

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química.

Esta tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química.

**RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO. ESTUDIO
TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LA
HIDROXIMETILACIÓN-CONDENSACIÓN**

Por

Ing. María Andrea Caula

Directora de Tesis: Dra. Verónica V. Nicolau

Codirector de Tesis: Dra. Diana A. Estenoz

Miembros del Jurado: Dra. Marisa Martinelli

Dr. Marcelo A. Villar

Dr. Roque J. Minari

A Mariana, Luca y Sandro

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi esposo, hijos y demás familiares por haberme acompañado y permitido alcanzar esta meta.

En segundo lugar a mis directores, en especial a la Dra. Verónica Nicolau de la UTN Facultad Regional San Francisco dedicando muchas horas, posponiendo trabajos personales y llegando a considerar esto más de lo académico colaborando en la parte humana, y a la Dra. Diana Estenoz del INTEC (Santa Fe). Ambas por el apoyo incondicional y aporte científico.

Quiero también expresar mi gratitud a la empresa Centro S.A., al Ing. Fernando Priotto, a la empresa Tableros del Paraná S. A. y a Horacio Lopez por haberme permitido realizar esta investigación.

Deseo agradecer también a las personas que estuvieron en la gestión de la UTN Facultad Regional San Francisco, Ing. Daniel Ferradas y al actual Decano Ing. Alberto Toloza, al Ing. Javier Saldarini y a la Dra. Alfonsina Andreatta, actual Secretaria de la SECyT, por el apoyo constante.

Al Ing. Guillermo Caula por la puesta a punto de parte del equipamiento usado en la experimentación.

Tampoco me puedo olvidar de la colaboración y ayuda prestada por la Dra. Mariana Yossen en la obtención de las mediciones cromatográficas, y de los Dres. Santiago Vaillard y Carlos Córdoba en la obtención y análisis de las mediciones de RMN.

También quiero expresar mi agradecimiento a la Ing. Paula Garnero, compañera incondicional de estudio, a la Dra. M. Eugenia Taverna, a la Ing. Mariana Bernard, al Ing.

Sergio Felizia, a la Dra. Ludmila Ronco, al Dr. Pedro Mancini, al Dr. Miguel Ángel Baltanás y al Dr. Eduardo Miró por la orientación que prestaron a mis consultas.

A la Empresa Graziosi Hnos. que colaboró en el cortado de las muestras de los tableros según las normas correspondientes.

Y demás personas que a la distancia, compañeros y docentes que no están mencionados acá, hicieron posible este momento.

RESUMEN

En esta Tesis se presentan novedosos modelos matemáticos originales de la síntesis de las resinas de urea-formaldehído destinados a la producción de tableros de partículas. Para su desarrollo, en primer lugar se estudió exhaustivamente el proceso químico. De este modo se pudieron esclarecer, desde un punto de vista científico, ciertos procedimientos realizados en planta basados fundamentalmente en resultados empíricos. Se emplearon técnicas de caracterización sencillas como las volumétricas, y más sofisticadas como las espectroscópicas y cromatográficas para el seguimiento de las reacciones. La aplicación directa de esta herramienta a la industria permitirá la optimización del proceso de síntesis de la resina base y por ende un mayor control del mismo.

En el Capítulo 1, se presenta una introducción al problema y consideraciones generales. Se presenta una revisión bibliográfica relacionada a la obtención de los tableros de madera reconstituida. Se describe el proceso industrial de obtención de la resina base de urea-formaldehído empleado por la empresa Centro S.A., el proceso de obtención de paneles de partículas de la empresa Tableros del Paraná S.A., las propiedades de los comonomeros urea y formaldehído, las reacciones de hidroximetilación y condensación, la formación de hemiformales derivados de la urea, la formación de urones, la hidrólisis alcalina de las hidroximetilureas, la estabilidad del precondensado y el curado de la resina.

En el Capítulo 2, se presentan los resultados de 8 experimentos llevados a cabo a 38 °C, 48 °C, 60 °C, 70 °C y 90 °C a pH = 9 partiendo de una solución de formol con 5% de metanol y una solución obtenida por depolimerización de paraformaldehído con

contenido despreciable de metanol. Se muestran los resultados de la caracterización de las muestras empleando métodos volumétricos, espectroscópicos y cromatográficos.

En el Capítulo 3, se desarrolla un modelo global de la hidroximetilación-condensación de la urea para sistemas diluidos homogéneos a pH constante en un rango entre 3 y 10, y en presencia de metanol. El modelo se basa en las reacciones de hidroximetilación, formación de uniones metileno y uniones éter, formación de hemiformales de grupo monohidroximetilamino, formación de metilenglicol y poli(oximetilenglicol) y hemiformales del formaldehído. Se estiman las constantes de Arrhenius de las reacciones de hidroximetilación-condensación a partir de las mediciones de las reacciones llevadas a cabo a pH = 9 a temperaturas de 38 °C, 48 °C, 60 °C y 70 °C en presencia y ausencia de metanol (Capítulo 2). Se comparan las constantes cinéticas estimadas en este trabajo con las de De Jong y De Jonge (1952) y Nair *et al.* (1983).

En el Capítulo 4, se presentan los resultados de 2 experimentos llevados a cabo a 48 °C y 60 °C a pH = 4 partiendo de una solución obtenida por depolimerización de paraformaldehído con contenido despreciable de metanol. Se muestran los resultados de la caracterización de las muestras empleando métodos volumétricos, espectroscópicos y cromatográficos. Además, se presenta un modelo matemático global de la hidroximetilación-condensación para sistemas homogéneos diluidos que tiene en cuenta la catálisis específica y la presencia de metanol. El modelo se basa en las reacciones de hidroximetilación, formación de uniones metileno y uniones éter, formación de hemiformales de grupo monohidroximetilamino, formación de metilenglicol y poli(oximetilenglicol) y hemiformales del formaldehído. Además, el modelo tiene en cuenta las reacciones de ionización de la urea, de autoionización del agua, y la hidrólisis

alcalina de los grupos hidroximetilo. Se estiman las constantes de Arrhenius de hidroximetilación-condensación a partir de las mediciones de las reacciones llevadas a cabo a $\text{pH} = 9$ (Capítulo 2). Se muestran los resultados de validación del modelo empleando las mediciones a $\text{pH} = 4$.

En el Capítulo 5, se estudia teórica y experimentalmente la relación entre la densidad y las propiedades mecánicas de paneles de partículas de madera obtenidos a partir de 88.5% de partículas de madera y 11.5% de resina de urea-formaldehído con 57.35% de sólidos. Se muestran los resultados de densidad, flexión y adherencia interna y se adopta un modelo de regresión simple que correlaciona densidad con adherencia interna, resistencia en flexión y módulo de elasticidad en flexión, respectivamente.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----|
| ÍNDICE DE TABLAS..... | x |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | xii |
| ABREVIATURAS..... | xvi |
| PRÓLOGO | xix |
| 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS..... | 1 |
| 1.1. Las Resinas de Urea-Formaldehído y los Paneles de Madera Conglomerada..... | 1 |
| 1.1.1. La Resina Base de U-F y su Proceso de Síntesis Industrial | 5 |
| 1.1.2. Fabricación de Paneles de Madera Conglomerada | 8 |
| 1.2. Los Comonomeros..... | 13 |
| 1.2.1. El Formaldehído..... | 13 |
| 1.2.2. La Urea..... | 18 |
| 1.3.Reacción entre el Formaldehído y la Urea..... | 21 |
| 1.3.1.Reacción de Hidroximetilación o Metilolación..... | 24 |
| 1.3.2. Reacción de Condensación..... | 26 |
| 1.3.3. Formación de Hemiformales derivados de la Urea..... | 29 |
| 1.3.4. Formación de Urones..... | 30 |
| 1.3.5. Hidrólisis Alcalina de las Hidroximetilureas | 31 |
| 1.4. Cambios Estructurales de la Resina de U-F durante el Almacenamiento..... | 32 |
| 1.5. Curado de la Resina de U-F..... | 33 |
| 1.6. Objetivos..... | 38 |
| 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO. EFECTO DEL METANOL..... | 41 |
| 2.1. Introducción..... | 41 |
| 2.2. Reactivos..... | 51 |
| 2.3. Experimentos..... | 53 |
| 2.4. Mediciones..... | 56 |
| 2.4.1. Método del Sulfito y método Yodométrico..... | 56 |
| 2.4.2. CLE..... | 59 |
| 2.4.3. RMN..... | 60 |

| | |
|--|-----|
| 2.5. Resultados y Discusión..... | 60 |
| 2.6. Conclusiones..... | 76 |
| 3. MODELADO MATEMÁTICO DE LA SÍNTESIS DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO | 78 |
| 3.1. Introducción..... | 78 |
| 3.2. Modelado Matemático Global de la Hidroximetilación-Condensación de la U..... | 85 |
| 3.3. Ajuste de Parámetros del Modelo..... | 87 |
| 3.4. Resultados de Simulación..... | 94 |
| 3.5. Conclusiones..... | 99 |
| 4. MODELADO MATEMÁTICO DE LA SÍNTESIS DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO: CATÁLISIS ÁCIDO-BASE ESPECÍFICA..... | 101 |
| 4.1 Introducción | 101 |
| 4.2. Experimentos..... | 107 |
| 4.3. Mediciones..... | 108 |
| 4.4. Modelado Matemático Global de la Catálisis Ácido-Base Específica de la Reacción de la Hidroximetilación-Condensación de la U..... | 112 |
| 4.5. Ajuste de Parámetros del Modelo..... | 115 |
| 4.6. Resultados de Simulación..... | 120 |
| 4.7. Conclusiones..... | 126 |
| 5. PANELES DE PARTÍCULAS DE MADERA: EFECTO DE LA DENSIDAD SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS..... | 127 |
| 5.1. Introducción..... | 127 |
| 5.2. Trabajo Experimental..... | 131 |
| 5.2.1. Materias Primas..... | 131 |
| 5.2.2. Caracterización Estructural de la Resina Base de la U-F y de la Resina Curada..... | 132 |
| 5.2.3. Distribución Granulométrica de las Partículas de Madera..... | 134 |
| 5.2.4. Obtención de los Paneles..... | 134 |
| 5.2.5. Medición de Propiedades Finales..... | 136 |
| 5.2.5.1. Densidad..... | 136 |
| 5.2.5.2. Adherencia Interna (Tracción Perpendicular al Plano)..... | 137 |
| 5.2.5.3 Flexión..... | 138 |
| 5.3. Resultados y Discusión..... | 139 |
| 5.4. Conclusiones..... | 147 |
| 6. Conclusiones y sugerencias para trabajos futuros..... | 149 |

| | |
|---|-----|
| APÉNDICE A. Modelado Matemático Global de la Hidroximetilación-Condensación de la U | 153 |
| APÉNDICE B. Modelado Matemático Global de la Síntesis de Resinas de Urea-Formaldehído: Catálisis Ácido-Base Específica..... | 161 |
| NOMENCLATURA..... | 169 |
| Referencias..... | 173 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|--|------|
| 1.1. Expresiones de Arrhenius correspondientes a las constantes cinéticas: formación del metilenglicol (k_h), deshidratación del metilenglicol (k_d), degradación del poli(oximetilenglicol) hemiformal (k_{HF_n}), formación de poli(oximetilenglicol) (k_{MG_n}) y formación del poli(oximetilenglicol) hemiformal (k_{HF_n})..... | 16 |
| 1.2. Reacciones del F en agua: Constantes de equilibrio químico [L/mol]. | 16 |
| 2.1. ^{13}C RMN: Comparación de los corrimientos químicos de distintos autores | 44 |
| 2.2. ^1H RMN: Comparación de los corrimientos químicos de distintos autores | 49 |
| 2.3. Reactivos empleados en los análisis volumétricos, espectroscópicos y cromatográficos..... | 53 |
| 2.4. Reacciones de hidroximetilación-condensación: concentraciones iniciales y temperaturas. $[F_T]^0/[U]^0 = 2$, $[H_2O]^0 = 54.25 \text{ mol/L}$, $[NaOH]^0 = 3.49 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ y $\text{pH} = 9$ | 54 |
| 2.5. Exps. 1-8: Evoluciones $[F_T] + [-CH_2OH]$ en mol/L. Los valores entre paréntesis corresponden al tiempo en min..... | 62 |
| 2.6. Fracciones máscas w_i y peso molecular \bar{M}_n experimentales..... | 65 |
| 2.7. ^1H RMN: Asignación de estructuras en DMSO- d_6 | 72 |
| 2.8. ^{13}C RMN: Asignación de estructuras en DMSO- d_6 | 73 |
| 2.9. Relaciones r_1 y r_2 experimentales de los Exps 1-5 a 38 °C, 48 °C, 60 °C, 70 °C y 90 °C | 74 |
| 2.10. Porcentaje de grupos característicos en ^1H RMN de los Exps. 1-5..... | 76 |
| 3.1. Concentraciones iniciales, condiciones operativas, y constantes cinéticas reportadas en la literatura en condiciones alcalinas para $F/U = 1$ y $[H_2O] \cong 52 \text{ mol/L}$ | 79 |
| 3.2. Hidroximetilación-Condensación de la U: Mecanismo de reacción..... | 86 |
| 3.3. Parámetros del modelo asociado a las reacciones del F [Ecs. (11)-(14) de la Tabla 3.2] y U [Ec. (10) de la Tabla 3.2] a $\text{pH} = 9$ | 88 |

| | |
|--|-----|
| 3.4. Parámetros del modelo asociados a las reacciones de hidroximetilación - condensación a pH = 9. Los valores entre paréntesis corresponden al ajuste..... | 89 |
| 3.5. Comparación de constantes de la literatura con las de este trabajo en L/mol s ⁻¹ para reacciones de metilolación y demetilolación..... | 94 |
| 4.1. Reacciones de metilolación-condensación: concentraciones iniciales en mol/L y temperaturas. $[F_T]^0/[U]^0 = 2$, $[H_2O]^0 = 54.25$ mol/L, $[HCl]^0 = 1.70 \times 10^{-4}$ mol/L y pH = 4..... | 107 |
| 4.2. Exps. 9 y 10: Evolución de $[F_T] + [-CH_2OH]$ en mol/L. Los valores entre paréntesis corresponden al tiempo en min..... | 109 |
| 4.3. Mecanismo de reacción que considera la catálisis ácido-base específica..... | 114 |
| 4.4. Parámetros del modelo asociado a las Ecs (10) a (17) de la Tabla 4.3..... | 116 |
| 4.5. Parámetros del modelo asociados a las reacciones de hidroximetilación - condensación. Los valores entre paréntesis corresponden al ajuste..... | 117 |
| 5.1. Paneles de madera conglomerada: Condiciones de trabajo..... | 135 |
| 5.2. Caracterización de la resina de UF (Arauco, Argentina)..... | 140 |
| 5.3. FTIR: Asignación de señales para la resina base (UF) y la resina curada (UFc) según Mladjan <i>et al.</i> (2011)..... | 141 |
| 5.4. Distribución granulométrica de las partículas de madera de <i>Eucaliptus camaldulensis</i> | 143 |
| 5.5. Mediciones de densidad, adherencia interna, resistencia y módulo en flexión..... | 145 |
| 5.6. ANOVA..... | 146 |
| 5.7. Prueba de intervalos múltiples de Tukey: niveles de significancia (<i>p</i>)..... | 146 |
| 5.8. Parámetros del modelo..... | 147 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| 1.1. Tableros de madera reconstituídos..... | 2 |
| 1.2. Resina base de U-F. Estructura química de (a) monómeros, (b) dímeros, (c) trímero y (d) oligómero..... | 5 |
| 1.3. Reactor tipo tanque agitado discontinuo marca LAMPE LUTZ (Argentina) perteneciente a la firma Centro S.A empleado para la síntesis de la resina base de U-F. | 6 |
| 1.4. Producción de virutas: a) Descortezador de cilindro tipo anular, b) Astilladora de tambor, c) Secadero rotativo..... | 8 |
| 1.5. Encolado de las partículas: Encoladora marca Draiss..... | 10 |
| 1.6. Prensado: a) Formadora de tableros; b) Pre-prensa monoplato y c) Prensa multiplato..... | 11 |
| 1.7. Mecanizado: a) Escuadradora de paneles; b) Calibradora de contacto..... | 13 |
| 1.8 Mecanizado: a) Lijadora de los tableros y b) Clasificadora de los tableros..... | 13 |
| 1.9. Influencia del pH sobre las constantes de velocidad asociadas a la reacción entre la U y el F (hidroximetilación-condensación)..... | 23 |
| 1.10. Mecanismo de la hidroximetilación de la U propuesto por Meyer (1979)..... | 25 |
| 1.11 Hemiformales de las hidroximetilureas..... | 29 |
| 1.12. Diagrama generalizado tiempo-temperatura-transformación (TTT)..... | 35 |
| 2.1. Espectros de ¹ H RMN a) soluciones de formol industrial al 37% y b) solución de paraformaldehído al 17% obtenida por depolimerización de paraformaldehído..... | 51 |
| 2.2. Espectros de ¹³ C RMN a) solución de formol industrial al 37% b) soluciones de paraformaldehído al 17% obtenida por depolimerización de paraformaldehído..... | 52 |
| 2.3. Foto del sistema de reacción utilizado para todos los experimentos..... | 55 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.4. | Exps. 1-5: Evoluciones temporales de F_T a partir de una solución de F 17% con concentración de metanol despreciable..... | 61 |
| 2.5. | Exps. 6-8: Evoluciones temporales de F_T a partir de una solución de F 37% con concentración de metanol 5.8%..... | 61 |
| 2.6. | Blancos: Evolución de los cromatogramas obtenidos por CLE..... | 63 |
| 2.7. | Exps. 1-5. Evolución de los cromatogramas obtenidos por CLE..... | 63 |
| 2.8. | Exps. 6-8. Evolución de los cromatogramas obtenidos por CLE..... | 64 |
| 2.9. | Exp. 3 a 60 °C: a.1) y a.2) ^{13}C RMN; y b.1) y b.2) ^1H RMN . R:—CH ₂ —, —CH ₂ OCH ₂ —; R ₁ : —NH ₂ , —NHCH ₂ OH, —NHCH ₂ (OCH ₂) _n OH..... | 68 |
| 2.10. | Exp. 3 a 60 °C y 360 min.: Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC..... | 69 |
| 2.11. | Exp. 3 a 60 °C a 360 min.: Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC. Unión metileno sin sustituir..... | 69 |
| 2.12. | Exp. 3 a 60 °C a 360 min.: Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC Metilén-glicol y poli(oximetilén-glicol)..... | 70 |
| 2.13. | Exp. 4 a 70 °C: ^1H RMN..... | 74 |
| 3.1. | Exps 1-5. Evoluciones de: a.1)-e.1): F_T ; a.2)-e.2): Peso molecular medio; a.3)-e.3): Relación molar de grupos amino secundario/amino primario; a.4)-e.4): Relación molar de grupos amino secundario/metileno. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones..... | 91 |
| 3.2. | Exps 6, 7 y 8. - Evoluciones de: a)-c): F_T ; d)-f): Peso molecular medio. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones..... | 92 |
| 3.3. | Exps 1-5. Evoluciones teóricas de: a.1)- e.1): Grupo amino sin sustituir; a.2)-e.2): Grupo monohidroximetilamino; a.3)-e.3): Grupo dihidroximetilamino; a.4)-e.4): Uniones metileno y puente éter. | 95 |
| 3.4. | Exps 1-5. Evoluciones teóricas de poli(oximetilén-glicol) con $n = 2$ | 96 |
| 3.5. | Exps 6, 7 y 8. - Evoluciones teóricas de: a)-c): Grupo amino sin sustituir; d)-f): Grupo monohidroximetilamino; g)-i): Grupo dihidroximetilamino; j)-l): Uniones metileno y éter; m)-n): Poli(oximetilén-glicol) con $n = 2$; p)-r): Poli(oximetilén-glicol) hemiformal con $n = 2$ y metanol..... | 97 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.6 | Efecto del metanol: a)-c): Evoluciones de grupos metiloles totales, y d)-f): Puentes totales. Las líneas negras corresponden a los Exps 2, 3 y 5 con $[CH_3OH]^o = 0$ mol/L y las líneas rojas a los Exp. 6, 7 y 8 con $[CH_3OH]^o = 0.06$ mol/L..... | 99 |
| 4.1. | Reacciones de hidroximetilación U-F a diferentes pHs [Nair <i>et al.</i> , (1983)]..... | 104 |
| 4.2. | Exps. 9 y 10: Evoluciones temporales de F_T a pH = 4 a partir de una solución de F 17% con concentración de metanol despreciable..... | 109 |
| 4.3 | Exps. 9 y 10. Evolución de los cromatogramas obtenidos por CLE..... | 110 |
| 4.4. | Exp. 10 a 60 °C: 1H RMN . R:—CH ₂ —, —CH ₂ OCH ₂ —; R ₁ : —NH ₂ , —NHCH ₂ OH, —NHCH ₂ (OCH ₂) _n OH..... | 111 |
| 4.5 | Espectro 1H - ^{13}C gHSQC del Exp. 10 a 60°C y a 510 min de reacción. | 111 |
| 4.6. | Constante de ionización de las monohidroximetilolurea. ($R^2=0.84615$)..... | 115 |
| 4.7. | Exps 2 y 3. Evoluciones de: a)-b): F_T ; c)-d): Peso molecular medio; e)-f): Relación molar de grupos amino secundario/amino primario; g)-h): Relación molar de grupos amino secundario/metileno. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones..... | 118 |
| 4.8. | Exps 6 y 7. - Evoluciones de: a)-b): F_T ; c)-d): Peso molecular medio. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones..... | 119 |
| 4.9 | Exps 9 y 10. Evoluciones de: F_T | 121 |
| 4.10. | Exps 2 y 3. Evoluciones teóricas de: a)-b): Grupo amino sin sustituir; c)-d): Grupo monohidroximetilamino; e)-f): Grupo dihidroximetilamino; g)-h): Uniones metileno y uniones éter; i)-j): Poli(oximetilénglicol)..... | 122 |
| 4.11 | Exps 6 y 7. Evoluciones teóricas de: a)-b): Grupo amino sin sustituir; c)-d): Grupo monohidroximetilamino; e)-f): Grupo dihidroximetilamino; g)-h): Uniones metileno y éter; i)-j): Poli(oximetilénglicol); k)-l): Poli(oximetilénglicol) hemiformal y metanol. | 123 |
| 4.12. | Exps 9 y 10. Evoluciones teóricas de: a)-b): Grupo amino sin sustituir; c)-d): Grupo monohidroximetilamino; e)-f): Grupo dihidroximetilamino; g)-h): Uniones metileno y puente éter; i)-j): Poli(oximetilénglicol)..... | 124 |
| 5.1. | Proceso de obtención de los paneles: a) Encolado, b) Prensado en frío, c) Curado, y d) Desmolde..... | 136 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.2. | Adherencia interna: a) Ensayo, y b) Fotografía de una probeta ensayada en tracción perpendicular al plano..... | 138 |
| 5.3. | Flexión: a) Ensayo, y b) Curvas de tensión-deformación..... | 139 |
| 5.4. | Evolución del cromatograma obtenido por CLE..... | 140 |
| 5.5. | FTIR: espectros correspondientes a UF y UF _C | 141 |
| 5.6. | TGA: termogramas correspondientes a UF y UF _C | 143 |
| 5.7. | Curvas de correlación de la densidad con: a) σ_T , b) σ_F , y c) E_F . Los puntos corresponden a las mediciones experimentales y las líneas llenas a las predicciones del modelo..... | 147 |

ABREVIATURAS

| | |
|---------------------|---|
| ASTM | Sociedad Americana para Pruebas y Materiales |
| DMSO-d ₆ | dimetilsulfóxido deuterado |
| DMU | Dihidroximetilurea o dimetilurea |
| 1,2 DMU | 1,2 dihidroximetilurea |
| 1,1 DMU | 1,1 dihidroximetilurea |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| HFU1 | Hemiformal de la monohidroximetilurea |
| HFU2 | Hemiformal de la 1,1 dihidroximetilurea |
| HFU3 | Hemiformal de la 1,2 dihidroximetilurea |
| HFU4 | Hemiformal de la trihidroximetilurea |
| gHMBC | Gradiente heteronuclear de correlación de enlaces múltiples |
| gHSQC | Gradiente heteronuclear de correlación cuántica única |
| HDF | Tablero de fibra de madera de alta densidad |
| HPLC | Cromatografía líquida de alta presión |
| F | Formaldehído |
| F _T | Formaldehído total |
| FTIR | Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier |
| L | Masa total de reacción |
| M1 | Monómero |
| M2 | Dímeros |
| M3 | Trímeros y oligómeros superiores |

| | |
|---------------------|--|
| MDF | Tablero de fibra de madera de densidad media |
| MDU | Metiléndiurea |
| MMU | Monohidroximetilurea o monometilolurea |
| MMU ⁻ | Anión de la monometilolurea |
| PEG | Polietilenglicol |
| P-F | Fenol-Formaldehído |
| \bar{M}_n | Peso molecular medio en número [g/mol] |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| ¹ H RMN | Resonancia magnética nuclear protónica |
| ¹³ C RMN | Resonancia magnética nuclear de carbono 13 |
| CLE | Cromatografía líquida por exclusión de tamaño |
| T _{g0} | Temperatura de transición vítrea de la resina sin reaccionar |
| T _{g,gel} | Temperatura de transición vítrea de la resina a punto gel |
| T _{g,r} | Temperatura de transición vítrea de la resina completamente curada |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| TLC | Cromatografía en capa delgada |
| TMU | Trihidroximetilurea o trimetilolurea |
| TTT | Tiempo-temperatura-transformación |
| U-F | Urea-Formaldehído |
| UF | Resina base o prepolímero de U-F |
| UF _C | Resina base o prepolímero curado de U-F |
| U | Urea |
| UH ⁺ | Ácido conjugado de la urea |

V_L Volumen de reacción

w Fracción másica

PRÓLOGO

El crecimiento de las industrias de tableros a base de madera ha sido rápido, debido a las mejoras tecnológicas tanto de los productos como de los procesos de fabricación, que han ayudado a las industrias a competir eficazmente en busca de nuevos mercados y de materias primas alternativas tales como residuos de industrias forestales. Las industrias de los tableros de partículas han logrado conquistar nuevos mercados además de los convencionales de la industria del aserrío debido a su gran flexibilidad en cuanto a exigencias de materia prima, la facilidad con que se adaptan a las necesidades funcionales, y la diversidad, uniformidad y menor costo.

Las condiciones macroeconómicas, la enorme competencia existente, y la rapidez con que cambia el mercado impulsan la mejora continua de los procesos y la obtención de un producto con mayores requerimientos de calidad.

Las especificaciones físicas de los materiales poliméricos (características reológicas, mecánicas, térmicas, etc.) determinan sus propiedades de uso final y de procesamiento. Las propiedades físicas poseen relaciones en general poco conocidas con parámetros moleculares como la distribución de pesos moleculares, composición química y la distribución de grados de ramificación; y morfológicos tales como estructuras y tamaños de partículas en sistemas heterogéneos. Estas propiedades más básicas, pueden en muchos casos ajustarse en la etapa de polimerización manipulando la metodología y las condiciones de reacción (temperatura, presión, etc.).

Los modelos matemáticos de los procesos de síntesis permiten predecir las principales variables de la polimerización, y analizar el efecto de las condiciones de

reacción sobre las propiedades (moleculares, morfológicas y físicas) del producto obtenido. Los modelos se basan en los mecanismos físicoquímicos fundamentales involucrados en el proceso y constituyen una herramienta importante para el diseño, optimización y control de los reactores de polimerización.

El objetivo general de esta Tesis es modelar el proceso industrial de la síntesis de resinas de urea-formaldehído de la empresa Centro S.A. de San Francisco (Córdoba) destinadas a la producción de paneles de partículas de la empresa Tableros del Paraná S.A. de Fighiera (Santa Fe) para la industria del mueble.

La síntesis de la resina de urea-formaldehído se lleva a cabo en dos etapas, una etapa en condiciones alcalinas y otra etapa en condiciones ácidas. Básicamente la reacción entre la urea y el formaldehído consiste en una hidroximetilación-condensación que sufre catálisis ácido-base específica, pero además existen ciertas reacciones laterales asociadas a la reacción de ionización de la urea, la formación de hemiformales derivados de la urea, la formación de urones, y la hidrólisis alcalina de las especies con grupos hidroximetilo que dificultan su tratamiento cinético. Además, en la solución de formol se dan una serie de reacciones de hidratación del formaldehído y de polimerización del mismo que complican la cinética. Por último, las soluciones de formol comercial poseen metanol, el cual se agrega para evitar la precipitación del polímero de formaldehído, que reacciona con el formaldehído.

Específicamente, en esta Tesis se estudia teórica y experimentalmente la reacción de hidroximetilación-condensación a distintas temperaturas y pHs teniendo en cuenta las reacciones propias de la urea y del formaldehído en presencia de metanol. Se abordan

problemas ligados a la síntesis, al modelado matemático de los procesos, a la caracterización molecular de los polímeros y al proceso industrial.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Las Resinas de Urea-Formaldehído y los Paneles de Madera Conglomerada

Las resinas base de urea-formaldehído (U-F) se obtienen por reacción entre la urea (U) y el formaldehído (F), y su principal aplicación es como adhesivo en la fabricación de tableros derivados de la madera para su uso en carpinterías o en aplicaciones estructurales.

Los tableros derivados de la madera o tableros de madera reconstituida comúnmente se denominan “paneles” y se caracterizan por tener una elevada relación superficie/espesor. Los tableros se emplean como base de grandes superficies en reemplazo de madera maciza por su menor costo y versatilidad. En todos los casos se logra un mejor aprovechamiento de la madera, de forma especial cuando se utiliza en formatos pequeños como partículas, fibras, y virutas. En la Fig. 1.1 se muestran los principales paneles existentes en el mercado según la forma y el tamaño de la madera procesada: chapas (tablero de chapas), virutas (tablero de virutas orientadas), partículas (tablero de partículas o aglomerado), y fibras de madera (tablero de fibras).

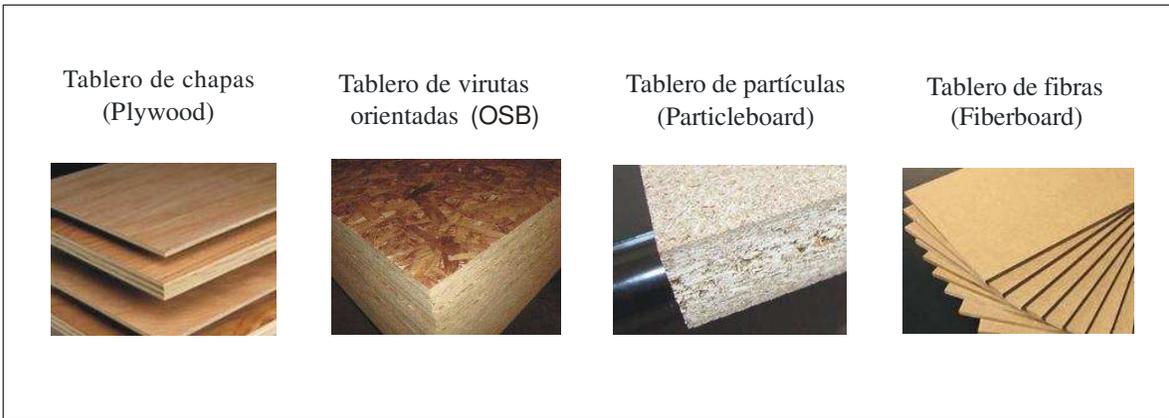


Fig. 1.1. Tableros de madera reconstituida.

El tablero de chapas, contrachapado, multilaminado o madera terciada (en inglés: “plywood”) es un tablero elaborado con finas láminas de madera encoladas con las fibras orientadas transversalmente una sobre otra y dispuestas simétricamente a ambos lados de una lámina central. Esta técnica mejora notablemente la estabilidad dimensional del tablero respecto a la madera maciza. El espesor de cada chapa va desde 3 a 40 mm. El panel obtenido con láminas de madera orientadas con las fibras paralelas a la dirección longitudinal del tablero se denomina LVL (en inglés: “laminated veneer lumber”).

El tablero de virutas orientadas denominado OSB (en inglés: “oriented strand board”) constituye una evolución del tablero de chapas, donde las chapas son reemplazadas por capas de virutas de madera orientadas en una misma dirección. Al igual que en el contrachapado, cada capa sigue una orientación perpendicular a la capa anterior, de tal manera que se consigue un material con un comportamiento más homogéneo ante las dilataciones o los esfuerzos en distintas direcciones. Las virutas suelen tener tamaños desde 80 hasta 150 mm.

Los tableros de partículas (en inglés: “particleboard”) pueden ser de una capa o de tres capas, y de densidad graduada según su fabricación. Los paneles de una capa o monocapa están constituidos por partículas de un solo tamaño y de distribución uniforme resultando una superficie tosca que no admite un buen acabado. El panel de 3 capas respeta una simetría donde las capas superior e inferior están constituidas por partículas de menor tamaño que la capa del medio (núcleo) dando lugar a una superficie muy suave y apta para acabados y recubrimientos. El panel de densidad graduada posee partículas pequeñas en la superficie que trabajan a tracción contribuyendo al acabado y mecanizado, y partículas más grandes en el núcleo para contribuir a las propiedades mecánicas. La transición entre partículas grandes y pequeñas se da de manera gradual y la distribución de tamaño de partículas va desde 0.2 a 5 mm.

Los paneles de partículas se clasifican según su densidad en: paneles de baja densidad o aislantes (de 200 a 400 kg/m³), de densidad media (de 400 a 800 kg/m³) cuya resistencia mecánica es mayor a los anteriores, y de alta densidad o duros (de 800 a 1150 kg/m³) ideales para aplicaciones de pisos.

Los tableros de fibras (en inglés: “fiberboard”) se caracterizan por su alta resistencia a la humedad y su gran dureza superficial. Los tableros de fibra de densidad media o MDF (Medium Density Fiberboard) presentan densidades que van desde 600 a 900 kg/m³, mientras que los tableros de alta densidad o HDF (High Density Fibreboard) desde 900 a 950 kg/m³.

Una o ambas caras de los tableros “crudos” se pueden mejorar o decorar con un recubrimiento (papel impregnado, plástico, resina, metal, o chapa decorativa, entre otros) o

un acabado superficial (pintura, laca, o barniz, entre otros). El recubrimiento o acabado en ambas caras garantiza una mayor estabilidad dimensional del panel.

Los paneles se utilizan tanto en carpintería como en aplicaciones estructurales, pero también tienen un importante campo de aplicación en funciones temporales (encofrados, cerramientos provisionales, stands, y arquitectura efímera) y auxiliares (envases, embalajes, y cajas). Los paneles decorativos, de acuerdo a sus características pueden tener aplicaciones en lugares que se necesita mucha higiene como módulos de cocina, bajo mesadas y alacenas, tabiques en baño, muebles como roperos y tabiques divisorios en hospitales.

Las propiedades finales de los paneles están directamente influenciadas por el adhesivo o comúnmente denominado “cola”. Los adhesivos más utilizados son las resinas de U-F para interiores, y de fenol-formaldehído (P-F) para exteriores debido a su alta hidrofobicidad. La propiedad de hidrofiliidad en paneles ureicos puede mejorarse mediante el agregado de ceras. Además, pueden agregarse retardantes de llama, insecticidas y fungicidas, entre otros aditivos.

En esta Tesis se investigan las resinas de U-F destinadas a la elaboración de paneles de madera conglomerada. En particular, se apunta a generar conocimiento asociado a los procesos productivos de dos empresas locales productoras de dicha resina y de paneles de partículas, Centro S. A. y Tableros del Paraná S.A., respectivamente.

1.1.1. La Resina Base de U-F y su Proceso de Síntesis Industrial

Las resinas base de U-F son mezclas líquidas de U y derivados hidroximetilados en forma de monómeros [Fig.1.2 a)], dímeros [Fig. 1.2 b)], trímeros [Fig. 1.2 c)] y oligómeros [Fig. 1.2 d)].

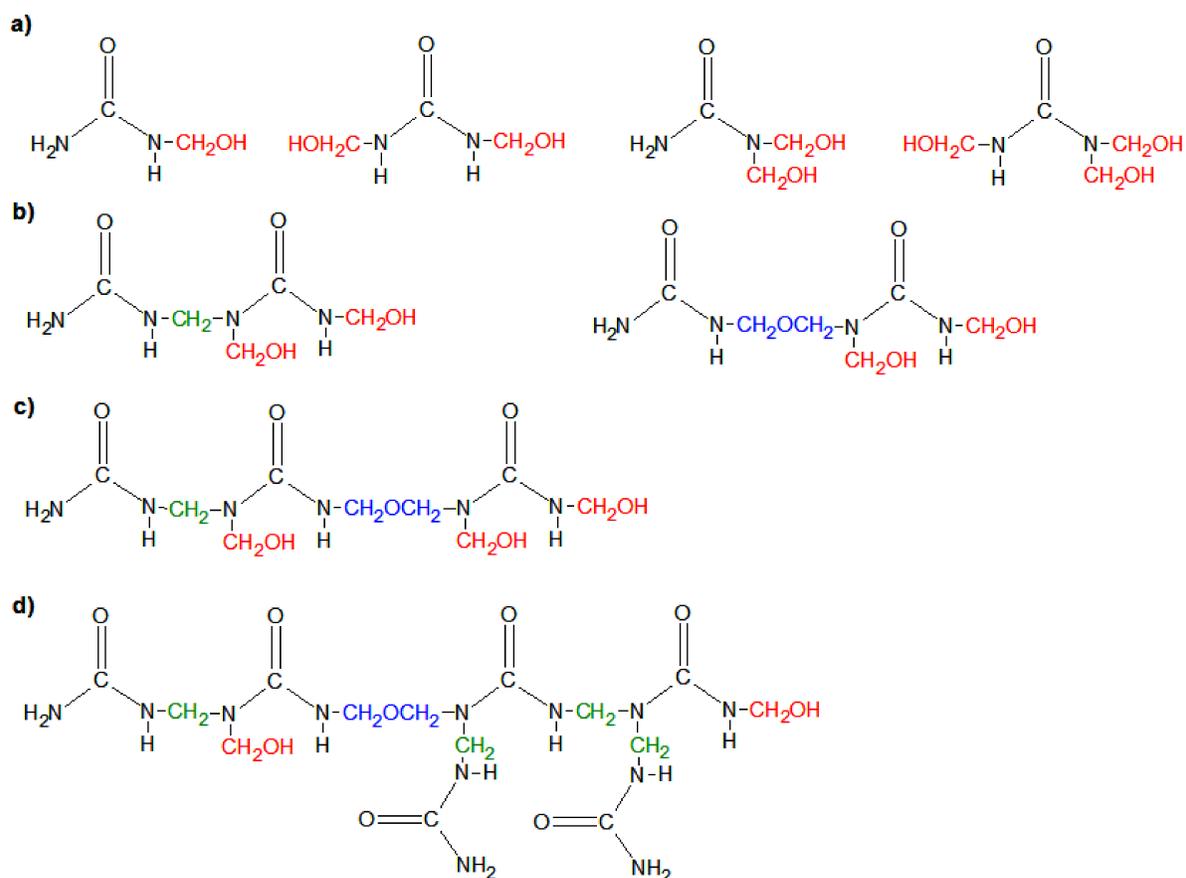


Fig. 1.2. Resina base de U-F. Estructura química de: a) Monómeros, b) Dímeros, c) Trímero, y d) Oligómero.

La reacción de síntesis básicamente consiste en una hidroximetilación-condensación (De Jong y De Jonge, 1952 a; Mayer, 1979; Nair *et al.*, 1983; Jada, 1990) y se lleva a cabo en un reactor tanque agitado discontinuo que se muestra en la Fig.1.3.

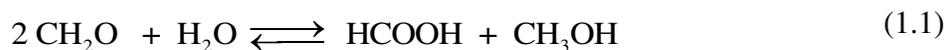


Fig. 1.3. Reactor tipo tanque agitado discontinuo marca LAMPE LUTZ (Argentina) perteneciente a la firma Centro S.A. empleado para la síntesis de la resina base de U-F.

La empresa Centro S.A. (San Francisco, Córdoba, Argentina) emplea el proceso convencional de 2 etapas de reacción (alcalina-ácida) y una etapa final de destilación (Dunkey, 1998).

La primera etapa se lleva a cabo en condiciones alcalinas y básicamente consiste en una hidroximetilación o “metilolación” de la U. El reactor se carga con formol (específicamente una solución 37 %p/p de F en agua) y con la U. Luego se ajusta el pH entre 8 y 9 con una solución de NaOH 34 %p/p, se calienta hasta alcanzar la temperatura de reacción (90 °C) y se la mantiene hasta que el pH haya descendido a valores entre 6.2-7 (el tiempo es aproximadamente 90 minutos desde el comienzo del calentamiento).

Durante la síntesis el pH no debe superar el valor de 10, a fin de evitar la reacción de Cannizzaro, que descompone al F (CH₂O) en metanol (CH₃OH) y ácido fórmico (HCOOH) (Walker, 1964):



El tipo y cantidad de hidroximetilureas generadas [Fig 1.2 a)] dependerá de la relación molar inicial F/U empleada (Dunky, 1998; Nair *et al.*, 1983).

En una segunda etapa, la mezcla reaccionante se enfría hasta T = 70 °C y se acidifica con ácido acético hasta pH = 5 a fin de favorecer las reacciones de condensación. Luego, la mezcla se calienta hasta T = 90 °C y se mantiene la temperatura hasta lograr la conversión deseada. Durante la condensación se generan enlaces metileno (—CH₂—) y del tipo éter (—CH₂OCH₂—) [Fig 1.2 b)-d)].

Al final de la reacción, el reactor se enfría y se ajusta el pH entre 6.5-7 con solución de NaOH 34 %p/p. Además, se agrega una cantidad adicional de U que reaccionará con el F libre durante la etapa de procesamiento (curado) disminuyendo así su emisión a la atmósfera.

Finalmente, la mezcla de reacción se destila a 400 mm de mercurio hasta que el contenido de sólidos sea de 65%-66%. El reactor se descarga obteniéndose una resina líquida base que consta de moléculas de bajo peso molecular como se esquematizaron en la Fig. 1.2.

1.1.2. Fabricación de Paneles de Madera Conglomerada

La empresa Tableros del Paraná S.A. fabrica paneles de partículas de 3 capas a partir de maderas de pino, eucalipto y álamo. Para la producción de dichos paneles se requieren de 4 etapas básicas: *i)* producción de las virutas de madera, *ii)* encolado de las partículas de madera con la resina de U-F, *iii)* conformación y curado del panel de virutas encoladas empleando presión y temperaturas elevadas, y *iv)* mecanizado del tablero.

Para obtener las virutas es necesario que los troncos de madera pasen por un descortezador de cilindro de tipo anular [Fig. 1.4 a)] provisto de un cilindro que separa la corteza de los troncos. Luego las virutas se obtienen en una astilladora de tambor [Fig. 1.4 b)] y posteriormente se las seca en un secadero rotativo [Fig. 1.4 c)]. Finalmente la viruta se la clasifica por tamaño.



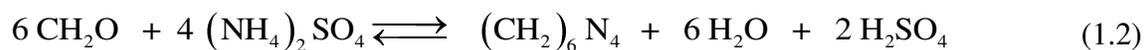
Fig. 1.4. Producción de virutas: a) Descortezador de cilindro tipo anular, b) Astilladora de tambor, y c) Secadero rotativo.

Es importante clasificar a estas partículas para eliminar las excesivamente finas que originan gasto de adhesivo en el encolado y la disminución de las propiedades mecánicas finales del panel. En los tableros de 3 capas, el tamaño de las partículas utilizadas en las caras del tablero es pequeño y se encuentra en el rango de 0.18-1.68 mm a

fin de garantizar un acabado uniforme de las superficies. Las partículas del centro son más grandes con tamaños entre 2-4.75 mm y contribuyen a la resistencia mecánica. Por otra parte, las partículas deben tener entre un 3.5%-5% de humedad a fin de favorecer la absorción óptima de resina que garantice una correcta adhesión. Las partículas muy secas provocan mayor gasto de resina (Mitlin, 1968).

Previo al encolado, la resina de U-F se diluye con agua (57% sólidos) y se la cataliza con una solución saturada de sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. La disminución de la viscosidad favorece la distribución de la resina en las partículas de madera evitando la excesiva penetración de la cola en los poros mientras que la catálisis favorece las posteriores reacciones de entrecruzamiento durante el curado.

Los catalizadores latentes, como el sulfato de amonio, reaccionan con el F libre generando ácido sulfúrico (H_2SO_4) y hexametilentetramina, hexamina o urotropina $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ según:



La disminución del pH, producida por la generación de ácido sulfúrico, permite reanudar las reacciones de condensación que se aceleran con calor (Dunky, 1998). Un exceso de catalizador actúa como “atrapante” de F al finalizar la etapa de curado. Sin embargo, en condiciones ácidas y en caliente la reacción de la Ec. (1.2) se revierte y la urotropina se descompone en F. Por otra parte, la urotropina se hidroliza generando amoníaco y F. Ambos mecanismos pueden conducir a emisiones de F durante la vida útil del panel (Costa *et al.* 2012).

El encolado de la viruta se lleva a cabo en una encoladora marca Draiss (Fig. 1.5) con pulverización neumática y dosaje de adhesivo mediante bomba de engranaje. El encolado consiste en la atomización homogénea de la resina sobre la superficie del material lignocelulósico que evita zonas secas o con exceso de resina que ocasionan problemas con la adhesión de la resina a las partículas y de cohesión de las moléculas de resina (Mitlin, 1968). La cantidad de resina que se aplica a las partículas de madera depende de la densidad de la madera, la forma de las partículas y el porcentaje de polvo de la madera. Al final del encolado el contenido de humedad de las partículas debe estar comprendido entre 9%-10% y 15%-18% para las partículas del centro y las correspondientes a las caras del tablero. El contenido de humedad debe ser el adecuado de modo de garantizar una buena transferencia de calor durante el prensado evitando la falta de curado en el interior del tablero.



Fig. 1.5. Encolado de las partículas: Encoladora marca Draiss.

La viruta encolada y almacenada en los silos correspondientes, es transportada a una máquina formadora de tableros, marca Texpan MF 2200 [Fig. 1.6 a)]. La máquina

formadora está constituida básicamente por una cinta transportadora, cribas de diferentes calibres o rodillos moleteados y una peinadora. Las partículas impregnadas con cola atraviesan las cribas, y se depositan sobre la cinta transportadora mientras que la peinadora facilita una distribución superficial homogénea, consiguiendo una mezcla denominada manta. La manta está formada por una capa de partículas finas que formará una de las caras del tablero, seguidamente le sigue una capa de partículas más gruesas y por último una nueva cantidad de partículas finas. La cantidad de viruta empleada dependerá de la densidad final del tablero. En Tableros del Paraná S.A. se fabrican paneles de 650 kg/cm^2 de densidad media.



Fig. 1.6. Prensado: a) Formadora de tableros; b) Pre-prensa monoplato; y c) Prensa multiplato.

El tablero formado, es conducido a una pre-prensa monoplato [Fig 1.6 b)] que opera en frío a una presión de 8 kg/cm^2 y compacta las partículas antes de su ingreso a la prensa.

Luego, los tableros son prensados a una temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 30 kg/cm^2 , en una prensa multiplato de 7 aberturas marca Siempel Kamp [Fig. 1.6 c)] que emplea vapor de agua para la calefacción. El ciclo total de 10 minutos involucra: 1.5 minutos de calentamiento, 4 minutos de mantenimiento y 4.5 minutos de “desgasificación” donde se disminuye lentamente la presión a fin de favorecer la eliminación del agua

generada por condensación. La disminución brusca de la presión provocaría una expansión violenta del vapor de agua que ocasionaría la ruptura o “estallido” del tablero.

Durante el prensado se producen tres fenómenos: *i*) mecánico, donde el volumen de los poros de las partículas disminuye y aumentan los puntos de contacto entre las partículas, colocando al tablero en espesor (con la máxima presión), *ii*) de calentamiento, mejorando la conducción del calor en las partículas, acelerando la policondensación de la resina, y eliminado parte del vapor generado (con la reducción de la presión), y *iii*) químico, producto de la policondensación de la resina. El polímero se entrecruza o “cura” generándose una red tridimensional de peso molecular infinito. Los sistemas curados se denominan termoestables o termorrígidos porque son materiales insolubles e infusibles de estructura tridimensional.

