



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

FACTORES QUE DEBEN CONSIDERARSE EN LA  
OBTENCION DE UNA RESINA INTERCAMBIADORA  
CATIONICA ESTIRENO - DVB

[TEMA MANCOMUNADO]

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N :

DINORAH N. LUGO O.  
CARLOS AGUILAR S.

1 9 7 8



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

TESIS 1978

de M. II  
FACULTAD DE  
QUIMICA  
FISICA



FACTORES QUE DEBEN CONSIDERARSE EN LA  
OBTENCION DE UNA RESINA INTERCAMBIADORA

DVB



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

DIGNO N. LUGO O.

CARLOS AGUILAR S.

1978

Presidente, Prof.		JULIO TERAN ZVALETA
Vocal	"	EDUARDO ROJO Y DE REGIL
Secretario	"	EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ
1er. Suplente	"	JORGE MARTINEZ MONTES
2o. Suplente	"	MARIO RAMIREZ Y OTERO

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA

Nombre y firma de los sustentantes: DINORAH NOEMI LUGO OLIVAN  
CARLOS AGUILAR SANTANA

Nombre y firma del asesor del tema: EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ



DINORAH N. LUGO OLIVAN



CARLOS AGUILAR SANTANA



ING. EMILIO BARRAGAN H.

A mis padres

Con cariño y gratitud  
ya que con su ejemplo y apoyo  
me han llevado a alcanzar tan  
grande satisfacción.

A mis hermanos

Con profundo agradecimiento  
por alentarme a terminar  
este trabajo.

A ellos

Por su cooperación en  
la elaboración de este  
proyecto.

## INDICE

### INTRODUCCION

#### CAPTULO I.- Generalidades.

- a) Historia del intercambio iónico.
- b) Intercambiadores inorgánicos naturales y sintéticos.
- c) Intercambiadores orgánicos naturales y sintéticos.
- d) Clasificaciones de las resinas de intercambio iónico.
- e) Teorías y mecanismos del intercambio iónico.
- f) Situación actual de los intercambiadores iónicos.
- g) Futuro del intercambio iónico.

#### CAPTULO II .- Selección de Tecnología.

- a) Características de un intercambiador iónico.
- b) Generalidades sobre polimerización.
- c) Factores físicos y químicos que influyen la polimerización.
- d) Selección del Proceso para la polimerización.
- e) Generalidades sobre sulfonación.
- f) Factores físicos y químicos que influyen la sulfonación.
- g) Selección del Proceso para sulfonación.

CAPITULO III. - Parte Experimental.

- a) Materias Primas empleadas.
- b) Métodos (Técnicas de Análisis)
- c) Proceso empleado en polimerización.
- d) Proceso empleado en sulfonación.
- e) Resultados obtenidos.

CAPITULO IV. - Reactor Piloto.

- a) Generalidades.
- b) Reactores.
- c) Transferencia de calor.
- d) Agitación.
- e) Secado.
- f) Limpieza de reactor.
- g) Seguridad.
- h) Instrumentación.
- i) Diagrama de flujo.
- j) Descripción del equipo.

CAPITULO V. - Estudio de Costos

- a) Capital fijo.
- b) Costo aparente de producción.

CAPITULO VI. - Discusión.

CAPITULO VII. - Conclusión.

Bibliografía.

## INTRODUCCION

Las resinas de intercambio iónico son sustancias sólidas que tienen la capacidad de captar cierta cantidad de iones contenidos en una solución y dar a la misma solución otros iones con los cuales fueron cargadas anteriormente.

Varias sustancias de origen natural y sintético como proteínas, resinas sintéticas, celulosa, células vivas, silicatos y suelos, tienen propiedades de intercambio iónico.

La inestabilidad de los intercambiadores -- iónicos, tales como fosfatos y silicatos han provocado la búsqueda de resinas de alta estabilidad, con estructuras simples y alta capacidad de intercambio.

En la actualidad, las resinas orgánicas sintéticas han llegado a ser más eficientes y las usadas más ampliamente.

La gran demanda de las resinas intercambiadoras y su extensa aplicación industrial, p. ej. en tratamiento de aguas, en la purificación de reactivos, la recuperación y purificación de metales valiosos, en la separación de elementos, recuperación y purificación de antibióticos, en catalísis, etc.; Todo esto aunado al alto precio y la fuga de divisas debidas a la importación de las mismas, son las principales razones que han llevado al desarrollo de este tema.



## CAPITULO I

### Generalidades. -

Algunas sustancias cuando son disueltas en agua, dan como resultado una solución que permite el paso de una corriente eléctrica y son denominados "electrolitos". La habilidad de estas soluciones se debe a la formación de partículas cargadas positiva o negativamente llamadas iones. Los iones cargados positivamente son llamados "cationes" y los iones cargados negativamente son llamados "aniones". No obstante que la presencia de iones es esencial a todo proceso biológico en los reinos animal y vegetal, ello plantea problemas en muchas ocasiones. La imposibilidad de obtener espuma cuando se está lavando con jabón es debido a la presencia de iones de calcio y magnesio, principalmente. En ciertas ocasiones, algunos de los iones presentes en el agua se intercambian por otros átomos que están presentes en la superficie y aún en el interior de un sólido; cuando este intercambio ocurre, se cumple la ley de "neutralización electrolítica". Este proceso, en esencia, es el fenómeno de "intercambio iónico". En otras palabras, el término "intercambio iónico" solamente denota el intercambio de iones que ocurre a través de la interfase entre sólido y un líquido no estando necesariamente implícito el mecanismo. (24)

Las reacciones de intercambio iónico son muy importantes en la industria química y en los procesos biológicos. (24,32)

Hay sólidos, naturales y sintéticos, que presentan el fenómeno descrito como intercambio iónico. Arcillas, humos, lana, algodón, células bacterianas, etc., generalmente no son considerados como materiales intercambiadores de iones, pero ciertas sustancias naturales se encuen-

tran que son intercambiadores iónicos cuando son puestos en contacto con soluciones conteniendo un electrolito. ( 24, 32 )

Sin hacer caso de la composición química y física de los materiales que ofrecen el fenómeno de intercambio iónico, todos tienen una propiedad en común; son esencialmente sólidos insolubles en agua, o electrolitos semisólidos. ( 24, 32 )

Si se ponen algunos de estos sólidos en agua el material se hidrata y el ión intercambiable se disocia parcialmente, oscilando dentro de un volumen dado por la carga del ión, la hidratación del ión y las fuerzas de atracción entre el ión intercambiable y las cargas iónicas fijas en la cadena del polímero. Si algunos electrolitos son adicionados al sistema, algunos de estos iones penetran al volumen oscilante obteniéndose de esta forma un intercambio iónico. Si el intercambiador es separado de la solución y lavado, la resina y la solución analizadas, unos de los iones originales intercambiables en el sólido y uno de los electrolitos adicionados pueden ser encontrados en ambas fases. ( 24, 32 )

El número total de cargas removidas del intercambiador iónico debe ser igual a las que entran a él. En otras palabras un equivalente de intercambio es estabilizado en todo tiempo durante el proceso.

( 24, 32 )

El grado de intercambio que ocurre durante el proceso depende de diferentes factores: 1) el tamaño y carga de los iones entrantes en el intercambio, 2) la concentración de los iones en solución, 3) la naturaleza física y química de las sustancias intercambiadoras de iones, y 4) temperatura. ( 24, 32 )

#### HISTORIA DE LOS INTERCAMBIADORES IONICOS. -

Los métodos para tratamiento de agua fueron conocidos y empleados con éxito durante los primeros períodos de la historia. Es-

tos métodos incluyeron tratamientos con arcillas, arenas, y sustancias carbonizadas. ( 24 )

Bacon siglos antes de que el mecanismo fuera conocido, estudió la operación de deionización del agua. La facultad de algunas arcillas y tierras para absorber componentes de abonos líquidos fue extensamente estudiada por Sir Humphry Davy, Lambuschini, Huxtable, y otros durante el siglo XIX. Gazzari en 1819 observó la decoloración de abonos líquidos por arcillas. Liebig, y Thompson, encontraron que la arcilla puede absorber el amoniaco. ( 23 )

Fuchs, en 1833 observó que ciertas arcillas liberan potasio y sodio cuando son tratadas con cal, el crédito para el descubrimiento del fenómeno de intercambio es generalmente atribuido a Thompson y Way de la Royal Agriculture Society de Londres en 1850 a 1854; en uno de los trabajos de Way se llegó a las siguientes conclusiones:

- 1.- Se confirmó el intercambio de iones de calcio y amonio en suelos notado por Thompson.
- 2.- El intercambio de iones en suelos involucra el intercambio de cantidades equivalentes.
- 3.- Ciertos iones son más fácilmente intercambiados que otros.
- 4.- El grado de intercambio se incrementa con la concentración, alcanzando un "nivel" de valor.
- 5.- El coeficiente de temperatura para la velocidad de intercambio es inferior al de una reacción química.
- 6.- Los silicatos de aluminio presentes en suelos fueron los responsables del intercambio.
- 7.- Los materiales de intercambio pueden ser sintetizados a partir de silicatos solubles y aluminio.

8.- El tratamiento con calor destruye las propiedades de intercambio en los silicatos.

9.- El intercambio de iones difiere de la absorción física.

Aunque el crédito es dado a Way y Thompson por el descubrimiento de la reacción de intercambio iónico, es interesante notar que Graham, el padre de la química coloidal, descubrió dos décadas antes, -- que el carbono es capaz de absorber la plata de nitrato de plata. ( 23 )

Desde un punto de vista cronológico e histórico, los siguientes descubrimientos y datos son de considerable interés:

- 1850 - 54 Descubrimiento del intercambio iónico por Thompson y Way en Inglaterra.
- 1905 Descubrimiento del uso comercial del intercambio iónico por Gans en Alemania.
- 1935 Descubrimiento de resinas sintéticas de intercambio iónico por Adams y Holmes.
- 1939 Adams y Holmes consiguen las patentes para la industria americana.
- 1940 Descubrimiento de la primera resina comercial de -- intercambio aniónico y catiónico con base fenol-formal dehido.
- 1948 Descubrimiento de resinas de intercambio iónico base estireno.
- 1948 Descubrimiento de la primera resina de intercambio catiónico con un grupo funcional carboxílico siendo -- un material acrílico.
- 1950 Descubrimiento de resinas para terapia de reducción de sodio .
- 1952 Primera planta comercial recuperadora de Uranio por

intercambio iónico.

- 1955 Primer submarino de fuerza atómica con un deionizador para intercambio iónico en un solo lecho.
- 1956 Primer intercambio iónico comercial a gran escala para una planta de separación de tierras raras.
- 1957 Primera operación comercial con intercambiador iónico líquido. ( 24 )

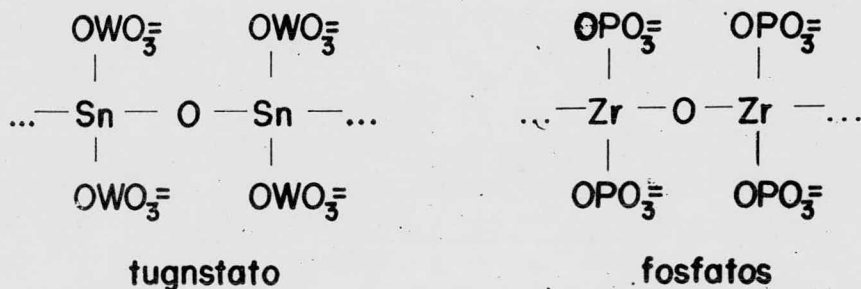
#### INTERCAMBIADORES INORGANICOS NATURALES Y SINTETICOS. -

Varios aluminio-silicatos con propiedades de intercambio catiónico son conocidos, por ejemplo, la zeolitas tienen una estructura rígida tridimensional con cavidades y canales en los cuales existen sitios activos en donde los iones pueden moverse, la estructura de enrejados de una zeolita típica es mostrada en la figura 1-1, ejemplos de las zeolitas son: Analcite  $\text{Na Si}_2\text{AlO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Heulandita  $\text{Ca Si}_3\text{AlO}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Cabazita  $(\text{Ca}, \text{Na}) \text{Si}_2\text{AlO}_6 \cdot 2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Harmatona  $(\text{K}, \text{Ba}) \text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{14} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , y Natrolita  $\text{Na}_4 \text{Si}_3\text{Al}_3\text{ClO}_{12}$ , Arcillas tales como la montmorilonita  $\text{Al}_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , y la beidelita  $\text{Al}_2 (\text{OH})\text{AlSi}_3\text{O}_9\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tienen una estructura capilar y sitios activos entre las paredes, las glauconitas tienen una estructura tridimensional y sitios activos en la superficie del cristal. Unos cuantos minerales tales como la apatita  $\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 \text{F}$ , y la hidroxapatita  $\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 \text{OH}$  pueden actuar como intercambiadores aniónicos. ( 18, 2 )

Existen alumino-silicatos sintéticos de intercambio catiónico que son preparados por métodos de precipitación y fusión. Estos materiales son en la actualidad obsoletos. Se tienen zeolitas sintetizadas con estructuras cristalinas regulares, y se han preparado geles inorgánicos -

de intercambio aniónico y catiónico de zirconio e hidróxido de estaño. Algunos cambiadores catiónicos contienen grupos tungstato o fosfatos.

( 18, 2 )



**INTERCAMBIADORES ORGANICOS NATURALES Y SINTETICOS.-**

Ciertas formas alotrópicas del carbono son intercambiadores catiónicos débiles sin embargo, la mayoría de estos materiales se dilatan excesivamente y fácilmente son descompuestos por álcalis y tendiendo a -peptizarse, por lo que deben estabilizarlos antes de usarse. Los lignitos suaves son estabilizados con soluciones de cobre, cromo, o aluminio, sin embargo tratados con soluciones de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico son más estables. (18, 3 )

Otras formas pueden ser transformadas por activación química, el tratamiento más importante es la sulfonación con ácido sulfúrico fumante. Se forman grupos de ácido sulfónico y carboxílicos adicionales por oxidación. En ciertos aspectos se asemejan a las resinas orgánicas - de intercambio iónico, debido a que estas formas tienen grupos iónicos fijos y estructura de gel, además su composición es menos uniforme y su - estabilidad química y mecánica, particularmente la resistencia a álcalis es inferior. ( 18, 3 )

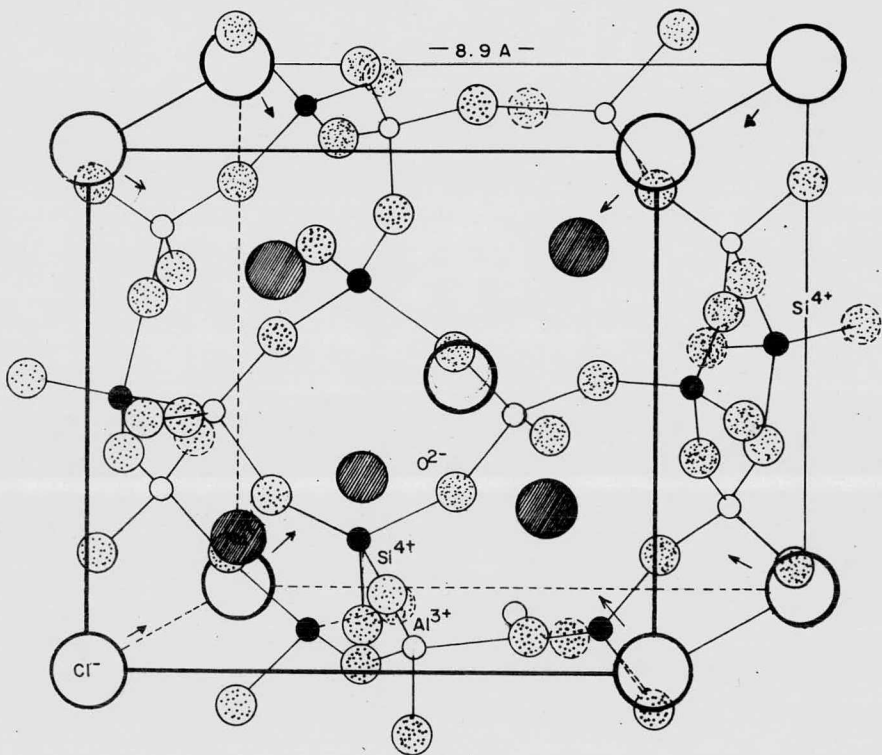






Fig. 1 - 1 Estructura de una Zeolita (18)

-  Cl<sup>-</sup> CLORO
-  Na<sup>+</sup> SODIO
-  O<sup>2-</sup> OXIGENO
-  Al<sup>3+</sup> ALUMINIO
-  Si<sup>4+</sup> SILICIO

Las resinas orgánicas de intercambio iónico consisten de un sistema tridimensional elástico de cadenas de hidrocarburos, los cuales, llevan un grupo iónico fijo, la carga de estos grupos se neutraliza por iones móviles que son en realidad sitios activos. Se pueden considerar las resinas como polielectrolitos eslabonados, insolubles, que pueden dilatarse a un grado limitado. El comportamiento iónico de las resinas depende de la naturaleza de los grupos iónicos fijos y de su interacción específica con los sitios activos, se puede preparar una gran variedad de resinas con diferentes grupos iónicos, fijos, diferente composición y grado de eslabonamiento de la matriz. ( 18 )

Los más importantes intercambiadores iónicos son las resinas sintéticas las cuales son superiores a los naturales por su estabilidad química, mecánica, capacidad de intercambio iónico y versatilidad.

( 18, 3 )

Las resinas sintéticas de intercambio iónico pueden ser clasificadas como materiales de intercambio catiónico y aniónico, las cuales contienen grupos fijos aniónicos o catiónicos, respectivamente. Las de intercambio catiónico son subclasificadas en ácido fuerte y ácido débil; similarmente, las de intercambio aniónico son divididas en base fuerte y base débil. Los grupos activos asociados a estas clasificaciones son enlistados en la tabla I-I. ( 22, 28 )

TABLA I - I

CLASIFICACION QUIMICA DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Clasificación	Grupo activo	Fórmula
Resinas intercambiadoras cationicas		
ácido fuerte	ácido sulfónico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
ácido débil	ácido carboxílico	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$
ácido débil	ácido fosfónico.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$



Continuación tabla I-I

Clasificación	Grupo activo	Fórmula.
Resinas intercambiadoras aniónicas		
base fuerte	cuaternario de amonio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
base débil	amina secundaria	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NHR}$
base débil	amina terciaria (aromática)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N-R}_2$
base débil	amina terciaria (alifática)	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-} \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$ ( 22, 28 )

Otra clasificación que existe es de acuerdo a las estructuras que sirven de soporte a los grupos activos. Las más comunes son: 1) copolímeros estireno-divinilbenceno, 2) condensados fenol-formaldehído, 3) resinas fenólicas, y 4) copolímeros divinilbenceno o etilen dimetacrilato con ácido acrílico o ácido metacrílico. Estos soportes con determinados reactivos dan como resultado resinas catiónicas o aniónicas.

