

CINÉTICA DE LA HIDROXIMETILACIÓN DE LA MELAMINA EN PRESENCIA DE METANOL

S. Perez ⁽¹⁾, A. Stola⁽¹⁾, D. A. Estenoz ⁽²⁾ y V. V. Nicolau ^{(1),(2)}

(1) I+D Química, Fac. Reg. San Fco., U.T.N., San Francisco (2400), Córdoba, Argentina.

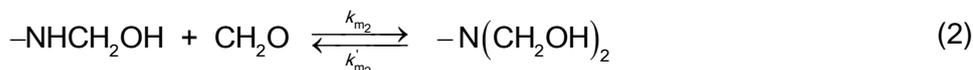
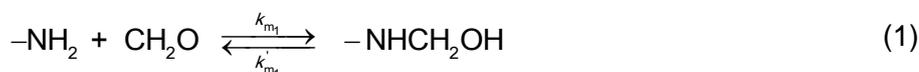
(2) INTEC (CONICET and U.N.L.), Güemes 3450, Santa Fe (3000), Argentina.

INTRODUCCIÓN

Las resinas base de melamina-formaldehído (MF) son una mezcla líquida de moléculas de 1, 2, y más anillos hidroximetilados obtenidos por hidroximetilación/condensación entre la melamina (M) y el formaldehído (F). Su principal aplicación es en la fabricación de compuestos por moldeo y de laminados decorativos. Si bien estas resinas han sido muy investigadas tanto por la industria como por la academia su cinética no ha sido aún totalmente dilucidada.

Industrialmente, las resinas bases de MF se producen en reactores tipo tanque agitado discontinuo. Primero, la M en polvo se agrega a la solución de formol (solución de F 37% p/p), y el pH se ajusta a 9.0. Luego la mezcla se calienta hasta 90 °C, y la hidroximetilación/condensación tiene lugar por 2 horas. Debido a que la hidroximetilación o "metilolación" ocurre principalmente durante los 10 primeros minutos de calentamiento, es importante estudiar tales reacciones a temperaturas entre 30 y 60 °C.

Desde el punto de vista cinético, el sistema es complejo. La hidroximetilación es rápida y reversible por debajo de los 60 °C mientras que la condensación es casi despreciable a bajas temperaturas. Durante la hidroximetilación el F reacciona con los grupos amino primarios y secundarios de la M para producir grupos mono- y dihidroximetilaminos según:¹

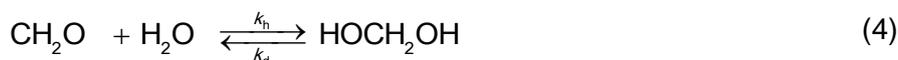


donde k_{m_1} y k_{m_2} , k_{m_1}' y k_{m_2}' corresponden a las constantes de metilolación/demetilolación primarias y secundarias, respectivamente; y sus expresiones de Arrhenius se muestran en la Tabla 1.²

Frecuentemente las Ecs. (1) y (2) son reemplazadas por una reacción global de metilolación /demetilolación:³



La solubilidad de la M (S) es relativamente baja (Tabla 1),⁴ y por lo tanto el sistema es heterogéneo a altas concentraciones de M. En el presente trabajo, se emplearon sistemas diluidos para garantizar condiciones homogéneas. La M reacciona sólo con F (CH₂O). Sin embargo, en soluciones acuosas, existe el siguiente equilibrio por el cual el F se encuentra principalmente como metilénol (HOCH₂OH):⁵



donde k_h y k_d son respectivamente las constantes de hidratación y deshidratación del F (Tabla 1).⁶

El metilénol parcialmente polimeriza como poli(oximetilénol) o "paraformaldehído".⁵ A medida que aumenta el peso molecular del paraformaldehído, disminuye su solubilidad.

Tabla 1. Solubilidad de la M, Constantes de Hidratación/Deshidratación del F [Ec. (4)] y Constantes de Metilolación/Demetilolación Primarias y Secundarias [Ecs. (1) y (2)].

