



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE POLIMEROS**

**RESINAS AMINO- ALDEHÍDO MODIFICADAS, SINTESIS,  
CARACTERIZACION Y POTENCIALES PROPIEDADES DE REMOCION  
DE METALES CONTAMINANTES.**

**POR  
ESTEBAN ANDRES MARTINEZ CONTRERAS**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Magister en Ciencias con mención en Química.

PROFESOR GUIA: Dr. Bernabé L. Rivas Quiroz.

Octubre 2022  
Concepción, Chile

© Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



## Tabla de contenido

Índice de tablas.....	V
Índice de figuras.....	VI
Resumen. ....	XI
Abstract.....	XII
Introducción. ....	1
1.1 Consideraciones Generales. ....	1
1.2 Ejemplos de amino resinas modificadas.....	3
1.2.2 Resina MF modificada con silano.....	3
1.2.3 Resina UF modificada con tiourea.....	5
1.2.5 Resina MF modificada por NTA. ....	10
1.2.6 Resina MF modificada por DTPA. ....	11
1.3 Propiedades de los metales en solución. ....	14
1.3.1 Cobre.....	14
1.3.2 Comportamiento ácido-base ....	15
1.4 Caracterizaciones en amino resinas modificadas.....	17
2. Hipótesis. ....	21
2.1 Objetivo general.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3 Metodología. ....	23
3.1 Parte experimental.....	23
3.1.1 Materiales y reactivos.....	23
3.1.2. Síntesis y producción de pre- polímero y resinas.....	25
3.1.2.1. Producción industrial de pre-polímero industrial (UF).....	25
3.1.2.2 Resina (RUF) desde pre- polímero industrial (UF).....	27
3.1.2.3 Resina (RUF-EDTA) desde pre-polímero industrial (UF). ....	29

3.1.2.4 Producción industrial de pre- polímero industrial (MF).....	30
3.1.2.5 Resina (RMF) desde pre-polímero mf industrial (MF). .....	32
3.1.2.6 Resina (RMF-EDTA / H) desde pre- polímero industrial (MF) en medio ácido.....	33
3.1.2.7 Resina (RMF-EDTA / OH) desde pre- polímero industrial (MF) en medio básico.....	33
3.1.2.8 Resina (R-M-FI-EDTA / H) desde formaldehído industrial y melamina en medio ácido. ....	34
3.1.2.9 Resina (R-M-FI-EDTA / OH) desde formaldehído industrial y melamina en medio básico. ....	35
3.1.10. Resina (R-M-FI-EDTA / H) desde formaldehído industrial y melamina en medio ácido .....	36
3.1.11 Resina (R-M-FC-EDTA / H) desde formaldehído comercial 37 %-10% MeOH y melamina en medio ácido. ....	37
3.1.12 Resina (R-M-F-T) desde formaldehído, melamina y tiurea. ....	38
3.1.13. Resina (R-M-EDTA-FI / H) melamina modificada con h <sub>4</sub> edta formaldehído industrial y melamina en medio ácido. ....	39
4 Resultados.....	41
4.1.- Caracterización.....	41
4.1.1 Pre- polímero industrial (UF). .....	41
4.1.2. Resina (RUF) desde pre-polímero industrial (UF). .....	45
4.1.3. Resina (RUF-EDTA) desde el pre-polímero industrial (UF). ....	46
4.1.4 Retención de cobre(II) en (RUF-EDTA). ....	48
4.1.5 Pre-polímero industrial melamina formaldehído MF.....	50
4.1.6 Resina (RMF) desde pre-polímero mf industrial (MF). .....	54
4.1.7 Resina (RMF-EDTA / H) desde pre- polímero industrial (MF) en medio ácido.....	56
4.1.8 Resina (RMF-EDTA / OH) desde pre-polímero industrial (MF) en medio básico.....	58
4.1.9 Resina (R-M-FI-EDTA / H) desde formaldehído industrial y melamina en medio ácido. ....	59
4.1.10 Resina (R-M-FI-EDTA / OH) desde formaldehído industrial y melamina en medio básico. ....	60

4.1.11 Resina (R-M-FI-EDTA / H) desde formaldehído industrial y melamina en medio ácido. ....	61
4.1.12 Resina (R-M-FC-EDTA / H) desde formaldehído comercial 37 %-10%MeOH y melamina en medio ácido. ....	62
4.1.13 Resina (R-M-F-T) desde formaldehído, melamina y tiourea. ....	63
4.2.1 Retención de cobre en resina melamina formaldehído modificada con H <sub>4</sub> EDTA. ....	64
4.2.2 Retención de metales en resina RMF modificada con tiourea. ....	68
4.2.3. Resina (R-M-EDTA-FI / H) melamina modificada con h <sub>4</sub> edta formaldehído industrial y melamina en medio ácido.....	69
5. Discusión .....	71
5.1 Resina urea-formaldehído modificada H <sub>4</sub> EDTA.....	71
5.2 Resina Melamina-formaldehído modificada con H <sub>4</sub> EDTA. ....	74
5.2.1 Modificación del pre-polímero industrial. ....	74
5.2.2 Modificación desde reacción de adición. ....	75
6. Conclusiones. ....	79
7.Actividades futuras.....	80
8.Glosario. ....	81
9. Referencias.....	82
10. Anexo.....	87
10.1. Caracterización de reactivos. ....	87
10.2. Formaldehído. ....	87
10.3 Urea.....	89
10.4. Melamina.....	91
10.5. H <sub>4</sub> EDTA.....	93
10.8 Tiourea. ....	95

