



UNIVERSIDAD DE SAN LUIS POTOSÍ

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



**CONTROL DE CALIDAD DE FENOLES COMO
MATERIA PRIMA EN LA FABRICACION
DE RESINAS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A**

ELVIA GALLEGOS JUAREZ

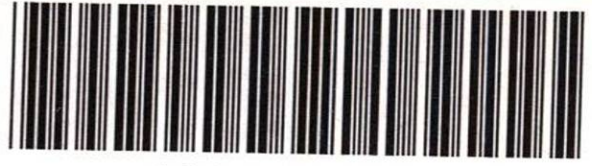
San Luis Potosí S. L. P.

Enero 1977



41

T
QD341
.P5
G3
c.1



1080075674

UNIVERSIDAD DE SAN LUIS POTOSI

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



**CONTROL DE CALIDAD DE FENOLES COMO
MATERIA PRIMA EN LA FABRICACION
DE RESINAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A

ELVIA GALLEGOS JUAREZ

San Luis Potosí S. L. P.

Enero 1977

T
9D34
PS
63



I N D I C E

		Página.
CAPITULO I	Introducción.	1
CAPITULO II	Generalidades.	3
CAPITULO III	Estudio de Métodos de Análisis.	8
CAPITULO IV	Diseño de una Columna para Cromatografía.	27
CAPITULO V	Conclusiones.	36
CAPITULO VI	Bibliografía.	38

Con todo mi amor y agradecimiento

A mis padres:

Sr. Marcos Gallegos Medina

Sra. Ma. Dolores Juárez de Gallegos.

Quienes con su cariño, esfuerzo y
sacrificio hicieron realidad esta
meta.

A mis hermanos:

Ma. Guadalupe y Fam.

Ma. Consolación y Fam.

Ma. Mercedes y Fam.

Lucio y Fam.

Antonio Marcos.

A mis maestros, familiares
y amigos.

De manera muy especial, mi agradecimiento al Sr. Ing. Joaquín Carreras Plá, por su apoyo y dirección para la realización de esta tesis.

Al Sr. Ing. Rubén de los Santos R. por su cooperación durante la elaboración de este trabajo.

A Negromex, S. A. por haberme brindado todas las facilidades para la realización del presente trabajo.

I N T R O D U C C I O N

Desde épocas prehispánicas el hombre ha utilizado resinas naturales, las cuales se empleaban en artesanía, medicina y para fines religiosos.

Se daba el nombre de resina a ciertas sustancias de origen vegetal que eran pegajosas y densas.

Las resinas naturales se obtienen por exudación de un árbol, durante mucho tiempo, era así como se obtenía comercialmente; en la actualidad se procesa primeramente y después se lleva al comercio.

Existe una gran variedad de estas resinas, de las cuales podemos mencionar el copal, la colofonia, los alquitranes, el ámbar y son usados como revestimiento, barnices, tintas, pinturas, medicina, adhesivos, etc.

Debido a que el uso de las resinas fue haciéndose cada vez más importante y la producción no era suficiente, el hombre vió la necesidad de producir por sí mismo, sustancias que tuvieran las mismas propiedades y aún, en algunos casos, tratar de superarlas.

Partiendo de esta necesidad se inició el estudio de macromoléculas, dando lugar a la industria de las resinas sintéticas.

Dentro de esta variedad podemos encontrar numerosas especies como son: las resinas de poliésteres, las acrílicas, de cumarona-indeno, epóxicas, terpénicas, y entre las más importantes, tenemos el grupo de resinas fenólicas.

Fue en 1905, que el investigador L. H. Baekeland inició una serie de estudios que lo llevó a la condensación de fenoles con aldehídos. La resina resultante de esta condensación recibió el nombre de Bakelita en honor a su descubridor. Más adelante, en 1929 W. H. Carothers realizó estudios sobre los polímeros sintéticos. Fue él quien clasificó a

los polímeros en dos tipos, de acuerdo a su forma de fabricación: unos por condensación y otros por adición.

Comprendiendo que el control de calidad de un producto, para que sea más efectivo debe iniciarse desde la materia prima. Se llevó a cabo el presente trabajo con el objeto de proporcionar a los fabricantes de resinas fenólicas, compuestos lo más puros posible, a la vez que se conocerán el tipo de impurezas que la materia prima contenga. Esta es muy importante, ya que las impurezas nos pueden impedir llenar los requisitos necesarios para una fabricación ideal de las resinas.

En este estudio no se realizarán pruebas con resinas, ya que el fin que se persigue es el control del producto fabricado por esta compañía. Estos productos servirán como materia prima en la fabricación de resinas fenólicas.

- o -

CAPITULO II

GENERALIDADES

FENOLES.- Los fenoles son compuestos que resultan al substituir los átomos de hidrógeno de un núcleo bencénico por hidroxilos OH^- .

Los fenoles se encuentran en cantidades importantes en los productos de descomposición térmica de la madera, hulla y petróleo, y en cantidades pequeñas se encuentra en aceites esenciales y en grasas y aceites vegetales.

Son sólidos incoloros cuando están puros, pero se oscurecen al ser expuestos a la luz o al aire.

A la temperatura ambiente, son ligeramente solubles en agua, aumentando su solubilidad al aumentar la temperatura, por encima de 65°C son solubles en todas las proporciones.

Según el número de hidroxilos que contengan, reciben el nombre de monohidroxilos, dihidroxilos, etc. Pero en general, son llamados de acuerdo al radical aromático que contienen.

La característica principal que distingue a los fenoles de los alcoholes bencénicos, es la de ser débilmente ácidos; acidez que les confiere el grupo fenilo negativo al hidroxilo.

Uno de los principales usos de los fenoles es la fabricación de resinas y plásticos.

Además, son usados como insecticidas los nitrofenoles; el ácido salicílico y la fenolftaleína se usan para medicamentos; para colorantes y explosivos se utiliza el ácido pícrico, en herbicidas se usa el 2, 4 diclorofenoxiacético, los bisfenoles clorados se usan como bactericidas y fungicidas; en la fabricación de materiales fotográficos se emplea el pirogalol. Estos son algunos de sus usos.

FENOL.- El primer compuesto de esta familia es el monohidroxibenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ y es el que recibe el nombre genérico de fenol.

Es un compuesto cristalino que tiene un olor acre muy-característico. Es muy corrosivo y produce graves quemaduras en la piel humana. Es un veneno muy potente, pues es absorbido fácilmente por la piel, produciendo quemaduras y en grandes cantidades puede provocar la muerte por asfixia.

Cuando se tiene algún contacto con fenol, debe lavarse inmediatamente con alcohol etílico o con agua caliente.

El fenol es soluble en alcohol etílico, acetona, benceno, tetracloruro de carbono, metanol y en ésteres.

En 1834, el fenol fue aislado del alquitrán de hulla por F. F. Runge, quien le dió el nombre de "Acido Carbólico".

Durante el año de 1841, el químico francés Auguste Laurent lo obtuvo en forma cristalina, dándole el nombre de "Acido Fenólico".