	Valores		Expresiones, T [°K]	Ref.
	38 °C	48 °C		
S [mol/L]	5.26×10^{-2}	7.68×10^{-2}	$0.0794 \cdot 10^{-1642/T+5.101}$	[4]
k_{h_1} , L/mol s	1064*	1289*	$\left[1 + 870 \times 10^{-pH} + 6.3 \times 10^{(pH-8)}\right] e^{(8.962-1913/T)}$	[6]
k_{d_1} , s ⁻¹	2.72*	4.27*	$\frac{\left[1 + 870 \times 10^{-pH} + 6.3 \times 10^{(pH-8)}\right] e^{(8.962-1913/T)}}{e^{-2.325 + 2579/T}}$	[6]
k_{m_1} , [L/mol s]	6.53	10.9	$9.22 \times 10^7 e^{-5120/T}$	[2]
k'_{m_1} , [s ⁻¹]	1.83×10^{-5}	5.33×10^{-5}	$1.51 \times 10^{10} e^{-10682/T}$	[2]
k_{m_2} , [L/mol s]	0.225	0.370	$1.91 \times 10^6 e^{-4962/T}$	[2]
k'_{m_2} , [s ⁻¹]	2.56×10^{-5}	5.89×10^{-5}	$1.06 \times 10^7 e^{-8319/T}$	[2]

* calculados a pH=9.0.

El metanol es una impureza típica del F ya que el mismo se produce por oxidación del metanol.⁵ El metanol reacciona con F para generar hemiformal (CH₃OCH₂OH) según:⁷



donde k_{HF} y k'_{HF} son las constantes de formación del hemiformal y de degradación del hemiformal, respectivamente. En soluciones concentradas, se generan hemiformales superiores por polimerización del CH₃OCH₂OH. En las soluciones de formol comercial, se agrega usualmente entre un 5% y un 15% de metanol como estabilizante para generar hemiformales solubles en agua. La generación de hemiformales aumenta la depolimerización y la solubilidad de los glicoles evitando su precipitación.⁵

Se han desarrollado modelos que simulan la hidroximetilación/condensación de la M.^{2,8} Sin embargo, ninguno tiene en cuenta la reacción secundaria del F con el metanol. En este trabajo se estudia teórica y experimentalmente la hidroximetilación de la M en sistemas diluidos homogéneos en presencia de metanol. A tales efectos se llevan a cabo distintos experimentos donde se emplean soluciones de F con distinto contenido en metanol y se varía la temperatura de reacción. Además, se desarrolla un modelo matemático que incorpora al metanol en la cinética de hidroximetilación. Se observó un leve efecto desactivante del metanol en los sistemas diluidos estudiados que podría adquirir importancia en los sistemas concentrados industriales. El modelo desarrollado permitirá la optimización del proceso de síntesis de resinas bases de MF de la empresa Centro S.A. productora de laminados decorativos de la ciudad de San Francisco (Córdoba, Argentina) así como el de otras empresas interesadas en estos resultados.

TRABAJO EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo 4 experimentos con una relación molar inicial de reactivos $[F_T]^\circ/[M]^\circ = 8$ y pH=9.0±0.5 a temperaturas de 38 °C y 48 °C, respectivamente. Se emplearon concentraciones iniciales de M menores a su solubilidad (sistemas homogéneos) y bajas temperaturas con el objeto de desfavorecer las reacciones de condensación. Además, se emplearon sistemas diluidos con el fin de desfavorecer las reacciones de polimerización del F y de formación de hemiformales superiores. Los procedimientos experimentales se muestran en la Tabla 2.

Para las reacciones se emplearon: melamina GPH 99.8% p/p (OCI, Holanda), formol 37.1% p/p (Alto Paraná, Argentina) y paraformaldehído 91% p/p (Fydsa S.A., España).