## Índice de tablas.

<b>Tabla 1.1</b> Actividad antibacterial del ligando UFR y sus poliquelatos con iones Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II) obtenida de resinas UF.....	9
<b>Tabla 1.2</b> Comparación de las propiedades Qo de Cu(II) MF-NTA.....	14
<b>Tabla 3.1</b> Tabla resumen de las principales características de las resinas comerciales a estudiar.....	31
<b>Tabla 4.3.</b> Desplazamientos químicos de los protones de los metiloles del prepolímero UF.....	40
<b>Tabla 9.1</b> Principales propiedades de los componentes utilizados de las resinas .....	86



## Índice de figuras.

<b>Figura 1.1.</b> Reacción de metilolación en preparación de resina MF-Si .....	3
<b>Figura 1.2</b> Reacción de condensación de preparación de resina MF-Si....	4
<b>Figura 1.3</b> Portaobjetos de vidrio con resina MF curadas comparadas sus capacidades hidrófobas y resistencia a la humedad versus la resina MF-Si.....	5
<b>Figura. 1.4</b> Esquema general del mecanismo de reacción de resinas UF y comparación de la conformación general.....	7
<b>Figura 1.5.</b> Curvas de adsorción de Au(II), Cu(II) y Zn(II) obtenidas para la resina TF y UF.....	8
<b>Figura 1.6.</b> Esquema se obtención de poliuretano desde una resina UF.....	9
<b>Figura 1.7.</b> Posible estructura de la resina MF-NTA .....	12
<b>Figura. 1.8</b> Sugerencia de mecanismo de formación de resina MF-DTPA desde melamina, formaldehído bajo medio ácido según [11] concentración.....	13
<b>Figura N°1.9</b> Diagrama potencial pH del Cu <sup>+2</sup> .....	16
<b>Figura N°1.10</b> Estructura formada en un complejo metal-EDTA.....	17
<b>Figura 1.11</b> Curvas TGA y DSC vidrio porta objeto con resina MF y MF-Silano.	18
<b>Figura 1.12</b> Espectro FT-IR vidrio porta objeto con resina MF y MF-Silano....	18
<b>Figura 1.13</b> Ejemplo de <sup>13</sup> C-RMN sólidos en resinas gel de (A) Resina MF-DTPA y (B) Resina MF.....	19
<b>Figura 1.14.</b> Imagen SEM de resina Kenaf-UPE, superficie fracturada a la fuerza de flexión. (b) compósito MFA con Kenaf tratado.....	19
<b>Figura 1.15</b> Ejemplo de estudio cinético [8] de retención del metal Cu(II) a 25°C, 150 rpm, concentración inicial 100 ppm, volumen 30 mL, gel adsorbente 0.3 g valores de pH a 3, 4, 5 y 6.....	20
<b>Figura 1.16</b> Retención de una mezcla de metales a diferentes pH.....	20
<b>Figura. 3.1</b> Estructura general pre-polímero industrial UF, su aspecto en fase acuosa y líquido .....	25
<b>Figura. 3.2</b> Diagrama de representación de una típica planta para la producción	

de amino resinas por lotes en soluciones acuosas.....	26
<b>Figura 3.3</b> Reacción de entrecruzamiento de la resina UF comercial.....	28
<b>Figura 3.4</b> A -Resina comercial RUF curada con alto grado de entrecruzamiento y (B) con menor grado de entrecruzamiento.....	28
<b>Figura. 3.5</b> Etapas post gelación resinas RUF: A lavado, B secado.....	29
<b>Figura. 3.6</b> Etapas post gelación resinas RUF, D Molienda y E) tamizado.....	29
<b>Figura. 3.7</b> Reacción esperada de entrecruzamiento de la resina UF en presencia de H <sub>4</sub> EDTA.....	30
<b>Figura.3.8</b> Estructura general y aspecto resina comercial melamina formaldehído (RMF).....	31
<b>Figura. 3.9</b> Esquema de síntesis de resina RMF desde resina comercial MF.....	32
<b>Figura. 3.10</b> Resina RMF gelada desde de la resina comercial MF.....	32
<b>Figura. 3.11</b> Esquema resumen reacción esperada de resina MF con H <sub>4</sub> EDTA para obtener resina RMF en medio ácido .....	33
<b>Figura. 3.12</b> Esquema resumen reacción esperada de resina MF con H <sub>4</sub> EDTA para obtener resina RMF en medio básico .....	34
<b>Figura. 3.13.</b> Esquema resumen la reacción esperada en medio ácido de la resina MF con H <sub>4</sub> EDTA para obtener resina RMF .....	35
<b>Figura. 3.14.</b> Esquema resumen reacción esperada en medio basico de resina MF con H <sub>4</sub> EDTA para obtener resina RMF .....	36
<b>Figura. 3.15.</b> Esquema resumen de la reacción esperada de la resina MF formaldehído industrial con H <sub>4</sub> EDTA para obtener resina RMF.....	37
<b>Figura. 3.16.</b> Esquema resumen de la reacción esperada de la resina MF con H <sub>4</sub> EDTA para obtener resina RMF .....	38
<b>Figura. 3.17</b> Esquema resumen reacción esperada de resina MF con tiourea para obtener resina RMF-S .....	39
<b>Figura. 3.18.</b> Esquema resumen de la reacción esperada de la resina de la melamina con H <sub>4</sub> EDTA para obtener resina RMF.....	40
<b>Figura 4.9.</b> <sup>1</sup> H-RMN pre-polímero industrial (UF) en DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> .....	43

