

EFFECTO DEL PH EN LA SÍNTESIS DE RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO: CARACTERIZACIÓN Y MODELADO MATEMÁTICO

M. A. Caula ^{(1)*}, **V. V. Nicolau** ⁽¹⁾, **D. A. Estenoz** ⁽²⁾

⁽¹⁾ GPol – Dpto. Ing. Química (UTN San Francisco), Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾ INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina.

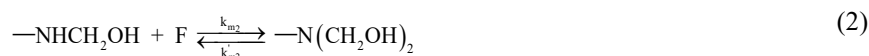
*andrea_caula@hotmail.com

Resumen. Se estudió teórica y experimentalmente la hidroximetilación-condensación de la urea a pH 4 y 9 a temperaturas 38°C, 48 °C, 60 °C, 70 °C y 90 °C para sistemas diluidos homogéneos. Para el seguimiento de la reacción se usaron técnicas volumétricas, cromatográficas, y espectroscópicas. Se desarrolló un modelo matemático que permite simular la hidroximetilación-condensación de la urea considerando las siguientes reacciones secundarias del formaldehído: hidratación/deshidratación y formación de poli(oximetilenglicol). El modelo fue ajustado y validado a partir de las mediciones. Los resultados teóricos mostraron muy buena concordancia con las mediciones.

Palabras clave. Resina de urea-formaldehído – Hidroximetilación – Condensación – Modelado Matemático

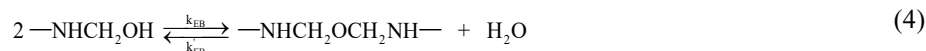
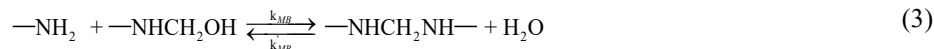
INTRODUCCIÓN

Las resinas base de urea-formaldehído (U-F) se obtienen por hidroximetilación-condensación de la urea (U) y el formaldehído (F) y se emplean principalmente como adhesivos en la fabricación de paneles de madera conglomerada. Desde el punto de vista cinético, el sistema es complejo. Durante la etapa de hidroximetilación, el F (CH₂O) reacciona con las aminas primarias y secundarias para producir las correspondientes mono- y di-hidroximetilaminas (De Jong y De Jonge, 1952):



donde k_{m1} y k_{m2} , k'_{m1} y k'_{m2} corresponden a las constantes de metilolación/demetilolación primarias y secundarias. Las síntesis con diversas relaciones molares iniciales F/U permitieron aislar e identificar mediante el uso de resonancia magnética nuclear (RMN) a la mono-hidroximetilurea, dos isómeros de la di-hidroximetilurea, y la tri-hidroximetilurea. Sin embargo, no existe en la literatura evidencia de la generación de la tetra-hidroximetilurea (Minopoulo *et al.* 2003; Steinhof *et al.*, 2014).

Las reacciones de condensación involucran la formación de puentes metileno (–CH₂–) y metilén éter (–CH₂OCH₂–) (De Jong y De Jonge, 1953):



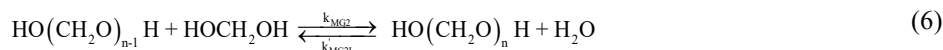
A pH > 7 predomina la formación de puentes éter-(Minopoulo *et al.* 2003).

Sin embargo, el sistema es más complejo ya que el F sufre hidratación/deshidratación y se encuentra principalmente como metilenglicol (HOCH₂OH) (Walker, 1964):



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

El metilenglicol parcialmente polimeriza como poli(oximetilenglicol) y su solubilidad disminuye con el aumento del peso molecular precipitando como “paraformaldehído” (Walker, 1964):



En este trabajo se desarrolló un modelo global de la hidroximetilación-condensación de la U para sistemas diluidos homogéneos a pH 4 y 9 y T= 38-90 °C que tiene en cuenta las reacciones secundarias del F y el efecto del pH. El modelo se ajustó y validó a partir de mediciones volumétricas, cromatográficas y espectroscópicas.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Reactivos: urea (Anedra), paraformaldehído 85% p/p (Cicarelli). A partir del paraformaldehído se preparó una solución de F (17% p/p) por depolimerización a pH=10 y T=70 °C.