A la salida de la prensa, los tableros se enfrían en unos volteadores que permiten su enfriamiento por rotación. De esta manera se evitan posibles deformaciones o manchas en el tablero debido a un post-endurecimiento de la resina llamado post-maduración.

Finalmente, los tableros son mecanizados en una escuadradora [Fig. 1.7 a)] donde se ajusta el largo y el ancho final, mientras que el espesor nominal se consigue en una calibradora de contacto [Fig. 1.7 b)] marca Imeas que desbasta ambas superficies mediante un sistema de lijado grueso.

El lijado fino o acabado final se consigue en una lijadora [Fig. 1.8 a)]. Luego se clasifica según los defectos [Fig. 1.8 b)] y se arman los pallets.

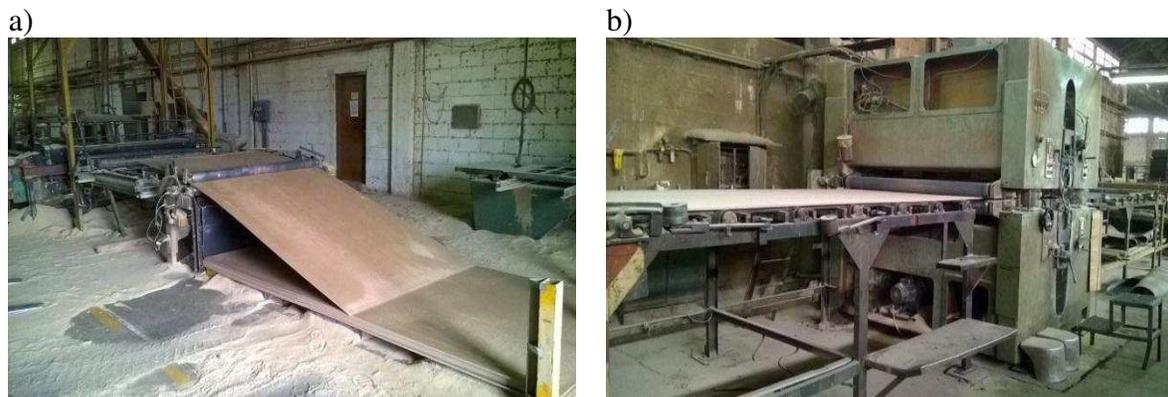


Fig. 1.7. Mecanizado: a) Escuadradora de paneles; y b) Calibradora de contacto.

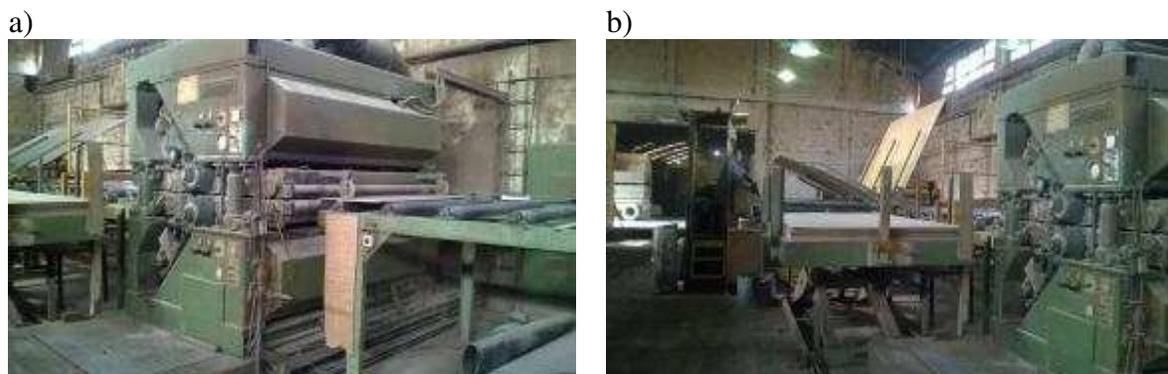


Fig. 1.8. Mecanizado: a) Lijadora de los tableros; y b) Clasificadora de los tableros

1.2. Los Comonomeros

1.2.1. El Formaldehído

El F puro es un gas irritante. Su fórmula química es CH_2O . Algunos de sus sinónimos son: metanal, aldehído metílico, óxido de metileno, aldehído fórmico,

oxometano, oximetano y oximetileno.

En general, las soluciones de F pueden clasificarse en dos grupos: a) soluciones verdaderas, en las cuales el F está presente en la forma monomérica, y b) soluciones en las cuales el soluto está químicamente combinado con el solvente. Las primeras se obtienen con solventes no polares y las segundas con solventes polares como el agua.

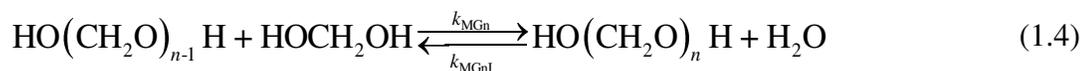
Para la fabricación de resinas del F, se utilizan soluciones acuosas con concentraciones entre el 37%-50% en peso de F. Tales soluciones se las conoce con el nombre comercial de “formalina” o “formol”.

En solución acuosa el F sufre hidratación/deshidratación y se encuentra principalmente como metilenglicol (HOCH₂OH) (Walker, 1964) [Ec. (1.3)]:



donde K_{MG} es la constante de equilibrio de hidratación/deshidratación del F (Siling y Akselrod, 1968).

Por otro lado, están presentes otras reacciones como:



$$K_{MGn} = \frac{[HO(CH_2O)_nH][H_2O]}{[HO(CH_2O)_{n-1}H][HOCH_2OH]} = \frac{k_{MGn}}{k_{MGnI}} ; n= 2, 3...$$

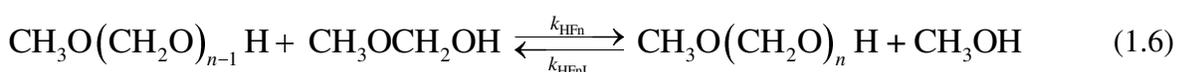
donde K_{MGn} es la constante de equilibrio de formación del poli(oximetilenglicol) (HO(CH₂O)_nH).

Así, las soluciones acuosas de F consisten en sistemas multicomponentes cuyas

especies F monomérico, metilénol [Ec. (1.3)], y poli(oximetilénol) [Ec. (1.4)] se encuentran en equilibrio físicoquímico (Walker, 1964).

En las soluciones diluidas se favorece la formación de metilénol [Ec. (1.3)], y en las concentradas se favorece la de poli(oximetilénol) [Ec. (1.4)]. A medida que aumenta el peso molecular del poli(oximetilénol), disminuye su solubilidad y cuando su concentración excede la solubilidad en el medio entonces precipita generando “paraformaldehído” (Walker, 1964).

Las soluciones de formol comercial usualmente contienen entre 5% y 15% de metanol como estabilizante, para generar hemiformal [Ec. (1.5)] y poli(oximetilénol) hemiformal [Ec. (1.6)] solubles en agua que aumentan la depolimerización y la solubilidad del poli(oximetilénol) evitando su precipitación (Walker, 1964).



$$K_{HF1n} = \frac{[CH_3O(CH_2O)_nH][CH_3OH]}{[CH_3O(CH_2O)_{n-1}H][CH_3OCH_2OH]} = \frac{k_{HF1n}}{k_{HF1}} \quad ; \quad n=2, 3, \dots$$

donde K_{HF} y K_{HF1n} son las constantes de equilibrio de formación de hemiformal y poli(oximetilénol) hemiformal, respectivamente.

En la Tabla 1.1 y Tabla 1.2 se muestran las expresiones de las distintas constantes cinéticas y de equilibrio químico asociadas a las reacciones del F en agua.

Tabla 1.1. Expresiones de Arrhenius correspondientes a las constantes cinéticas: Formación del metilenglicol (k_h), deshidratación del metilenglicol (k_d), degradación del poli(oximetilenglicol) hemiformal (k_{HFnl}), formación de poli(oximetilenglicol) (k_{MGn}) y formación de poli(oximetilenglicol) hemiformal (k_{HFn}).

| <i>Constantes</i> | <i>Expresión (T en °K)</i> | <i>Referencia</i> |
|------------------------------------|---|----------------------------------|
| k_h [L/mol s ⁻¹] | $(1 + 870 \times 10^{-pH} + 6.3 \times 10^{(pH-8)}) e^{(8.962-1913/T)}$ | Schecker y Schultz (1969) |
| k_d [s ⁻¹] | k_h/K_{MG} | Schecker y Schultz (1969) |
| k_{HFnl} [s ⁻¹] | $e^{(10.90-4939/T)}$ | Rudnev <i>et al.</i> (1977) |
| k_{MGn} [L/mol s ⁻¹] | $(1 + 247.3 \times 10^{-pH} + e^{(-0.8389-0.3102/T) \times 10^{+pH}}) e^{(23.12-8551/T)}$ | Hahnenstein <i>et al.</i> (1995) |
| k_{HFn} [L/mol s ⁻¹] | $(1 + 1413 \times 10^{-pH} + e^{(-5.575-2228/T) \times 10^{+pH}}) e^{(21.79-2228/T)}$ | Hahnenstein <i>et al.</i> (1995) |

Tabla 1.2. Reacciones del F en agua: Constantes de equilibrio químico [L/mol].

| <i>Constantes</i> | <i>Expresión (T en °K)</i> | <i>Referencia</i> |
|------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| $K_{MG} = k_h/k_d$ | $e^{-2.325 + 2579/T}$ | Siling y Akselrod (1968) |
| $K_{MGn} = k_{MGn}/k_{MGnl}$ | $e^{0.01449 + 560.9/T}$ | Hahnenstein <i>et al.</i> (1994) |
| $K_{HF} = k_{HF}/k_{HFnl}$ | $e^{-1.902 + 3512/T}$ | Hahnenstein <i>et al.</i> (1995) |
| $K_{HFn} = k_{HFn}/k_{HFnl}$ | $e^{0.3476 + 503.2/T}$ | Hahnenstein <i>et al.</i> (1994) |

Generalmente, en una solución 37% en peso a temperatura ambiente, alrededor de 40% del metanol se convierte en hemiformal monomérico [Ec. (1.5)], 30% en dimérico y el resto en hemiformales poliméricos [Ec. (1.6)]. Menos del 1% de metanol queda sin reaccionar (Meyer, 1979).

En soluciones diluidas, se pueden despreciar las reacciones de polimerización del F, de las Ecs. (1.4) y (1.6) (Walker, 1964), no así el equilibrio de hidratación del F de la Ec. (1.3) y formación de hemiformal de la Ec. (1.5). El F se encuentra principalmente como metilenglicol y menos de un 0.1% como F monomérico (Walker, 1964).

Durante su almacenamiento, las soluciones de F envejecen y aumentan la acidez por las siguientes razones, clasificadas en orden de importancia: a) polimerización y precipitación del polímero, b) reacción de Cannizzaro, c) formación de hemiformales, d) oxidación a ácido fórmico, y e) condensación para generar hidroxialdehídos y azúcares. A continuación se describen algunos aspectos de cada una de ellas (Walker, 1964).

a) *Polimerización y precipitación del polímero*: Los principales factores que favorecen la precipitación son la concentración de F, la concentración de estabilizadores como el metanol, el tiempo, y el pH. Si ocurre la precipitación, se establece un gradiente de densidades.

b) *Reacción de Cannizzaro*: El aumento de acidez se debe principalmente a la reacción de Cannizzaro, que consiste en una reacción auto-redox de descomposición espontánea de dos moléculas de F en presencia de agua [Ec. (1.1)]. A pesar que la velocidad de reacción es superior en medio alcalino, también puede tener lugar en condiciones ácidas. Impurezas tales como el aluminio y el hierro catalizan esta reacción.

c) *Formación de hemiformales*: ocurre en aquellas soluciones que contienen una cantidad apreciable de metanol como estabilizador. La reacción es catalizada por condiciones ácidas y por la presencia de sales metálicas tales como formiatos de hierro, zinc y aluminio.

d) *Oxidación a ácido fórmico*: la oxidación directa con oxígeno es baja a temperaturas ordinarias y probablemente despreciable.

e) *Condensación para generar hidroxialdehídos y azúcares*: la producción de hidroxialdehídos y azúcares se da principalmente en condiciones alcalinas, si bien es

catalizada por concentraciones bajas de iones metálicos como el plomo, estaño, magnesio y calcio. Por lo tanto, estas reacciones deben tenerse en cuenta en las soluciones comerciales de F, a pesar de tratarse de soluciones ácidas.

Bajas temperaturas favorecen la precipitación, altas temperaturas aceleran las reacciones que conducen a la pérdida de F (b, c, d, y e) y materiales de construcción inadecuados de los tanques de almacenamiento pueden provocar contaminación con materiales extraños que catalicen reacciones indeseables. El acero inoxidable es el material más adecuado.

Por lo general, se garantiza la inalterabilidad del formol por largos períodos de tiempo en condiciones óptimas de almacenamiento. Para prevenir la precipitación, la temperatura de almacenamiento debe estar entre 7 y 21 °C, y el pH en un rango entre 2.8-4.5.

1.2.2. La Urea

La U, carbamida, o carbonildiamida es un compuesto químico cuya fórmula es $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. La U es muy soluble en agua ($> 20 \text{ M}$ a 25 °C) (Ellerton *et al.*, 1966) y su disolución es endotérmica con un calor de disolución de 3.3 kcal/mol a 25 °C (Pickering, 1987).

La U presenta carácter básico frente al agua y acepta un protón para formar su respectivo ácido conjugado (UH^+) según:



donde UH^+ representa a la especie $(NH_2)CO(NH_3)^+$, K_U y K_W son las constantes de concentración de ionización, K_U^o y K_W^o las constantes de ionización termodinámica básica de la U y del agua, respectivamente; y γ_U^{\pm} y γ_W^{\pm} los coeficientes medios de actividad. Los coeficientes medios de actividad a su vez dependen de la fuerza iónica: $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [i] z_i^2$, donde $[i]$ es la concentración molar de la especie iónica de carga z_i .

De Stefano *et al.* (1992) estimaron parámetros como la energía libre de Gibbs, entalpías y entropías asociadas a la protonación de la U para diferentes temperaturas (10-45 °C) y fuerzas iónicas (0-0.60 mol/L) siendo la relación de las constantes de ionización $K_U^o / K_W^o = 1.26$ a 25 °C.

Las amidas, en general, pueden tener un comportamiento ácido, con un $pK_a \cong 15$, predominado la forma neutra (Hart, 2007). La formación del anión de la U ($pK_a > 13$) es improbable en medio neutro y alcalino (Landqvist, 1957; Bull *et al.*, 1964).

Por otra parte, las soluciones acuosas de U aumentan la solubilidad de los hidrocarburos en agua, forman complejos con los metales de transición, tienen propiedades ópticas no lineales y afectan las propiedades conformacionales de los polímeros solubles en agua desnaturizando por ejemplo a las proteínas (Grdadolnik y Maréchal, 2002).

Existen dos modelos para dar explicación al comportamiento de las soluciones de U

(Frank y Franks, 1968; Schellman, 1955; Kreschek, 1965; Stokes, 1967). En el modelo de Frank y Franks (1968) se considera que la U “rompe” la estructura ordenada del agua (reducción de las interacciones agua-agua sin la existencia de interacciones U-U ni U-agua) e indirectamente afecta la estructura cercana a los solutos aumentando su solubilidad. El modelo de Schellman (1955), adoptado más tarde por Kreschek (1965) y Stokes (1967) sugiere la formación de “dímeros” de la U y “oligómeros” mediante la formación de puentes de H y que estas interacciones U-U tienen un rol importante en los fenómenos de solvatación.

Existe cierta discrepancia en la bibliografía en relación a la aceptación de ambos modelos. Grdadolnik *et al.* (2002) emplearon espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para el estudio de U sólida y en solución, y observaron que la formación de agregados U-U es despreciable para concentraciones menores a 1 M, aumentando a mayores concentraciones. De modo similar, Das Gupta y Moulik (1987) y Rezus y Bakker (2006) demostraron la existencia de agregados U-U para concentraciones > 5 M y agregados U-agua para concentraciones > 8 M. Sin embargo, Finer *et al.* (1972) no detectaron la formación de agregados de U mediante el empleo de resonancia magnética nuclear (RMN) en soluciones de U concentradas (8 M).

La descomposición de la U en compuestos tales como amoníaco (NH_3) y dióxido de carbono (CO_2) es catalizada por enzimas (ureasas) o por ácidos y bases (Warner, 1942; Hagel *et al.*, 1971). Si bien existe en la literatura discrepancia en relación a los mecanismos y constantes cinéticas de descomposición por hidrólisis química (Warner, 1942; Hagel *et al.*

1971) todos los autores coinciden que el cianato de amonio (NH_4NCO) es un intermediario de la descomposición [Ec. (1.9)]:



Tanto el ión amonio (NH_4^+) como el cianato (NCO^-) sufren hidrólisis con liberación de amoníaco y ácido ciánico (HNCO), respectivamente.

En medio neutro o alcalino se favorece la hidrólisis del ión amonio y el cianato se descompone en iones (HCO_3^-) y (CO_3^{2-}). En medio ácido se favorece la hidrólisis del cianato en ácido ciánico que se descompone con la formación de dióxido de carbono (CO_2).

1.3. Reacción entre el Formaldehído y la Urea

Los primeros intentos por investigar la estructura de los productos de reacción entre la U y el F fueron realizados por Tollens (1885 y 1896). A partir de 1930 las resinas de U-F adquirieron gran importancia como adhesivos industriales (Taylor, 1975; Taylor, 1977) y numerosos autores realizaron estudios asociados a la síntesis y la optimización de dichas resinas de U-F (De Jong y De Jonge, 1952 a; De Jong y De Jonge, 1953; Ito., 1961; Shenai *et al.*, 1974; Rayner, 1965).

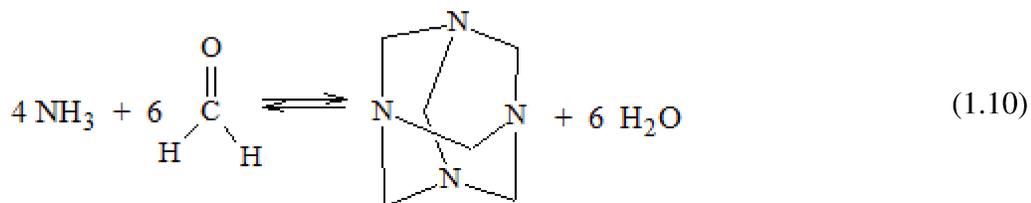
Hasta mediados de 1960, se sintetizaban industrialmente sólo las resinas base de U-F convencionales mediante el proceso alcalino-ácido. En estos procesos se emplean

generalmente relaciones molares $F/U = 1.45-1.65$ (incluida la U adicionada al final de la reacción).

Sin embargo, al final de los 60's y principio de los 70's surgieron problemas tales como la emisión de F de aglomerados fabricados con estas resinas y la pérdida de adhesión debido a su degradación hidrolítica. Por estos motivos, se formularon nuevas resinas con contenido de F mucho menor a las convencionales, es decir con relaciones molares iniciales $F/U = 1.1-1.2$. Relaciones molares iniciales F/U aún más bajas conllevan a tiempos de curado muy elevados y fuerzas de adhesión interna insuficientes debido a la baja concentración de F. Así, tuvieron lugar una nueva generación de resinas sintetizadas bajo condiciones levemente ácidas sin una catálisis alcalina previa (Hse et al., 1994). De este modo, se alcanzó mayor grado de condensación y menor emisión de F sin modificar las condiciones de procesamiento de las resinas. Recién en los 90's se obtuvieron prepolímeros de U-F muy estables mediante catálisis con ácidos fuertes (Williams, 1983). Sin embargo, en la década del 50 las resinas de U-F fueron reemplazadas en varias de sus aplicaciones, por ejemplo en la obtención de compuestos moldeados, por termoplásticos tales como poliestireno. Actualmente, las resinas de U-F han adquirido nuevamente gran importancia debido a su bajo costo y sus buenas propiedades mecánicas (Szeetzay et al., 1993; Zeli et al., 2007; Eslah et al., 2012).

La reacción entre la U y el F consiste básicamente en una hidroximetilación-condensación. Sin embargo, el sistema es más complejo debido a las reacciones propias del F (hidratación, polimerización y formación de hemiformales en presencia de metanol) [Ecs. (1.3)-(1.6)] y otras reacciones laterales tales como la formación de hemiformales

derivados de la U, la formación de compuestos cíclicos (uronos), y la hidrólisis alcalina de los grupos hidroximetilo que serán explicadas más adelante. Además, el NH_3 generado por descomposición de la U puede reaccionar con el F y generar urotropina para concentraciones de $U = 8 \text{ M}$ y fuerza iónica 0.25 M [Ec. (1.10)] según:



La reacción entre la U y el F es catalizada por ácidos y bases. En la Fig. 1.9 se observa que la hidoximetilación o reacción de adición es catalizada por ácidos y bases mientras que la condensación por ácidos (Meyer, 1979). A pHs alcalinos la condensación apenas puede ocurrir y necesita experimentar una etapa ácida (Li *et al.*, 2017).

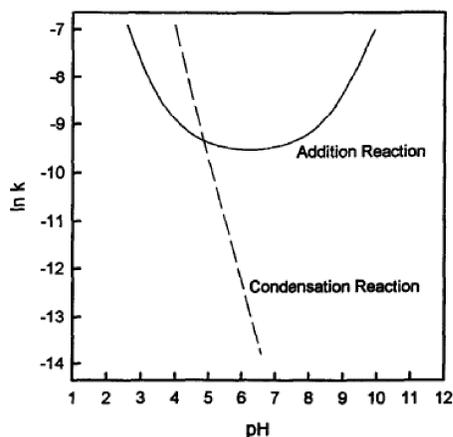


Fig. 1.9. Influencia del pH sobre las constantes de velocidad asociadas a la reacción entre la U y el F (hidroximetilación-condensación).

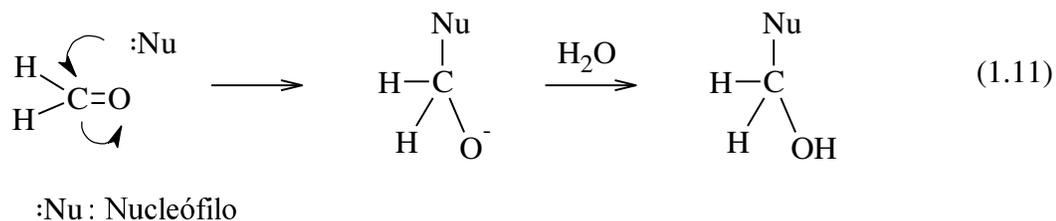
Para temperaturas entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y $60 \text{ }^\circ\text{C}$, las constantes cinéticas de hidroximetilación tienen un valor mínimo en el rango de pH de 4.5-8. Debajo de $\text{pH} = 4.5$ y por encima de

pH = 8 las constantes cinéticas aumentan rápidamente (Nair *et al.*, 1983).

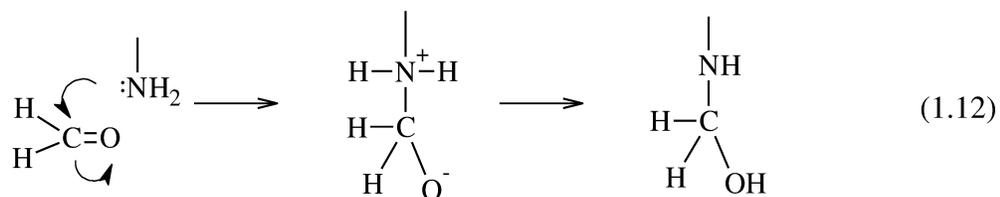
1.3.1. Reacción de Hidroximetilación o Metilolación

El grupo carbonilo (C=O) del F proporciona no sólo un sitio para la adición nucleofílica, sino que aumenta la acidez de los átomos de hidrógeno unidos al carbono alfa. Estos dos efectos se deben a la capacidad del oxígeno para acomodar una carga negativa. Como los electrones π móviles son frecuentemente atraídos por el oxígeno, el carbono carbonílico resulta deficiente en electrones, mientras que el oxígeno queda rico en ellos. Por ser plana, la parte de la molécula que contiene al carbonilo queda abierta a un ataque relativamente libre desde arriba y abajo, en dirección perpendicular al plano del grupo, por lo que este grupo polarizado es altamente reactivo (Morrison, 1998).

El paso importante de la hidroximetilación es la formación de un enlace con el carbono carbonílico deficiente de electrones (ácido). Dicho C es más susceptible al ataque por reactivos nucleofílicos ricos en electrones como son bases. La reacción típica es la *adición nucleofílica* (Morrison, 1998):



La reacción de hidroximetilación implica la migración de un protón del grupo amino de la U hacia el oxígeno carbonílico con carga negativa (Morrison, 1998).



Meyer (1979) propuso el mecanismo detallado de la hidroximetilación de la U de la Fig. 1.10. En dicha figura se ha eliminado el F quedando tácitamente presente.

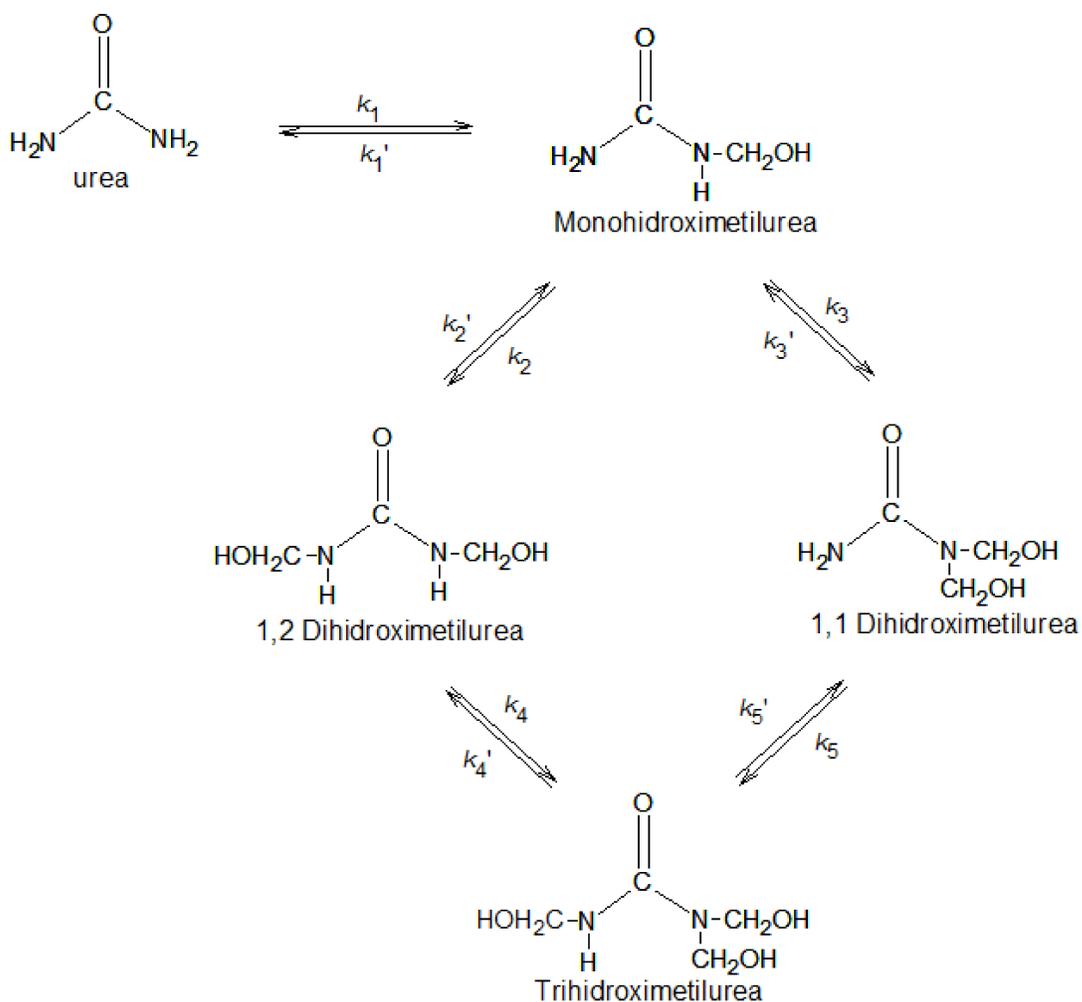


Fig. 1.10. Mecanismo de la hidroximetilación de la U propuesto por Meyer (1979).

En esta etapa se generan distintas especies como la monohidroximetilurea o monometilolurea (MMU); dos isómeros de la dimetilolurea (DMU): 1,2 dihidroximetilurea (1,2 DMU) y 1,1 dihidroximetilurea (1,1 DMU); y la trihidroximetilurea (TMU). Las síntesis con distintas relaciones molares iniciales de F/U permitieron aislar e identificar mediante el uso de RMN a todas las especies anteriores. Sin embargo, no existe en la literatura evidencia de la generación de la tetrahidroximetilurea (Meyer, 1979; Minopoulou *et al.*, 2003 y Steinhof *et al.*, 2014).

La reversibilidad de estas reacciones es una de las características más importantes de las resinas de U-F, y es la responsable de la baja resistencia a la hidrólisis causada por el ataque de la humedad o el agua y la posterior emisión de F (Dunkey, 1998).

1.3.2. Reacciones de Condensación

La polimerización ocurre principalmente con formación de uniones metileno, y uniones éter (Nair *et al.*, 1983; Hse *et al.*, 1994; Chuang *et al.*, 1992).

La unión metileno adyacente a dos grupos amino secundario (puente metileno sin sustituir) se genera por reacción entre un grupo amino sin sustituir y un grupo amino monosustituido:



mientras que la unión éter adyacente a dos grupos amino secundario (puente éter sin sustituir) se genera por reacción entre 2 grupos amino monosustituido:



De modo similar se pueden generar puentes metileno y éter del tipo monosustituido ($\text{—NRCH}_2\text{NH—}$ y $\text{—NRCH}_2\text{OCH}_2\text{NH—}$) y disustituido ($\text{—NRCH}_2\text{NR—}$ y $\text{—NRCH}_2\text{OCH}_2\text{NR—}$) mediante uniones metileno o éter adyacentes a uno o dos grupos amino terciario, respectivamente. El tipo de unión depende de las condiciones de reacción. Altas temperaturas y condiciones ácidas favorecen las uniones metileno [Ec. (1.13)] mientras que bajas temperaturas y condiciones levemente ácidas favorecen la formación de uniones éter [Ec. (1.14)] (Dunkey, 1998).

Minopoulou *et al.* (2003) observaron que durante la etapa alcalina predominan las uniones éter frente a las uniones metileno con formación de mono, di y trimetiloles de U. La formación de grupos dihidroximetilo [$\text{—N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$] es despreciable durante la condensación en medio ácido (Chirstjanson *et al.*, 2006).

Las uniones metileno son más estables que las uniones éter que pueden descomponerse liberando F (Dankelman *et al.*, 1976; Dunkey, 1998) a temperaturas superiores a 100 °C (Szeetzay *et al.*, 1993) según:



Es preferible evitar la formación de uniones éter en la síntesis de resinas de U-F a fin de favorecer bajas concentraciones finales de F y evitar consecuentes problemas de emisión (Dunkey, 1998). Relaciones molares iniciales $\text{F/U} < 2$ minimizan la formación de uniones éter (Li *et al.*, 2015).

Li *et al.* (2015) y Liang *et al.* (2018) estudiaron la formación de uniones éter y metileno en condiciones alcalinas mediante resonancia magnética de protones (^1H RMN) y reportaron formación de uniones éter para relaciones molares iniciales $F/U = 2$, temperaturas de $80\text{ }^\circ\text{C}$ y $90\text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 8.5-9$. Además, evidenciaron que la formación de uniones metileno compite con la formación de uniones éter para relaciones molares iniciales $F/U = 1$ y aumenta con el incremento de la temperatura (Li *et al.*, 2015). Liang *et al.* (2018) observaron formación de uniones metileno al final de la reacción a $90\text{ }^\circ\text{C}$ para relaciones molares iniciales $F/U = 2$ y pH s entre 12-13.

En la síntesis de las resinas de U-F se emplean relaciones molares iniciales $F/U = 1.8-2.5$. Relaciones molares inferiores a 1.8 provocan algunas precipitaciones durante la etapa de condensación ácida causando inhomogeneidades en las soluciones. Al disminuir la relación molar inicial F/U aumenta la cristalinidad de las resinas de U-F curadas (Park y Causin, 2013) y mejora la estabilidad a la hidrólisis (Park y Jeong, 2011).

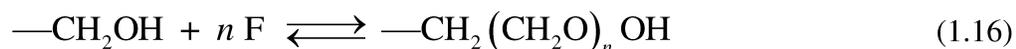
La reversibilidad de la Ec. (1.13) explica la baja resistencia de las resinas de U-F frente a la humedad y el agua, especialmente a altas temperaturas, y la consecuente emisión de F (Dunky, 1998).

A fin de disminuir las emisiones de F la relación molar F/U se ajusta al final de la síntesis mediante la adición del “segundo agregado de U”. El exceso de U reacciona con el F libre con formación de MMU contribuyendo a una baja emisión de F a expensas del incremento de la fracción monomérica que provoca una disminución en la densidad de puntos de entrecruzamiento durante el curado. La distribución desigual de los grupos hidroximetilo entre la primera y la segunda adición de U promueve la

transhidroximetilación, migración de los grupos hidroximetilo poliméricos (5%) a la parte monomérica (Kim, 1999).

1.3.3. Formación de Hemiformales derivados de la Urea

Los grupos hidroximetilo ($-\text{CH}_2\text{OH}$) de las hidroximetilureas adicionan F con generación de hemiformales oligoméricos según:



En este sentido, cada hidroximetilurea de la Fig. 1.10 (MMU; 1,2 DMU; 1,1 DMU y TMU) promueve la formación de su hemiformal homólogo mostrado en la Fig. 1.11.

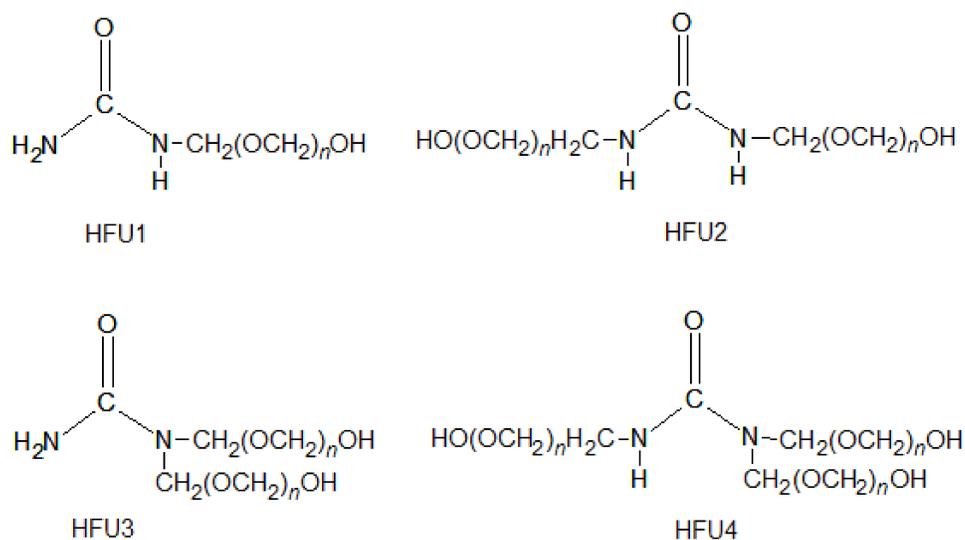


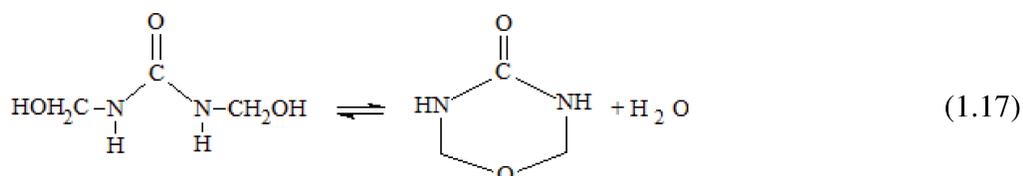
Fig. 1.11. Hemiformales de las hidroximetilureas.

Por otra parte, los hemiformales de las hidroximetilureas pueden sufrir reacciones de condensación con U o con hidroximetilureas con formación de uniones éter y metileno

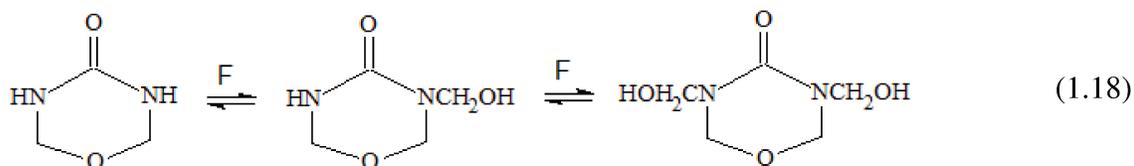
(Kibrik *et al.*, 2013; Steinhof *et al.*, 2014).

1.3.4. Formación de Urones

La condensación intramolecular de la 1,2 DMU conduce a la formación de un éter cíclico del tipo urón (Kadowaki, 1936, Steinhof *et al.*, 2014).



A su vez los urones pueden sufrir hidroximetilación con formación de hidroximetilurón y dihidroximetilurón [Ec. (1.18)] (Steinhof *et al.*, 2014).



Además, los urones pueden condensar con formación de uniones éter o metileno.

Los urones son estables a $\text{pH} < 3$ y $\text{pH} > 6$ y se favorecen para relaciones molares iniciales $\text{F}/\text{U} > 3.2$. (Soulard *et al.*, 1999). El rango de pH de menor estabilidad de los urones es de 4.5-6, especialmente entre 5.0 y 5.5.

Liang *et al.* (2018) sintetizaron resinas con un 25% de urones en medio fuertemente alcalino ($\text{pHs} = 12-13$) y $\text{F}/\text{U} = 2$. El éter cíclico es mucho más estable que la unión éter lineal y su estabilidad es solo superada por la unión metileno dentro de todas las estructuras de condensación (Liang *et al.*, 2018).

1.3.5. Hidrólisis Alcalina de las Hidroximetilureas

El grupo hidroximetilo de las hidroximetilureas sufre hidrólisis alcalina de acuerdo a la siguiente reacción [Ec. (1.19)]:



donde K_{HA} es la constante de concentración de ionización, K_{HA}^o es la constante de ionización termodinámica y γ_{HA}^{\pm} el coeficiente medio de actividad.

Landqvist (1957) estimó las constantes de concentración asociadas a la hidrólisis alcalina de la MMU, $K_{\text{HA}}^1 = \frac{[\text{MMU}^-]}{[\text{MMU}][\text{HO}^-]} = 1.7\text{-}2.1$ (MMU⁻ es el anión de la MMU), para distintas concentraciones de hidróxido de sodio (0.2-1 M) a partir de datos experimentales de Ugelstad (1955) a 25 °C.

Los aniones de las hidroximetilureas no participan de la formación de uniones metileno y éter [Ecs (1.15) y (1.16), respectivamente] (Landqvist, 1957), siendo la condensación preferentemente catalizada por ácidos (Fig. 1.9).

Kumlin *et al.* (1980 y 1981) estudiaron la hidroximetilación y condensación a 70 °C, para relaciones molares iniciales F/U = 1.4 y pHs en el rango de 6-9.4. A lo largo de las reacciones midieron las concentraciones de MMU; 1,1 DMU; 1,2 DMU y TMU (Kumlin, 1980) y diureas (Kumlin, 1981) mediante cromatografía líquida. Además emplearon RMN para la identificación de uniones metileno y éter. A pH < 7.5 y pH = 9.4 la condensación prevalece sobre la hidrólisis alcalina para MMU y 1,2 DMU mientras que

la hidrólisis alcalina predomina a $\text{pH} > 8$ para 1,1 DMU y TMU.

1.4. Cambios Estructurales de la Resina de U-F durante el Almacenamiento

La resina de U-F debe poseer una cantidad óptima de oligómeros y monómeros con una distribución adecuada de grupos funcionales a fin de garantizar una elevada estabilidad y velocidad de curado con la mínima emisión de F y propiedades mecánicas aceptables. La fracción polimérica y monomérica pueden ajustarse con las cantidades de U agregadas al inicio y al final de la reacción. La primera adición de U determina la fracción polimérica mientras que la segunda adición la fracción monomérica.

El tratamiento térmico luego de la segunda adición de U promueve la migración del F de los grupos dihidroximetilo a la U con aumento de la formación de grupos monohidroximetilo (MMU) hasta alcanzar el equilibrio favoreciendo así la estabilidad durante el almacenamiento (Christjanson *et al.*, 2006).

Los cambios estructurales que se producen durante el almacenamiento de las resinas de U-F quedan determinados por el grado de transhidroximetilación alcanzado luego del segundo agregado de U al final de la síntesis de la resina de U-F (Christjanson *et al.*, 2002). La reacción principal durante el almacenamiento de resinas es la formación de uniones metileno adyacentes a grupos amino secundario (uniones metileno sin sustituir) por una lenta condensación entre la MMU y la U libre (Christjanson *et al.*, 2002)

El contenido de uniones metileno unidas a grupos amino terciario (uniones metileno monosustituido y disustituido) no se modifica con el tratamiento térmico ni durante el almacenamiento.

En una resina envejecida, en comparación con una resina fresca, el contenido de grupos hidroximetilo y U libre es mucho más bajo (Christjanson *et al.*, 2002) debido a las reacciones que se producen durante el almacenamiento.

La presencia de metanol conduce a la formación de derivados de metoximetileno de U que sobreviven a todos los cambios en la síntesis y el envejecimiento, y pueden participar solo en los procesos de curado (Christjanson *et al.*, 2002).

1.5. Curado de la Resina de U-F

Las aplicaciones asociadas a las resinas de U-F involucran una primera etapa de síntesis de la resina base o prepolímero donde se obtiene un oligómero de bajo peso molecular, y una segunda etapa de procesamiento y obtención de un polímero termoestable de peso molecular infinito, mediante calor y presión. A esta última etapa de procesamiento donde la resina “entrecruza” se la denomina curado. El mecanismo de la polimerización es en todos los casos una policondensación, con eliminación de agua durante la reacción.

Pizzi *et al.* (1999), estudiaron las transformaciones de las resinas de U-F en la obtención de materiales compuestos basados en sustratos lignocelulósicos. La aplicación de resina de U-F sobre madera provoca la separación parcial de agua de la resina y un aumento considerable de la viscosidad de la resina por sorción. Este efecto se ve incrementado con el

aumento de la temperatura de curado, favoreciendo la descomposición de uniones éter a uniones metileno con liberación de F [Ec. (1.15)] y ruptura del entrecruzamiento por hidrólisis de uniones metileno [Ec. (1.13)]. Es por ello que industrialmente existe una etapa de desgasificación durante el prensado donde se disminuye la presión favoreciendo la eliminación de agua.

En las primeras etapas del curado la reacción está controlada por la reactividad de los grupos funcionales y se observa un incremento de las masas molares y de la viscosidad.

A medida que la reacción avanza hay un incremento en la ramificación y entrecruzamiento de las cadenas hasta que el sistema gelifica. La *gelificación* es un proceso irreversible y tiene lugar cuando la masa polimérica pasa de un estado líquido a un estado gomoso donde la viscosidad es infinita. En este punto coexisten en equilibrio el líquido viscoso y el gel elástico.

Más allá de la gelificación, el curado causa un incremento del entrecruzamiento hasta que la movilidad de los centros reactivos está restringida y la reacción comienza a estar controlada por la difusión.

Finalmente, la reacción se detiene por vitrificación. La *vitrificación* es el proceso mediante el cual el polímero pasa a un estado vítreo. Esto puede suceder tanto en el estado líquido como en el gomoso. A diferencia de la gelificación la vitrificación es un proceso reversible.

La identificación de cuando ocurren los procesos de gelificación y vitrificación es importante para la adopción del ciclo de curado. Los parámetros más importantes a

seleccionar durante el curado son la temperatura y el tiempo. El análisis térmico es importante ya que el proceso de curado es irreversible. El diagrama de curado es una herramienta muy útil para mostrar dicha información. El más reconocido es el diagrama de curado isotérmico de tiempo-temperatura-transformación (TTT) de la Fig. 1.12 (Pizzi *et al.*, 1999) para determinar los comienzos de la gelificación y vitrificación.

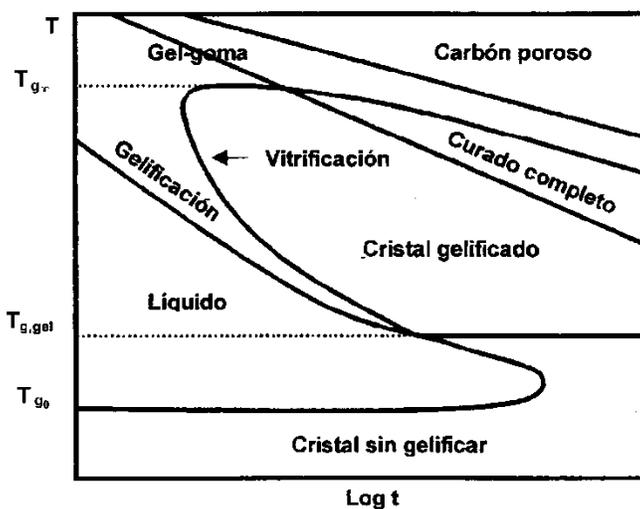


Fig. 1.12. Diagrama generalizado tiempo-temperatura-transformación (TTT).

La curva de vitrificación en forma de S y la curva de gelificación dividen el diagrama de tiempo-temperatura en cuatro estados distintos de materia: líquido, gel-goma, cristal sin gelificar y cristal gelificado. T_{g_0} es la temperatura de transición vítrea de la resina sin reaccionar, $T_{g,gel}$ es la temperatura de transición vítrea de la resina a punto gel y $T_{g,r}$ es la temperatura de transición vítrea de la resina completamente curada (Enns *et al.* 1983). Se puede observar que a temperaturas inferiores a T_{g_0} , la reacción transcurre muy lentamente. T_{g_0} sirve para definir la temperatura a la cual la resina se puede almacenar sin que la reacción prosiga. $T_{g,gel}$ se la conoce como la temperatura de curado a la cual vitrificación

y gelificación se producen simultáneamente. Entre T_{g0} y $T_{g,gel}$ la resina líquida reacciona hasta alcanzar la T_g . En este caso, la reacción está controlada por difusión. En el intervalo $T_{g,gel}-T_{g\gamma}$, el fenómeno de la gelificación precede al de vitrificación, de manera que la resina se entrecruza formando una red. Por encima de $T_{g\gamma}$, temperatura mínima de curado, la resina permanece con una consistencia gomosa luego de la gelificación.

Las resinas curadas imparten sus propiedades mecánicas y físicas para mejorar las propiedades de las partículas de madera. El tiempo de curado depende de la resina, del catalizador, de las condiciones de la prensa, del tipo de partículas de madera empleado, y de la aplicación final de los paneles.

Las técnicas de caracterización espectroscópicas en estado líquido como la resonancia magnética nuclear protónica y de carbono (^1H y ^{13}C RMN) requieren de muestras solubles para poder ser aplicadas. Por lo tanto, estas técnicas pierden aplicabilidad al seguir el proceso de polimerización de las resinas ya que con el aumento de los pesos moleculares la solubilidad disminuye. De modo similar otras espectroscopías como FTIR y Raman, (Liu *et al.*, 2008; Zorba *et al.*, 2008; Mlandjan *et al.*, 2011) no arrojaron información detallada de la estructura molecular en las últimas etapas durante el curado. La ^{13}C RMN de alta resolución en estado sólido consiste en la combinación de la polarización cruzada con el “spinning” de ángulo mágico (^{13}C CP/MAS) y es una herramienta poderosa que supera las limitaciones de solubilidad de la espectroscopía en estado líquido convencional.

