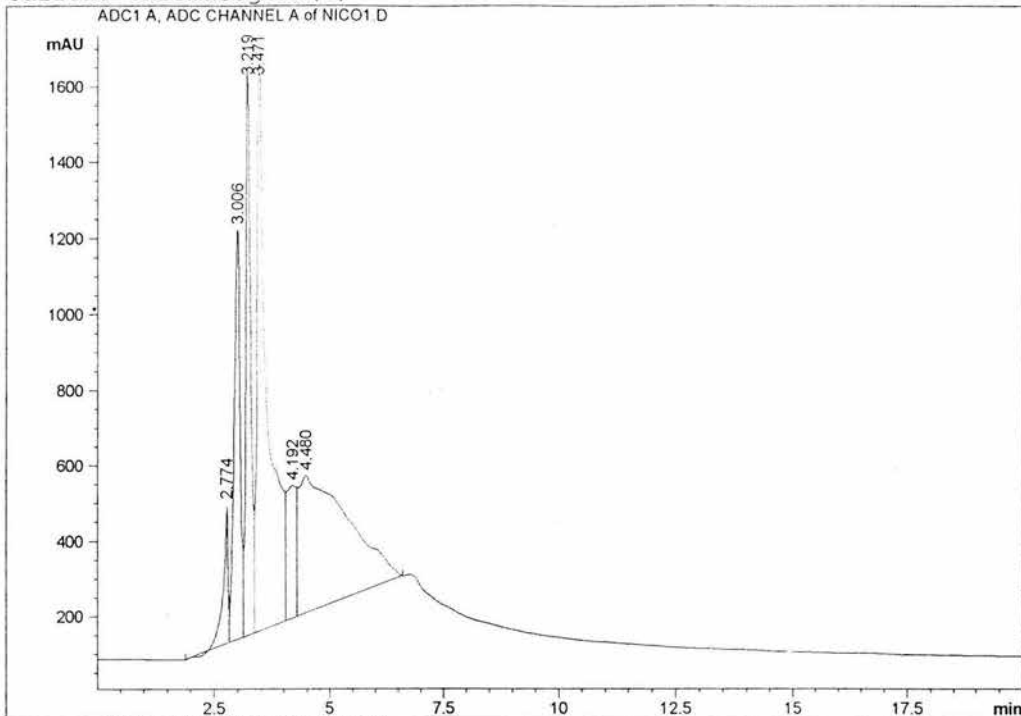


Current Chromatogram(s)

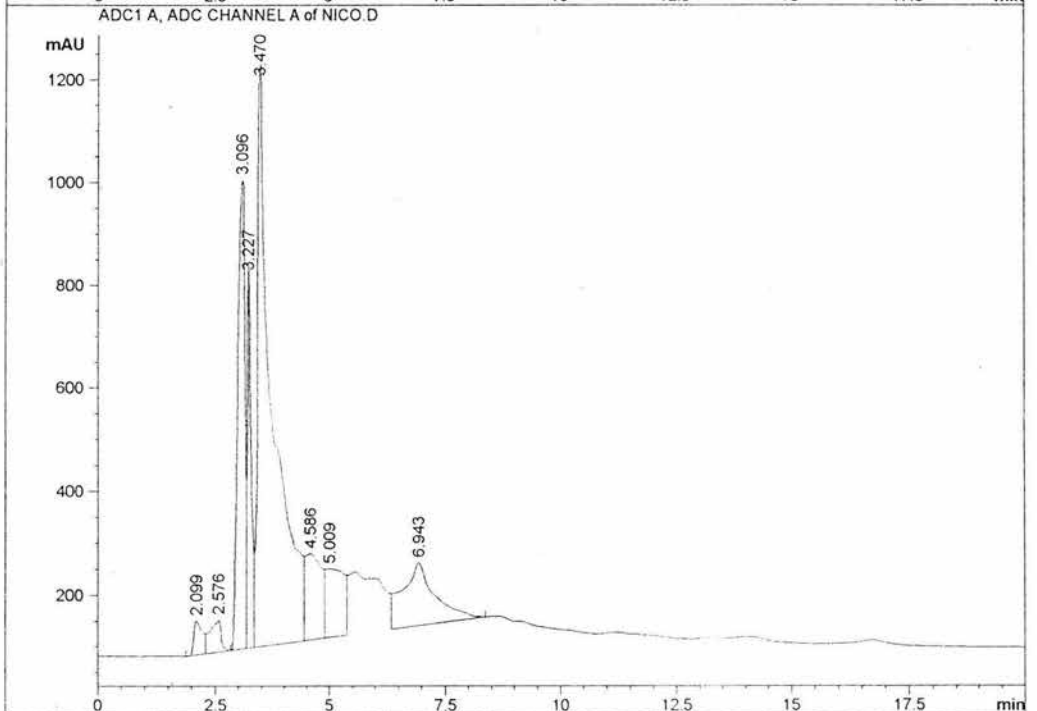