Se llevaron a cabo 8 experimentos cuyas condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 1.

Tabla1. Exps. 1-8. $[F_T]^0/[M_T]^0 = 2$, $[H_2O]^0 = 54.25$ [mol/L]. Exps 1-3 pH = 4 ± 0.5 , Exps. 4-8 pH = 9 ± 0.5 . Recetas (concentraciones en mol/L) y temperaturas de reacción

	Exp. 1	Exp. 2	Exp.3	Exp.4	Exp.5	Exp.6	Exp. 7	Exp. 8
$[U_T]^0$	0.2026	0.2033	0.2021	0.204	0.200	0.201	0.204	0.200
$[F_T]^0$	0.4034	0.4066	0.4065	0.401	0.403	0.401	0.403	0.405
$[F_T]^0/[U_T]^0$	1.99	2.00	2.01	1.97	2.02	2.00	1.98	2.03
$[CH_2OH]^0$	—	—	—	—	—	—	—	—
$[HOCH_2OH]^0$	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
$[HOCH_2OCH_2OH]^0$	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112	0.112

A lo largo de las reacciones se midió la concentración de F libre total $[F_T]$ [Fig. 1a), c) y Fig. 2 a.1), e.1)] y la suma de F_T y metiloles $[-CH_2OH]$ (Tabla 2) mediante el método del sulfito y el método del yodo, respectivamente (Walker, 1964). Nótese que el método del sulfito mide $[F_T]$ y para las condiciones estudiadas resulta:

$$[F_T] = [F] + [HOCH_2OH] + [HO(CH_2)_nH] \quad (7)$$

Tabla2. Exps. 1-8: $[F_T]+[-CH_2OH]$ 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
0.420 (210)	0.404 (60)	0.373 (60)	0.410 (120)	0.390 (60)	0.395 (60)	0.400 (30)	0.370 (60)
0.367 (330)	0.378 (150)	0.331 (180)	0.400 (600)	0.410 (570)	0.355 (300)	0.415 (120)	0.365 (120)
0.341 (510)	0.362 (270)	—	0.390 (1320)	0.400 (1530)	0.395 (540)	0.410 (300)	—
48°C	60°C	90°C	38°C	48°C	60°C	70°C	90°C

Las muestras para ser analizadas por cromatografía de exclusión por tamaño (CLE) y resonancia magnética nuclear (RMN) se secaron a T=40 °C en estufa de vacío.

Para las mediciones cromatográficas se empleó un cromatógrafo Waters Modelo Breeze con refractómetro diferencial Modelo W 2414 con columna Shodex KD 302.5 operada a 50°C y dimetilformamida como solvente.

A partir de los cromatogramas se obtuvieron las áreas bajo los picos correspondientes a monómeros (M1), dímeros (M2) y trímeros y oligómeros superiores (M3) y se calcularon las fracciones másicas w_1 , w_2 y w_3 ; respectivamente.

Para la estimación de los pesos moleculares medios (\bar{M}_n) se combinaron las mediciones volumétricas y las cromatográficas. Se asumieron las siguientes hipótesis: 1) la concentración de moléculas con más de 3 unidades repetitivas es despreciable, 2) los Hs de los puentes (metileno y éter) no son reactivos, 3) las

relaciones medias de puentes metileno y éter son iguales en dímeros y trímeros, y 4) el número medio de metiloles por molécula es proporcional al número de Hs reactivos por molécula (4 en los M1, M2 y M3).

La hipótesis 3) puede escribirse como: $\frac{\bar{f}_{MB_2}}{\bar{f}_{EB_2}} = \frac{\bar{f}_{MB_3}}{\bar{f}_{EB_3}}$ donde \bar{f}_{EB_2} , \bar{f}_{MB_2} , \bar{f}_{EB_3} y \bar{f}_{MB_3} son el número

medio de puentes metileno y éter en M2 y M3, respectivamente.