La caracterización térmica de las resinas de U-F involucra las siguientes técnicas:

- i) calorimetría diferencial de barrido (DSC), permite determinar la temperatura de transición vítrea de los materiales (T_g) y seguir la cinética de curado mediante mediciones

de cambios entálpicos (Szeetzay *et al.*, 1993; Dunky, 1998; Liu *et al.*, 2008; *ii*) análisis termogravimétrico (TGA), aporta información sobre la estabilidad térmica de los materiales y se basa en la medición de la variación de masa del material cuando es sometido a un proceso de calentamiento (Siimer *et al.*, 2003; Langmaier *et al.*, 2005; Zorba *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008); y *iii*) análisis térmico diferencial (DTA), permite determinar la Tg de los materiales mediante la medición de la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (Siimer *et al.*, 2003).

Szeetzay *et al.* (1993) emplearon DSC para el estudio del curado de resinas de U-F comerciales y sintetizadas en laboratorio con cloruro de amonio como catalizador. En todos los termogramas básicamente se observaron: una exoterma (80-85 °C) correspondiente a las reacciones de entrecruzamiento, 2 endotermas correspondientes a la descomposición de las uniones éter (con pérdida de F) y metileno (100-150 °C y 170 °C, respectivamente), y un grupo de exotermas y endotermas (>200 °C) correspondiente a la completa degradación de la muestra. La temperatura óptima de curado resultó ser de 100 °C, por encima de la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de curado y por debajo de las temperaturas correspondientes a la pérdida de F y de degradación térmica de la resina de U-F. En la industria se suelen emplear temperaturas de curado superiores a 100 °C debido a la baja transferencia de calor de la madera. Sin embargo, estas temperaturas incrementan la emisión de F y su tendencia a quedar ocluido entre las partículas de madera del panel empeorando las propiedades mecánicas finales. Por otra parte, al incrementar la temperatura de curado se incrementa el riesgo de descomposición térmica de la resina.

En relación a la estabilidad térmica, Langmaier *et al.* (2005) emplearon TGA para

estudiar la cinética de condensación de la DMU en presencia, o ausencia, de un agente de curado ácido (ácido ftálico) y de mezclas de DMU con U. La descomposición de las uniones éter tuvo lugar entre 90 y 126 °C mientras que la correspondiente a uniones metileno entre 127 y 145 °C.

Siimer *et al.* (2003) estudiaron el curado de resinas de U-F comerciales con y sin catalizador (cloruro de amonio y sulfato de amonio) antes y después de su envejecimiento mediante TGA-DTA empleando diferentes velocidades de calentamiento. Las resinas curadas con 1-4% de cloruro de amonio mostraron un pico exotérmico entre 83-86 °C como resultado de la reacción de entrecruzamiento asociado a pérdida de masa. La evaporación del agua de condensación generó una endoterma entre 103-109 °C. Por encima de 200 °C, las resinas comenzaron a descomponerse. Siimer *et al.* (2003) observaron una fuerte dependencia del curado con el pH del sistema. En condiciones ácidas, la reacción de entrecruzamiento tuvo lugar a una temperatura más baja con un calor de reacción más elevado. El poder de catálisis del sulfato de amonio, a igual cantidad de cloruro de amonio, resultó superior. Las resinas envejecidas casi hasta la gelificación mostraron una temperatura de entrecruzamiento más alta y un calor de reacción más bajo que las resinas sin envejecer.

1.6. Objetivos

La producción de resinas base, su encolado, y los ciclos de prensa están todos influenciados por la reactividad de la resina base. Esto explica el interés por controlar y

conocer dicha reactividad. Los controles aplicados en la industria son empíricos por naturaleza. Un conocimiento más detallado de la síntesis de la resina base permitirá eventualmente optimizar la totalidad del proceso productivo. Se espera que la combinación de la experiencia en planta con nuevos datos analíticos y nuevas herramientas predictivas permitan resolver viejos problemas tecnológicos y dominar los nuevos desafíos.

El principal objetivo de esta Tesis es investigar teórica y experimentalmente la síntesis de resinas de U-F a distintas temperaturas y condiciones de pH.

Si bien los objetivos de la presente Tesis son principalmente académicos, también procuran resolver problemas de interés tecnológico. La empresa Centro S.A. (de San Francisco, Córdoba) junto con Tableros del Paraná S.A. (de Fighiera, Santa Fe) se encuentran interesadas en los eventuales resultados tecnológicos de la presente Tesis.

Los objetivos específicos se listan a continuación:

- Síntetizar resinas de U-F empleando distintas metodologías y condiciones de reacción (temperatura y pH).
- Caracterizar las resinas de U-F mediante técnicas volumétricas, espectroscópicas, y cromatográficas.
- Estudiar el efecto del metanol sobre la cinética de reacción entre la U y el F.
- Desarrollar nuevos modelos matemáticos de la hidroximetilación-condensación de la U que tengan en cuenta las reacciones laterales de los reactivos y el efecto del pH.
- Estimar las constantes de Arrhenius asociadas a los modelos desarrollados a

partir del ajuste y validación de los mismos empleando los datos experimentales obtenidos.

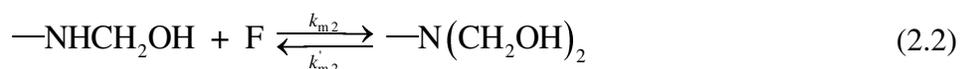
- Estudiar teórica y experimentalmente las relaciones entre las concentraciones iniciales, las condiciones de síntesis y la estructura molecular de las resinas.

Se propone un trabajo teórico-experimental. El trabajo experimental consiste en la síntesis y caracterización de las resinas de U-F. Se emplean distintas metodologías de síntesis, como así también se estudia el efecto de las condiciones operativas sobre la estructura molecular de las resinas. Se caracterizan las resinas obtenidas durante la síntesis y una resina comercial empleando diferentes técnicas. Además, se obtienen paneles de partículas de madera a partir de la resina de U-F comercial y se evalúa el efecto de la densidad sobre propiedades mecánicas tales como flexión y tracción. El trabajo teórico se relaciona con el desarrollo de modelos matemáticos de la reacción de hidroximetilación-condensación que permiten simular y optimizar el proceso de síntesis. Además, se estudia el efecto de la densidad sobre propiedades finales de los aglomerados mediante un trabajo experimental combinado con modelos de regresión.

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO. EFECTO DEL METANOL

2.1. Introducción

La reacción entre la urea (U) y el formaldehído (F) consiste básicamente en una hidroximetilación o metilolación seguida por una condensación. Las reacciones de hidroximetilación del mecanismo propuesto por Meyer (1979) de la Fig. 1.10 del Capítulo 1, pueden escribirse de forma global de la siguiente manera:



donde k_{m1} y k_{m2} , k_{m1}' y k_{m2}' son las constantes de hidroximetilación/demetilolación primaria y secundaria; y $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_2\text{OH}$, y $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ los respectivos grupos amino sin sustituir, monosustituido (monohidroximetilamino), y disustituido (dihidroximetilamino) presentes en las correspondientes hidroximetilureas.

La reacción es compleja debido a las reacciones laterales que sufren los monómeros. Por ejemplo, el F sufre hidratación, polimerización y forma hemiformales en presencia del metanol empleado como estabilizante (Walker, 1964).

De Jong y De Jonge (1952 a) y Nair *et al.* (1983) estudiaron la cinética de hidroximetilación-condensación de la U a distintos pHs y temperaturas a partir de una solución de F con contenido de metanol despreciable y una solución de F 38% con un 2% de metanol. De Jong y De Jonge (1952 a) y Nair *et al.* (1983) midieron las concentraciones temporales de F. Además, Nair *et al.* (1983) determinaron la suma de F y metiloles mediante el método yodométrico y emplearon cromatografía en capa delgada (TLC) para la separación de las hidroximetilureas y metiléndiureas.

Las constantes cinéticas determinadas por De Jong y De Jonge (1952 a) y Nair *et al.* (1983) fueron diferentes posiblemente debido a diferencias en las concentraciones iniciales, condiciones de reacción y/o concentración de metanol en las soluciones de F empleadas. Como se mencionó en el inciso 1.2.1 del Capítulo 1, el metanol reacciona con el F [Ecs. (1.5) y (1.6)] afectando la cinética de la reacción de hidroximetilación-condensación de la U.

Landqvist (1957) y Christjanson *et al.* (2002) estudiaron la reacción de hidroximetilación-condensación de la U en presencia de metanol. Landqvist (1957) investigó el efecto de distintas concentraciones iniciales de metanol sobre la velocidad de formación de la MMU y DMU a partir de la reacción entre el F y las correspondientes U y MMU a pH 6.70 y a una temperatura de 20 °C. La velocidad de hidroximetilación disminuyó con el aumento de la concentración de metanol mientras que las velocidades de demetilolación primaria y secundaria se mantuvieron constantes. Por otra parte, Christjanson *et al.* (2002) emplearon resonancia magnética nuclear (RMN) para estudiar los cambios estructurales que sufren las resinas de U-F durante el almacenamiento y

observaron que la presencia de metanol genera derivados de hemiformales estables que reaccionan en la etapa de curado de la resina.

Las concentraciones iniciales, las condiciones de reacción, y el contenido de metanol son algunas de las variables que afectan la estructura molecular de las resinas de U-F determinando sus propiedades finales y posibles aplicaciones.

Los controles de la resina final que se realizan en la industria involucran la medición de pH, densidad e índice de viscosidad. Estas mediciones describen adecuadamente el estado físicoquímico del sistema, pero no arrojan información sobre su estructura molecular. Propiedades como la viscosidad, la fluencia, y la adhesión están todas ellas influenciadas por la estructura molecular de la resina base.

Desafortunadamente, las especificaciones de la resina poseen relaciones en general poco conocidas con la estructura molecular que en muchos casos pueden ajustarse en la etapa de polimerización manipulando concentraciones iniciales y condiciones de reacción.

Con el fin de dilucidar la estructura molecular de las resinas de U-F numerosos autores emplearon TLC (Ludman, 1973; Nair *et al.*, 1983), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) (Zorba *et al.*, 2008; Mladjan *et al.*, 2011) y RMN (Christjanson *et al.*, 2006; Tomita *et al.*, 1978; Steinhof *et al.*, 2014; Minopoulou *et al.*, 2003; Liang *et al.*, 2018). En relación con los pesos moleculares, Minopoulou *et al.* (2003) y Ferrá *et al.* (2010) emplearon cromatografía líquida de exclusión por tamaños (CLE) para la medición de las distribuciones de pesos moleculares.

En la Tabla 2.1 se muestran las asignaciones de los picos de ^{13}C RMN reportadas por Tomita *et al.* (1978), Minopoulou *et al.* (2003), Christjanson *et al.* (2006); Steinhof *et al.* (2014) y Liang *et al.* (2018).

Tabla 2.1. ^{13}C RMN: Comparación de los corrimientos químicos de distintos autores.

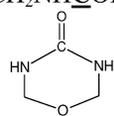
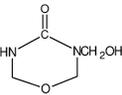
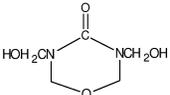
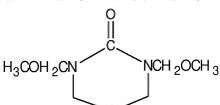
| | | Tomita 1978 | Minopoulou 2003 | Christjanson 2006 | Steinhof 2014 | Liang 2018 |
|-----------------------------|--|----------------|--------------------|---|--|---|
| | | Agua (22°C) | DMSO (25 °C) | DMSO (25 °C) | Agua (60 °C) | DMSO (25 °C) |
| Grupo carbonilo | $>\text{N}\underline{\text{C}}\text{O}\text{N}<$ | 160.2 | 153.0-160.1 | 162.0 ^(a) 160.0-161.0 ^(b) 159.0-160.0 ^{(c), (d)} 158.5-159.0 ^(e) | 162.5 ^(a) 160.8 ^(b) 160.2 ^(c) 159.3 ^(d) 159.5 ^(metoxi) 158.8 ^(e) 160.8 ^(f) 159.3 ^(g) 160.2 ^(h) 158.8 ⁽ⁱ⁾ 161.2 ^(j) 158.8-160.8 ^(k) 156.5 | 163.0-164.0 ^(a) 161.0-162.0 ^(b) 159.0-161.0 ^{(c), (d)} 157.0-159.0 ^(e) |
| | $>\text{N}\underline{\text{C}}\text{O}\text{N}< \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ | — | — | — | 160.2 ^(h) 158.8 ⁽ⁱ⁾ 161.2 ^(j) 158.8-160.8 ^(k) | — |
| | $>\text{N}\underline{\text{C}}\text{O}(\text{N}-\text{CH}_2\text{NH}\underline{\text{C}}\text{O}\text{N}<$ | — | — | — | 156.5 | 154.0-157.0 |
| |  | — | — | — | 156.5 | 154.0-157.0 |
| | uron | — | — | — | 155.5 | — |
| |  | — | — | — | 155.5 | — |
| | hidroximetil uron | — | — | — | 154.8 | — |
| |  | — | — | — | 154.8 | — |
| | di-hidroximetil uron | — | — | — | 155.1 | — |
| |  | — | — | — | 155.1 | — |
| di-metoximetil uron | — | — | — | 155.1 | — | |
| Grupo metileno uronos | $-\text{CH}_2-$ | — | — | — | 78.2 ^(d) 77.7 ^(c) 75.6 ^(c) 74.6 ^(metoxi) 74.1 ^(b) | — |
| | | — | — | — | 70.8 ^(c) 64.6 ^(e) 64.5 ^(g, i) 64.4 ^(d) 64.3 ^(b) 64.1-64.4 ^(k) | — |
| Grupos metilol | $-\text{NH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | 65.1 | 63.5-64.3 | 65.0-66.0 | 71.0 ^(e, i, k) 71.0 | 64.0-65.0 |
| | $-\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH})_2$ | — | 69.3-70.2 | 71.0-72.0 | 71.0 ^(e, i, k) | — |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | 71.7 | 69.3-70.2 | 71.0-72.0 | — | 71.0-72.0 |
| | Uron- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | — | — | — | 67.3 ^(b) 67.7 ^(d) | 68.0-69.0 |

Tabla 2.1. ^{13}C RMN: Comparación de los corrimientos químicos de distintos autores (*cont.*)

| | | Tomita, 1978 | Minopoulou 2003 | Christjanson 2006 | Steinhof 2014 | Liang 2018 |
|--------------------------------|---|---|--------------------|----------------------|---|---------------|
| Uniones metileno | $-\text{NH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}-$ | 47.7 | 45.5-48.8 | 47.0-49.0 | 46.3-46.4 | 46.0-48.0 |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}-$ | 53.8 | 51.8-55.0 | 53.0-54.0 | 52.8 | 53.0-55.0 |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2-)-$ | 60.0 | — | 60.0-61.0 | — | 59.0-60.0 |
| | Uron- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}-$ | — | — | — | — | 51.0-52.0 |
| | Uron- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -Uron | — | — | — | — | 56.0-57.0 |
| Grupo metilol en metil éter | $-\text{NH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ | 73.2 | — | 73.0-74.0 | 72.1 | 72.0-73.0 |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ | 79.7 | — | 79.0-80.0 | — | — |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ | — | — | — | — | 78.0-80.0 |
| | Uron- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ | — | — | — | 78.3 | — |
| Uniones éter | $-\text{NH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}-$ | 69.4 | 66.5-67.6 | 69.0-70.0 | — | 69.0-71.0 |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}-$ | — | 66.5-67.6 | 74.5-75.5 | — | — |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$ | 76.0 | 74.1-74.6 | 74.5-75.5 | — | 75.0-77.0 |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_2-)$ | — | — | — | — | — |
| | Uron- no sustituido | — | — | — | 74.1-74.6 | 75.0-77.0 |
| | Uron sustituido | — | — | 79.0-80.0 | 77.7 | 78.0-80.0 |
| Hemiformales de grupos metilol | $-\text{NH}\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ | 69.4 | — | — | 68.6 ^(f, g, i) 68.5-69.5 ^(k) | 69.0-71.0 |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ | 76.0 | — | — | 75.0 ^(i, h) 74.8-76.0 ^(k) | 75.0-77.0 |
| | $-\text{NHCH}_2(\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_n\text{OH}$ | 87.1 | — | — | 86.0-86.5 ^(f, g, i) 86 ^(k) | 83.0-95.0 |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2(\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_2)_n\text{OH}$ | 87.1 | — | — | 86.0-86.5 ^(i, h) 86 ^(k) | — |
| | Metanol | $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{OH}$ | 50 | — | — | 49 |
| Formiato de metilo | $\text{HCOO}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ | — | — | — | 51.5 | — |
| Grupos metoxi | $-\text{NHCH}_2\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ | 55.6 | — | — | 54.4 | — |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ | 55.6 | — | — | — | — |
| | $\text{H}(\text{OCH}_2)_n\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ | 55.6 | — | — | — | — |
| | Uron- $\text{CH}_2\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ | — | — | — | 55.2 | — |
| Metilenglicol y derivados | $\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | 83.1 | — | 83.0-95.0 | 82.4 | 83.0-95.0 |
| | $\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ | 86.6 | — | 83.0-95.0 | 85.9 | — |
| | $\text{HO}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{OH}$ | — | — | 83.0-95.0 | 89.8 | — |
| | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | — | — | — | 86.1 | — |
| | $\text{HO}(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O})_{(4 \text{ a } 10)}\text{CH}_2\text{OH}$ | — | — | 83.0-95.0 | 90 | — |
| | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{(4 \text{ a } 10)}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | — | — | — | 86 | — |
| Hemiformales de F | $\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ | 90.7 | — | — | — | — |
| | $\text{H}(\text{OCH}_2)_n\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ | 95.0 | — | — | — | 83.0-95.0 |
| Trioxano | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ | — | — | — | 93.5 | — |
| Urotropina | $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ | — | — | — | 71.5 | — |

^(a)U; ^(b)MMU; ^(c)1,1 DMU; ^(d)1,3 DMU; ^(e)TMU; ^(f)HFU₁; ^(g)HFU₂; ^(h)HFU₃; ⁽ⁱ⁾HFU₄; ^(j)MDU;
^(k) producto de condensación.

Tomita *et al.* (1978) y Christjanson *et al.* (2006) sintetizaron resinas de U-F en 2 etapas (alcalina a $\text{pH} \cong 8$, y ácida a $\text{pH} \cong 4.5-4.9$) y al final de la reacción adicionaron U. Ambos autores emplearon una relación molar inicial $\text{F/U} \cong 2$ y temperaturas entre 80-90 °C. Además, Christjanson *et al.* (2006) estudiaron el efecto de diferentes post-tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (60-80 °C) y del tiempo de almacenamiento sobre la estructura molecular de la resina. Christjanson *et al.* (2006) secaron las muestras de resina al vacío a $T < 40$ °C hasta contenidos de sólidos en un rango de 68.5-69.5%.

Por otra parte, Minopoulou *et al.* (2003) y Steinhof *et al.* (2014) llevaron a cabo la síntesis de resinas de U-F en una etapa para $\text{F/U} = 2$ y temperaturas entre 60-90 °C y $\text{pH} = 5.5-8.5$. Además, Steinhof *et al.* (2014) emplearon relaciones molares iniciales $\text{F/U} = 1$ y $\text{F/U} = 4$ y caracterizaron la resina por resonancia magnética nuclear de nitrógeno (^{15}N RMN). El análisis de los espectros de nitrógeno, y de correlaciones nucleares $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ [gHSQC (en inglés: “Gradient Heteronuclear Single Quantum Correlation”) y gHMBC (en inglés: “Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation”)] permitió identificar la presencia de hemiformales de hidroximetilureas.

Liang *et al.* (2018) estudiaron la estructura molecular de resinas de U-F sintetizadas a 90 °C y en condiciones alcalinas ($\text{pHs} \cong 12-13$) para relaciones molares iniciales $\text{F/U} = 2$. Al inicio de la reacción se identificaron hidroximetilureas y oligómeros con unión éter lineal y cíclica (urones); y con el avance de la reacción se observó la formación de uniones metileno. Al final de la reacción el contenido de urones alcanzó el 25% del total de compuestos de carbonilo siendo la unión éter cíclica más estable que la unión éter lineal, y el contenido de uniones metileno el 46.8%.

Todos los autores de la Tabla 2.1 emplearon soluciones de F 30-45% con metanol como estabilizante. En relación con las señales asociadas a compuestos derivados del metanol, Tomita *et al.* (1978), Christjanson *et al.* (2006), Steinhof *et al.* (2014) y Liang *et al.* (2018) identificaron las señales correspondientes a grupos metilol en metil éter a 72-80 ppm. Además, aparecen compuestos como formiato de metilo a 51.5 ppm (Steinhof *et al.*, 2014); metanol a 49-50 ppm y metoxi a 54.4-55.6 ppm (Tomita *et al.*, 1978 y Steinhof *et al.*, 2014). Nótese que las señales características de grupos metoxi (54.4-55.6 ppm) y uniones metileno monosustituido (52.8-53.8 ppm) son muy cercanas (Tomita *et al.*, 1978 y Steinhof *et al.*, 2014) y sugieren solapamiento para aquellos autores que reportan ausencia de grupos metoxi; y uniones metileno en un rango comprendido entre dichas señales (51.8-55.0 ppm) (Minopoulou *et al.*, 2003; Christjanson *et al.*, 2006 y Liang *et al.*, 2018).

Con respecto a las señales correspondientes a hemiformales de grupo metilol o hemiformales derivados de la U, Liang *et al.* (2018), Tomita *et al.* (1978) y Steinhof *et al.* (2014) observaron solapamiento de las señales de hemiformales de grupo monohidroximetilamino ($-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$) y del metilenglicol y derivados (83.0-95.0 ppm). Por otra parte, la señal característica del C metilénico de los hemiformales de grupo monohidroximetilamino ($-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$) se solapa con la correspondiente a uniones éter sin sustituir (69.0-71.0 ppm) y la señal del C metilénico de los hemiformales de grupo dihidroximetilamino [$-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$] con la correspondiente a uniones éter monosustituido (75.0-77.0 ppm) (Tomita *et al.*, 1978 y Liang *et al.*, 2018).

Los urones presentan señales características en los rangos de 154.0-157.0 ppm correspondientes a grupos carbonilo, y en los rangos de 74.1-77.0 ppm y 77.7-80.0 ppm correspondientes a uniones éter para urones no sustituidos y sustituidos, respectivamente (Steinhof *et al.*, 2014; Liang *et al.*, 2018). En Christjanson *et al.* (2006) se asigna la señal de 79.0-80.0 ppm a urones sustituidos a pesar de su superposición con la señal correspondiente a grupo metilol en metil éter y de la ausencia de señales de los carbonilos presentes en urones. Steinhof *et al.* (2014) reporta la señal característica de grupos metoxi de los urones a 55.2 ppm. En Liang *et al.* (2018) se solapan las señales de urón no sustituido, unión éter monosustituido y hemiformales de grupo dihidroximetilamino a 75.0-77.0 ppm, y las correspondientes a metiloles presentes en urones, unión éter sin sustituir y hemiformales de grupo monohidroximetilamino a 69 ppm.

En la Tabla 2.2 se muestran las asignaciones de los picos de ^1H RMN reportadas por Minopoulou *et al.* (2003) y Steinhof *et al.* (2014). Básicamente, se pueden identificar 4 conjuntos de señales características asociadas a H del grupo amino monosustituido (—NH—) a 6.5-7.5 ppm, H de grupo amino sin sustituir (—NH_2) a 5.6-6.1 ppm, H de grupos hidroxilo (—OH) a 5.2-5.5, H metilénicos ($\text{—CH}_2\text{—}$) a 4.35-5.2 ppm. La cercanía y el solapamiento de señales dificulta la diferenciación entre estructuras moleculares. Las señales de H metilénicos aparecen solapadas y hacen imposible la diferenciación entre grupos monohidroximetilamino, dihidroximetilamino, uniones metileno y uniones éter. Entre 3.3-3.8 ppm se tienen las señales características del grupo metilo asociadas a la presencia de metanol.

Tabla 2.2. ^1H RMN: Comparación de los corrimientos químicos de distintos autores.

| | | Minopoulou <i>et al.</i> , 2003 (25 °C) | Steinhof <i>et al.</i> , 2014 (60 °C) | |
|------------------------------|--|--|---|--|
| Grupos amino monosustituídos | $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ | 6.5-6.8 | 6.9 ^(b, d, g) 7.3 ^(c, i) 7.1-7.3 ^(k) 7.5 ^(k) | |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$ | 7.0-7.2 | — | |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2-)\text{CH}_2\text{NH}-$ | 7.0-7.3 | 6.8 | |
| | $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$ | 6.8-7.0 | — | |
| | $-\text{NHCH}_2\text{NH}-$, | 6.6-6.8 | 6.8 ^(k) 6.9-7.1 ^(f) 7.1-7.3 ^(g) | |
| | $-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ | — | 7.0 ^(g) 7.3 ⁽ⁱ⁾ 7.1-7.3 ^(k) | |
| | $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$ | — | 7.3 | |
| | Urón-NH- | — | 7.0 | |
| | Grupo amino sin sustituir | $\text{NH}_2\text{CO}-$ | 5.6-5.8 | 5.7 ^(a) 5.8 ^(b, f, j) 5.8-6.0 ^(k) 6.0 ^(c) 6.1 ^(h) |
| | | | | |
| Grupo hidroxilo | $-\text{NHCH}_2\text{OH}$; | 5.2-5.5 | — | |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ | 5.2-5.5 | — | |
| Grupo metileno | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ | — | 5.2 | |
| | $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | — | 5.0 | |
| | $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ | 4.35-4.9 | — | |
| | $-\text{CH}_2-$ | 4.35-4.9 | — | |
| | $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ | — | 4.6 | |
| | $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$ | — | 4.6 | |
| | $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ | 4.35-4.95 | 4.6 | |
| | $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ | 4.35-4.95 | 4.7 | |
| | Urón | — | 4.9 | |
| | Hidroximetil urón | — | 4.9 | |
| | Di-hidroximetil urón | — | 5.0 | |
| | HOCH_2OH | — | 4.8 | |
| | $\text{H}(\text{OCH}_2)_n\text{OCH}_2\text{OH}$ | — | 4.8-4.9 | |
| | Grupo metilo | HCOOCH_3 | — | 3.8 |
| CH_3OH | | — | 3.3 | |
| $\text{CH}_3\text{O}-$ | | — | 3.3 | |

^(a)U; ^(b)MMU; ^(c)1,1 DMU; ^(d)1,3 DMU; ^(e)TMU; ^(f)HFU₁; ^(g)HFU₂; ^(h)HFU₃; ⁽ⁱ⁾HFU₄; ^(j)MDU;

^(k) producto de condensación.

La identificación de la señal característica de urotropina (a 71.5 ppm en carbono y 4.6 ppm en protones) reportada por Steinhof *et al.* (2014) corresponde a la reacción entre el amoníaco (generado por la descomposición de U) y el F [Ec. (1.10) del Capítulo 1].

En relación con la caracterización por CLE, Minopoulou *et al.* (2003) sintetizaron resinas de U-F a pHs 5.5-8.5 empleando una relación molar inicial F/U = 2 y temperaturas entre 75-90 °C; y Ferra *et al.* (2010) emplearon pHs 7.5 – 9.5 y relaciones molares iniciales 1-1.3. En los cromatogramas de ambos autores se identificaron tres picos correspondientes a especies de alto, medio y bajo peso molecular. La proporción de especies de bajo peso molecular resultó mayor en las resinas sintetizadas a pHs elevados (Minopoulou *et al.* 2003; Ferra *et al.*, 2010) mientras que la temperatura favoreció la formación de especies de alto peso molecular (Minopoulou *et al.* 2003). Además, Ferra *et al.* (2010), emplearon cromatografía líquida de alta presión (HPLC) para la identificación de especies tales como U, MMU, dimetilolureas y oligómeros.

En este Capítulo se estudia la síntesis de resinas de U-F a pH = 9, temperaturas de 38 °C, 48 °C, 60 °C, 70 °C y 90 °C y relaciones molares iniciales F/U \cong 2, con concentraciones iniciales de metanol $[CH_3OH]^o = 0.06$ M y $[CH_3OH]^o = 0$ M. El monitoreo de las reacciones se realiza mediante el seguimiento de F total libre, fracciones másicas y relaciones de grupos funcionales mediante la técnica volumétrica del sulfito, CLE y (1H y ^{13}C) RMN, respectivamente. Además, se emplean estudios de correlaciones nucleares para una clara identificación de los grupos.

2.2.Reactivos

Para las reacciones se empleó U (Anedra) y 2 soluciones de F: una solución de F 17% p/p obtenida a partir de paraformaldehído 85% p/p (Cicarelli), y otra solución de F comercial 37% p/p con un contenido de 5.8% p/p de metanol (Alto Paraná). La solución de F 17% p/p se preparó 24 horas antes de su uso y se obtuvo por depolimerización del paraformaldehído a 70 °C y pH = 10. Luego, se determinó el F total (F_T) mediante la técnica del sulfito (Walker, 1964), según el procedimiento que se describe en la sección 2.4.1.

Las soluciones de F fueron analizadas por ^1H RMN y ^{13}C RMN [Fig. 2.1 y Fig. 2.2, respectivamente].

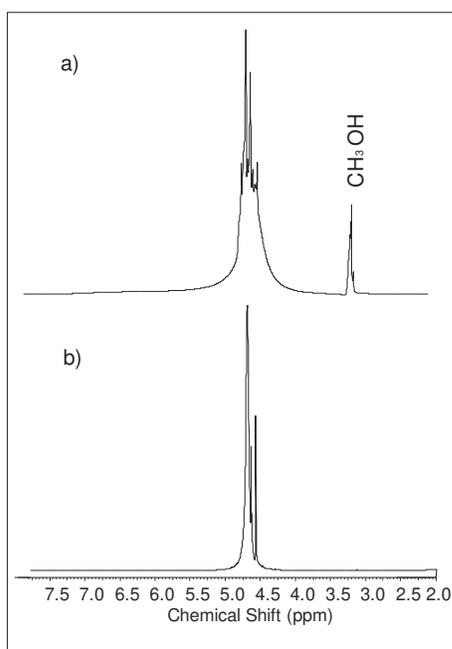


Fig. 2.1. Espectros de ^1H RMN: a) Soluciones de F 37% industrial, y b) Solución 17% obtenida por depolimerización de paraformaldehído.

Como era de esperar, en los espectros de la solución de formol comercial se observan las señales características correspondientes al metanol a 3.2 ppm en ^1H RMN [Fig. 2.1 a)] y a 48.9 ppm en ^{13}C RMN [Fig. 2.2 a)]. Además, en la Fig. 2.2 a) se observan las señales correspondientes a grupos metoxi a 55.5 ppm, hemiformal de F a 90.2 ppm, y poli(oximetilén-glicol) hemiformal a 94.6 ppm. Sin embargo, estos picos no se evidenciaron en la solución de formol obtenida a partir de paraformaldehído [Fig. 2.2 b)]. En relación a los polímeros del F, se observó la presencia de las señales características del metilén-glicol (82.3 ppm) y poli(oximetilén-glicol) (85.4-88.2 ppm) en ambas soluciones (Fig. 2.2).

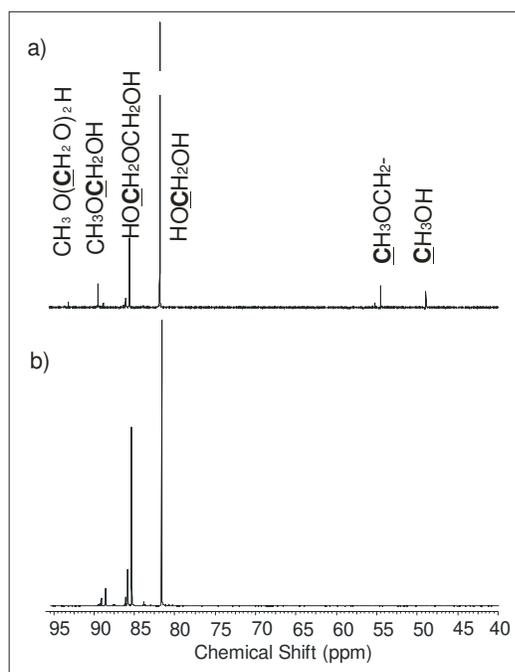


Fig. 2.2. Espectros de ^{13}C RMN: a) Solución de F 37% industrial, y b) Solución 17% obtenida por depolimerización de paraformaldehído.

En la Tabla 2.3 se muestran las características (marca, calidad y pureza) de todos los reactivos empleados en los análisis volumétricos, espectroscópicos y cromatográficos que se detallarán en esta sección.

Tabla 2.3. Reactivos empleados en los análisis volumétricos, espectroscópicos y cromatográficos.

| <i>Reactivo</i> | <i>Marca</i> | <i>Calidad</i> | <i>Pureza</i> |
|---|---------------|-----------------|---------------|
| Solución de Hidróxido de sodio, NaOH 1N | Anedra | Pro-análisis | 1 N ± 0.005 |
| Sulfito de Sodio anhidro, Na ₂ SO ₃ | Cicarelli | Pro-análisis | 98 |
| Solución de Ácido Clorhídrico, HCl 1N | Anedra | Pro-análisis | 1 N ± 0.005 |
| Timolftaleína | Cicarelli | Pro-análisis | no disponible |
| Yodo 1 N | Cicarelli | Pro-análisis | 1 N ± 0.005 |
| Tiosulfato de sodio pentahidratado | BDH | Pro-análisis | 99 |
| Almidón | Anedra | Pro-análisis | no disponible |
| DMSO-d ₆ | Sigma Aldrich | Espectroscópica | 99.9 |
| DMF | Sintorgan | Espectroscópica | 99.9 |

2.3. Experimentos

Se llevaron a cabo 8 experimentos con relaciones iniciales de reactivos de $[F_T]^0/[U]^0 \cong 2$, $[H_2O]^0 \cong 54.25$ mol/L, $[NaOH]^0 \cong 3.49 \times 10^{-4}$ mol/L, y pH = 9 (Tabla 2.4). En los Exps. 1-5 se empleó una solución de F 17% obtenida por depolimerización de paraformaldehído, y en los Exps. 6-8 una solución comercial de F 37% a fin de estudiar el efecto del metanol sobre la cinética de polimerización. Además, se llevaron a cabo 2 experimentos denominados “blancos” con concentraciones de U inicial $[U]^0 \cong 0.2$ mol/L, $[H_2O]^0 = 54.85$ mol/L, $[NaOH]^0 = 1.00 \times 10^{-4}$ mol/L y pH = 9 en ausencia de F a 48 °C y 70 °C, respectivamente; a fin de verificar ausencia de formación de agregados de la U.

Tabla 2.4. Reacciones de hidroximetilación-condensación: Concentraciones iniciales (en mol/L) y temperaturas. $[F_T]^\circ/[U]^\circ = 2$, $[H_2O]^\circ = 54.25$ mol/L, $[NaOH]^\circ = 3.49 \times 10^{-4}$ mol/L y pH = 9.

| | Exp. 1 | Exp. 2 | Exp. 3 | Exp. 4 | Exp. 5 | Exp. 6 | Exp. 7 | Exp. 8 |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $[U]^\circ$ | 0.204 | 0.200 | 0.201 | 0.204 | 0.200 | 0.200 | 0.201 | 0.200 |
| $[F_T]^\circ$ | 0.401 ^a | 0.403 ^a | 0.401 ^a | 0.403 ^a | 0.405 ^a | 0.405 ^b | 0.410 ^b | 0.412 ^b |
| $[F_T]^\circ/[U]^\circ$ | 1.97 | 2.02 | 2.00 | 1.98 | 2.03 | 2.02 | 2.04 | 2.05 |
| $[CH_3OH]^\circ$ | — | — | — | — | — | 0.060 | 0.060 | 0.060 |
| $[HOCH_2OH]^\circ$ | 0.29 ^c | 0.095 ^c | 0.095 ^c | 0.095 ^c |
| $[HOCH_2OCH_2OH]^\circ$ | 0.112 ^c | 0.037 ^c | 0.037 ^c | 0.037 ^c |
| $[CH_3OCH_2OH]^\circ$ | — | — | — | — | — | 0.189 ^c | 0.189 ^c | 0.189 ^c |
| $[CH_3O(CH_2O)_nH]^\circ$ | — | — | — | — | — | 0.078 ^c | 0.078 ^c | 0.078 ^c |
| $[NaOH]$ | 4.49×10^{-4} | 5.49×10^{-4} | 6.49×10^{-4} | 6.49×10^{-4} | 8.49×10^{-4} | 5.49×10^{-4} | 6.49×10^{-4} | 8.49×10^{-4} |
| (t, min) | 11 ^d | 11 ^d | 10 ^d | 3 ^d | 2 ^d | 10 ^d | 10 ^d | 2 ^d |
| T, °C | 38 | 48 | 60 | 70 | 90 | 48 | 60 | 90 |

^a solución de F 17%, ^b solución de F 37%

^c calculado a partir de las Ecs. (1.3)-(1.6) y (2.4), las concentraciones iniciales de $[F_T]^\circ$, $[H_2O]^\circ$ y $[CH_3OH]^\circ$ (calculadas a partir de las masas iniciales de reactivos) y las expresiones de las constantes de equilibrio de la Tabla 1.2 del Capítulo 1.

^d corresponde al tiempo de adición de la solución de NaOH 1N para mantener a pH = 9.

Las reacciones se llevaron a cabo en un balón de 3 bocas de 500 mL provisto de refrigerante, agitación magnética, con toma de muestra y control de temperatura. En la Fig. 2.3 se muestra una foto del sistema de reacción.

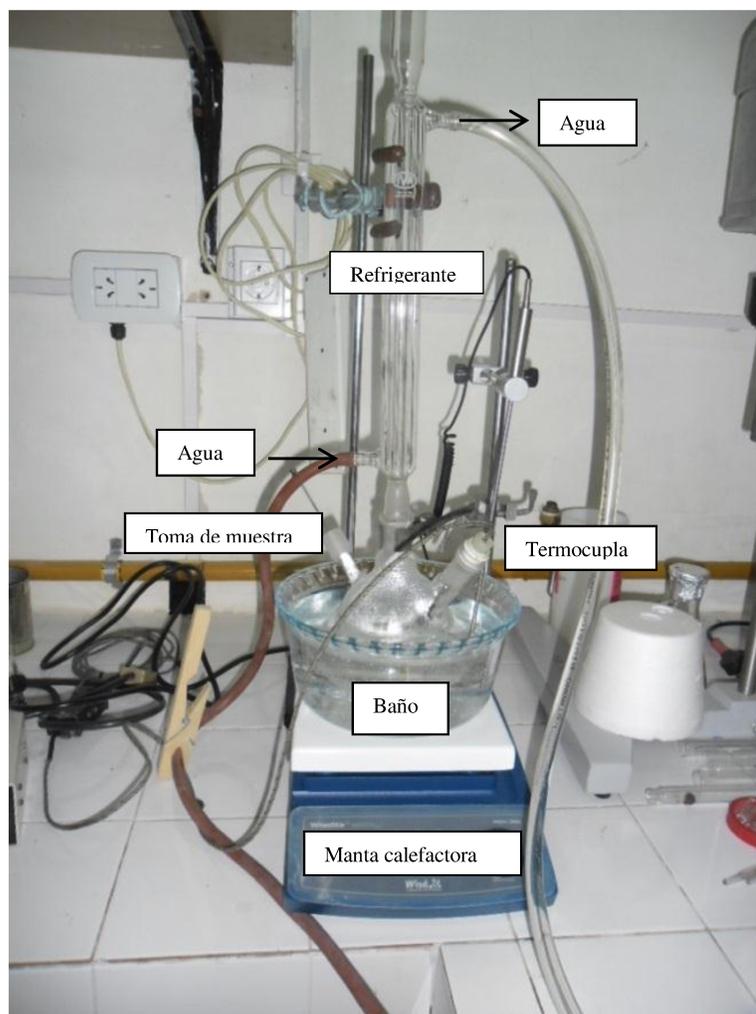


Fig. 2.3. Foto del sistema de reacción utilizado para todos los experimentos.

Inicialmente el balón se cargó con el agua y la U en perlas, se ajustó a pH = 9 con solución de NaOH 1 N bajo agitación, y se calentó hasta la temperatura de reacción y disolución completa de la U. En los Exps. 1-8 se ajustó el pH de la solución de F a 9, y se la

adicionó a la mezcla de reacción previo ajuste de su temperatura a la temperatura de reacción. El pH se mantuvo constante a lo largo de las reacciones mediante adición manual de una solución de NaOH 1 N contenida en una bureta (1 gota \cong 0.05 mL).

Se tomaron muestras a lo largo de los Exps. 1-8 y se midió: a) F_T por el método del sulfito; b) la suma de metiloles y F_T por el método yodométrico; y c) pesos moleculares por CLE. Para los Exps. 1-5 se empleó ^1H RMN y ^{13}C RMN a fin de estudiar los cambios en la estructura molecular de las resinas. Las muestras fueron secadas a $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ en estufa de vacío previo al análisis espectroscópico y cromatográfico, mientras que las determinaciones volumétricas se efectuaron de inmediato. Para los blancos se obtuvieron las distribuciones de pesos moleculares por CLE.

2.4. Mediciones

2.4.1. Método del Sulfito y Método Yodométrico

Para la determinación del F_T se empleó el método del sulfito (Walker, 1964). A tales efectos se hizo reaccionar la muestra con una solución fría de sulfito de sodio 1 M. El F reacciona con el sulfito de sodio en exceso generando hidróxido de sodio según:



Esta reacción es muy rápida de modo tal que el equilibrio de hidratación del F [Ec. (1.3)] se desplaza totalmente a la izquierda, transformándose todo el metilenglicol en

F (Winkelman, 2003). De esta manera la técnica mide la concentración de F_T . La solución obtenida de la reacción con el sulfito de sodio se titula con una solución de HCl a fin de determinar la cantidad de NaOH empleando timolftaleína como indicador. Durante la titulación, se enfría con hielo molido obtenido de agua desmineralizada para evitar la disociación de las metilolureas por el agregado del ácido. Para los Exps. 1-8 se emplearon 5 mL de muestra, 25 mL de solución de sulfito de sodio 1M y HCl de concentración 0.1 N: y para las soluciones de F 17% y 37% los volúmenes y concentraciones empleados fueron de 1 mL, 50 mL y HCl 1 N, respectivamente.

Por lo tanto, la concentración de F total $[F_T]$ en solución resulta:

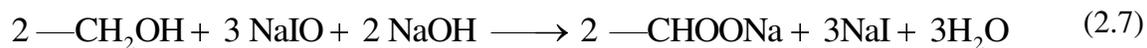
$$[F_T] = [F] + [HOCH_2OH] + [HO(CH_2)_n H] + [CH_3OCH_2OH] + [CH_3O(CH_2O)_n H] \quad (2.4)$$

La suma de las concentraciones de F_T y metiloles provenientes de las metilolureas $[-CH_2OH]$, se determinó mediante el método yodométrico. A tales efectos, se hizo reaccionar la muestra contenida en un Erlenmeyer con hipoyodito de sodio formado “in situ” por adición de 25 mL de yodo 1 N y 4 mL de NaOH 2 N según:



Para los Exps. 1-8 se empleó 1 mL de muestra. El F y los metiloles de las metilolureas reaccionan con el hipoyodito según la siguiente reacción redox:

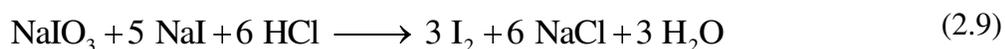




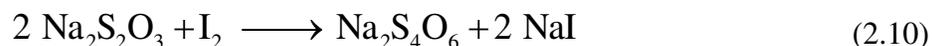
El método yodométrico básicamente consiste en determinar la cantidad de hipoyodito no reaccionado, el cual se descompone en yodato de sodio y en yoduro de sodio según:



Luego de 10 minutos de agregado el NaOH a la muestra se adicionaron 4.5 mL de HCl 2 N para liberar el yodo.



La cantidad de yodo liberado se cuantificó por titulación con una solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.



Cuando la solución se tornó amarilla pálida, se agregaron 2 mL de almidón soluble como indicador. La suma de F_T y $\text{—CH}_2\text{OH}$ se determinó por retroceso, es decir por diferencia entre el yodo consumido por el blanco de reactivos y la muestra.

Todas las soluciones empleadas en las técnicas volumétricas se prepararon a partir de los reactivos mostrados en la Tabla 2.3. Nótese, que todos los autores en la literatura llaman F libre al F_T .

2.4.2. CLE

Para el análisis cromatográfico, se empleó un cromatógrafo Waters Modelo Breeze con refractómetro diferencial Modelo W. 2414. Las condiciones cromatográficas empleadas fueron: 1) columna Shodex KD 302.5, operada a 50 °C; 2) dimetilformida (DMF) como solvente a un caudal de 1 mL/min.; 3) temperatura del detector a 50 °C; 4) volumen de inyección 80 µl de muestra (disuelta en DMF). Todas las muestras fueron filtradas empleando un filtro de 0.22 µm.

A efectos de determinar los pesos moleculares, se realizó una calibración universal empleando patrones de polietilenglicol (PEG) de los siguientes pesos moleculares: 2010, 5800 y 30250 g/mol. Sin embargo, el procesamiento de datos adoleció de errores ya que las muestras fluyeron en un rango de volúmenes que no correspondían al rango de los patrones empleados en la calibración. Así, los valores absolutos de pesos moleculares obtenidos empleando la calibración no fueron los esperados de acuerdo a los resultados experimentales. Esto puede además deberse a que el PEG es un polímero lineal, bastante diferente de las moléculas en estudio y por lo tanto no se ha tenido en cuenta el carácter ramificado de las muestras. Sin embargo, más adelante, los pesos moleculares se estimaron a partir de las fracciones másicas de los cromatogramas y se combinaron con las mediciones volumétricas.

2.4.3. RMN

Para el análisis espectroscópico, se pesaron unos 7 mg de muestras y se disolvieron en 0.5 mL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆). Los espectros de ¹H RMN y ¹³C RMN y de correlaciones nucleares ¹³C – ¹H (gHSQC y gHMBC) se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance II 300 MHz provisto de sonda multinuclear de gradiente. Para el análisis de los mismos se empleó el software del equipo (WIN NMR).

2.5. Resultados y Discusión

Las evoluciones temporales de $[F_T]$ para los Exps. 1-5 y Exps. 6-8 se muestran en la Fig. 2.4 y Fig. 2.5, respectivamente.

En ambas Figuras se observa que la velocidad de consumo de F_T aumenta con la temperatura. Además, de la comparación de la Fig. 2.4 y de la Fig. 2.5 a la misma temperatura, se observa que la presencia de metanol provoca una disminución de la velocidad de reacción cuyo efecto es mayor a menor temperatura.

Las mediciones del método yodométrico se muestran en las Tabla 2.5.

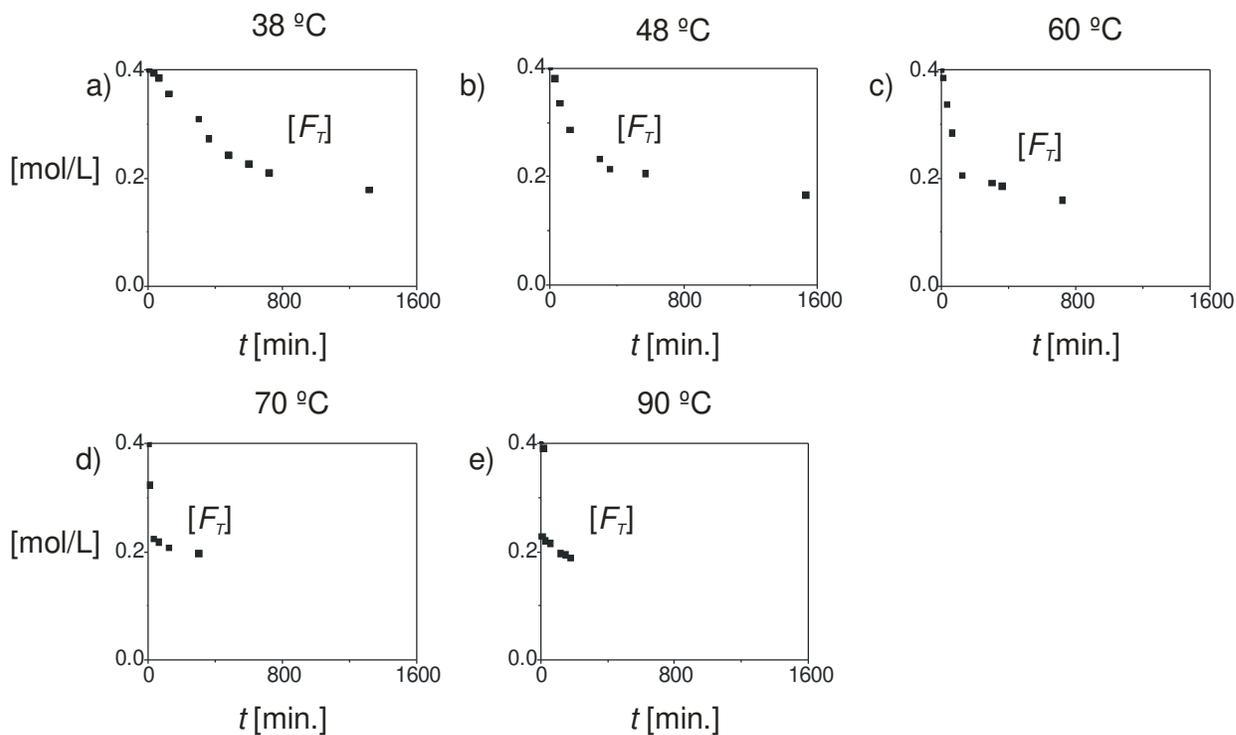


Fig. 2.4. Exps. 1-5: Evoluciones temporales de F_T a partir de una solución de F 17% con concentración de metanol despreciable.