<b>Figura 4.10.</b> $^{13}\text{C}$ -RMN pre-polímero industrial (UF) en $\text{DMSO-}d_6$ .....	44
<b>Figura. 4.11.</b> Termograma de la resina líquida comercial urea -formaldehído...45	45
<b>Figura 4.12.</b> Espectro FT-IR resina (RUF) desde pre- polímero industrial (UF).....	46
<b>Figura. 4.13</b> Espectro FT-IR Resina Urea-formaldehído con 0.3% de $\text{H}_4\text{EDTA}$ . .....	48
<b>Figura 4.14</b> Retención de $\text{Cu}^{+2}$ por la resina Urea-formaldehído con 0.3% $\text{H}_4\text{EDTA}$ .....	49
<b>Figura 4.15</b> Estructura general de una resina melamina-formaldehído.....	51
<b>Figura 4.16</b> Espectro $^1\text{H}$ -RMN pre-polímero industrial melamina formaldehído MF.....	52
<b>Figura 4.17.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN pre-polímero industrial Melamina formaldehído MF.....	53
<b>Figura. 4.18.</b> Termograma pre-polímero industrial melamina formaldehído MF. .....	54
<b>Figura. 4.19.</b> Estructura general resina (RMF) desde pre-polímero MF industrial (MF).....	55
<b>Figura 4.20.</b> Espectro FT-IR de la resina comercial en fase acuosa melamina-formaldehído sin $\text{H}_4\text{EDTA}$ condensada a 100% conversión o “curada” en estado sólido.....	56
<b>Figura. 4.21.</b> Estructura general que se busca con la modificación.....	57
<b>Figura. 4.22.</b> Termograma resina industrial Melamina-formaldehído con y sin 0.3 % de $\text{H}_4\text{EDTA}$ condensada a 100% conversión.....	57
<b>Figura 4.23.</b> Espectro FT-IR resina Melamina-formaldehído comparada con 0, 0,1 y 0,3 de $\text{H}_4\text{EDTA}$ .....	58
<b>Figura 4.24.</b> Espectro FT-IR resina Melamina-formaldehído metilolada a pH básico con 0.2 $\text{H}_4\text{EDTA}$ .....	59
<b>Figura 4.25.</b> Espectro FT-IR resina Melamina-formaldehído modificada con $\text{H}_4\text{EDTA}$ y formaldehído (23%), sin metanol. según referencia.....	60

<b>Figura 4.26.</b> Espectro FT-IR resina (R-M-FI-EDTA / OH) desde formaldehído industrial y melamina en medio básico.....	61
<b>Figura 4.27.</b> Espectro FT-IR resina Melamina-formaldehído modificada con H <sub>4</sub> EDTA según referencia con formaldehído al 37 % y 10% de MeOH.....	62
<b>Figura 4.28.</b> Espectro FT-IR resina (R-M-FC-EDTA / H) desde formaldehído comercial 37 %-10% MEOH y melamina en medio ácido.....	63
<b>Figura 4.29.</b> Espectro FT-IR resina Melamina-formaldehído modificada con tiourea según referencia.....	64
<b>Figura 4.30</b> Retención de Cu <sup>+2</sup> resina Melamina-formaldehído y melamina formaldehído 3%mol H <sub>4</sub> EDTA.....	65
<b>Figura 4.31</b> Comparación resina melamina-formaldehído sin H <sub>4</sub> EDTA (izq) y con H <sub>4</sub> EDTA (derecha) después de estar en contacto con soluciones con Cu <sup>+2</sup> .....	66
<b>Figura 4.32.</b> Espectro FT-IR Resina Melamina-formaldehído modificada con 0.3 % H <sub>4</sub> EDTA con supuesta retención de cobre.....	67
<b>Figura 4.33.</b> Termograma Resina Melamina-formaldehído modificada con 0.3 % H <sub>4</sub> EDTA con supuesta retención de cobre.....	68
<b>Figura 4.34.</b> Retención de metales por resina MF modificada con tiourea.....	69
<b>Figura 4.35.</b> FT-IR resina MF con melamina modificada con H <sub>4</sub> EDTA.....	70
<b>Figura 4.36.</b> Retención de metales por resina MF modificada con tiourea.....	71
<b>Figura 5.1</b> Reacción amina con ácido carboxílico para formar la amida.....	72
<b>Figura 5.2</b> Hidrólisis urea y resina Urea formaldehído.....	74
<b>Figura 5.3</b> Reacción amina con ácido carboxílico para formar la amida.....	77
<b>Figura 5.4</b> Estructura esperada formar de resina Melamina-formaldehído modificada con DPTA.....	78