Charles F. Gerhardt, también químico francés, quien trabajara con Laurent fue quien le dió el nombre de "Fenol".

Después de estos descubrimientos, estuvo casi olvidado, esto ocurrió durante la época de la alquimia.

En 1888, sólo se obtenía del alquitrán de hulla y su único uso era como desinfectante, uso que después ha sido abandonado debido a su peligrosidad.

Nuevamente, durante la Primera Guerra Mundial, vuelve a cobrar importancia por su aplicación en la fabricación de explosivos, en este tiempo se obtenía por sulfonación del benceno y fusión alcalina.

En 1923, el consumo del fenol tiene un nuevo aumento, y ahora debido a su uso en la fabricación de plásticos de fenol y formaldehído.

Esto da origen a la introducción de un proceso de sulfonación en fase de vapor a una temperatura de 170 a 180°C. También es descubierta otra técnica que consistía en añadir el sulfonato al álcali fundido; no en forma de sal sólida y seca, sino como solución acuosa resultante de neutralizar -

la mezcla de sulfonación con Na_2CO_3 .

En 1928, la Dow Chemical Company hizo una innovación - en la producción del fenol sintético, consistiendo en hidrolizar el clorobenceno con una solución alcalina muy diluída y a temperaturas y presiones muy elevadas.

Otro método de obtención del fenol sintético a partir del clorobenceno es el método de Rashig, el cual está basado en lograr todas las transformaciones a presión atmosférica por medio de catalizadores y usando oxígeno atmosférico como reactivo.

La síntesis industrial actualmente se hace partiendo - del benceno como materia prima. Los métodos que se usan son cinco:

1.- LA OXIDACION DIRECTA DEL BENCENO.- Este es el más sencillo, pero de muy poco uso debido a que el fenol se oxida más rápidamente que el benceno, por lo que disminuye el rendimiento.

2.- SULFONACION DEL BENCENO.- Seguida por hidrólisis - en solución alcalina. Este es un método indirecto, en el que se forma un subproducto intermedio que después es convertido en fenol.

3.- CLORACION DEL BENCENO.- (Proceso Dow) con hidrólisis en solución alcalina.- Este método da como subproducto el cloruro de sodio que es pasado a través de electrodos para clorar el benceno.

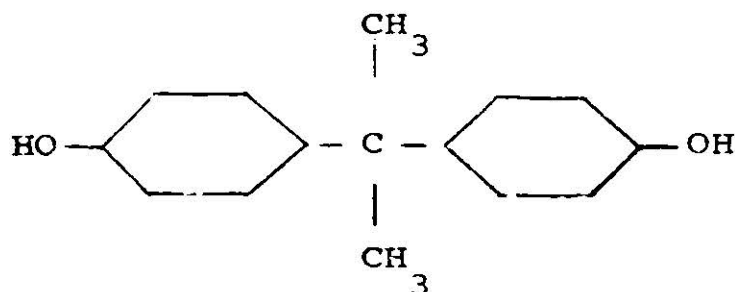
4.- PROCEDIMIENTO REGENERATIVO.- Este método consiste en hidrolizar catalíticamente el benceno en forma de vapor, el subproducto que se forma es el ácido clorhídrico que se puede usar nuevamente en el proceso.

5.- PROCEDIMIENTO DEL CUMENO.- El cumeno (isopropilbenceno) es tratado con oxígeno atmosférico, formando un hidróperóxido que se descompone en fenol y acetona.

Uno de los usos principales del fenol es en la fabricación de resinas fenólicas. En esta industria, una de las -

reacciones más importantes es la condensación de fenol con formaldehído que da lugar a una resina conocida con el nombre de Bakelita en honor a su descubridor que fue un investigador llamado L. H. BAEKELAND.

BISFENOL A.-



El bisfenol A (isopropilidenodifenol) se prepara condensando acetona en presencia de exceso de fenol, usando como único catalizador el ácido clorhídrico. El exceso de fenol y ácido clorhídrico se recirculan, la mezcla se pasa a una columna de destilación para separar el ácido clorhídrico, agua y fenol.

Después pasan a un decantador, donde son separados en dos fases: orgánica e inorgánica.

La fase orgánica es recirculada al reactor de ácido clorhídrico y la fase acuosa va al sistema de recuperación del ácido, donde se quita el agua y el ácido se recircula al reactor del fenol.

El Bisfenol A pasa a un reactor de isomerización, donde las impurezas de menor punto de ebullición son destiladas. La mezcla residual pasa a otro reactor donde se destila el BPA y deja como residuos las impurezas de punto de ebullición más alto. El BPA destilado se mezcla con un solvente bajo presión y se pasa a un cristalizador. Es separado por medio de centrifugación y secado.

El Bisfenol A es el componente principal para tres tipos de resinas fenólicas altamente importantes:

- 1) Resinas Bisfenol A-Formaldehído.
- 2) Resinas Epóxicas.
- 3) Resinas Policarbonatadas.

Es usado también como un antioxidante del caucho, como fungicida y bactericida.

p-TERBUTILFENOL.- $(\text{CH}_3)_3 \text{CC}_6\text{H}_4\text{OH}$.- Es preparado por alquilación del fenol con isopropileno. Para obtener rendimientos elevados se hacen ciclos repetidos de alquilación e isomerización.

El p-Terbutilfenol al ser reaccionado con el acetileno o acetaldehído, se forma una sustancia resinosa que es útil para hacer pegajoso el caucho.

Se usa en la fabricación de resinas solubles en aceites por reacción con el formaldehído.

En las pasadas cuatro décadas ha habido un gran incremento en la cantidad y tipos de resinas sintéticas comerciales. Siendo las fenólicas de gran importancia.

Los fenoles usados en la fabricación de resinas fenólicas son:

El fenol; Cresoles; Xilenoles; Resorcinol; Bisfenol A; p-Terbutilfenol; Nonilfenol; el 2, 4-di ter-amilfenol; Octilfenol; p-Ter-amilfenol; p-Fenilfenol.

- o -

CAPITULO III

ESTUDIO DE METODOS DE ANALISIS.

En este capítulo se explicarán los métodos de análisis que se efectuaron comparándolos para escoger el que más convenga para poder controlar la calidad de los productos. Asimismo, se hará mención de los aparatos y del equipo necesario para realizar estos análisis.

PUREZA.- Según las especificaciones requeridas por la U.S.P., la pureza de estos productos debe ser de un 98%. - Las determinaciones se realizaron en los tres productos tomando muestras en los diferentes lotes.

FENOL.- El análisis de este compuesto se hizo de acuerdo con el siguiente método:

EQUIPO Y REACTIVOS:

1 matraz volumétrico de 1000 ml.
1 matraz con tapón esmerilado de 125 ml.
Solución de Bromo 0.1 N
Acido Clorhídrico.
Solución de Yoduro de Potasio. (1 en 5)
Cloroformo.
Tiosulfato de Sodio.
Solución estándar de almidón.

PROCEDIMIENTO.- Se pesan aproximadamente 2 g. de fenol pesados exactamente en un matraz volumétrico de 1000 ml. diluyendo hasta el volumen.