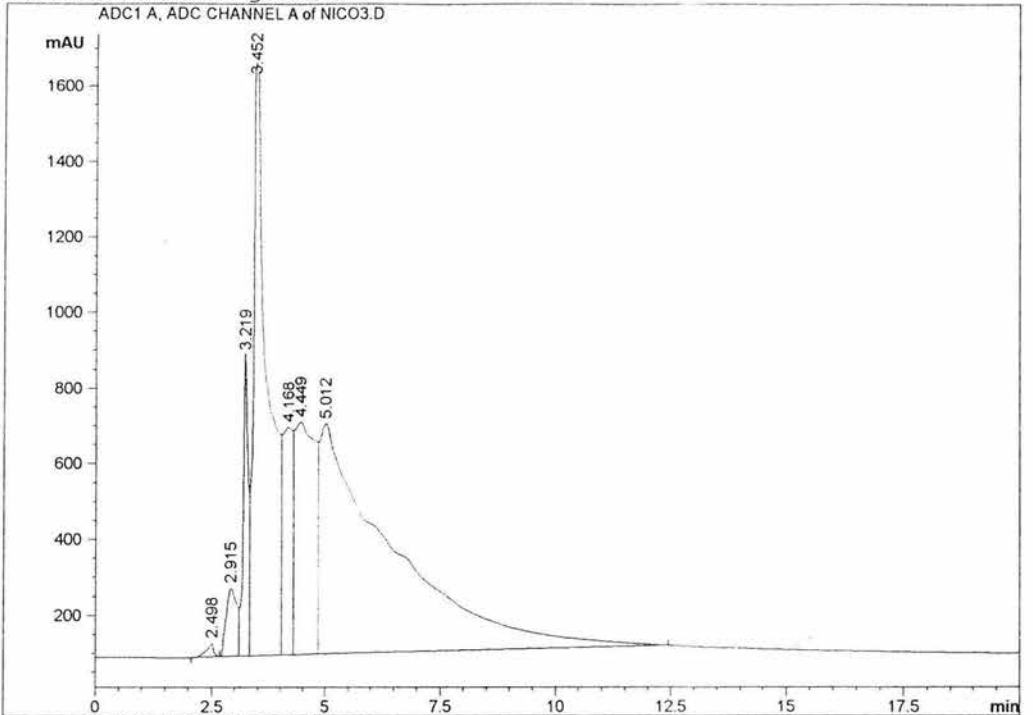




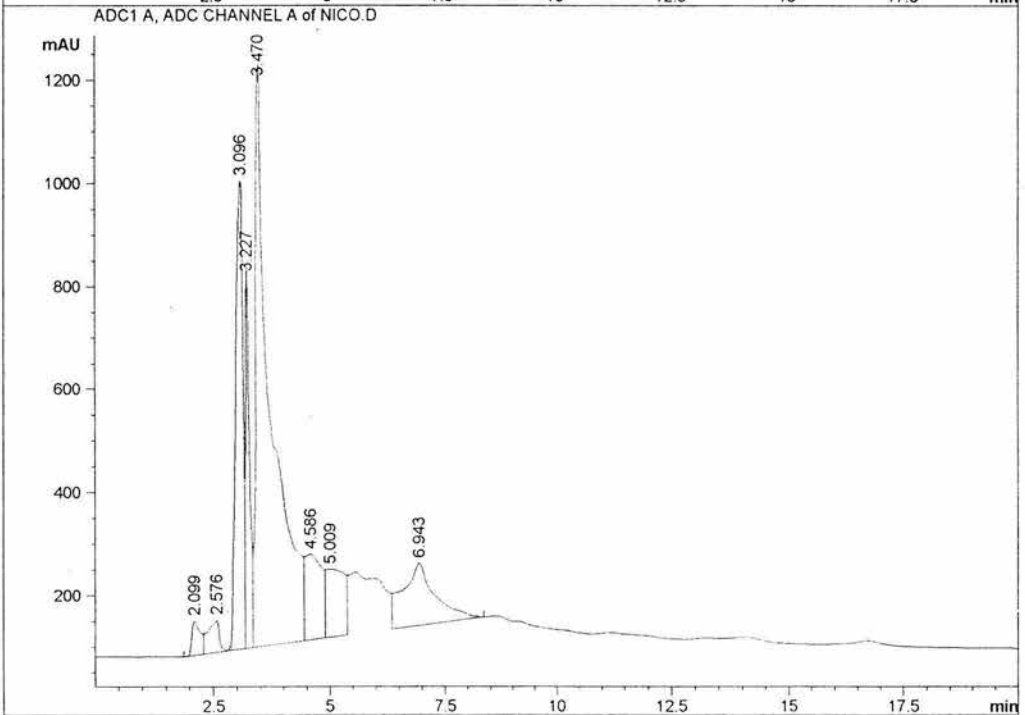