<b>Figura 10.1.</b> Reacciones del formaldehído.....	88
<b>Figura 10.2.</b> Espectro FT-IR Urea pura.....	90
<b>Figura 10.3.</b> Análisis termogravimétrico de la Urea.....	91
<b>Figura. 10.4.</b> Espectro FT-IR de melamina.....	92
<b>Figura. 10.5.</b> Termograma de melamina.....	93
<b>Figura. 10.6.</b> Espectro FT-IR de H <sub>4</sub> EDTA.....	94
<b>Figura. 10.7.</b> Análisis termogravimétrico de H <sub>4</sub> EDTA.....	95
<b>Figura 10.8.</b> Espectro FT-IR de la tiourea.....	96



## Resumen.

Se evaluó con pruebas exploratorias las propiedades de absorción de metales utilizando ion Cu(II) en fase acuosa por el método batch a 2 tipos de resinas: urea-formaldehído (UF), y melamina- formaldehído (MF). Se investigó modificar los polímeros en las reacciones de adición y policondensación creando enlaces covalentes de amidas (-CONH-) entre los grupos amino (-NH-, -NH<sub>2</sub>) de las resinas y los ácidos carboxílicos del H<sub>4</sub>EDTA.

Los grupos funcionales amino (-(-)N-) y ácido carboxílico (-COOH) en el H<sub>4</sub>EDTA tienen capacidad de quelación de iones metálicos, como Cu(II), Cd(II), Zn(II). Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por espectroscopía FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y TGA. El contenido de iones fue determinado por espectroscopia de absorción atómica.

La retención de Cu<sup>+2</sup> en las resinas UF y MF con y sin modificación fue menor al 5%, el FT-IR no detecto la formación de carbonilo de las amidas (C=O 1650 cm<sup>-1</sup>) lo que se explicaría por ausencias de formación de enlaces o baja concentración en el polímero de EDTA, sin embargo, se observó un carácter ácido que se debería por liberación del H<sub>4</sub>EDTA ocluido.

Al aumentar el contenido de aminas primarias libres por exclusión del HCHO y aumentar el tiempo de reacción de condensación de 30 min a 5 horas se favoreció la adición de melamina y H<sub>4</sub>EDTA obteniendo una melamina modificada, que permitió sintetizar una resina MF que aumento su capacidad de retención de cobre a un 50% respecto a la resina MF sin modificar.

## Abstract.

The metal absorption properties using Cu(II) ion in aqueous phase were evaluated with exploratory tests by the batch method to 2 types of resins: urea-formaldehyde (UF), and melamine-formaldehyde (MF). Modifying the polymers in addition and polycondensation reactions by creating covalent amide bonds (-CONH-) between the amino groups (-NH-, -NH<sub>2</sub>) of the resins and the carboxylic acids of H<sub>4</sub>EDTA was investigated.

The amino (-(-)N-) and carboxylic acid (-COOH) functional groups in H<sub>4</sub>EDTA have the ability to bind metal ions, such as Cu(II), Cd(II), Zn(II). The synthesized polymers were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and TGA spectroscopy. The ion content was determined by atomic absorption spectroscopy.

The retention of Cu(II) in the UF and MF resins with and without modification was less than 5%, the FT-IR did not detect the carbonyl formation of the amides (C=O 1650 cm<sup>-1</sup>) which would be explained by absence of bond formation or low concentration in the EDTA polymer, however, an acid character was observed that should be released from the occluded H<sub>4</sub>EDTA.

By increasing the content of free primary amines by excluding HCHO and increasing the condensation reaction time from 30 min to 5 hours, the addition of melamine and H<sub>4</sub>EDTA was favored, obtaining a modified melamine, which allowed the synthesis of an MF resin that increased its retention capacity. of copper at 50% with respect to the unmodified MF resin.