( 22, 28 )

Los copolímeros estireno divinilbenceno con agente sulfonante dan resinas catiónicas ácido fuerte, con tricloruro de fósforo dan resinas catiónicas ácido débil, por clorometilación y aminación con aminas terciarias dan resinas aniónicas base fuerte, pero si en lugar de aminación con una amina terciaria es aminada con aminas secundarias o primarias dan como resultado resinas aniónicas base débil. ( 22 , 28 )

Las resinas fenólicas, del tipo; ácido fenol sulfónico con fenol no sustituido dan resinas catiónicas ácido fuerte, ácido salicílico o ácido resorsílico con fenol son resinas catiónicas ácido débil, o resinas formadas a partir de ácido fonoacético con fenol son resinas catiónicas ácido débil. ( 22, 28 )

Los condensados fenol-formaldehído con sulfito de sodio dan resinas catiónicas ácido fuerte, con trietilentetramina dan resinas aniónicas base débil, grupos amínicos secundarios o primarios dan resinas aniónicas base débil. (22, 28 )

Los copolímeros de divinilbenceno o etilen dimetacrilato con ácido acrílico o ácido metacrílico dan resinas base débil. (22, 28 )

Una última clasificación de las resinas está basada en la forma de la partícula de la resina, las cuales pueden ser gránulos esféricos o gránulos irregulares. Estas formas de la partícula dependen -- del tipo de polimerización. Se obtienen resinas esféricas al polimerizar por adición, principalmente por el proceso de polimerización en perla -- denominado también polimerización en suspensión, se obtienen en algunas ocasiones resinas por condensación en forma esférica cuando los monómeros solubles en agua son polimerizados en un disolvente. Las resinas irregulares son obtenidas usualmente en reacciones de polimerización por condensación. Las resinas de forma esférica son más usadas, pero las de -- forma irregular tienen ventajas inherentes tales como una gran superficie de contacto debida a una moltenda del material hasta tenerlo en tamaño -- inferior a 50 mallas, mayor compactación en las columnas. ( 22, 28 )

#### TEORIA Y MECANISMOS DEL INTERCAMBIO IONICO. -

J. Thomas Way en 1850 hizo sus experimentos sobre el intercambio de cationes que ocurre cuando algunas arcillas son tratadas con electrolitos; otros investigadores demostraron el mismo fenómeno en -- otros sistemas; fosfatos, humos, celulosa, lana, proteína, carbón, óxido de aluminio, resinas, lignina, células vivientes, y otras sales inorgánicas que han mostrado propiamente el fenómeno de intercambio iónico. Sin --

embargo, no obstante que existe similitud en la naturaleza de los intercambiadores iónicos en todos esos sistemas, las diferentes explicaciones que han sido presentadas son sumamente divergentes, y pueden ser agrupadas convenientemente en tres teorías: 1) teoría del intercambio de la estructura cristalina, 2) teoría del doble lecho o capa, y 3) teoría de la membrana Donnan. ( 23 )

#### TEORIA DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA. -

El trabajo clásico de Pauling y Bragg en la estructura -- cristalina del silicato exhibiendo el fenómeno de intercambio, en conjunción con el concepto moderno de la naturaleza de los sólidos iónicos ha incrementado considerablemente el conocimiento del intercambio iónico . El concepto más reciente de la naturaleza de un sólido iónico que considera que los constituyentes de la estructura cristalina están presentes - como iones en vez de moléculas. En otras palabras, un sólido iónico - puede ser considerado completamente disociado. Cada ión del cristal es circundado por un número fijo de iones de la carga opuesta, y está sujeto a ciertas fuerzas de atracción coulómbicas que son dependientes de - las cargas relativas de los iones y de la distancia entre cada ión. Esto hace que un ión de la superficie de un cristal esté sujeto a menos fuerzas de atracción que un ión similar debajo de la superficie del cristal. La facilidad con la cual los iones de la superficie pueden ser reemplazados por otro ión depende por lo consiguiente de: 1) la naturaleza de las fuerzas en el ión de cristal, 2) la concentración del ión intercambiable, 3) - la carga del ión intercambiable, 4 ) el tamaño de los iones, 5) la accesibilidad a la estructura de los iones, y 6) los efectos de solubilidad. El intercambio de los iones de estas estructuras cristalinas es análogo a la mezcla de dos electrolitos solubles. No obstante, por ejemplo se di-

ficulta el intercambio de iones de la estructura de silicatos similares como la mica y el feldepaño, los cationes de estos silicatos pueden ser intercambiados después de una prolongada molienda de estos minerales hasta un estado fino de subdivisión. ( 23 )

El mecanismo de intercambio iónico en resinas es análogo al intercambio de iones de la estructura cristalina. Dado que la primera puede ser considerada como electrolito insoluble, siendo un polímero de alto peso molecular. ( 23 )

El intercambio de iones en sistemas heterogéneos es común y ocurre en cierto grado, siempre que algunos sólidos iónicos sean puestos en contacto con electrolitos; pero el intercambio de iones en la estructura cristalina puede ser vago en muchas ocasiones por efectos de solubilidad y por la inhabilidad de los iones para penetrar la misma.

( 23 )

#### TEORIA DE LA DOBLE CAPA DE INTERCAMBIO IONICO.-

La teoría de la doble capa de intercambio iónico originalmente propuesta por Helmholtz, y después modificada por Gouy y Stern, como una explicación de las propiedades electrocinéticas de los coloides, ha sido considerada por muchos una explicación para los fenómenos asociados con el intercambio iónico. Aunque algunos autores antes, han considerado el grado electrocinético medio de los coloides estudiados en el trabajo clásico de Quincke en 1856, como prueba de la existencia de una doble capa eléctrica en la superficie de muchos coloides, el origen y estructura de esta capa es problema fundamental en la química coloidal. La doble capa de Helmholtz consiste de dos capas eléctricas rígidas, análogas a los platos de un condensador. Este modelo clásico ha sido modificado por Gouy y Stern consistiendo de una capa fija inerte, con una difusión y movilidad de cargas fuera de la capa. Estas capas cargadas deben su existencia, a

la capacidad de absorber iones, los cuales pueden ser muy diferentes de los iones que están alrededor presentes en la porción interior del coloide y determinan muchas de las propiedades electrocinéticas del sistema coloidal. No hay un límite marcado entre los iones en la capa externa difusa y aquellos en el medio externo en equilibrio, y se puede considerar la concentración de iones en la capa difusa como continuamente variable y dependiente de la concentración y pH de la solución externa. Si se cambia la concentración de los iones en la solución externa por la adición de un ión diferente, el equilibrio se rompe y un nuevo equilibrio es obtenido. Algunos de los nuevos iones entrarán en la capa difusa externa, reemplazando algunos de los iones previamente retenidos en esta capa. Sin embargo, desde que la ley de la electroneutralización es observada, el intercambio es estequiométrico. ( 23 )

Aunque existe una similitud entre el intercambio de la estructura cristalina y el intercambio de la doble capa, fundamentalmente los dos mecanismos son diferentes. El intercambio en la estructura -- cristalina asume un número fijo de sitios intercambiables que debe ser satisfecho prescindiendo del cambio de pH. Sin embargo, en el intercambio de la doble capa, la capacidad de difusión en ésta es dependiente del pH. ( 23 )

#### TEORIA DE LA MEMBRANA DONNAN. -

La tercera teoría del intercambio iónico es esencialmente un caso especial de la teoría de la membrana Donnan. La teoría Donnan estudia la distribución desigual de iones en uno de los lados de una membrana; un lado contiene un electrolito en donde uno de los iones no es capaz de difundirse a través de la membrana. Un sistema igual se obtiene cuando se coloca una solución de sal sódica de rojo congo, en un lado de la membrana y una solución de cloruro de sodio en la otra. Dado que el

anión coloidal del tinte no puede difundirse a través de la membrana, solamente los iones sodio y cloro deben distribuirse. Sin embargo, esta distribución puede ser desigual por la inhabilidad del anión del tinte para difundirse a través de la membrana. ( 23 )

Matemáticamente, la relación puede ser derivada fácilmente:

$$[\text{Na}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2$$

El orden por el principio de la electroneutralización es obedecido

$$[\text{Na}^+]_1 = [\text{Cl}^-]_1 \quad \text{y} \quad [\text{Na}^+]_1 = [\text{Cl}^-]_1 + [\text{An}]_1$$

$$[\text{Na}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2 = [\text{Cl}^-]_2^2 \quad \text{y} \quad [\text{Na}^+]_1 \quad \text{debe ser tan grande como} \\ [\text{Cl}^-]_1$$

Donde  $[\text{Cl}^-]_2^2 = [\text{Cl}^-]_1 [\text{Na}^+]_1$

entonces  $[\text{Cl}^-]_2 > [\text{Cl}^-]_1$

o, en otras palabras, la concentración de cloruro de sodio es mayor del lado libre del ión difundible. Si se deja  $[\text{Na}^+]_2 = [\text{Cl}^-]_2 = X$  y  $[\text{Cl}^-]_1 = Y$  y  $[\text{An}^-] = Z$  entonces;

$$X^2 = Y ( Y + Z )$$

Si un segundo catión  $K^+$  es adicionado al sistema, las siguientes dos condiciones pueden ser observadas:

$$[\text{Na}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2$$

Y

$$[\text{K}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 = [\text{K}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2$$

Dividiendo las dos ecuaciones se obtiene:

$$\frac{[Na^+]_1}{[K^+]_1} = \frac{[Na^+]_2}{[K^+]_2}$$

Para pares de iones de valencia desigual tales como  $Na^+$  y  $Ca^{++}$  la expresión sera:

$$\frac{[Na^+]_1}{\sqrt{[Ca^{++}]_1}} = \frac{[Na^+]_2}{\sqrt{[Ca^{++}]_2}}$$

Estas relaciones del estado simple de intercambio de iones puede llevarse a cabo hasta que la relación de concentración es igual en ambas fases. El concepto Donnan explica claramente 1) la inhabilidad del electrolito libre para entrar en la fase resina, de gran capacidad intercambiadora, 2) el efecto de carga, 3) los efectos del volumen de la solución y concentración de electrolito, y 4) el efecto de la concentración del ión en la fase resina. ( 23 )

Para una mejor aplicación rigurosa de la teoría Donnan, las actividades termodinámicas deben ser empleadas en lugar de las concentraciones actuales. ( 23 )

Aunque la membrana no se encuentra en equilibrio iónico, la interfase entre el sólido y el líquido puede ser considerada como una membrana. ( 23 )

La teoría Donnan no es conflictiva con la teoría de la estructura cristalina pero solamente ofrece una relación cuantitativa del intercambio iónico. En los sólidos iónicos simples todos los iones pueden ser capaces de difundirse, y por lo que la teoría Donnan no puede ser aplicada. Sin embargo, en el complejo silicato, fosfato, resinas, etc., uno de los iones es siempre un gran ión polimérico no difundible. (23)

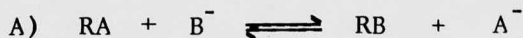
La teoría Donnan es útil en la explicación de la habilidad de un material intercambiador de iones para excluir electrolitos libres difundibles. Si se toma un material intercambiador de iones y se sumerge este material en una solución electrolítica diluida, poco electrolito libre puede difundirse dentro del material intercambiador. (23).

Esencialmente todas las teorías del intercambio iónico son similares en cuanto a que deben satisfacer la ley de la electroneutralidad. La única diferencia de las diversas teorías es la posición y el origen del sitio activo. En todos los casos esos sitios son esencialmente un agrupamiento iónico no difundible, consistiendo en capas fijas que forman una ligadura electrolítica con un pequeño ión de carga opuesta. La facilidad con la que esta estructura iónica puede ser reemplazada depende de la energía de la ligadura, la cual varía de una manera similar a la disociación de los electrolitos débiles o fuertes. Las leyes del intercambio de iones en estos sistemas heterogéneos son por lo consiguiente análogas a aquellas de las soluciones de electrolitos.

(23)

#### EL EQUILIBRIO EN EL INTERCAMBIO IONICO. -

El intercambio iónico se explica por medio de reacciones de equilibrio:



(R representa el intercambiador iónico, A y B son aniones)





(R representa el intercambiador iónico, C y D son cationes)

En el caso (A), el lugar de intercambio del material es saturado con aniones. La expresión también indica, que lo contrario también puede ser logrado. El caso (B) puede ser representado en forma similar. La dirección favorable de este equilibrio en reacciones de intercambio iónico es determinado por la afinidad del ión intercambiable por los iones entrantes en la reacción de intercambio. El equilibrio de varios intercambiadores de iones puede ser expresado en términos de coeficiente de selectividad de iones los cuales son calculados de la expresión siguiente:

$$K_D = \frac{(A/B)_o}{(B/A)_i}$$

Donde  $K_D$  es el coeficiente de selectividad y  $(A/B)_o$  y  $(B/A)_i$  se refieren a la relación de concentración de iones A y B en la fase solución (o) y fase resina (i) respectivamente. ( 33 )

El coeficiente de selectividad depende de la naturaleza del intercambiador, factores externos tales como temperatura y el grado de saturación del complejo intercambiador de iones. ( 24 )

#### AFINIDAD Y SELECTIVIDAD DE INTERCAMBIADORES DE IONES. -

Se han realizado investigaciones para explicar las diferencias en el intercambio iónico de varios aniones y cationes. La explicación más satisfactoria involucra la teoría de la hidratación iónica. Dado que el intercambio iónico está controlado por fuerzas electrostáticas coulombicas, la capacidad de hidratación de un ión depende de la carga relativa y del

radio iónico. De acuerdo a esta teoría, los iones en solución acuosa son hidratados observándose incremento de la carga y decrecimiento en los radios cristalográficos. Aunque el radio iónico hidratado no está bien -- definido, es conveniente comparar el método de intercambio iónico con -- sus correspondientes radios asignados. El orden de las afinidades intercambiadoras para distintos iones no es único para sistemas intercambiadores y si es común para sistemas iónicos. ( 23, 24 )

Aunque ninguna teoría o formulación de equilibrio es enteramente adecuada, las teorías y principios que han sido discutidos -- pueden ser usados conjuntamente. ( 23, 24 )

El establecimiento de reglas empíricas puede ser utilizado efectivamente en determinadas formulaciones.

1. - A bajas concentraciones acuosas y temperaturas ordinarias, el grado de intercambio se incrementa con el incremento de valencia del ión intercambiable. (  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Al}^{+3}$  )
2. - A bajas concentraciones acuosas, a temperatura y carga constante, el grado de intercambio se incrementa con el incremento del número atómico del -- ión intercambiable. Una misma familia química.
3. - A altas concentraciones, la diferencia en el "potencial" de intercambio de iones de diferentes cargas, disminuye y en algunos casos, el ión de menor carga tiene el potencial de intercambio más alto.
4. - A alta temperatura, en medios no acuosos, o a altas concentraciones, los "potenciales" de intercambio -

de los iones de carga similar no se incrementan con el aumento del número atómico pero son muy similares, o decrecen constantemente.

- 5.- El "potencial" de intercambio de los iones hidrógeno e hidroxilo varía considerablemente con la naturaleza del grupo funcional y dependen de la fuerza del ácido o base formado entre el grupo funcional y otros iones hidroxilo o hidrógeno.
- 6.- Iones orgánicos de alto peso molecular y complejos aniónicos muestran potenciales de intercambio excepcionalmente altos. ( 23 , 24 )

Existen excepciones a estas reglas, las cuales son supuestas por algunas reglas empíricas formuladas por la predicción de reacciones químicas. ( 23, 24 )

#### CINÉTICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO.-

Debido a que la velocidad a la que se efectúa una reacción es de importancia tanto práctica como teórica, es necesario examinar las etapas que intervienen en el proceso tridifuncional de la cinética del intercambio iónico: 1) los iones en la solución se difunden a la superficie del sólido; 2) los iones se difunden dentro de la estructura del sólido a través de una película formada alrededor de la partícula; 3) los iones son intercambiados; 4) los iones intercambiados emigran a la superficie del sólido. El proceso de difusión depende de la movilidad y gradientes de concentración de los iones móviles en ambas direcciones. (23, 22, 28 )

La velocidad neta de intercambio es dependiente de va--

rios factores: a) concentración de iones en la solución, b) grado de agitación, c) tamaño de partícula de la resina, d) coeficiente de difusión de iones en la solución y en la resina, e) grado de eslabonamiento de la resina, f) temperatura y potencial de hidrógeno. ( 22, 23, 28 )

Las ecuaciones son derivadas al considerarse la cinética de reacciones simples de intercambio iónico, usando variables que pueden ser determinadas experimentalmente. Los factores involucrados pueden ser expresados cualitativamente por las siguientes consideraciones:

1. - La movilidad del ión en una partícula de la resina es directamente proporcional al coeficiente de difusión e inversamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula.
2. - La difusión en la partícula y la difusión en la película, pueden ser rápidamente determinadas. El proceso que es más lento es el primero el cual controla la cinética del intercambio iónico.
3. - El efecto del co-ión en difusión del ión intercambiable es despreciable en la partícula de la resina.
4. - La concentración del ión intercambiable en la solución tiene efecto directo sobre el coeficiente de difusión y éste sobre la velocidad de reacción; el coeficiente difusional es raramente constante sobre diferentes concentraciones del ión intercambiable.
5. - La movilidad del ión intercambiable se incrementa con la temperatura; el efecto es más apreciable en la partícula que en la película.

6.- La movilidad de los iones está relacionada directamente con su radio solvatado y los iones a su coeficiente de selectividad. ( 22, 23, 28 )

#### SITUACION ACTUAL DE LOS INTERCAMBIADORES IONICOS. -

En 1935 Adams y Holmes observaron que ciertas resinas sintéticas eran capaces de intercambiar iones, demostrando la estabilidad y gran capacidad de estos intercambiadores. La versatilidad de estas resinas fué rápidamente reconocida por los químicos, con el resultado de que un gran número de nuevas aplicaciones surgieron y diversas investigaciones fueron hechas para modificar y mejorar estas resinas. ( 23, 35 )

Las aplicaciones son clasificadas de acuerdo a las siguientes categorías; 1) transformación de constituyentes iónicos, 2) fraccionamiento de sustancias iónicas, 3) concentración de sustancias iónicas, 4) eliminación de sustancias iónicas, y 5) las que no caen en ninguna de las anteriores categorías. ( 23, 35 )

Se mencionan a continuación algunas de las aplicaciones más importantes. -

#### TRATAMIENTO DE AGUA

ablandamiento de agua

de - alquilación

deionización

eliminación de fluoruro

eliminación de color

#### AZUCARES Y ALCOHOLES POLIHIDRICOS

Purificación de azúcar de caña, maíz, y remolacha.

Purificación de glicerina y sorbitol

RECUPERACION Y PURIFICACION EN  
PROCESOS BIOLÓGICOS

Antibióticos	vitaminas
aminoácidos	proteínas
enzimas	plasma
sangre	virus

RECUPERACION Y PURIFICACION EN  
HIDROMETALURGIA

uranio	tierras raras
elementos trans - uránicos	chromo
cobre	torio
metales de transición	oro, plata y platino

PURIFICACION DE DISOLVENTES

alcoholes	hidrocarburos clorados
benceno	tetracloruro de carbono
acetona	

PURIFICACION DE REACTIVOS

ácido clorhídrico	fenol
formaldehído	acrilatos

PREPARACION DE SOLES INORGANICOS

Sílica	hidróxido de aluminio
zirconio	hidróxido férrico

CATALISIS

inversión de azúcares	acilación
-----------------------	-----------

esterificación

condensación

### MEDICINA

antiácidos

diagnóstico

control pH

reducción de sodio

removedor de potasio

tratamiento de la piel

removedor de toxinas

### ANALISIS

separación

concentración

purificación.

### PROCESOS DE ALIMENTOS

recuperación de ácidos orgánicos, cítrico, ascórbico y tartárico

purificación de gelatina, pectina, y lignina

industria lechera

### ENERGIA ATOMICA

generación de energía atómica

recuperación de combustible

tratamiento de productos radioactivos de desechos y fisión. (23,35)

### FUTURO DEL INTERCAMBIO IONICO. -

Puesto que el intercambio iónico es una operación trascendental en muchos fenómenos naturales, puede ser empleado ampliamente en un sinnúmero de industrias. (24)

La investigación está enfocada a aspectos teóricos de equilibrio y cinética de intercambio iónico. El conocimiento presente no --

permite una predicción exacta del curso de las reacciones de intercambio iónico y el diseño adecuado para equipo de procesos de intercambio iónico.

( 24, 30 )

Algunos descubrimientos tecnológicos dependerán de la utilidad comercial, su mejoramiento y nuevos materiales de intercambio iónico, orgánicos e inorgánicos. Intercambiadores que puedan ser empleados por largos períodos de tiempo a temperatura arriba de 100°C son algunas de las características buscadas. Aunque los intercambiadores inorgánicos fueron estudiados por muchos años, antes de la llegada de los intercambiadores resinosos, su estudio ha sido sensiblemente abandonado durante algún tiempo, y en la actualidad se observa la tendencia de la investigación hacia estos materiales, intercambiadores orgánicos ha provocado una estimulante actividad en esta dirección. ( 24, 30 )

Se han dirigido investigaciones tendientes a lograr intercambiadores iónicos de alta selectividad; sin embargo, el descubrimiento de tales materiales no ha sido posible, y se han realizados notables progresos en este campo. ( 24, 30 )

Se han logrado avances en la preparación de intercambiadores de diseño estructural físico variante, con el objeto de apoyar el progreso de la ingeniería. Los intercambiadores iónicos líquidos son un descubrimiento que presenta un amplio campo de aplicación. Han sido preparados intercambiadores iónicos en papel filtro y algunas fibras. El descubrimiento de membranas semipermeables selectivas de intercambio iónico ha abierto nuevas posibilidades en el dominio de la electroquímica. El progreso en estas membranas requiere ampliar indudablemente la utilización de estos materiales. ( 24, 30 )



## CAPITULO II

### SELECCION DE TECNOLOGIA. -

Para que un polímero actúe en procesos de intercambio iónico deberá básicamente: 1) contener grupos funcionales o sitios activos, 2) ser insoluble en agua y en otros disolventes. Hay otras propiedades que el polímero debe presentar para ser útil en aplicaciones comerciales. ( 15 )

- 1) Los grupos funcionales deberán estar presentes en número razonable por unidad de peso o por unidad de volúmen. Esta propiedad está dada en términos de capacidad de intercambio iónico y expresada en miliequivalentes de ión intercambiable por gramo de resina seca o por mililitro de resina húmeda.
- 2) Los grupos funcionales deben ser afines a los iones en solución. Deben permitir a la solución penetrar a través de su estructura; de otro modo los iones no son capaces de aprovechar los sitios activos aunque ellos estén presentes. Esta propiedad es conocida como porosidad de la estructura.
- 3) Los grupos funcionales deben ser iónicos o ser capaces de orientarse en una estructura ionizable.
- 4) El polímero intercambiador de iones debe ser física y químicamente estable en un rango amplio de condiciones como son: no ser afectado por ácidos fuertes, bases fuertes, soluciones concentradas, sus-

tancias oxidantes o reductoras, o temperaturas extremas.