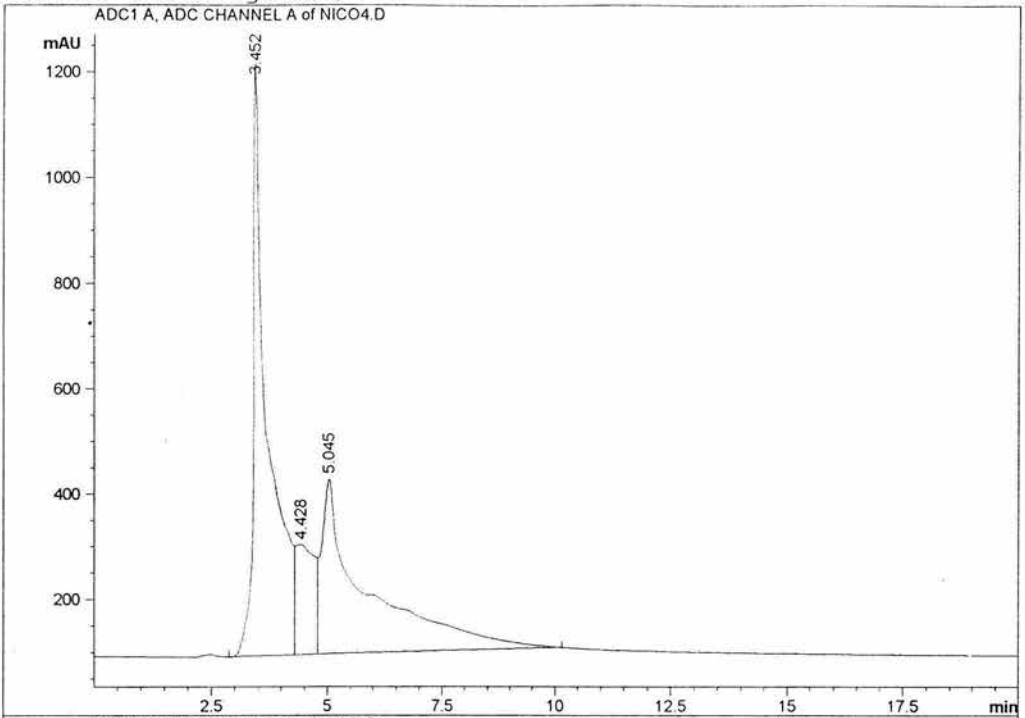
Current Chromatogram(s)