## 1. Introducción

### 1.1 Consideraciones Generales.

La producción mundial de resinas urea formaldehído (UF) para el 2019 se estimó en 6 millones ton/año. En Chile 162 mil ton/año, siendo el mayor uso en la industria forestal en la producción de tableros MDP y MDF, por ello toda la industria de resinas en Chile, logística, producción, I+D etc., está orientada a la optimización de este tipo de productos que son exportados y que deben cumplir constantemente con normativas medioambientales sobre todo después que el formaldehído fue declarado como cancerígeno. En los últimos 5 años el negocio forestal en Chile ha dejado de crecer, en algunos casos algunos productores han desaparecido al no poder competir económicamente con productores de mayor volumen que logran mejores costos de producción, sobre todo al tener integrado sus insumos a plantas de celulosa. Es por ello por lo que las plantas químicas de resinas tienen alguna capacidad de producción que podría satisfacer alguna nueva necesidad o requerimiento, pero ya no del área forestal.

El año 2014 el Consejo de Innovación para el Desarrollo (CNID) , constituyó la “Comisión Minería y Desarrollo de Chile”, que elaboró la Hoja de Ruta Tecnológica del 2015 al 2035,[1] identificando 5 núcleos traccionantes como relaves, fundición y minería, operaciones de planificación minera,

concentración de minerales e hidrometalurgia, los cuales requieren núcleos habilitadores como capital humano, proveedores e innovación y minería inteligente, llegando al año 2035 a la producción de 8.5 millones de toneladas de cobre.

Dentro de la vigilancia tecnológica de flotación (figura 1.1) se encontraron 88 patentes de las cuales 2 de ellas se basan en resinas amino aldehído utilizadas en proceso de separación. “Modified amine-aldehyde resins and uses thereof in separation processes” US8,011,514B2 Sept. 6, 2011[2] y “Amine-aldehyde resins and uses thereof in separation processes”, US 8,757,389 B2 Jun.24,2014 [3] con 11 citas y 10 citas respectivamente. En ellas se describe la remoción de una variedad de sólidos y/o especies iónicas desde líquidos que están suspendidos o disueltos. Estas resinas son especialmente útiles como depresores en procesos de flotación de espuma en beneficio de la obtención de materiales de valor (bitumen, carbón, arcilla de caolín) libres de impurezas como arena. Las resinas son también usadas en tratamiento de suspensiones acuosas para remover partículas sólidas o bien para remover iones metálicos en purificación de agua.

## 1.2 Ejemplos de amino resinas modificadas.

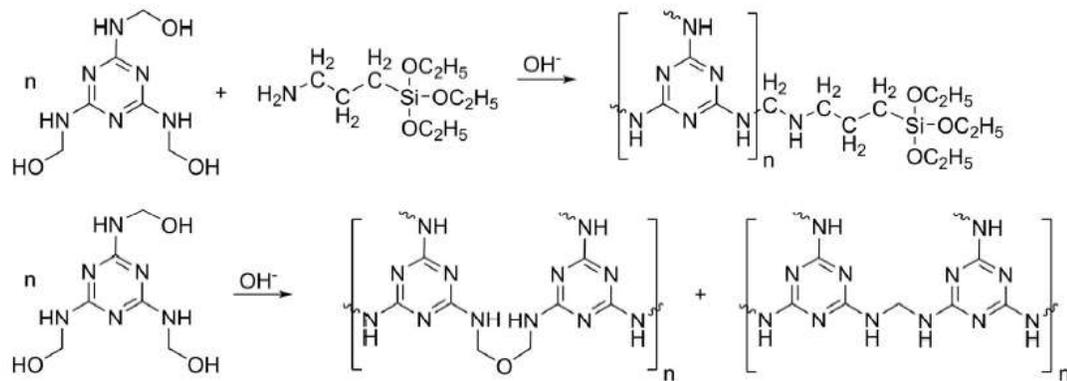
### 1.2.2 Resina MF modificada con silano.

Investigando el mecanismo de como interaccionarían los grupos silanos en las resinas urea formaldehído, los autores [4] explican como una resina MF con injerto de un silano, incrementa la hidrofobicidad y resistencia al agua de la resina MF. La melamina es metilolada con formaldehído en medio básico (figura 1.4). para luego injertar N(3-aminopropil) trietoxisilano y condensada en medio básico (figura 1.5). Se realizan diferentes síntesis con diferentes porcentajes de silano.



**Figura 1.1.** Reacción de metilolación en preparación de resina MF-Si.

## Injerto de APTES y condensación



**Figura 1.2.** Reacción de condensación de preparación de resina MF-Si.

Las resinas son caracterizadas por FT-IR,  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN y sus propiedades fisicoquímicas por estabilidad en almacenamiento, sólidos no volátiles, tiempo de gelación, viscosidad, TGA, ángulo de contacto y energía libre.

Las resinas obtenidas son impregnadas en placas portaobjetos y curadas a  $120^\circ\text{C}$  por 30 min. Posteriormente, son inmersas en agua a  $25^\circ\text{C}$  por 18 h.