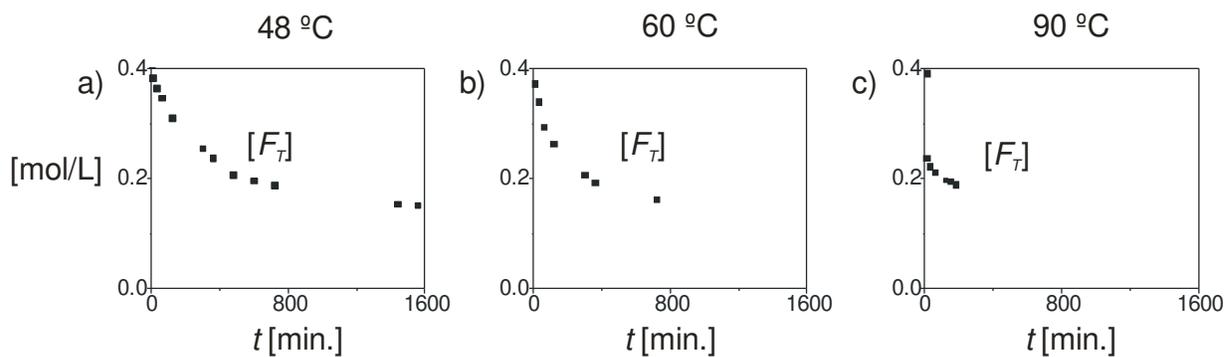


Fig. 2.5. Exps. 6-8: Evoluciones temporales de F_T a partir de una solución de F 37% con concentración de metanol 5.8%.

Tabla 2.5. Exps. 1-8: Evoluciones de $[F_T]+[-CH_2OH]$ en mol/L. Los valores entre paréntesis corresponden al tiempo en min.

| Exp. 1 | Exp. 2 | Exp. 3 | Exp. 4 | Exp. 5 | Exp. 6 | Exp. 7 | Exp. 8 |
|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0.410 (120) | 0,390 (60) | 0.395 (60) | 0.400 (30) | 0.370 (60) | 0.4031 (60) | 0,4031 (60) | 0.3898 (60) |
| 0.400 (600) | 0.410 (570) | 0.355 (300) | 0.415 (120) | 0.365 (120) | 0.387 (480) | 0.4031 (300) | 0.3548 (120) |
| 0.390 (1320) | 0.400 (1530) | 0.395 (540) | 0.410 (300) | — | 0.3978 (720) | 0.4085 (600) | — |

La concentración del formol total inicial $[F_T]^\circ$ es la suma del formol total $[F_T]$ sin reaccionar, más los grupos metiloles formados $[-CH_2OH]$, más las uniones metileno y éter $[-CH_2-]+2[-CH_2OCH_2-]$, según:

$$[F_T]^\circ = [F_T] + [-CH_2OH] + [-CH_2-] + 2[-CH_2OCH_2-] \quad (2.11)$$

Nótese que en el balance de masa de la Ec. (2.11) se consideró despreciable la concentración de hemiformales derivados de la U y la concentración de urones.

Se puede observar para el Exp. 8 de la Tabla 2.5 una caída del valor $[F_T]+[-CH_2OH]=[F_T]^\circ-[-CH_2-]-2[-CH_2OCH_2-]$ verificando la formación de productos de condensación.

En la Fig. 2.6 se presentan los cromatogramas temporales de los blancos. La falta de cambios en los cromatogramas (presencia de un único pico) sugiere ausencia de formación de agregados de la U en las condiciones estudiadas.

En las Figs. 2.7 y 2.8 se muestran los cromatogramas correspondientes a los Exps. 1-5 y Exps. 6-8, respectivamente.

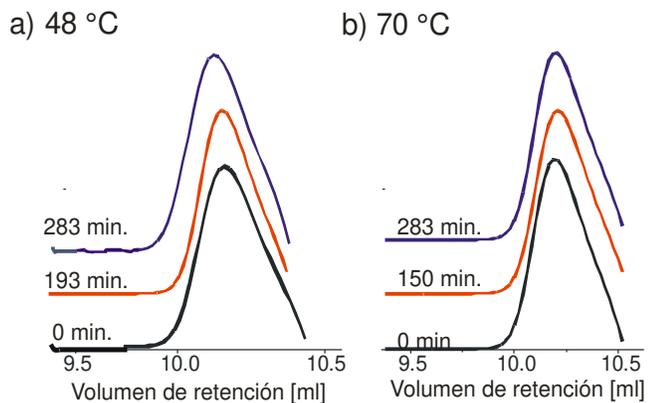


Fig. 2.6. Blancos: Evolución de los cromatogramas obtenidos por CLE.

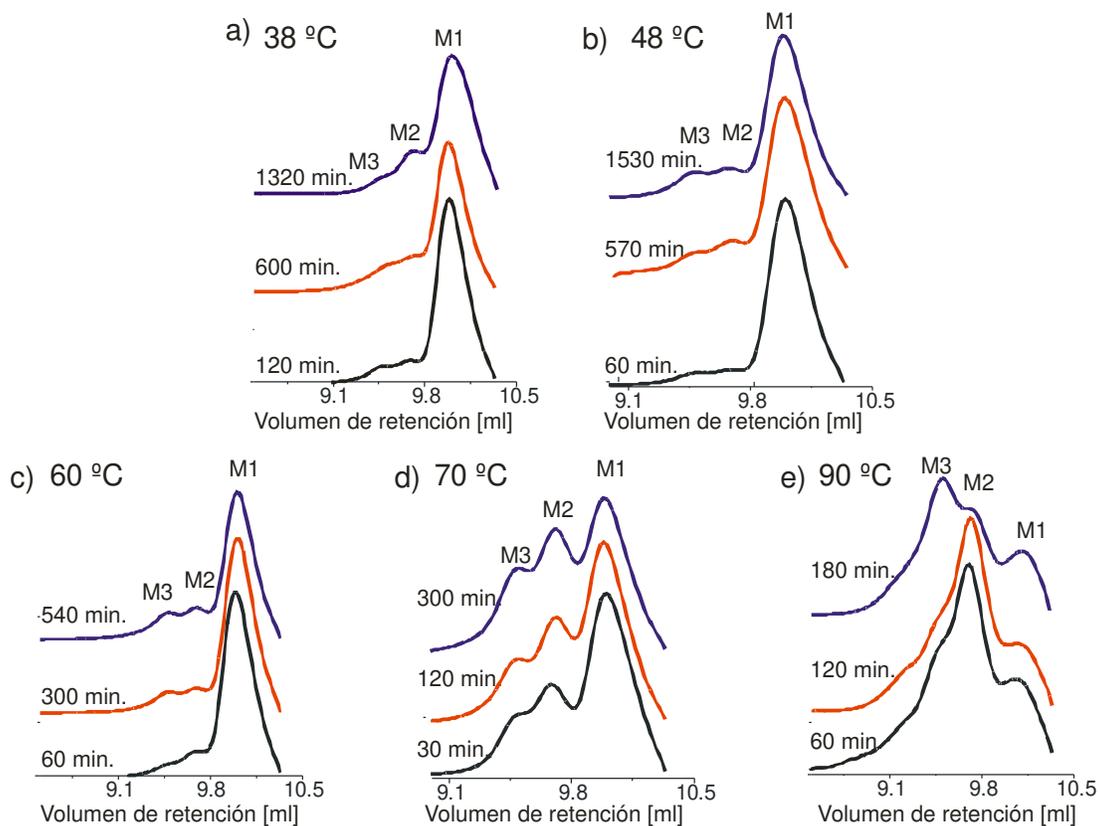


Fig. 2.7. Exps. 1-5: Evolución de los cromatogramas obtenidos por CLE.

En todos los cromatogramas se observa la presencia de más de un pico lo que sugiere la presencia de condensación. El primer pico de la derecha corresponde a las moléculas de monómero (M1), el segundo a las moléculas de dímeros (M2) y el tercer pico a las moléculas de trímeros y oligómeros superiores (M3). A medida que avanza la reacción y aumenta la temperatura se observa un incremento en M2 y M3 y una disminución en M1 como resultado de la formación de mayores productos de condensación a expensas del consumo de monómeros. En presencia de metanol este efecto se intensifica. Estos resultados junto con las mediciones de F_T de las Fig. 2.4 y 2.5 sugieren que el metanol tiene un efecto desactivante durante la hidroximetilación que se revierte durante la condensación.

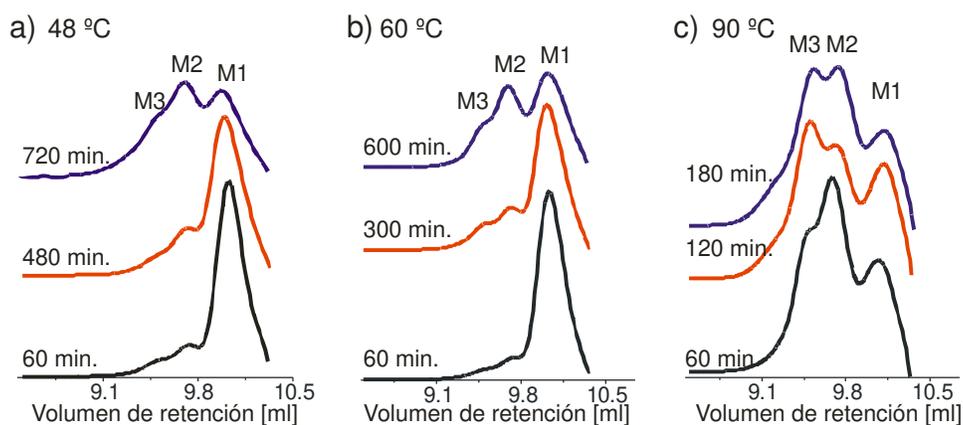


Fig. 2.8. Exps. 6-8: Evolución de los cromatogramas obtenidos por CLE.

Para la estimación de las fracciones másicas de los monómeros, dímeros, trímeros y oligómeros superiores, y los pesos moleculares medios (\overline{M}_n) [Tabla 2.6] se combinaron las mediciones volumétricas y las cromatográficas.

Tabla 2.6. Fracciones másicas w_i y peso molecular \overline{M}_n experimentales.

| | Tiempo [min.] | w_1 | w_2 | w_3 | \overline{M}_n |
|-----------------|------------------|--------|--------|--------|------------------|
| Exp. 1 38 °C | 120 | 0.8106 | 0.1122 | 0.0551 | 73.74 |
| | 600 | 0.6835 | 0.1804 | 0.1090 | 104.44 |
| | 1320 | 0.7300 | 0.1864 | 0.0610 | 111.72 |
| Exp. 2 48 °C | 60 | 0.8720 | 0.0960 | 0.0500 | 74.05 |
| | 570 | 0.8235 | 0.1430 | 0.0557 | 101.26 |
| | 1530 | 0.7729 | 0.1585 | 0.0955 | 116.10 |
| Exp. 3 60 °C | 60 | 0.8710 | 0.1410 | 0.0340 | 84.04 |
| | 300 | 0.8250 | 0.1420 | 0.0700 | 96.34 |
| | 540 | 0.7523 | 0.1870 | 0.1030 | 117.15 |
| Exp. 4 70 °C | 30 | 0.6350 | 0.2370 | 0.1270 | 112.88 |
| | 120 | 0.6080 | 0.2550 | 0.1370 | 125.20 |
| | 300 | 0.5340 | 0.2985 | 0.1682 | 138.13 |
| Exp. 5 90 °C | 60 | 0.2250 | 0.5580 | 0.2180 | 163.33 |
| | 120 | 0.2330 | 0.5360 | 0.2310 | 162.82 |
| | 180 | 0.2414 | 0.4260 | 0.3340 | — ^a |
| Exp. 6 48 °C | 60 | 0.8350 | 0.1010 | 0.0630 | 75.62 |
| | 480 | 0.7700 | 0.1520 | 0.0700 | 98.02 |
| | 720 | 0.4260 | 0.3050 | 0.2600 | 159.38 |
| Exp. 7 60 °C | 60 | 0.9000 | 0.0700 | 0.0410 | 111.98 |
| | 300 | 0.7500 | 0.1300 | 0.1200 | 107.23 |
| | 600 | 0.5400 | 0.3400 | 0.1300 | 146.85 |
| Exp. 8 90 °C | 60 | 0.2950 | 0.3900 | 0.3120 | 166.54 |
| | 120 | 0.2970 | 0.2800 | 0.4300 | 166.98 |
| | 180 | 0.2400 | 0.3500 | 0.4000 | — ^a |

^a no se realizaron mediciones

Se asumieron las siguientes hipótesis: 1) la concentración de moléculas con más de 3 unidades repetitivas es despreciable, 2) los Hs de los uniones (metileno y éter) no son reactivos, 3) las relaciones medias de uniones metileno y éter son iguales en dímeros y trímeros: 4) el número medio de metiloles por molécula es proporcional al número de Hs (hidrógenos) reactivos por molécula (4 en los M1, M2 y M3).

La hipótesis 3) puede escribirse: $\frac{\overline{f}_{MB2}}{f_{EB2}} = \frac{\overline{f}_{MB3}}{f_{EB3}}$ donde

\bar{f}_{EB2} , \bar{f}_{MB2} , \bar{f}_{EB3} y \bar{f}_{MB3} son el número medio de uniones metileno y éter en M2 y M3, respectivamente.

La hipótesis 4 implica:

$$\bar{f}_{meti} [R_i] = [-CH_2OH] \frac{1}{([R_1] + [R_2] + [R_3])} \quad (2.12)$$

donde \bar{f}_{meti} y $[R_i]$ ($i=1, 2$ y 3) son las funcionalidades de metiloles (número medio de metiloles por molécula) y las concentraciones molares de M1, M2, y M3, respectivamente.

Estas concentraciones se obtienen a partir de:

$$[R_i] = \frac{LW_i}{\bar{M}_{ni}V_L} \quad (2.13)$$

donde $L \cong 12$ g es la masa total de reacción y $V_L \cong 0.499$ L es el correspondiente volumen de reacción.

Llamando \bar{M}_{ni} y \bar{f}_{Hi} ($i=1, 2, 3$) a los pesos moleculares medios y a las funcionalidades de hidrógenos en M1, M2, y M3; se puede escribir:

$$\bar{M}_{n1} = 56 + 31\bar{f}_{met1} + \bar{f}_{H1} \quad (2.14)$$

$$\bar{M}_{n2} = 112 + 31\bar{f}_{met2} + \bar{f}_{H2} + 16(1 - \bar{f}_{EB2}) + 46\bar{f}_{EB2} \quad (2.15)$$

$$\bar{M}_{n3} = 168 + 31\bar{f}_{met3} + \bar{f}_{H3} + 32(1 - \bar{f}_{EB2}) + 92\bar{f}_{EB2} \quad (2.16)$$

$$\bar{f}_{met2} = 2\bar{f}_{met1} - (1 + \bar{f}_{EB2}) \quad (2.17)$$

$$\bar{f}_{met3} = 3\bar{f}_{met1} - 2(1 + \bar{f}_{EB2}) \quad (2.18)$$

$$\bar{f}_{H1} = \bar{f}_{H2} = \bar{f}_{H3} = 4 - \bar{f}_{meti}; (i=1, 2, 3) \quad (2.19)$$

donde 31, 16, 46 y 56 son los pesos moleculares en g/mol de $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{HCH}_2\text{H}-$, $-\text{HCH}_2\text{OCH}_2\text{H}-$, y $-\text{NCON}-$, respectivamente. Reemplazando las Ecs. (2.17)-(2.19) en las Ecs. (2.14)-(2.16) se obtiene:

$$\bar{M}_{n1} = 60 + 30\bar{f}_{\text{met1}} \quad (2.20)$$

$$\bar{M}_{n2} = 102 + 60\bar{f}_{\text{met1}} \quad (2.21)$$

$$\bar{M}_{n3} = 144 + 90\bar{f}_{\text{met1}} \quad (2.22)$$

A partir de las mediciones de $[-\text{CH}_2\text{OH}]$ (Tabla 2.5 y Figs 2.4 y 2.5), w_i (Figs 2.7 y 2.8) y las Ecs (2.12), (2.13), y (2.17)–(2.22) se pueden estimar \bar{M}_{ni} , $\bar{f}_{\text{met}i}$, \bar{f}_{Hi} , $[R_i]$ ($i=1, 2, 3$) y \bar{f}_{EB2} . Finalmente, el peso molecular medio resulta:

$$\bar{M}_n = w_1\bar{M}_{n1} + w_2\bar{M}_{n2} + w_3\bar{M}_{n3} \quad (2.23)$$

En la Tabla 2.6 se observa que a medida que transcurre la reacción y aumenta la temperatura (Exps. 1-8), aumenta el peso molecular medio (\bar{M}_n).

En relación a las mediciones espectroscópicas, en la Fig. 2.9 se muestran los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN para el Exp. 3 a 60 y 360 min.

En la Fig. 2.10, Fig. 2.11 y Fig. 2.12 se muestran los espectros 2D de correlaciones nucleares ^1H - ^{13}C gHSQC para el Exp. 3 a 360 min. Para el resto de los Exps. 1, 2, 4 y 5 se obtuvieron resultados similares.

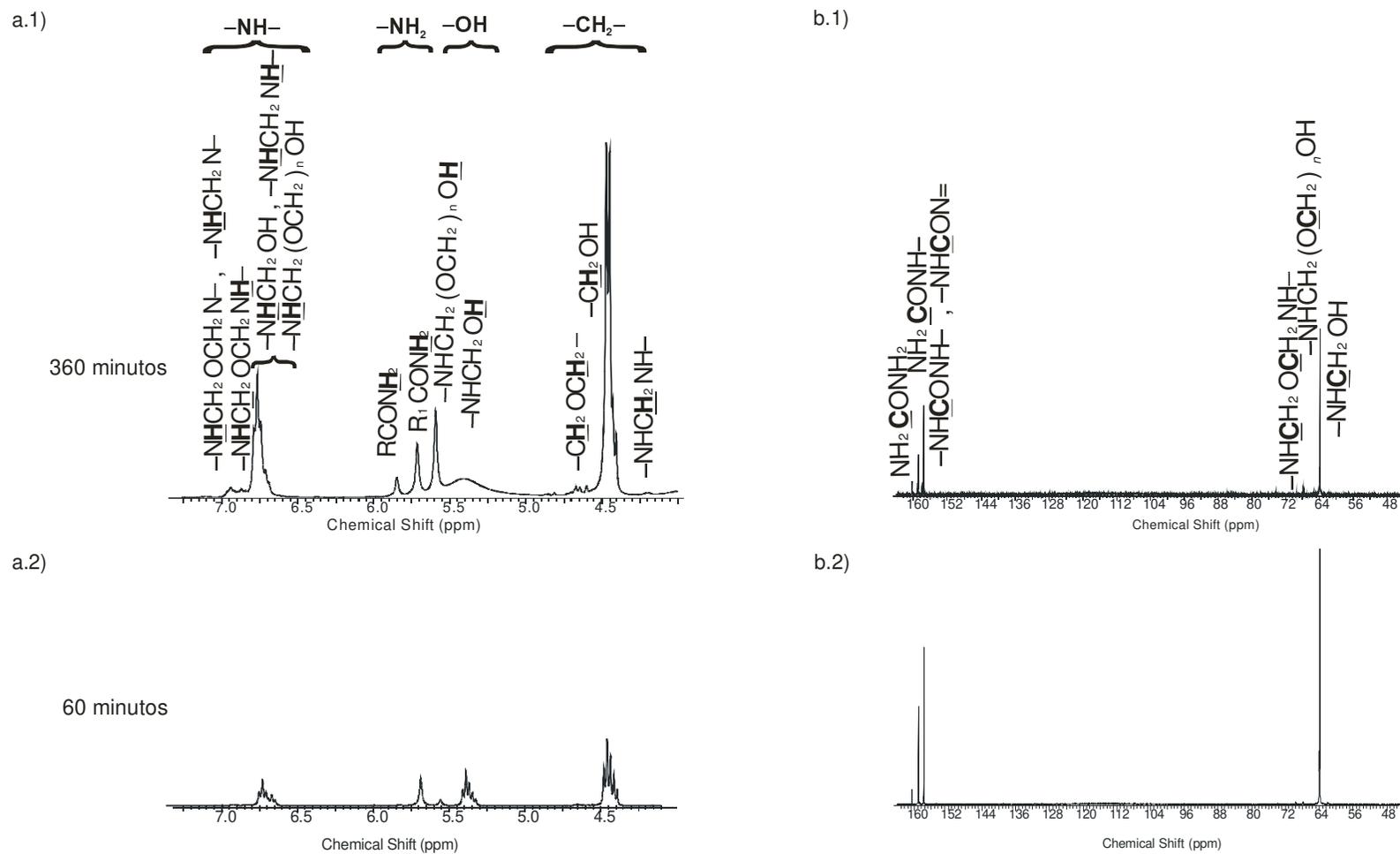


Fig. 2.9. Exp. 3 a 60 °C: a.1) y a.2) ^{13}C RMN; y b.1) y b.2) ^1H RMN . R: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; R₁: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_2\text{OH}$, $-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$.

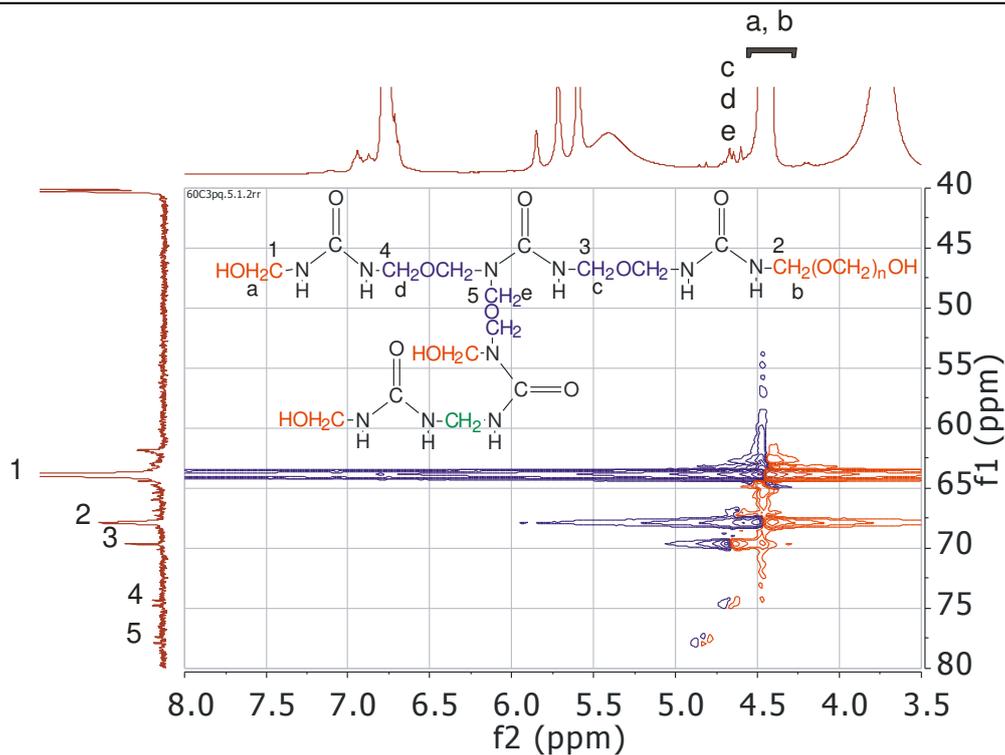


Fig. 2.10. Exp. 3 a 60 °C y 360 min.: Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC.

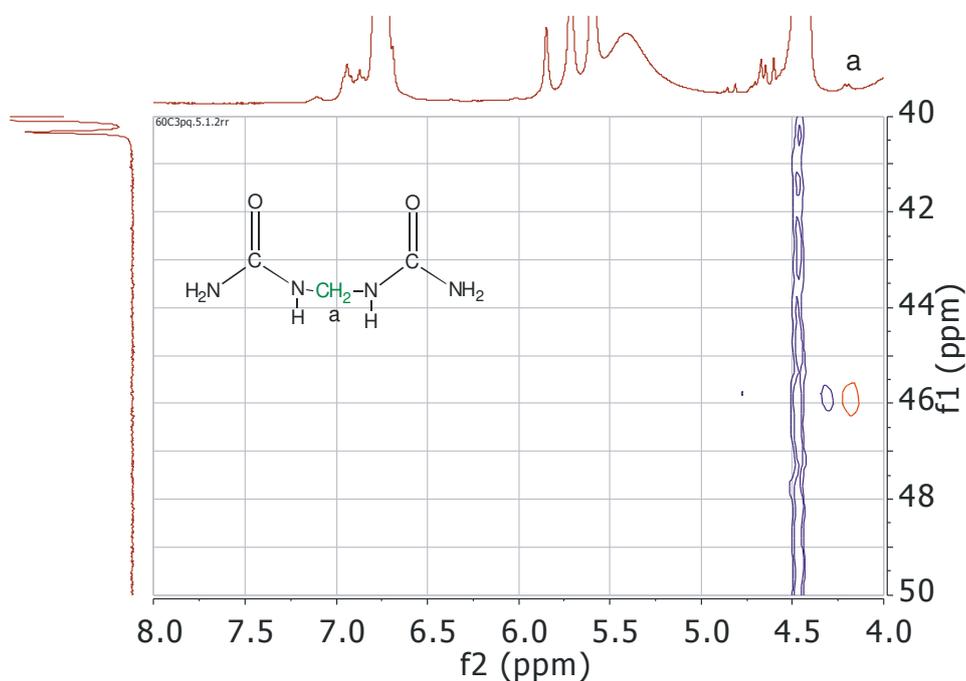


Fig. 2.11. Exp. 3 a 60 °C a 360 min.: Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC. Unión metileno sin sustituir.

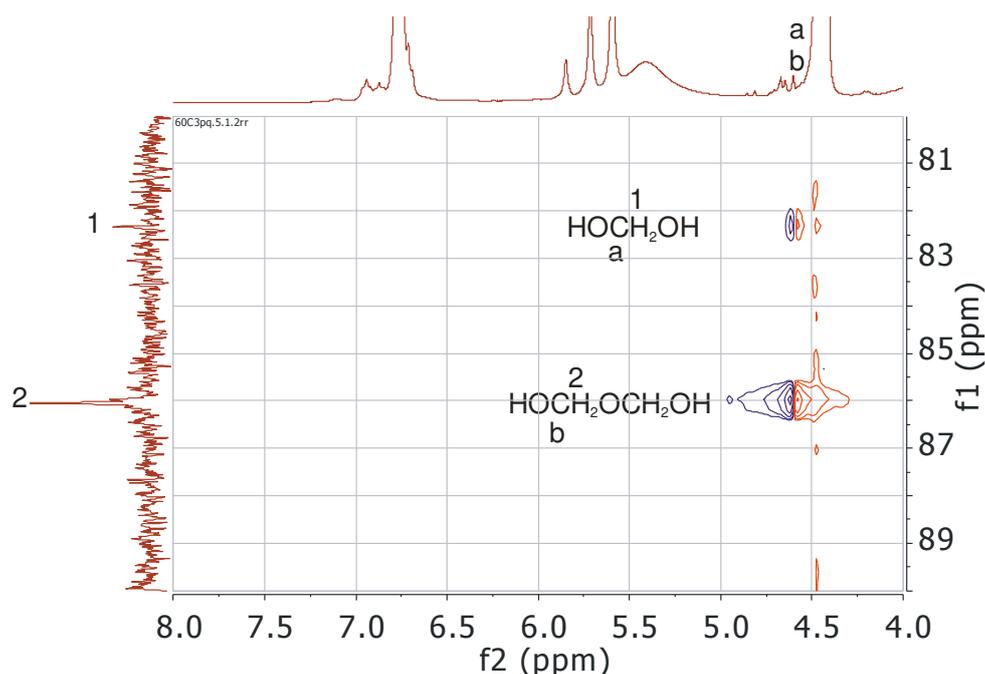


Fig. 2.12. Exp. 3 a 60 °C a 360 min.: Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC. Metilenglicol y poli(oximetilenglicol).

Las asignaciones de los picos de ^1H RMN y ^{13}C RMN se muestran en las Tablas 2.7. y 2.8, respectivamente.

La baja intensidad de las señales correspondientes a uniones metileno (46-59 ppm) y éter (69-77 ppm) dificulta su identificación en los espectros de carbono [Fig. 2.9 b.1) – b.2)]. Sin embargo, la presencia de uniones éter sin sustituir, monosustituido y disustituido se evidencia en los espectros ^1H - ^{13}C gHSQC (Fig. 2.10) a partir de las señales a 69/4.7 ppm, 74/4.7 ppm y 77/4.8 ppm; respectivamente. De modo similar, en la Fig. 2.11 se observa la señal correspondiente a uniones metileno sin sustituir en 46/4.3 ppm. Sin embargo, la identificación de las señales correspondientes a uniones metileno monosustituido y disustituido se ve dificultada por la excesiva presencia de ruido experimental. La presencia de uniones éter monosustituido, y disustituido (obtenidos por reacción entre un grupo $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ y un grupo

—N(CH₂OH)₂, y dos grupos —N(CH₂OH)₂; respectivamente) sugiere un rápido consumo de grupos dihidroximetilamino dada la ausencia de su señal característica entre 71-72 ppm en los espectros de la Fig. 2.9 b.1) y b.2).

Por otra parte, en los espectros de carbono [Fig. 2.9 b.1) y b.2)] se observan las señales características a 64.20 ppm y a 68.10 ppm de grupos monohidroximetilamino (—NH $\underline{\text{C}}$ H₂OH) y hemiformales de grupo monohidroximetilamino [—NH $\underline{\text{C}}$ H₂(OCH₂)_nOH]. Además, la ausencia de señales entre 154.80-156.50 ppm presume ausencia de urones.

De modo similar, la ausencia de señales a 74/(4.4-4.55) ppm y a 77/(4.4-4.55) ppm (Fig. 2.10) sugiere ausencia de hemiformales de grupo dihidroximetilamino.

Del minucioso análisis de los espectros de protones [Fig. 2.9 a.1) y a.2)] y con ayuda de los espectros 2 D de la Fig. 2.10 y Fig. 2.11 se logró una mayor diferenciación de las señales asociadas a H metilénicos hasta el momento reportadas por la literatura (Minopoulou *et al.* 2003). Se pudieron diferenciar las señales características correspondientes a — $\underline{\text{C}}$ H₂O $\underline{\text{C}}$ H₂— [4.55-4.9 ppm], —NHCH₂(O $\underline{\text{C}}$ H₂)_nOH y —NH $\underline{\text{C}}$ H₂OH [4.4-4.55 ppm] y —HN $\underline{\text{C}}$ H₂NH— [4.1-4.4 ppm].

Por otra parte, la relación de intensidades de las señales a 5.4-5.6 ppm y a 5.25-5.4 ppm aumenta con el tiempo de reacción sugiriendo que la señal a 5.4-5.6 ppm corresponde a —NHCH₂(OCH₂)_nO $\underline{\text{H}}$ y la correspondiente a 5.25-5.4 ppm a —NHCH₂O $\underline{\text{H}}$.

Tabla 2.7. ^1H RMN: Asignación de estructuras en DMSO- d_6 .

| Estructura | δ (ppm) | Observaciones |
|---|----------------|---|
| $-\text{NHCH}_2\text{N}-$ $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{N}-$ | 7.0-7.4 | |
| $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2\text{NH}-$ | 6.8-7.0 | |
| $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ $-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ $-\text{NHCH}_2\text{NH}-$ | 6.5 – 6.8 | |
| $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CONH}_2$ | 5.7 – 6.5 | Sin correlación en gHSQC |
| NH_2CONH_2 $\text{OHCH}_2\text{NHCONH}_2$ $\text{HO}(\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{NHCONH}_2$ | 5.6 – 5.7 | |
| $-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ | 5.4 – 5.6 | |
| $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ | 5.25 – 5.4 | |
| $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ OHCH_2OH $\text{OHCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ | 4.55 – 4.9 | Correlación con carbonos a 63.84 – 64.55, 67.94 – 68.55, 54, 59, 69, 74, 77, 82.3 y 86 ppm en gHSQC |
| $-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ $-\text{NHCH}_2\text{N}-$ | 4.4 – 4.55 | |
| $-\text{HNCH}_2\text{NH}-$ | 4.1 – 4.4 | |

En la Figura 2.12 se muestran las señales correspondientes al metilenglicol (82.3 ppm) y poli(oximetilenglicol) (86 ppm) para el Exp. 3 a 360 min. La señal a 86 ppm sugiere solapamiento con la señal correspondiente a hemiformales de grupo monohidroximetilamino [$-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$]. Por otra parte, la ausencia de señal a 82.3 ppm en los Exps. 1 y 2 sugiere menor velocidad de depolimerización del poli(oxometilenglicol) en comparación al resto de los experimentos.

Tabla 2.8. ^{13}C RMN: Asignación de estructuras en DMSO- d_6 .

| Estructura: | δ (ppm) |
|---|-----------------|
| $\text{NH}_2\text{C}\underline{\text{O}}\text{NH}_2$ | 160.63 – 161.06 |
| $\text{NH}_2\text{C}\underline{\text{O}}\text{NH}-$ | 159.11 – 159.55 |
| $-\text{NH}\text{C}\underline{\text{O}}\text{NH}-$ $-\text{NH}\text{C}\underline{\text{O}}\text{N}=\text{O}$ | 157.82 – 158.50 |
| $-\text{NH}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OH}$ | 63.84 – 64.55 |
| $-\text{NH}\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ | 67.94 – 68.55 |
| $-\text{NH}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{NH}-$ | 46 |
| $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{NH}-$ | 54 |
| $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{N}(\text{CH}_2)-$ | 59 |
| $-\text{NH}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{NH}-$ | 69 |
| $-\text{NH}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{N}(\text{CH}_2)-$ | 74 |
| $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{N}(\text{CH}_2)-$ | 77 |
| $\text{HO}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OH}$ | 82.3 |
| $\text{HO}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OH}$ $-\text{NH}\text{C}\underline{\text{H}}_2(\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_2)_n\text{OH}$ | 86 |

A partir del área bajo los picos a , b , c y d correspondientes $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ y $-\text{NH}-$ (Fig. 2.13) se calcularon las relaciones molares de grupos amino secundario/amino primario ($r_1 = 2d/c$) y de grupos amino secundario/metileno ($r_2 = 2d/a$) para los Exps. 1 – 5 y se muestran en la Tabla 2.9.

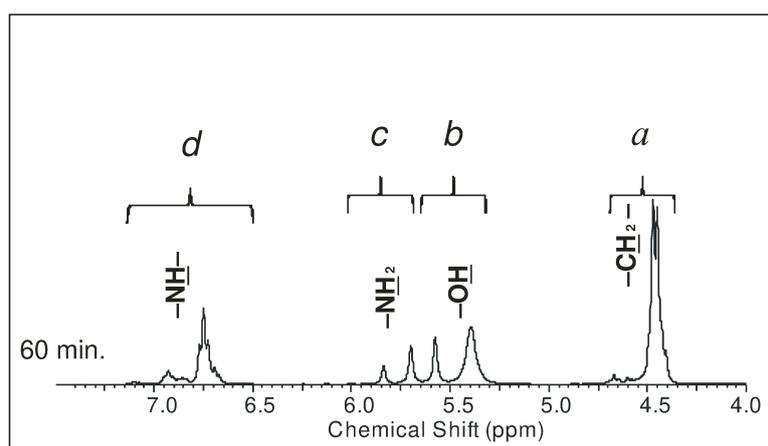

Fig. 2.13. Exp. 4 a 70 °C: ^1H RMN.

Tabla 2.9. Relaciones r_1 y r_2 experimentales de los Exps 1-5 a 38 °C, 48 °C, 60 °C, 70 °C y 90 °C.

| | Tiempo [min.] | $r_1 = \frac{[-\text{NH}-]}{[-\text{NH}_2]}$ | $r_2 = \frac{[-\text{NH}-]}{[-\text{CH}_2-]}$ |
|--------|---------------|--|---|
| Exp. 1 | 300 | 2.22 | 0.96 |
| | 1320 | 3.72 | 0.98 |
| Exp. 2 | 60 | 3.88 | 0.96 |
| | 300 | 4.4 | 0.98 |
| Exp. 3 | 60 | 3.34 | 0.99 |
| | 300 | 4.24 | 0.94 |
| | 360 | 4.52 | 0.71 |
| | 540 | 4.2 | 0.91 |
| Exp. 4 | 30 | 5.16 | 0.91 |
| | 300 | 3.9 | 0.81 |
| Exp. 5 | 60 | 4.44 | 0.86 |
| | 180 | 2.64 | 0.76 |

Además, a partir de las áreas bajo los picos, se calcularon los porcentajes de grupos amino sin sustituir, amino monosustituído y uniones metileno (Minopoulou *et al.*, 2003).

El total de moles de F puede ser expresado como $a/2$. Si la concentración de F reaccionado $[F_R]$ es la diferencia entre la concentración del F inicial $[F]^\circ$ y el formol total $[F_T]$, la relación molar es $R = \frac{[F_R]}{[U]}$.

Además, se calcularon los átomos totales de nitrógeno ($=N- = a/R$), los grupos amino sin sustituir ($-NH_2 = c/2$), los grupos amino monosustituido ($-NH- = d$) y la relación molar de grupos hidroximetilo/grupos metileno ($r_3 = 2b/a$).

Por lo tanto, los porcentajes de abundancia de los grupos ($-NH_2$), ($-NH-$) y ($=N-$) resultan:

$$\% -NH_2 = 100 \times \frac{R}{a} \times \frac{c}{2} \quad (2.24)$$

$$\% -NH- = 100 \times \frac{R}{a} \times d \quad (2.25)$$

$$\% =N- = 100 - (\% -NH_2) - (\% -NH-) \quad (2.26)$$

De la cuantificación de los espectros de 1H RMN (Tabla 2.10) se observa que al comienzo de las reacciones los porcentajes de abundancia de los grupos ($-NH-$) aumentan como resultado de la hidroximetilación con formación de $-NHCH_2OH$ y luego disminuyen debido a su consumo durante la condensación.

El incremento de los grupos ($=N-$) al final de la reacción a 48 y 60 °C sugieren consumo de $-N(CH_2OH)_2$ con formación de uniones éter monosustituido y disustituido.

A medida que aumenta la temperatura para el mismo tiempo de reacción (300 min.) los grupos (—NH—) aumentan y disminuye la relación r_3 como resultado de una mayor condensación.

Tabla 2.10. Porcentaje de grupos característicos en ^1H RMN de los Exps. 1-5.

| Temperatura y tiempo muestreo | % —NH ₂ | % —NH— | % —N= | $r_3 = \frac{[-\text{CH}_2\text{OH}-]}{[-\text{CH}_2-]}$ |
|-------------------------------|--------------------|--------|-------|--|
| 38 °C, 120 min. | 5.17 | 10.43 | 84.4 | 1.21 |
| 38 °C, 300 min. | 9.78 | 21.52 | 68.7 | 1.21 |
| 48 °C, 60 min. | 4.18 | 16.21 | 79.61 | 1.20 |
| 48 °C, 300 min. | 9.21 | 39.79 | 51 | 1.07 |
| 48 °C, 1530 min. | 10.28 | 32.69 | 57 | 0.18 |
| 60 °C, 60 min. | 8.58 | 28.84 | 62.58 | 1.08 |
| 60 °C, 300 min. | 11.43 | 48.23 | 40.34 | 1.09 |
| 60 °C, 360 min. | 9.69 | 41.48 | 48.83 | 0.68 |
| 70 °C, 30 min. | 7.73 | 39.28 | 53 | 1.04 |
| 70 °C, 300 min. | 10.25 | 40.16 | 49.60 | 0.69 |
| 90 °C, 60 min. | 9.03 | 40.46 | 50.51 | 0.75 |
| 90 °C, 180 min. | 14.12 | 37.85 | 48 | 0.55 |

2.6. Conclusiones

Se estudió experimentalmente la hidroximetilación-condensación de la U para sistemas diluidos homogéneos a pH = 9 y temperaturas de 38 °C, 48 °C, 60 °C, 70 °C y 90 °C para concentraciones de metanol inicial $[\text{CH}_3\text{OH}]^0 = 0.06 \text{ M}$ y $[\text{CH}_3\text{OH}]^0 = 0 \text{ M}$. Para la caracterización se emplearon técnicas volumétricas, espectroscópicas y cromatográficas.

El detallado análisis de los espectros de (^1H y ^{13}C) RMN y de los espectros 2D de correlaciones nucleares ^1H - ^{13}C gHSQC permitió una mayor diferenciación de señales dentro de los grupos de señales característicos reportados en la literatura.

Al inicio de las reacciones más de un 70% de la mezcla corresponde a hidroximetilureas y a hemiformales de grupo monohidroximetilamino. Con el avance de la reacción se generan uniones metileno y éter sin sustituir. Además se generan uniones éter monosustituido y disustituido por rápida reacción de grupos dihidroximetilamino. No se evidenciaron compuestos tales como grupos dihidroximetilamino, hemiformales de grupo dihidroximetilamino ni urones. La identificación de uniones metileno monosustituido y disustituido se vio dificultada por el ruido experimental en los espectros.

Al final de la reacción a 38 °C y 90 °C se tienen resinas con un 73%, 18.64% y 6.10%; y un 24.14%, 42.60% y 33.40% de monómeros, dímeros y oligómeros, respectivamente; y pesos moleculares medios de 111.72 g/mol y 162.82 g/mol.

La velocidad de consumo de F durante la hidroximetilación-condensación aumenta con la temperatura. El metanol tiene un efecto desactivante durante la hidroximetilación y activante durante la condensación.

3. MODELADO MATEMÁTICO DE LA SÍNTESIS DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO

3.1. Introducción

Como se mencionó en el Capítulo 1, el mecanismo de reacción de la hidroximetilación-condensación de la urea (U) es complejo e involucra además de las reacciones de hidroximetilación y condensación, las reacciones laterales de los monómeros y las reacciones de ionización de las especies intervinientes. Es por ello que la mayoría de los autores estudiaron sistemas más sencillos a pH constante a fin de dilucidar la cinética de reacción (De Jong y De Jonge, 1952 a; De Jong y De Jonge, 1953; Meyer, 1979; Nair *et al.*, 1983; Jada, 1990; Li *et al.*, 2015). Sin embargo, la información sobre la cinética de la hidroximetilación-condensación de la U en condiciones alcalinas es escasa.

Algunos autores consideran a la U como la especie que reacciona con el F (Jada, 1990; Meyer, 1979) mientras que otros a su anión U^- (De Jong y De Jonge, 1952 a; Nair *et al.*, 1983; Li *et al.*, 2015). Sin embargo, todos los autores estiman las constantes cinéticas a partir de la concentración inicial de U.

En la Tabla 3.1 se muestran las concentraciones iniciales, condiciones de reacción y constantes cinéticas reportadas en la literatura asociadas a la hidroximetilación de la U en condiciones alcalinas.

Tabla 3.1. Concentraciones iniciales, condiciones operativas, y constantes cinéticas reportadas en la literatura en condiciones alcalinas para $[F]^{\circ}/[U]^{\circ} = 1$ y $[H_2O] \cong 52 \text{ mol/L}$.

| Ref. | Exp | $[F_T]^{\circ}$ (M) | $[U]^{\circ}$ (M) | $[MMU]^{\circ}$ (M) | $[DMU]^{\circ}$ (M) | pH | T [°C] | k_1^{a*} [L/mol s ⁻¹] | $k_1^{a'*}$ [L/s ⁻¹] | k_2^{a*} [L/mol s ⁻¹] | $k_2^{a'*}$ [L/s ⁻¹] |
|--------------------------------------|-----|------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------|-----------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| De Jong y De Jonge (1952 a) | 1 | 0.05 | 0.05 | | | 11 | 35 | 1.60×10^{-3} | 5.50×10^{-5} | | |
| Nair <i>et al.</i> (1983) | 1 | 0.25 | 0.25 | | | 9.4 | 30 | 2.38×10^{-4} | | | |
| | 2 | 0.25 | 0.25 | | | 9.4 | 40 | 6.22×10^{-4} | | | |
| | 3 | 0.25 | 0.25 | | | 9.4 | 50 | 1.53×10^{-3} | | | |
| | 4 | 0.25 | 0.25 | | | 9.8 | 40 | 8.47×10^{-4} | | | |
| | 5 | 0.25 | | 0.25 | | 10 | 30 | | | 3.43×10^{-4} | |
| | 6 | 0.25 | 0.25 | | | 10.5 | 30 | 1.95×10^{-3} | | | |
| | 7 | | | | 0.25 | 10.5 | 30 | | | | 1.39×10^{-4} |
| | 8 | | | 0.25 | | 10.5 | 50 | | 1.36×10^{-4} | | |

De Jong y De Jonge (1952 a) estudiaron la cinética de formación de la monohidroximetilurea (MMU) [Ec. (3.1)] a pHs entre 2 y 11 y en un rango de temperaturas entre 25-59 °C a partir de una solución de F al 39% p/p en ausencia de metanol.



donde k_1^* y $k_1^{*'}$ son respectivamente las constantes de hidroximetilación de la U y de demetilación de la MMU a pH constante.

Los experimentos de De Jong y De Jonge (1952 a) en medio neutro y alcalino se llevaron a cabo a bajas conversiones de U y formaldehído (F) a fin de desprejar la demetilación de la MMU [Ec. (3.1)] y la formación de 1,2 dihidroximetilurea (1,2 DMU) a partir de la MMU [Ec. (3.2)]:



donde k_2^* y k_2^{**} corresponden a las constantes de hidroximetilación de la MMU y de demetilolación de la 1,2 DMU a pH constante.

En soluciones ácidas la medición de las concentraciones de equilibrio no fue posible debido a la rápida formación de productos de condensación.

Nair *et al.* (1983) estimaron las 4 constantes cinéticas asociadas a la Ec. (3.1) y la Ec. (3.2) a pHs entre 3 y 9.4, y en un rango de temperaturas entre 10-60 °C a partir de una solución de F 38% p/p con un 2% de metanol. En la Tabla 3.1 se muestran 8 de los experimentos llevados a cabo que involucran la reacción entre F y U (Exps. 1, 2, 3, 4 y 6), F y MMU (Exp. 5), y las reacciones de demetilolación de la MMU (Exp. 8) y de la 1,2 DMU (Exp. 7). Cabe mencionar, que las constantes cinéticas de formación de MMU y 1,2 DMU [Ecs. (3.1) y (3.2)] reportadas por los autores (k_1^{a*} y k_2^{a*} , respectivamente) fueron obtenidas a partir de mediciones volumétricas de F_T [Ec. (2.4) del Capítulo 2] en lugar de F.

Por otra parte, Price *et al.* (1980) llevaron a cabo un estudio teórico-experimental sobre la reacción entre la U y F en sistemas abiertos y cerrados (sin pérdida de F). En el trabajo experimental, para los sistemas abiertos emplearon relaciones molares iniciales $F/U = 1.33$, temperaturas en el rango de 25-80 °C y pH = 8. En los sistemas cerrados emplearon relaciones molares iniciales $F/U = 1.33$ y 1.22, temperaturas en el rango de 25-160 °C y pH en el rango de 4-9. Para el seguimiento de las reacciones midieron F_T [Ec. (2.4) del Capítulo 2] a partir de la técnica volumétrica del sulfito. La $[F_T]$ resultó

levemente superior para los sistemas cerrados en comparación a los sistemas abiertos. El mecanismo de reacción se basó en las reacciones de hidroximetilación de la U con formación de MMU y 1,2 DMU [Ecs (3.1), (3.2)] y trihidroximetilurea (TMU) [Ec. (3.3)].



donde k_4^* y k_4^{**} corresponden a las constantes de hidroximetilación de la 1,2 DMU y de demetilolación de la TMU a pH constante. La formación de TMU resultó despreciable por debajo de los 80 °C para relaciones molares iniciales F/U = 1.33.