Current Chromatogram(s)



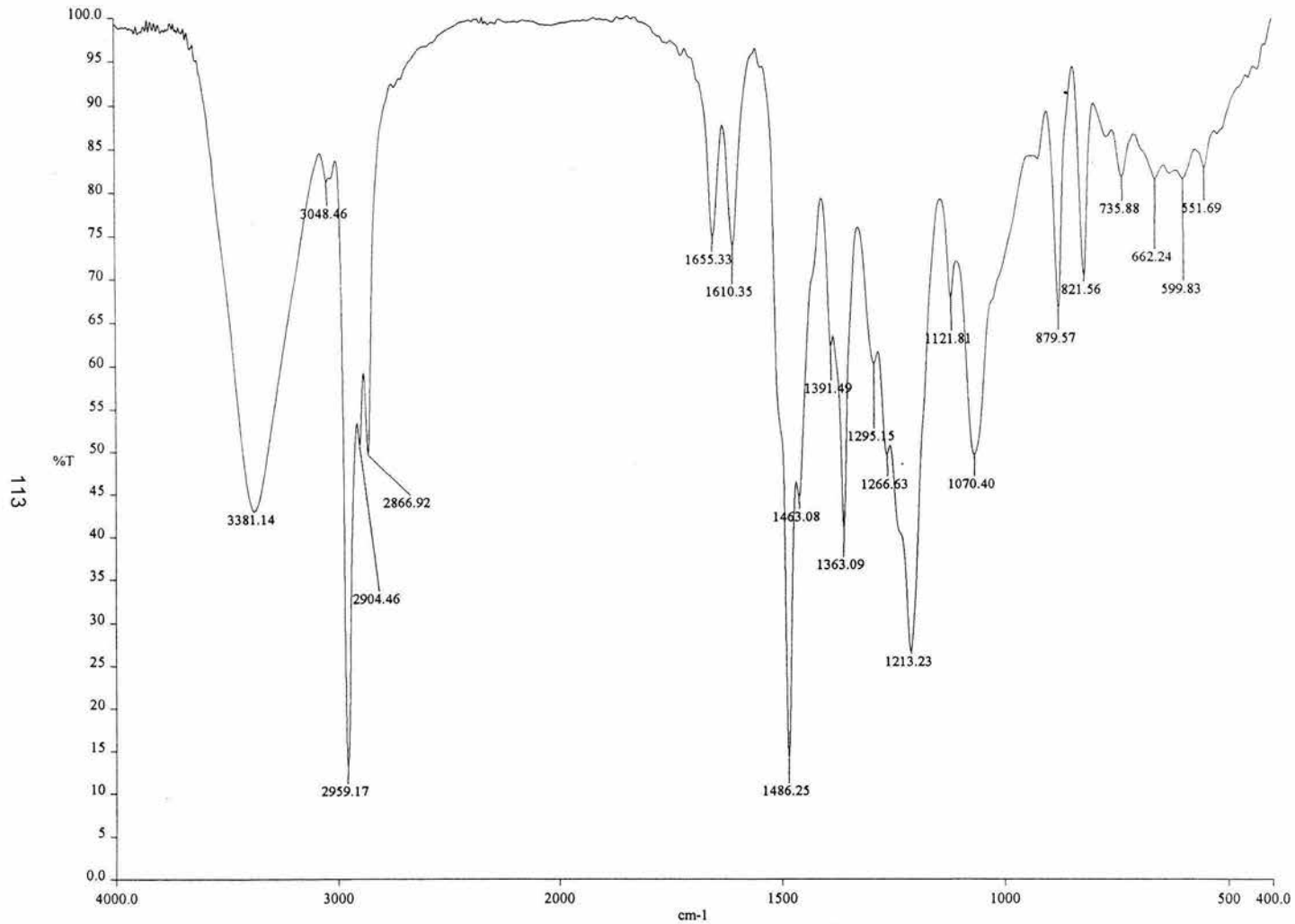
Current Chromatogram(s)