Como se muestra en la figura 1.3, las morfologías de la superficie de las placas portaobjetos con la película MF y película MF-Si-40 antes y después la inmersión en agua observadas a simple vista se ve que las películas MF mostraron algunos daños leves en ella superficie y el MF-Si-40 aún permanecieron sin cambios e intactos, del resultado de la comparación, podríamos inferir que la introducción de APTES mejoró enormemente la resistencia al agua de los materiales MF.



**Figura 1.3.** Portaobjetos de vidrio con resina MF curadas comparadas sus capacidades hidrófobas y resistencia a la humedad versus la resina MF-Si. [4]

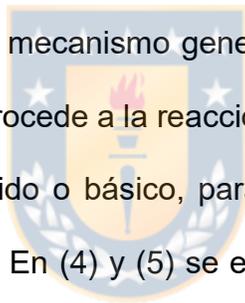
El caso anteriormente descrito corresponde a una resina MF.

### **1.2.3 Resina UF modificada con tiourea.**

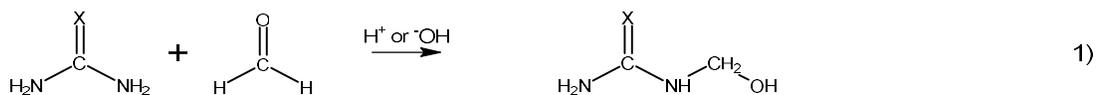
Sin embargo, existen resinas UF modificadas con tiourea [5] [6] para la separación Au(III), Cu(II) y Zn(II). En esta investigación se procede a sintetizar dos resinas, una totalmente urea-formaldehído y otra totalmente tiourea

formaldehído, las resinas son llevada a 100 % conversión o geladas. Las resinas con caracterizadas por análisis elemental, FT-IR, y la capacidad de retención de metales se realiza a través de una columna con la resina a la cual se le hacen pasar las soluciones de Au(III), Cu(II) y Zn(II) con bomba a flujo constante. Las concentraciones de los metales en solución son determinadas por espectroscopia de absorción atómica. Se realizan estudios a diferentes pH y se determina la capacidad de retención de metales de ambas resinas.

La figura 1.4 representa el mecanismo general para obtener una resina UF, UFT. En ella se ve (1) se procede a la reacción de metilolación de la urea con formaldehído en medio ácido o básico, para luego en (2), (3) comenzar la reacción de condensación. En (4) y (5) se explican reacciones laterales que generan reordenamientos.

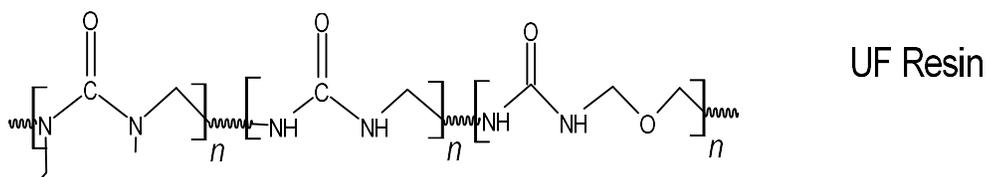
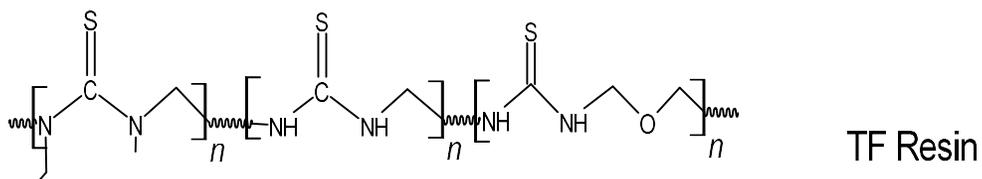
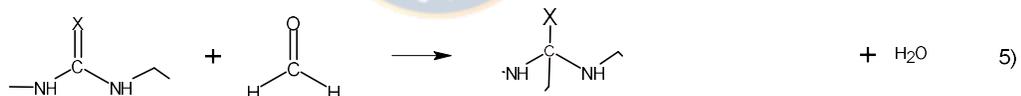
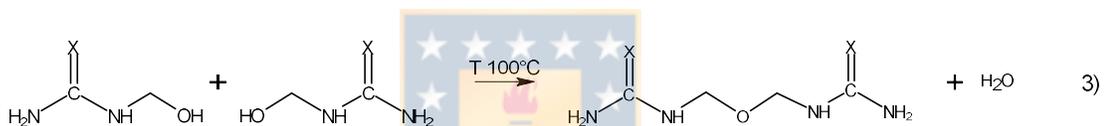
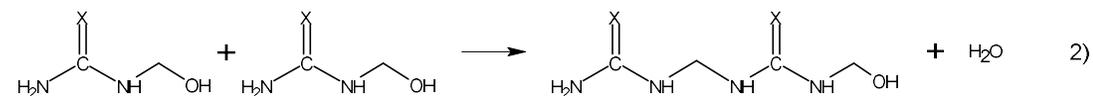