El modelo matemático desarrollado por Price *et al.* (1980), consistió en los balances de masa para cada una de las especies. Las constantes asociadas a la Ec. (3.3) fueron estimadas a partir de la k_1^* . Para el ajuste del modelo se emplearon las mediciones de los sistemas cerrados. Nótese, que el modelo no contempla las reacciones de condensación a pesar de las altas temperaturas estudiadas y asume dependencia con el pH despreciable. Para relaciones molares iniciales F/U = 2.2 y temperaturas entre 100 °C y 120 °C, las constantes cinéticas de hidroximetilación/demetilolación de la 1,2 DMU y TMU estimadas por Price *et al.* (1980), resultaron hasta 3 órdenes superiores a las correspondientes a De Jong y De Jonge (1952 a y b).

En relación a la cinética de condensación, numerosos autores reportaron constantes en condiciones ácidas (De Jong y De Jonge, 1953; Nair *et al.*, 1983) y neutras (Ruamcharoen P. y Ruamcharoen J., 2013) pero la información es muy escasa en condiciones alcalinas.

Ruamcharoen P. y Ruamcharoen J. (2013) estudiaron teórica y experimentalmente la reacción entre la U y el F. El trabajo teórico consistió en el desarrollo de un modelo matemático detallado basado en un mecanismo que involucra 3 reacciones irreversibles: formación de hidroximetilureas [Ec. (3.4)], formación de uniones metileno sin sustituir para $\text{pH} < 7$ [Ec. (3.5)], y formación de uniones éter sin sustituir para $\text{pH} > 7$ [Ec. (3.6)].



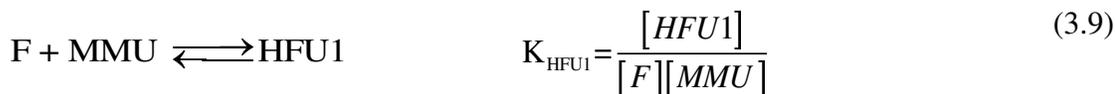
donde k_m es la constante de hidroximetilación de la U, k_{MB1} y k_{EB1} , son las constantes de formación de uniones metileno y éter, respectivamente. Además, los autores extendieron la cinética de las Ecs. (3.4)-(3.6) para considerar las distintas especies $P(i, j, k, l)$ caracterizadas por 4 subíndices: i , j , k , y l , siendo i (número de hidrógenos amino, —NH—), j (número de grupos hidroxilo, —OH), k (número de uniones éter) y l (número de uniones metileno). La suposición de irreversibilidad no está de acuerdo con los trabajos anteriores sobre el tema. El modelo asume $k_{\text{MB1}} = k_{\text{EB1}}$. El modelo se resolvió mediante integración numérica usando un algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden y se ajustó a partir de las mediciones de F para una reacción a 40°C y $\text{pH} = 7$. Las constantes cinéticas resultaron $k_m = 1.00 \times 10^{-3} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_{\text{MB1}} = k_{\text{EB1}} = 2.95 \times 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Kumar *et al.* (1990) y Kibrik *et al.* (2014) estudiaron la hidroximetilación y la condensación en un rango de $\text{pH} = 4-9$ y $6-8$, respectivamente.

Kumar *et al.* (1990) estudiaron teóricamente la reacción entre la U y el F y desarrollaron dos modelos matemáticos (1 y 2) basados en un mecanismo donde participan 4 posibles grupos reactivos, sin tener en cuenta las especies moleculares que los contienen. Los modelos involucraron 3 constantes cinéticas y se consideraron las siguientes hipótesis: *i*) reactividad independiente de los sustituyentes, y *ii*) sustitución de tres (de los cuatro) Hs disponibles de la U. En dicho trabajo la especie reactiva es el metilenglicol (en lugar del F). En el modelo 1 se consideraron las reacciones de hidroximetilación reversibles y las reacciones de condensación irreversibles. En el modelo 2 se supuso que únicamente las reacciones de condensación eran reversibles. Además, ninguno de los dos modelos tuvo en cuenta la formación de uniones éter, que se consideraron despreciables. Las constantes cinéticas globales del modelo 1 fueron ajustadas solamente a partir de mediciones del F libre de Price *et al.* (1980), por lo cual dichos valores podrían resultar imprecisos.

Kibrik *et al.* (2014) llevaron a cabo 14 experimentos con relaciones molares iniciales F/U = 1, 2 y 4, a partir de soluciones de F 30% p/p y 50% p/p con un 1% de metanol, pH = 6, 7, 7.5 y 8, y temperaturas entre 40 y 80 ° C. A lo largo de las reacciones midieron las fracciones molares de las especies mediante ¹H RMN. El mecanismo de reacción se basó en las reacciones de formación de MMU, 1,2 DMU, TMU, y 1,1 DMU [Ecs (3.1), (3.2), (3.3), (3.7), respectivamente], metiléndiurea (MDU) [Ec. (3.8)], y hemiformales de la MMU (HFU1) y de la 1,2 DMU (HFU2) [Ecs. (3.9) y (3.10)]. Para las condiciones estudiadas la TMU y la 1,1 DMU resultaron despreciables.





Además, el mecanismo empleado involucró las reacciones de hidratación/deshidratación del F [Ec. (1.3) del Capítulo 1] y la formación de poli(oximetilén glicol) con $n = 3$ [Ec. (1.4) del Capítulo 1]. El modelo no tiene en cuenta las reacciones entre el metanol y el F [Ecs. (1.5) y (1.6) del Capítulo 1]. Los autores consideraron: *i*) equilibrio instantáneo de la hidratación/deshidratación del F, *ii*) equilibrio instantáneo de la formación de hemiformales derivados de la U [Ecs. (3.9) y (3.10)], y *iii*)

$k_3^* = k_4^* = k_6^* = 0$. El ajuste de las constantes se realizó de forma simultánea a partir de las mediciones para cada experimento verificándose una dependencia con el pH casi despreciable para el rango estudiado. Luego se realizó un ajuste a partir de las mediciones correspondientes a todos los experimentos y se obtuvieron las siguientes expresiones de Arrhenius:

$$k_1 = 1.80 \times 10^5 e^{(-3413/T)}, \quad k_2 = 1.39 \times 10^7 e^{(-5156/T)} \quad \text{y}$$

$k_6 = 1.91 \times 10^{15} e^{(-13990/T)}$ y las constantes de equilibrio asociadas a las Ecs. (3.1), (3.2) y (3.9) para cada temperatura. Nótese que el modelo tiene en cuenta la formación de 2 (de 4) hidroximetilureas resultando despreciables las especies TMU y 1,1 DMU, y la formación de un sólo dímero, la 1,2 DMU. El modelo no tiene en cuenta las reacciones de

formación de dímeros y oligómeros con uniones éter, la formación de oligómeros con uniones metileno, ni las reacciones entre el F y el metanol.

En este Capítulo se desarrolla un novedoso modelo matemático global que predice la hidroximetilación-condensación de la U teniendo en cuenta una cinética compleja a pH constante y en presencia de metanol a fin de simular la primera etapa de la síntesis industrial de resinas de U-F. Considera el balance de materia de grupos amino, grupos monohidroximetilamino, grupos dihidroximetilamino, hemiformales de grupo monohidroximetilamino, uniones metileno, uniones éter y las reacciones del F con el metanol. Dicho modelo se ajusta a partir de las mediciones obtenidas en el Capítulo 2 y se estiman las expresiones de Arrhenius de las constantes cinéticas de hidroximetilación y las constantes de condensación con y sin metanol a pH = 9.

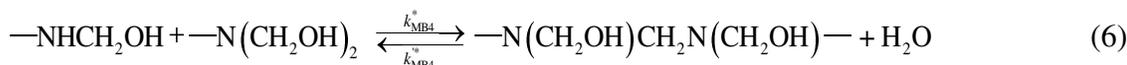
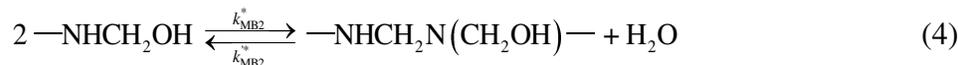
3.2. Modelado Matemático Global de la Hidroximetilación-Condensación de la U

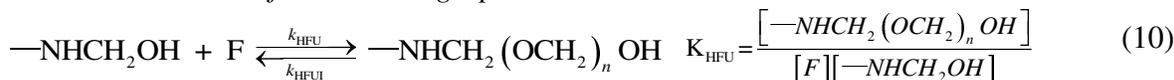
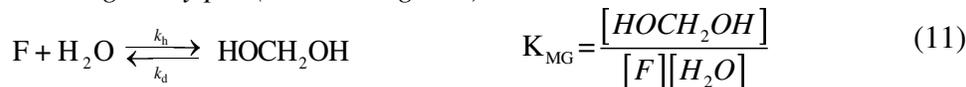
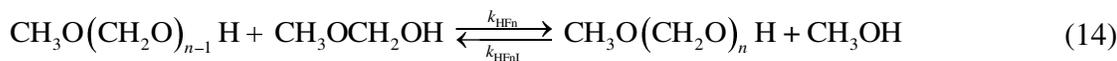
Se desarrolló un modelo para el proceso batch de la hidroximetilación-condensación de la U válido para sistemas diluidos homogéneos en presencia de metanol y para un rango de pH entre 3 y 10, basado en el mecanismo de la Tabla 3.2.

El esquema cinético tiene en cuenta las reacciones de hidroximetilación, formación de uniones metileno y uniones éter, hemiformales de grupos monohidroximetilamino, formación de metilén-glicol y poli(oximetilén-glicol), y hemiformales del F.

Tabla 3.2. Hidroximetilación-Condensación de la U: Mecanismo de reacción

Hidroximetilación:

Formación de uniones metileno:

Formación de uniones éter:

Formación de hemiformales de grupo monohidroximetilamino:

Formación de metilenglicol y poli(oximetilenglicol):

Formación de hemiformal de F y poli(oximetilenglicol) hemiformal :


El modelo no tiene en cuenta la reacción de Cannizzaro, las reacciones de ionización de las especies, la formación de urones y las reacciones de co-condensación de los hemiformales del F con los productos de hidroximetilación-condensación de la U .

Se consideraron las siguientes hipótesis: *i*) volumen de reacción constante; *ii*) la U posee 3 (de 4) H reactivos (Minopoulou *et al.*, 2003; Steinhof *et al.*, 2014); *iii*) equilibrio instantáneo de la formación de hemiformales de grupo monohidroximetilamino [Ec. (10) de la Tabla 3.2]; *iv*) equilibrio instantáneo de la hidratación/deshidratación del F [Ec. (11) de la Tabla 3.2] y *v*) equilibrio instantáneo de la formación del hemiformal del F [Ec. (13) de la Tabla 3.2].

El modelo matemático resultante se presenta en el Apéndice A.

El programa de computación fue escrito en Matlab R2011a. El sistema de Ecs. (A.3) a (A.17), (A.20), (A.21), (A.24), (A.26), (A.27), (A.29) y (A.31)-(A.40) del Apéndice A se resolvió mediante rutinas para sistemas no lineales (ode 15s).

3.3. Ajuste de Parámetros del Modelo

Los parámetros del modelo tomados de la literatura se muestran en la Tabla 3.3, y en la Tabla 3.4 los ajustados en esta Tesis.

Tabla 3.3. Parámetros del modelo asociados a las reacciones del F [Ecs. (11)-(14) de la Tabla 3.2] y U [Ec. (10) de la Tabla 3.2] a pH= 9.

| | 38 °C | 48 °C | 60 °C | 70 °C | 90 °C | Expresiones T (°K) |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|
| K_{MG} , L/mol | 3.90×10^2 | 3.02×10^2 | 2.26×10^2 | 1.80×10^2 | 1.20×10^2 | $e^{(-2.325+2579/T)}$ ^a |
| k_{MGn} , L/mols ⁻¹ | 1.26×10^{-2} | 2.96×10^{-2} | 7.74×10^{-2} | 1.64×10^{-1} | 6.46×10^{-1} | $1+247.3 \times 10^{-pH} + e^{(-0.838-3102/T)10^{pH}} e^{(23.12-8.551 \times 10^3/T)}$ ^b |
| k_{MGnI} , L/mols ⁻¹ | 2×10^{-3} | 5.09×10^{-3} | 1.42×10^{-2} | 3.14×10^{-2} | 1.36×10^{-1} | $\frac{k_{MGn}}{e^{(0.01449+560.9/T)}}$ ^b |
| $K_{HF} = k_{HF}/k_{HFI}$, L/mol | 1.20×10^4 | 8.42×10^3 | 5.68×10^3 | 4.18×10^3 | 2.38×10^3 | $e^{-1.902+3512/T}$ ^b |
| k_{HFI} , s ⁻¹ | 6.87×10^{-3} | 1.13×10^{-2} | 1.96×10^{-2} | 3.02×10^{-2} | 6.68×10^{-2} | $e^{10.9 - 4939/T}$ ^c |
| $K_{HFn} = k_{HFn}/k_{HFnI}$, L/mol | 1.40×10^{-1} | 1.47×10^{-1} | 1.56×10^{-1} | 1.63×10^{-1} | 1.77×10^{-1} | $e^{-0.35-503.2/T}$ ^b |
| k_{HFn} , L/mol s ⁻¹ | 1.71×10^{-5} | 4.75×10^{-5} | 1.49×10^{-4} | 3.64×10^{-4} | 1.87×10^{-3} | $(1+1413 \times 10^{-pH} + e^{((-5.574-2228/T)10^{pH})}) \times e^{(21.79-1.019 \times 10^4/T)}$ ^b |
| K_{HFU} , L/mol | 76.27 | 62.20 | 45.32 | 31.25 | 3.11 | $(25689-70.34T) \times 0.02$ ^d |

^a Siling y Akselrod (1968), ^b Hahnenstein *et al.* (1995), ^c Rudnev *et al.* (1977), ^d calculado a partir de las mediciones a pH = 7 para HFU1 (Kibrik *et al.*, 2014).

Tabla 3.4. Parámetros del modelo asociados a las reacciones de hidroximetilación-condensación a pH = 9. Los valores entre paréntesis corresponden al ajuste.

| | 38 °C | 48 °C | 60 °C | 70 °C | 90 °C | Expresiones T (°K) |
|---|--|--|--|--|---|--------------------------------------|
| <i>Constantes cinéticas de hidroximetilación:</i> | | | | | | |
| k_{m1}^* , L/mol s ⁻¹ | 1.70 (2.10) | 3.06 (3.59) | 5.97 (5.15) | 10.06 (7.77) | 26.21 — ^b | $3.54 \times 10^8 e^{(-5960/T)}$ |
| k_{m1}^{**} , s ⁻¹ | 3.20×10^{-7} (3.75×10^{-7}) | 2.08×10^{-6} (3.10×10^{-6}) | 1.69×10^{-5} (2.10×10^{-5}) | 8.69×10^{-5} (1.00×10^{-4}) | 1.74×10^{-3} — ^b | $3.90 \times 10^{19} e^{(-18680/T)}$ |
| k_{m2}^* , L/mol s ⁻¹ | 3.76×10^{-3} (5.20×10^{-3}) | 6.68×10^{-3} (6.20×10^{-3}) | 1.27×10^{-2} (8.80×10^{-3}) | 2.09×10^{-2} (3.10×10^{-2}) | 5.25×10^{-2} — ^b | $3.66 \times 10^5 e^{(-5720/T)}$ |
| k_{m2}^{**} , s ⁻¹ | 4.84×10^{-6} (5.90×10^{-6}) | 1.84×10^{-5} (2.13×10^{-5}) | 8.19×10^{-5} (1.00×10^{-4}) | 2.63×10^{-4} (3.00×10^{-4}) | 2.22×10^{-3} — ^b | $1.87 \times 10^{13} e^{(-13310/T)}$ |
| <i>Constantes cinéticas de condensación para [CH₃OH]^o = 0 mol/L:</i> | | | | | | |
| $k_{EBj}^* = k_{MBi}^*$, L/mol s ⁻¹ | 2.48×10^{-5} (3.37×10^{-5}) | 4.67×10^{-5} (3.84×10^{-5}) | 9.50×10^{-5} (1.00×10^{-4}) | 1.65×10^{-4} (2.00×10^{-4}) | 4.57×10^{-4} — ^b | $1.71 \times 10^4 e^{(-6330/T)}$ |
| $k_{EBj}^{**} = k_{MBi}^{**}$, s ⁻¹ | 7.83×10^{-8} (7.28×10^{-8}) | 9.39×10^{-8} (1.10×10^{-7}) | 1.15×10^{-7} (1.22×10^{-7}) | 1.35×10^{-7} (1.28×10^{-7}) | 1.80×10^{-7} — ^b | $2,64 \times 10^{-5} e^{(-1810/T)}$ |
| <i>Constantes cinéticas de condensación para [CH₃OH]^o = 0.06 mol/L:</i> | | | | | | |
| $k_{EBj}^* = k_{MBi}^*$, L/mol s ⁻¹ | 6.62×10^{-5} — ^a | 1.04×10^{-4} (1.00×10^{-4}) | 1.71×10^{-4} (2.00×10^{-4}) | 2.53×10^{-4} — ^a | 5.20×10^{-4} — ^b | $1.16 \times 10^2 e^{(-4471/T)}$ |
| $k_{EBj}^{**} = k_{MBi}^{**}$, s ⁻¹ | 8.77×10^{-8} — ^a | 1.03×10^{-7} (1.07×10^{-7}) | 1.22×10^{-7} (1.20×10^{-7}) | 1.40×10^{-7} — ^a | 1.80×10^{-7} — ^b | $1.34 \times 10^{-5} e^{(-1564/T)}$ |

donde $i = 1, 2, 3, 4$ y $j = 1, 2, 3$; ^a no se realizaron mediciones; ^b mediciones no empleadas para el ajuste

El modelo fue ajustado a partir de los Exps 1-4 y Exps 6-7 del Capítulo 2. El ajuste se realizó tanto para las reacciones en ausencia de metanol (Exps. 1-4) como en presencia de metanol (Exps. 6-7). Para su implementación se adoptó longitud de cadena $n = 2$ del poli(oximetilénol) [Ec. (12) de la Tabla. 3.2] y del poli(oximetilénol) hemiformal [Ec. (14) de la Tabla 3.2], y $n = 1$ para los hemiformales de grupo monohidroximetilamino

[Ec. (10) de la Tabla 3.2]. Además se adoptó $k_{EBj}^* = k_{MBi}^*$ y $k_{EBj}^* = k_{MBi}^*$ donde $i = 1, 2, 3, 4$ y $j = 1, 2, 3$.

Las constantes a 38 °C, 48 °C, 60 °C y 70 °C de hidroximetilación y condensación se ajustaron a partir de las mediciones de F_T a lo largo de las reacciones [Fig. 3.1 a.1)-d.1), a.2)-d.2)], las mediciones finales de pesos moleculares \bar{M}_n

[Fig 3.2 a)-b), d)-e)] y la relación $r_1 = \frac{[-NH-]}{[-NH_2]}$ [Fig. 3.1 a.3)-d.3)]. Las mediciones de

$r_2 = \frac{[-NH-]}{[-CH_2-]}$ [Fig. 3.1 a.4)-e.4)] no fueron empleadas para el ajuste ya que al involucrar

a los polímeros del F [Ecs. (A.36), (A.37) y (A.38) del Apéndice A] resultan imprecisas.

Nótese que mientras las constantes de hidroximetilación obtenidas permitieron ajustar tanto los experimentos con y sin metanol, las constantes de condensación ajustadas fueron distintas para los dos sistemas (Tabla 3.4). Esto se debe a que la cinética empleada no tiene en cuenta las posibles reacciones de co-condensación entre los hemiformales del F y los productos de hidroximetilación-condensación de la U.

Cada experimento se ajustó aplicando el siguiente algoritmo del error absoluto,

implementado en Matlab y se minimizó $E = \sum_{i=1}^n E_i$ con:

$$E_i = \sum_{j=1}^m (x_{\text{exp}j} - x_{\text{sim}j}) \quad (3.11)$$

donde E es el error total, E_i es el error correspondiente a cada parámetro experimental i (F_T , \bar{M}_n , r_1), $x_{\text{exp}j}$ es la medición experimental y $x_{\text{sim}j}$ es el correspondiente resultado de simulación para un dado tiempo j .

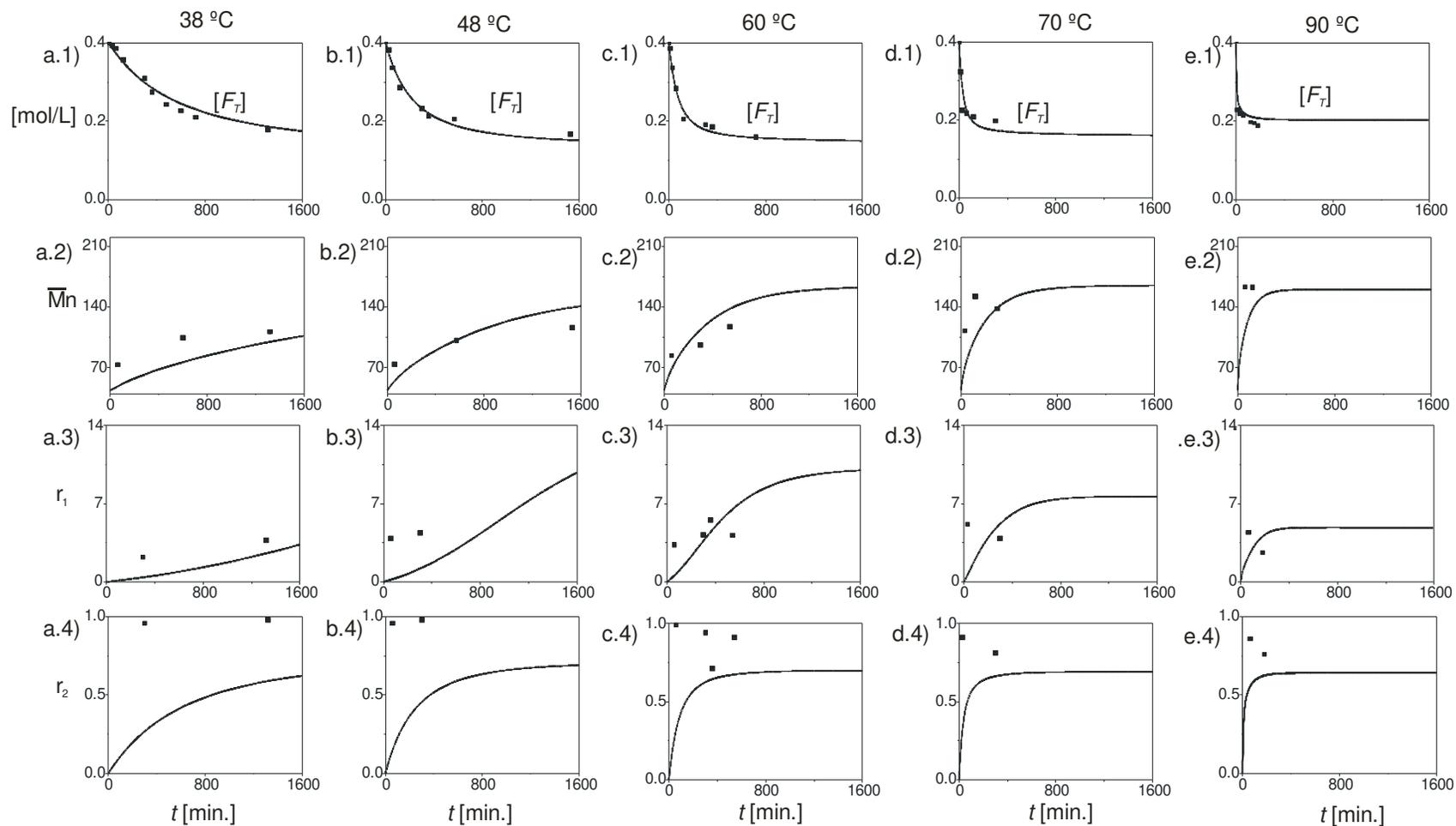


Fig.3.1. Exps 1-5. Evoluciones de: a.1)-e.1): F_T ; a.2)-e.2): Peso molecular medio; a.3)-e.3): Relación molar de grupos amino secundario/amino primario; a.4)-e.4): Relación molar de grupos amino secundario/metileno. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

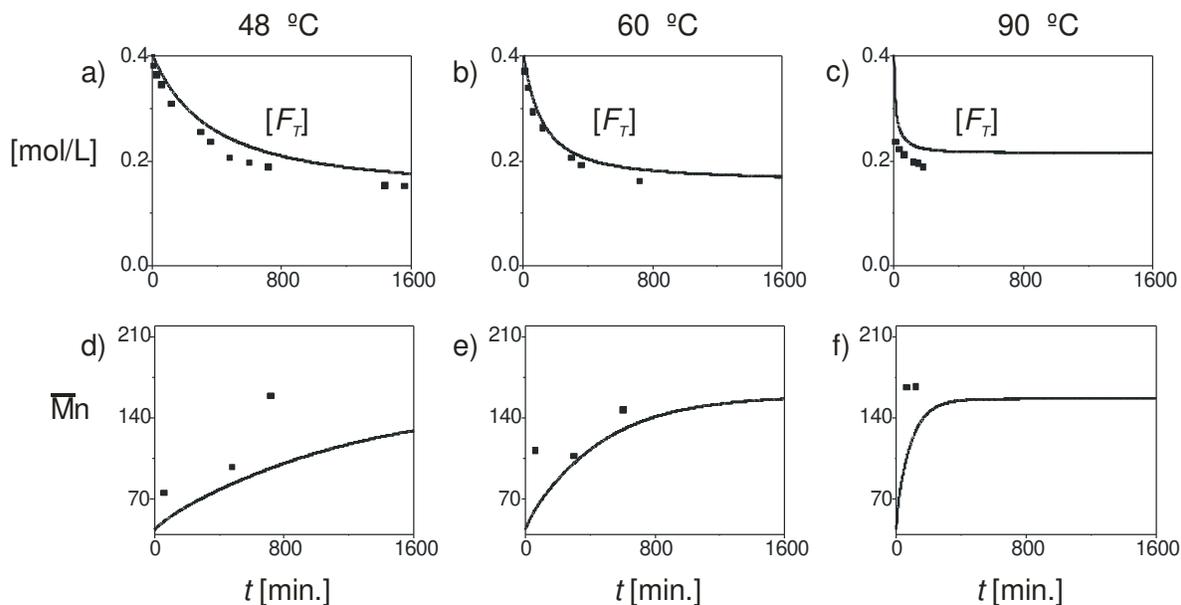


Fig. 3.2. Exps 6, 7 y 8. Evoluciones de: a)-c): F_T ; d)-f): Peso molecular medio. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

Los valores de $k_h \gg k_d$ y $k_{HF} \gg k_{HFI}$, además son mayores a k_{MGN} , k_{HFm} , k_{m1}^* , k_{m2}^* y $k_{EBj}^* = k_{MBi}^*$ (Tabla 3.3 y 3.4). Esto justifica el equilibrio instantáneo de las Ecs. (11) y (13) de la Tabla 3.2.

Como se mencionó al inicio de este Capítulo, las constantes de hidroximetilación reportadas por De Jong y De Jonge (1952 a) y Nair *et al.* (1983) de la Tabla 3.1. fueron estimadas a partir de mediciones volumétricas de F_T . En el Capítulo 2 de esta Tesis se mostró que esta técnica volumétrica mide además de F en su forma libre, metilenglicol, poli(oximetilenglicol), hemiformal y poli(oximetilenglicol) hemiformal, con lo cual el F_T resulta:

$$[F_T] = [F] + [HOCH_2OH] + [HO(CH_2)_n H] + [CH_3OCH_2OH] + [CH_3O(CH_2O)_n H] \quad (3.12)$$

En ausencia de metanol y asumiendo: *i*) concentración de poli(oximetilén glicol) despreciable, y *ii*) hidratación del F instantánea con respecto a las demás etapas se puede aplicar entonces la siguiente aproximación de equilibrio:

$$\frac{d[HOCH_2OH]}{dt} = k_h[H_2O][F] - k_d[HOCH_2OH] \cong 0 \quad (3.13)$$

De acuerdo a lo anterior, las constantes cinéticas de hidroximetilación k_i^{a*} de la Tabla 3.1, deben afectarse por el factor $(1 + [H_2O]K_{MG} \cong 1.6 \times 10^4)$. En consecuencia, las constantes cinéticas corregidas resultan:

$$k_i^* = k_i^{a*} \times (1 + [H_2O]K_{MG}) \quad (i = 1, 2) \quad (3.14)$$

Por otra parte, las constantes de demetilolación de la Tabla 3.1 deben corregirse de la siguiente manera:

$$k_1^* = k_1^{a*} \times 1.5 \quad (3.15)$$

$$k_1^{*'} = \frac{k_2^{a*}}{2} \quad (3.16)$$

En la Tabla 3.5 se muestran las constantes corregidas de la literatura y las calculadas a partir de las expresiones de Arrhenius de esta Tesis. Nótese que para la corrección de las constantes de Nair *et al.* (1983) se asumió concentración despreciable de hemiformales del F.

Las constantes de hidroximetilación primaria k_{m1}^* estimadas en esta Tesis a pH = 9 son similares a las constantes k_1^{a*} y k_2^{a*} reportadas por Nair *et al.* (1983) a temperaturas de

30 °C y 40 °C a pH = 9.4. Las diferencias observadas se incrementan con la temperatura y el pH siendo la constante de Nair *et al.* (1983) a 50 °C y pH = 9.4 y la correspondiente de De Jong y De Jonge (1952 a) a 35 °C y pH = 11 un orden superior a las constantes de esta Tesis. Las constantes de demetilolación de la literatura son aproximadamente 2 a 3 órdenes superiores a las correspondientes a esta Tesis. Las diferencias observadas surgen como posible resultado de las diferentes condiciones de reacción y de los mecanismos de reacción adoptados.

Tabla 3.5. Comparación de constantes de la literatura con las de este trabajo en L/mol s⁻¹ para reacciones de metilolación y demetilolación.

| T (°C) | pH | <i>Constantes de metilolación:</i> | | | <i>Constantes de demetilolación:</i> | | |
|-----------|------|------------------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| | | De Jong y De Jonge (1952 a) | Nair <i>et al</i> (1983) | Esta Tesis | De Jong y De Jonge (1952 a) | Nair <i>et al</i> (1983) | Esta Tesis |
| | | k_1^{a*} | k_1^{a*} k_2^{a*} | k_{ml}^* | $k_1^{a'*}$ | $k_1^{a'*}$ $k_2^{a'*}$ | $k_{ml}^{*'}$ |
| 30 | 9 | | | 1.03 | | | 6.56×10^{-8} |
| 30 | 9.4 | | 3.81 | | | | |
| 30 | 10 | | 5.49 | | | | |
| 30 | 10.5 | | | | | 6.95×10^{-5} | |
| 35 | 9 | | | 1.40 | | | 1.78×10^{-7} |
| 35 | 11 | 25.60 | | | 8.25×10^{-5} | | |
| 40 | 9 | | | 1.90 | | | |
| 40 | 9.4 | | 9.95 | | | | |
| 50 | 9 | | | 2.46 | | | 2.98×10^{-6} |
| 50 | 9.4 | | 24.48 | | | | |
| 50 | 10.5 | | | | | 2.04×10^{-4} | |

3.4. Resultados de Simulación

Los resultados de simulación se muestran en las Fig. 3.3, Fig. 3.4 y Fig. 3.5.

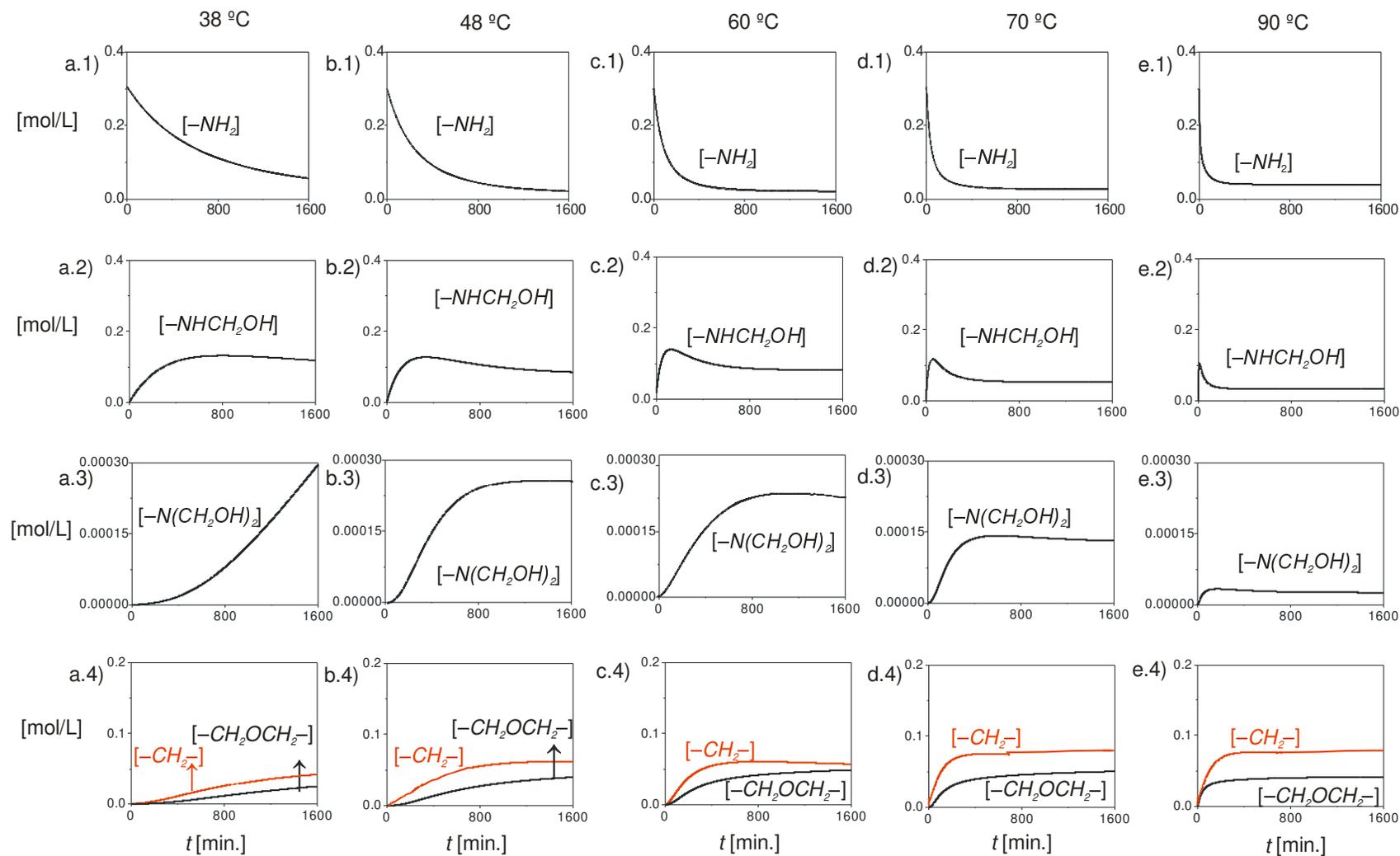


Fig.3.3. Exps 1-5. Evoluciones teóricas de: a.1)- e.1): Grupo amino sin sustituir; a.2)-e.2): Grupo monohidroximetilamino; a.3)-e.3): Grupo dihidroximetilamino; a.4)-e.4): Unión metileno y unión éter.

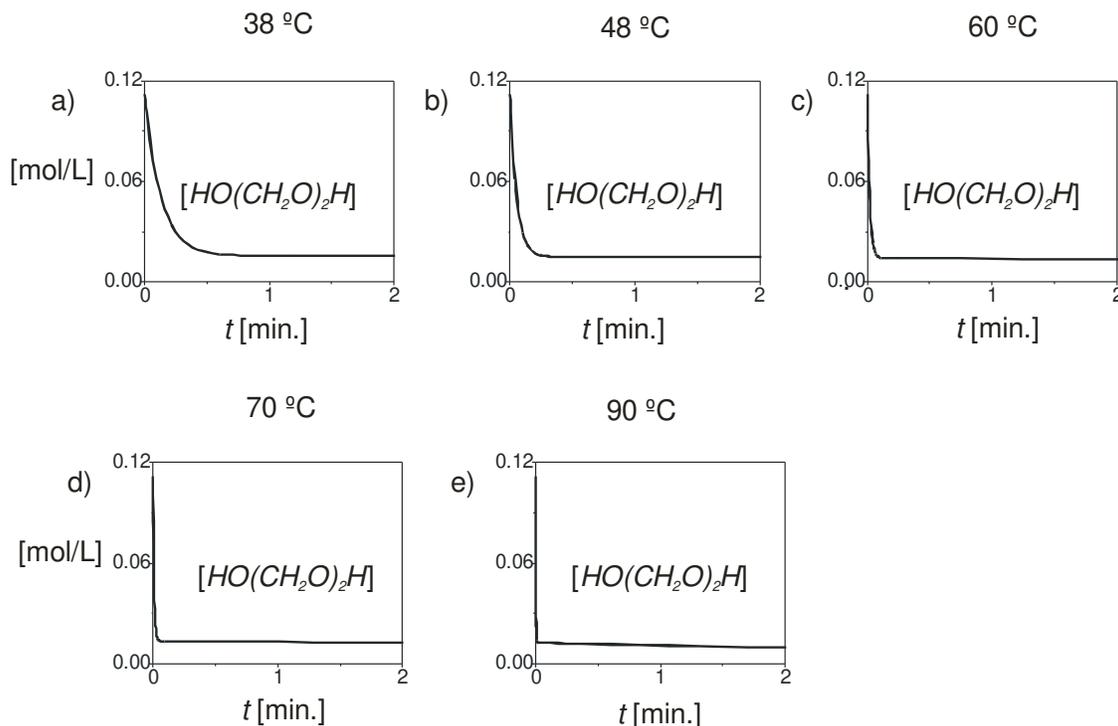


Fig.3.4. Exps 1-5. Evoluciones teóricas de poli(oximetilénglicol) con $n = 2$.

Se observa una muy buena concordancia entre las simulaciones y las mediciones empleadas para ajustar el modelo a 38 °C, 48 °C, 60 °C y 70 °C y las empleadas para su validación a 90 °C (Fig. 3.1 y Fig 3.2).

El modelo además predice las evoluciones temporales de grupos amino sin sustituir $[-NH_2]$, amino monosustituido $[-NHCH_2OH]$, amino disustituido $[-N(CH_2OH)_2]$, uniones metileno $[-CH_2-]$, uniones éter $[-CH_2OCH_2-]$, poli(oximetilénglicol) $[HO(CH_2O)_2H]$, poli(oximetilénglicol) hemiformal $[CH_3O(CH_2O)_2H]$ y metanol [Fig. 3.3, Fig. 3.4 y Fig. 3.5].

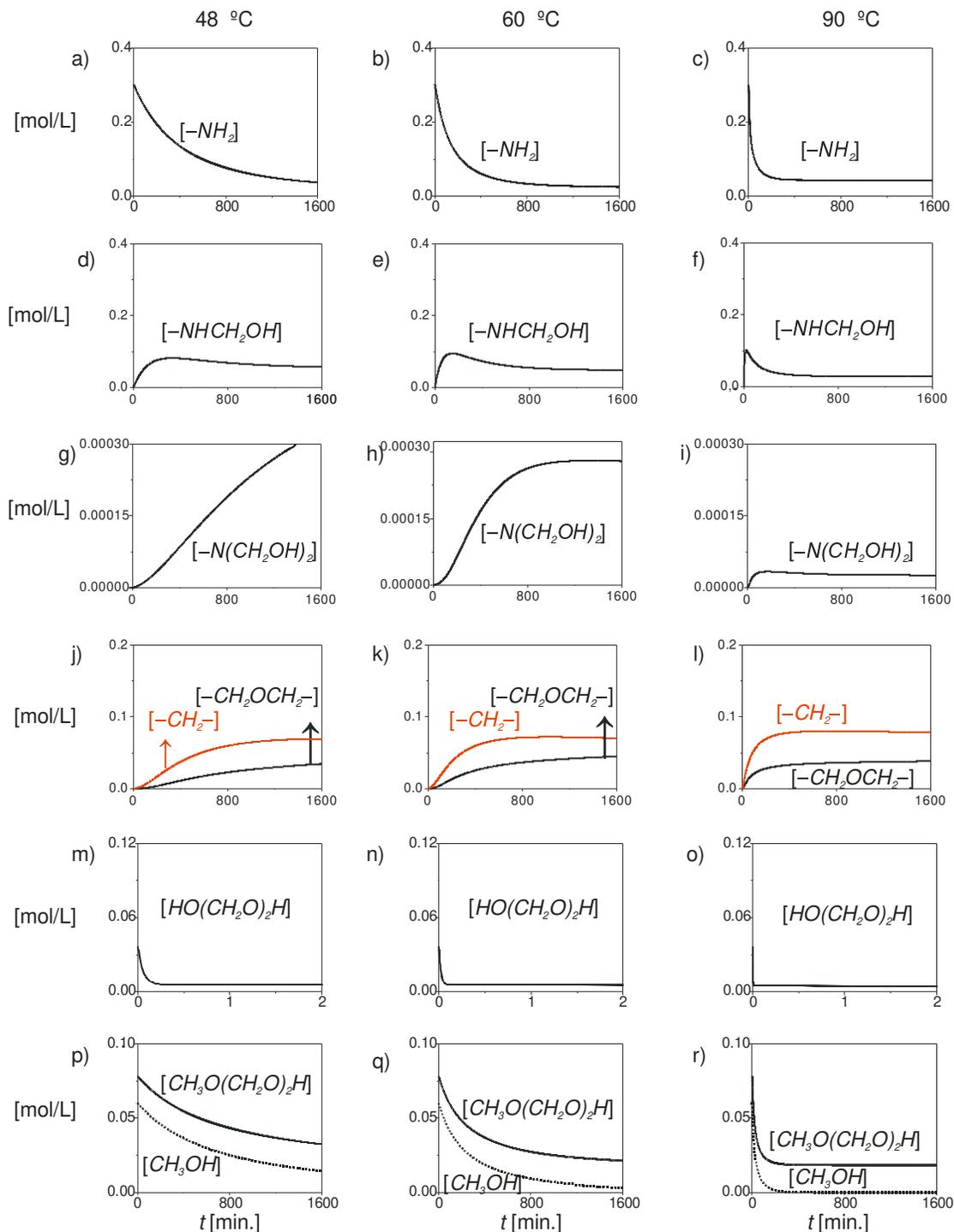


Fig. 3.5. Exps 6, 7 y 8. Evoluciones teóricas de: a)-c): Grupo amino sin sustituir; d)-f): Grupo monohidroximetilamino; g)-i): Grupo dihidroxilamino; j)-l): Unión metileno y unión éter; m)-n): Poli(oximetilenglicol) con $n = 2$; y p)-r): Poli(oximetilenglicol) hemiformal con $n = 2$ y metanol.

Como era de esperar, la velocidad de consumo de —NH_2 aumenta con la temperatura [Fig. 3.3 a.1)-e.1) y Fig. 3.5 a)-c)] en concordancia a lo observado para F_T [Fig. 3.1 a.1)-e.1) y Fig. 3.2 a)-c)].

Las concentraciones de grupos monohidroximetilamino [Fig. 3.3 a.2)-e.2) y Fig. 3.5 d)-f)] son aproximadamente 1000 veces mayor a las correspondientes a grupos dihidroximetilamino [Fig. 3.3 a.3)-e.3) y Fig. 3.5 g)-i)]. Los grupos monohidroximetilamino y dihidroximetilamino aumentan durante la hidroximetilación y luego disminuyen durante la condensación. Nótese que la disminución de grupos dihidroximetilamino es mucho menor a la correspondiente a grupos monohidroximetilamino. Estos resultados sugieren mayor formación de uniones metileno y éter sin sustituir en comparación a las correspondientes sustituidas.

Para todas las temperaturas $[\text{—CH}_2\text{—}] > [\text{—CH}_2\text{OCH}_2\text{—}]$ [Fig. 3.3 a.4)-e.4) y Fig. 3.5 j)-l)] como resultado de la mayor formación de uniones metileno a partir de —NH_2 [Ec. (3) de la Tabla 3.2] y la adopción de constantes cinéticas iguales para la formación de todas las uniones [Ecs (3) a (9) de la Tabla 3.2].

El poli(oximetilénglicol) [Fig. 3.4 y Fig. 3.5 m)-o)] y el poli(oximetilénglicol) hemiformal [Fig. 3.5 p)-r)] presentes en la solución de formol sufren depolimerización a medida que avanza la reacción y este efecto aumenta con la temperatura.

En la Fig. 3.6 se comparan las evoluciones temporales de las concentraciones de los grupos metiloles ($[\text{—CH}_2\text{OH}] = [\text{—NHCH}_2\text{OH}] + 2[\text{—N}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$) y puentes ($[\text{Puentes}] = [\text{—CH}_2\text{—}] + [\text{—CH}_2\text{OCH}_2\text{—}]$) y se observa que el metanol tiene un efecto

desactivante sobre la hidroximetilación (generación de metiloles) y activante sobre la condensación (generación de puentes). Ambos efectos aumentan con la disminución de la temperatura.

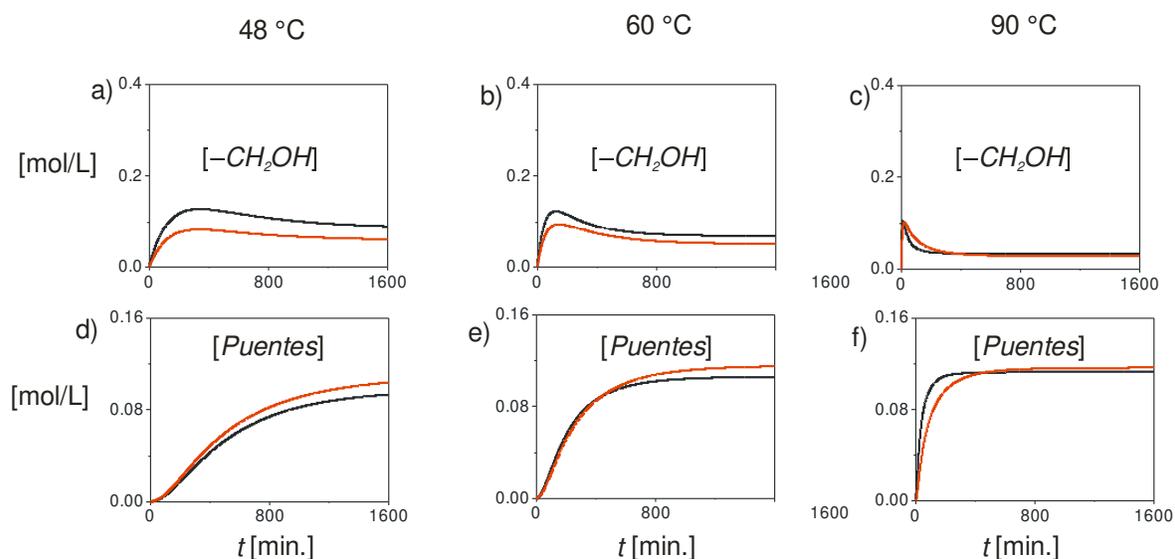


Fig. 3.6. Efecto del metanol: a)-c): Evoluciones de grupos metiloles totales, y d)-f): Puentes totales. Las líneas negras corresponden a los Exps 2, 3 y 5 con $[CH_3OH]^0 = 0$ mol/L y las líneas rojas a los Exp. 6, 7 y 8 con $[CH_3OH]^0 = 0.06$ mol/L.