- 5) El polímero para ser comercial debe de tener un rango de partícula de 0.3 a 1.19 mm. de diámetro. Para ciertas aplicaciones se emplean partículas pequeñas hasta de 0.4 mm. de diámetro. ( 18, 22, 23, 24, 25, 26 )

Una resina sintética de intercambio iónico debe -- proporcionar una matriz eslabonada, tridimensional, de cadenas de hidrocarburos que contienen grupos iónicos. Se puede obtener por diversos métodos. Los monómeros orgánicos pueden polimerizarse de tal manera que formen una malla eslabonada. Como alternativa la matriz puede constituirse de monómeros no iónicos y los grupos iónicos son entonces introducidos a la malla, también es posible introducir grupos iónicos mientras la polimerización está en proceso. ( 3, 14 )

La resina debe de ser insoluble pero capaz de dilatarse dentro de un límite. Esto requiere ajustar el grado de eslabonamiento, polielectrolitos lineales presentan la propiedad de solubilizarse, por otra parte, polímeros que son altamente eslabonados no son susceptibles de dilatarse. Por lo tanto, la polimerización debe ser llevada de una manera tal que los eslabonamientos se formen a intervalos apropiados.

( 18, 1, 3, 28, 16 )

Desde un punto de vista sintético hay dos métodos de obtener una resina de intercambio iónico. El primero consiste en la formación de grupos iónicos en el interior de la estructura durante la polimerización de la resina. En el segundo se forma el polímero y subsecuentemente se introduce el grupo iónico en la estructura del polímero. La --

principal desventaja en el primer método es que la resina resultante --  
 presenta una matriz homogénea; sin embargo, la investigación desarrolla  
 da en este método ha sido el soporte para el avance del segundo método  
 en la mayoría de las resinas comerciales actuales. ( 18, 41 )

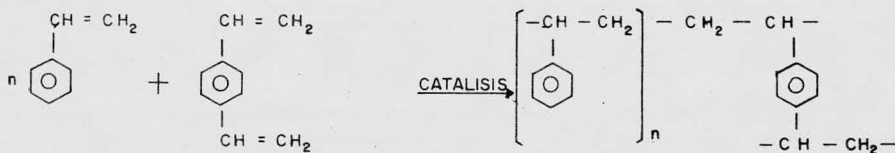
POLIMERIZACION. -

La reacción que se lleva a cabo para la obtención de  
 una resina de intercambio iónico, estireno dividilbenceno es una polime-  
 rización por adición con formación de radicales libres.

(22, 19, 31, 28, 41, 36)

Los polímeros por adición son generalmente termo-  
 plásticos, presentando los monómeros dobles ligaduras.

( 31, 36, 22, 28, 19, 41 )



Hay cuatro métodos básicos para llevar a cabo la poli-  
 merización por adición. Estos métodos son: 1) polimerización en masa o  
 volumen, 2) polimerización en solución, 3) polimerización en suspen-  
 sión, y 4) polimerización en emulsión. ( 9, 8, 33 )

La polimerización en masa o volumen es la polimeri-  
 zación directa de los monómeros en un sistema de reacción en la cual el  
 polímero obtenido es soluble en los monómeros. Por lo general este tipo

de polimerización es llevado en dos etapas debido a la alta viscosidad del producto o que dificulta la agitación, la primera etapa es una polimerización con una conversión de 30 a 35 % en un reactor con agitación, esta etapa comúnmente se denomina prepolimerización, en la segunda etapa la solución viscosa resultante del polímero en el monómero es polimerizada en moldes, o la solución fluyendo a través de un tubo de pequeño diámetro o en una torre cilíndrica, teniendo un gradiente de temperatura para que la reacción de polimerización continúe obteniéndose una conversión de 98 a 100 %. ( 31, 36, 22, 28, 19, 33 )

La polimerización en solución es la polimerización en la cual los monómeros y el catalizador son disueltos en disolvente -- inerte, la solución es agitada, en este proceso la viscosidad es menor que en el proceso anterior. El polímero resultante puede ser soluble o insoluble en el disolvente empleado. ( 8, 33, 31, 36, 22, 28, 19 )

La polimerización en suspensión necesita de una vigorosa agitación para dispersar los monómeros en forma de gotas finas en un medio dispersor generalmente agua. Este proceso es también conocido como polimerización en perla porque el polímero resultante tiene forma de pequeños gránulos esféricos. Los catalizadores usados en este tipo de polimerización deben ser solubles en los monómeros. La partícula de una polimerización en suspensión es del orden de 0.15 a 5 mm de diámetro. Agentes estabilizadores como la metilcelulosa, almidón, gomas, kaolín, silicato de magnesio, alcoholes polivinílicos, etc., son adicionados a la dispersión de los monómeros para prevenir la aglomeración de las gotas. Cada gota es considerada como una pequeña polimerización en masa. ( 31, 36, 22, 28, 19, 8, 33 )

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS METODOS DE POLIMERIZACION

Métodos	Sistema de polimerización	Ventajas	Desventajas	Costos
Polimerización en masa o volumen	Monómeros puros	Simplicidad alta claridad	pobre control de temperatura alta distribución de peso molecular.	Equipo de molienda y manejo de él
Polimerización en solución	Monómeros diluidos en disolventes	mejor control de temperatura	el disolvente reduce el peso molecular del polímero.	secado del polímero recuperación de disolvente.
Polimerización en suspensión	Agua como agente dispersante con estabilizantes para conservar el material en suspensión, y uno ó más catalizadores solubles en el monómero.	no presenta dificultad con el calor de polimerización. reactores simples de polimerización.	posible contaminación con agua y agente estabilizante, operación batch.	catalizador estabilizante lavado y secado del polímero.
Polimerización en emulsión	Agua como agente dispersante con emulsificante para dar partículas extremadamente pequeñas.	rápida reacción sin dificultad con el calor de polimerización. Reactores simples de polimerización.	Contaminación del polímero con agua y emulsificantes deficiente color y claridad del polímero, alta distribución del peso molecular	Catalizador emulsificante estabilizador coagulante-- lavado y secado del polímero.

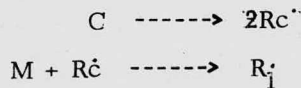
La polimerización en emulsión es similar a la polimerización en suspensión excepto que el tamaño de la partícula es más pequeña y el sistema es estabilizado por emulsificantes y protectores coloidales. Esta polimerización es la que trabaja a base de la teoría de la formación de micelas coloidales. El catalizador usado es soluble en agua o medio dispersor. Este proceso de polimerización es muy usado cuando los productos finales se requieren en forma de látex. También en polímeros sólidos es usada debido a su facilidad para separarlo.

( 31, 28, 36, 22, 19, 9, 20, 21 )

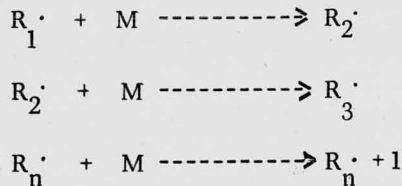
En este tipo de reacciones la polimerización se lleva a cabo por los siguientes pasos: a) iniciación (formación de radicales libres), b) propagación y c) terminación. ( 28, 22, 31, 36 )

Las reacciones que presenta la reacción de polimerización en cadena son:

#### INICIACION



#### PROPAGACION



#### TERMINACION



Donde C y M representan el iniciador y monómero respectivamente;  $R_c$  es un radical primario derivado de C; y  $R_m \cdot$   $R_n \cdot$  y  $P_{(m+n)}$  representan los radicales polímeros y el producto final.

( 28, 22, 31, 36 )

#### RADICAL LIBRE.-

Se puede definir como un fragmento formado por la fisión homolítica de una ligadura covalente, en la que resultan dos electrones desapareados; no existiendo carga en ninguna de las especies, resultando radicales eléctricamente neutros. ( 28, 22, 31, 36 )

Formación del radical libre.- Existen dos tipos de sistemas empleados para producir radicales libres: (1) fisión de enlaces covalentes, y (2) proceso de transferencia.

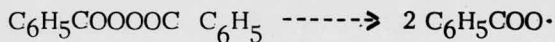
1) El rompimiento de enlaces covalentes puede ser activado por: a) reacciones térmicas, b) fotoquímicas y c) irradiación de alta energía. ( 28, 22, 31, 36 )

a) La disociación térmica causa la fisión de los enlaces débiles en las moléculas, y la formación de radicales a temperaturas convenientes para la polimerización, la molécula debe contener un enlace covalente débil, como el enlace del oxígeno en el grupo peróxido.

( 28, 22, 31, 36 )



En la descomposición térmica del peróxido de benzoilo el proceso primario es la formación de dos radicales oxibenzoil



Los radicales resultantes pueden sufrir reacciones adicionales en un proceso secundario. ( 28, 22, 31, 36 )

La disociación de un compuesto en radicales libres puede ser acompañada por la eliminación simultánea de una molécula estable. Los azo compuestos se descomponen por este mecanismo con la eliminación de una molécula de nitrógeno. ( 28, 22, 31, 36 )



b) Fotopolimerización.- La polimerización puede también ser iniciada por medios fotoquímicos. Los radicales pueden producirse por irradiación ultravioleta de un monómero puro o de un monómero conteniendo un catalizador. ( 28, 22, 31, 36 )

La fotólisis de algunos monómeros da como resultado la formación de un estado excitado ( M ) debido a la absorción de una onda de energía. La especie excitada sufre una homólisis para producir radicales capaces de iniciar la polimerización del monómero.

( 28, 22, 31, 36 )

Los catalizadores que producen radicales por homólisis térmica pueden ser empleados en fotólisis. En estos casos la homólisis fotolítica y térmica de un catalizador produce los mismo radicales. El método fotoquímico permite el uso de un gran rango de compuestos que el de polimerización con catálisis térmica. Esto se debe a la gran selectividad de la homólisis fotolítica. La homólisis térmica ocurre a altas temperaturas y la fotoquímica es independiente de la temperatura.

( 28, 22, 31, 36 )

La fotopolimerización operacionalmente difiere de la polimerización térmica, en que puede ser controlada temporalmente, y de

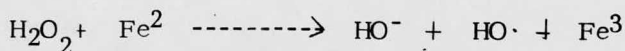


este modo la concentración de radicales libres puede variar por la -  
variación de la intensidad de la luz incidente. ( 28, 22, 31, 36 )

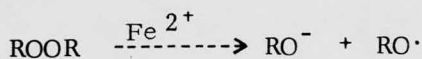
c) Irradiación de alta energía.- La energía trans-  
ferida por la partícula incidente es más alta que la energía que une los  
electrones en la molécula, un electrón puede ser lanzado, dejando atrás  
una carga positiva en la molécula ionizada. Si la cantidad de energía -  
transferida a la molécula es menor que el potencial de ionización, una  
excitación electrónica puede ocurrir dando paso a un estado excitado el -  
cual puede o no puede, disociarse en radicales libres. Esto se logra -  
cuando los monómeros vinílicos son expuestos a una fuente de rayos X  
o rayos . ( 28, 22, 31, 36 )

2) Proceso de transferencia.- Muchas reacciones  
óxido-reducción producen radicales los cuales son usados para iniciar -  
la polimerización. Este tipo de iniciación es conocido como iniciación -  
redox, catálisis redox, o activación redox. Una de las grandes ventajas  
de la iniciación redox es que la producción de radicales ocurre a veloci-  
dades medias y temperaturas bajas ( aproximadamente de 0 a 50°C ).  
Esto permite una gran libertad de selección de temperaturas lo que no es  
posible con la homólisis térmica. Una extensa variedad de reacciones  
redox, incluyen componentes orgánicos e inorgánicos. ( 28, 22, 31, 36 )

Una de las producciones de radicales libres más an-  
tigua y mejor conocida es debida al reactivo de Fenton, una reacción de  
peróxido de hidrógeno con ión ferroso. ( 28, 22, 31, 36 )

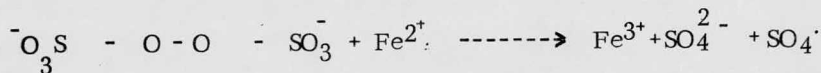


El ión ferroso también provoca la descomposición de una variedad de compuestos incluyendo varios tipos de peróxidos -- orgánicos. ( 28, 22, 31, 36 )



Otras reacciones redox que son empleadas incluyen:

1) La reducción del persulfato por iones ferroso, - sulfito y tiosulfato. ( 28, 22, 31, 36 )



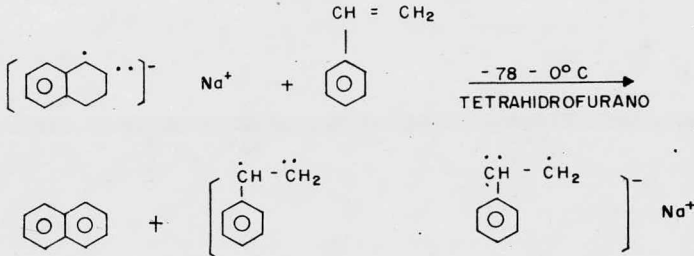
2) El uso de reductores como  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  en combinación con oxidantes del tipo de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . ( 28, 22, 31, 36 )

3) La oxidación de tiourea por  $\text{BrO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . ( 28, 22, 31, 36 )

4) La oxidación de compuestos orgánicos con  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{V}^{5+}$ . ( 28, 22, 31, 36 )

Muchos de estos sistemas redox son para sistemas - acuosos o en emulsión. Pero existen reacciones redox de peróxidos en medios orgánicos usando aminas como reductores. ( 28, 22, 31, 36 )

Este tipo involucra la transferencia de un electrón para o desde un ión o molécula con la subsecuente formación de radicales. ( 28, 22, 31, 36 )



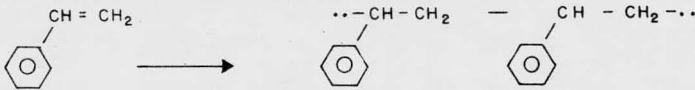
Esta reacción involucra la transferencia de un -- electrón del sodio al naftaleno, y el radical naftalen - anión ( color verde ) transfiere un electrón al monómero de estireno para formar un -- radical estiril - anión que se encuentra como un híbrido en resonancia. ( 28, 22, 31, 36 )

### FACTORES FISICOS Y QUIMICOS QUE INFLUYEN EN LA COPOLIMÉ- RIZACION

Los factores más importantes son:

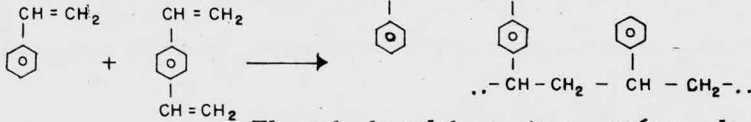
#### 1) CONCENTRACION DEL MONOMERO DIVINILICO ( D. V. B. ).-

Los polímeros no eslabonados son solubles, - por ejemplo si sólo se reacciona estireno obtenemos:



Sin embargo si el divinilbenceno es adicionado

se obtiene una matriz eslabonada.  $\dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$



El grado de eslabonamiento varía con la concen- tración del divinilbenceno. Si la concentración de divinilbenceno es muy alta la resina es dura, no puede dilatarse y la movilidad de los iones inter

cambiables es poca por lo cual la capacidad de intercambio es baja.

( 31, 36, 22, 28, 19 )

Intercambiadores de iones para propósitos generales contienen entre 8 y 12% de divinilbenceno. Para propósitos especiales, se usan resinas conteniendo 0.25 % de divinilbenceno las cuales se dilatan fuertemente, son suaves y gelatinosas.

( 31, 36, 22, 28, 19 )

Variando la concentración del divinilbenceno se obtienen resinas con diversas capacidades de intercambio.

( 31, 36, 22, 28, 19 )

## 2) CONCENTRACION DE ESTABILIZANTE. -

La concentración de estabilizante afecta el tamaño y forma de la partícula, pero también la claridad, transparencia y distribución del peso molecular. ( 22, 28, 31, 36, 19 )

Si la cantidad de estabilizante es pequeña se tiene problemas de aglomeración de las partículas de monómero produciéndose dificultad en la transferencia de calor, y polímeros de alto peso molecular, si la cantidad de estabilizante es excesiva encontramos que el monómero se solubiliza en el agua dando como resultado partículas de diámetro muy pequeño, las cuales no son útiles en procesos de intercambio. Por lo que es necesario encontrar el tipo y relación adecuada para tener un producto final como el requerido en estos procesos.

( 31, 22, 38, 36, 19 )

## 3) CATALIZADOR. -

La selección de catalizador depende de la temperatura de polimerización y la velocidad de descomposición del mismo

( 31, 22, 28, 36, 19 )

El tipo de catalizador tiene influencia en la velocidad de reacción. Dependiendo de la concentración de catalizador la reacción es acelerada o en algunos casos inhibida. ( 31, 22, 28, 36, 19 )

Los catalizadores más utilizados en este tipo de reacciones son los peróxidos orgánicos e inorgánicos. ( 31, 22, 28, 36, 19 )

#### 4) TEMPERATURA DE REACCION

La temperatura de reacción es uno de los factores más importantes debido a que de ella depende el tipo de polímero y el grado de conversión. Cuando la temperatura es baja provoca la -- formación de polímeros lineales, lo que da como resultado resinas demasiado blandas, por ciento de monómero libre alto y por lo tanto baja conversión, si la temperatura es alta, existen pérdidas por evaporación, gran cantidad de enlaces entrecruzados, lo que provoca resinas quebradizas, si la reacción se lleva a efecto a presión se obtendrá alta conversión y resinas de alta resistencia mecánica. ( 31, 22, 28, 36, 19 )

#### 5) TIEMPO DE REACCION. -

Debido a el tiempo de reacción dependerá el grado de conversión y la pureza del producto final lo cual afecta la capacidad de intercambio. ( 31, 22, 28, 36, 19 )

A mayor tiempo de reacción la resina presenta gran cantidad de impurezas provocando una difusión lenta debido a ellas.

( 31, 22, 28, 36, 19 )

Cuando el tiempo de reacción es insuficiente se encuentra variación en la distribución del peso molecular, resinas más blandas ( menor resistencia mecánica). ( 31, 22, 19, 28, 36 )

#### 6) AGITACION. -

Es un factor que influye en el tamaño y forma

de la partícula.

Midiendo la variación de amperaje, la cual es -- provocada por los cambios de viscosidad que hay durante la reacción, ésta puede ser una forma de controlarla. ( 31, 22, 28, 36, 19 )

Agitaciones de más de 200 rpm dan como resultado una solubilización del monómero lo cual significa tamaño de partícula - pequeño, peso molecular bajo, no siendo útiles para los procesos comerciales de intercambio, por tener grandes caídas de presión.

( 31, 22, 28, 36, 19 )

Agitaciones abajo de 100 rpm provocan aglomeración de las partículas de monómero y altas viscosidades con sus consiguientes problemas en la transferencia de calor y por ello poco control de la reacción. ( 31, 22, 28, 36, 19 )

#### 7) PRESION. -

Existe una presión que es provocada por los -- vapores de monómero. Esta diferencia de presiones nos ayuda a saber como va la reacción, debido a que la existencia de estos vapores disminuye conforme avanza la reacción hasta desaparecer al término de -- ella y con ésto la presión disminuye. ( 31, 22, 28, 36, 19 )

Siendo por ésto otra de las posibles formas -- de controlar la reacción. ( 31, 22, 28, 36, 19 )

#### 8) RELACION MONOMERO MEDIO DISPERSOR. -

Si la proporción de la mezcla de monómeros es alta, la viscosidad aumenta provocando problemas de agitación, tamaño de partícula y transferencia de calor. Por lo general la relación de monómeros y medio dispersor o es 1:1 o ligeramente mayor la -- proporción del medio dispersor. ( 19, 22, 28, 31, 36 )

### SELECCION DEL PROCESO. -

En cuanto a la selección del proceso para la obtención de la resina matriz, ésto se hace basándose en: 1) ventajas, 2) desventajas, 3) costo materia prima, 4) costo proceso, 5) disponibilidad del equipo.