## HIDROXIMETILOLACIÓN.

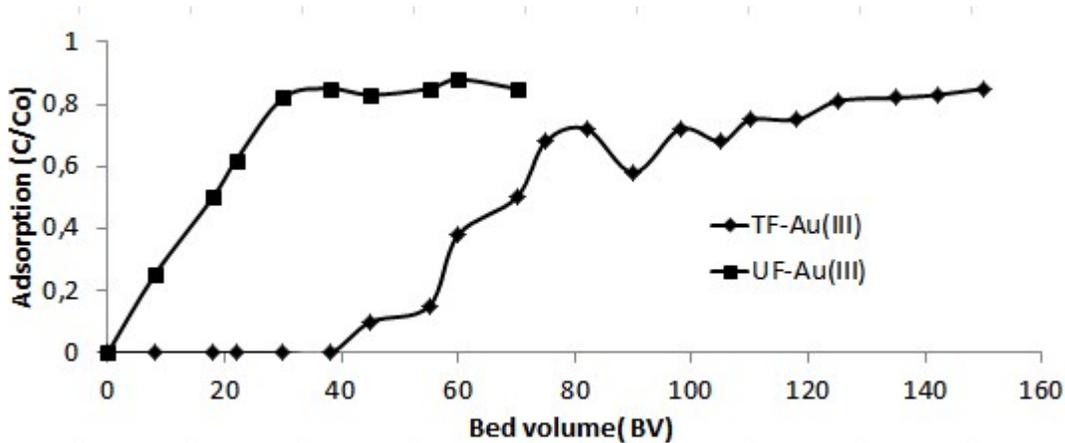


X: S (Tiourea) or O (Urea)

## CONDENSACIÓN.



**Figura. 1.4.** Esquema general del mecanismo de reacción de resinas UF y comparación de la conformación general. [5]

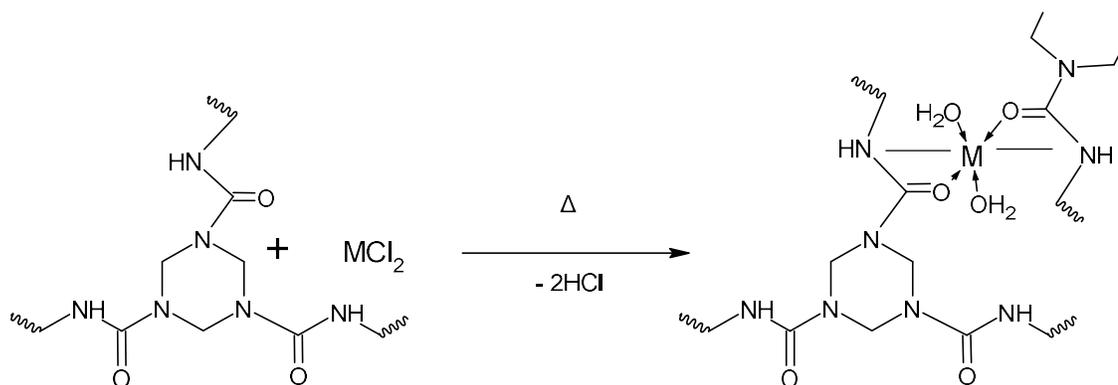


**Figura 1.5.** Curvas de adsorción de Au(II), Cu(II) y Zn(II) obtenidas para la resina TF y UF. [5]

En la figura 1.5, se observa la curva de adsorción Au(II), Cu(II) y Zn(II) obtenidas para 1 g de resina TF y UF a un flujo de 0.74 BV/min. En ellas se ve un notable efecto en la sustitución de un grupo funcional.

También se han reportado [7] usos y aplicaciones de las resinas UF formadas ya como poliquelatos como por ejemplo en actividad antibacterial. En esta investigación se estudia la reacción entre urea y formaldehído con el objetivo de preparar poliquelatos de Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) según se muestra en la figura 1.6. Los compuestos fueron caracterizados por análisis elemental, FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN, XPS, TGA y susceptibilidad magnética. Se encontró una relación (metal/ligando) 1:1,15, y mayor estabilidad térmica a los complejos versus la resina UF, la susceptibilidad magnética permite confirmar la geometría de los complejos. La actividad antibacteriana de los poliquelatos es investigada

con métodos difusionales en agar, encontrándose similares a drogas estables como ciprofloxacino o ampicilina (Tabla 1.1).



**Figura 1.6.** Esquema obtención de poliqueto desde una resina UF [7].

Compound	Antibacterial activity <sup>a</sup>				
	<i>E. Coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B. megaterium</i>	<i>P. vulgaris</i>	<i>B. Subtilis</i>
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	5	8	7	6	10
(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Mn·2H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	12	11	14	13	11
(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Fe·2H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ·nCl	10	15	12	12	14
(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Co·2H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	18	10	9	14	13
(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ni·2H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	13	17	11	12	15
(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cu·2H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	16	14	13	14	19
DMSO	-	-	-	-	-
Ciprofloxin	25	24	20	22	22
Ampicillin	18	22	15	20	20
Kanamycin	26	25	22	26	25

0-5 = Inactive; 5-10 = mildly active ; 10-15 = moderately active; >15 = highly active. Ciprofloxacin, ampicillin, and kanamycin were used as standard drugs. DMSO was used as a control.