Se preparó una solución de formol 19% p/p con bajo contenido en metanol por depolimerización del paraformaldehído sólido. A tales efectos, 23.06 g del sólido se agregaron a 100 mL de agua destilada. Se ajustó a pH=10 con NaOH 2 N y se calentó a $T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta depolimerización total del paraformaldehído. Se determinó la densidad de la solución a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ por picnometría y la concentración de F mediante la técnica del sulfito.⁵

El contenido en metanol (% p/p) se determinó a partir de la siguiente expresión:⁹

$$\% \text{CH}_3\text{OH} = (1.18036 \% \text{F}) - (386.228 d_{20^{\circ}\text{C}}) + 386.253 \quad (6)$$

donde %F corresponde a la concentración de F expresada en % p/p y $d_{20^{\circ}\text{C}}$ corresponde a la densidad de la solución de F a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A efectos de obtener el valor de la densidad a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, se aplicó el siguiente coeficiente de corrección:⁹

$$d_{20^{\circ}\text{C}} = d_T + 0.00055(T - 20) \quad (7)$$

donde d_T es la densidad de la solución a la temperatura $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 2. Experimentos 1-4 a pH = 9.0 ± 0.5 ; $[F_T]^0/[M]^0 = 8.0$; y $[H_2O]^0 = 54.6\text{ mol/L}$. Procedimientos Experimentales y Mediciones de $[F_T]$.

Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3		Exp. 4	
<i>a) Procedimientos Experimentales</i>							
$T [^{\circ}\text{C}] = 38$		$T [^{\circ}\text{C}] = 48$		$T [^{\circ}\text{C}] = 38$		$T [^{\circ}\text{C}] = 48$	
$[F_T]^0 = 0.412$		$[F_T]^0 = 0.400$		$[F_T]^0 = 0.417$		$[F_T]^0 = 0.409$	
$[M]^0 = 0.0514$		$[M]^0 = 0.0514$		$[M]^0 = 0.0513$		$[M]^0 = 0.0511$	
$[\text{CH}_3\text{OH}]^0 = 0.0227$		$[\text{CH}_3\text{OH}]^0 = 0.0130$		$[\text{CH}_3\text{OH}]^0 = 0.0488$		$[\text{CH}_3\text{OH}]^0 = 0.0478$	
<i>b) Mediciones Volumétricas</i>							
t [min.]	F_T [mol/L]	t [min.]	F_T [mol/L]	t [min.]	F_T [mol/L]	t [min.]	F_T [mol/L]
2	0.376	2	0.356	2	0.391	2	0.382
15	0.369	15	0.341	15	0.378	15	0.354
30	0.354	30	0.315	30	0.363	30	0.331
60	0.334	60	0.288	60	0.348	60	0.309
90	0.321	90	0.276	90	0.330	90	0.298
120	0.305	120	0.268	120	0.324	120	0.285
180	0.288	180	0.255	180	0.303	180	0.270
240	0.273	240	0.250	240	0.288	240	0.267
300	0.264	300	0.248	300	0.285	300	0.264
360	0.260	360	0.248	360	0.275	360	0.262

En los Exps 1 y 2 se emplearon soluciones de F 19.5 y 19.1% p/p de densidades 1.0565 y 1.0565 g/mL ($25/25\text{ }^{\circ}\text{C}$) con 1.2 y 0.7% p/p de metanol, respectivamente. En los Exps 3 y 4 se empleó solución de formol 37.1% comercial de densidad 1.1007 g/mL con 5.1% p/p de metanol según datos provistos por el proveedor.