Los procesos principales para la obtención de las resinas pueden ser agrupados en tres principales, en los cuales se deberá encontrar la mezcla de monómeros monovinílicos y divinílicos - apropiados y económicamente factibles, además del catalizador adecuado.

Los procesos son:

1. - Polimerización en suspensión acuosa.

( 8, 33, 7 )

2. - Polimerización en solución. (8, 33, 7 )

3. - Polimerización donde el monómero monovinílico es prepolimerizado previamente.

( 1 )

En la tabla 2 - 2 se muestran los datos para la selección de tecnología.

Se encontró que la primera proposición aunque no es la mejor en características y propiedades si es lo mejor en costo de materia prima, proceso y facilidad de reproducción.

### SULFONACION. -

La sulfonación puede definirse como el proceso por medio del cual se forma una unión entre el grupo sulfónico (  $-\text{SO}_3\text{H}$  ) y un átomo de carbono. El grupo sulfónico se puede introducir por una --

T A B L A 2-2

DATOS CON LOS CUALES SE HACE LA SELECCION DE PROCESO PARA  
POLIMERIZACION

Métodos	Ventajas	Desventajas	Materia Prima	Proceso	Equipo
Polimerización en suspensión	Resistencia mecánica -- buena. Existencia de macroporos	Rompimiento de las perlas grandes.	Catalizador Monómeros Estabilizador	Bajas temperaturas	Reactor simple de polimerización.
Polimerización en solución.	Uniforme el tamaño de poro, transparente.	Difusión Lenta debido a los enlaces entrecruzados se rompen porque se hinchan mucho.	Monómeros Catalizador Disolvente	Altas temperaturas, recuperación de disolventes.	Reactor simple de polimerización.
Polimerización con prepolimerización.	Mayor cantidad de poros. Resistencia mecánica excelente.	Opacas por la existencia de polímero lineal.	Monómeros Catalizador Disolvente	Altas temperaturas para prepolimerización.	Reactores para altas temperaturas. - Control de Viscosidad.



gran variedad de agentes sulfonantes, tanto por procedimientos directos como indirectos. Las sulfonaciones directas se pueden llevar a cabo con disoluciones de trióxido de azufre, ácido clorosulfónico y cloruro de sulfurilo. El grupo sulfónico se puede introducir por sustitución de los átomos de hidrógeno por ácido sulfuroso o sulfitos alcalinos.

( 22, 23, 24, 28, 44 )

Los principales agentes sulfonantes empleados son:

a) Acido sulfúrico concentrado .

( 6, 7, 10, 4, 34, 39, 17, 43 )

b) Oleúm . ( 5, 10, 39, 40 )

c) Acido clorosulfónico.

( 5, 1, 9, 12, 33, 34, 39 )

d)  $\text{SO}_3$  líquido . ( 40 )

La elección del agente y técnica por utilizar , se determinan por factores tales como las propiedades químicas y físicas del compuesto orgánico, características económicas de los métodos, etc. El oleúm y el ácido sulfúrico son los agentes de sulfonación directa más empleados en compuestos aromáticos. ( 22, 23, 24, 28, 44 )

El oleúm se emplea en vez del ácido sulfúrico en aquellos casos en que la sulfonación es difícil aún con ayuda de calor.

( 1, 5, 9, 33, 39, 44 )

#### SULFONACION EN DISOLVENTES. -

Rompimiento de las perlas. - Las propiedades físicas de las perlas del copolímero son tan importantes como la técnica de sulfonación usada. El deterioro varía con copolímeros de la misma composición que han sido preparados con técnicas de polimerización --

diferentes. ( 4, 8, 22, 28, 27, 5 )

La técnica diseñada para minimizar el rompimiento de las perlas, consiste en que éstas son previamente hinchadas a la sulfonación. Los copolímeros convencionales ( 8 % DVB ) incrementan su volumen en aproximadamente 70 % cuando son sumergidos en un hidrocarburo clorado como, cloruro de metileno, tricloroetileno, percloroetileno, y dicloroetano. Estas perlas hinchadas son más fáciles de penetrar por el agente sulfonante, que las que no lo son, lo que permite que el tiempo de reacción pueda ser reducido. Prácticamente no existe beneficio entre las resinas preinchadas y las que no lo son, experimentalmente se ha demostrado que las perlas preinchadas dan aproximadamente 0.1 meq/ml menos de capacidad que las mismas perlas no preinchadas. La diferencia es fácilmente detectada por examen microscópico; mientras que el producto sulfonado en disolvente tiene apariencia lisa y homogénea, el otro tiene apariencia relativamente áspera e irregular. No obstante la diferencia en preparación y apariencia, las características de las resinas estándar de intercambio catiónico son muy similares. Las dos técnicas son actualmente usadas por los fabricantes de resinas. ( 4, 5, 8, 22, 27, 28 )

La velocidad de sulfonación decrece con el incremento del tamaño de partícula y el eslabonamiento, los grupos de intercambio iónico son distribuidos a través del volumen de la resina y no sobre la superficie. -- Además implica que la velocidad de reacción es controlada por la difusión del agente sulfonante en la resina matriz. ( 4, 5, 8, 22, 27, 28 )

La sulfonación llega a ser más difícil con el incremento del eslabonamiento. El peso base en una sulfonación ( meq/g seco) decrece con el incremento del contenido de divinilbenceno. Sin embargo, a causa del decrecimiento del hinchamiento, los productos altamente eslabonados tienen altas capacidades de intercambio por volumen ( meq/ml ). ( 4, 5, 8, 22, 27, 28 )

Como resultado de la alta densidad de las resinas más eslabonadas, el costo de éstas por unidad de volumen, ( la base en la cual son usualmente vendidas) se incrementa con el incremento de eslabonamiento. ( 4, 5, 8, 22, 27, 28 )

Los copolímeros sulfonados de estireno divinilbenzeno comerciales son de color café. Pueden ser fabricados productos más claros por sulfonación a bajas temperaturas, por ejemplo, las perlas hinchadas en cloruro de metileno y sulfonadas con ácido clorosulfónico a temperatura ambiente son generalmente amarillo claro. Sin embargo, se oscurecen con el uso y tienen desventajas operacionales sobre los productos café convencionales. ( 4, 5, 8, 22, 27, 28 )

#### FACTORES FISICOS Y QUIMICOS QUE INFLUYEN EN LA SULFONACION. -

Los productos resultantes de las reacciones de sulfonación dependen de muy diversos factores que no sólo afectan el grado, sino también el curso de la sulfonación. ( 22, 28 )

Los factores más importantes son:

##### 1 ) CONCENTRACION DEL AGENTE SULFONANTE. -

Cuando se emplea ácido sulfúrico en una sulfonación se sabe que la reacción se detiene cuando se alcanza una concentración determinada de  $SO_3$  diferente para cada compuesto. Practicamente cuando se llega a una concentración de  $SO_3$  igual a 66.4 % no tiene ya lugar reacción de sulfonación alguna. Esto indica que en los métodos ordinarios se consume una cantidad de ácido excesiva. Si se emplea ácido sulfúrico del 100 % solamente el 55 % del  $SO_3$  se aprovecha en la reacción y empleando ácido sulfúrico del 94 %, el  $SO_3$  que reacciona es tan solo el 40 %. Por estas razones se hace -

preciso utilizar un exceso de ácido, o eliminar el agua por medios físicos o químicos. ( 22, 28 )

## 2 ) TEMPERATURA DE REACCION. -

Al aumentar la temperatura de trabajo se aumenta la velocidad y grado de sulfonación. Puesto que la tendencia a la polisulfonación aumenta al elevar la temperatura, es preciso tener ésto en cuenta en la práctica y operar en condiciones térmicas y con proporciones de reactivos adecuados para obtener la menor cantidad posible de subproductos. La temperatura de sulfonación puede también desempeñar un papel importante en la orientación de los grupos sulfónicos. ( 22, 28 )

## 3 ) TIEMPO DE REACCION. -

A este respecto puede decirse en general que siempre que se prolonga la reacción por más tiempo del necesario, se forman impurezas que, si bien no son muchas en cantidad, pueden resultar difíciles de separar del producto principal. Si es posible la polisulfonación, se formarán ácidos disulfónicos a expensas de una menor cantidad de los monosulfónicos, y si sólo se deseaba obtener estos últimos, es necesario detener la reacción antes de que alcance el equilibrio. ( 22, 28 )

## 4 ) CATALIZADORES. -

En los procesos de sulfonación existe una serie de sustancias que pueden, o bien catalizar la formación de productos específicos, es decir, ejercer una influencia en la orientación, como los compuestos de mercurio, o bien simplemente acelerar la reacción normal sin tener ningún efecto sobre las posiciones que ocupan los grupos sulfónicos, como ocurre con los compuestos de vanadio. De este modo en algunas sulfonaciones es esencial la presencia de un catalizador determinado, mientras que en otras el empleo de uno de ellos puede ser conveniente sólo si presenta alguna ventaja económica.

ca. ( 44 )

Las sulfonaciones se hacen por cargas, es decir en forma discontinua, en tanto que las operaciones continuas solamente se pueden hacer cuando el compuesto es volátil, la reacción rápida y la producción alta.

Aun cuando las operaciones continuas permiten generalmente una mayor capacidad de producción, control de la operación y calidad del producto, obligan a unas instalaciones más complicadas y costosas.

En los procesos de sulfonación discontinua o por cargas, la manera de introducir los reactivos en el sulfonador depende de las propiedades físicas y químicas de los reactivos.

Como se ha visto, dadas las características de la resina matriz, la sulfonación es necesario hacerla en forma discontinua. En la tabla 2 - 3 se muestran los datos para la selección de proceso.

Se observa que la proposición de una sulfonación con oleúm es la mejor en cuanto a costo y facilidad de incertar los grupos sulfónicos en comparación con los demás.

T A B L A 2-3

DATOS PARA SELECCION DE PROCESO DE SULFONACION

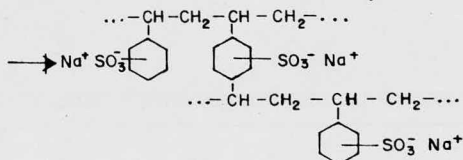
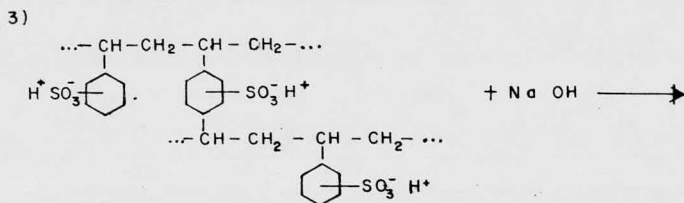
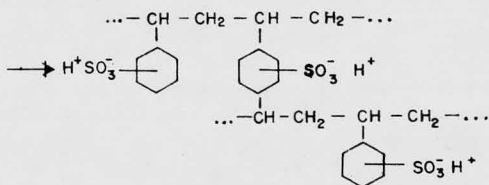
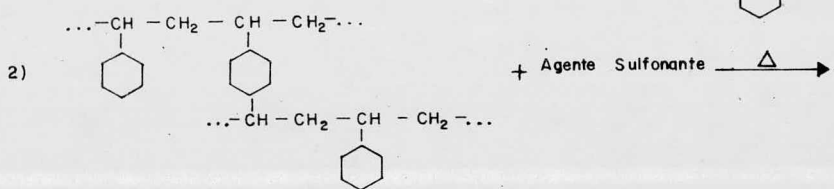
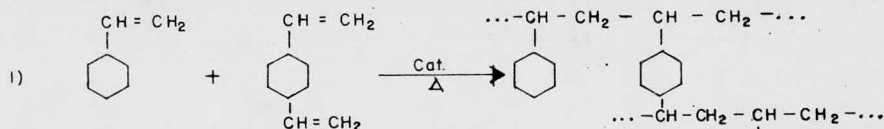
Método	Ventajas	Costos	Materia Prima
Acido Sulfúrico concentrado.	Perlas translúci das café obscuro. capacidad de inter cambio buena.	Equipo normal de polimerización con algunas adap taciones.	Fáciles de conseguir y almacenaje en tan ques de Fierro.
Acido Clorosulfó nico.	Perlas translúci das café claro. Capacidad intercam biadora muy buena.	Reactor y equipo vidriados.	Facilidad de conseguir, almacenaje en tanques vidriados.
Oleum al 20%	Perlas translúcidas café claro. Capaci dad intercambiadora muy buena.	Reactores de po limerización con adaptaciones.	Almacenaje en tanques de Fierro.
Trióxido de Azufre Líquido.	Perlas translúcidas café claro. Capaci dad intercambiadora excelente.	Equipo de Refri geración.	Almacenaje especial

## CAPITULO III

### PARTE EXPERIMENTAL. -

Las resinas de intercambio catiónico más importantes son obtenidas por la sulfonación de un copolímero estireno-divinilbenzeno (entre 8 y 12 % de divinilbenzeno). El grado de eslabonamiento varía la capacidad de intercambio de la resina. ( 22, 28 )

Principales reacciones que se llevan a cabo durante la obtención de una resina de intercambio catiónico ac. fuerte.



ANALISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS. -

Monómero monovinílico. - Estireno (vinil benceno, estirolo, cinameno)  $C_6H_5-CH=CH_2$  es el nombre común y el más simple de una serie de monómeros aromáticos insaturados. ( 22 )

Propiedades. - Las propiedades físicas del monómero de estireno están dadas en la tabla 3 - 1. Las reacciones de polimerización y copolimerización son las de mayor interés comercial. ( 22 )

El estireno puede ser polimerizado por todos los métodos comúnmente empleados. Aunque los más usuales son la polimerización en bloque y la polimerización en suspensión. ( 22 )

TABLA 3 - 1

PROPIEDADES FISICAS DEL ESTIRENO

punto de ebullición °C a 760 mm Hg	145.2
100 mmHg	82.0
20 mmHg	46.0
punto de congelación °C	-30.6
gravedad específica a 25°C	0.905
índice de refracción a 25 °C	1.5439
viscosidad a 25°C cps.	0.73
tensión superficial dina/cm <sup>2</sup>	31.7
volumen crítico, cm <sup>3</sup> /g	3.55
temperatura crítica, °C	369.0
presión crítica, atm.	37,6
punto de inflamación , °C	31.0
calor específico, cal/g a 25 °C	0.2818
calor latente de vaporización, cal/g a 25°C	102.4
145°C	84.69



TABLA 3 - 1 ( continuación)

calor de formación, Kcal/mol a 25°C	35.22
calor de combustión Kcal/mol a 25°C	1018 . .83
límites explosivos, % volumen en el aire	1.1 - 6.1
solubilidad a 25°C, %	
monómero en agua	0.033
agua monómero	0.070
compatibilidad con disolventes	
acetona	∞
tetracolorur de carbono	∞
benceno	∞
éter	∞
etanol	∞

---

El análisis químico del estireno está dado en

la tabla 3 - 2.

TABLA 3 - 2

ANALISIS QUIMICO DEL ESTIRENO

pureza	99.6 %
polímero	no
aldehidos como CHO	10 ppm
peróxidos como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 ppm
cloruros como Cl <sub>2</sub>	10 ppm
p terbutil catecol	12 ppm
color apha	5

Monómero polivinílico. - Divinilbenceno,  $C_6H_4(CH=CH_2)_2$  es un monómero especial para producir resinas poliestireno con --enlaces eslabonados. El monómero es manufacturado por dehidrogenación de una mezcla de isómeros de dietilbenceno. El monómero comercial generalmente consiste de una mezcla diluida de m y p divinilbenceno. ( 22 )

Las propiedades y análisis de los dos grados comerciales son dados en las tablas 3 - 3 y 3-4 respectivamente. El divinilbenceno es fácilmente polimerizado dando resinas insolubles pero quebradizas. Para evitar la reacción de polimerización el producto es inhibido con terbutil catecol y vendido en una mezcla de etilvinilbenceno. ( 22 )

TABLA 3 - 3

PROPIEDADES FISICAS DE LAS DOS MEZCLAS DE DVB

PROPIEDAD	DVB 22 %	DVB 55 %
punto de ebullición a 760 mmHg, °C	180	195
punto de congelación, °C	-	- 45
punto inflamación, °C	135	165
límites explosivos, en el aire, %	1.1 - 6.2	1.1
viscosidad a 25°C, cps	0.883	1.007
índice de refracción a 25°C	1.5326	1.5585
densidad a 25°C, g/cm <sup>3</sup>	0.8943	0.9126
presión crítica, atm.	24.3	24.3
calor de vaporización, cal/g	76.6	83.8

TABLA 3 -3 ( continuación)

solubilidad a 25°C, %

monómero en agua	0.0065	0.0052
agua en monómero	0.051	0.054
compatibilidad con disolventes		
acetona	∞	∞
tetracloruro de carbono	∞	∞
benceno	∞	∞
etanol	∞	∞

---

TABLA 3 - 4

ANALISIS QUIMICOS DE LAS DOS MEZCLAS DE DVB.

ANALISIS	DVB 22 % ( ppm )	DVB 55 % ( ppm )
polímero	100	100
aldehidos como CHO	40	40
peróxidos como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	5
azufre como S <sub>2</sub>	20	23
terbutil catecol	1000	1000
	( % )	( % )
total de insaturación	83.3	149.4
divinilbenceno		
meta	17.1	36.1
para	8.2	18.6
total	25.3	54.7

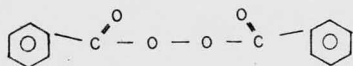
Catalizadores.- Los catalizadores fueron seleccionados en base a la temperatura de polimerización. ( 22, 28 )

Para estireno en suspensión, la temperatura de polimerización es de 85 a 105 °C, siendo los catalizadores para este rango, el peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de --terbutilo, y el azobisisobutironitrilo. ( de la 1 a la 40 )

La reacción que se presenta con los peróxidos - es una reacción de formación de radical libre.



Peróxido de benzoilo, ( peróxido de dibenzoilo, - superperóxido de benzoilo, bezoxil, lucidol, y perkadox )  $C_{14}H_{10}O_4$  ( $C_6H_5CO$ ) $_2O_2$ , es explosivo, potencialmente detonante, produce irri- tación en ojos, nariz, piel, y garganta. ( 8, 12, 17, 27, 38, 43, 44 )

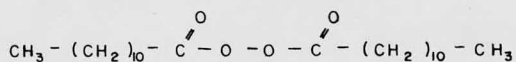


El peróxido de benzoilo granular presenta los - siguientes tiempos de vida media.

#### TIEMPO DE VIDA MEDIA

50°C	158 hrs	temperatura para
70°C	8 hrs	10 hrs de vida media
85°C	1.1 hrs	69°C

Peróxido de Lauroilo,  $C_{24}H_{46}O_4$  o ( $C_{12}H_{23}CO$ ) $_2O_2$ , es explosivo, produce irritación en ojos, nariz, piel, y garganta, en -- forma granular presenta los siguientes tiempos de vida media. ( 1, 13 )



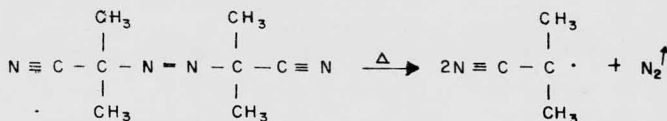
TIEMPO DE VIDA MEDIA

60°C	13 hrs.	temperatura para
70°C	3.4 hrs.	10 hrs de vida media
85°C	0.5 hrs.	62°C

2,2' azobisisobutironitrilo, 2, 2' azobis ( 2 -me-  
til propanonitrilo ), AIBN,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  azodiisobutironitrilo, 2, 2' --  
azopropano, Porofor 57, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> peso molecular 164.21; es obtenido  
por oxidación de  $\alpha$  ácido hidrazobutirico dinitrilo o 2 aminoisobuti-  
ro nitrilo y cloruro de sodio. ( 4, 5, 33 )

Cristaliza en estanol agua a 107°C, es explosivo -  
sobre todo en acetona, es inflamable; concentración letal máxima --  
12 mg/l o 670 mg / K.