De esta solución se pipetea 20 ml. a un matraz para yodo y se le añaden 30 ml. de bromo 0.1 N, más 5 ml. de HCl y se tapa inmediatamente para evitar que se escape el Br. - Se agita durante 30 min. Se deja reposar 15 min. y se añaden 5 ml. de solución de KI evitando cualquier escape del Br. en forma de vapor, se agita, se quita el tapón que se enjuaga con poca agua al igual que el cuello del matraz, el

agua de estos lavados deberá caer dentro del matraz. Se aña de 1 ml. de cloroformo, se agita la mezcla perfectamente y el yodo liberado se titula con tiosulfato de sodio 0.1 N, usando solución de almidón como indicador cerca del final de la titulación. Cada ml. de Br 0.1 N equivale a 1.569 mg. de C_6H_5OH .

DATOS EXPERIMENTALES:

PUREZA	FENOL
MUESTRA (1)	99.3
MUESTRA (2)	99.1
MUESTRA (3)	99.4
MUESTRA (4)	99.9
MUESTRA (5)	99.6

- o -

DETERMINACION DE PUREZA DEL FENOL POR

METODO CROMATOGRAFICO.

EQUIPO:

Cromatógrafo: Varian Aerograph 2800.
Columna OV - 17 al 7% sobre Cromosorb W-AW HMDS 30/60.
Longitud: 24 ft. (7.3 m)
Diámetro: 1/8 in.
1 jeringa Hamilton de 1.0 μ l.
1 matraz con tapón esmerilado.

CONDICIONES NECESARIAS DEL CROMATOGRAFO:

Temperaturas:

Columna	150°C
Inyector	190°C
Detector	190°C

Flujos:

Gas de arrastre (He)	25 ml/min.	(17 psi)
Hidrógeno	25 ml/min.	
Aire	250 ml/min.	

PROCEDIMIENTO.- Se toma una porción de la muestra en un matraz con tapón esmerilado, para evitar que la muestra se humedezca, se calienta hasta que esté líquida; con una jeringa se toma - 0.1 μ l. de muestra y se inyecta a la columna.

Tiempo del análisis: 15 min.

DATOS EXPERIMENTALES:

MUESTRA (1)		MUESTRA (2)	
% Fenol	99.39	% Fenol	99.107
% Benceno	0.19	% Benceno	0.084
% Tolueno	0.09	% Tolueno	1.799
% Acetona	0.21		
% Otras Impurezas	0.11		
TOTAL	99.99	TOTAL	99.990

C O N T I N U A C I O N

MUFSTRA (3)

% Fenol	99.49
% Benceno	0.33
% Tolueno	0.125
 TOTAL	 99.995

MUESTRA (4)

% Fenol	99.959
% Benceno	0.019
% Tolueno	0.022
 TOTAL	 100.000

MUESTRA (5)

% Fenol	99.637
% Benceno	0.186
% Tolueno	0.153
% Otras Impurezas	0.022
 TOTAL	 99.998

DETERMINACION DE PUREZA BISFENOL A

METODO POTENCIOMETRICO.

EQUIPO:

1 potenciómetro.
Balanza analítica.
1 matraz de tapón esmerilado de 100 ml.
1 vaso de precipitados de 250 ml.
1 termómetro de 0 - 150°C.

REACTIVOS:

Solución de anhídrido acético y piridina libre de agua. (50 ml. de anhídrido acético 98-99% y 250 ml. piridina libre de agua).

Glicerina.

Cloroformo.

NaOH 0.1 N.

PROCEDIMIENTO.- Se pesan de 0.25 a 30 g. de Bisfenol A pesados en balanza analítica. Se pone en un matraz de tapón esmerilado y se agregan 2 ml. de solución de anhídrido acético y piridina. Se pone en baño de glicerina a 120°C durante 30 minutos. Cuando se enfría, se pasa a un vaso de precipitados que contenga 25 ml. de agua y se enjuaga con 5 ml. de cloroformo.

Se agregan 40 ml. de NaOH 0.1 N y se sigue titulando - potenciométricamente con NaOH hasta un pH de 8.5. Se hace exactamente lo mismo con un blanco.

DATOS EXPERIMENTALES:

MUESTRA (1)	98.2%
MUESTRA (2)	99.5%
MUESTRA (3)	98.9%
MUESTRA (4)	99.6%
MUESTRA (5)	99.1%

- o -

- 12 -

PUREZA BISFENOL A
METODO CROMATOGRAFICO

EQUIPO:

Cromatógrafo Varian Aerograph 2800.
Columnas: 2 columnas de OV - 17 al 7% sobre Cromosorb-
W-AW HMDS 30/60.

Longitud: 30 in
Diámetro: 1/8 in
Jeringa Hamilton 1.0 μ l.

REACTIVOS:

Piridina.- Grado Reactivo (G. R.)
* Hexametildisilano (HMDS).
** Trimetilclorosilano (TMCS).

CONDICIONES DEL CROMATOGRAFO:

Temperaturas:

Inicial de la Columna	90°C
Final Columna.	290°C
Inyector	310°C
Detector	310°C
Programador de Temperatura	8°C/min

Flujos:

Gas de arrastre (He)	25 ml/min
Hidrógeno	25 ml/min
Aire	250 ml/min

PROCEDIMIENTO.- Preparación de la solución de TMCS:

En un matraz de tapón esmerilado, se ponen 25 ml. de pi-
ridina seca; la cual ha sido empacada sobre KOH. Añada-
5 ml. de HMDS y 2.5 de TMCS, se tapa el matraz y agite-
en forma circular. Permita que el precipitado se asien-
te.

Preparación de la Muestra.- Pese aproximadamente 100 mg. de-
la muestra en un frasco de vidrio con tapón y añada 2 -

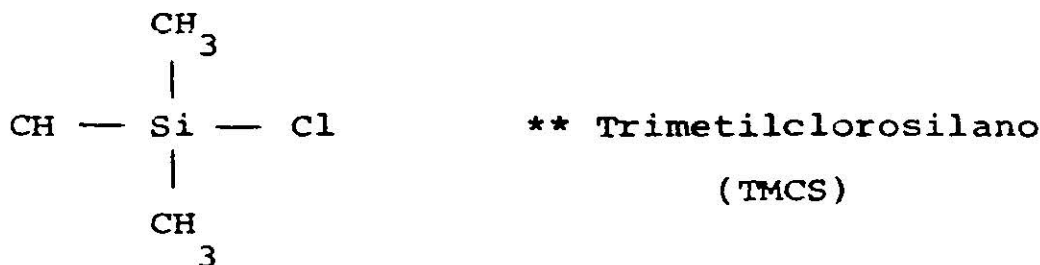
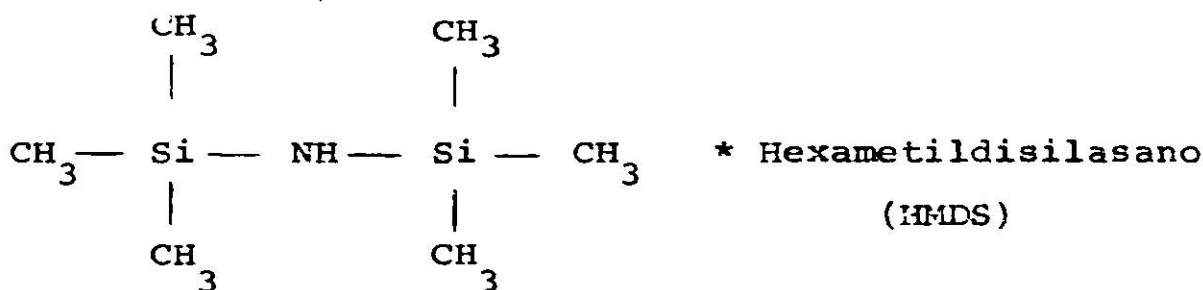
ml. de la solución de TMCS. Se tapa el frasco y se agita vigorosamente, la muestra se deja reposar durante 5 a 10 min.