Se tomaron muestras a lo largo de las reacciones y se determinó el contenido de F mediante la técnica volumétrica del sulfito.⁵

A tales efectos se hizo reaccionar la muestra (5 mL) con 25 mL 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 los equilibrios de las Ecs. (4) y (5) se desplazan totalmente a la izquierda, transformándose todo el metilenglicol y el hemiformal en F, respectivamente.¹⁰ De esta manera la técnica mide concentración de F total $[F_T]$.

$$[F_T] = [F] + [\text{HOCH}_2\text{OH}] + [\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}] \quad (9)$$

La solución obtenida de la reacción con el sulfito de sodio se titula con una solución de HCl 0.1 N a fin de determinar la cantidad de NaOH empleando timolftaleína como indicador. Los resultados del contenido de F_T para los Exps. 1-4 se muestran en la Tabla 2 y en la Fig.1.

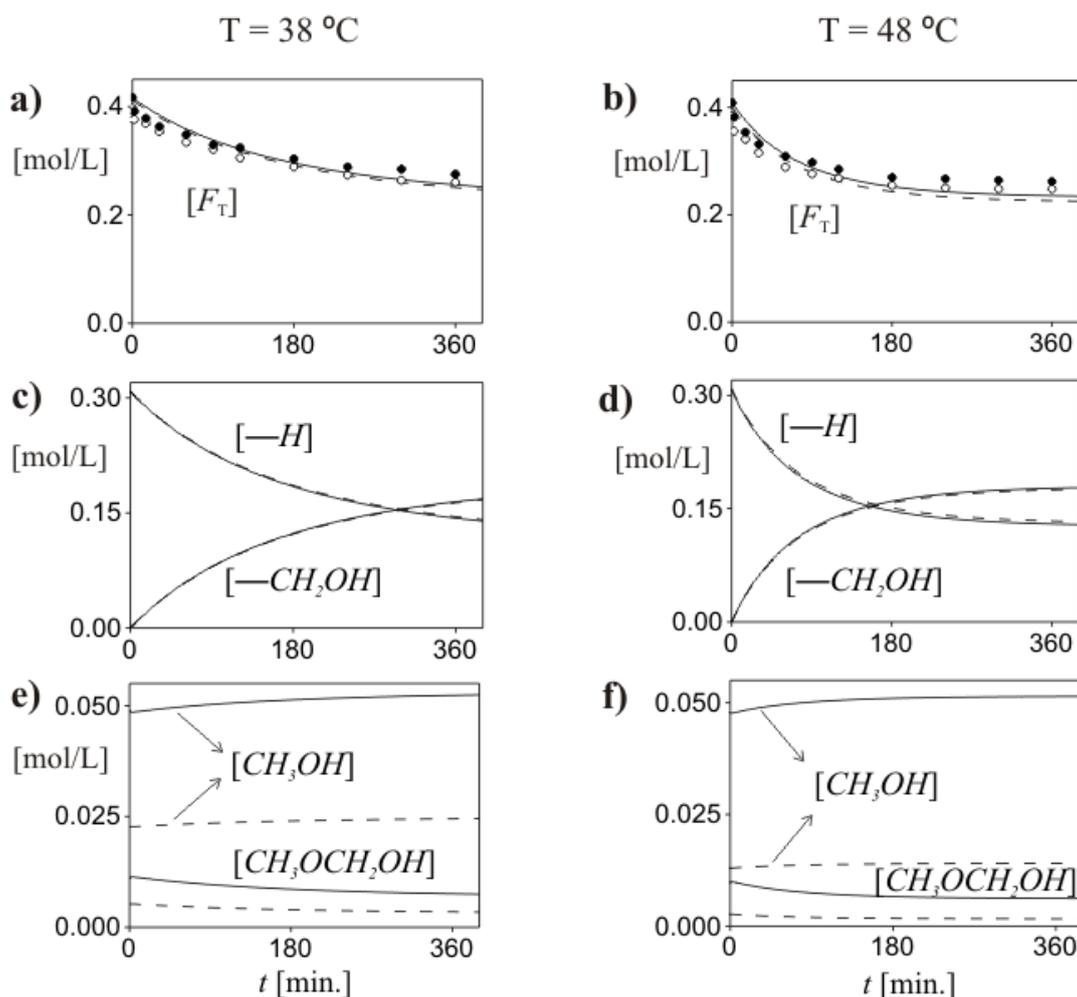


Fig. 1 . Evoluciones de: a) y b) $[F_T]$; c) y d) $[-H]$ y $[-CH_2OH]$; e) y f) $[CH_3OH]$ y $[CH_3OCH_2OH]$ a 38 °C y 48 °C, respectivamente. Los puntos corresponden a las mediciones y las líneas a las simulaciones de los Exps. 1 y 2 (\circ , - - -) y Exps. 3 y 4 (\bullet , —). $[F_T]^0/[M_T]^0 = 8.0$; $[H_2O]^0 = 54.6$ mol/L, y $\text{pH} = 9.0 \pm 0.5$.

MODELADO MATEMÁTICO

Se adoptó el mecanismo de reacción basado en las Ecs. (3), (4), y (5) para sistemas diluidos homogéneos. El modelo matemático resultante consiste en los balances de masa para las distintas especies y se muestra a continuación:

$$\frac{d[F]}{dt} = k'_m[-CH_2OH] - k_m[-H][F] + k_d[HOCH_2OH] - k_h[H_2O][F] + k'_{HF}[CH_3OCH_2OH] - k_{HF}[CH_3OH][F] \quad (10)$$

$$\frac{d[HOCH_2OH]}{dt} = k_h[F][H_2O] - k_d[HOCH_2OH] \quad (11)$$