3.5. Conclusiones

Se desarrolló un modelo matemático global para el proceso de hidroximetilación-condensación de la U para sistemas diluidos homogéneos y temperaturas entre 38-90 °C que tiene en cuenta las reacciones laterales del F y del metanol (presente en la solución de F) y grupos reactivos como metiloles primarios, secundarios, hemiformales de grupo monohidroximetilamino, uniones metileno y uniones éter. Se estimaron las expresiones de Arrhenius de las constantes cinéticas de hidroximetilación (primaria y

secundaria) y las constantes de condensación para sistemas en ausencia de metanol y $\text{pH} = 9$. Además se estimaron constantes de condensación operativas para sistemas en presencia de metanol.

Las predicciones teóricas mostraron una aceptable concordancia con las mediciones volumétricas, cromatográficas y espectroscópicas.

Para las condiciones estudiadas se observó un efecto desactivante del metanol sobre la hidroximetilación de la U y activante sobre la condensación que disminuye con la temperatura.

4. MODELADO MATEMÁTICO DE LA SÍNTESIS DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO: CATÁLISIS ÁCIDO-BASE ESPECÍFICA

4.1. Introducción

Como se mencionó en los Capítulos anteriores la reacción entre la urea (U) y el formaldehído (F) es muy compleja ya que además de las reacciones de hidroximetilación y condensación tienen lugar numerosas reacciones laterales propias de los monómeros. Además, la mayoría de estas reacciones son catalizadas por ácidos y bases.

La reacción de hidratación del F es catalizada por ácidos (Morrison, 1998) de acuerdo al mecanismo de las Ecs (4.1)-(4.3):



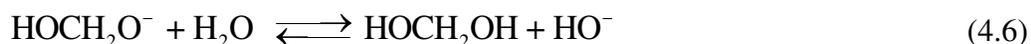
El F sufre protonación (FH^+) [Ec. (4.1)] favoreciendo su poder electrofílico frente a la U (De Jong y De Jonge, 1952a; Meyer, 1979; Jada, 1990; Nair *et al.*, 1983). Sin

embargo, la protonación de la U [Ec. (4.4)] disminuye la concentración del nucleófilo (U) en la reacción de hidroximetilación [Ec. (1) de la Tabla 3.2 del Capítulo 3].



donde UH^+ representa a $(NH_2)CO(NH_3)^+$.

En condiciones alcalinas, la hidratación del F es catalizada por bases (Morrison, 1998) de acuerdo a las Ecs (4.5)-(4.6):

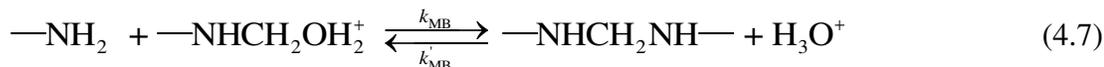


El F reacciona con la U cuya concentración se ve favorecida por Le Chatelier [Ec. (4.4)].

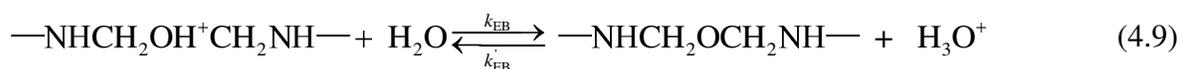
Los productos de la hidroximetilación correspondientes a monohidroximetilurea (MMU), dihidroximetilurea (DMU) y trihidroximetilurea (TMU) presentan carácter básico frente al agua al igual que la U [Ec. (4.4)] y aceptan un protón para formar los respectivos ácidos conjugados. Los grupos monohidroximetilamino y dihidroximetilamino se encuentran principalmente protonados [$-NHCH_2OH_2^+$, $-N(CH_2OH_2^+)_2$] en condiciones ácidas (Morrison, 1998).

Durante la hidroximetilación el pH disminuye debido a la mayor acidez de las hidroximetilureas (MMU, 1,2 DMN, 1,1 DMU y TMU) en comparación a la U (pka alcohol < pka amina) (Morrison, 1998).

La protonación de las hidroximetilureas favorece su poder electrofílico y en consecuencia las reacciones de condensación (Meyer, 1979; Jada, 1990; Nair *et al.*, 1983) con formación de uniones metileno [Ec. (4.7)]:



y de uniones éter [Ecs. (4.8) y (4.9)].



De modo similar se pueden generar uniones adyacentes a un grupo amino terciario ($\text{—NRCH}_2\text{NH—}$ y $\text{—NRCH}_2\text{OCH}_2\text{NH—}$) y adyacentes a dos grupos amino terciario ($\text{—NRCH}_2\text{NR—}$ y $\text{—NRCH}_2\text{OCH}_2\text{NR—}$) del tipo metileno y éter monosustituido y disustituido, respectivamente.

En condiciones alcalinas, las reacciones de condensación [Ecs. (3) a (9) de la Tabla 3.2 del Capítulo 3] compiten con las reacciones de hidrólisis de los grupos hidroximetilo [Ec. (4.10)].



Numerosos autores han estudiado la reacción de hidroximetilación-condensación entre la U y el F para sistemas sencillos en condiciones diluidas a pH y T constantes (De Jong y De Jonge, 1952 a; Nair *et al.*, 1983; Ruamcharoen P. y Ruamcharoen J., 2013; Kumar *et al.*, 1990; Kibrik *et al.*, 2014; Price *et al.* 1980).

Nair *et al.* (1983) y De Jong y De Jonge (1952 a) estudiaron la cinética de formación de la MMU en condiciones ácidas y alcalinas, y temperaturas entre 25 °C y 60 °C y observaron que la reacción de hidroximetilación es catalizada por ácidos y bases fuertes. Por debajo de pH = 4.5 y por encima de pH = 8, las constantes cinéticas de hidroximetilación aumentan rápidamente siendo este efecto mayor con el aumento de la temperatura (Fig. 4.1).

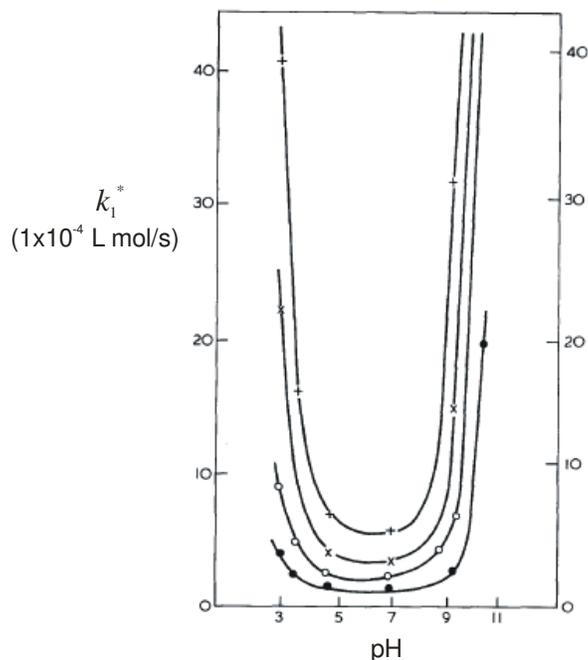


Fig. 4.1. Reacciones de hidroximetilación a diferentes pHs [Nair *et al.*, (1983)].

Además, De Jong y De Jonge (1952 a) observaron que la reacción de hidroximetilación es catalizada en presencia de una solución reguladora [fosfato salino (pH = 7) o acético-acetato (pH = 4)].

En relación a la condensación, De Jong y De Jonge (1953) estudiaron el efecto del pH sobre la formación de metilendiurea (MDU) a partir de U y MMU empleando ácido

clorhídrico y soluciones reguladoras de fosfato salino o acético-acetato. No se detectaron productos de condensación a $\text{pH} > 7$ como resultado de la baja sensibilidad de las técnicas analíticas empleadas. La formación de MDU aumentó linealmente con el incremento de la concentración de ácido clorhídrico y resultó independiente de la concentración de solución reguladora.

La dependencia de la constante cinética con el pH para catálisis homogénea en fase líquida viene dada por la siguiente expresión (Quintal, 2010; Avery, 2002):

$$k^* = k + k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] + k_{\text{AH}} [\text{AH}] + k_{\text{A}^-} [\text{A}^-] \quad (4.11)$$

donde k^* es la constante cinética a pH constante, k es la constante cinética en ausencia de catalizador, k_{H^+} es la constante catalítica de H^+ proveniente de un ácido fuerte, k_{HO^-} es la constante catalítica de HO^- proveniente de una base fuerte, k_{AH} es la constante catalítica de un ácido débil (AH) y k_{A^-} es la constante catalítica de la base conjugada (A^-). En condiciones ácidas $[\text{HO}^-]$ es despreciable. De modo similar, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ es despreciable en condiciones alcalinas. Cuando la velocidad de reacción es directamente proporcional a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ o $[\text{HO}^-]$ e independiente de la concentración de solución reguladora la catálisis se denomina catálisis específica y la expresión de la Ec. 4.11 se reduce a:

$$k^* = k + k_{\text{H}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-] \quad (4.12)$$

De lo contrario, la catálisis es ácida ó básica general (Ec. 4.11).

De Jong y De Jonge (1952 a) estimaron los parámetros de la Ec. (4.12) correspondientes a las constantes cinéticas de formación y descomposición de la MMU (k_1^* y k_1^{*s}). A tales efectos llevaron a cabo 4 experimentos a pH constante en un rango de

pH = 2-11 y una temperatura de 35 °C. Para el ajuste del pH emplearon soluciones de HCl 0.1 N y NaOH 0.1 N. A partir de los datos experimentales y empleando un algoritmo de regresión hallaron las siguientes expresiones: $k_1^* = 0.56 \times 10^{-4} + 0.14 [H_3O^+] + 1.7 [HO^-]$ y $k_1^{**} = 0.18 \times 10^{-5} + 0.004 [H_3O^+] + 0.05 [HO^-]$. La constante catalítica de HO^- es mayor que la correspondiente a H^+ tanto para la reacción de metilolación como para la reacción de demetilolación lo que representa mayor eficiencia de la catálisis en condiciones alcalinas (Fig. 4.1).

En el Capítulo 3 de esta Tesis se desarrolló un modelo de la hidroximetilación-condensación de la U que tiene en cuenta las reacciones de hidroximetilación-condensación de la U y las reacciones laterales de los monómeros pero sin tener en cuenta las reacciones de ionización de las especies y la reacción de hidrólisis de los grupos hidroximetilo donde intervienen especies iónicas tales como HO^- y H_3O^+ . El modelo es válido para sistemas diluidos y a pH constante. Hasta el momento no existe en la literatura un modelo que permita predecir el efecto del pH sobre la cinética de reacción entre la U y el F y que permita simular las condiciones industriales reales de una síntesis en 2 etapas (alcalina-ácida) en donde se tiene un perfil de pH para cada una de las etapas.

En este Capítulo se presenta un nuevo modelo de la hidroximetilación-condensación de la U que se basa en el esquema cinético del Capítulo 3 y que además tiene en cuenta la reacción de ionización de la U, la reacción de autoionización del agua, y la hidrólisis alcalina de los grupos hidroximetilo. Las constantes de Arrhenius de hidroximetilación-condensación en ausencia de catalizador se estimaron a partir de las mediciones

volumétricas, espectroscópicas y cromatográficas del Capítulo 2. Para la validación del modelo se llevaron a cabo 2 experimentos en condiciones ácidas (pH = 4).

4.2. Experimentos

Se llevaron a cabo 2 experimentos (Exp. 9 y Exp. 10) en solución homogénea empleando las siguientes relaciones y concentraciones iniciales de reactivos de $[F_T]^\circ/[U]^\circ \cong 2$, $[H_2O]^\circ = 54.25 \text{ mol/L}$, y $[HCl]^\circ = 1.70 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. El pH fue de 4 y las temperaturas de 48 °C y 60 °C. Además, se usó una solución de F 17% con concentración de metanol despreciable. Los detalles de su preparación se muestran en la sección 2.2 del Capítulo 2. Las concentraciones iniciales y condiciones operativas se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Reacciones de hidroximetilación-condensación: Concentraciones iniciales (en mol/L) y temperaturas. $[F_T]^\circ/[U]^\circ = 2$, $[H_2O]^\circ = 54.25 \text{ mol/L}$, $[HCl]^\circ = 1.70 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ y pH = 4.

| | Exp. 9 | Exp. 10 |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| $[U_T]^\circ$ | 0.2026 | 0.2033 |
| $[F_T]^\circ$ | 0.4034 | 0.4066 |
| $[F_T]^\circ/[U_T]^\circ$ | 1.99 | 2.00 |
| $[HOCH_2OH]^\circ$ | 0.29 ^a | 0.29 ^a |
| $[HOCH_2OCH_2OH]^\circ$ | 0.112 ^a | 0.112 ^a |
| T, °C | 48 | 60 |

^a calculado a partir de las Ecs. (1.3)-(1.4) del Capítulo 1 y (2.4) del Capítulo 2, los valores de las concentraciones iniciales $[F_T]^\circ$ y $[H_2O]^\circ$ (calculadas a partir de las masas iniciales de reactivos) y las expresiones de las constantes de equilibrio de la Tabla 1.2. del Capítulo 1.

Se adoptó el sistema de reacción empleado en el Capítulo 2 (Fig. 2.3). Inicialmente el balón se cargó con el agua y la U en perlas, se ajustó a pH = 4 con solución de HCl 1 N

bajo agitación, y se calentó hasta la temperatura de reacción y disolución completa de la U. Se ajustó el pH de la solución de F a $\text{pH} = 4$, y se la adicionó a la mezcla de reacción previo ajuste de la temperatura de reacción. Nótese que no se observó descenso del pH durante los experimentos. A lo largo de las reacciones se tomaron muestras para las mediciones de: formol total (F_T) para determinar concentración de F_T , cromatografía líquida por exclusión de tamaño (CLE) para determinar peso molecular, y resonancia magnética nuclear (RMN) a fin de estudiar los cambios en la estructura molecular de las resinas.

Para las mediciones volumétricas (método del sulfito y yodométrico), cromatográficas y espectroscópicas se adoptó la metodología descrita en la sección 2.4.1, 2.4.2 y 2.4.3 del Capítulo 2; respectivamente. Nótese que luego del filtrado de las muestras para CLE se observó la presencia de insolubles que sugieren formación de productos de condensación de elevado peso molecular.

4.3. Mediciones

En la Fig. 4.2 se muestran las evoluciones temporales de F_T para los experimentos a $\text{pH} = 4$. Como era de esperar, la velocidad de consumo de F_T aumenta con la temperatura siendo menor a $\text{pH} = 4$ (Fig. 4.2) en comparación a $\text{pH} = 9$ [Fig. 2.4 b) y c) del Capítulo 2].

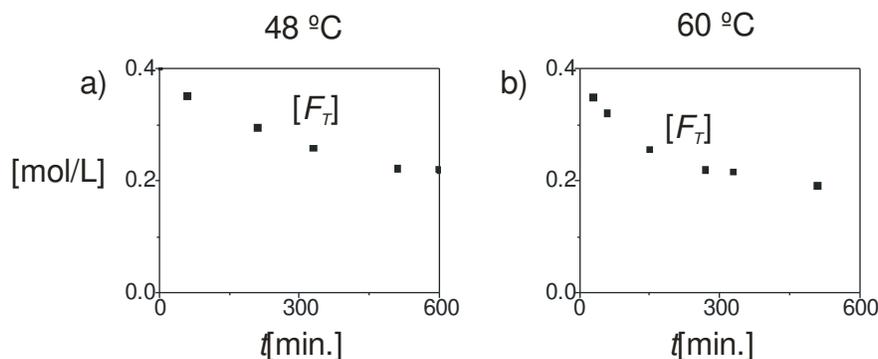


Fig. 4.2. Exps. 9 y10: Evoluciones temporales de F_T a pH = 4 a partir de una solución de F 17% con concentración de metanol despreciable.

En la Tabla 4.2 se muestran las mediciones de $[F_T]+[-CH_2OH]$ a partir del método yodométrico. Tal como se mostró en el Capítulo 2, la disminución en los valores de $[F_T]+[-CH_2OH]$ verifica la presencia de productos de condensación.

Tabla 4.2. Exps. 9 y 10: Evoluciones de $[F_T]+[-CH_2OH]$ en mol/L. Los valores entre paréntesis corresponden al tiempo en min.

| Exp 9 | Exp. 10 |
|-------------|-------------|
| 0.420 (210) | 0.404 (60) |
| 0.367 (330) | 0.378 (150) |
| 0.341 (510) | 0.362 (270) |

En la Fig. 4.3 se muestran los cromatogramas de la fracción soluble. Se observa disminución del pico M1 correspondiente a los monómeros a expensas del aumento de los picos M2 correspondientes a dímeros y M3 correspondientes a trímeros y oligómeros superiores, a lo largo del tiempo y con el aumento de la temperatura. Los resultados a 48 °C y 60 °C a pH = 4 (Fig. 4.3) y a pH = 9 [Fig. 2.7 b) y c)] sugieren mayor formación de productos de condensación en condiciones ácidas.

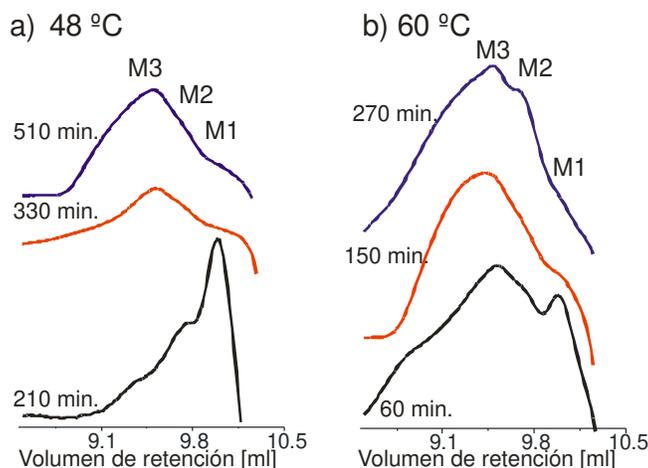


Fig. 4.3. Exps. 9 y 10. Evolución de los cromatogramas obtenidos por CLE.

Nótese que en condiciones ácidas no se calcularon los \overline{M}_n a partir de las mediciones cromatográficas y las volumétricas debido a la formación de insolubles.

En relación a las mediciones espectroscópicas, en la Fig. 4.4 se muestran los espectros de ^1H RMN del Exp. 10 a 60 °C para los tiempos 30 y 510 min. de reacción y en la Fig. 4.5 el espectro 2D de correlaciones nucleares ^1H - ^{13}C gHSQC a 510 min. Se obtuvieron resultados similares para el Exp. 9.

Las asignaciones de los picos de ^1H RMN y ^{13}C RMN se muestran en las Tablas 2.7 y 2.8 del Capítulo 2, respectivamente.

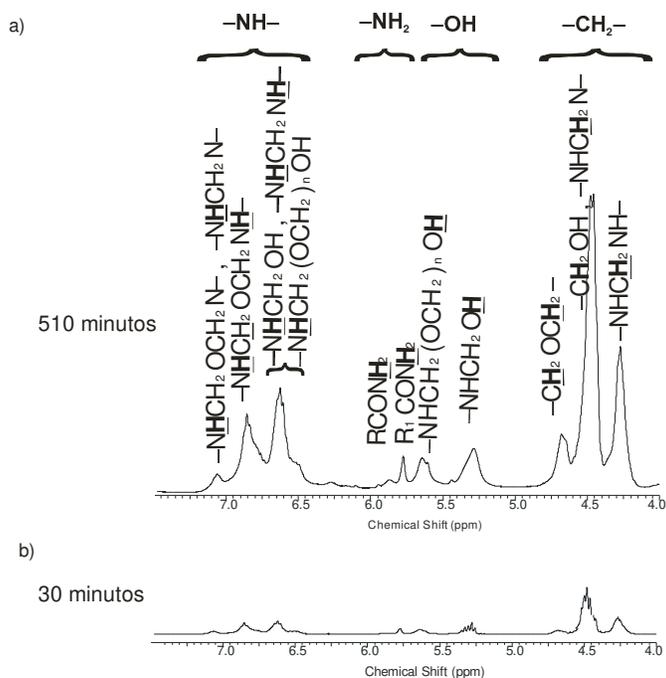


Fig. 4.4. Exp. 10 a 60 °C: ^1H RMN . R: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$; R₁: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_2\text{OH}$, $-\text{NHCH}_2(\text{OCH}_2)_n\text{OH}$.

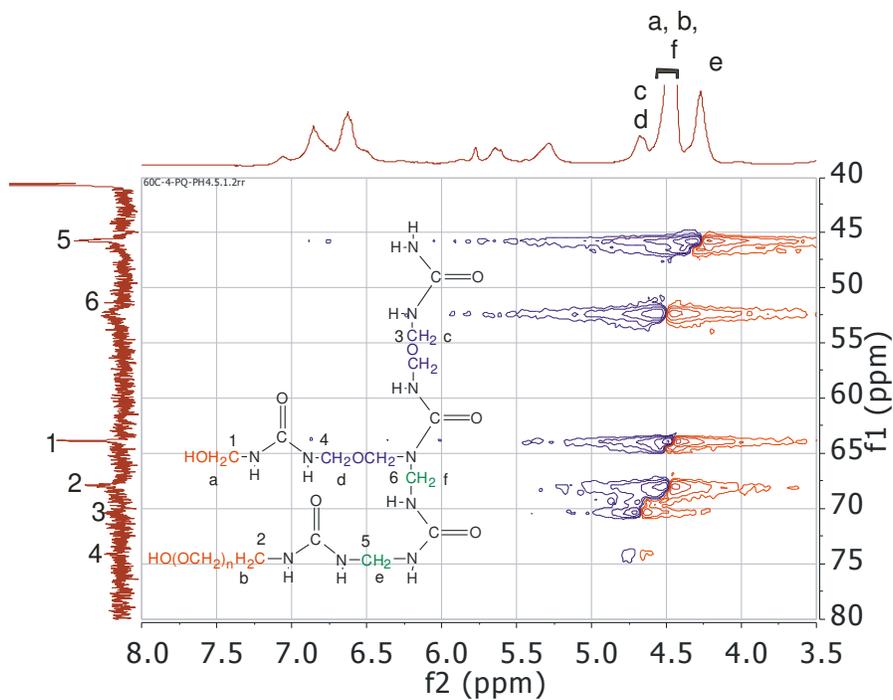


Fig 4.5. Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC del Exp. 10 a 60°C y a 510 min de reacción.

Como era de esperar, la señal característica de uniones metileno sin sustituir ($-\text{NHCH}_2\text{NH}-$) a 4.1-4.4 ppm (Fig. 4.4) es muy intensa en condiciones ácidas en comparación a condiciones alcalinas [Fig. 2.9 a.1)] y la relación $[-\text{CH}_2-] / [-\text{CH}_2\text{OCH}_2-]$ resulta superior.

Por otra parte, la intensidad de las señales características correspondientes a uniones metileno y éter monosustituidas [7.0-7.4 ppm] y éter sin sustituir [6.8-7.0 ppm] son más intensas que las correspondientes a 6.5-6.8 ppm, en comparación a lo observado para condiciones alcalinas [Fig. 2.9 a.1)]. Estos resultados sugieren que el grado de condensación es mayor en condiciones ácidas.

En la Fig. 4.5 se observa una clara identificación de las señales correspondientes a uniones metileno sin sustituir (46/4.3 ppm), uniones metileno monosustituido (54/4.5 ppm), uniones éter sin sustituir (69/4.7 ppm) y uniones éter monosustituido (74/4.7 ppm). Nótese que a diferencia de condiciones alcalinas no se detectó la presencia de uniones éter disustituído a 77/4.8 ppm.

4.4. Modelado Matemático Global de la Catálisis Ácido-Base Específica de la Reacción de Hidroximetilación-Condensación de la U

Se desarrolló un modelo de la hidroximetilación-condensación de la U válido para sistemas diluidos homogéneos en presencia de metanol y para un rango de pH entre 3 y 10. El modelo se basa en el esquema cinético de la Tabla 4.3 que considera las reacciones de hidroximetilación, formación de uniones metileno, uniones éter, hemiformales de grupo hidroximetilamino, formación de metilenglicol y poli(oximetilenglicol), formación de

hemiformal del F y poli(oximetilén-glicol) hemiformal, reacciones de ionización de la U, autoionización del agua, y la hidrólisis alcalina de los grupos hidroximetilo. El modelo no tiene en cuenta la reacción de Cannizzaro, las reacciones de ionización de las hidroximetilureas, la formación de urones y las reacciones de co-condensación de hemiformales del F con los productos de hidroximetilación-condensación de la U.

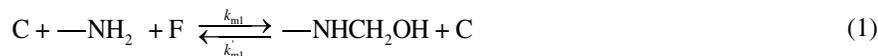
Nótese que este mecanismo de reacción difiere del mecanismo presentado en el Capítulo 3 en el agregado de las reacciones ionización de la U, autoionización del agua, y la hidrólisis alcalina de los grupos hidroximetilo a fin de tener en cuenta el efecto del pH. Además, C corresponde a las concentraciones de (H^+) o hidróxido (HO^-) (Tabla 4.3). El modelo matemático resultante se presenta en el Apéndice B.

El programa de computación fue escrito en Matlab R2011a y el sistema de ecuaciones derivadas está en el Apéndice B, donde (B.3) a (B.16), (B.19), (B.21), (B.23), (B.25), (B.26), (B.28), (B.30), (B.31) y (B.33) a (B.46) se resolvieron mediante rutinas para sistemas no lineales (ode 15s).

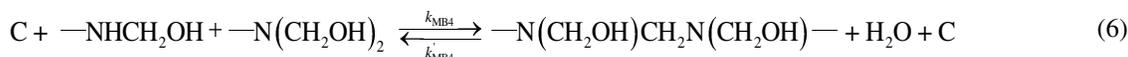
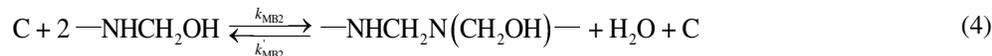
En las Ec. (15), (16) y (17) de la Tabla 4.3, K_U , K_W y K_{HA} son las constantes de ionización de la U, del agua y de los grupos hidroximetilo; K_U^o , K_W^o y K_{HA}^o son sus constantes termodinámicas; y γ_U^\pm , γ_W^\pm y γ_{HA}^\pm los coeficientes de actividad.

Tabla 4.3. Mecanismo de reacción que considera la catálisis ácido-base específica.

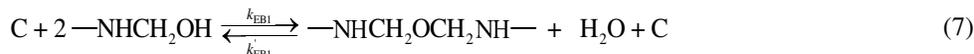
Hidroximetilación:



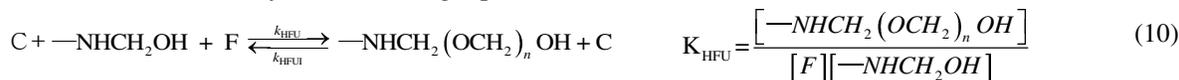
Formación de uniones metileno:



Formación de uniones éter:



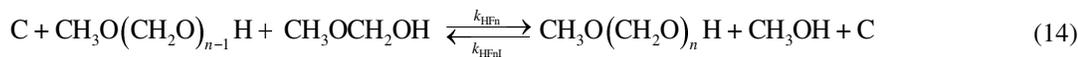
Formación de hemiformales de grupo monohidroxilamino:



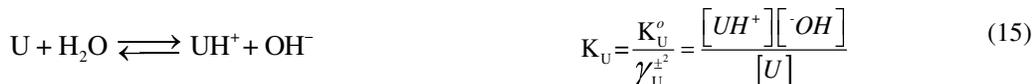
Formación de metilenglicol y poli(oximetilenglicol):



Formación de hemiformal de F y poli(oximetilenglicol) hemiformal:



Ionización de la U:



Autoionización del agua:



Hidrólisis alcalina de grupos hidroximetilo:



El modelo asume las hipótesis del modelo a pH constante de la sección 3.2. del Capítulo 3: *i*) volumen de reacción constante; *ii*) la U posee 3 (de 4) H reactivos (Minopoulou *et al.*, 2003; Steinhof *et al.*, 2014); *iii*) equilibrio instantáneo de la hidratación/deshidratación del F [Ec. (11) de la Tabla 4.3], *iv*) equilibrio instantáneo de la formación del hemiformal del F [Ec. (13) de la Tabla 4.3], *v*) equilibrio instantáneo de la formación de hemiformales de grupo hidroximetilamino [Ec. (10) de la Tabla 4.3] y además: *vi*) equilibrio instantáneo de la reacción de ionización de la U [Ec. (15) de la Tabla 4.3], *vii*) equilibrio instantáneo de la autoionización del agua [Ec. (16) de la Tabla 4.3] y *viii*) equilibrio instantáneo de la hidrólisis alcalina de los grupos hidroximetilo [Ec. (17) de la Tabla 4.3].

4.5. Ajuste de Parámetros del Modelo

El cociente de constantes $\frac{K_{HA}^0}{K_W^0}$ (Tabla 4.4) se estimó a partir de las mediciones de

Landqvist 1957 extrapolando a fuerza iónica cero [Fig. 4.6].

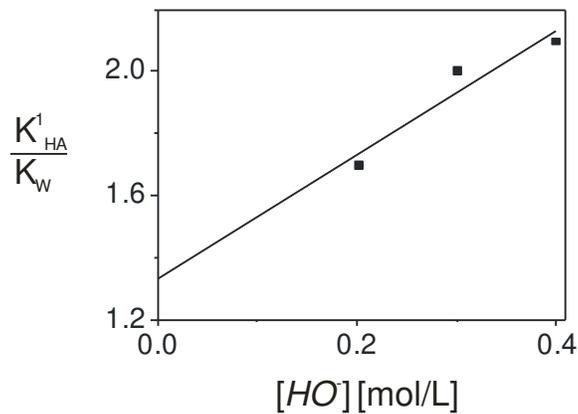


Fig. 4.6. Constante de ionización de la monohidroximetilurea. ($R^2=0.84615$).

Los parámetros del modelo tomados de la literatura se muestran en la Tabla 4.4 (nótese que se adoptó $K_{HA}^o = K_{HA}^{o1}$ y no se incluyeron la dependencia con la temperatura de

$\frac{K_U^o}{K_W^o}$ y $\frac{K_{HA}^o}{K_W^o}$ ya que se ha reportado un efecto despreciable de la misma). Además, en la

Tabla 4.5 se muestran los parámetros estimados en esta Tesis.

Tabla 4.4. Parámetros del modelo asociado a las Ecs (10) a (17) de la Tabla 4.3.

| | Expresiones |
|---|---|
| K_{MG} , L/mol | $e^{(-2.325+2579/T)}$ ^a |
| k_{MGn} , L/mol s ⁻¹ | $1+247.3 \times 10^{-pH} + e^{(-0.838-3102/T)10^{pH}} e^{(23.12-8.551 \times 10^3/T)}$ ^c |
| k_{MGnI} , L/mol s ⁻¹ | $\frac{k_{MGn}}{e^{(0.01449+560.9/T)}}$ ^c |
| $K_{HF} = k_{HF}/k_{HFI}$, L/mol | $e^{-1.902+3512/T}$ ^c |
| k_{HFI} , s ⁻¹ | $e^{10.9 - 4939/T}$ ^d |
| $K_{HFn} = k_{HFn}/k_{HFnI}$, L/mol | $e^{-0.35-503.2/T}$ ^c |
| k_{HFn} , L/mol s ⁻¹ | $(1+1413 \times 10^{-pH} + e^{((-5.574-2228/T)10^{pH})}) \times e^{(21.79-1.019 \times 10^4/T)}$ ^c |
| K_{HFU} , L/mol | $(25689-70.34T) \times 0.02$ ^e |
| K_W^o , mol ² /kg ² | $10^{\left(-4.098-3249.3/T+2.236 \times 10^5/T^2-3.98 \times 10^7/T^3\right)}$ ^f |
| $\frac{K_U^o}{K_W^o}$ | 1.26 ^g |
| $\frac{K_{HA}^o}{K_W^o}$ | 1.33 ^h |

^a Siling y Akselrod (1968), ^b Schecker y Schultz (1969), ^c Hahnenstein *et al.* (1995), ^d Rudnev *et al.* (1977), ^e calculado a partir de las mediciones a pH = 7 para HFU1 (Kibrik *et al.*, 2014), ^f Marshall *et al.* (1981); ^g De Stefano *et al.* (1992); ^h Landqvist (1957).

Tabla 4.5. Parámetros del modelo asociados a las reacciones de hidroximetilación – condensación. Los valores entre paréntesis corresponden al ajuste.

| | 48 °C | 60 °C | Expresiones T (°K) |
|---|--|--|--------------------------------------|
| <i>Constantes cinéticas de hidroximetilación:</i> | | | |
| k_{m1} , L/mol s ⁻¹ | 1.54 (1.80) | 4.99 (5.18) | $2.47 \times 10^{14} e^{(-10500/T)}$ |
| k'_{m1} , s ⁻¹ | 3.90×10^{-7} (5.28×10^{-7}) | 3.88×10^{-6} (4.09×10^{-6}) | $2.11 \times 10^{21} e^{(-20500/T)}$ |
| k_{m2} , L/mol s ⁻¹ | 4.46×10^{-4} (6.00×10^{-4}) | 3.89×10^{-3} (4.11×10^{-3}) | $5.77 \times 10^{22} e^{(-19300/T)}$ |
| k'_{m2} , s ⁻¹ | 4.09×10^{-7} (4.61×10^{-7}) | 9.80×10^{-6} (1.01×10^{-6}) | $1.46 \times 10^4 e^{(-7800/T)}$ |
| <i>Constantes cinéticas de condensación para [CH₃OH]^o = 0 mol/L:</i> | | | |
| $k_{EBj}=k_{MBi}$, L/mol s ⁻¹ | 9.90×10^{-6} (1.21×10^{-5}) | 4.41×10^{-5} (4.56×10^{-5}) | $9.77 \times 10^{12} e^{(-13300/T)}$ |
| $k'_{EBj}=k'_{MBi}$ s ⁻¹ | 4.00×10^{-8} (4.12×10^{-8}) | 8.00×10^{-8} (8.41×10^{-8}) | $1.49 \times 10^2 e^{(-7100/T)}$ |
| <i>Constantes cinéticas de condensación para [CH₃OH]^o = 0.06 mol/L:</i> | | | |
| $k_{EBj}=k_{MBi}$, L/mol s ⁻¹ | 8.85×10^{-5} (9.50×10^{-5}) | 1.48×10^{-4} (1.50×10^{-4}) | $1.48 \times 10^2 e^{(-4600/T)}$ |
| $k'_{EBj}=k'_{MBi}$ s ⁻¹ | 9.90×10^{-8} (1.00×10^{-7}) | 1.12×10^{-7} (1.19×10^{-7}) | $3.05 \times 10^{-6} e^{(-1100/T)}$ |

donde $i = 1, 2, 3, 4$ y $j = 1, 2, 3$

El modelo fue ajustado a partir de los Exps 2, 3, 6 y 7 del Capítulo 2. El ajuste se realizó tanto para las reacciones en ausencia de metanol (Exps. 2 y 3) como en presencia de metanol (Exps. 6 y 7). Para su implementación se adoptó longitud de cadena $n = 2$ del poli(oximetilénglicol) [Ec. (12) de la Tabla. 4.3] y del poli(oximetilénglicol) hemiformal [Ec. (14) de la Tabla 4.3], y $n = 1$ para los hemiformales de grupo monohidroximetilamino [Ec. (10) de la Tabla 4.3]. Además se adoptó $k_{EBj} = k_{MBi}$ y $k'_{EBj} = k'_{MBi}$ donde $i = 1, 2, 3, 4$ y $j = 1, 2, 3$. Las constantes de hidroximetilación y condensación para cada temperatura se ajustaron en forma iterativa, empleando las mediciones temporales de F_T y las mediciones

finales de \overline{M}_n [Fig. 4.7 a)- d) y Fig. 4.8] y $r_1 = \frac{[-NH-]}{[-NH_2]}$ a pH = 9 [Fig. 4.7 e)-f)].

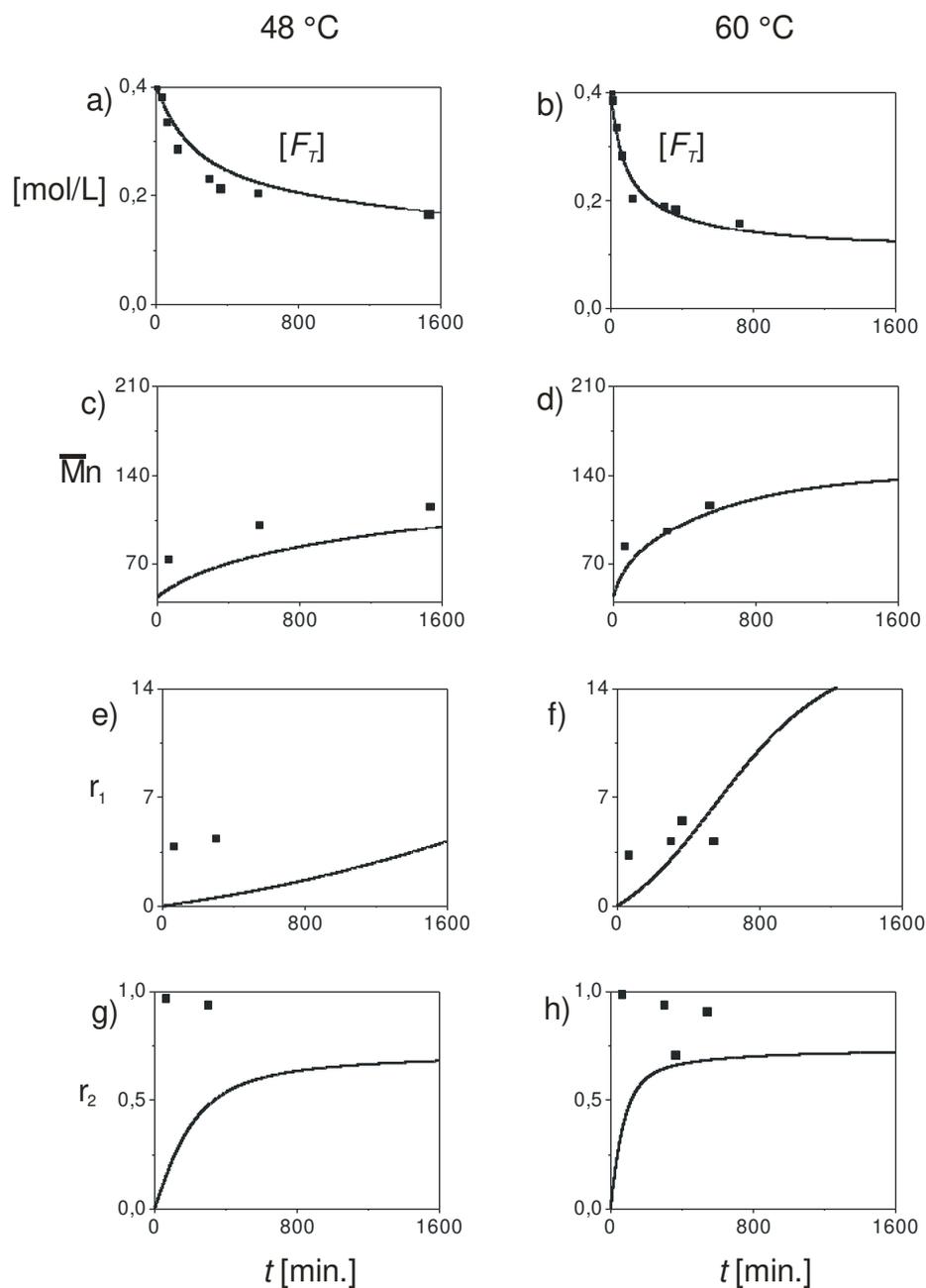


Fig.4.7. Exps 2 y 3. Evoluciones de: a)-b): F_T ; c)-d): Peso molecular medio; e)-f): Relación molar de grupos amino secundario/amino primario; g)-h): Relación molar de grupos amino secundario/metileno. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

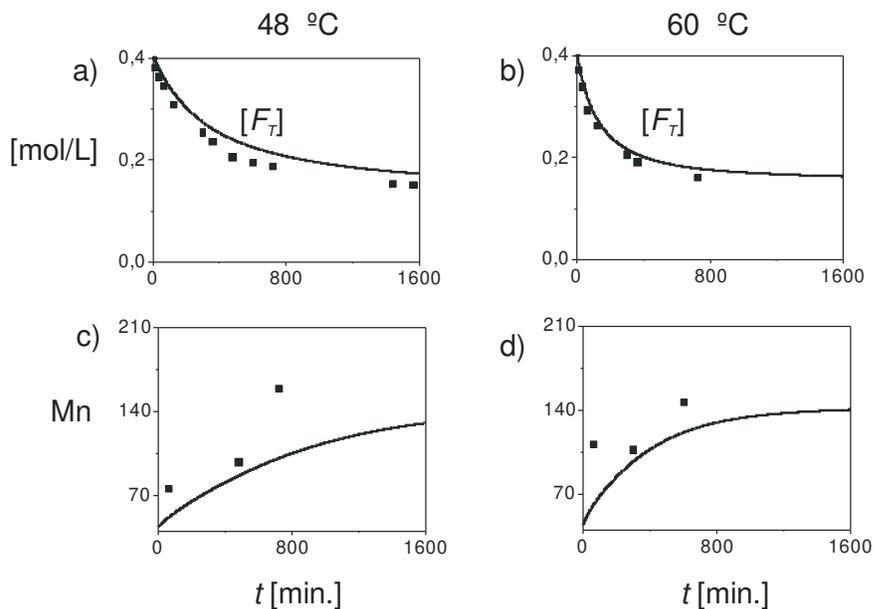


Fig. 4.8. Exps 6 y 7. Evoluciones de: a)-b): F_T ; c)-d): Peso molecular medio. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

Nótese que las mediciones de $r_2 = \frac{[-NH-]}{[-CH_2-]}$ [Fig. 4.7 g)-h)] no fueron empleadas para el ajuste ya que al involucrar a los polímeros del F [Ecs. (B.42) y (B.43) del Apéndice B] resultan más imprecisas que r_1 .

Además, mientras las constantes de hidroximetilación obtenidas permitieron ajustar tanto los experimentos con y sin metanol, las constantes de condensación ajustadas fueron distintas para los dos sistemas (Tabla 4.5). Esto se debe a que la cinética empleada no tiene en cuenta las posibles reacciones de co-condensación entre los hemiformales del F y los productos de hidroximetilación-condensación de la U.

Cada experimento se ajustó aplicando el algoritmo del error absoluto, de la sección 3.3 del Capítulo 3.

Como era de esperar, las constantes cinéticas en ausencia de catalizador (Tabla 4.5) son menores que las correspondientes a $\text{pH} = 9$ (Tabla 3.4).

La constante de hidroximetilación primaria k_{m1} estimada en esta Tesis a $35\text{ }^\circ\text{C}$ (0.39 L/mol s^{-1}) y la reportada por De Jong y De Jonge (1952 a) y corregida de acuerdo a la de la Ec. (3.14) del Capítulo 3 (0.90 L/mol s^{-1}) resultaron del mismo orden. Sin embargo, la constante de demetilación de esta Tesis ($2.62 \times 10^{-8}\text{ s}^{-1}$) resultó aproximadamente 2 órdenes inferior a la constante reportada por el mismo autor y corregida según la Ec. (3.15) ($2.70 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$). La diferencia observada puede deberse a diferencias en los mecanismos y condiciones de reacción.

4.6. Resultados de Simulación

Las constantes de hidroximetilación y condensación ajustadas fueron empleadas para validar el modelo a $\text{pH} = 4$ empleando las mediciones de F_T a $\text{pH} = 4$ [Fig. 4.9].

Se observa una muy buena concordancia entre las simulaciones y las mediciones a $\text{pH} = 9$ empleadas para ajustar el modelo [Fig. 4.7 a)-f) y Fig. 4.8] y las correspondientes para su validación (Fig. 4.9).

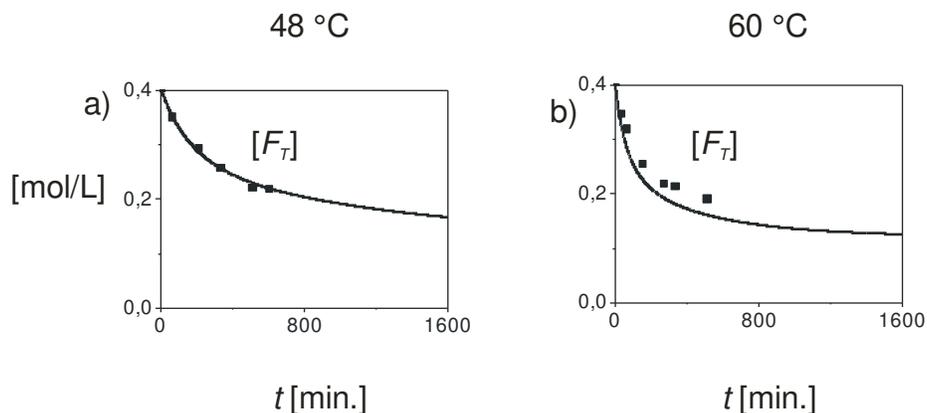


Fig.4.9. Exps 9 y 10. Evoluciones de F_T .

El modelo además predice las evoluciones temporales de grupos amino sin sustituir [$-NH_2$], amino monosustituido [$-NHCH_2OH$], amino disustituido [$-N(CH_2OH)_2$], uniones metileno [$-CH_2-$], uniones éter [$-CH_2OCH_2-$], poli(oximetilénglicol) [$HO(CH_2O)_2H$], poli(oximetilénglicol) hemiformal [$CH_3O(CH_2O)_2H$] y metanol (Fig. 4.10, Fig. 4.11 y Fig. 4.12).

Puede observarse que los resultados de simulación de este modelo sin metanol (Fig. 4.7 y Fig. 4.10) y con metanol (Fig. 4.8 y Fig. 4.11) son similares a los correspondientes a 48 °C y 60 °C del Capítulo 3 sin metanol (Fig. 3.1 y Fig. 3.3) y con metanol (Fig. 3.2 y Fig. 3.5), respectivamente.

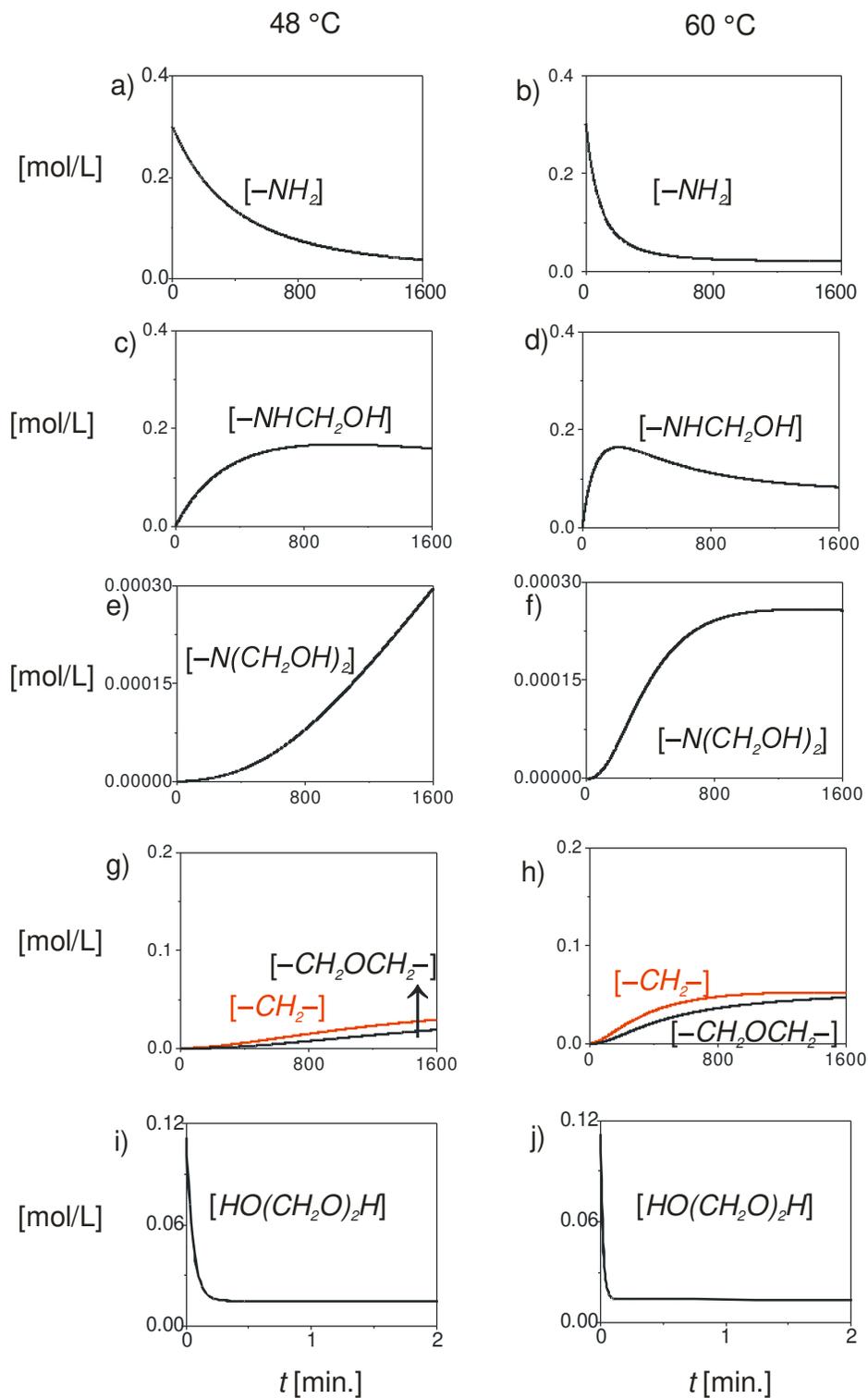


Fig.4.10. Exps 2 y 3. Evoluciones teóricas de: a)-b): Grupo amino sin sustituir; c)-d): Grupo monohidroximetilamino; e)-f): Grupo dihidroximetilamino; g)-h): Uniones metileno y uniones éter; i)-j): Poli(oximetilénico).