La hipótesis 4 implica:

$$\bar{f}_{met_i} [R_i] = [-CH_2OH] \frac{1}{([R_1] + [R_2] + [R_3])} \quad (8)$$

donde \bar{f}_{met_i} 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:

$$[R_i] = \frac{Lw_i}{M_{n_i} V_L} \quad (9)$$

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

$$\bar{M}_{n_1} = 56 + 31\bar{f}_{met_1} + \bar{f}_{H_1} \quad (10)$$

$$\bar{M}_{n_2} = 112 + 31\bar{f}_{met_2} + \bar{f}_{H_2} + 16(1 - \bar{f}_{EB_2}) + 46\bar{f}_{EB_2} \quad (11)$$

$$\bar{M}_{n_3} = 168 + 31\bar{f}_{met_3} + \bar{f}_{H_3} + 32(1 - \bar{f}_{EB_2}) + 92\bar{f}_{EB_2} \quad (12)$$

$$\bar{f}_{met_2} = 2\bar{f}_{met_1} - (1 - \bar{f}_{EB_2}) \quad (13)$$

$$\bar{f}_{met_3} = 3\bar{f}_{met_1} - 2(1 - \bar{f}_{EB_2}) \quad (14)$$

$$\bar{f}_{H_1} = \bar{f}_{H_2} = \bar{f}_{H_3} = 4 - \bar{f}_{met_1}; (i=1, 2, 3) \quad (15)$$

donde 31, 16, 46 y 56 son los pesos moleculares de $—CH_2OH$, $—HCH_2H—$, $—HCH_2OCH_2H—$, y $—NCON—$, respectivamente. Reemplazando las ecs. (13)-(15) en las ecs. (10)-(12) se obtiene:

$$\bar{M}_{n_1} = 60 + 30\bar{f}_{met_1} \quad (16)$$

$$\bar{M}_{n_2} = 102 + 60\bar{f}_{met_1} \quad (17)$$

$$\bar{M}_{n_3} = 144 + 90\bar{f}_{met_1} \quad (18)$$

A partir de las mediciones de $[-CH_2OH]$ [Tabla 2, Fig. 1 a) - c) y Fig. 2 a.1) - e.1)], w_i y las Ecs. (8), (9), y (13)-(18) se pueden estimar \bar{M}_{n_i} , \bar{f}_{met_i} , \bar{f}_{H_i} , $[R_i]$ ($i=1, 2, 3$) y \bar{f}_{EB_2} . Finalmente, el peso molecular medio resulta:

$$\bar{M}_n = w_1 \bar{M}_{n_1} + w_2 \bar{M}_{n_2} + w_3 \bar{M}_{n_3} \quad (19)$$

Para el análisis espectroscópico, las muestras se disolvieron en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6). Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono (RMN 1H y ^{13}C) y de correlaciones nucleares $^{13}C - ^1H$ (HSQC y HMBC) se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance II 300 MHz provisto de sonda multinuclear de gradiente.