Presenta un tipo de reacción por formación de ra-  
dicales libres en presencia de calor.



Estabilizante.- Alcohol laurico etoxilado con ---  
10 moles. ( 9 )

TABLA 3 - 5

**CARACTERISTICAS. -**

**emulsificante no iónico**

**pasta blanca**

pH ( 1% )	9 - 10
Indice de Acidez	0.5 max.
Indice de Hidroxilo	92 - 99
punto de enturbiamiento	75 °C
densidad 25°C	1.05
punto de inflamación	300°F

---

Disolvente para la sulfonación. - Dicloroetano, --  
1, 1 dicloroetano,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}_2$  es un líquido incoloro, con ligero olor a cloroformo. ( 8 )

TABLA 3 - 6

**PROPIEDADES FISICAS DEL DICLOROETANO.**

punto de ebullición	57.3°C
densidad a 20°C	1.176
índice de refracción 20°C	1.41638
viscosidad cps, a 20°C	0.430
calor latente de fusión, cal/g	21.12
calor de vaporización, cal/g	77.3
calor específico, a 20°C, cal/g	0.308
temperatura crítica, °C	250
presión crítica, atm.	50

TABLA 3 - 6 ( continuación)

densidad crítica, $\text{g/cm}^3$	0.44
punto de inflamación, $^{\circ}\text{C}$	21
límites explosivos, en aire, %	5.9 - 15.9
calor de combustión $C_p$ , Kcal/g mol	267.16
calor de formación Kcal/ mol	
líquido	37.6
vapor	29.3
calor de combustión $C_v$	267.4

Agente sulfonante. - Oleúm 20% . ( 12 )

TABLA 3 - 7

Oleúm 20%	equivale a 104.5 % $\text{H}_2\text{SO}_4$
densidad ( $15^{\circ}\text{C}$ )	1.9056
( $25^{\circ}\text{C}$ )	1.9255
máximo de impurezas	
ácido clorhídrico %	0.0005
ácido nítrico, %	0.0005
dióxido de azufre, %	0.015
trióxido de arsénico, %	0.00005
fierro, %	0.02
plomo, %	0.005
color	grisáceo
turbidez	turbio

Líquido adsorbente. - Acido sulfúrico 98 %

TABLA 3 - 8

CARACTERISTICAS

densidad 25°C	1.8357
máximo de impurezas	
ácido clorhídrico, %	0.0005
ácido nítrico, %	0.0005
dióxido de azufre, %	0.015
amoníaco, %	0.001
trióxido de arsénico, %	0.00005
hierro %	0.015
plomo, %	0.005
no volátiles, %	0.05
color	parduzco
turbidez	ligera turbidez

METODOS DE ANALISIS. -

Capacidad total de intercambio. Esta determinación es útil al evaluar las condiciones a las que una resina es empleada. Aún cuando la capacidad de operación no es igual a la capacidad total, la medición de esta última es aconsejable para detectar las pérdidas en eficiencia. El método utilizado es tomar 50 ml. de resina, la cual se vacía en una columna que contiene una solución del ión a intercambiar en exceso, el exceso es titulado con una solución de hidróxido de sodio 1.0 N y usando como indicador una solución de fenofalei-



na. La capacidad de una resina catiónica ácido sulfónico ciclo hidrógeno es determinada pasando un exceso de solución 1 o 2 N de cloruro de sodio a través de una columna con la resina, el efluente ácido es titulado con solución de hidróxido de sodio 1 N, y la capacidad es calculada en miliequivalentes intercambiados por mililitro de resina o por gramos de resina seca. ( 22, 28 )

Retención de humedad. - Una característica -- importante para conocer las condiciones de operación de una resina, es la determinación del porcentaje de retención de agua, ya que ésta indica el grado de hinchamiento de la misma. ( 22, 28 )

La forma más simple es sometiendo a deshidratación, 5 a 10 g de la resina ( que resista el secado ) a 105 - 110°C - durante un período de 16 a 24 hrs. La determinación de humedad en la forma hidroxilo de una resina aniónica base fuerte, puede ser inconsistente debido a la descomposición de la resina a temperaturas - cercanas a 60°C. Es generalmente difícil obtener tales resinas a peso constante. ( 22, 28 )

Distribución de tamaño de partícula. - La - distribución del tamaño de partícula de las resinas de intercambio iónico es determinada por medio de tamices estándar. Los resultados son expresados generalmente en porciento del total de muestra la cual es retenida, o por el paso a través de las aberturas específicas en los tamices. Los datos son obtenidos de resinas en su estado de hinchamiento, esto se debe a que el análisis de tamizado húmedo es más consistente que los análisis de tamizado seco. ( 22, 28 )

La distribución del tamaño de partícula es algunas veces expresado en términos de tamaño efectivo y coeficiente de uni--

formidad; ambas se obtiene del análisis por tamizado. Tamaño efectivo es definido como aquella abertura en milímetros la cual retiene un ( 0 % o pasa 10 % ) del total de la muestra de la resina. Coeficiente de uniformidad es el valor numérico obtenido dividiendo la -- abertura del tamiz, en milímetros, la cual retiene 40 % de la muestra entre la que retenga 90 %. ( 22, 28 )

Densidad.- Dado que las resinas de intercambio son vendidas sobre una base de volumen, la medida del volumen o den-sidad aparente es de interés tanto para el fabricante como para el consumidor. La prueba es llevada a cabo pesando una cantidad de resina, lavándola y midiendo el volumen drenado ocupado por la resina. Es importante que la resina esté completamente hidratada y que no existan vibraciones cuando el volumen sea medido. ( 22, 28 )

#### OBTENCION DE LA RESINA MATRIZ

En la obtención de la resina matriz es importante observar las siguientes variables.

1 ) Relación de monómero monovinílico y monómero polivinílico. El grado de eslabonamiento es una característica dependiente del contenido de monómero polivinílico que constituye el polímero, dándose en este caso como un porcentaje de divinilbenceno.

Algunas resinas pueden contener hasta 30 o 40 % de eslabonamiento pero son tan cerradas en su configuración que jamás se llega a efectuar un buen intercambio iónico, debido a la existencia de impedimentos estéricos.

Por el contrario, si el grado de eslabonamiento es muy bajo, la resina se hincha demasiado y es muy blanda, se compri-

me fácilmente y resiste menos los cambios de presión. Por esta razón para usos generales se prefieren resinas de 8 a 12 % de eslabonamiento y con un tamaño de partícula de 30 a 50 mallas o sólo en casos muy especiales los rangos son de 70 a 150 mallas.

2 ) Relación de los monómeros con el medio dispersor. Las propiedades del copolímero final son dependientes de la concentración de los monómeros en la solución. Se encuentra que con el incremento de la dilución, la velocidad de polimerización aumenta. Pero si la relación de los monómeros con el medio dispersor es menor se presentan altas viscosidades provocando problemas de agitación, transferencia de calor, y tamaño de partícula. Por lo que generalmente se usa una relación de monómeros medio dispersor de 1:1 o ligeramente mayor la proporción del medio dispersor. ( 22, 28 )

3 ) Concentración de estabilizante. La cantidad de estabilizante a usar es del 1 % cantidad suficiente para evitar los problemas de aglomeración que se presentan durante la formación -- de las perlas, si se usa una cantidad mayor el tamaño de la perla es sumamente pequeño, las cuales no son útiles para los procesos de intercambio en columnas, pero si la cantidad es demasiado pequeña el problema que se presenta es el de aglomeración con lo que existen -- problemas de agitación y el tamaño de partícula resultante es muy grande y de forma irregular. ( 16, 22, 28 )

4 ) Catalizadores. - Para estireno en suspensión la temperatura de polimerización es de 80 a 105 °C siendo los catalizadores más fáciles de conseguir para este rango; a) peróxido de benzoylo, b) peróxido de lauroilo, y c) azoisobutironitrilo. ( 16, 22, 28 )

El tiempo necesario para la polimerización puede ser reducido por el incremento de la proporción del catalizador, pero también el uso de un exceso de catalizador es indeseable porque provoca polímeros de cadena corta y con ramificaciones en ellas.

( 22, 28 )

Se encontró en la literatura ( patentes ) que las cantidades de catalizador para este tipo de polimerización fluctúan de 0.1 a 1.0 % en peso de los monómeros. ( 16, 22, 28 )

Una vez fijadas las cantidades de monómeros, - medio dispersor, y estabilizador, se realizan pruebas con los tres - catalizadores antes mencionados variando su concentración desde -- 0.1 a 1.0 % siendo los resultados presentados en las tablas 3 - 9, -- 3 - 10, 3 - 11 respectivamente.

La fórmula constante empleada es la siguiente:

MATERIAS PRIMAS	%
Agua deionizada .....	59.0
Estireno .....	33.0
Divinilbenceno 55 % .....	5.8
Alcohol láurico etoxilado .....	1.0

#### PROCESO SEGUIDO EN LA POLIMERIZACION. - ( 42 )

Se usa una velocidad media de agitación siendo -- igual para todas las reacciones, esta velocidad se fija en base al tamaño de partícula que se desea obtener.

La temperatura tampoco es variada, siendo regulada de 80 a 105 °C en todos los casos.

T A B L A 3 - 9

DATOS OBTENIDOS DE LA POLIMERIZACION CON PEROXIDO DE BENZOILO  
COMO CATALIZADORA.

Catalizador	Condiciones de reacción	Observaciones
0.1	Ø = 24 hrs. Rp= 60 %	La perla es pegajosa debido a ramificaciones peso molecular irregular Tiempo de redacción largo.
0.2	Ø = 18 hrs. Rp= 65 %	La resina aún presenta ramificaciones, debido al tiempo de reacción. Tamaño de partícula irregular.
0.3	Ø = 18 hrs. Rp= 70 %	Las ramificaciones son menos, y la resina por lo tanto es menos blanda. Peso molecular más uniforme
0.4	Ø = 14 hrs. Rp= 70 %	Las perlas continuan siendo blandas, se hinchan mucho y se rompen durante el lavado.
0.5	Ø = 12 hrs. Rp= 70 %	La resina tiene un peso molecular más uniforme, su hinchamiento es menor perdidas durante el lavado
0.6	Ø = 12 hrs. Rp= 80 %	El tamaño de partícula es homogéneo, existen perdidas durante el lavado.
0.7	Ø = 8 hrs. Rp= 90 %	Las perlas son translucidas, de tamaño homogéneo buena hidratación y pocas pérdidas durante el lavado
PRUEBA OPTIMA		
0.8	Ø = 8 hrs. Rp= 80 %	La resina es opaca, con gran rompimiento durante el lavado.
0.9	Ø = 8 hrs. Rp= 70 %	La perla es opaca, tamaño de partícula pequeño, buena difusión externa, bajo poder de hidratación.
1.0	Ø = 8 hrs.	El tamaño de partícula es pequeño, no adecuado para procesos de intercambio iónico, mala hidratación.

Temperatura de polimerización constante (80 - 1059C)  
Velocidad de agitación constante (100 rpm)  
Ø = Tiempo de polimerización  
Rp= Rendimiento durante la polimerización

T A B L A 3 - 10

DATOS OBTENIDOS DE LA POLIMERIZACION CON PEROXIDO DE LAUROILO  
COMO CATALIZADOR.

% Catalizador	Condiciones de reacción	Observaciones
0.1	<p><math>\emptyset = 30</math> hrs.</p> <p>Rp= 50 %</p>	La resina es altamente ramificada. peso molecular irregular y gran tamaño de partícula.
0.2	<p><math>\emptyset = 22</math> hrs.</p> <p>Rp= 60 %</p>	La perla presente ramificaciones, el tamaño de partícula es irregular, y su peso molecular no es uniforme
0.3	<p><math>\emptyset = 20</math> hrs.</p> <p>Rp= 60 %</p>	La resina se hincha demasiado y se rompe durante el lavado, poca resistencia mecánica.
0.4	<p><math>\emptyset = 18</math> hrs.</p> <p>Rp = 60 %</p>	Bajo rendimiento durante el lavado debido al rompimiento de las perlas.
0.5	<p><math>\emptyset = 18</math> hrs.</p> <p>Rp= 70 %</p>	El tamaño de partícula no es uniforme, su hidratación es buena pero existe rompimiento de las perlas.
0.6	<p><math>\emptyset = 16</math> hrs.</p> <p>Rp= 70 %</p>	La perla es homogénea en tamaño, existen pérdidas durante el lavado.
0.7	<p><math>\emptyset = 16</math> hrs.</p> <p>Rp= 80 %</p> <p style="text-align: center;">PRUEBA OPTIMA</p>	El tamaño de partícula es homogénea, la apariencia es translúcida, buena hidratación y la pérdida durante el lavado es menor.
0.8	<p><math>\emptyset = 16</math> hrs.</p> <p>Rp= 70 %</p>	Las perlas son opacas, una gran pérdida debido a que el tamaño de partícula disminuye.
0.9	<p><math>\emptyset = 14</math> hrs.</p> <p>Rp= 70 %</p>	La resina se hace mas dura su tamaño disminuye y su peso molecular es menor.
1.0	<p><math>\emptyset = 12</math> hrs.</p> <p>Rp= 65 %</p>	Debido al tamaño de partícula tan pequeño, no es adecuada para su uso en procesos de intercambio iónico, debido a la dureza de la perla no tiene buena resistencia mecánica.

T A B L A 3 - 11

**DATOS OBTENIDOS DE LA POLIMERIZACION CON AZOISOBUTIRONITRILLO  
COMO CATALIZADOR.**

% Catalizador	Condiciones de reacción	Observaciones
0.1	$\Theta = 18$ hrs Rp= 70 %	Tamaño de <u>p</u> artícula <u>irre</u> gular. Peso Molecular <u>al</u> to.
0.2	$\Theta = 15$ hrs Rp= 70 %	Adhesividad de las perlas y tamaño de <u>p</u> artícula <u>irre</u> gular.
0.3	$\Theta = 15$ hrs Rp= 70 %	Su resistencia mecánica - es mala.
0.4	$\Theta = 11$ hrs Rp= 70 %	La resina tiene un <u>p</u> eso <u>m</u> olecular uniforme, <u>aunque</u> tiene ligera adhesividad.
0.5	$\Theta = 9$ hrs Rp= 80 %	Tamaño de <u>p</u> artícula <u>homo</u> -geneo, <u>pero</u> hay <u>per</u> didas durante el lavado.
0.6	$\Theta = 7$ hrs Rp= 95 % PRUEBA OPTIMA	Las perlas son <u>transluci</u> -das <u>homo</u> geneas en su <u>tama</u> ño, buena <u>hidrata</u> ción y pocas <u>per</u> didas durante el lavado.
0.7	$\Theta = 7$ hrs Rp= 75 %	<u>Presentan</u> las perlas <u>poli</u> meros <u>lineales</u> , lo que ayuda a la <u>difusión</u> <u>exter</u> na.
0.8	$\Theta = 7$ hrs Rp= 75 %	El tamaño de <u>p</u> artícula - disminuye, la resina se hace más dura y su tamaño se reduce.
0.9	$\Theta = 7$ hrs Rp= 75 %	La resina tiene un <u>p</u> eso molecular pequeño, es más dura.
1.0	$\Theta = 7$ hrs.	Tamaño de <u>p</u> artícula <u>peque</u> ño y no es <u>adecuado</u> para procesos de intercambio iónico.

Temperatura de reacción constante (70-105°C)

Velocidad de agitación constante ( 100 rpm )

$\Theta$  = Tiempo de polimerización.

Rp= Rendimiento durante la polimerización.

PROCESO:

- 1 ) En un matraz de tres bocas se coloca el agua y el alcohol láurico etoxilado, se calienta a 50 - 60°C, con agitación, hasta disolución completa del alcohol.
- 2 ) Una vez disuelto el alcohol, se enfría de 30 - 35°C para adicionar la mezcla de monómeros y el catalizador, los cuales son mezclados previamente, disolviendo en ellos el catalizador ( peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, o azoisobutironitrilo ).  
Nota. - No se calienta la mezcla de monómeros.
- 3 ) La mezcla bajo agitación y con atmósfera inerte, se inicia el calentamiento lentamente -- ( reacción exotérmica ) hasta 65 °C, siendo necesario retirar el medio de calentamiento, permitiendo que la temperatura siga subiendo ( debido al calor de reacción ) hasta alcanzar una temperatura de 80 a 105°C máximo. ( si es necesario usar un medio de enfriamiento )
- 4 ) Se incrementa la viscosidad, pasando por diferentes etapas, hasta lograr la polimerización final.
- 5 ) Las perlas formadas, que contienen aún monómero libre, son calentadas hasta una temperatura de 135°C pasando una corriente de gas -



inerte, para lograr la total eliminación del monómero libre, ésto puede lograrse en el mismo matraz o en un horno.

- 6 ) Una vez terminada la eliminación de monómero se enfría y se filtra.
- 7 ) Las perlas filtradas son lavadas con agua y secadas.

#### EQUIPO EMPLEADO. -

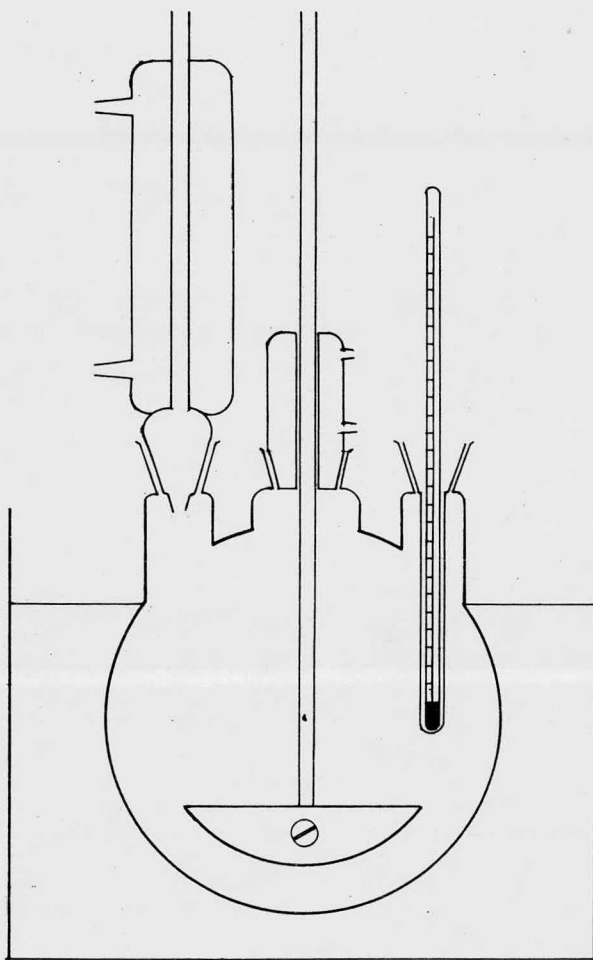
Se usaron reactores de vidrio con tres bocas ( fig. 3 - 1 ) con juntas esmeriladas, o adaptaciones de hule en las que van incertadas, un termómetro, un refrigerante, y una tubería de vidrio para el gas inerte.

Como medio de calentamiento se emplea una -- chaqueta eléctrica con control de temperatura.

Agitación. - Se seleccionaron motores de velocidad variable, y flechas con una sola aspa de teflón o acero de tipo ancla.

#### SULFONACION. -

Una vez obtenida la resina matriz, el siguiente paso es la sulfonación, la cual se lleva a cabo sometiendo la resina a un tratamiento con dicloroetano, que nos sirve para disminuir el rompimiento y aumentar el volumen o hinchamiento de las perlas a aproximadamente un 70 % con lo que se facilita la sulfonación y se reduce el tiempo de reacción.



**Fig. 3-1**      **Equipo de laboratorio para**  
**polimerización en perla.**

La relación entre el agente sulfonante, en este caso oleúm comercial con la resina es de aproximadamente 8:1.