Se inyectan 0.5 μ l. de la capa superior en el cromatógrafo.

Las columnas irán conectadas en diferentes inyectoros y detectores, por lo cual sólo una columna realizará la separación de los componentes de la muestra. La razón de utilizar dos columnas es que habrá un sangrado de la columna - debido a que la temperatura irá aumentando a lo largo del análisis.

La columna que no contenga muestra servirá para fijar la línea base en el cromatograma, ya que de otro modo sólo obtendríamos una línea ascendente.

Tiempo del análisis: 30 minutos.



DATOS EXPERIMENTALES:

MUESTRA (1)

% 4 - 4' Bisfenol A	98.29
% Fenol	0.78
% 2 - 4' Bisfenol A	0.45
% Trifenoles	0.47
TOTAL	99.99

MUESTRA (2)

% 4 - 4' Bisfenol A	99.56
% Fenol	0.10
% 2 - 4' Bisfenol A	0.18
% Compuesto Dianin's	0.07
% Trifenoles	0.09
TOTAL	100.00

MUESTRA (3)

% 4 - 4' Bisfenol A	98.993
% Fenol	0.416
% 2 - 4' Bisfenol A	0.27
% Trifenoles	0.150
% Compuesto Dianin's	0.150
TOTAL	99.979

MUESTRA (4)

% 4 - 4' Bisfenol A	99.62
% Fenol	0.10
% 2 - 4' Bisfenol A	0.09
% Compuesto Dianin's	0.17
% Trifenoles	0.02
TOTAL	100.00

MUESTRA (5)

% 4 - 4' Bisfenol A	99.17
% Fenol	1.2
% 2 - 4' Bisfenol A	1.5
% Compuesto Dianin's	2.5
% Trifenoles	1.0
% Acetona	1.8
TOTAL	99.97

DETERMINACION DE PUREZA DEL p-TERBUTIL FENOL

METODO CROMATOGRAFICO.

EQUIPO:

Cromatógrafo Varian Aerograph 2800.
Columna: OV - 17 al 7% sobre Cromosorb W-AW HMDS 30/60.
Longitud: 24 ft.
Diámetro: 1/8 in.
1 jeringa Hamilton de 1.0 μ l.
1 matraz con tapón esmerilado.

CONDICIONES NECESARIAS:

Temperaturas:

Columna	190°C
Inyector	250°C
Detector	200°C

Flujos:

Gas de arrastre (He)	25 ml/min
Hidrógeno	25 ml/min
Aire	250 ml/min

PROCEDIMIENTO.- Se funde una porción de la muestra en un matraz tapado para evitar que la muestra se humedezca. Con una jeringa se toma 0.1 μ l. de muestra y se inyecta a la columna.

Tiempo promedio del Análisis: 20 minutos.

DATOS EXPERIMENTALES:

MUESTRA (1)		MUESTRA (2)	
% p-TBF	99.24	% p-TBF	99.53
% Fenol	0.37	% Fenol	0.14
% Tolueno	0.10	% Tolueno	0.11
% Benceno	0.15	% Benceno	0.09
% Acetona	0.14	% Acetona	0.10
		% Otras Impurezas	0.03
TOTAL	100.00	TOTAL	100.00

C O N T I N U A C I O N

MUESTRA (3)

% p-TBF	99.05
% Fenol	0.31
% Tolueno	0.18
% Benceno	0.23
% Acetona	0.15
% Otras Impurezas	0.08

TOTAL	99.89
-------	-------

MUESTRA (4)

% p-TBF	99.62
% Fenol	0.17
% Tolueno	0.12
% Benceno	0.06
% Otras Impurezas	0.03

TOTAL	100.00
-------	--------

MUESTRA (5)

% p-TBF	99.33
% Fenol	0.29
% Tolueno	0.10
% Benceno	0.13
% Acetona	0.09
% Otras Impurezas	0.06

TOTAL	100.00
-------	--------

- o -

DETERMINACION DEL PUNTO DE FUSION

Se ha incluido esta determinación en este trabajo debido a que el punto de fusión de un compuesto es un índice muy útil de la pureza. Se utilizaron dos métodos:

METODO DE CAPILARIDAD

EQUIPO:

1 Tubo de Thield.
1 pinzas para bureta.
1 mechero de Bunsen.
Tubos capilares.
Termómetro de 0 - 200°C
Glicerina.

PROCEDIMIENTO.- El tubo capilar se llena con la muestra hasta la mitad más o menos. El tubo capilar se adhiere al bulbo del termómetro. El tubo de Thield se llena con glicerina; se introduce el termómetro junto con el capilar. Con el mechero se calienta la glicerina en un extremo del brazo del tubo de Thield. Cuando la muestra se funde completamente se toma la lectura de la temperatura. Esta prueba se repite con muestra nueva y se hace un promedio de las dos lecturas.

DATOS EXPERIMENTALES:

FENOL		P-TBF	
MUESTRA (1)	40.3	MUESTRA (1)	97.8
MUESTRA (2)	40.8	MUESTRA (2)	98.0
MUESTRA (3)	41.4	MUESTRA (3)	97.5
MUESTRA (4)	40.9	MUESTRA (4)	96.8
MUESTRA (5)	41.2	MUESTRA (5)	97.0

BFA

MUESTRA (1)	154.2
MUESTRA (2)	153.8
MUESTRA (3)	152.7
MUESTRA (4)	153.5
MUESTRA (5)	153.6

DETERMINACION ELECTROMETRICA DEL PUNTO DE FUSION.

EQUIPO:

Medidor Automático de Puntos de fusión Mettler FP51.
Tubitos de prueba para punto de fusión.
Sustancia de referencia (Acido Benzoico).
Registrador Mettler FP5.

PROCEDIMIENTO.- Se ponen 3 mg. de muestra en los tubitos de prueba, se introducen en el horno del aparato, se elige la temperatura inicial y el aumento deseado.