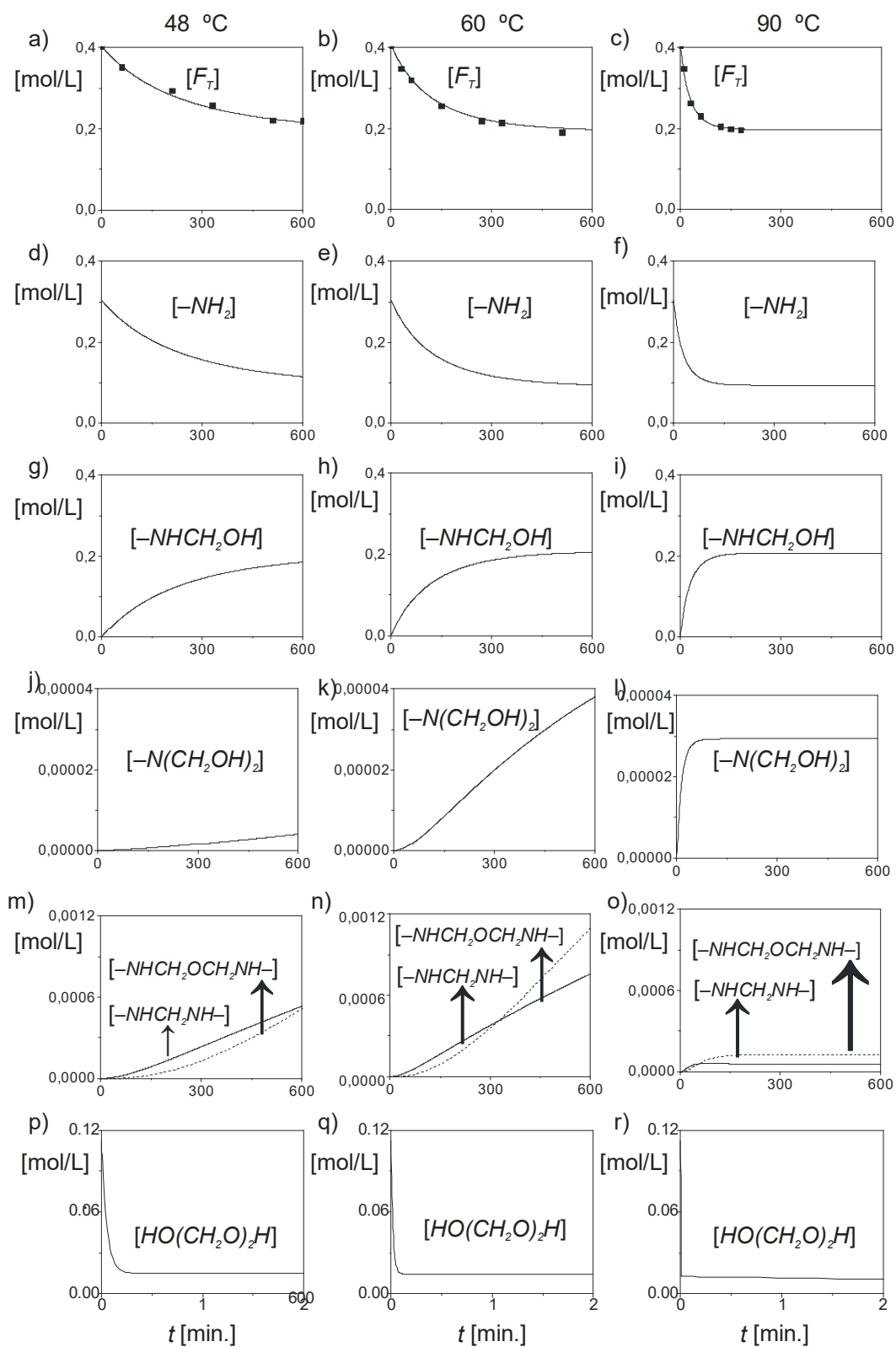


Figura 1: . Exps 1-3. Evoluciones de: a) - c) F_7 ; d) - f) Grupo amino sin sustituir; g) - i) Grupo monohidroximetilamino; j) - l) Grupo di-hidroxilamino; m) - o) Puente metileno y puente éter. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