Una vez establecida la relación de resina - disolvente - agente sulfonante necesarios, se seleccionan tres resinas de las pruebas efectuadas con los diferentes catalizadores, las que se considera que reúnan las mejores características para la obtención de una resina de intercambio iónico. ( tabla 3 - 12 )

FORMULA:

MATERIAS PRIMAS

Dicloroetano	14.3
Resina matriz	7.62
Oleúm 20 - 25 %	88.0

PROCESO: ( 42 )

- 1 ) Las perlas una vez que se encuentran secas, son transferidas a un matraz de tres bocas.
- 2 ) Se adiciona el dicloroetano.
- 3 ) Una vez que las perlas han aumentado su volumen, se adiciona el oleúm, se calienta lentamente hasta una temperatura de 80 - a 100°C. ( reacción exotérmica ), es necesario controlar la temperatura para evitar el rompimiento de las perlas.
- 4 ) Para terminar la sulfonación se eleva la temperatura a 105°C, efectuándose ésto cuando el análisis de aproximadamente un grupo '-

T A B L A 3 - 12

DATOS OBTENIDOS EN LA SULFONACION

Condiciones de reacción	Observaciones	Resultados
$T_s = 100^\circ\text{C}$ $R_f = 85 \%$ Resina (a)	Las perlas no son - uniformes en tamaño y al lavar y sulfo- nar presentan rom- pimientos.	Capacidad de 4.79 meq/g
$T_s = 100^\circ\text{C}$ $R_f = 80 \%$ Resina (b)	Las perlas son mas uniformes en tamaño presentan rompimiento al lavar y sulfonar.	4.80 meq/g
$T_s = 100^\circ\text{C}$ $R_f = 95 \%$ Resina (c)	Las perlas son peque- ñas y uniformes, pre- sentan muy poco rompi- miento en el lavado y la sulfonación.	5.07 meq/g

$T_s$  = Temperatura de sulfonación

$R_f$  = Rendimiento final

ácido sulfónico por núcleo o bien hasta una capacidad intercambiadora de 5.1 meq/g de resina seca.

- 5 ) Las perlas sulfonadas son hidratadas y convertidas a sal de sodio. Debiéndose tener cuidado en ambos pasos para evitar el rompimiento de las perlas.

#### EQUIPO EMPLEADO. -

Se usan reactores de vidrio de tres bocas semejante al usado para la polimerización con algunas variantes, en lugar del refrigerante se coloca una conexión de vidrio hacia un matraz que contiene una solución de hidróxido de sodio, para absorber los vapores de  $\text{SO}_3$ . ( fig. 3 - 2 )

Obtenida la perla sulfonada se realizan pruebas comparativas con la resina Amberlite IR - 120 del tipo estireno - divinilbenceno ( 8 - 12 % ) catiónica ácido fuerte, obteniéndose los resultados expresados en la tabla 3 - 13.

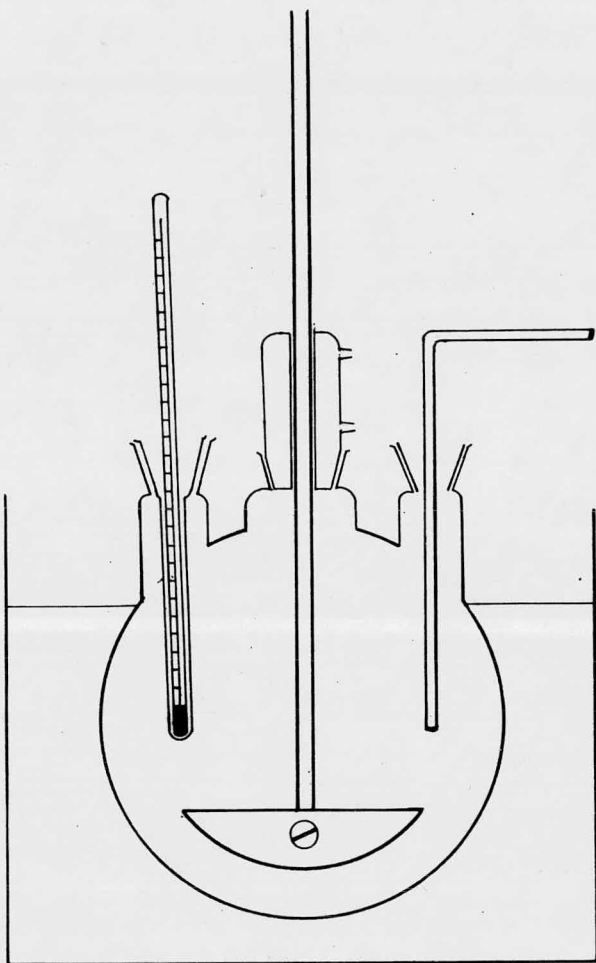


Fig. 3-2      Equipo de laboratorio  
para sulfonación.

T A B L A 3-13

DATOS COMPARATIVOS DE LAS PROPIEDADES DEL AMBERLITE IR-120  
Y LAS RESINAS OBTENIDAS.

	Amberlite IR-120	Resina (a)	Resina (b)	Resina (c)
Capacidad de intercambio (meq/g)	5.2	4.79	4.80	5.07
Humedad (%)	44 - 48	47	47	47
Tamaño de tamiz (mallas)	16 - 50	20-50	20-50	20-50
Tamaño efectivo (mm)	0.45-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6	0.5-0.6
Densidad (lb/ft <sup>3</sup> )	48 -54	51	51	51
pH (ciclo hidrógeno - sodio)	1 - 14	1 - 14	1 - 14	1- 14
Temperatura máx. de trabajo (°C)	150	150	150	150

## C A P I T U L O   I V

### PLANTA PILOTO GENERALIDADES. -

Las plantas de pequeña escala se emplean en Ingeniería Química para dos propósitos principales: El primero -- es el producir resultados aplicables al diseño de la planta escala industrial, y segundo, por que permiten un rango más amplio de -- características de operación de las que se puede disponer en modelos de producción. ( 22, 28 )

Para fines de diseño de plantas, una planta piloto se emplea para obtener la información que no pueda obtenerse directamente en un laboratorio. ( 22, 28 )

La conversión de los datos de investigación obtenidos en laboratorio a datos de diseño de planta sólo es una función de la planta piloto. Esta tarea requiere del establecimiento de un programa definido, incluyendo una investigación completa de las reacciones básicas, considerando reactivos, tiempo, temperatura, concentración, factores de catálisis, estudios de materia prima, operaciones necesarias, especificaciones de control, seguridad y riesgos de salud, etc. Es entonces la planta piloto una unidad de investigación. Puede usarse para la selección adecuada de equipo y materiales, para proporcionar información de tiempos de operación, estudios de mano de obra y permite el estudio de problemas de derivados. Después de que una nueva planta industrial funciona, continúan en la planta piloto las investigaciones sobre los problemas más urgentes - que se vayan presentando. ( 22, 28 )



El último propósito es el operar la planta piloto con la seguridad de que todos los obstáculos de la planta comercial han sido reducidos al mínimo o preferentemente eliminados. Esta no debe desmantelarse hasta que la planta comercial esté en operación satisfactoria, pues es el lugar donde se efectúan las mejoras de calidad y producción. ( 22, 28 )

#### REACTORES INTERMITENTES Y CONTINUOS. -

La producción de resinas puede ser efectuada en ambos tipos de reactores, la diferencia en el uso es la cantidad a fabricar. El reactor intermitente tiene un alto costo de operación, siendo usado en fábricas de poca capacidad, aunque el costo del equipo es menor, las operaciones no productivas en su ciclo operacional, tales como, carga de materias primas, calentamiento, descarga del producto, filtrado, lavado, etc., son las que provocan el alto costo de operación. Los reactores continuos se usan generalmente para altas producciones, el costo del equipo es mayor, pero su costo operacional es menor debido a que cuenta con equipo auxiliar en el cual se efectúan algunas de sus operaciones. ( 22, 28 )

Las propiedades de los productos a fabricar deben ser observadas con cuidado, ya que hay polímeros que sólo pueden obtenerse en reactores intermitentes. ( 22, 28 )

#### TRANSFERENCIA DE CALOR. -

La mayoría de las reacciones de polimerización son efectuadas en reactores enchaquetados de vidrio o de acero inoxidable con agitadores de turbina, el calor es adicionado o removido

durante la reacción, por un medio circulante de transferencia de calor, el cual fluye a través de la chaqueta del reactor. ( 22, 28, 29, 37 )

Una forma de adicionar calor es el inyectar vapor a través de la chaqueta del reactor, hasta alcanzar la temperatura de reacción; debido al calor que se origina durante la reacción ; debido al calor que se origina durante la reacción de polimerización, el vapor es suspendido y se introduce agua fría para remover el calor producido y mantener constante la temperatura de reacción, lo cual es muy importante para evitar variaciones en el producto final. ( 22, 28, 29, 37 )

La figura 4 - 1 muestra un diagrama simple del sistema de calentamiento y enfriamiento usado en las reacciones de polimerización.

#### COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR. -

Para los cálculos de los coeficientes de transferencia de calor se utilizan datos de planta piloto, debido a que los polímeros son fluidos que se desvían de las propiedades de los fluidos newtonianos en los cuales se basan los cálculos de transferencia de calor. ( 22, 28, 29, 37 )

Para el cálculo del coeficiente total de transferencia de calor de fluidos no newtonianos se usan fórmulas empíricas y el conocimiento del coeficiente de transferencia de calor de película, el cual depende de la forma geométrica del reactor, tipo de agitación, si el calor es alimentado por medio de un serpentín o por chaqueta, conductividad térmica y viscosidad del fluido.

( 22, 28, 29, 37 )

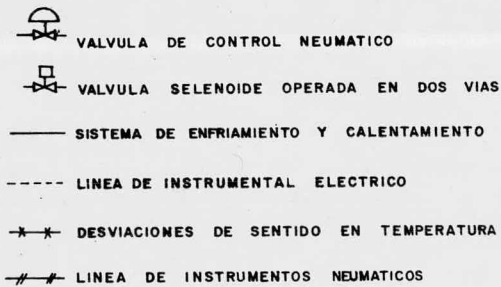
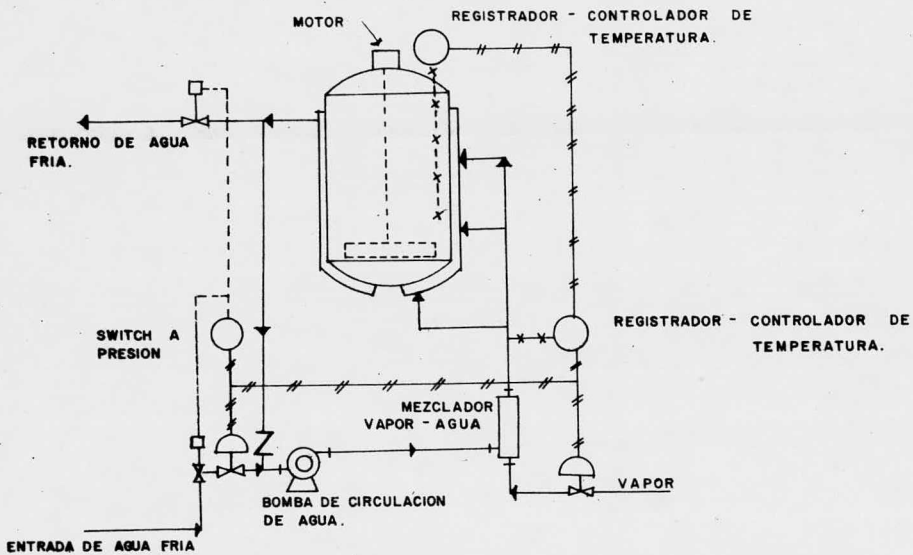


Fig. 4-1      Enfriamiento y control de temperatura  
 para un reactor de polimerizacion.

## AGITACION. -

Para altas viscosidades los sistemas de agitación requieren de diseños especiales, los cuales incluyen agitadores de ancla, paletas, aspas, turbina, helicoidales y de cono vertical. ( 22, 28, 29, 37 )

El efecto de la agitación en las reacciones de polimerización en perla es de suma importancia, debido a la estructura y tamaño de las perlas, la cual es controlada por el grado de agitación, por lo que la selección del sistema de agitación - depende de las siguientes variables:

- D diámetro del agitador.
- $D_t$  diámetro del reactor.
- L volumen del líquido del reactor.
- $L_1$  localización del impulsor con respecto al fondo del reactor.
- I longitud de las aspas
- w ancho de las aspas
- p inclinación de las aspas
- rpm número de revoluciones por minuto
- P potencia
- $\rho$  densidad
- $\mu$  viscosidad

El uso de sistemas de agitación variable en -- plantas piloto, permite determinar las propiedades con mayor exactitud, pero su costo es alto por lo que no es aplicable a plantas comerciales, donde generalmente se usan sistemas de agitación de velocidad fija. ( 37, 29, 22, 28 )

## SECADO. -

El término secado significa, eliminar el agua u otro líquido de un material sólido con el fin de reducir el contenido del líquido hasta un valor relativamente bajo. ( 22, 28, 29, 37 )

El sistema de secado varía con la naturaleza física del producto a secar, en el caso particular del secado de polímeros en forma de perlas, el uso de secadores de charolas es el tipo más adecuado. ( 22, 28, 29, 37 )

Los secadores de charolas son para producciones de 25 a 50 Kg / h de producto seco y está formado por una cámara metálica rectangular que contiene dos soportes, o bastidores móviles donde son colocadas las charolas de fondo perforado en las cuales se carga el material a secar, se hace circular aire caliente con velocidad de 2 a 5 m / seg por medio de ventiladores. ( 22, 28, 29, 37 )

En este tipo de secadores se puede prácticamente secar cualquier material, pero a causa del trabajo requerido para su carga y descarga de las charolas y sus ciclos de secado relativamente largos ( 4 a 48 hrs por carga ), su operación resulta costosa, siendo su aplicación más frecuente en el secado de productos muy valiosos. ( 37, 29, 22, 28 )

Cuando es necesario secar grandes producciones, el método más adecuado es el uso de secadores de lecho fluidizado, en los cuales el aire caliente es forzado a pasar en forma ascendente a través de un lecho del material, generalmente en forma granular, el material está colocado en una cámara que sólo permite la entrada y salida del aire, la velocidad del aire causa una agitación en el mate-

rial, facilitando la transferencia de calor. Este tipo de secadores es aplicable especialmente a polímeros granulares. ( 29 , 37 )

La velocidad de secado en secadores de lecho fluidizado es reportada como 15 veces más rápida que por medio de secadores de charolas, las consideraciones económicas hacen estas unidades atractivas cuando las producciones son altas.

( 29 , 37 )

Los requerimientos de calor son de 1500 a -- 1900 BTU / lb de agua removida , y el total de potencia del ventilador, alimentador de temperatura, etc., es cerca de 0.037 Kw-hr/lb de agua removida. ( 29 , 37 )

#### LIMPIEZA DEL REACTOR. -

En las reacciones de polimerización, los reactores tienden a sufrir incrustaciones de polímero sobre las superficies de transferencia de calor, por lo que deben ser diseñados para someterlos a una limpieza adecuada. ( 22 , 28 )

La frecuencia de la limpieza del reactor sólo puede ser determinada por experiencias en una planta piloto usando los mismos materiales de construcción. ( 22 , 28 )

Los reactores vidriados tienen menos tendencia a la incrustación que los reactores de acero inoxidable. ( 22 , 28 )

La limpieza generalmente se efectúa por medio de un lavado manual el cual consiste en raspar o picar las incrustaciones en la pared del reactor con herramientas adecuadas que no dañen las superficies del reactor. ( 22 , 28 )

En reactores intermitentes, muchas veces se -

instalan en la tapa, válvulas aspersoras para permitir el lavado del reactor sin abrir la entrada hombre, también se pueden emplear sistemas de agua a presión, que nos permiten remover el polímero depositado en las paredes sin necesidad de raspar.

( 22, 28 )

La deficiencia en el lavado ocasiona que los períodos de limpieza sean más frecuentes, dando como consecuencia que el tiempo de producción disminuya. ( 22, 28 )

#### SEGURIDAD. -

En las reacciones de polimerización es esencial la eliminación de riesgos de accidentes, mediante sistemas de prevención de fuego, o explosión debidas principalmente a filtraciones de vapores inflamables y el aumento de presión en el reactor causada por una polimerización no controlada. ( 22, 28 )

En sistemas de adición las medidas de prevención para evitar los riesgos de fuego o explosión debida a la filtración de los vapores inflamables que se escapan del reactor, es un adecuado diseño de el sistema eléctrico de acuerdo a los códigos de equipo a prueba de explosión. ( 22, 28 )

Las estructuras de acero y todo el equipo deben ser colocados haciendo tierra para evitar las cargas estáticas.

( 22, 28 )

Las reacciones de polimerización como ya vimos son exotérmicas, y requieren de sistemas de enfriamiento para mantener el control de la temperatura ya que una falla en dicho sistema -- puede causar una presión excesiva en el reactor, también es causa de

una elevación en la presión las fallas en el sistema de agitación, por lo que es necesario instalar discos de ruptura o válvulas de seguridad como medio de prevención. ( 22, 28 )

#### INSTRUMENTACION. -

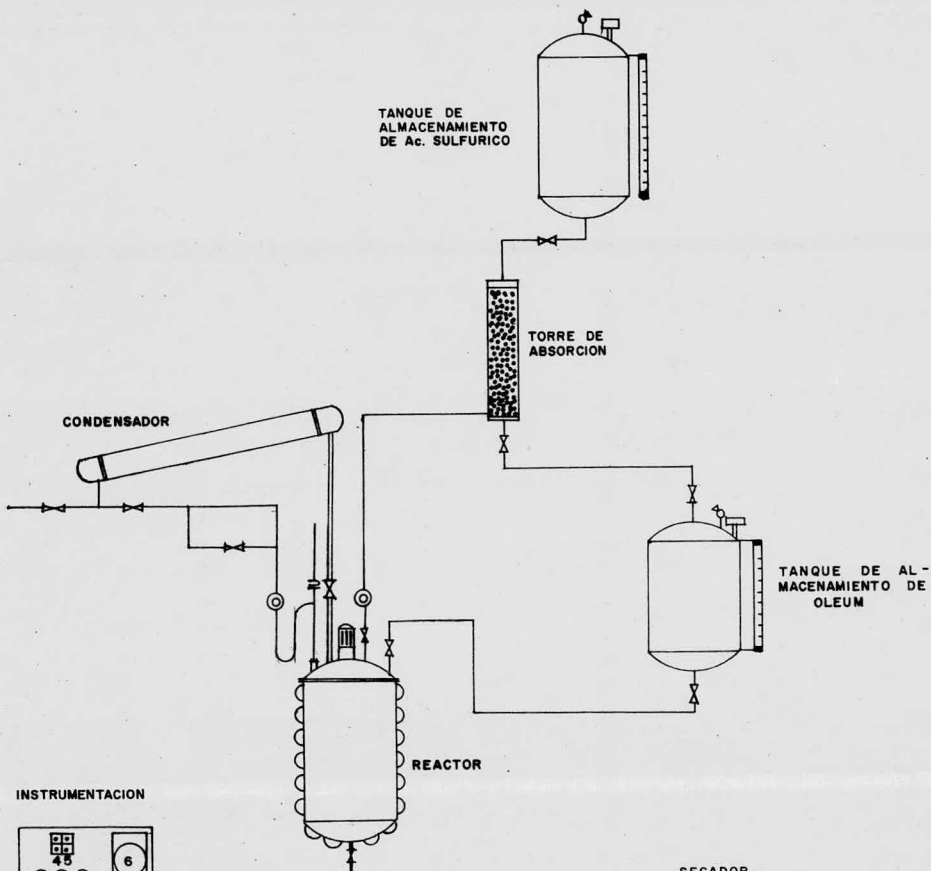
La instrumentación para reactores de polimerización puede incluir medidores de nivel para la carga de líquidos, control de temperatura, control de presión, alarmas de temperatura y presión, indicadores de viscosidad, indicadores de potencia del agitador. Algunas veces pueden incluirse control de temperatura del reflujo u otros auxiliares del sistema de enfriamiento. Siendo el control de temperatura lo más importante, por su efecto sobre el peso molecular y otras propiedades del polímero. ( 22, 37 )

#### DESCRIPCION DEL EQUIPO. -

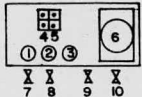
##### 1 ) REACTOR

Capacidad del reactor	100 l.
Material de construcción	acero inoxidable 316.
Presión máxima de trabajo	7 Kg/cm <sup>2</sup>
Temperatura máxima de trabajo	350°C
Diámetro	50 cm
Altura l	61 cm
Enchaquetado ( área de transferencia )	0.898 m <sup>2</sup>
Diámetro de serpentín exterior	1"
Número de vueltas	7.5
Longitud del serpentín	8.7 m





INSTRUMENTACION



INSTRUMENTACION

- 1.- TEMPERATURA REFLUJO CONDENSADOR (0-150°C)
- 2.- MANOMETRO VAPOR SERPENTIN (0-17 Kg/cm<sup>2</sup>)
- 3.- MANOVACUOMETRO REACTOR (V - 7 Kg/cm<sup>2</sup>)
- 4.- PUSH BOTTON AGITADOR
- 5.- PUSH BOTTON LAMPARA
- 6.- REGISTRADOR TEMPERATURA
- 7.- VAPOR VACIO
- 8.- VAPOR SERPENTIN
- 9.- AGUA SERPENTIN
- 10.- AGUA CONDENSADOR
- 11.- NITROGENO

SECADOR

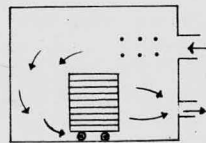


Fig. 4 - 2 DIAGRAMA DE FLUJO

La tapa superior es sujeta por medio de --  
bridas, con válvula de seguridad de acero inoxidable 316 de 3/4"  
de diámetro, calibrada a 4 kg/cm<sup>2</sup>. Disco de ruptura de acero -  
inoxidable 316 con cabezas de soporte para vacío y presión de ---  
6 kg/cm<sup>2</sup> de 1" de diámetro, un manovacuómetro de acero inoxida-  
ble 316 de 7 kg/cm<sup>2</sup> de 3" de diámetro, lámpara a prueba de explo-  
sión y termopozo de 1" de diámetro.