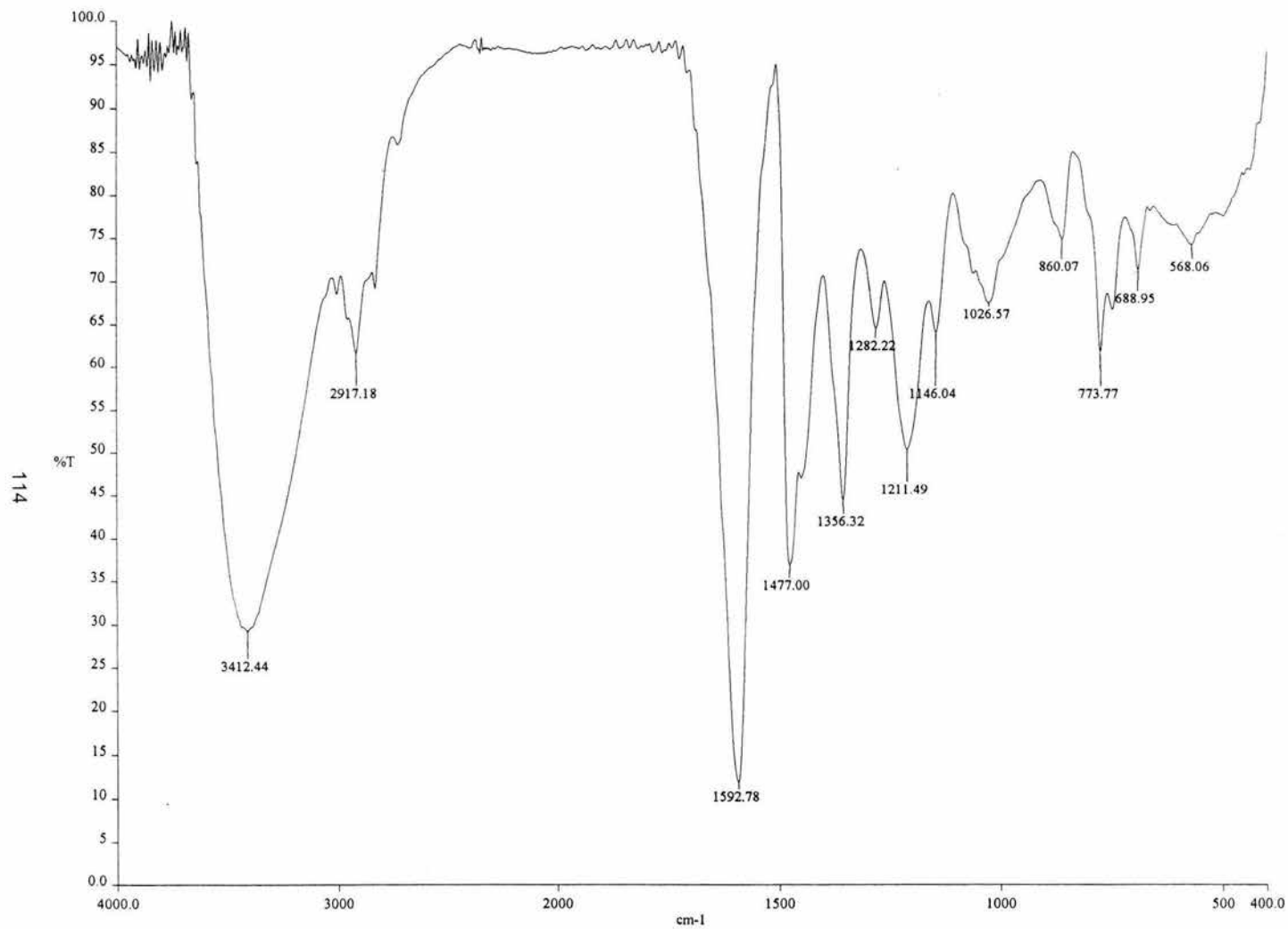




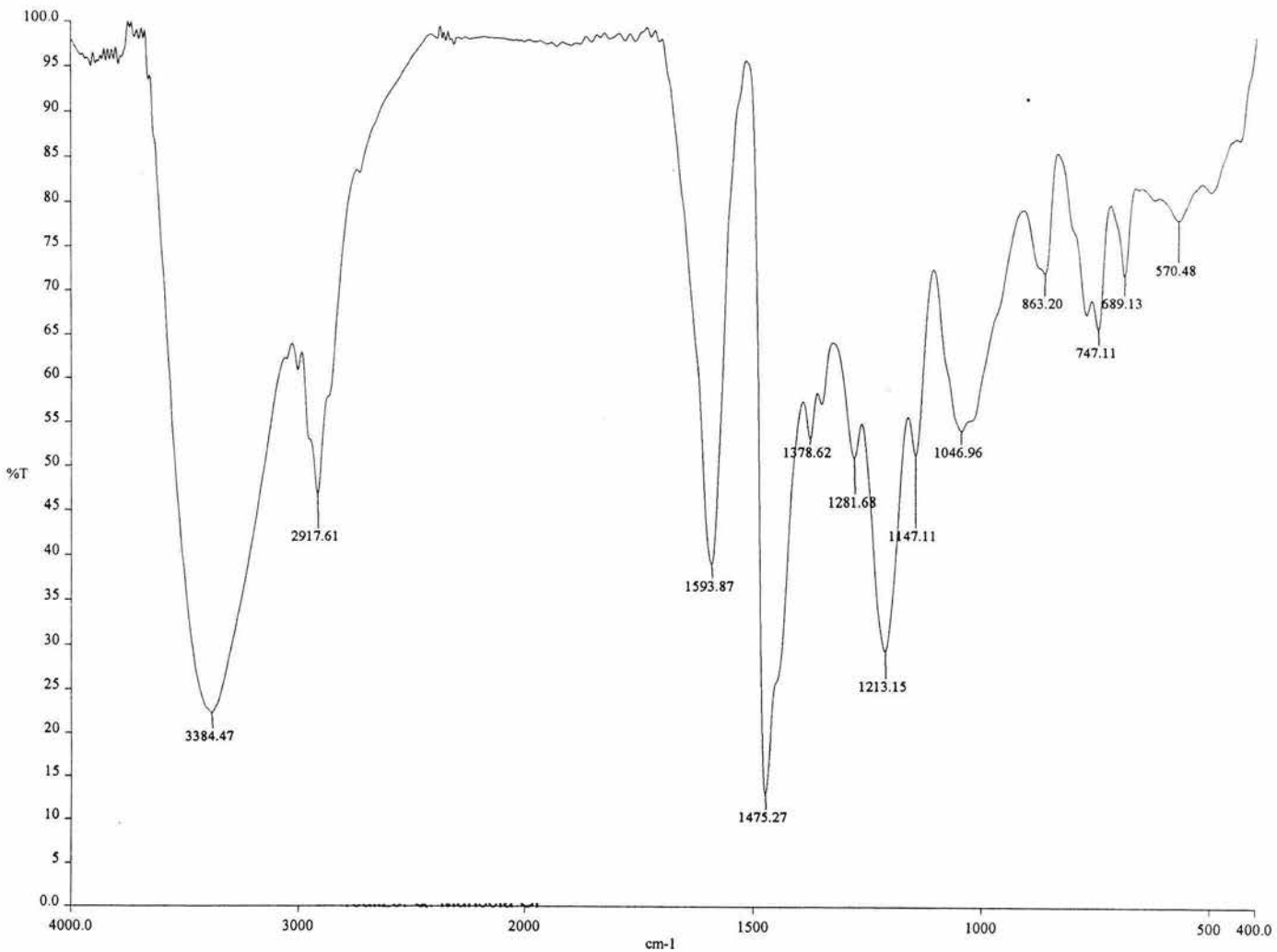