Al fundirse las muestras, el registrador nos da la lectura en forma digital. Este método se basa en hacer pasar un rayo de luz a través de la muestra hacia una celda fotoeléctrica. Cuando la muestra empieza a fundirse, la intensidad del rayo de luz aumenta. El receptor envía una señal al indicador para que la prueba se detenga.

DATOS EXPERIMENTALES:

FENOL		p-TBF	
MUESTRA (1)	40.39	MUESTRA (1)	97.76
MUESTRA (2)	40.78	MUESTRA (2)	97.97
MUESTRA (3)	41.43	MUESTRA (3)	97.54
MUESTRA (4)	40.86	MUESTRA (4)	96.83
MUESTRA (5)	41.24	MUESTRA (5)	97.04

BFA

MUESTRA (1)	154.18
MUESTRA (2)	153.76
MUESTRA (3)	152.73
MUESTRA (4)	153.56
MUESTRA (5)	153.21

PUNTO DE CRISTALIZACION

METODO ASTM D 1015.

EQUIPO:

Aparato para peso molecular, punto de cristalización - Beckmann con termómetro diferencial.

1 matraz con tapón esmerilado.

1 pipeta volumétrica de 50 ml.

PROCEDIMIENTO.- Se funde la muestra en el matraz tapado. Se llena el matraz que rodea el tubo congelante. Se quita el termómetro y el tapón del tubo. Se introduce la muestra líquida (50 ml.) a través de una pipeta volumétrica. Se tapa y se pone el termómetro.

Se prende el agitador y permita que la muestra se enfríe. Entonces se empieza la evacuación de la chaqueta del tubo congelante.

Se observa el tiempo y resistencia del termómetro a intervalos de 0.02 a 0.5 Ω aproximadamente 0.2°C a 0.5°C para determinar el rango de enfriamiento.

Cuando la temperatura alcanza un punto de aproximadamente 5°C sobre el punto de solidificación deseado, se lee el tiempo exactamente al cual la resistencia del termómetro sea igual a 0.1 - 0.05 Ω .

Continúe las observaciones hasta que el agitador empiece a forzarse. Pare el agitador. Después de algunos minutos haga la lectura.

DATOS EXPERIMENTALES:

FENOL		p-TBF	
MUESTRA (1)	40.48	MUESTRA (1)	97.95
MUESTRA (2)	40.83	MUESTRA (2)	98.02
MUESTRA (3)	41.50	MUESTRA (3)	97.71
MUESTRA (4)	40.97	MUESTRA (4)	96.90
MUESTRA (5)	41.40	MUESTRA (5)	97.24

C O N T I N U A C I O N

BPA

MUESTRA (1)	154.25
MUESTRA (2)	153.92
MUESTRA (3)	154.23
MUESTRA (4)	153.76
MUESTRA (5)	153.39

- o -

DETERMINACION DE DENSIDAD

GRAVEDAD ESPECIFICA DE LIQUIDOS POR PICNOMETRO.

EQUIPO:

Picnómetros.
Balanza Analítica.
Baño de temperatura constante.

ESTANDARIZACION DEL PICNOMETRO

- 1) Se llena el picnómetro con agua destilada fría reciente hervida y se enfría hasta cerca de 20°C en agua fría.
- 2) Se pone el termómetro sin introducir burbujas y se coloca el picnómetro en un baño de temperatura constante a 25°C.
- 3) Cuando el picnómetro llegue a temperatura constante - se limpia el brazo lateral con un papel absorbente, cuidando de no tocar el líquido debajo del nivel del orificio capilar y se tapa.
- 4) Se saca el picnómetro del baño y se enfría con agua - hasta que el nivel del líquido baje hasta cerca de la mitad del capilario.
- 5) Se enjuaga el picnómetro con metanol y después con bencina sin permitir que el solvente entre.
- 6) Se seca el picnómetro cuidadosamente para evitar que se desarme el termómetro o el tapón del brazo lateral.
- 7) Pese con precisión y reste el peso del picnómetro vacío para obtener el peso del agua.
- 8) Vacíe el picnómetro y enjuague con metanol y bencina, seque con frotación y aspiración.

DETERMINACION

Se repite el procedimiento de estandarización con una -

porción de la muestra para obtener el peso del picnómetro y volumen de la muestra.

Gravedad específica 25/25°C = peso muestra/peso agua.

Densidad a 25°C = Gravedad específica a 25/25°C X Factor

Factor - Gravedad específica a 15.6/15.6°C Gravedad específica a 25/25°C.

DATOS EXPERIMENTALES:

FENOL		p-TBF	
MUESTRA (1)	1.048	MUESTRA (1)	0.905
MUESTRA (2)	1.051	MUESTRA (2)	0.92
MUESTRA (3)	1.046	MUESTRA (3)	0.915
MUESTRA (4)	1.048	MUESTRA (4)	0.93
MUESTRA (5)	1.050	MUESTRA (5)	0.925

BPA

MUESTRA (1)	1.191
MUESTRA (2)	1.190
MUESTRA (3)	1.197
MUESTRA (4)	1.196
MUESTRA (5)	1.189

- o -

H U M E D A D

METODO DE KARL FISHER. DETERMINACION ELECTROMETRICA.

EQUIPO:

Titulador Automático.
Reactivos de Karl Fisher de regular y bajo alcohol.
Vaso de precipitados.
Solvente.

PROCEDIMIENTO.- En un vaso de precipitados se añade una cantidad suficiente del solvente hasta cubrir la punta del electrodo.

El vaso se pone debajo del electrodo y se ajusta el soporte. Se tapa el vaso. Se empieza a agitar lentamente y presionando la tapa del vaso se saca la humedad del aire por medio de vacío.

Se titula con reactivo de Karl Fisher.

Mientras se titula el solvente se pesa con precisión de 2 a 5 g. de muestra. Una vez que se ha terminado la titulación del solvente, se añade la muestra cuidadosamente. Se tapa y nuevamente se quita la humedad del aire aplicando vacío durante 15 seg.

Se llena la bureta con reactivo de Karl Fisher y se titula.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{ml. usados en la titulación} \times \text{Factor de K. F.} \times 100}{\text{Peso de la Muestra}}$$

FENOL

p-TBF

MUESTRA (1)	0.09	MUESTRA (1)	0.05
MUESTRA (2)	0.10	MUESTRA (2)	0.10
MUESTRA (3)	0.04	MUESTRA (3)	0.04
MUESTRA (4)	0.05	MUESTRA (4)	0.10
MUESTRA (5)	0.09	MUESTRA (5)	0.07

C O N T I N U A C I O N

BPA

MUESTRA (1)	0.08
MUESTRA (2)	0.07
MUESTRA (3)	0.06
MUESTRA (4)	0.12
MUESTRA (5)	0.11

- o -

H U M E D A D

METODO VISUAL USANDO REACTIVO DE KARL FISHER.