## 2 ) SISTEMA DE AGITACION. -

Motor de 1/2 HP a prueba de explosión con control también  
a prueba de explosión.

Agitador , de velocidad variable de 50 a 150 rpm

Flecha , provista de sello mecánico sencillo.

Diámetro de la flecha 1 1/4"

Dos aspas de 1 1/2" X 1/8" X 9", inclinadas aproximadamente  
45° las cuales son móviles. ( fig. 4 - 3 )

## 3 ) CONDENSADOR

Tipo 1 - 1 tubo carcaza, el producto va por dentro del tubo.

Area de transferencia 0.784 m<sup>2</sup>

Material de construcción acero inoxidable 316

Presión máxima de trabajo 7 Kg/cm<sup>2</sup>

Temperatura máxima de trabajo 300°C

Longitud 1.50 m

Tubo cédula 40 diámetro 4"

Debe ir inclinado 12° hacia la descarga.

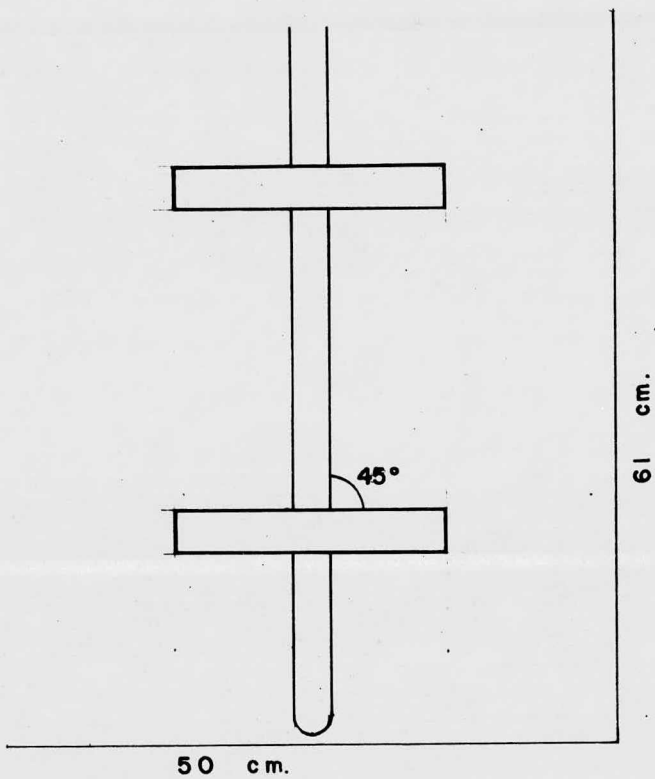


Fig. 4-3      AGITADOR

4 ) TORRE DE ABSORCION

( empacada con anillos rasching degess 6 mm )

Material de construcción	vidrio
Diámetro	20 cm
Altura	1 m

5 ) TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE  
OLEUM

Material de construcción	Fierro
Temperatura máxima de trabajo	65 °C
Presión máxima de trabajo	7 Kg / cm <sup>2</sup>
Capacidad	100 l

Deberá contar con válvulas de nivel y nivel de cristal tipo

Penberty.

6 ) TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE ACIDO  
SULFURICO CONCENTRADO

Material de construcción	Fierro
Temperatura máxima de trabajo	50°C
Presión máxima de trabajo	7 kg / cm <sup>2</sup>
Capacidad	50 l

Deberá contar con válvulas de nivel y nivel de cristal tipo

Penberty.

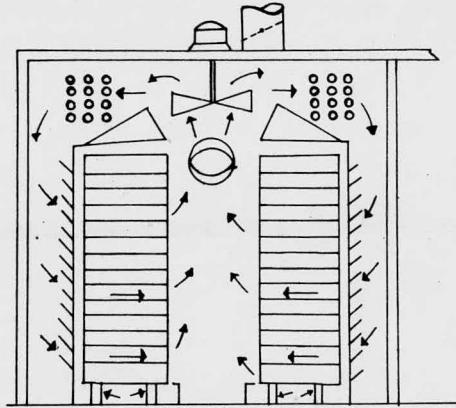
7 ) a ) SECADOR DE CHAROLAS. - ( fig. 4 - 4 )

( Incluye ventilador y radiador )

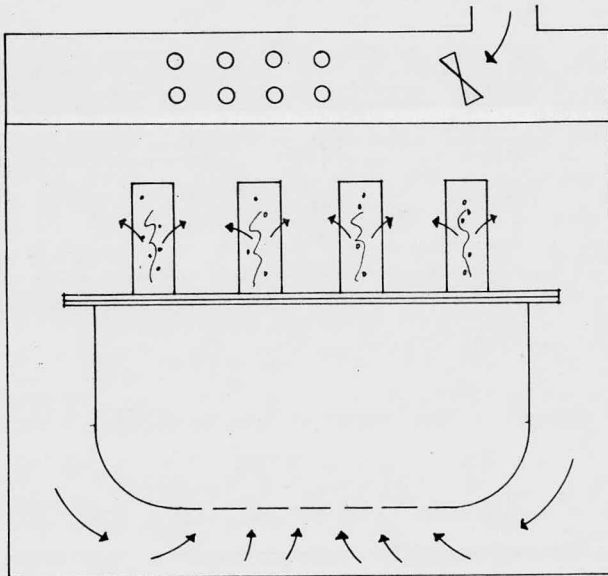
Capacidad	50 kg.
Tamaño	1.50 m

b ) SECADOR DE LECHO FLUIDIZADO. -

( fig. 4 - 5 )



**Fig. 4 - 4      Secador de charolas.**



**Fig. 4-5      Secador de lecho fluidizado  
(Aeromatic)**

Capacidad ( aeromatic , marca comercial )  
50 kg.

8 ) FILTRO. -

Material de construcción acero inoxidable 316  
Con tamiz de 20, 30 y 50 mallas con diámetro de 50 cm.  
y altura de 20cm. cada charola.

9 ) INSTRUMENTACION. -

Manómetro de bronce de 0 - 11 Kg / cm<sup>2</sup> carátula de 3" de --  
diámetro, marca Bourdon, para el vapor.

Manómetro de acero inoxidable 316 con 7.kg / cm<sup>2</sup> para el -  
reactor.

Registrador de temperatura.

Dos termómetros de 0 - 200°C con caratula de 3" de diámetro.

Un cople automático de 3 - 8" o 1 / 2" con vaso de burbujeo --  
de nitrógeno.

## C A P I T U L O V

### ESTUDIO DE COSTOS. -

Es la instalación de una planta piloto para la estimación de los factores económicos, se tomaron en cuenta los siguientes datos: 1 ) Costo del equipo y su instalación, y 2 ) Costo de fabricación.

Costo total del equipo. -                      Estos datos fueron  
obtenidos de casas comerciales.

Reactor	111,100.00
Condensador	15,950.00
Sistema de agitación	26,730.00
Torre de absorción	3,240.00
Tanque de almacenamiento	1,650.00
de Ac. Sulfúrico conc. 98 %	
Tanque de almacenamiento de oleúm	1,980.00
Secador de charolas	13,200.00
Secador de lecho fluidizado	150,000.00
( marca Aeromatic )	
Tamiz 20, 30 y 50 mallas	6,000.00
TOTAL	a) 179,850.00                      b) 316,650.00

Nota: El valor ( a ) es cuando se hace uso de secado de charolas, y el valor ( b ) es cuando se usa el secador de lecho fluidizado.

Costo de instalación. -

Montaje ( sueldo de 4 personas )	29,000.00
Instrumentación	16,830.00
Instalación eléctrica	26,400.00
( a prueba de explosión )	
Válvulas y tubería	45,600.00
Edificio ( 36 m )	72,000.00
Servicios	18,000.00
Varios ( aislamiento, soportación e injertos )	16,500.00
TOTAL	224,330.00

COSTOS DIRECTOS. -

Ingeniería	} 25 % COSTO DE EQUIPO
Diseño	
Supervisión.	
TOTAL	a) 44,962.00      b) 79,162.00

COSTO DIRECTO = Ingeniería + Diseño + supervisión + Costo de instalación.

C.D.	a) 269,292.00	b) 303,492.00
------	---------------	---------------

COSTOS INDIRECTOS. -

2 % C.D. Contratistas	5,386.00	6,070.00
15 % C.D. Contingencias	40,934.00	45,524.00

COSTO INDIRECTO	46,320.00	51,594.00
-----------------	-----------	-----------



COSTO TOTAL DE EQUIPO Y SU INSTALACION

a ) 495,462.00

b ) 671,736.00

CAPITAL FIJO. -

Es el gasto originado por el equipo y su instalación. Los siguientes datos fueron obtenidos empíricamente. ( 37 )

COSTOS DIRECTOS. -

Costo del equipo	179,850.00	316,650.00
Costo de montaje	16,601.00	22,352.00
Costo de material (eléctrica, aislamiento, conexiones, instrumentación, estructura y pintura )	71,934.00	96,858.00
Costo de mano de obra (eléctrica, estructura, ins- trumentación, aislamiento y pintura )	44,271.00	59,604.00
TOTAL DE COSTO DIRECTO	a) 312,652.00	b) 495,464.00

COSTOS INDIRECTOS. -

Edificio	49,805.00	59,604.00
Gastos administrativos (ingeniería, diseño, super- visión, construcción, comuni- caciones, etc. )	135,579.00	115,484.00
Gastos imprevistos (herramientas para construc- ción rentadas, contratistas, etc.)	55,338.00	74,505.00

TOTAL DE COSTOS INDIRECTOS a) 240,722.00 b) 249,593.00

CAPITAL FIJO A) 553,374.00 B) 745,057.00

Entre el capital fijo obtenido con datos de casas comerciales y el obtenido por datos empiricos, existe una diferencia de 10 %.

COSTO DE FABRICACION. -

En procesos químicos, el total de costos de operación cargable a la fabricación de un producto, los cuales son expresados en \$/kg. Incluye gastos por materias primas, mano de obra, mantenimiento, servicios, y gastos administrativos. ( 37 )

COSTO DE MATERIAS PRIMAS. -

Estireno	\$9.50/Kg	X	945.017	=	8977.661
Divinilbenceno	\$25.00/kg	X	166.093	=	4152.320
Alcohol laurico etoxi-					
lado.	\$24.00/kg	X	28.630	=	687.120
Catalizador	\$150.00/Kg	X	6.000	=	900.000

TOTAL COSTO DE RESINA \$ 14717.101 / Ton.

Resina matriz	\$15.15/kg	X	112.612	=	1707.000
Oleúm	\$1.00/kg	X	900.900	=	900.900
Dicloroetano	\$80.00/kg	X	225.220	=	18017.600

COSTO TOTAL DE RESINA SULFONADA \$ 20625.50 / Ton.

COSTO DE OPERACION

2 hrs. hombre x Ton

\$ 30.00

COSTO DE SUPERVISION X Ton.	\$ 90.00
SERVICIOS ( luz, agua, vapor )	\$ 190.00
MANTENIMIENTO X Ton.	\$ 20.00
SERVICIOS ADMINISTRATIVOS X Ton.	\$ 3.50

COSTO DIRECTO DE FABRICACION \$ 20,959.00/ Ton.

COSTO INDIRECTO DE FABRICACION. -

Supervisión General Factor x Costo Operación  $0.2 \times 30 = \$6.00$

Laboratorio Factor x Costo Operación  $0.2 \times 30 = \$6.00$

Servicios exteriores a la planta Factor x Costo de operación  
 $0.4 \times 30 = \$ 12.00$

Embarque y envases Factor x Costo  $0.11 \times 700 = \$ 77.00$

TOTAL DE COSTOS INDIRECTOS DE FABRICACION \$101.00

COSTO APARENTE DE FABRICACION

Costo directo \$ 20,959.00

Costo indirecto 101.00

\$ 21,060.00 / Ton.

COSTO DE FABRICACION POR KILOGRAMO

\$ 21.06 / kg

Este costo de fabricación por un factor de 2.2 nos da el precio de venta.

PRECIO DE VENTA =  $21.06 \times 2.2 = \$ 46.33 / kg$

## CAPITULO VI

### DISCUSION. -

En base a los datos obtenidos en la tabla 3 - 13 en la que se puede ver los datos de analisis comparativos de las resinas optimas y el Amberlite IR - 120

	Amberlite IR-120	Resina (a)	Resina (b)	Resina (c)
Capacidad de intercambio (meq / g )	5.2	4.79	4.8	5.07

En la que se observa que no existe una diferencia marcada en cuanto a su capacidad de intercambio, y en lo referente a la apariencia estas son iguales a la de la Amberlite IR - 120.

El precio actual de la amberlite IR - 120 es de -- \$ 44.00 / Kg aunque su venta se hace en pies cubicos, y su precio es de \$ 898.00 / ft<sup>3</sup> y el precio de venta de la resina obtenida es de -- \$ 46.00 / kg y de \$ 910.00 / ft<sup>3</sup> . Por lo que se puede concluir que la fabricación de esta resina en México se presenta competitiva.

## CAPITULO VII

### CONCLUSIONES. -

Aun cuando la existencia, del fenómeno de intercambio iónico se conoce desde principios del siglo pasado, no fué hasta 1850 en que el investigador agrícola H. J. Meysen Thompson y el químico J. Thomas Way reconocieron el proceso de intercambio iónico y lo investigaron sistemáticamente, hasta que J. Thomas Way logró preparar el primer intercambiador de cationes sintético del tipo aluminio silicato.

La primera aplicación comercial fué hecha en 1905, por el químico Robert Gaus, para el ablandamiento del agua por aluminio silicatos hidratados sintéticos. Pero estos tipos de intercambiadores de iones solo se podían usar a un pH cercano a la neutralidad. En 1930 se descubrió que al sulfonar varios tipos de carbones, éstos se transforman en intercambiadores de cationes que pueden funcionar aún en medios fuertemente ácidos.

Un gran progreso se logró cuando, en 1935, los químicos ingleses J. B. A. Adams y E. L. Holmes descubrieron las propiedades de intercambio iónico de las resinas sintéticas. Ellos sintetizaron resinas fenólicas con propiedades de intercambio catiónico y por la condensación de poliaminas con formaldehído, resinas de intercambio aniónico. G.F. d'Alelio mostró en 1942 que se pueden incorporar grupos químicos con propiedades de intercambio iónico en plásticos sintéticos preformados sin estas propiedades.

De esta manera se introdujeron los procesos de intercambio iónico en varias operaciones tecnológicas y de laboratorio.

Existen intercambiadores inorgánicos y orgánicos los cuales pueden ser naturales o sintéticos.

Los intercambiadores inorgánicos naturales más conocidos son los aluminosilicatos del tipo de las zeolitas, aluminosilicatos sintéticos preparados por métodos de precipitación y fusión, son intercambiadores inorgánicos sintéticos, aunque estos materiales en la actualidad son obsoletos.

Ciertas formas alotrópicas del carbono por activación química son intercambiadores orgánicos naturales. Los intercambiadores orgánicos sintéticos son resinas consistentes en un sistema tridimensional elástico de cadenas de hidrocarburos con un grupo iónico fijo e iones móviles.

Las resinas sintéticas de intercambio iónico pueden ser clasificadas como materiales de intercambio catiónico y aniónico, los cuales contienen grupos fijos aniónicos o catiónicos respectivamente. Los cuales a su vez son subclasificados en:

a ) ACIDAS. - INTERCAMBIO DE CATIONES

1. - Fuertemente ácidas.
  - núcleo sulfónico
  - Metil sulfónico
2. - Débilmente ácidas
  - ácido carboxílico
  - hidroxifenólico
3. - Medianamente ácidas
  - ácido fosfónico
  - ácido fosforoso
  - ácido fosforico



b ) BASICAS. - INTERCAMBIO DE ANIONES

1. - Fuertemente básicas.

- cuaternario de amonio

2. - Débilmente básicas

- aminas primarias

- aminas secundarias

- aminas terciarias

Otra clasificación que existe es de acuerdo a las estructuras que sirven de soporte a los grupos activos.

a ) POLIESTIRENO. -

En este caso la matriz es un copolímero con una proporción mayor de estireno y una menor de divinilbenceno que se prepara por polimerización.

b ) FENOL. -

La matriz se compone de condensados polifenólicos. Estas resinas e presentan siempre en forma de granulos irregulares, al contrario de las poliestirenicaz que son esféricas. Las -- resinas de este tipo tienen además propiedades adsorbentes.

c ) OTRAS. -

Existen también otras matrices como resinas poliacrílicas, epoxídicas, resinas formadas por condensación en un solo paso, en el cual se forman al mismo tiempo la matriz con los -- grupos activos.

Los mecanismos del intercambio iónico pueden -- ser agrupados en tres teorías:

- 1 ) Teoría del intercambio de la estructura cristalina.
- 2 ) Teoría de la doble capa
- 3 ) Teoría de la membrana Donnan

El mecanismo del intercambio iónico en resinas es análogo al intercambio de iones en la estructura cristalina. Dado que la primera puede ser considerada como electrolito insoluble, siendo un polímero de alto peso molecular.

Aunque existe una similitud entre el intercambio de la estructura cristalina y el intercambio de la doble capa, fundamentalmente los dos mecanismos difieren en que el intercambio en la estructura cristalina tiene un número fijo de sitios intercambiables que deben ser satisfechos prescindiendo del cambio de pH; sin embargo, en el intercambio de la doble capa, la capacidad de difusión en ésta es dependiente del pH.

Esencialmente todas las teorías del intercambio iónico son similares en cuanto a que satisfacen la ley de la electroneutralidad. La única diferencia de las diversas teorías es la posición y el origen del sitio activo. En todos los casos esos sitios activos son un agrupamiento iónico no difundible, consistiendo en capas fijas que forman una ligadura electrolítica con un pequeño ión de carga opuesta. La facilidad con la que esta estructura iónica puede ser reemplazada depende de la energía de la ligadura, la cual varía de una manera similar a la disociación de los electrolitos débiles o fuertes. Las leyes del intercambio de iones en estos sistemas heterogéneos son por lo consiguiente análogos a aquellas de las soluciones de electrolitos.



El intercambio iónico se explica por medio de reacciones de equilibrio. La dirección favorable de este equilibrio en reacciones de intercambio iónico es determinado por la afinidad del ión intercambiable hacia los iones entrantes en la reacción de -- intercambio.

En 1935 Adams y Holmes demostraron la estabilidad y gran capacidad de intercambio de ciertas resinas sintéticas.

De esta manera se introdujeron los procesos de intercambio iónico en varias operaciones tecnológicas y de laboratorio. Hoy en día las resinas intercambiadoras de iones se emplean para el tratamiento de agua; en la purificación de reactivos; en la recuperación y purificación de metales preciosos, en la separación de elementos; para fines analíticos; en productos medicinales, etc.

En el futuro la investigación estará enfocada a aspectos teóricos de equilibrio y cinética del intercambio iónico. Los descubrimientos tecnológicos dependerán de la utilidad, intercambiadores que puedan ser empleados por largos períodos de tiempo a temperaturas arriba de  $100^{\circ}\text{C}$  alta selectividad, intercambiadores de diseño estructural físico variado.