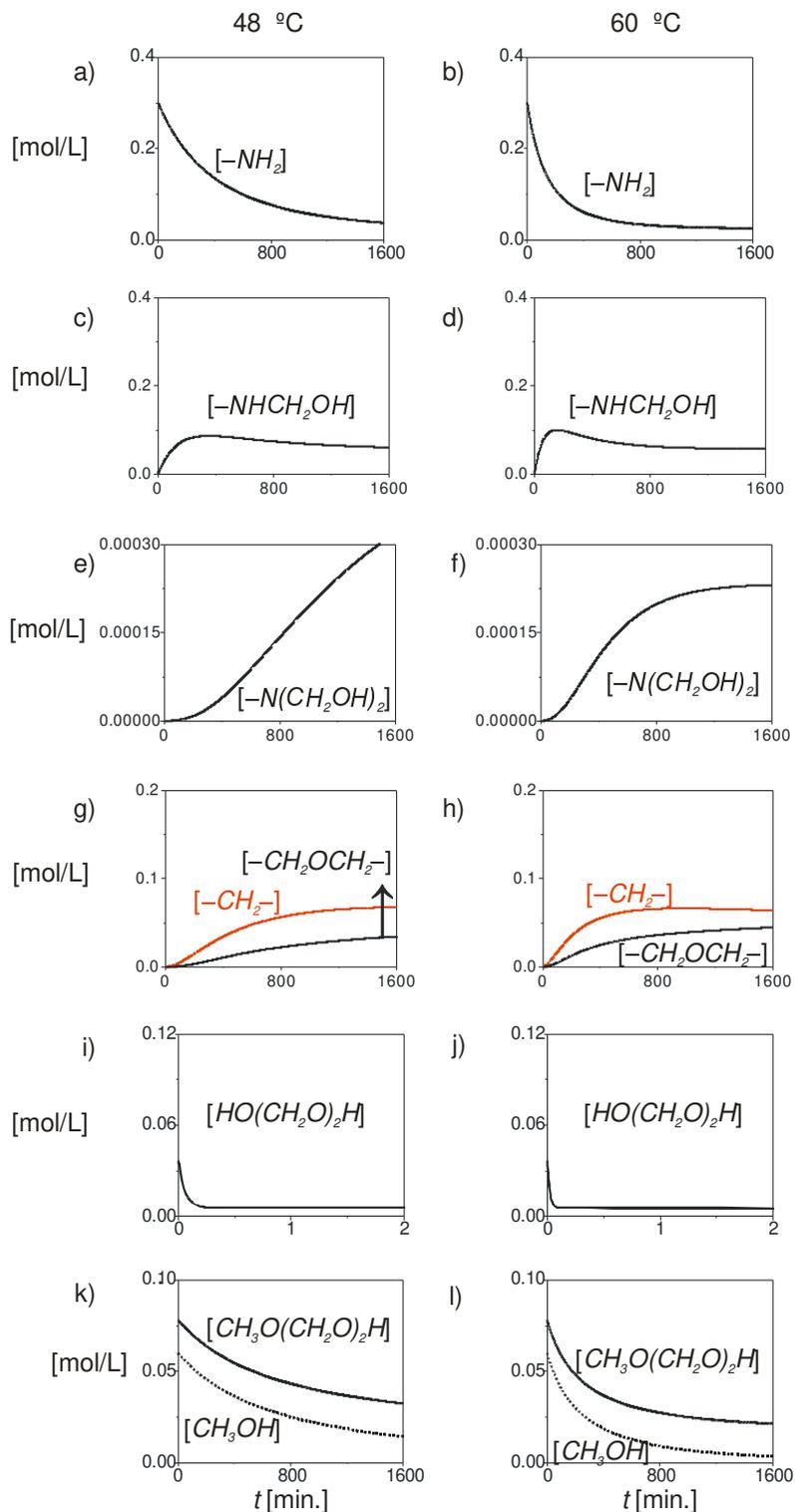


Fig. 4.11. Exps 6 y 7. Evoluciones teóricas de: a)-b): Grupo amino sin sustituir; c)-d): Grupo monohidroximetilamino; e)-f): Grupo dihidroximetilamino; g)-h): Uniones metileno y éter; i)-j): Poli(oximetilenglicol); k)-l): Poli(oximetilenglicol) hemiformal y metanol.

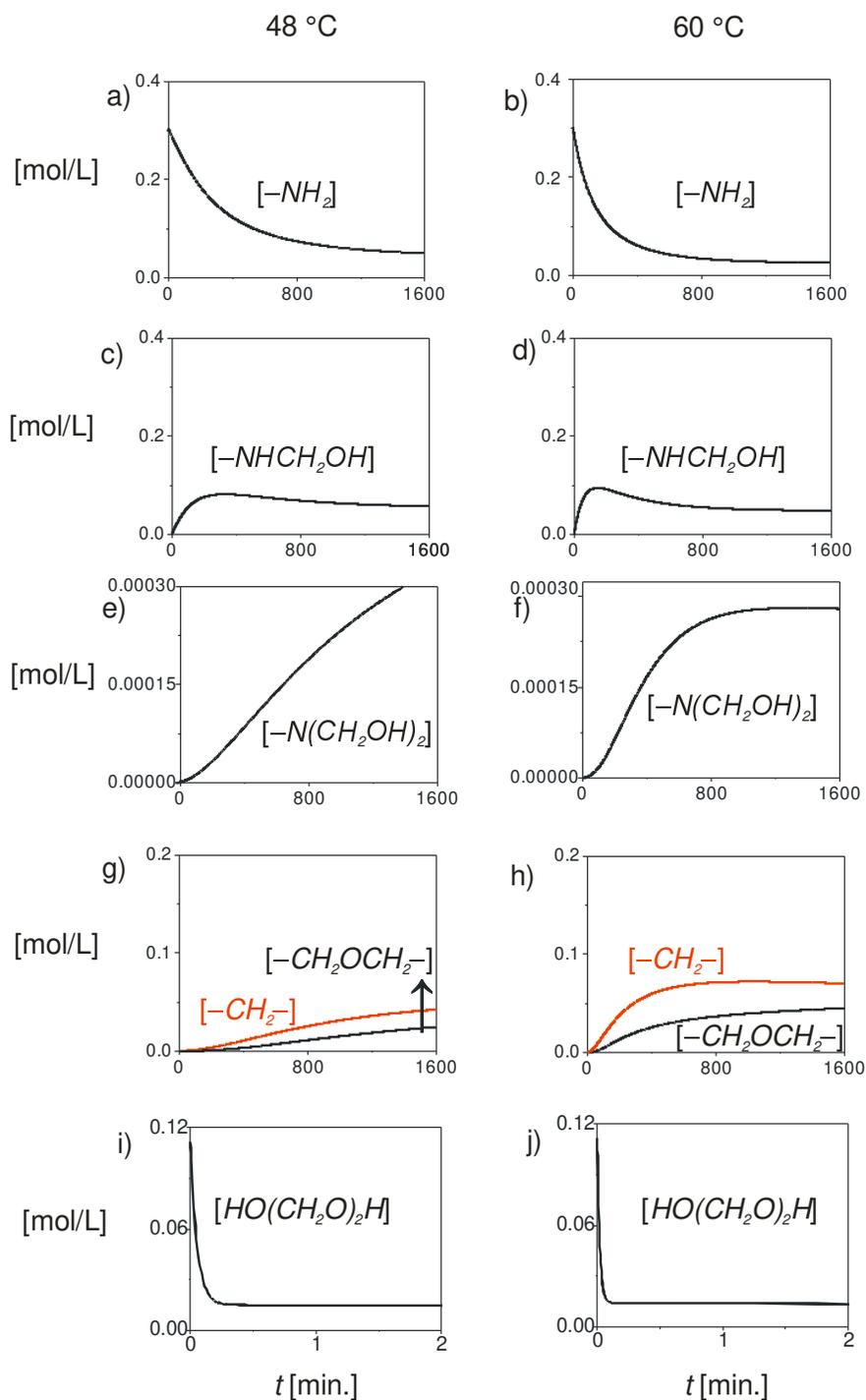


Fig.4.12. Exps 9 y 10. Evoluciones teóricas de: a)-b): Grupo amino sin sustituir; c)-d): Grupo monohidroximetilamino; e)-f): Grupo dihidroxilamino; g)-h): Uniones metileno y puente éter; i)-j): Poli(oximetilén glicol).

Al considerar las reacciones de ionización de la U, autoionización del agua, y la hidrólisis alcalina de los grupos hidroximetilo, el modelo puede ser usado para cualquier pH entre 3 y 10, mientras que en el Capítulo 3 distintas constantes deberían ajustarse para diferentes condiciones de pH debido a que el modelo no es genérico sino válido para un determinado pH. Al faltarle las reacciones mencionadas las constantes cinéticas tienen en cuenta esa situación y por eso resultan diferentes.

La hidroximetilación se ve favorecida con el incremento de la temperatura, en condiciones alcalinas y en ausencia de metanol [Fig. 4.10 c)-f)] mientras que la presencia de metanol a pH = 9 [Fig 4.11 c)-f)] y las condiciones ácidas [Fig. 4.12 c)-f)] la desfavorecen. Estos resultados coinciden con lo reportado por Nair *et al.* (1983) y De Jong y De Jonge (1952 a) donde la formación de grupos hidroximetilamino se favorece en medio alcalino.

Por el contrario, la condensación se desfavorece en condiciones alcalinas y en ausencia de metanol [Fig. 4.10 g)-h)] mientras que se favorece con el incremento de la temperatura, en presencia de metanol a pH = 9 [Fig. 4.11 g)-h)] y en condiciones ácidas [Fig. 4.12 g)-h)] siendo el efecto del metanol en condiciones alcalinas superior al efecto que tiene el medio ácido a bajas temperaturas (48 °C). Por otra parte, en condiciones ácidas la relación $[-CH_2-]/[-CH_2OCH_2-]$ a 60 °C es mayor que en condiciones alcalinas.

El poli(oximetilén glicol) [Fig. 4.10 i)-j), Fig. 4.11 i)-j) y Fig. 4.12 i)-j)] presente en la solución de formol sufre depolimerización a medida que avanza la reacción y aumenta la temperatura independientemente del pH.

4.7. Conclusiones

Se estudió teórica y experimentalmente la hidroximetilación-condensación de la U para sistemas diluidos homogéneos en condiciones ácidas y alcalinas a temperaturas de 48 °C y 60 °C. La espectroscopia de RMN resultó una técnica poderosa para la caracterización de las resinas de U-F permitiendo una clara identificación y asignación de las señales correspondientes a uniones éter y uniones metileno. En condiciones ácidas se favorece la formación de uniones metileno. Se desarrolló un nuevo modelo matemático que permite predecir la catálisis ácido-base específica de la hidroximetilación-condensación de la U en presencia de metanol empleando un único conjunto de parámetros del modelo en un rango de pH entre 3 y 10. Se estimaron las expresiones de Arrhenius de las constantes cinéticas de hidroximetilación (primaria y secundaria) y las constantes de condensación para sistemas en ausencia de metanol. Además se estimaron constantes de condensación operativas para sistemas en presencia de metanol.

Las predicciones teóricas mostraron una aceptable concordancia con las mediciones volumétricas, cromatográficas y espectroscópicas según correspondan.

5. PANELES DE PARTÍCULAS DE MADERA: EFECTO DE LA DENSIDAD SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

5.1. Introducción

Un material compuesto consiste en una combinación de dos o más materiales que se distinguen en su forma o composición, a fin de obtener un material con propiedades y características específicas (Jones, 1998; Mitchell, 2004). En los materiales compuestos se pueden identificar dos tipos de fases: una discontinua llamada refuerzo, que determina la estructura interna del compuesto, y una fase continua o matriz, cuya función es soportar la carga aplicada y transmitirla al refuerzo a través de la interfase manteniendo la integridad del compuesto (Arias Maya y Vanegas Useche, 2004; Mitchell, 2004). Los tableros de partículas son materiales compuestos constituidos por partículas de madera ordenadas al azar (refuerzo) y resina de U-F (matriz polimérica o adhesivo) (Arias Maya y Vanegas Useche, 2004).

La geometría de las partículas puede ser regular o irregular con tamaño de partículas que van desde los 0.00005 a 20 mm en todas sus direcciones (Askeland, 1998). Las partículas con orientación aleatoria se pueden introducir con facilidad en la matriz,

otorgando al material un comportamiento isotrópico con propiedades iguales en todas las direcciones.

Las especificaciones físicas de los tableros de partículas a base de resina de U-F determinan sus propiedades de uso final y de procesamiento y poseen relaciones en general poco conocidas con la estructura molecular que en muchos casos puede ajustarse en la etapa de polimerización manipulando las concentraciones iniciales y las condiciones de reacción. Por ejemplo, las propiedades físicas, y en particular las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros termoestables, dependen en gran medida del grado de entrecruzamiento; y las características de procesamiento de la resina dependen principalmente de la metodología de síntesis y de las condiciones de reacción. Por lo tanto, la producción de resinas base, el encolado y los ciclos de prensa están todos influenciados por la reactividad de la resina base. Esto explica el interés por controlar y conocer dicha reactividad.

Para la caracterización estructural de los monómeros y prepolímeros a lo largo de los procesos de síntesis, encolado e inicios del curado se pueden emplear diversas técnicas de análisis tales como técnicas volumétricas, cromatográficas (CLE) y espectroscópicas (FTIR y RMN).

Zeli *et al.* (2007) estudiaron el efecto de la relación molar inicial $F/U = 0.97, 1.01, 1.05, 1.19$ y 1.27 sobre las propiedades mecánicas y físicas de paneles de partículas de densidad de 700 kg/cm^3 a partir del empleo de una mezcla de partículas de madera de pino, abedul y picea de tamaño de partículas de 0.25 a 8 mm con 11% de resina de U-F de 65% de sólidos. La presión, temperatura y tiempo de curado fueron de 35.7 kg/cm^2 , $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y

2.67 min., respectivamente. Al incrementar la relación molar inicial F/U se observó incremento en la resistencia a la flexión y la adhesión interna mientras que la hinchazón en espesor y la absorción de agua disminuyeron.

Además, las propiedades finales de los paneles de partículas son fuertemente influenciadas por el tipo de madera, la geometría de las partículas, y el grado de compactación, entre otras variables (Maloney, 1977). La densidad tiene un impacto en el costo final de los paneles ya que al disminuir la densidad disminuyen los costos de materia prima y de transporte como resultado del empleo de una menor cantidad de materias primas y la consecuente disminución del peso de los paneles. Por tal motivo, es de interés evaluar el efecto de la densidad sobre las propiedades mecánicas de los paneles a fin de reducir costos.

Existen numerosos trabajos que relacionan las propiedades mecánicas de los paneles con su densidad (Hiziroglu *et al.*, 2005; Hayashi *et al.*, 2003; Hua y Jin., 2006; Hesch, 1993; y Zhou, 1990). Elash *et al.* (2012) emplearon un método de regresión lineal multivariable que correlaciona la densidad (520-720 kg/m³) y el contenido de resina (6-8%) con el módulo de elasticidad y la resistencia a la rotura en flexión y la adherencia interna para paneles obtenidos a partir de partículas de álamo de tamaño entre 4-20 mm y una resina ureica de 60% de sólidos curados a 30 kg/cm² de presión, 170 °C de temperatura durante 5 minutos. La caracterización mecánica involucró mediciones del módulo de elasticidad, resistencia a la rotura o resistencia a la flexión, resistencia a la tracción o adhesión interna, e hinchazón en espesor. Los resultados obtenidos revelaron que las propiedades mecánicas de los tableros de partículas de álamo de 1.6 cm de espesor con una

densidad de 600 a 650 kg/m³ y 6% de resina satisficieron los requerimientos mínimos (EN 312, 2003).

Los modelos matemáticos de la literatura que predicen el efecto de la densidad sobre las propiedades mecánicas de los paneles son válidos para los sistemas estudiados pero difícilmente puedan predecir resultados en sistemas que empleen otra composición o diferentes condiciones de curado. Estos sistemas multivariables requieren del desarrollo de un modelo propio basado en la composición y condiciones de procesamiento de cada planta industrial.

En los capítulos anteriores se realizó un estudio teórico experimental del proceso de síntesis de la resina de U-F y se estudió el efecto del pH. Estos estudios permiten aportar aspectos relacionados con la físicoquímica del proceso industrial y relacionarlos con las propiedades mecánicas de los tableros de partícula.

El proceso industrial de síntesis de la resina de U-F se realiza en dos etapas, donde en la primera etapa se logra un alto nivel de hidroximetilación favorecido por las condiciones alcalinas de trabajo y en la segunda etapa, en condiciones ácidas, se favorece la formación de productos de condensación. Luego, durante la etapa de procesamiento y curado se favorecen las reacciones de entrecruzamiento que conllevan a un incremento de los módulos, de las propiedades mecánicas tales como flexión y tracción de los tableros de partículas. Se busca optimizar el proceso de síntesis a fin de garantizar las propiedades mecánicas especificadas. En este sentido, se pretende emplear el modelo teórico desarrollado en el Capítulo 4 y acoplarlo a modelos o correlaciones empíricas que permitan correlacionar las relaciones entre estructuras y propiedades.

En este Capítulo se emplean técnicas estadísticas que correlacionan la densidad y las propiedades mecánicas de paneles de partículas de madera obtenidos de acuerdo a la composición y condiciones de procesamiento provistas por la empresa Tableros del Paraná S. A. empleando una resina comercial de características conocidas. A tal fin se caracteriza una resina de U-F comercial y se obtienen paneles de partículas a partir de 88.5% de partículas de madera dura y 11.5% de resina de U-F con 57.35% de sólidos, curados a 150 °C y 30 kg/cm² durante 10 minutos. Se miden propiedades finales como densidad, flexión y adherencia interna. Además, se adopta un modelo de regresión simple que correlaciona densidad con adherencia interna, resistencia en flexión y módulo de elasticidad en flexión, respectivamente.

5.2. Trabajo Experimental

5.2.1. Materias Primas

Se emplearon las siguientes materias primas: partículas de madera o “chips” de *Eucaliptus camaldulensis* (Tableros del Paraná S. A.), resina base de U-F (Arauco Argentina) con una viscosidad, pH y contenido de sólidos totales de 470 cps, 8.1, y 65.6% respectivamente, y una solución saturada de sulfato de amonio (43.2% p/p) empleada como catalizador.

El tiempo de gelificación de la resina de U-F se ajustó entre 60-70s. Para la determinación del tiempo de gelificación se colocan 5 mL de resina de U-F y el catalizador en un tubo de ensayo. El tubo de ensayo se sumerge en un baño a 100 °C y se determina el

tiempo de transformación de la resina en gel bajo agitación manual con varilla de vidrio. Para un tiempo de gelificación de 63.6 s se empleó un 0.87% v/v de solución saturada de sulfato de amonio.

5.2.2. Caracterización Estructural de la Resina Base de U-F y la Resina Curada

La caracterización de la resina base o prepolímero (UF) involucró la medición de formaldehído total libre (F_T), viscosidad, y densidad. Además se emplearon técnicas espectroscópicas y cromatográficas para la determinación de grupos funcionales y pesos moleculares, respectivamente; así como análisis termogravimétrico (TGA) para la determinación de la estabilidad térmica. Para el análisis espectroscópico y cromatográfico se emplearon muestras secadas en estufa de vacío a 40 °C.

La resina base de U-F catalizada con sulfato de amonio, se curó (UF_C) en una prensa de laboratorio a 150 °C y 30 kg/cm² durante 10 minutos y se la caracterizó mediante espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y TGA.

a) Formaldehído total

La medición de F_T se realizó de acuerdo al método volumétrico del sulfito (Walker, 1964). En un Erlenmeyer de 250 mL se colocaron 1.3 g de resina y 50 mL de solución de sulfito de sodio 1 M. El F_T presente en la resina reacciona con la solución de sulfito de sodio para generar hidróxido de sodio que se titula con una solución de HCl 1 N en

presencia de timolftaleína como indicador (sección 2.4.1. del Capítulo 2). El contenido de F_T se obtiene a partir de la siguiente expresión [Ec. (5.1)]:

$$F_T (\% \text{ p/p}) = \frac{3.7 \times N \times f \times V}{m} \quad (5.1)$$

donde m es la masa de resina (g) y N , f , y V son la normalidad, el factor de corrección, y el volumen gastado (mL) de la solución de HCl, respectivamente.

b) Índice de viscosidad

Para determinar el índice de viscosidad se empleó el método de la Copa Ford con orificio N° 4. La copa de 100 mL se llena y enrasa con resina a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y se cronometra el tiempo de vaciado por gravitación a través del orificio.

c) Densidad

La densidad de la resina se midió a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ empleando un densímetro de vidrio.

d) FTIR

Se prepararon pastillas de BrK conteniendo aproximadamente un 1% de muestra. Los espectros se adquirieron en un espectrofotómetro IR Nicolet 5 SXC de transformada de Fourier entre 400 a 4000 cm^{-1} . Para el análisis de los mismos se empleó el software del equipo (OMNIC).

e) CLE

Se utilizó el mismo equipamiento y metodología descritos en la sección 2.4.2 del Capítulo 2.

f) TGA

Para el estudio de la estabilidad térmica se empleó una balanza termogravimétrica Mettler Toledo 812e con N₂ y aire como gas de purga a velocidades de barrido de 20 °C/min entre 40 °C y 493 °C. Se emplearon entre 7 y 10 mg de muestra que fueron colocadas en los crisoles propios del equipo.

5.2.3. Distribución Granulométrica de las Partículas de Madera

Para la medición de la distribución granulométrica de las partículas de madera se empleó un juego de tamices U.S.A. Estandar Testing Sieve (1.68-0.18 mm).

5.2.4. Obtención de los Paneles

Se obtuvieron 12 tableros de 300 mm x 300 mm y 20 mm de espesor de densidades nominales 550 (A), 650 (B) y 750 (C) kg/m³, a partir de las condiciones de procesamiento que se muestran en la Tabla 5.1.

Básicamente, los paneles se obtuvieron en 2 etapas: Encolado y prensado.

Encolado: Primero se mezclaron la resina, el agua, y el catalizador bajo agitación manual con varilla de vidrio. Luego, se esparcieron las partículas de madera sobre una gran superficie y se pulverizaron con la resina catalizada [Fig. 5.1 a)]. Seguidamente, la mezcla se colocó dentro de una bolsa de polietileno y se realizó una vigorosa agitación manual para favorecer la distribución homogénea de la resina entre las partículas

Tabla 5.1. Paneles de madera conglomerada: Condiciones de trabajo.

| | A | B | C |
|-------------------------------|----------|----------|----------|
| <i>Composición:</i> | | | |
| Virutas, g | 876 | 1035 | 1200 |
| Agua, g | 13 | 16 | 18 |
| Resina, g | 100 | 119 | 137 |
| Catalizador, mL | 0.67 | 0.79 | 0.91 |
| <i>Condiciones de curado:</i> | | | |
| Temperatura, °C | 150 | 150 | 150 |
| Presión, kg/cm ² | 30 | 30 | 30 |
| Tiempo, min. | 10 | 10 | 10 |

Prensado: Se usó una prensa hidráulica de laboratorio que emplea vapor como fluido calefactor y agua como fluido refrigerante. Como molde se emplearon 3 marcos superpuestos de 300 mm x 300 mm (área interna) y 20 mm de espesor sobre una chapa de acero. La mezcla de partículas encolada se distribuyó en forma homogénea en el interior del molde y se comprimió en frío. Seguidamente se descomprimió y se retiró el marco superior [Fig. 5.1 b)]. El proceso de compresión, descompresión y eliminación de marco se volvió a repetir hasta que toda la mezcla quedó comprimida dentro del último marco. Finalmente, se calefaccionó de acuerdo a las condiciones de la Tabla 5.1 [Fig. 5.1 c)] y al finalizar el ciclo de curado se desmoldó [Fig. 5.1 d)].

Se midieron densidad y propiedades mecánicas tales como flexión y adherencia interna de todos los paneles.



Fig. 5.1. Proceso de obtención de los paneles: a) Encolado, b) Prensado en frío, c) Curado, y d) Desmolde.

5.2.5. Medición de Propiedades Finales

5.2.5.1. Densidad

Se realizaron ensayos según la norma ASTM D1037 – 12. A tales efectos se ensayaron 4 muestras de A, 4 muestras de B y 5 muestras de C de 153 mm x 76 mm y

20 mm de espesor. Se utilizó un calibre para medir las probetas y una balanza marca Kretz de 0.1 kg de precisión para pesarlas.

5.2.5.2. Adherencia Interna (Tracción Perpendicular al Plano)

Se realizaron ensayos según la norma ASTM D1037 – 12 para determinar la cohesión del panel en la dirección perpendicular al plano. Se ensayaron 5 muestras de A, B y C respectivamente. Se utilizaron muestras cuadradas de 52-53 mm de largo (d) y 52-53 mm ancho (b). Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos Shimadzu modelo DSS-10T [Fig. 5.2 a)]. Se utilizó una celda con capacidad de carga de 500 kg marca Shimadzu n° 22.771. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 18 ± 0.5 °C, una humedad relativa de $72 \pm 5\%$, y a una velocidad de travesa de 2 mm/min. La celda se calibró con cargas de 10 y 20 kg en las mismas condiciones del ensayo. Se fijó una longitud calibrada de 20-23 mm. En la Fig. 5.2 b) se muestra la fotografía de una de las probetas ensayadas.

La adherencia interna (σ_T) se obtuvo a partir de la siguiente expresión [Ec.5.2)]:

$$\sigma_T [\text{MPa}] = \frac{P_{\max}}{bd} \quad (5.2)$$

donde P_{\max} es la carga máxima de ruptura [5-31 kg].

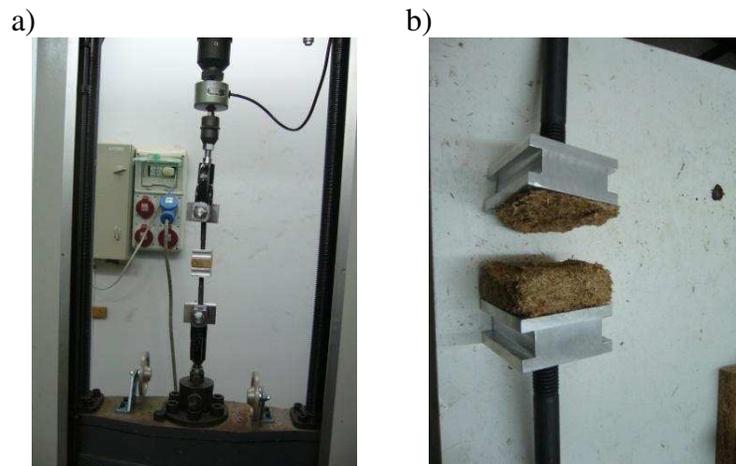


Fig. 5.2. Adherencia interna: a) Ensayo, y b) Fotografía de una probeta ensayada en tracción perpendicular al plano.

5.2.5.3. Flexión

Se realizaron ensayos según la norma ASTM D1037 – 12 para obtener el módulo elástico (E_F) y la resistencia (σ_F) de los materiales. Se ensayaron 5 muestras de A, B y C respectivamente. Se utilizaron muestras rectangulares de 232 mm largo, 76-78 mm ancho (b) y con un espesor de 19-23 mm (d). Nótese que el largo de la probeta resultó menor al indicado por norma (531 mm) debido a la menor dimensión de las muestras. Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos Shimadzu modelo DSS-10 T [Fig. 5.3 a)]. Se utilizó una celda con capacidad de carga de 500 kg marca Shimadzu n° 22.771. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 18 ± 0.5 °C, una humedad relativa de 72 ± 5 % y a una velocidad de travesa de 10 mm/min. Se fijó un Span o distancia entre soportes de 200 mm (L). La celda se calibró con cargas de 10 kg y 20 kg en las mismas condiciones del ensayo.

A partir de las curvas de tensión-deformación en flexión de la Fig. 5.3 b) se obtuvieron la resistencia a la flexión y los módulos de elasticidad, según las siguientes ecuaciones [Ecs. (5.3) y (5.4)]:

$$\sigma_F [\text{MPa}] = \frac{3 P_{\max} L}{2 b d^2} \quad (5.3)$$

$$E_F [\text{MPa}] = \frac{L^3}{4 b d^3} m \quad (5.4)$$

donde $P_{\max} = 3-30 \text{ kg}$ y $m = \frac{\Delta P}{\Delta y}$ (N/mm) es la pendiente de tangente de la porción lineal de

la curva.

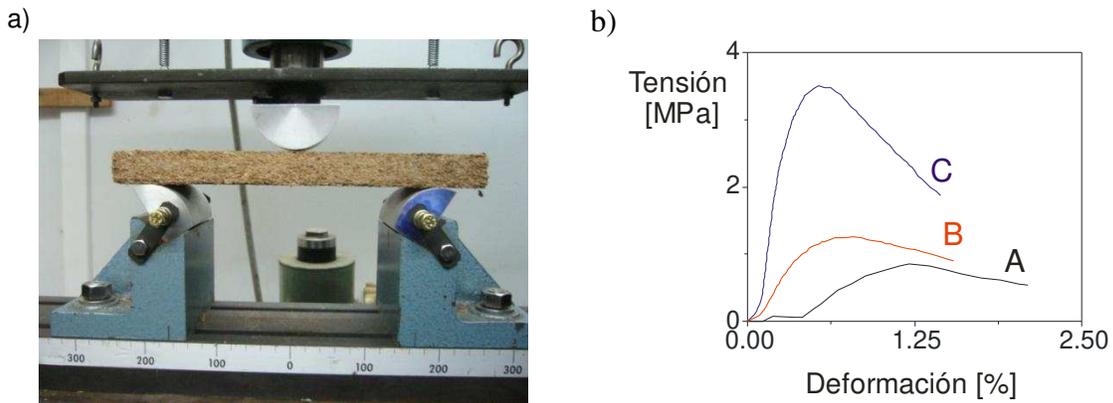


Fig. 5.3. Flexión: a) Ensayo, y b) Curvas de tensión-deformación.

5.3. Resultados y Discusión

Las mediciones de densidad, índice de viscosidad y F_T de UF se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Caracterización de la resina UF (Arauco, Argentina).

| Densidad (g/cm ³) | Índice de viscosidad (s) | F _T (%) |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------|
| 1.298 | 149 | 6.41 |

En la Fig. 5.4 se muestra el cromatograma de la resina base UF donde el 52.77% corresponde a monómeros (M1), el 30.85% a dímeros (M2) y el 19.13% a oligómeros (M3).

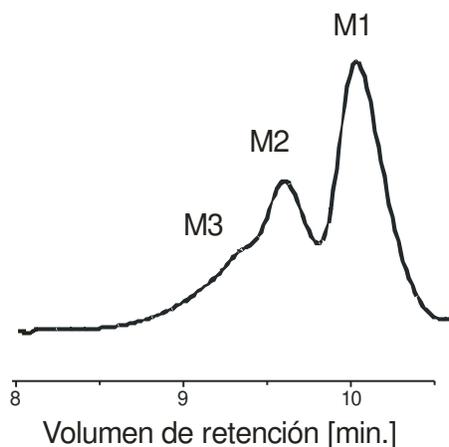


Fig. 5.4. Evolución del cromatograma obtenido por CLE.

En relación a la estructura molecular, en la Fig. 5.5 se comparan los espectros de FTIR de UF y UFc. La asignación de los picos se hizo de acuerdo a las señales características reportadas en la literatura (Tabla 5.3). El ensanchamiento de la banda del prepolímero a 3440 cm⁻¹ (1), podría ser atribuido a la presencia de agua que genera puentes de hidrógeno con grupos tales como —CH₂OH, —NH₂ y —NH— mientras que el agudo pico a 3350 cm⁻¹ de UFc sugiere formación de grupos —NH— (Zorba *et al.*, 2008).

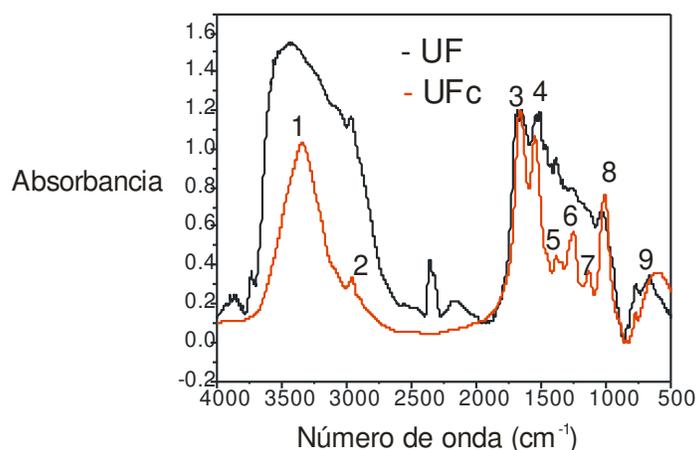


Fig. 5.5. FTIR: Espectros correspondientes a UF y UF_c.

Tabla. 5.3. FTIR: Asignación de señales para la resina base (UF) y la resina curada (UF_c) según Mladjan *et al.* (2011).

| N° | UF (cm ⁻¹) | UF _c (cm ⁻¹) | Origen de la banda |
|----|------------------------|-------------------------------------|--|
| 1 | 3432 | 3344 | Vibración de estiramiento O—H y N—H |
| 2 | 2969 | 2955 | Vibración de estiramiento C—H en grupos metilos y metilenos |
| 3 | 1676 | 1676 | Vibración de estiramiento de grupo carboxilo (Amidas I) |
| 4 | 1524 | 1552 | Vibración de flexión de grupo carboxilo (Amidas II) |
| 5 | 1383 | 1383 | Vibración de estiramiento de grupo C —H en grupos CH ₂ y CH ₃ |
| 6 | 1258 | 1258 | Vibración de estiramiento de grupo carboxilo (Amidas III) |
| 7 | 1122 | 1136 | Vibración de estiramiento de grupo C —H y C—O en grupos éteres |
| 8 | 1034 | 1013 | Vibración de estiramiento de C—O y C—N |
| 9 | 780-658 | 780-658 | Vibración de flexión de C—H y C—N (compuestos cíclicos) |

La concentración de amidas III (6) es casi despreciable en UF mientras que la relación amidas II (4) /amidas I (3) es prácticamente igual a uno. En UF_c se observa una disminución de la relación de intensidades de los picos (4)/(3) y presencia de amidas III. Además, en UF_c se observa una señal a 1136 cm⁻¹ (7) como resultado de la presencia de uniones éter. El intenso pico a 1013 cm⁻¹ (8) sugiere adición final de U al final de la etapa de síntesis (Mladjan *et al.*, 2011) resultando así la relación de intensidades de las señales correspondientes a metiloles (8)/uniones éter (7) mayor para UF_c (9.58) que para UF (5.18). De modo similar la presencia de las señales de cianato (NCO⁻) a 2300 cm⁻¹ y de CO₂ a 2400 cm⁻¹ en UF sugieren descomposición de la U agregada al final de la reacción [Ec. (1.9)](Kieke *et al.*, 1996). Por otra parte, las señales por debajo de 1000 cm⁻¹ se asocian a urones (9).

En el termograma de la Fig. 5.6, se pueden identificar dos zonas. La primera zona entre 40-180 °C corresponde a la pérdida de humedad por evaporación y a la desorción de agua, así como a una lenta pérdida de F libre. A los 120 °C UF pierde 1.56% de su peso y UF_c 3.03% posiblemente como resultado de una mayor higroscopicidad de UF_c. La segunda zona entre 180 y 480 °C corresponde principalmente a reacciones de descomposición por ruptura de enlaces covalentes. A aproximadamente 195 °C, la U se degrada a amoníaco y ácido ciánico (HN=C=O) (Ghahri *et al.*, 2016) y entre los 232 y 237 °C se degradan las uniones éter (Zorba *et al.*, 2008). Al final del proceso, la pérdida de masa de UF fue de 85.74% y de 82.34% para UF_c.

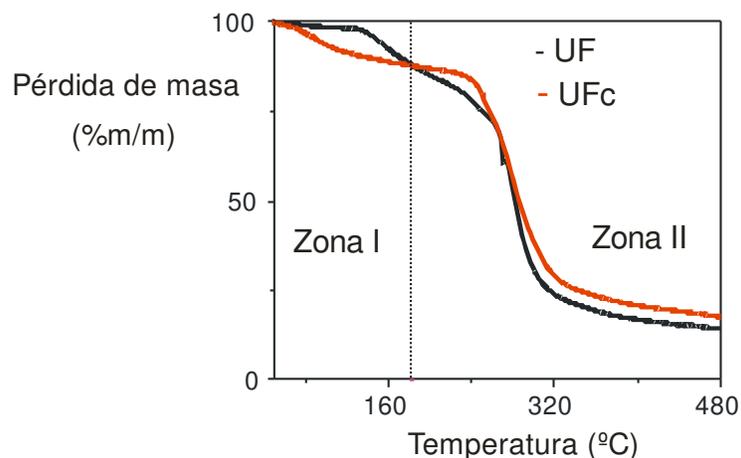


Fig. 5.6. TGA: termogramas correspondientes a UF y UFc.

En la Tabla 5.4 se muestra la distribución granulométrica de las partículas donde 39.28% corresponde a partículas de 0.84 mm y 26.53% a 0.43 mm.

Tabla 5.4. Distribución granulométrica de las partículas de madera de *Eucalyptus camaldulensis*.

| Malla (mm) | Masa (g) | % peso |
|------------|----------|--------|
| 12 (1.68) | 2.50 | 13.11 |
| 20 (0.84) | 7.49 | 39.28 |
| 40 (0.43) | 5.06 | 26.53 |
| 50 (0.30) | 1.62 | 8.50 |
| 60 (0.25) | 0.59 | 3.11 |
| 80 (0.18) | 0.40 | 2.10 |
| (<0.18) | 1.41 | 7.39 |

En relación a los paneles, la adherencia interna determina su calidad y en general los materiales compuestos con una gran variación del perfil de densidad vertical rompen en la zona media. La densidad en la zona de la falla es típicamente 50% menor que la densidad máxima en ambas caras (Rathke et al., 2012). Si bien algunos de los paneles rompieron en

la mitad varios de ellos lo hicieron en la zona próxima a una de las caras [Fig. 5.2 b)] como resultado de la falta de distribución homogénea de la resina y posibles diferencias de temperatura entre los platos de la prensa.

Con respecto al ensayo de flexión, las curvas de tensión-deformación de la Fig.5.3 b) muestran un comportamiento lineal elástico seguido de una zona no lineal hacia el final de las curvas. En términos de fuerza, las fibras (responsables de las propiedades mecánicas) sirven para resistir la tracción, la matriz (responsable de las propiedades físicas y químicas) para resistir las deformaciones, y todos los materiales presentes sirven para resistir la compresión. Las fibras de la sección por encima del eje centroidal están sometidas a esfuerzos de compresión y las de abajo a esfuerzos de tracción. El principal mecanismo de falla es la tracción desarrollada en las fibras de la superficie opuesta a la de contacto. La resistencia de los materiales aumenta proporcionalmente con la densidad.

En la Tabla 5.5 se muestran los resultados de densidad, σ_T , σ_F , y E_F . Estos resultados se compararon estadísticamente mediante análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95% ($p = 0.05$) implementando el software libre R versión 3.2.1. Nótese que p es el nivel de significancia. Si $p < 0.05$ existen diferencias significativas entre las muestras. Si $p > 0.05$ no existen diferencias significativas entre las muestras.

Para las mediciones de densidad, adherencia interna y flexión se propuso un diseño completamente aleatorizado unifactorial donde el factor propuesto fue el tipo de paneles (A, B y C).

Tabla 5.5. Mediciones de densidad, adherencia interna, resistencia y módulo en flexión.

| Tablero | Densidad | Adherencia interna | Flexión | |
|---------|-----------------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| | d (kg/m ³) | σ_T (MPa) | σ_F (MPa) | E_F (MPa) |
| A | 580 | 0.03 | 0.53 | 75.12 |
| | 560 | 0.03 | 0.54 | 89.84 |
| | 500 | 0.04 | 0.34 | 60.58 |
| | 540 | 0.02 | 0.58 | 115.03 |
| | — ^a | 0.03 | 0.64 | 102.87 |
| B | 580 | 0.03 | 0.80 | 271.36 |
| | 576.90 | 0.03 | 0.80 | 191.29 |
| | 576.90 | 0.04 | 1.00 | 192.82 |
| | 557.70 | 0.03 | 0.96 | 182.74 |
| | — ^a | 0.03 | 0.90 | 194.36 |
| C | 711.54 | 0.03 | 1.24 | 298.35 |
| | 673.08 | 0.05 | 1.54 | 346.41 |
| | 740 | 0.11 | 2.51 | 570.05 |
| | 769 | 0.06 | 1.90 | 517.35 |
| | 780 | 0.09 | 1.85 | 564.07 |

^a no se realizaron mediciones.

En primer lugar, se comprobó la idoneidad de los modelos (errores independientes y distribuidos normalmente con media cero y variancia constante para todos los niveles del factor) mediante las pruebas de Levene y Shapiro ($p > 0.05$). Se observó que las mediciones de resistencia a la flexión y adherencia interna no cumplían con los supuestos de homocedastidad y normalidad de los residuos. Por tal motivo, se realizó una transformación logarítmica de los datos (Montgomery, 2002) y se volvieron a corroborar los supuestos mediante Levene y Shapiro. En la Tabla 5.6 se muestran los valores medios (de densidad y

de las propiedades mecánicas) y el nivel de significancia p obtenidos a partir de los ensayos en combinación con el tratamiento estadístico. Como era de esperar, se tienen diferencias estadísticamente significativas en las propiedades de los paneles ($p < 0.05$). Por tal motivo se efectuó la prueba de intervalos múltiples de Tukey para comparar medias y determinar grupos homogéneos (Tabla 5.7). La densidad y la adherencia interna de A y B resultaron estadísticamente iguales ($p > 0.05$).

Tabla 5.6. ANOVA.

| Factor | d (kg/m ³) | σ_T (MPa) | σ_F (MPa) | E_F (MPa) |
|--------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| A | 545 ± 34.16 | 0.03 ± 0.007 | 0.53 ± 0.11 | 88.69 ± 21.62 |
| B | 572.89 ± 10.22 | 0.03 ± 0.02 | 0.89 ± 0.09 | 206.51 ± 36.53 |
| C | 734.72 ± 43.56 | 0.07 ± 0.032 | 1.81 ± 0.47 | 459.24 ± 127.73 |
| p | 1.30×10^{-5} | 0.0049 | 4.10×10^{-6} | 2.26×10^{-5} |

Tabla 5.7. Prueba de intervalos múltiples de Tukey: niveles de significancia (p).

| Factores | d (kg/m ³) | σ_T (MPa) | σ_F (MPa) | E_F (MPa) |
|----------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| B-A | 0.50 | 0.85 | 4.28×10^{-3} | 8.10^{-2} |
| C-A | 2.13×10^{-5} | 6.26×10^{-3} | 2.80×10^{-6} | 1.90×10^{-5} |
| C-B | 8.41×10^{-5} | 0.02 | 7.68×10^{-4} | 6.60×10^{-4} |

Por otra parte, se adoptó un modelo de regresión lineal (Montgomery, 2002) que correlaciona estadísticamente la densidad (d) con cada una de las propiedades mecánicas [Ec. (5.5)]:

$$P_i = a + b d, \quad i = \sigma_T, \sigma_F, E_F \quad (5.5)$$

donde a , b , son las constantes de ajuste para cada propiedad mecánica. Los modelos se ajustaron a partir de las mediciones de la Tabla 5.5 empleando el software libre R versión

3.2.1. Las constantes de ajuste y el coeficiente de regresión R^2 de cada modelo se muestran en la Tabla 5.8. En la Fig. 5.7 se muestran los resultados teóricos obtenidos con las Ec. (5.5) y los correspondientes valores experimentales (Tabla 5.6). Se observa una muy buena concordancia entre las predicciones y las mediciones.

Tabla 5.8. Parámetros del modelo.

| i | a | b | R^2 |
|------------|------------------------|-----------------------|--------|
| σ_T | -9.46×10^{-2} | 2.23×10^{-4} | 0.9812 |
| σ_F | -2.86 | 6.38×10^{-3} | 0.9806 |
| E_F | -871.40 | 1.81 | 0.9680 |

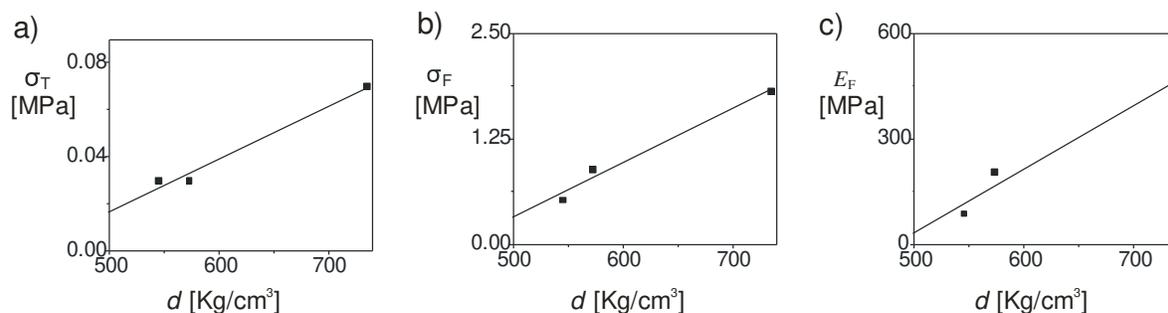


Fig. 5.7. Curvas de correlación de la densidad con: a) σ_T , b) σ_F , y c) E_F . Los puntos corresponden a las mediciones experimentales y las líneas llenas a las predicciones del modelo.

5.4. Conclusiones

Se obtuvieron paneles monocapa de madera conglomerada de densidades nominales: 550, 650, y 750 kg/cm^3 a partir de una mezcla de partículas de madera de *Eucalyptus camaldulensis* de tamaño en el rango de 1.68-0.18 mm y 11.5% de resina de

U-F. Los ensayos mecánicos de adherencia interna y flexión se combinaron con técnicas estadísticas a fin de una mejor evaluación de las propiedades mecánicas. Todas las propiedades aumentaron proporcionalmente con la densidad. Se emplearon modelos de regresión lineal simple para correlacionar densidad con adherencia interna, resistencia a la flexión y módulo de elasticidad en flexión, respectivamente. Los modelos son válidos para el rango de densidades estudiadas ($550-750 \text{ kg/cm}^3$) y una resina de U-F con 52.77% de monómeros, 30.85% de dímeros y 19.13% de oligómeros con una relación molar de metiloles/uniones éter = 5.18.

6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Se estudió teórica y experimentalmente la síntesis de resinas de urea-formaldehído (U-F) en condiciones ácida y alcalina en un rango de temperatura de 38 °C a 90 °C. Además, se estudió el efecto que tiene el metanol, empleado como estabilizante en las soluciones comerciales de formol, sobre la cinética de polimerización. Para la caracterización de las resinas se emplearon técnicas volumétricas, espectroscópicas y cromatográficas.