EQUIPO:

Reactivo de Karl Fisher.
1 matraz Erlenmeyer de 125 ml.
Yoduro de Metanol 0.01 N

PROCEDIMIENTO.- Se miden 25 ml. aproximadamente del solvente en un matraz Erlenmeyer. Se titula con el reactivo de Karl Fisher hasta que adquiere un color igual a la solución de Yoduro de Metanol (10 ml. de yodo 0.1 N y 90 ml. de metanol). La humedad se extrae haciendo que la solución suba por las paredes del matraz con movimientos circulares. Se llena la bureta nuevamente.

Se pesan con precisión de 2 a 5 g. de muestra, se añade el solvente ya titulado que sirve de blanco, se agita en forma circular para disolver y se titula hasta coloración igual al Yoduro de Metanol.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{ml. (titulación)} \times \text{Factor de K. F.} \times 100}{\text{Peso de la muestra.}}$$

DATOS EXPERIMENTALES:

FENOL		p-TBF	
MUESTRA (1)	0.1	MUESTRA (1)	0.07
MUESTRA (2)	0.12	MUESTRA (2)	0.09
MUESTRA (3)	0.04	MUESTRA (3)	0.05
MUESTRA (4)	0.06	MUESTRA (4)	0.10
MUESTRA (5)	0.1	MUESTRA (5)	0.08

BPA

MUESTRA (1)	0.09
MUESTRA (2)	0.08
MUESTRA (3)	0.05
MUESTRA (4)	0.10
MUESTRA (5)	0.10

CAPITULO IV

DISEÑO DE UNA COLUMNA PARA CROMATOGRAFIA.

Para poder utilizar los métodos cromatográficos se necesita una columna especial que satisfaga todas las necesidades que la muestra requiere.

Por este motivo se vió la necesidad de realizar un estudio para diseñar una columna adecuada a estas necesidades.

Antes de dar los datos de la columna que se diseñó, se hará una breve explicación de lo que es la cromatografía; así como los puntos principales que deben considerarse en la selección adecuada para lograr un análisis satisfactorio.

CROMATOGRAFIA: La cromatografía es utilizada en la separación, identificación y medida de los componentes de una mezcla. Esta separación se basa en la diferencia de las velocidades de elusión de los componentes.

La cromatografía de gases es una técnica de separación de sustancias volátiles originada por las diferentes velocidades de elusión sobre una fase estacionaria. Si la fase es sólida, se trata de cromatografía gas-sólida, si es líquida, entonces se dice que es cromatografía gas-líquida.

Las partes básicas de un cromatógrafo son:

1) Gas de Arrastre.- Este gas tiene por función hacer que la muestra circule por todo el sistema. Debe satisfacer los siguientes requisitos:

a) Ser inerte.- Esto es, que no deberá reaccionar con ninguno de los componentes de la muestra.

b) Puro.- Cualquier impureza en el gas de arrastre, dará una señal al detector y nos llevará a un análisis erróneo. Se recomienda usar un filtro antes de la entrada al instrumento.

c) Debe ser económico.

d) Capaz de reducir la difusión gaseosa.

e) Adecuado al tipo de detector que va a utilizarse. - Más adelante se explicarán los tipos de detectores que existen.

El gas de arrastre generalmente es: Hidrógeno, Helio, - Nitrógeno o Argón.

2) Controlador de Flujo y Regulador de Presión.- La velocidad del análisis dependerá de la velocidad de difusión y de elución de los componentes de la muestra en el gas de arrastre.

El flujo necesario se determina de acuerdo al tipo de detector y gas de arrastre empleados, así como de la temperatura del análisis.

3) Alimentación de Muestra.- Llamado también sistema de muestreo, permitirá introducir la muestra al sistema en forma adecuada.

Para muestras líquidas, la alimentación se hace mediante una jeringa hipodérmica, la cual atraviesa un tapón llamado Septum. Los septums son unos pequeños círculos hechos de un compuesto de hule y silicón, aunque también se hacen con teflón o poliamidas. Estos tapones deben ser duros, resistentes al desgarre y tener poco sangrado.

Para muestras gaseosas se emplean unas válvulas de vidrio o acero con una capacidad de volumen conocido.

Para sólidos se recurre al empleo de solventes o a la fusión de la muestra y se inyectan con una jeringa. Existen también jeringas en forma de espátula que permiten introducir el sólido a través del septum.

4) Columna Cromatográfica.- Realizará la separación de los componentes. Siendo la columna el objetivo de este estudio, haremos después mención acerca de sus características.

5) Detector.- Indica la presencia y cantidad de cada uno de los componentes a la salida de la columna. Los detectores más utilizados son: Detector de Conductividad Térmica, Ionización de Flama y el de Captura de Electrones.

- a) El Detector de Conductividad Térmica.- Es de filamento o de termistor y está basado en las propiedades térmicas de las sustancias y el efecto de esta propiedad en algunas características eléctricas. Tiene respuesta para todas las sustancias, menos para el gas de arrastre. Tiene menor sensibilidad que el detector de ionización de flama y necesita un flujo mínimo de gas de arrastre, dependiendo del volumen físico del detector.
- b) Detector de Ionización de Flama.- El gas de arrastre que sale de la columna con hidrógeno, se hace pasar por un quemador que tiene una llama alimentada con hidrógeno y un suministro de aire. Es sensible a todos los compuestos orgánicos capaces de producir combustión, pero insensible al agua y a los gases inorgánicos.
- c) Detector de Captura de Electrones.- Es también un detector de ionización de flama, en el cual se emplea una pequeña lámina de material radioactivo para realizar la ionización del gas de arrastre; si la muestra tiene afinidad por los electrones, al pasar capturará algunos de los presentes produciendo una disminución en la corriente producida al ionizar el gas de arrastre. Presenta gran afinidad para los compuestos halogenados.

6) Registrador.- Nos proporcionará en forma gráfica las señales enviadas por el detector.

En la selección de columna son necesarios los siguientes pasos:

- 1) Escoger el material de la columna.
- 2) Tipo de columna que deberá emplearse.
- 3) Dimensiones necesarias.
- 4) Seleccionar la fase estacionaria y el soporte sólido.

1) El material del cual están hechas las columnas puede ser de: metal, vidrio o de plástico. Para este caso se utilizó acero inoxidable, debido a que es de uso general.

2) Las columnas para cromatografía gas-líquido son de dos tipos: capilares y rellenas. Se escogió una del tipo rellena. Este tipo de columnas consisten en un soporte sólido inerte, el que tiene una capa delgada de un líquido no volátil que es la fase estacionaria.

3) Las dimensiones de la columna. Para detectores de ionización de flama, el diámetro empleado es de 1/8 de pulgada (2 a 2.5 mm. de diámetro interior).

La longitud varía entre 3 y 30 ft. Se empezó empleando una columna con la máxima longitud, pero al usarla era necesario trabajar con presiones de gas de arrastre muy elevadas, lo que ocasionaba problemas al introducir la muestra - debido a la caída de presión producida en la columna y además provocaba escapes de gas. Se procedió a cortarla poco a poco hasta llegar a 24 ft. que fue la longitud que nos dió mejores resultados, sin tener problemas de presión.