#### SELECCION DE TECNOLOGIA. -

Para que un polímero actúe en procesos de intercambio iónico deberá reunir básicamente las siguientes características: 1 ) Contener grupos funcionales o sitios activos. 2 ) Ser insoluble en agua y en otros disolventes. Hay otras propiedades que el polímero debe presentar para ser útil en aplicaciones comerciales:

- 1 ) Número suficiente de sitios activos por unidad

de peso o por unidad de volumen. Esta propiedad esta dada en términos de capacidad de intercambio iónico.

- 2 ) Los grupos funcionales deben ser afines a los iones en solución, y deben permitir el paso de la solución a través de su estructura. Esta propiedad es conocida como porosidad.
- 3 ) Los grupos funcionales deben ser iónicos o ionizables.
- 4 ) El polímero debe ser física y químicamente estable a temperaturas extremas, soluciones concentradas, y ácidos y bases fuertes.
- 5 ) El polímero comercial debe tener un rango de particula de 0.5 a 1.19 mm.

Existen dos métodos para obtener una resina de intercambio iónico. El primero consiste en la formación de grupos -- iónicos en el interior de la estructura durante la polimerización de la resina. En el segundo se forma el polímero y subsecuentemente se introduce el grupo iónico en la estructura de esté. La desventaja del primero es que presenta una resina homogénea, siendo por esto usado el segundo método en la mayoría de las resinas comerciales.

#### POLIMERIZACION. -

Hay cuatro métodos básicos para llevar a cabo la polimerización por adición. Estos métodos son : 1 ) Polimerización en masa, 2 ) Polimerización en solución, 3 ) Polimerización en suspensión y 4 ) Polimerización en emulsión.

Diferencias en los métodos de polimerización:

1 ) Se polimeriza monómeros puros, 2 ) Monómeros diluidos en disolventes, 3 ) Agua como disolvente, un estabilizador y catalizadores solubles en el monómero, y, 4 ) Agua como dispersante y emulsificante.

#### FACTORES FISICOS, QUIMICOS QUE INFLUYEN EN LA POLIMERIZACION.

- 1 ) Concentración del monómero divinílico. -  
Determina el grado de eslabonamiento y por consiguiente la capacidad de intercambio
- 2 ) Concentración de estabilizante. - Afecta el tamaño y forma de partícula.
- 3 ) Catalizador. - Influye en la velocidad de reacción y tipo de polímero final.
- 4 ) Temperatura de reacción. - De ella depende el tipo de polímero y el grado de conversión.
- 5 ) Tiempo de reacción. - La pureza del producto final así como su grado de conversión se ve afectado por el tiempo de reacción.
- 6 ) Agitación. - Es un factor que influye en el tamaño y forma de la partícula .
- 7 ) Presión. - Nos determina el avance de la reacción.
- 8 ) Relación monómero medio dispersor. - Esta relación es determinante para la selección del tipo de agitación , tamaño de partícula y pro-

blemas en la transferencia de calor.

#### SELECCION DE PROCESO PARA LA POLIMERIZACION. -

Los procesos principales para la obtención de la resina pueden ser agrupados en:

- 1 ) Polimerización en suspensión acuosa.
- 2 ) Polimerización en solución.
- 3 ) Polimerización con prepolimerización previa de los monómeros monovinílicos.

1 ) Para polimerización en suspensión se necesita la siguiente materia prima: Catalizador, monómero, y estabilizador. El proceso se lleva a cabo a baja temperatura y se usa un reactor simple de polimerización.

2 ) En la polimerización en solución se utiliza la siguiente materia prima: Monómeros, catalizador y disolvente. El proceso necesita reactor simple de polimerización de alta temperatura y recuperación de disolvente.

3 ) La polimerización con prepolimerización previa necesita las siguientes materias primas: Monómeros, catalizador y disolvente. Para el proceso se necesita un reactor de alta temperatura con control de viscosidad.

Se encontró que la polimerización en suspensión - aunque no es la mejor en características y propiedades si es lo mejor en costo de materia prima, proceso y facilidad de reproducción.

## SULFONACION. -

La sulfonación puede definirse como el proceso por medio del cual se forma una unión entre el grupo sulfónico y un átomo de carbono. El grupo sulfónico se puede introducir por una gran variedad de agentes sulfonantes, tanto por procedimientos directos como indirectos.

Los principales agentes sulfonantes empleados son:

- a ) Ac. Sulfúrico concentrado
- b ) Oleúm
- c ) Ac. clorosulfónico
- d ) Trióxido de azufre líquido.

El oleúm y el ácido sulfúrico son los agentes de sulfonación directa más empleados.

## SULFONACION EN DISOLVENTES -

La técnica diseñada para minimizar el rompimiento de las perlas, durante la sulfonación consiste en que éstas son previamente hinchadas en hidrocarburos clorados. Siendo más fáciles de penetrar por el agente sulfonante, que las que no fueron previamente hinchadas, lo cual permite que el tiempo de reacción se a reducido.

## FACTORES FISICOS Y QUIMICOS QUE INFLUYEN EN LA SULFONACION. -

1 ) Concentración del agente sulfonante. - Es necesario utilizar un exceso de ácido ya que no todo el trióxido de azufre es aprovechable.

2 ) Temperaturas de reacción. -

Al aumentar la temperatura de reacción se aumenta la velocidad y grado de sulfonación, pero también existe tendencia a la polisulfonación. Por lo cual es preciso operar en condiciones térmicas y con proporciones de reactivos adecuados para obtener la menor cantidad posible de subproductos.

3 ) Tiempo de reacción. -

Puede decirse en general que entre mayor sea el tiempo de reacción se forman impurezas, las cuales pueden resultar difíciles de separar.

4 ) Catalizadores. -

En algunas sulfonaciones es esencial la presencia de un catalizador, mientras que en otras el empleo de uno de ellos puede ser conveniente solo si presenta alguna ventaja económica.

Como se ha visto, dadas las características de la resina matriz, la sulfonación es necesario hacerla en forma discontinua.

SELECCION DE PROCESO. -

1 ) Acido sulfúrico concentrado. - Materias primas fáciles de conseguir, su almacenaje se puede hacer en tanques de fierro, el equipo puede ser también de fierro, las características del producto son perlas café oscuro con buena capacidad de intercambio.

2 ) Acido Clorosulfónico. - El almacenaje de este producto debe ser en tanques de vidrio, y por lo tanto el equipo es vidriado, el producto final es café claro y con una capacidad intercambia-

dora muy buena.

3 ) Oleúm 20 %.- Se puede almacenar en tanques de fierro, se puede usar equipo de fierro, dando como resultado un producto café claro con capacidad intercambiadora muy buena.

4 ) Trióxido de azufre líquido.- Necesita almacenaje especial y equipo de refrigeración para el proceso esiendo el producto café claro y su capacidad de intercambio excelente.

Se observa que la proposición de una sulfonación con oleúm es la mejor en cuanto a costo y facilidad de incertar los -- grupos sulfonicos en comparación con los demás.

#### PARTE EXPERIMENTAL. -

Las resinas de intercambio catiónico más importantes son obtenidas por la sulfonación de un copolímero estireno- divinilbenceno ( entre 8 y 12 % de divinilbenceno ). Con el grado de eslabonamiento varía la capacidad de intercambio de la resina.

#### ANALISIS DE MATERIAS PRIMAS

Es el estudio de las propiedades físicas y químicas de los monómeros, catalizadores, estabilizante, agente sulfonante, y disolvente que intervienen en la obtención de la resina de intercambio, con el fin de establecer las condiciones de trabajo.

#### METODOS DE ANALISIS. '-

Son los analisis necesarios para la evaluación de las condiciones a las cuales se puede trabajar una resina.

Capacidad total de intercambio, retención de humedad

distribución de tamaño de partícula, y densidad.

#### OBTENCION DE LA RESINA MATRIZ. -

En la obtención de la resina matriz es importante observar las siguientes variables:

1 ) Relación de monómero monovinílico y monómero polivinílico. El grado de eslabonamiento es una característica dependiente del contenido de monómero polivinílico que constituye el polímero.

Algunas resinas para usos especiales pueden contener 30 a 40 % de eslabonamiento pero las resinas para usos generales son de 8 a 12 % y tamaño de partícula de 30 a 50 mallas.

2 ) Relación de los monómeros con el medio dispersos. Las propiedades del copolímero final son dependientes de la concentración de los monómeros en la solución. Generalmente se usa una relación de monómero medio dispersor de 1 : 1 o ligeramente mayor la proporción del medio dispersor, para evitar altas viscosidades, problemas de agitación, transferencia de calor y tamaño de partícula.

3 ) Concentración de estabilizante. - La cantidad de estabilizante a usar es de 1 % cantidad suficiente para evitar los problemas de aglomeración y emulsión, dando el tamaño de partícula deseado.

4 ) Catalizadores. - Para estireno en suspensión la temperatura de polimerización es de 80 - 105°C siendo los catalizadores más fáciles de conseguir para este rango; a ) peróxido de benzoilo, b ) peróxido de lauroilo, y c ) Azoiso butironitrilo.

En las patentes se encontró que las cantidades de



catalizador para este tipo de polimerización fluctúan de 0.1 a 1.0 % en peso de los monómeros.

Una vez fijada las cantidades de monómeros, medio dispersor, y estabilizador, se realizan pruebas con los tres catalizadores antes mencionados variando su concentración desde 0.1 a 1.0 %.

#### SULFONACION. -

Una vez obtenida la resina matriz, el siguiente paso es la sulfonación, la cual se lleva a cabo sometiendo la resina a un tratamiento con dicloroetano, que nos sirve para disminuir el rompimiento y aumentar el volumen o hinchamiento de las perlas a aproximadamente un 70 % con lo que se facilita la sulfonación y se reduce el tiempo de reacción.

La relación entre el agente sulfonante, en este caso oleúm comercial con la resina es de aproximadamente 8 : 1.

Una vez establecida la relación resina-disolvente, agente sulfonante necesarios, se seleccionan tres resinas de las pruebas efectuadas con los diferentes catalizadores, las que se considera que reúnan las mejores características para la obtención de una resina de intercambio iónico.

Obtenida la perla sulfonada se realizan pruebas comparativas con la resina Amberlite IR - 120 del tipo estireno-divinilbenceno ( 8 - 12 % ) catiónica ácido fuerte, obteniéndose resultados semejantes.

#### PLANTA PILOTO. -

Las plantas de pequeña escala se emplean en Ingeniería química para dos propósitos principales: El primero es el producir resultados aplicables al diseño de la planta a escala industrial, y segundo, porque permiten un rango más amplio de -- características de operación de las que se puede disponer en modelos de producción.

#### REACTORES INTERMITENTES Y CONTINUOS. -

La producción de resinas puede ser efectuada en ambos tipos de reactores, la diferencia en el uso es la cantidad a fabricar.

Las propiedades de los productos a fabricar deben ser observadas con cuidado, ya que hay polímeros que sólo pueden obtenerse en reactores intermitentes.

#### TRANSFERENCIA DE CALOR. -

La mayoría de las reacciones de polimerización son efectuadas en reactores enchaquetados de vidrio o de acero inoxidable con agitadores de turbina, el calor es adicionado o removido durante la reacción, por un medio circulante de transferencia de calor, el cual fluye a través de la chaqueta del reactor.

#### COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR. -

Para los cálculos de los coeficientes de transferencia de calor se utilizan datos de planta piloto, debido a que los polímeros son fluidos que se desvían de las propiedades de los flú-

dos newtonianos en los cuales se basan los cálculos de transferencia de calor.

#### AGITACION. -

Para altas viscosidades los sistemas de agitación requieren de diseños especiales, los cuales incluyen agitadores de ancla, paletas, aspas, turbina, helicoidales y de cono vertical.

El efecto de la agitación en las reacciones de polimerización en perla es de suma importancia, debido a la estructura y tamaño de las perlas, la cual es controlada por el grado de agitación.

#### SECADO. -

El término secado significa, eliminar el agua u otro líquido de un material sólido con el fin de reducir el contenido del líquido hasta un valor relativamente bajo.

El sistema de secado varía con la naturaleza física del producto a secar, en el caso particular del secado de polímeros en forma de perlas, el uso de secadores de charolas, o secadores de lecho fluidizado son los más adecuados.

La velocidad de secado en secadores de lecho fluidizado es reportada como 15 veces más rápida que por medio de secadores de charolas, las consideraciones económicas hacen estas unidades atractivas cuando las producciones son altas.

#### LIMPIEZA DEL REACTOR. -

En las reacciones de polimerización, los reactores tienden a sufrir incrustaciones de polímero sobre las superficies de

transferencia de calor, por lo que deben ser diseñados para someterlos a una limpieza adecuada.

#### SEGURIDAD. -

En las reacciones de polimerización es esencial la eliminación de riesgos de accidente, mediante sistemas de prevención de fuego o explosión debidas principalmente a filtraciones de vapores inflamables y el aumento de presión en el reactor causada por una polimerización no controlada.

#### INSTRUMENTACION. -

La instrumentación para reactores de polimerización puede incluir medidores de nivel para la carga de líquidos, control de temperatura, control de presión, alarmas de temperatura, indicadores de viscosidad, indicadores de potencia del agitador.

Por las conclusiones anteriores, la instalación de una planta piloto para la fabricación de resinas intercambiadoras de iones del tipo estireno divinilbenceno ácido sulfónico es recomendable y conveniente por las siguientes razones:

1. - Los resultados de la experimentación de laboratorio son completamente positivos, pues se obtiene una resina de alta capacidad intercambiadora.
2. - El proceso para su obtención es relativamente simple.
3. - Las materias primas empleadas son de bajo costo y fáciles de obtener.

4. - Las aplicaciones que se pueden dar son diversas ( resina intercambiadora de iones, catalizador, etc. )

5. - Por la gran demanda de resina intercambiadora que existe en el mercado.

6. - La planta piloto servirá como unidad de investigación, para obtener los datos que no son posibles de hallar - en una investigación a escala de laboratorio y que son necesarios para la construcción de la planta a escala industrial.

## BIBLIOGRAFIA

1. - ABRAMS I.M. , U.S. Pat. 3, 122, 514 ( CHEMICLA PROCESS )  
(1964)
2. - AMPHLETL C.B.  
INORGANIC ION EXCHANGERS  
Elviser Publishing Co., Amsterdan  
Cap. I y II
3. - ARDEN T. V.  
ION EXCHANGE  
Chem. & Ind. Ag 19' 67 pag. 1391 - 3
4. - BACHMAN R., Ger. Pat. 54, 110 ( Feb. 1967 )
5. - BACHMAN R., Ger (East ) Pat. 55, 135 ( Abril 1967 )
6. - BAUMAN W. C., U.S. Pat. 2, 466, 675 ( DOW CHEMICAL CO )  
( 1949 )
7. - BAUMAN W.C., ROTH H. H., Ger. Pat. 1, 051, 502 ( 1956 )
8. - BOYER R.F., U.S. Pat. 2, 500, 149 ( DOW CHEMICAL CO. )  
( 1950 )
9. - D'ALELIO G. F., U.S. Pat. 2, 366, 007 (GENERAL ELECTRIC)  
( 1944 )
10. - D'ALELIO G. F., U.S. Pat. 2, 340, 111 (GENERAL ELECTRIC)  
( 1944 )
11. - D'ALELIO G. F., Brit. Pat. 654, 487 ( DOW CHEMICAL )
12. - D'ALELIO G. F., U. S. Pat. 2, 631, 127 (KOPPERS CO.)  
( 1953 )
13. - D'ALELIO G.F., U.S. Pat, 2, 834, 819 (KOPPERS CO. )  
( 1958 )

14. - FREEMAN D. H., AIYAR A.S.

STUDIES ON ION EXCHANGE MATERIALS, HOMOGENEOUS  
FRACTIONAL SULFONATION OF COPOLYMERS OF STYRENE  
AND DIVINYLBENZENE.

Anal. Chem. 39: 1141 - 4 Ag' 67

15. - GUCCISNE E.

LOOK AT SYNTHESIS OF ION EXCHANGE RESINS; PROCESS  
FLOW SHEET.

Chem. Eng. 70 : 138 - 40 Ap. 15' 63

16. - HATCH M. J.

TAILORER ION EXCHANGE RESINS CAN BE MADE AT LOW  
COST ABSTRACT.

Chem. & Eng. N 38 : 104 S 26' 60

17. - HAUPKE, HAUPTMANN, Ger. Offen 2, 015, 206 ( Nov. 1971 )

18. - HELFFERICH F.

ION EXCHANGE

Mc. Graw Hill Book Co. Inc.

New York 1962

Cap. 1 a IV

19. - HOHENSTEIN W. P., MARK H.

HIGH MOLECULAR WEIGHT ORGANIC COMPOUNDS

Interscience Publishers, Inc.

New York 1949

Pag. 1 - 20

20. - HUNTER M. J., BAUMAN W.C. , U.S. Pat. 2, 471, 818 ( 1949 )

21. - HWA H. C., U.S. Pat. 2, 597, 492 (ROHM AND HASS) ( 1952 )

22. - KIRK - OTHMER

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 2a. Ed.

Vol. 11 pag. 871 - 897

Vol. 16 pag. 232 - 243

Vol. 19 pag. 55 - 77

23. - KUNIN R.

ION EXCHANGE

Reinhold Publishers Co. 1962. Cap. I a V

24. - KUNIN R.

ELEMENTS OF ION EXCHANGE

Reinhold Publishers Co. 1960. Cap. I a VII

25. - KUNIN R.

ION EXCHANGE ( ANUAL REVIEW )

Ind. Eng. Chem. 56 : 53 ( 1964 )

26. - KUNIN R.

ION EXCHANGE ENGINEERING ABSTRACT

ChEm. Eng. Prog. 66 : 110 - 11 Ja ' 70

27. - KRAUSS U., REUTER H., Rom. Pat. 49, 891 (marzo, 1968 )

28. - MARK, GAYLORD, BIKOLES

ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY

Interscience Publishers

Vol. 2 pag. 278 - 642

Vol. 3 pag. 550

Vol. 5 pag. 801

Vol. 7 pag. 361, 692 - 741

Vol. 9 pag. 814 - 817

Vol. 10 pag. 145 - 151

Vol. 11 pag. 280, 702 - 713

Vol. 13 pag. 156, 552

29. - Mc. CABE W., SMITH J.

OPERACIONES BASICAS DE INGENIERIA QUIMICA



Editorial Reverte S.A. ( 1972 ) Vol II cap. 29

30. - MICHALSON A. W.

WHAT'S NEW PRACTICAL AND IMPORTANT IN ION EXCHANGE

Chem. & Eng. 70 : 166 - 9 Mr. 18' 63

31. - MILES D. C., BRISTON J.H.

POLYMER TECHNOLOGY

Chemical Publishing Co. Inc.

New York 1965 pag. 9 - 11, 182 - 3

32. - MILLAR J.R.

FUNDAMENTALS OF ION EXCHANGE

Chem. & Ind. My 5' 73 pag. 409 - 13

33. - MILLAR J. R., Brit. Pat. 849, 122 (PERMUTIT CO.) ( 1960 )

34. - MIZUTANI Y., Japan Pat. 7416, 553 (Abril 1974 )

35. - MORRISON W., THOMPSON J.

TWENTY YERARS OF PROGRESS IN ION EXCHANGE

Sheet il Water and sewage works 107 : 225 - 30 Je ' 60

36. - ODIAN G. PRINCIPLES OF POLIMERIZATION . Mc. Graw Hill

1970 Pag. 268 - 70, 279 - 80, 291, 432 - 33

37. - PERRY R. H., CHILTON C. H.

CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK

Mc. Graw Hill Kodakusha LTD. 5a. ed. Seccion 20-73 a 20 - 74

38. - REUTER H., Brit. Pat. 1, 151, 480 (mayo, 1969 )

39. - ROHM AND HASS TOUGHENS ION EXCHANGE RESINS

Chem. & Eng. N' 38 : 61 - 2 ap 4' 60

40. - ROTH H. H., U.S. Pat. 2, 809, 959 ( DOW CHEMICAL CO. )

( 1954 )

41. - SCHILDKECHT CALVIN E. ( CELANESE CO. )

VINYL AND RELATED POLYMERS

John Wiley and Sons Inc.

N. Y. and Chapman and Hall Limited London, 1952

Pag. 68 - 75

42. - STEVENS J. R., SLATER C.H.

SWITCHING TO A LABORATORY MARKET FOR ION  
EXCHANGE

Ind. Eng. Chem. 52 : 19 Ja' 60

43. - WOLF F., Brit. Pat. 1, 020, 907 ( Feb. 1966 )

44. - WOLF F., Ger ( East f) Pat. 69, 929 ( Nov. 1969 )