La resonancia magnética nuclear (RMN) y las técnicas de correlación nucleares ^1H - ^{13}C gHSQC resultaron ser poderosas para el estudio de la estructura molecular de la resina. Se logró una mayor diferenciación de las señales características de ^1H RMN hasta el momento reportadas en la literatura.

En las resinas sintetizadas en condiciones alcalinas predominan los grupos monohidroximetilamino y uniones éter sin sustituir, monosustituido y disustituido; mientras que en condiciones ácidas las uniones metileno sin sustituir y monosustituido. Se evidenció la presencia de hemiformales de grupo monohidroximetilamino, no así la presencia de grupos dihidroximetilamino ni de urones. La identificación de uniones metileno monosustituido y disustituido en condiciones alcalinas se vio dificultada por la

presencia de ruido experimental y se verificó ausencia de uniones éter disustituido en condiciones ácidas. El incremento de la temperatura favorece la velocidad de consumo de formaldehído (F) total durante la hidroximetilación y el consumo de grupos hidroximetilamino durante la condensación. A partir de las mediciones titulométricas y cromatográficas de esta Tesis se pudo demostrar que el metanol tiene un efecto desactivante en la hidroximetilación y activante durante la condensación que disminuye con el aumento de la temperatura.

Se presentaron dos modelos matemáticos para la reacción entre la U y el F, uno a pH constante y otro que considera el efecto de la catálisis específica.

Ambos modelos son capaces de predecir las evoluciones de los grupos monohidroximetilamino y dihidroximetilamino, las uniones éter y las uniones metileno considerando el equilibrio de hidratación del F, los polímeros del F, el efecto del metanol y la formación de hemiformales de grupo hidroximetilamino. El modelo de la catálisis ácido-base específica tiene en cuenta además las reacciones de ionización de la U, la autoionización del agua, y la hidrólisis alcalina de los grupos hidroximetilo y permite simular a distintas condiciones de pH. Las mediciones realizadas en esta Tesis a 38 °C, 48 °C, 60 °C y 70 °C permitieron ajustar los parámetros cinéticos de ambos modelos estimándose las constantes cinéticas correspondientes a las reacciones de hidroximetilación (primaria y secundaria) y las de condensación en ausencia de metanol. Además se estimaron las constantes de condensación operativas para los sistemas en presencia de metanol.

Los 2 modelos mostraron ser consistentes y ajustaron muy bien las mediciones disponibles.

Por otra parte, se emplearon modelos de regresión lineal simple para correlacionar la densidad de paneles de partículas con propiedades mecánicas tales como adherencia interna y flexión. Se obtuvieron paneles monocapa de madera conglomerada de densidades nominales: 550, 650, y 750 kg/cm³ a partir de 88.5% de virutas de madera de *Eucalyptus camaldulensis* y 11.5% de una resina base de U-F comercial constituida aproximadamente por un 52.77% de monómeros, un 30.85% de dímeros y un 19.13% de oligómeros con una relación molar de metiloles/uniones éter = 5.18. Todas las propiedades aumentaron proporcionalmente con la densidad.

En futuros trabajos se pretende:

- a) Mejorar la estimación de pesos moleculares mediante cromatografía líquida de exclusión por tamaños (CLE) empleando patrones con estructura química similar a la de estas resinas.
- b) Desarrollar un modelo detallado sobre la base de los modelos presentados en esta Tesis a fin de predecir distribuciones de pesos moleculares y pesos moleculares medios de los procesos de síntesis industriales.
- c) Estudiar y modelar las etapas siguientes del proceso como son el encolado y el prensado.
- d) Estudiar relaciones estructura-propiedades a fin de poder predecir variables de calidad tales como adherencia interna, y módulo y resistencia en flexión. Se

apuntará al desarrollo de modelos teóricos que permitan predecir las propiedades mecánicas de interés a partir de características estructurales de las resinas o mediciones empíricas tales como índice de viscosidad y tiempo de gelificación, entre otras.

- e) Acoplar los modelos desarrollados en esta Tesis con los modelos de estructura-propiedades a efectos de simular y optimizar procesos de obtención de paneles con propiedades preespecificadas.
- f) Investigar otras aplicaciones avanzadas para este tipo de resinas convencionales como por ejemplo sistemas particulados basados en resinas de U-F obtenidos por procesos de polimerización heterogénea para la liberación controlada de principios activos para el sector agrícola. Se pretende abordar aspectos experimentales asociados a la síntesis como también modelos teóricos a fin de predecir características de interés.

Se espera emplear las herramientas teóricas desarrolladas en esta Tesis y las que se obtengan en un futuro para optimizar el proceso productivo y combinarlas con la experiencia en planta, y nuevas técnicas analíticas para resolver viejos problemas tecnológicos.

Apéndice A. Modelado Matemático Global de la Hidroximetilación-Condensación de la U

A partir del mecanismo cinético que involucra las Ecs (1)-(14) de la Tabla 3.2 y considerando volumen constante, sistemas homogéneos y pH entre 3 y 10, se derivan los siguientes balances de masa para los reactivos y productos:

$$\begin{aligned} \frac{d[F]}{dt} = & k_{m1}^* [-NHCH_2OH] - k_{m1} [F] [-NH_2] + k_{m2}^* [-N(CH_2OH)_2] \\ & - k_{m2}^* [F] [-NHCH_2OH] + k_d [HOCH_2OH] - k_h [H_2O] [F] \\ & + k_{HF} [CH_3OCH_2OH] - k_{HF1} [CH_3OH] [F] \\ & + k_{HFUI} [-NHCH_2(OCH_2)_n OH] - k_{HFU} [F] [-NHCH_2OH] \end{aligned} \quad (A.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[-NH_2]}{dt} = & k_{m1}^* [-NHCH_2OH] - k_{m1} [F] [-NH_2] \\ & + k_{MB1}^* [-NHCH_2NH] [H_2O] - k_{MB1}^* [-NH_2] [-NHCH_2OH] \\ & + k_{MB3}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)] [H_2O] \\ & - k_{MB3}^* [-NH_2] [-N(CH_2OH)_2] \end{aligned} \quad (A.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[-NHCH_2OH]}{dt} = & k_{m1}^* [-NH_2] [F] - k_{m1}^* [-NHCH_2OH] \\ & + k_{m2}^* [-N(CH_2OH)_2] - k_{m2}^* [-NHCH_2OH] [F] \\ & + 2(k_{EB1}^* [-NHCH_2OCH_2NH-] [H_2O] \\ & - k_{EB1}^* [-NHCH_2OH]^2) + k_{MB1}^* [-NHCH_2NH-] [H_2O] \\ & - k_{MB1}^* [-NH_2] [-NHCH_2OH] \\ & + 2(k_{MB2}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\ & - k_{MB2}^* [-NHCH_2OH]^2) \\ & + k_{MB4}^* [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\ & - k_{MB4}^* [-N(CH_2OH)_2] [-NHCH_2OH] \\ & + k_{EB2}^* [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\ & - k_{EB2}^* [-N(CH_2OH)_2] [-NHCH_2OH] \\ & + k_{HFUI} [-NHCH_2(OCH_2)_n OH] - k_{HFU} [F] [-NHCH_2OH] \end{aligned} \quad (A.3)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-N(CH_2OH)_2]}{dt} = & k_{m_2}^* [-F][-NHCH_2OH] - k_{m_2}^* [-N(CH_2OH)_2] \\
& + k_{MB3}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\
& - k_{MB3}^* [-N(CH_2OH)_2][-NH_2] \\
& + k_{MB4}^* [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\
& - k_{MB4}^* [-N(CH_2OH)_2][-NHCH_2OH] \\
& + k_{EB2}^* [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\
& - k_{EB2}^* [-N(CH_2OH)_2][-NHCH_2OH] \\
& + 2(k_{EB3}^* [-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\
& - k_{EB3}^* [-N(CH_2OH)_2]^2)
\end{aligned} \tag{A.4}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-NHCH_2NH-]}{dt} = & k_{MB1}^* [-NH_2][-NHCH_2OH] \\
& - k_{MB1}^* [-NHCH_2NH-][H_2O]
\end{aligned} \tag{A.5}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-NHCH_2N(CH_2OH)-]}{dt} = & k_{MB2}^* [-NHCH_2OH]^2 \\
& - k_{MB2}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\
& + k_{MB3}^* [-N(CH_2OH)_2][-NH_2] \\
& - k_{MB3}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)-][H_2O]
\end{aligned} \tag{A.6}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-]}{dt} = & k_{MB4}^* [-N(CH_2OH)_2][-NHCH_2OH] \\
& - k_{MB4}^* [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-][H_2O]
\end{aligned} \tag{A.7}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-NHCH_2OCH_2NH-]}{dt} = & k_{EB1}^* [-NHCH_2OH]^2 \\
& - k_{EB1}^* [-NHCH_2OCH_2NH-][H_2O]
\end{aligned} \tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-]}{dt} = & k_{EB2}^* [-NHCH_2OH][-N(CH_2OH)_2] \\
& - k_{EB2}^* [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-][H_2O]
\end{aligned} \tag{A.9}$$

$$\frac{d[-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-]}{dt} = k_{EB3}^* [-N(CH_2OH)_2]^2 - k_{EB3}^* [-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \quad (A.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H_2O]}{dt} = & k_{EB1}^* [-NHCH_2OH]^2 - k_{EB1}^* [-NHCH_2OCH_2NH-][H_2O] \\ & + k_{MB1}^* [-NH_2][-NHCH_2OH] - k_{MB1}^* [-NHCH_2NH][H_2O] \\ & + k_{MGn} [HOCH_2OH]^2 - k_{MGn}' [HOCH_2OCH_2OH][H_2O] \\ & + k_d [HOCH_2OH] - k_h [H_2O][F] \\ & k_{MB2}^* [-NHCH_2OH]^2 - k_{MB2}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\ & + k_{MB3}^* [-NH_2][-NHCH_2OH] - k_{MB3}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\ & + k_{MB4}^* [-N(CH_2OH)_2][-NHCH_2OH] \\ & - k_{MB4}^* [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\ & + k_{EB2}^* [-N(CH_2OH)_2][-NHCH_2OH] \\ & - k_{EB2}^* [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \\ & k_{EB3}^* [-N(CH_2OH)_2]^2 \\ & - k_{EB3}^* [-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-][H_2O] \end{aligned} \quad (A.11)$$

$$\frac{d[-NHCH_2(OCH_2)_n OH]}{dt} = k_{HFU} [-NHCH_2OH][F] - k_{HFUI} [-NHCH_2(OCH_2)_n OH] \quad (A.12)$$

$$\frac{d[HOCH_2OH]}{dt} = k_h [H_2O][F] - k_d [HOCH_2OH] \quad (A.13)$$

$$\frac{d[HOCH_2OCH_2OH]}{dt} = k_{MGn} [HOCH_2OH]^2 - k_{MGn}' [HOCH_2OCH_2OH][H_2O] \quad (A.14)$$

$$\frac{d[CH_3O(CH_2O)_2 H]}{dt} = k_{HFh} [CH_3OCH_2OH]^2 - k_{HFhl} [CH_3O(CH_2O)_2 H][CH_3OH] \quad (A.15)$$

$$\frac{d[CH_3OCH_2OH]}{dt} = k_{HF1} [CH_3OH][F] - k_{HF} [CH_3OCH_2OH] \quad (A.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[CH_3OH]}{dt} = & k_{HF1} [CH_3OCH_2OH]^2 - k_{HF1} [CH_3O(CH_2O)_2H][CH_3OH] \\ & + k_{HF} [CH_3OCH_2OH] - k_{HF1} [CH_3OH][F] \end{aligned} \quad (A.17)$$

Se define la concentración de F total $[F_T]$ según:

$$\begin{aligned} [F_T] = & [F] + [HOCH_2OH] + [HO(CH_2)_nH] + [CH_3OCH_2OH] \\ & + [CH_3O(CH_2O)_nH] \end{aligned} \quad (A.18)$$

La hipótesis de equilibrio instantáneo para la hidratación del F implica:

$$\frac{d[HOCH_2OH]}{dt} = k_h [H_2O][F] - k_d [HOCH_2OH] \cong 0 \quad (A.19)$$

y luego

$$[HOCH_2OH] = \frac{k_h}{k_d} [F][H_2O] = K_{MG} [F][H_2O] \quad (A.20)$$

De modo similar, la hipótesis de equilibrio instantáneo de la formación del hemiformal implica:

$$\frac{d[CH_3OCH_2OH]}{dt} = k_{HF1} [CH_3OH][F] - k_{HF} [CH_3OCH_2OH] \cong 0 \quad (A.21)$$

y luego

$$[CH_3OCH_2OH] = \frac{k_{HF1}}{k_{HF}} [F][CH_3OH] = K_{HF} [F][CH_3OH] \quad (A.22)$$

Reemplazando las Ecs. (A.20) y (A.22) en la Ec. (A.18), resulta:

$$[F_T] = [F] \left(1 + K_{MG} [H_2O] + K_{HF} [CH_3OH] \right) + [CH_3OCH_2OH] + [CH_3O(CH_2O)_n H] \quad (A.23)$$

Finalmente $[F]$:

$$[F] = \frac{([F_T] - [CH_3OCH_2OH] - [CH_3O(CH_2O)_n H])}{(1 + K_{MG} [H_2O] + K_{HF} [CH_3OH])} \quad (A.24)$$

Por otra parte, de la hipótesis de equilibrio instantáneo de la formación del hemiformal de grupo monohidroximetilamino implica:

$$\frac{d[-NHCH_2(OCH_2)_n OH]}{dt} = k_{HFU} [-NHCH_2OH][F] - k_{HFUI} [-NHCH_2(OCH_2)_n OH] \cong 0 \quad (A.25)$$

y luego

$$[-NHCH_2(OCH_2)_n OH] = K_{HFU} [F] [-NHCH_2OH] \quad (A.26)$$

Debido a las hipótesis de las Ec. (A.19), (A.21) y (A.25) la Ec. (A.1) queda reducida a :

$$\frac{d[F]}{dt} = k_{m1}^* [-NHCH_2OH] - k_{m1} [F] [-NH_2] + k_{m2}^* [-N(CH_2OH)_2] - k_{m2}^* [F] [-NHCH_2OH] \quad (A.27)$$

De la hipótesis que la U posee 3 (de 4) H reactivos resulta:

$$[-NH_2] = 1.5[U] \quad (A.28)$$

Por lo tanto la Ec. (A.2) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d[U]}{dt} = \frac{1}{1.5} \{ & k_{m_1}^* [-NHCH_2OH] - k_{m_1}^* [F] [-NH_2] \\ & + k_{MB1}^* [-NHCH_2NH][H_2O] - k_{MB1}^* [-NH_2] [-NHCH_2OH] \\ & + k_{MB3}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)][H_2O] \\ & - k_{MB3}^* [-NH_2] [-N(CH_2OH)_2] \} \end{aligned} \quad (A.29)$$

En ausencia de metanol, $[CH_3OH]=[CH_3OCH_2OH]=[CH_3O(CH_2O)_nH]=0$ y:

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = \frac{d[CH_3OCH_2OH]}{dt} = \frac{d[CH_3O(CH_2O)_2H]}{dt} = 0 \quad (A.30)$$

La concentración de metiloles totales y puentes totales resultan:

$$[-CH_2OH] = [-NHCH_2OH] + 2[-N(CH_2OH)_2] \quad (A.31)$$

$$\begin{aligned} [-CH_2-] = & [-NHCH_2NH-] + [-NHCH_2N(CH_2OH)-] \\ & + [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-] \end{aligned} \quad (A.32)$$

$$\begin{aligned} [-CH_2OCH_2-] = & [-NHCH_2OCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\ & + [-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \end{aligned} \quad (A.33)$$

$$[Puentes] = [-CH_2-] + [-CH_2OCH_2-] \quad (A.34)$$

Además, las relaciones de grupos amino secundario/amino primario y amino secundario/metileno resultan:

$$r_1 = \frac{[-NH-]}{[-NH_2]} \quad (A.35)$$

$$\begin{aligned}
[-NH-] = & [-NHCH_2OH] + 2[-NHCH_2NH-] + 2[-NHCH_2OCH_2NH-] \\
& + [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] + [-NHCH_2N(CH_2OH)-]
\end{aligned} \tag{A.36}$$

$$r_2 = \frac{[-NH-]}{[-CH_2-]} \tag{A.37}$$

$$\begin{aligned}
[-CH_2-] = & [-NHCH_2OH] + 2[-N(CH_2OH)_2] + [-NHCH_2NH-] \\
& + 2[-NHCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 3[-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 2[-NHCH_2OCH_2NH-] \\
& + 3[-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 4[-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + [HOCH_2OH] + 2[HOCH_2OCH_2OH] \\
& + [CH_3O(CH_2O)H] + 2[CH_3O(CH_2O)_2H]
\end{aligned} \tag{A.38}$$

Finalmente, el peso molecular medio es:

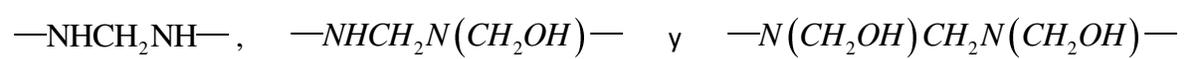
$$M_n = \frac{[Polímero]}{[U]^0 - [Puentes]} \tag{A.39}$$

$$\begin{aligned}
[Polímero] = & 28[U]^0 + 16[-NH_2] + 46[-NHCH_2OH] + 76[-N(CH_2OH)_2] \\
& + 74[-NHCH_2OCH_2NH-] + 104[-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 134[-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 44[-NHCH_2NH-] + 74[-NHCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 104[-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-]
\end{aligned} \tag{A.40}$$

donde 28, 16, 46, 76, 74, 104, 134, 44, 74 y 104 son los pesos moleculares de $-CO-$,

$-NH_2$, $-NHCH_2OH$, $-N(CH_2OH)_2$, $-NHCH_2OCH_2NH-$,

$-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-$, $-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-$,



respectivamente.

Apéndice B. Modelado Matemático Global de la Síntesis de Resinas de Urea-Formaldehído: Catálisis Ácido-Base Específica

A partir del mecanismo cinético que involucra las Ecs (1)-(17) de la Tabla 4.3 y considerando volumen constante, sistemas homogéneos y pH entre 3 y 10, se derivan los siguientes balances de masa para los reactivos y productos:

$$\begin{aligned} \frac{d[F]}{dt} = & k'_{m1} [-NHCH_2OH] - k_{m1} [F] [-NH_2] + k'_{m2} [-N(CH_2OH)_2] \\ & - k_{m2} [F] [-NHCH_2OH] + k_d [HOCH_2OH] - k_h [H_2O] [F] \\ & + k_{HF} [CH_3OCH_2OH] - k_{HFI} [CH_3OH] [F] \\ & + k_{HFUI} [-NHCH_2(OCH_2)_n OH] - k_{HFU} [F] [-NHCH_2OH] \end{aligned} \quad (B.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[-NH_2]}{dt} = & k_{m1}^* [-NHCH_2OH] - k_{m1}^* [F] [-NH_2] \\ & + k_{MB1}^* [-NHCH_2NH] [H_2O] - k_{MB1}^* [-NH_2] [-NHCH_2OH] \\ & + k_{MB3}^* [-NHCH_2N(CH_2OH)] [H_2O] \\ & - k_{MB3}^* [-NH_2] [-N(CH_2OH)_2] \end{aligned} \quad (B.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[-NHCH_2OH]}{dt} = & k_{m1} [-NH_2] [F] - k'_{m1} [-NHCH_2OH] \\ & + k'_{m2} [-N(CH_2OH)_2] - k_{m2} [-NHCH_2OH] [F] \\ & + 2(k'_{EB1} [-NHCH_2OCH_2NH-] [H_2O] \\ & - k_{EB1} [-NHCH_2OH]^2) + k'_{MB1} [-NHCH_2NH-] [H_2O] \\ & - k_{MB1} [-NH_2] [-NHCH_2OH] \\ & + 2(k'_{MB2} [-NHCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\ & - k_{MB2} [-NHCH_2OH]^2) \\ & + k'_{MB4} [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\ & - k_{MB4} [-N(CH_2OH)_2] [-NHCH_2OH] \\ & + k'_{EB2} [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\ & - k_{EB2} [-N(CH_2OH)_2] [-NHCH_2OH] \\ & + k_{HFUI} [-NHCH_2(OCH_2)_n OH] - k_{HFU} [F] [-NHCH_2OH] \end{aligned} \quad (B.3)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-N(CH_2OH)_2]}{dt} = & k_{m2} [-F] [-NHCH_2OH] - k'_{m2} [-N(CH_2OH)_2] \\
& + k'_{MB3} [-NHCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\
& - k_{MB3} [-N(CH_2OH)_2] [-NH_2] \\
& + k'_{MB4} [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\
& - k_{MB4} [-N(CH_2OH)_2] [-NHCH_2OH] \\
& + k'_{EB2} [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\
& - k_{EB2} [-N(CH_2OH)_2] [-NHCH_2OH] \\
& + 2(k_{EB3}^* [-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\
& - k_{EB3}^* [-N(CH_2OH)_2]^2)
\end{aligned} \tag{B.4}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-NHCH_2NH-]}{dt} = & k_{MB1} [-NH_2] [-NHCH_2OH] \\
& - k'_{MB1} [-NHCH_2NH-] [H_2O]
\end{aligned} \tag{B.5}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-NHCH_2N(CH_2OH)-]}{dt} = & k_{MB2} [-NHCH_2OH]^2 \\
& - k'_{MB2} [-NHCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O] \\
& + k_{MB3} [-N(CH_2OH)_2] [-NH_2] \\
& - k'_{MB3} [-NHCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O]
\end{aligned} \tag{B.6}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-]}{dt} = & k_{MB4} [-N(CH_2OH)_2] [-NHCH_2OH] \\
& - k'_{MB4} [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-] [H_2O]
\end{aligned} \tag{B.7}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-NHCH_2OCH_2NH-]}{dt} = & k_{EB1} [-NHCH_2OH]^2 \\
& - k'_{EB1} [-NHCH_2OCH_2NH-] [H_2O]
\end{aligned} \tag{B.8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-]}{dt} = & k_{EB2} [-NHCH_2OH] [-N(CH_2OH)_2] \\
& - k'_{EB2} [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] [H_2O]
\end{aligned} \tag{B.9}$$

$$\frac{d\left[-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-\right]}{dt} = k_{EB3} \left[-N(CH_2OH)_2\right]^2 - k'_{EB3} \left[-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-\right][H_2O] \quad (B.10)$$

$$\frac{d\left[-NHCH_2(OCH_2)_n OH\right]}{dt} = k_{HFU} \left[-NHCH_2OH\right][F] - k_{HFUI} \left[-NHCH_2(OCH_2)_n OH\right] \quad (B.11)$$

$$\frac{d[HOCH_2OH]}{dt} = k_h [H_2O][F] - k_d [HOCH_2OH] \quad (B.12)$$

$$\frac{d[HOCH_2OCH_2OH]}{dt} = k_{MGn} [HOCH_2OH]^2 - k_{MGnl} [HOCH_2OCH_2OH][H_2O] \quad (B.13)$$

$$\frac{d[CH_3OCH_2OH]}{dt} = k_{HFI} [CH_3OH][F] - k_{HF} [CH_3OCH_2OH] \quad (B.14)$$

$$\frac{d[CH_3O(CH_2O)_2 H]}{dt} = k_{HFnl} [CH_3OCH_2OH]^2 - k_{HFnl} [CH_3O(CH_2O)_2 H][CH_3OH] \quad (B.15)$$

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = k_{HFnl} [CH_3OCH_2OH]^2 - k_{HFnl} [CH_3O(CH_2O)_2 H][CH_3OH] + k_{HF} [CH_3OCH_2OH] - k_{HFI} [CH_3OH][F] \quad (B.16)$$

Se define la concentración de F total $[F_T]$ según:

$$[F_T] = [F] + [HOCH_2OH] + [HO(CH_2)_n H] + [CH_3OCH_2OH] + [CH_3O(CH_2O)_n H] \quad (B.17)$$

La hipótesis de equilibrio instantáneo para la hidratación del F implica:

$$\frac{d[HOCH_2OH]}{dt} = k_h [H_2O][F] - k_d [HOCH_2OH] \cong 0 \quad (B.18)$$

y luego

$$[HOCH_2OH] = \frac{k_h}{k_d} [F][H_2O] = K_{MG} [F][H_2O] \quad (B.19)$$

De modo similar, la hipótesis de equilibrio instantáneo de la formación del hemiformal implica:

$$\frac{d[CH_3OCH_2OH]}{dt} = k_{HFI} [CH_3OH][F] - k_{HF} [CH_3OCH_2OH] \cong 0 \quad (B.20)$$

y luego

$$[CH_3OCH_2OH] = \frac{k_{HF}}{k_{HFI}} [F][CH_3OH] = K_{HF} [F][CH_3OH] \quad (B.21)$$

Reemplazando las Ecs (B.19) y (B.21) en la Ec. (B.17), resulta:

$$[F_T] = [F] \left(1 + K_{MG} [H_2O] + K_{HF} [CH_3OH] \right) + [CH_3OCH_2OH] + [CH_3O(CH_2O)_n H] \quad (B.22)$$

Finalmente $[F]$:

$$[F] = \frac{\left([F_T] - [CH_3OCH_2OH] - [CH_3O(CH_2O)_n H] \right)}{\left(1 + K_{MG} [H_2O] + K_{HF} [CH_3OH] \right)} \quad (B.23)$$

Por otra parte, de la hipótesis de equilibrio instantáneo de la formación del hemiformal de grupo monohidroximetilamino implica:

$$\frac{d[-NHCH_2(OCH_2)_n OH]}{dt} = k_{HFU} [-NHCH_2OH][F] - k_{HFUI} [-NHCH_2(OCH_2)_n OH] \cong 0 \quad (B.24)$$

y luego:

$$[-NHCH_2(OCH_2)_n OH] = K_{HFU} [F] [-NHCH_2OH] \quad (B.25)$$

Debido a las hipótesis de las Ec. (B.18), (B.20) y (B.24) la Ec. (B.1) queda reducida a :

$$\frac{d[F]}{dt} = k'_{m1} [-NHCH_2OH] - k_{m1} [F] [-NH_2] + k'_{m2} [-N(CH_2OH)_2] - k_{m2} [F] [-NHCH_2OH] \quad (B.26)$$

De la hipótesis que la U posee 3 (de 4) H reactivos resulta:

$$[-NH_2] = 1.5[U] \quad (B.27)$$

Por lo tanto la Ec. (B.2) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d[U]}{dt} = \frac{1}{1.5} \{ & k'_{m1} [-NHCH_2OH] - k_{m1} [F] [-NH_2] \\ & + k'_{MB1} [-NHCH_2NH][H_2O] - k_{MB1} [-NH_2] [-NHCH_2OH] \\ & + k'_{MB3} [-NHCH_2N(CH_2OH)] [H_2O] \\ & - k_{MB3} [-NH_2] [-N(CH_2OH)_2] \} \end{aligned} \quad (B.28)$$

En ausencia de metanol, $[CH_3OH] = [CH_3OCH_2OH] = [CH_3O(CH_2O)_nH] = 0$ y:

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = \frac{d[CH_3OCH_2OH]}{dt} = \frac{d[CH_3O(CH_2O)_2H]}{dt} = 0 \quad (B.29)$$

La hipótesis de equilibrio instantáneo para las reacciones de ionización de la U, autoionización del agua e hidrólisis de grupos hidroximetilo implica:

$$[UH^+] = \frac{(K_U^o * [U])}{\left(\frac{\gamma_U^{\pm 2}}{\gamma_W^{\pm 2}}\right) * \frac{K_W}{[H_3O^+]}} \quad (B.30)$$

$$[-CH_2O^-] = \frac{(K_{HA}^o * [-CH_2OH])}{\left(\frac{\gamma_{HA}^{\pm 2}}{\gamma_W^{\pm 2}}\right) * \frac{K_W}{[OH^-]}} \quad (B.31)$$

El valor de $\frac{\gamma_U^{\pm 2}}{\gamma_W^{\pm 2}}$ y de $\frac{\gamma_{HA}^{\pm 2}}{\gamma_W^{\pm 2}}$ no se pudo encontrar en la literatura y se adopta igual a la unidad.

Por otra parte, el balance de cargas resulta:

$$[Na^+] + [UH^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [-CH_2O^-] \quad (B.32)$$

En condiciones alcalinas $[Cl^-] = 0$ y despreciando $[H_3O^+]$ la Ec. (B.32) resulta:

$$[Na^+] + [UH^+] = [OH^-] + [-CH_2O^-] \quad (B.33)$$

donde

$$[Na^+] = [NaOH]^o + [NaOH] \quad (B.34)$$

$$[NaOH] = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{V} \quad (B.35)$$

siendo V_{NaOH} y C_{NaOH} el volumen y la concentración de la solución de NaOH utilizada para ajustar el pH y V el volumen del reactor.

En condiciones ácidas $[Na^+] = 0$ y despreciando $[OH^-]$ la Ec. (B.32) resulta:

$$[UH^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [-CH_2O^-] \quad (B.36)$$

donde $[Cl^-] = [HCl]^o$

La concentración de metiloles totales y puentes totales resultan:

$$[-CH_2OH] = [-NHCH_2OH] + 2[-N(CH_2OH)_2] \quad (B.37)$$

$$[-CH_2-] = [-NHCH_2NH-] + [-NHCH_2N(CH_2OH)-] + [-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-] \quad (B.38)$$

$$[-CH_2OCH_2-] = [-NHCH_2OCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] + [-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \quad (B.39)$$

$$[Puentes] = [-CH_2OCH_2-] + [-CH_2-] \quad (B.40)$$

Además, las relaciones de grupos amino secundario/amino primario y amino secundario/metileno resultan:

$$r_1 = \frac{[-NH-]}{[-NH_2]} \quad (B.41)$$

$$[-NH-] = [-NHCH_2OH] + 2[-NHCH_2NH-] + 2[-NHCH_2OCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] + [-NHCH_2N(CH_2OH)-] \quad (B.42)$$

$$r_2 = \frac{[-NH-]}{[-CH_2-]} \quad (B.43)$$

$$\begin{aligned}
[-CH_2-] = & [-NHCH_2OH] + 2[-N(CH_2OH)_2] + [-NHCH_2NH-] \\
& + 2[-NHCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 3[-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 2[-NHCH_2OCH_2NH-] \\
& + 3[-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 4[-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + [HOCH_2OH] + 2[HOCH_2OCH_2OH] \\
& + [CH_3O(CH_2O)H] + 2[CH_3O(CH_2O)_2H]
\end{aligned} \tag{B.44}$$

Finalmente, el peso molecular medio es:

$$M_n = \frac{[Polímero]}{[U]^0 - [Puentes]} \tag{B.45}$$

$$\begin{aligned}
[Polímero] = & 28[U]^0 + 16[-NH_2] + 46[-NHCH_2OH] + 76[-N(CH_2OH)_2] \\
& + 74[-NHCH_2OCH_2NH-] + 104[-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 134[-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 44[-NHCH_2NH-] + 74[-NHCH_2N(CH_2OH)-] \\
& + 104[-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-]
\end{aligned} \tag{B.46}$$

donde 28, 16, 46, 76, 74, 104, 134, 44, 74 y 104 son los pesos moleculares de $-CO-$, $-NH_2$, $-NHCH_2OH$, $-N(CH_2OH)_2$, $-NHCH_2OCH_2NH-$, $-NHCH_2OCH_2N(CH_2OH)-$, $-N(CH_2OH)CH_2OCH_2N(CH_2OH)-$, $-NHCH_2NH-$, $-NHCH_2N(CH_2OH)-$ y $-N(CH_2OH)CH_2N(CH_2OH)-$ respectivamente.

NOMENCLATURA

| | |
|------------|---|
| k_h | constante cinética de formación del metilenglicol [L/mol s ⁻¹] |
| k_d | constante cinética de deshidratación del metilenglicol [s ⁻¹] |
| k_{MGn} | constante cinética de formación de poli(oximetilenglicol) [L/mol s ⁻¹] |
| k_{HFI} | constante cinética de degradación del hemiformal CH ₃ CH ₂ OH [s ⁻¹] |
| k_{HFni} | constante cinética de degradación de poli(oximetilenglicol) hemiformal [s ⁻¹] |
| k_1^{a*} | constante cinética de hidroximetilación primaria a pH constante de De Jong y De Jonge (1952 a) y Nair <i>et al.</i> (1983) [L/mol s ⁻¹] |
| $k_1^{a'*$ | constante cinética de dehidroximetilación primaria a pH constante de De Jong y De Jonge (1952 a) y Nair <i>et al.</i> (1983) [L/mol s ⁻¹] |
| k_2^{a*} | constante cinética de hidroximetilación secundaria a pH constante de Nair <i>et al.</i> (1983) [L/mol s ⁻¹] |
| $k_2^{a'*$ | constante cinética de dehidroximetilación secundaria a pH constante de Nair <i>et al.</i> (1983) [L/mol s ⁻¹] |
| k_i^* | constante cinética de formación de hidroximetilureas ($i = 1, 2, \dots, 5$) a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_i^{**} | constante cinética de demetilolación de las hidroximetilureas ($i = 1, 2, \dots, 5$) a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_6^* | constante cinética de formación de metiléndiureas a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_6^{**} | constante cinética de degradación de metiléndiureas a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_{m1}^* | constante cinética de hidroximetilación primaria a pH constante [L/mol s ⁻¹] |

| | |
|----------------|---|
| k_{m2}^* | constante cinética de hidroximetilación secundaria a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_{m1}^* | constante cinética de dehidroximetilación primaria a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_{m2}^{**} | constante cinética de dehidroximetilación secundaria a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_{EBj}^* | constante cinética de formación de uniones éter ($j = 1, 2, 3$) a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_{EBj}^{**} | constante cinética de degradación de uniones éter ($j = 1, 2, 3$) a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_{MBi}^* | constante cinética de formación de uniones metileno ($i = 1, 2, 3, 4$) a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_{MBi}^{**} | constante cinética de degradación de uniones metileno ($i = 1, 2, 3, 4$) a pH constante [L/mol s ⁻¹] |
| k_{H^+} | constante catalítica de H ⁺ [L ² /mol ² s ⁻¹] |
| k_{HO^-} | constante catalítica de HO ⁻ [L ² /mol ² s ⁻¹] |
| k_{AH} | constante catalítica de un ácido AH [L ² /mol ² s ⁻¹] |
| k_{A^-} | constante catalítica la base conjugada A ⁻ [L ² /mol ² s ⁻¹] |
| k_{m1} | constante cinética de hidroximetilación primaria en ausencia de catalizador [L/mol s ⁻¹] |
| k_{m2} | constante cinética de hidroximetilación secundaria en ausencia de catalizador [L/mol s ⁻¹] |
| k'_{m1} | constante cinética de dehidroximetilación primaria en ausencia de catalizador [L/mol s ⁻¹] |
| k'_{m2} | constante cinética de dehidroximetilación secundaria en ausencia de catalizador [L/mol s ⁻¹] |
| k_{EBj} | constante cinética de formación de uniones éter ($j = 1, 2, 3$) en ausencia de catalizador [L/mol s ⁻¹] |

Nomenclatura

| | |
|----------------|--|
| k'_{EBj} | constante cinética de degradación de uniones éter ($j = 1, 2, 3$) en ausencia de catalizador [L/mol s ⁻¹] |
| k_{MBi} | constante cinética de formación de uniones metileno ($i = 1, 2, 3, 4$) en ausencia de catalizador [L/mol s ⁻¹] |
| k'_{MBi} | constante cinética de degradación de uniones metileno ($i = 1, 2, 3, 4$) en ausencia de catalizador [L/mol s ⁻¹] |
| K_{MG} | constante de equilibrio de hidratación del F [L/mol] |
| K_{MGn} | constante de equilibrio de formación de poli(oximetilén glicol) [L/mol] |
| K_{HF} | constante de equilibrio de formación del hemiformal CH ₃ CH ₂ OH [L/mol] |
| K_{HFn} | constante de equilibrio de formación de poli(oximetilén glicol) hemiformal [L/mol] |
| K_{HFU} | constante de equilibrio de formación de hemiformales de grupo hidroximetilo [L/mol] |
| K_W^o | constante termodinámica de autoionización del agua [mol ² /kg ²] |
| K_U^o | constante termodinámica de ionización de la U |
| K_{HA}^o | constante termodinámica de ionización de grupos hidroximetilo |
| K_{HA}^{o1} | constante termodinámica de ionización de la monohidroximetilurea |
| K_{HA}^1 | constante de concentración de ionización de la monohidroximetilurea |
| K_W | constante de concentración de autoionización del agua [mol ² /kg ²] |
| K_U | constante de concentración de ionización de la U |
| \bar{f}_{Hi} | Funcionalidades de hidrógeno |

Nomenclatura

| | |
|-------------------------|---------------------------------|
| \bar{f}_{meti} | funcionalidades de metilos |
| \bar{f}_{EB2} | funcionalidades de uniones éter |
| [] | indica concentración [mol/L] |

Superíndices

| | |
|---|----------------|
| ° | indica inicial |
|---|----------------|

REFERENCIAS

- American Society for Testing and Material (ASTM), 2012. Norma ASTM D 1037 – 12. Standard test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials.
- Arias Maya, L. y Vanegas Useche, L. “Falla de Los Materiales Compuestos Laminados.” *Scientia et Technica* 2 (25) (2004).
- Askeland, D. “Ciencia e Ingeniería de los Materiales” 3era Edición, THOMSON, México (1998).
- Avery, H., “Cinética química básica y mecanismo de reacción”, Ed. Reverté, España (2002).
- Bull, H.; Breese, K.; Ferguson, G. y Swenson, C. *Archives of biochemistry an biophysics*, **104**, 297 (1964).
- Chuang, I. S.; Maciel, G. E., *Macromolecules*, **25**, 3204 (1992).
- Christjanson, P.; Pehk, T.; Siimer, K., *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **55**, 212 (2006).
- Christjanson, P.; Siimer, K.; Pehk, T.; Lasn, I., *Holz als Roh- und Werkstoff*, **60**, 379 (2002).
- Costa, N.; Pereira, J.; Martins, J.; Ferra, J.; Cruz, P.; Magalhães, F.; Mendes, A.; Carvalho, L., *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **33**, 56 (2012).
- Dankelman, W.; Daemen, J. M. H.; de Breet, A. J. J. ; Mulder, J. L.; Huysmans, W. G. B.; de Wit, *J. Angew. Makromol. Chem.*, **54**, 187 (1976).
- Das Gupta, P; Moulik, S., *J. Phys. Chem.*, **91**, 5826 (1987).
- De Jong J. I.; De Jonge, J., *Rec. Trav. Chim*, **71**, 643 (1952 a).
- De Jong J. I.; De Jonge, J., *Rec. Trav. Chim*, **71**, 661 (1952 b).
- De Jong, J. I.; De Jonge, J., *Rec. Trav. Chim*, **72**, 57 (1953).
- De Stefano, C.; Famá, A.; Salvo, G., *Journal of Solution Chemistry*, **21**(4), 397 (1992).
- Dunky, M., *International Journal of adhesion & adhesion*, **18**, 95 (1998).

- Ellerton, D.; Dunlop, P., *Phys. Chem.*, **70**, 1831 (1966).
- Eslah, F.; Enayati, A.; Tajvidi, M.; Faezipour, M., *J. Agr. Sci. Tech*, **14**, 1321 (2012).
- Ferra, J.; Mena, P.; Martins, J.; Mendes, A; Costa, M; Magalhães, F.; Carvalho, L., *International Journal of Adhesives Sciences and Technology*, **24**, 1455 (2010).
- Finer, E.; Franks, F.; Tait, J. *Journal of the American Chemical Society*, **94**(13), 4424 (1972).
- Frank, H.; Franks, F., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4746 (1968).
- Ghahri, S.; Pizzi, A.; Mohebbi, B.; Mirshokraie, A.; Mansoui, H., *Journal of Adhesion*, **94**(3), 218 (2016).
- Grdadolnik, J.; Maréchal, Y., *Journal of Molecular Structure*, **615**, 177 (2002).
- Hahnenstein, I.; Albert, M.; Hasse, H.; Kreiter, C. G.; Maurer, G., *Ind. Eng., Chem. Res.*, **33**, 1022 (1994).
- Hahnenstein, I.; Albert, M.; Hasse, H.; Kreiter, C. G.; Maurer, G., *Ind. Eng., Chem. Res.*, **34**, 440 (1995).
- Hagel, P; Gerding, W.; Bloemendal, H. *Biochim. Biophys. Acta*, **243**, 366 (1971).
- Hart, H.; Hart, D.; Criene, L.; Hadad, C.; “Química Orgánica”. Ed. Houghton Mifflin Company, 12ª Edición, Corea (2007).
- Hayashi, K.; Ohmi, M.; Tominaga, H. y Fukada, K., *J. Wood Sci. Technol.*, **49**, 398 (2003).
- Hesch, R., *J. Wood. Wood Prod.*, **51**(5), 312 (1993).
- Hiziroglu, S.; Jarusoglu, S. y Fuengvivat, V., *Environ.*, **39**, 1359 (2005).
- Hua, Y., Jin, J. W. Status and Development of The Southern Type Poplar Processing Industry in Jiangsu Prpvince. China Wood Indust (in Chinese with English abstract). (2006).
- Hse Chung-Yun; Xia Zhi-Yuan; Tomita, B., *Holzforchung*, **48**, 527 (1994).
- Ito, Y., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **64**, 382 (1961).
- Jada, S., *J. Macromol. Sci. Chem. A* 27(3), 361 (1990).

- Jones, R. M. *Mechanics of composite materials*. CRC press (1998).
- Kadowaki, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **11**, 248 (1936).
- Kibrik, E.; Steinhof, O.; Scherr, G.; Thiel, W.; Hasse, H., *J. Polym. Res.*, **20**, 1 (2013).
- Kibrik, E.; Steinhof, O.; Scherr, G.; Thiel, W.; Hasse, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, *53* (32), 12602 (2014).
- Kieke, M.; Schoppelrei, W; Brill, T, *J. Phys. Chem*, **100**, 7455 (1996).
- Kresheck, G.; Scheraga, H., *J. Phys. Chem.*, **69**, 1704 (1965).
- Kumlin, k.; Simonson, R., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **86**, 143 (1980).
- Kumlin, k.; Simonson, R., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **93**, 27 (1981).
- Kumar, A.; Sood A., *J. Appl. Polymer Science*, **40**, 1473 (1990).
- Kim M. I., *J Polymer Sci: Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 995 (1999).
- Landqvist, N., *Acta Chem. Scand*, **11**, 792 (1957).
- Langmaier, F.; Kolomazník, K.; Mládek, M.; Sivarorá, J., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **25**, 101 (2005).
- Li, T.; Cao, M.; Liang, J.; Xie, X.; Du, G., *Polymers*, **9**, 203 (2017).
- Li, T.; Guo, X.; Liang, J.; Wang, H.; Xie, X.; Du, G., *Wood Sci. Technol*, **49**, 475 (2015).
- Liang, J.; Li, T.; Cao, M.; Du, G., *Journal of Adhesion Science and Technology*, **32**, 439 (2018).
- Liu, Y.; Tian, Y.; Zhao, G.; Sun Y., *J. Polym. Res.*, **15**, 501 (2008).
- Ludman, P, *Analyst*, **98**, 116 (1973).
- Maloney, T., “Modern Particleboard and Dry-process Fiberboard Manufacturing”. Miller Freeman Publication, San Francisco, Calif., Estados Unidos (1977).
- Meyer, B, “Urea-Formaldeyde Resins”, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Washington (1979).

- Mitchell, B. S. “*An Introduction to Materials Engineering and Science. For Chemical and Materials Engineers*”. Canada: Wiley Interscience (2004).
- Mitlin, L. “Particleboard Manufacture and Application”. 1st edition. Novello & Company Limited Borough Green, Kent, Gran Britain (1968).
- Minopoulou, E.; Dessipri, E.; Chryssikos, G. D.; Gionis, V.; Paipetis, A.; Panayiotou, C., *International Journal of Adhesives & Adhesives*, **23**, 473 (2003).
- Mladjan, P.; Jovan, M., *Wood Research*, **56**, 589 (2011).
- Montgomery, D. “Diseño y Análisis de Experimentos” Limusa-Wiley, México (2002).
- Morrison, R., “Química Orgánica”, Thornton, Ed. Addison-Wesley. 5^o Edición, México (1998).
- Nair, B. R.; Francis, D. J., *Polymer*, **24**, 626 (1983).
- Park, B.; Causin, V., *European Polymer Journal*, **49**, 532 (2013).
- Park, B.; Jeong, H., *International Journal of Adhesives*, **31**, 524 (2011).
- Pickering, M., *Journal of Chemical Education*, **64**(8), 723 (1987).
- Price, A. F.; Cooper, A. R.; Meskin. A. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2597 (1980).
- Pizzi, A.; Lu X.; García, R., *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 915 (1999).
- Quintal, I. y Correa, H., “Cinética y Catálisis de las Reacciones Químicas en Fase Homogéneas”, Azcapotzalco. 1^o Edición, México (2010).
- Rathke, J.; Sinn, G.; Konnerth, J.; Muller, U., *Materials*, **5**, 1115 (2012).
- Rayner, C. A. A. “Synthetic organic adhesives. Ch 4 in Adhesion and Adhesives”. Eds. R. Houwink and G. Salomon. Elsevier Pub. Co. New York, NY, **1**, 186 (1965).
- Rezus, Y. y Bakker, H. “Effect of Urea on the Structural Dynamics of Water”. *PNAS*, **103**, 18417 (2006).
- Rudnev, A. V.; Kalyazin, E. P.; Kalugin, K. S., Kovalev, G. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, **51**, 1519 (1977).
- Ruamcharoen, P y Ruamcharoen, J, *Advanced Materials Research*, **701**, 337 (2013).

- Siling, M. I.; Akselrod, B. Ya, *russ. J. Phys. Chem.*, **42**, 1479 (1968).
- Schecker, H. G.;Schulz, G., *Z. Phys. Chem. NF*, **65**, 221 (1969).
- Schellman, J., *Cmpt. rend. trav. lab. Carlsberg, Ser. chim.*, **29**, 223 (1955).
- Shenai, V. A.; Manjeshwar, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1407 (1974).
- Siimer, K; Kaljiuvee, T.; Christjanson, P., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **22**, 607 (2003).
- Steinhof, O.; Kibrik, É.; Scherr, G. and Hasse, H., *Magn. Reson. Chem.*, **52**, 138 (2014).
- Stokes, R., *Aust. J. Chem.*, **20**, 2087 (1967).
- Szeetzay, M.; Laszló-Hedvig, Z.; Kovacsovics, E.; Tudos, F., *Holz als Roh- und Werkstoff*, **51**, 297 (1993).
- Taylor, L. J., “Chemically Convertible Tape with in situ Synthesized Polymer”, USP 4,018,727, (1977).
- Taylor, L. J., “ Laminating Process Using Mixtures of Pyrolizable and Polymerizable Binders”, USP 3,901,756, (1975).
- Tollens, B., *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **17**, 653 (1885).
- Tollens, B., *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **29**, 2751 (1896).
- Tomita, B.; Hatono, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **16**, 2509 (1978).
- Ugelstad, J.; “The reaction of formaldehyde with amides and the alkaline hydrolysis of alkoxyethyl ureas” (Diss), Leiden (1955).
- Walker, J. F.; “Formaldehyde” 3rd edition, ACS Monograph Series, Reinhold, New York (1964).
- Warner, R., *J. Biol. Chem.*, **142**, 705 (1942).
- Williams, J. H. “Hydrolytically Stable Urea-Formaldehyde Resins and Process for Manufacturing Them”, USP 4,410,685, (1983).
- Winkelman, J. G. M.; “Absorption of Formaldehyde in water” Ph D. Thesis, University of Groningen, Netherlands (2003).

Zeli, Q.; Takeshi, F.; Sadanobu, K.; Yoshihiko, N., *Building and Environment*, **42**, 1257 (2007).

Zhou, D. *Holz als Roh-und Werkstoff.*, **48**, 293 (1990).

Zorba, T.; Papadopoulou, E.; Hatjiissaak, A.; Paraskevopoulos, K.; Chrissafis, K., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**, 29 (2008).