## **APÉNDICE F**

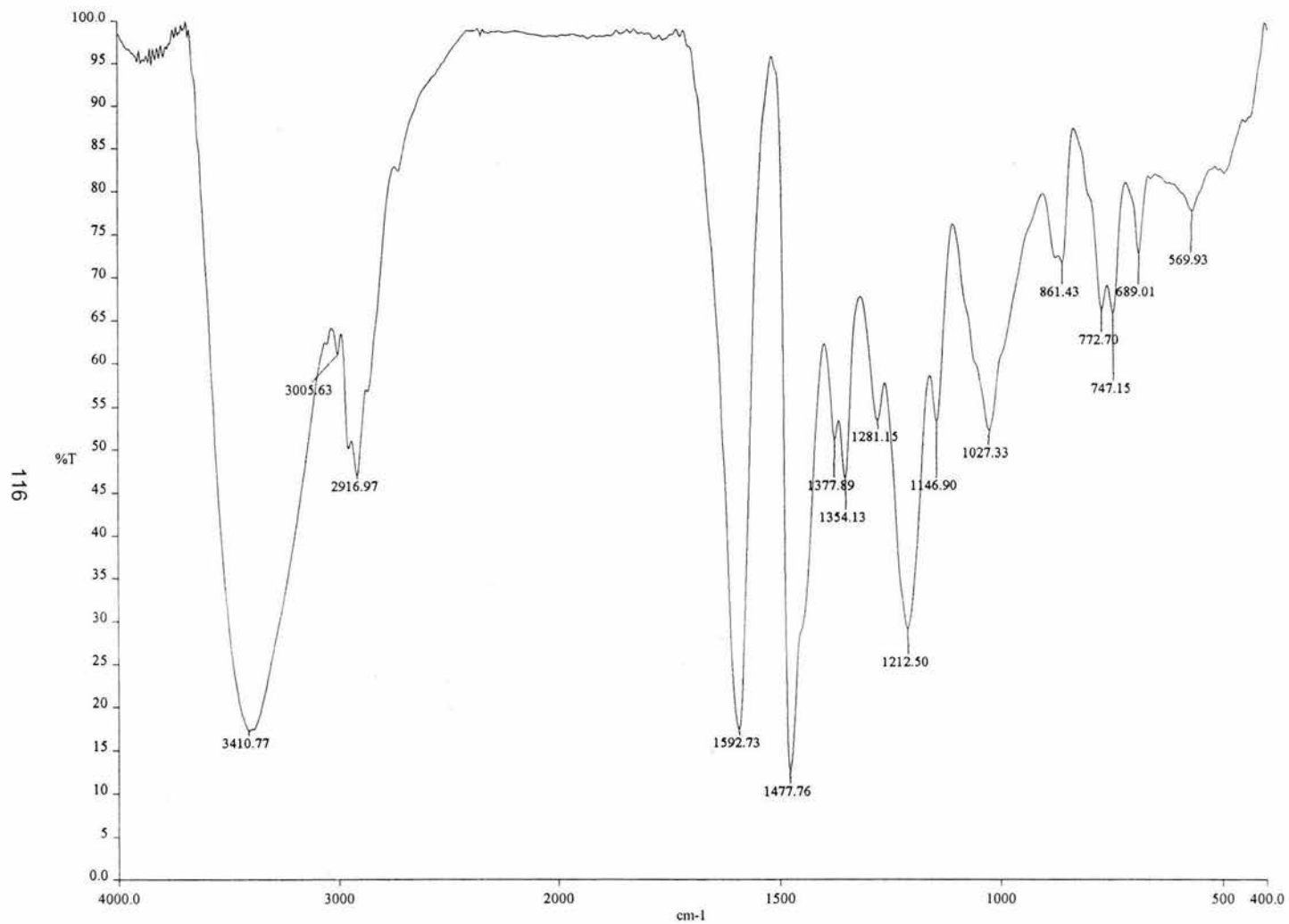
**Espectros obtenidos por Espectroscopia