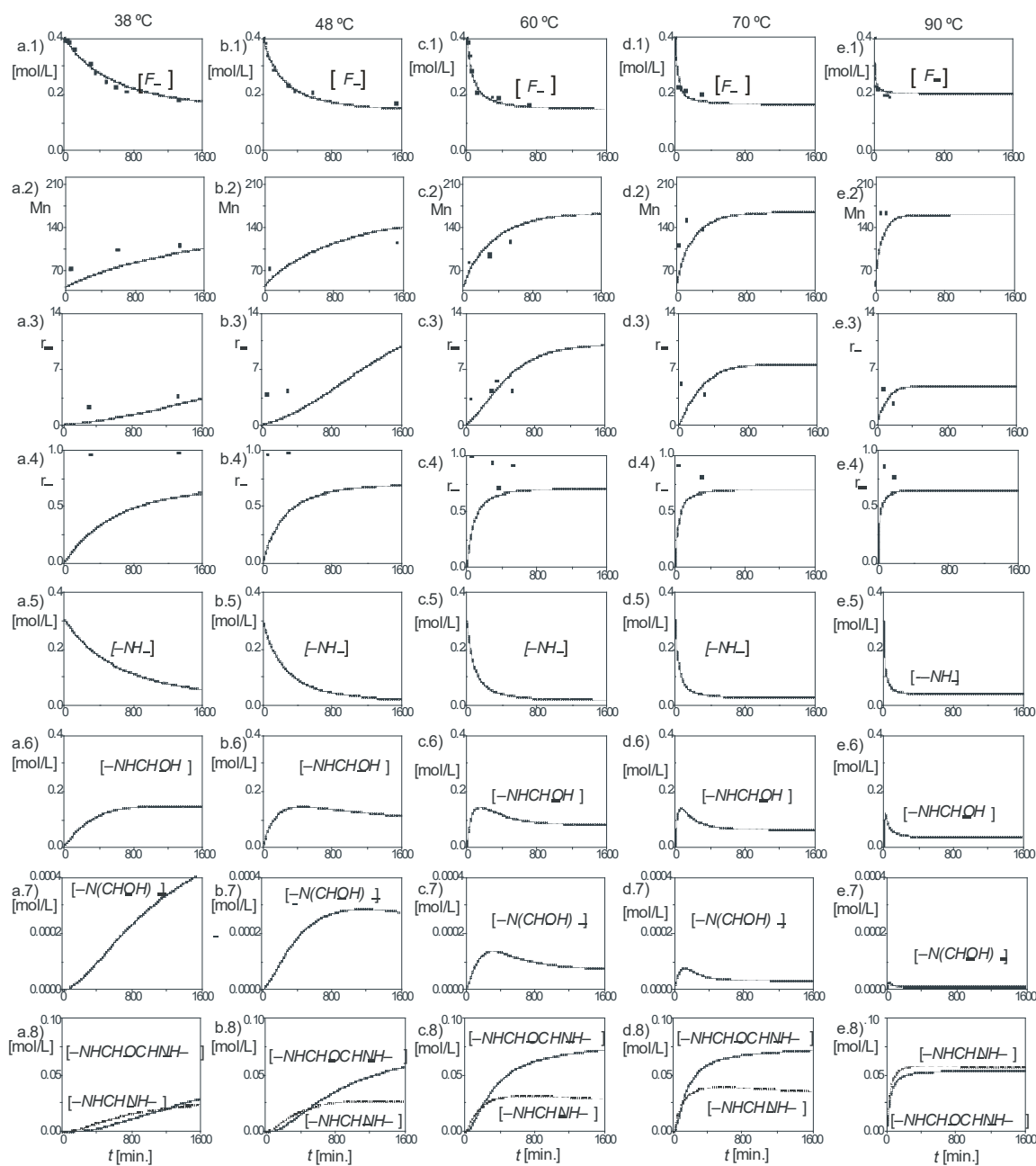


Figura 2. Exps 4-8. Evoluciones de: a-1) - e-1) F_T ; a-2) - e-2) Peso molecular medio; a-3) - e-3) Relación molar de grupos amino secundario/amino primario; a-4) - e-4) Relación molar de grupos amino secundario/metileno; a-5) - e-5) Grupo amino sin sustituir; a-6) - e-6) Grupo mono-hidroximetilamino; a-7) - e-7) Grupo di-hidroxilamino; a-8) - e-8) Puente metileno y puente éter. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones.

Las asignaciones de los picos se muestran en las Tablas 3 y 4 (Minopoulo *et al*, 2003 y Christjanson *et al*, 2006).

Tabla 3 – RMN ¹H: Asignación de estructuras en DMSO-d₆.

Estructura	δ (ppm)	Observaciones
–NHCH ₂ OH	6.5 – 7.4	Sin correlación en HSQC
–NHCH ₂ NH–		
–NHCH ₂ OCH ₂ NH–		
–NH ₂	5.6 – 6.5	
–NHCH ₂ OH	5.25 – 5.6	
–N(CH ₂ OH) ₂		
–NHCH ₂ OH,	4.1 – 5.25	Correlación con carbonos a 63.84 – 64.55, 67.94 – 68.55, 81.86 y 85.61 ppm en HSQC
–N(CH ₂ OH) ₂		
–NHCH ₂ NH–		
–NHCH ₂ OCH ₂ NH–		

Tabla 4 – RMN ¹³C: Asignación de estructuras en DMSO-d₆.