4) La selección de la fase estacionaria debe de realizarse con sumo cuidado, debiendo de estudiarse las características de la muestra que se va a analizar, ya que la fase debe presentar propiedades fisicoquímicas semejantes a ella. Debe de satisfacer las siguientes condiciones:

- a) Ser pura.
- b) Tener una presión de vapor muy baja a la temperatura del análisis.
- c) Las muestras deberán de tener diferentes coeficientes de distribución.
- d) Deben tener una solubilidad razonable en el solvente.

Como fase líquida, se escogió el OV - 17 que es el metil fenol silicone, cuya temperatura máxima recomendada es de 300°C.

El propósito del soporte sólido es aumentar la superficie efectiva de contacto entre el vapor de la muestra y la-

fase líquida.

El soporte sólido debe reunir las siguientes características:

- a) Ser inerte.
- b) Tener superficie específica grande.
- c) Estructura porosa con diámetro uniforme.
- d) Partículas de tamaño y forma regular.
- e) Resistencia mecánica y que no se rompa fácilmente.

Debido a que no existe un material que satisfaga todas las características necesarias, se debe escoger entre inercia y eficiencia.

El material seleccionado fue el Cromosorb W que es un soporte de diatomita calcinada de color blanco. Su superficie es relativamente no adsorbente y es para uso general.

Para poder realizar los análisis de las muestras con este soporte, es necesario un tratamiento de lavado con ácido (AW) y silanizado (HMDS). Con Hexametildisilano. Esto es con objeto de mejorar algunas de sus características.

Si la columna no tiene una temperatura ligeramente mayor al componente menos volátil, éste no se separará y el cromatograma obtenido no será exacto.

Existen dos tipos de temperatura: La utilizada con columnas isotérmicas que se emplea para muestras en las cuales las temperaturas de ebullición de los componentes no sea muy diferente una de otra.

La temperatura programada.- Esta programación se emplea para sustancias con puntos de ebullición o pesos moleculares muy diferentes. En tal caso, se emplea una temperatura inicial baja para separar los componentes más volátiles y se irá aumentando la temperatura hasta lograr la ebullición de los de mayor punto de ebullición. Esto nos ayudará a obtener el resultado del análisis en un tiempo más corto.

Para un reporte más exacto, se deben indicar las temperaturas del bloque de inyección, de la columna y la del detector.

La temperatura del bloque de inyección debe ser lo suficientemente caliente para poder vaporizar la muestra tan rápidamente que no disminuya la eficiencia en la técnica de inyección.

El detector debe tener una temperatura tal, que no provoque la condensación de la muestra y/ó de la fase estacionaria.

Además de los datos antes mencionados, se debe tomar en cuenta la temperatura a la cual deberá trabajarse.

También, es necesario determinar las condiciones de flujo necesarias. Una vez que se han cumplido todas las condiciones necesarias, se procede a la preparación de la columna.

- o -

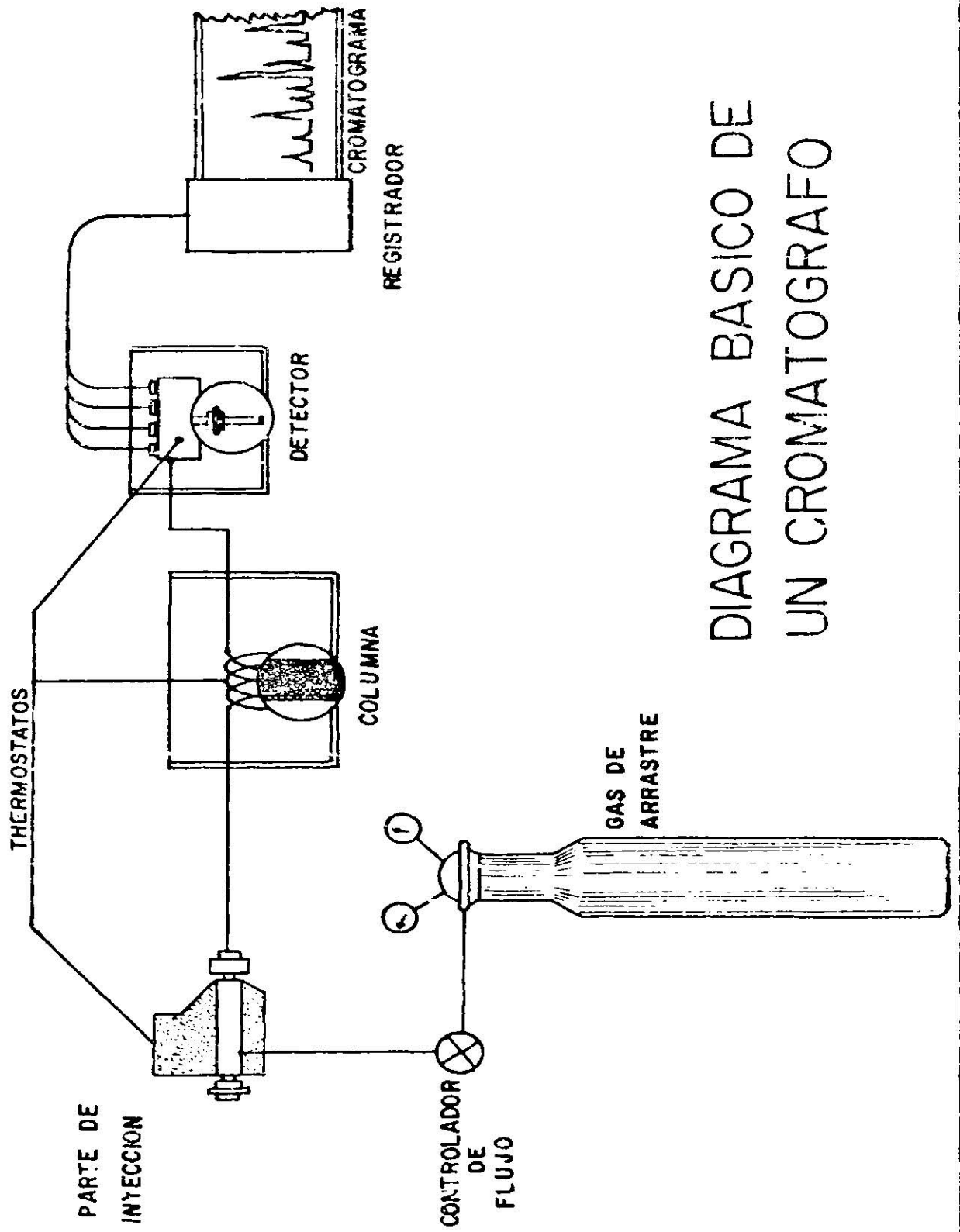


DIAGRAMA BASICO DE UN CROMATOGRAFO

PREPARACION DE UNA COLUMNA PARA ANALISIS DE PUREZA

DEL FENOL Y DEL p-TERBUTILFENOL.

REACTIVOS:

OV - 17 metil fenil silicone.
Cloroformo.
Cromosorb W-AW HMDS 30/60 Mesh.