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

$$\frac{d[CH_3OH]}{dt} = k'_{HF}[CH_3OCH_2OH] - k_{HF}[F][CH_3OH] \quad (13)$$

$$\frac{d[CH_3OCH_2OH]}{dt} = k_{HF}[F][CH_3OH] - k'_{HF}[CH_3OCH_2OH] \quad (14)$$

$$\frac{d[-H]}{dt} = k'_m[-CH_2OH] - k_m[F][-H] \quad (15)$$

$$\frac{d[-CH_2OH]}{dt} = k_m[F][-H] - k'_m[-CH_2OH] \quad (16)$$

Las hipótesis adoptadas son: a) volumen de reacción constante; y b) equilibrio de hidratación/deshidratación instantáneo [Eq. (4)] con lo cual la expresión de la Ec. (9) resulta:

$$[F_T] = [F] + K_{MG}[H_2O][F] + [CH_3OCH_2OH]; \quad \text{con } K_{MG} = k_h / k_d \quad (17)$$

donde K_{MG} es la constante de equilibrio de hidratación/deshidratación del F.¹¹ Las Ecs. (10)-(16) representan los balances de masa del F, metilenglicol, agua, metanol, hemiformal, hidrógenos reactivos, y metiloles.

En la Tabla 1 se observa que $k_h \gg k_{m_1}$, k_{m_2} y $k_d \gg k'_{m_1}$, k'_{m_2} con lo cual las reacciones de hidratación/deshidratación de la Ec. (4) son considerablemente más rápidas que las reacciones de metilolación/demetilolación de las Ecs. (1) y (2). De esta manera la Ec. (4) se asume instantánea.

Los parámetros del modelo fueron tomados de la literatura y se muestran en la Tabla 3 donde K_{HF} es la constante de equilibrio de formación del hemiformal [Ec. (5)], y k_m y k'_m son las correspondientes constantes de metilolación y de demetilolación globales [Ec. (3)]. Nótese que las expresiones de los Arrhenius para las constantes k_m y k'_m se obtuvieron a partir de los valores promedio de las constantes calculadas con las expresiones de k_{m_1} y k_{m_2} , k'_{m_1} y k'_{m_2} (Tabla 1) a 38 y 48 °C, respectivamente.