Estructura:	δ (ppm)
–NHCH ₂ OH	63.84 – 64.55
–N(CH ₂ OH) ₂	67.94 – 68.55
–NHCH ₂ NH–	47
–NHCH ₂ OCH ₂ NH–	70
O=C–	160.63 – 161.06
	159.11 – 159.55
	157.82 – 158.50
HOCH ₂ OH	81.86
HOCH ₂ OCH ₂ OH	85.61

MODELADO MATEMÁTICO

Se desarrolló un modelo de la hidroximetilación-condensación de la U-F para sistemas diluidos homogéneos a pH 9 basado en la cinética de las ecs (1)-(6). Se consideraron las siguientes hipótesis: *i*) volumen de reacción constante; *ii*) la U posee 3 (de 4) H reactivos (Minopoulo *et al.*, 2003; Steinhof *et al.*, 2014); *iii*) $k_{MB} = k_{EB}$ y $k'_{MB} = k'_{EB}$; *iv*) equilibrio instantáneo en la hidratación/deshidratación del F (Ec. 5); y *v*) longitud de cadena $n=2$ del poli(oximetilenglicol) (Ec. 6).

De la hipótesis *ii*) resulta:

$$[-NH_2] = 1.5[U] \quad (20)$$

El modelo matemático resultante consiste en los siguientes balances de masa:

$$\frac{d[F]}{dt} = k'_{m1} [-NHCH_2OH] - k_{m1} [F] [-NH_2] + k'_{m2} [-N(CH_2OH)_2] - k_{m2} [F] [-NHCH_2OH] \quad (21)$$

$$\frac{d[U]}{dt} = \frac{1}{1.5} (k'_{m1} [-NHCH_2OH] - k_{m1} [-NH_2][F] + k'_{MB} [-NHCH_2NH-][H_2O] - k'_{MB} [-NHCH_2OH] [-NH_2]) \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[-NHCH_2OH]}{dt} = & k_{m1} [-NH_2][F] - k'_{m1} [-NHCH_2OH] + k'_{m2} [-N(CH_2OH)_2] \\ & - k_{m2} [-NHCH_2OH][F] + 2(k_{EB} [-NHCH_2OCH_2NH-][H_2O] \\ & - k_{EB} (-NHCH_2OH)^2) + k'_{MB} [-NHCH_2NH-][H_2O] \\ & - k_{MB} [-NH_2] [-NHCH_2OH] \end{aligned} \quad (23)$$

$$\frac{d[-N(CH_2OH)_2]}{dt} = k_{m2} [-NHCH_2OH][F] - k'_{m2} [-N(CH_2OH)_2] \quad (24)$$

$$\frac{d[-NHCH_2NH-]}{dt} = k_{MB} [-NH_2] [-NHCH_2OH] - k'_{MB} [-NHCH_2NH-] [H_2O] \quad (25)$$

$$\frac{d[-NHCH_2OCH_2NH-]}{dt} = k_{EB} [-NHCH_2OH]^2 - k'_{EB} [-NHCH_2OCH_2NH-] [H_2O] \quad (26)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_{EB} [-NHCH_2OH]^2 - k'_{EB} [-NHCH_2OCH_2NH-] [H_2O] \quad (27)$$

$$\begin{aligned} & + k_{MB} [-NH_2] [-NHCH_2OH] - k'_{MB} [-NHCH_2NH-] [H_2O] + k_{MG2} [HOCH_2OH]^2 \\ & - k'_{MG2} [HOCH_2OCH_2OH] [H_2O] \end{aligned} \quad (28)$$

$$\frac{d[HOCH_2OCH_2OH]}{dt} = k_{MG2} [HOCH_2OH]^2 - k_{MG2I} [HOCH_2OCH_2OH] [H_2O]$$

Las relaciones de grupos amino secundario/amino primario y amino primario/metileno resultan:

$$r_1 = \frac{[-NHCH_2OH] + [-NHCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2NH-]}{[-NH_2]} \quad (29)$$

$$r_2 = \frac{[-NHCH_2OH] + [-NHCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2NH-]}{[-CH_2-]} \quad (30)$$

$$[-CH_2-] = [-NHCH_2OH] + [-N(CH_2OH)_2] + [-NHCH_2NH-] + [-NHCH_2OCH_2NH-] + [HOCH_2OH] + [HOCH_2OCH_2OH] \quad (31)$$

Finalmente, el peso molecular medio es:

$$M_n = \frac{[Polimero]}{[U]^0 - [-NHCH_2OCH_2NH-] - [-NHCH_2NH-]} \quad (32)$$

$$[Polimero] = 28[U]^0 + 18[-NH_2] + 46[-NHCH_2OH] + 76[-N(CH_2OH)_2] + 74[-NHCH_2OCH_2NH-] + 44[-NHCH_2NH-] \quad (33)$$

donde 28, 18, 46, 76, 74 y 44 son los pesos moleculares de $-CO-$, $-NH_2$, $-NHCH_2OH$, $-N(CH_2OH)_2$, $-NHCH_2OCH_2NH-$ y $-NHCH_2NH-$, respectivamente.