de Infrarrojo de las Resinas Fenólicas  
producidas a Nivel Laboratorio.**



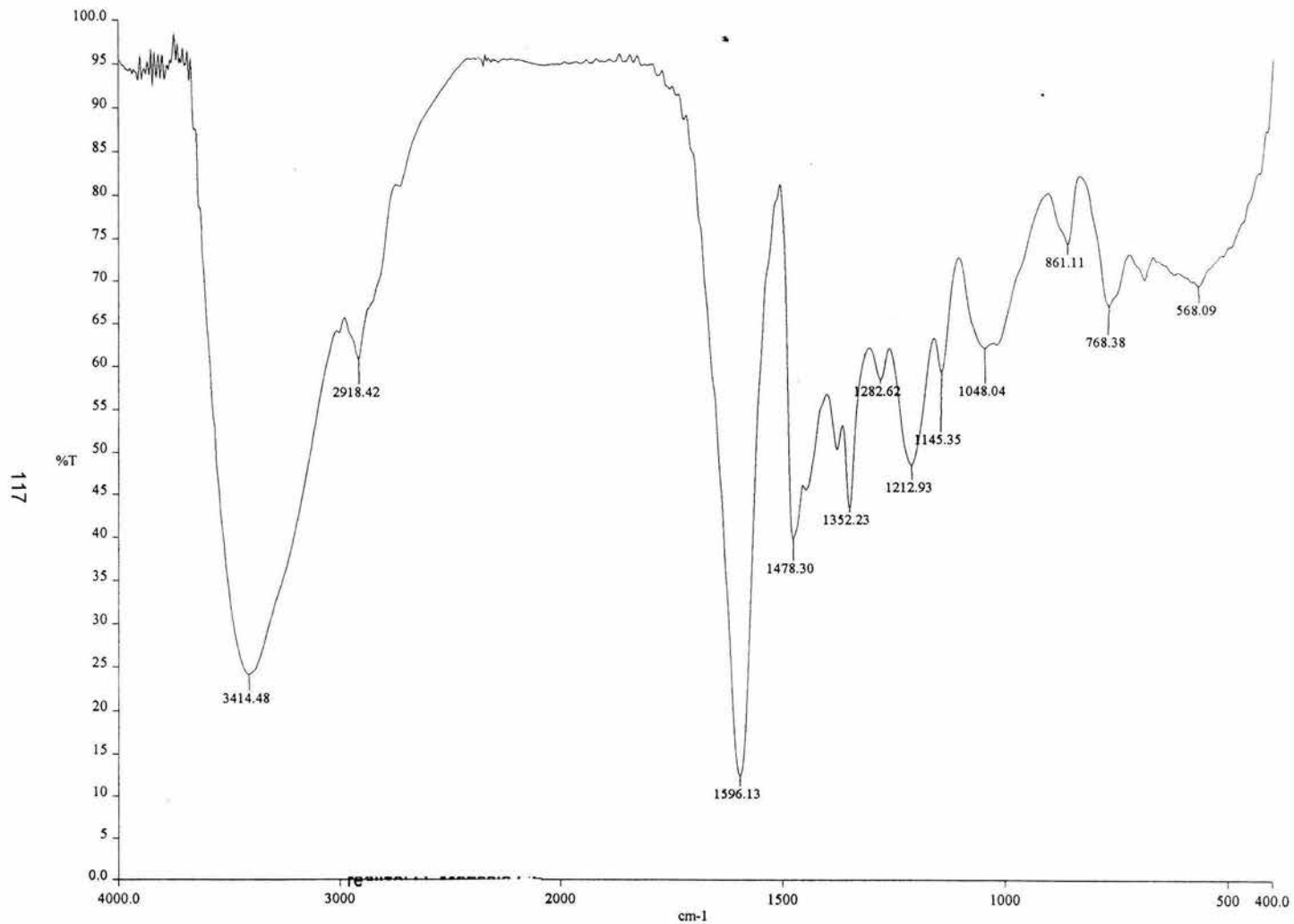


115









a:11908.sp - USAI, Facultad de Química, UNAM