El programa de computación fue escrito en Matlab y el sistema de ecuaciones se resolvió mediante la resolución de un sistema de ecuaciones no lineal. Los resultados de simulación se muestran en la Fig. 1.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Teniendo en cuenta que no se ha efectuado un nuevo ajuste de parámetros ya que se emplearon constantes cinéticas publicadas, los resultados han mostrado una muy buena concordancia con las mediciones.

Como era de esperar en las Figs. 1a) y b) se observa que la velocidad de consumo del F_T aumenta con la temperatura. Por otra parte, en las Figs, 1a)-d) se observa un leve efecto desactivante del metanol sobre la hidroximetilación de la M. Este efecto podría adquirir importancia en sistemas concentrados como los industriales.

La concentración de metanol aumenta a expensas de la disminución de la concentración del hemiformal como producto del consumo de F durante la hidroximetilación [Figs. 1 e) y f)].

Tabla 3. Parámetros del Modelo

	Valores		Expresiones ,T [°K]	Referencia
	38 °C	48 °C		
K_{MG} [mol/L]	391	302	$e^{-2.325 + 2579/T}$	[11]
$K_{HF} = k_{HF}/k'_{HF}$ [mol/L]	11975	8424	$e^{-1.902 + 3512/T}$	[12]
k'_{HF} [s ⁻¹]	6.87×10^{-3}	1.13×10^{-2}	$e^{(10.90 - 4939/T)}$	[13]
k_m [L/mol s]	3.38^*	5.64^*	$4.69 \times 10^7 e^{-5115/T}$	[2]
k'_m [s ⁻¹]	$2.20 \times 10^{-5}^{**}$	$5.61 \times 10^{-5}^{**}$	$5.87 \times 10^8 e^{-9621/T}$	[2]

* calculado como el promedio de las constantes k_{m_1} y k_{m_2} (Tabla 1).

** calculado como el promedio de las constantes k'_{m_1} , y k'_{m_2} (Tabla 1).

CONCLUSIONES

Se estudió teórica y experimentalmente la hidroximetilación de la M para sistemas diluidos homogéneos en presencia de metanol. Se desarrolló un nuevo modelo matemático que permite predecir el efecto del metanol sobre la hidroximetilación. Las predicciones teóricas están en una aceptable concordancia con las mediciones. Para las condiciones estudiadas se observó un leve efecto desactivante del metanol sobre la hidroximetilación de la M que podría incrementarse en sistemas industriales.

En futuros trabajos se estudiará el efecto del metanol sobre la hidroximetilación/condensación tanto para sistemas diluidos como concentrados.

REFERENCIAS

- Okano, M.; Ogata, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5128 (1952).
- Nicolau, V.V., Estenoz, D.A y G.R. Meira, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1017-1029 (2009).
- Gordon, M.; Halliwell, A.; Wilson, T. *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1153 (1966).
- "Melamine Crystal: Properties, Chemistry, Analytical Methods, Toxicology", Brochure by Melamine Chemicals, Inc; Donalsonville, LA 70346, USA (1980).
- Walker J. F. "Formaldehyde" 3rd edition, R. E. Krieger Publishing Company Huntington, New York, 1964.
- Schecker, H. G.; Schulz, G., *Z. Phys. Chem. NF*, **65**, 221-224 (1969).
- 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).
- Nastke, R., Dietrich, K., Reinisch, G., Rafler, G., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A23**(5), 579 (1986).
- IOP-8.2.3-QL-32. Versión:05, Alto Paraná (2010).
- Winkelman, J. G. M.; "Absorption of Formaldehyde in water", trabajo de tesis (2003).
- Siling, M. I.; Akselrod, B. Ya, *russ. J. Phys. Chem.*, **42**, 1479-1482 (1968).
- Hahnenstein, I.; Albert, M.; Hasse, H.; Kreiter, C. G.; Maurer, G., *Ind, Eng., Chem. Res.*, **34**, 440-450, (1995).
- Rudnev, A. V.; Kalyazin, E. P.; Kalugin, K. S., Kovalev, G. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, **51**, 1519-1521 (1977).