El programa de computación fue escrito en Matlab R2011a y el sistema de ecuaciones (5), (7), (20)-(33) se resolvió mediante rutinas para sistemas no lineales (ode 15s). Los resultados de simulación se muestran en las Figuras 1 y 2.

Los parámetros del modelo se muestran en la Tabla 5. Las constantes de hidroximetilación y condensación para el pH 4 se ajustaron en forma interativa, empleando las mediciones de F_T [Fig. 1 a)-c)] de los Exps. 1-3. Para el pH 9 se ajustaron, empleando las mediciones de F_T , r_1 y M_n de los Exps. 4-8 [Fig. 2 a.1)-e.3)]. Nótese que las mediciones de r_2 [Fig. 2 a.4)-e.4)] no fue empleada para el ajuste ya que al involucrar a los polímeros del F [Ecs. (30) y (31)] resultan más imprecisas que r_1 . El resto de los parámetros fueron tomados directamente de la literatura. Para expresar constantes a pH 4 se utiliza el subíndice a, y para expresar las de pH 9 b.

Además, el modelo predice las evoluciones de grupos $[-NH_2]$, $[-NHCH_2OH]$, $[-N(CH_2OH)_2]$, $[-NHCH_2NH-]$ y $[-NHCH_2OCH_2NH-]$ [Fig. 1 d)-o) y Fig. 2 a.5)- e.8)].

Tabla 5 – Parámetros del modelo.

	Arrhenius	Ref.
K_{MG} , L/mol	$e^{-2.325+2579/T}$	Silling y Asselrod (1968)
k_{MG2} , L/mols ⁻¹	$1+247.3*10^{pH} + e^{(-0.838-3102/T)*10^{pH}} * e^{(23.12-8.551x10^7/T)}$	Hahnenstein et al. (1995)
k_{MG2I} , L/mols ⁻¹	$\frac{k_{MG2}}{e^{(0.01449+560.9/T)}}$	
k_{m1a} , L/mol s ⁻¹	$6.78x10^4 e^{(-3301/T)}$	Este trabajo
k'_{m1a} , s ⁻¹	$2.19x10^3 e^{(-6124/T)}$	
k_{m2a} , L/mol s ⁻¹	$9.17x10^{20} e^{(-18605/T)}$	
k'_{m2a} , s ⁻¹	$1.69x10^{28} e^{(-25243/T)}$	
k_{EBa} , k_{MBa} , L/mol s ⁻¹	$1.43x10^{-2} e^{(-3167/T)}$	
k'_{EBa} , k'_{MBa} , s ⁻¹	$1.12x10^{26} e^{(-25811/T)}$	

$k_{m1b}, \text{L/mol s}^{-1}$	$1.76 \times 10^9 e^{(-6490/T)}$
k'_{m1b}, s^{-1}	$1.43 \times 10^{16} e^{(-16020/T)}$
$k_{m2b}, \text{L/mol s}^{-1}$	$10.38 e^{(-2400/T)}$
k'_{m2b}, s^{-1}	$5.49 \times 10^{12} e^{(-12840/T)}$
$k_{EBb}, k_{MBb}, \text{L/mol s}^{-1}$	$1.86 \times 10^7 e^{(-8543/T)}$
$k'_{EBb}, k'_{MBb}, \text{s}^{-1}$	$0.1 e^{(-4400/T)}$

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se observa una muy buena concordancia entre las simulaciones y las mediciones empleadas para ajustar el modelo [Fig. 1 a)-c) y Fig. 2 a.1)-e.3)] y las correspondientes a r_2 [Fig. 2 a.4)-e.4)] y al Exp.8 [Fig. 2 a.4)-e.4)] empleadas para su validación.

La velocidad de consumo del F_T y $-NH_2$ aumentan con la temperatura [Fig. 1 a.1)-e.1) y a.5)-e.5), Fig. 2 a)-f)].