APARATOS:

Cromatógrafo Varian Aerograph 2800.
Detector de Ionización de Flama.
Lámpara infrarroja.
1 matraz Erlenmeyer.
1 matraz de vacío.
1 embudo de vidrio.

COLUMNA:

Tubo de acero inoxidable 316.
Diámetro exterior: 1/8 pulg.
Grosor de la pared: 0.016 pulg.
Longitud: 24 ft.

PREPARACION DEL RELLENO DE LA COLUMNA.

En un matraz se disuelven 240 g. de OV-17 con 3000 ml. de cloroformo; mientras se agita en forma circular, se añade Cromosorb W-AW tratado con HMDS 30/60 Mesh, hasta formar una pasta espesa. Se pasa a un matraz para vacío, se tapa con un tapón de hule y se le aplica vacío a aproximadamente 100 mm. de Hg durante 5 a 10 min. para quitar el aire de la pasta.

Se vacía la pasta a un embudo de vidrio y se vuelve a aplicar vacío hasta que la espuma empieza a apartarse (aproximadamente 5 min.).

Se desconecta el vacío y la capa de Cromosorb W se vacía a un papel filtro y se distribuye en forma gruesa. Se seca debajo de una lámpara infrarroja hasta que desaparece el olor del cloroformo.

Este relleno puede pasarse a través de una malla de 60 Mesh.; esto no será necesario si el relleno ha sido preparado adecuadamente.

El tiempo de preparación es de aproximadamente 30 min.

PROCEDIMIENTO DE RELLENO DE LA COLUMNA.- Una punta del tubo de acero inoxidable se tapa con un pedacito de fibra de vidrio.

A través de un embudo se vacía el relleno a la punta abierta del tubo y se comprime golpeando ligeramente el tubo; de preferencia se utiliza un vibrador para lograr un relleno más uniforme.

El tubo debe llenarse hasta que llegue a 1/4 ó 1/2 de pulgada. Para retener el empaque dentro de la columna se mete otro pedacito de fibra de vidrio en la punta abierta.

Una vez que se ha terminado la operación de relleno, la columna se dobla dándole la forma deseada para que pueda caber dentro del horno del cromatógrafo.

Temperaturas necesarias para realizar los análisis en este tipo de columna:

Inyector:	250°C
Columna:	190°C
Detector:	200°C

Condiciones de Flujo:

Gas de arrastre (He):	25 ml./min.
Hidrógeno:	25 ml./min.
Aire:	250 ml./min.

COLUMNAS PARA DETERMINACION DE PUREZA DE BISFENOL A.

Para analizar las muestras de Bisfenol A, se utilizan dos columnas iguales a las utilizadas para fenol y p-terbutilfenol.

Lo único que varía en este caso, es la longitud de las

columnas, que ahora serán más cortas de 30 pulgadas cada una.

Las condiciones de operación también son diferentes.

Temperaturas:

La temperatura de la columna será programada con un aumento de 8°C por min.

Temperatura Inicial:	90°C
Temperatura Final:	290°C
Inyector:	320°C
Detector:	290°C

Sólo una de las columnas hará la separación de la muestra; la otra tiene por objetivo fijar la línea base del cromatograma.

La muestra es preparada en forma diferente a la del fenol; esta preparación ya fue indicada en el capítulo de Métodos de Análisis.

Flujos:

Gas de arrastre (He):	30 ml./min.
Aire:	300 ml./min.
Hidrógeno:	30 ml./min.

Cuando las columnas ya han sido preparadas, deberán ser acondicionadas antes de usarse. Esto se logra instalando las columnas en el horno del instrumento y manteniendo a 310°C y con un flujo de He de 30 ml./min. durante toda la noche.

- o -

CAPITULO V

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

Una vez terminados los análisis, se hizo una comparación entre los métodos empleados en este estudio para seleccionar el más conveniente.

Los puntos principales para esta selección fueron aquellos que nos proporcionaran la mayor cantidad de datos, así como una respuesta lo más exacta posible de la pureza, además, se trató de que estos análisis fueran realizados en el menor tiempo posible y que fueran económicos.

Como pudo apreciarse en el capítulo de los Métodos de Análisis, se hicieron pruebas utilizando métodos antiguos y otros que son más avanzados. Esto fue para poder tener una idea de las ventajas o desventajas de un método y otro.

Así, vemos el caso del punto de fusión, en el cual los dos métodos se hacen por capilaridad, el primero en el que se usa un tubo de Thiele y glicerina y su determinación es por medio visual. Este método nos da variaciones, una de ellas es la de calentar muy aprisa la glicerina, lo que provoca que la lectura no siempre pueda hacerse con exactitud.

El segundo método con el punto de fusión medido directamente por el instrumento, nos lleva a lecturas más exactas, ya que el calentamiento de la muestra se realiza en forma constante y al llegar al punto deseado se detiene la reacción y la temperatura es dada en forma digital.

El punto de solidificación o cristalización. Ambos análisis se determinan visualmente, ya que se lee la temperatura del termómetro, pero el método de Shukoff da lugar a variaciones si la agitación que se hace manualmente no es en forma regular y constante, además de que la temperatura no logra mantenerse durante mucho tiempo, por lo que la lectura no siempre es exacta. Esto no ocurre con el instrumento-Beckmann, ya que el enfriamiento se hace en forma constante y la temperatura de cristalización se mantiene durante un período más prolongado.

El método que se puede considerar como el más conve -

niente es el cromatográfico, ya que da los resultados en forma cualitativa y cuantitativa. De esta manera, no sólo sabemos el porcentaje del componente más importante (pureza), sino que además se conoce cada una de las impurezas y su porcentaje y mediante estos datos, se determina cuál de las impurezas es la que hay que eliminar para que no interfiera en la producción de la resina.

Este método es el más costoso de todos, pero aún así, se ha incluido y seleccionado como el más útil para la determinación más completa de todos los análisis aquí desarrollados.

Los demás experimentos no deben ser descartados, ya que de cualquier forma, siempre será útil conocer las más propiedades, para así poder proporcionar una serie de datos más completa al consumidor.

- o -

CAPITULO VI

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

- (1) Feiser F. Louis & Feiser Mary.
Química Orgánica Superior.
Tomo No. 2
Editorial Grijalbo.
 - (2) Kirk E. Raymond.
Othmer F. Donald.
Enciclopedia de Tecnología Química.
Tomos No. 7, 8 y 13.
 - (3) Bentom William.
Enciclopedia Británica.
Edición 1971
Volúmenes 17 y 19.
 - (4) Hill G. Albert & Kelley Louis.
Química Orgánica
1a. Edición.
Editorial The Blakiston Company.
 - (5) McNair M. H. & Benelli J. E.
Basic Gas Chromatography.
5a. Edición.
Varian Aerograph.
U. S. A.
 - (6) Manuales de Información.
Varian Aerograph.
 - (7) Hydrocarbon Processing & Petroleum Refiner.
"Handbook Issue".
Noviembre 1965
Gulf Publishing Co.
 - (8) Manuales Informativos.
Dow Chemical Company.
U. S. A.
-