A pH 4 las concentraciones de grupos mono-hidroximetilamino [Fig. 1 g)-i)] son aproximadamente 1000 veces mayor a las correspondientes a grupos di-hidroximetilamino [Fig.1 j)-k)] y para pH 9, las concentraciones de grupos mono-hidroximetilamino [Fig. 2 a.6)-e.6)] son aproximadamente 100 veces mayor a las correspondientes a grupos di-hidroximetilamino [Figs 1 a.7)-e.7)]. Esto se debe a que a pH 4 la velocidad de hidroximetilación es más lenta que a pH 9. Los grupos mono-hidroximetilamino y di-hidroximetilamino aumentan durante la hidroximetilación y luego disminuyen durante la condensación y este efecto se observa a pH 9. Nótese que la disminución de grupos di-hidroximetilamino es debida a la reversibilidad de la Ec. (2) a pH 9. A pH 4 al aumentar la temperatura se mantiene constante por la menor hidroximetilación. Además, a pH 4 hay más monohidroxilureas y menos dimetilureas debido a que prevalecen éstas últimas más a pHs alcalinos que ácidos. Al inicio de los Exps. 1-8 $[-NH_2] > [-NHCH_2OH]$ y de la hipótesis *iii*) resulta $[-NHCH_2NH-] > [-NHCH_2OCH_2NH-]$. A lo largo del tiempo $[-NH_2]$ disminuye y $[-NHCH_2OH]$ aumenta. Cuando $[-NH_2] < [-NHCH_2OH]$ (excepto para el Exp. 8) $[-NHCH_2NH-] < [-NHCH_2OCH_2NH-]$. Al ser más lenta la hidroximetilación a pHs ácidos se forman menos puentes en estas condiciones. Los puentes metilenos y éteres en condiciones ácidas son 1000 veces menores que en medio alcalino.

CONCLUSIONES

Se estudió teórica y experimentalmente la hidroximetilación-condensación de la U para sistemas diluidos homogéneos a pHs 4 y 9 y temperaturas 38, 48, 60, 70 y 90 °C. Se desarrolló un nuevo modelo matemático que permite predecir la hidroximetilación-condensación de la U y se estimaron las expresiones de Arrhenius para cada pH. Las predicciones teóricas muestran una aceptable concordancia con las mediciones volumétricas, cromatográficas y espectroscópicas.

En futuros trabajos, se desarrollará un modelo de la hidroximetilación-condensación de la U que tiene en cuenta los cambios de pH y el efecto catalítico.

AGRADECIMIENTOS

A CONICET, U.N.L., U.T.N, y SeCYT, por el financiamiento.

REFERENCIAS

- Christjanson, P.; Pehk, T.; Siimer, K. (2006). Structure formation in urea-formaldehyde resin synthesis. *Proc.Estonian Acad. Sci. Chem.*, 55, 212-225.
- De Jong, J. y De Jonge, J. (1952). The reaction of urea with formaldehyde. *Rec. Trav. Chim.*, 71, 643-660.
- De Jong, J. y De Jonge, J.(1953). Kinetics of the formation of methylene linkages in solutions of urea and formaldehyde. *Rec. Trav. Chim.*, 72, 139-155.
- Hahnenstein, I.; Albert, M.; Hasse, H.; Kreiter, C.; Maurer, C. (1995). 1H and ^{13}C - NMR Spectroscopic Study of Chemical Equilibria in Solutions of Formaldehyde in Water, Deuterium Oxide and Methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 440-450.
- Minopoulo, E.; Dessipri, E.; Chryssikos, G.; Gionis, V.; Paipetis, A.; Panayiotou, C. (2003). Use of NIR for structural characterization of urea-formaldehyde resins. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 23, 473-484.

Siling, M. & Akselrod, B.(1968). Spectrophotometric Determination of Equilibrium Constants of the Hydration and Protonatio of Formaldehyde. *Russ. J. Phys. Chem.*, 42, 1479-1482.

Steinhof, O.; Kibrik, E.; Scherr, G.; Hasse, H. (2014) Quantitative and qualitative ^1H , ^{13}C , and ^{15}N NMR spectroscopic investigation of the urea-formaldehyde resin synthesis. *Magn. Reson. Chem.*, 52,138-162.

Walker, J. (1964) Formaldehyde. 3rd edition. R. E. Krieger Publising Company Huntington, New York.