<sup>a</sup> Zone of inhibition in 0 -25 mm at a concentration of 25 µg mL<sup>-1</sup>

**Tabla 1.1.** Actividad antibacteriana del ligando UFR y sus poliquelatos con iones Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) y Cu(II) obtenida de resinas UF [7].

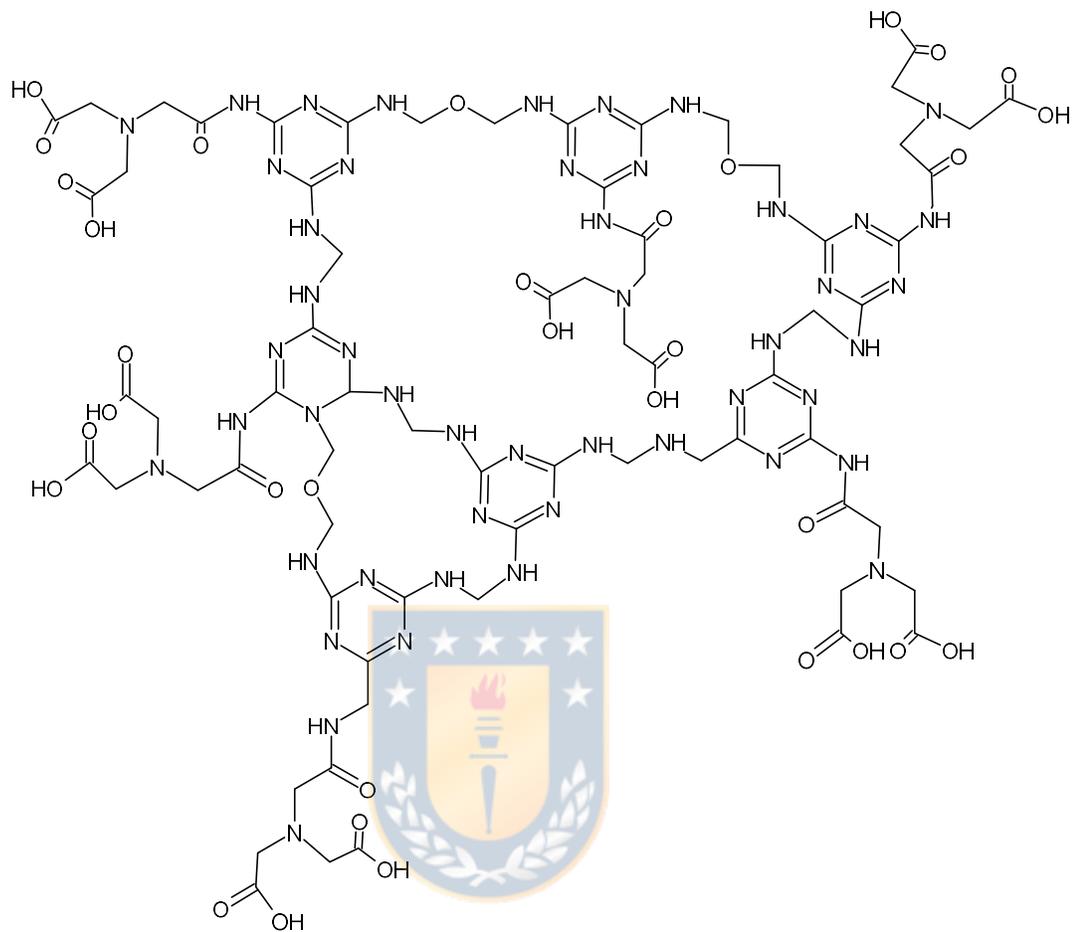
### 1.2.5 Resina MF modificada por NTA.

Se ha reportado [8][9] la remoción selectiva de Cu(II) desde agua de lavado usando resinas melamina-formaldehído modificadas con ácido nitrilo amino triacético (NTA). Se estudió el efecto de las condiciones de preparación como (temperatura, acidez, contenido de agua) y las características de la resina (recuperación de agua, rigidez, funcionalidad de NTA y porosidad). El pH 1,3 y 150°C fueron las mejores condiciones de preparación. Las resinas fueron caracterizadas por FT-IR, análisis elemental de CHNO, morfología por adsorción de nitrógeno (BET) y microscopía electrónica (SEM) permitiendo determinar superficies de 159 m<sup>2</sup>/g. La adsorción simultánea de Co(II), Cd(II), Zn(II) y Cu(II) desde soluciones de agua de lavado sintéticas fueron determinadas por proceso batch y cuantificado su contenido por absorción atómica. El ion Cu(II) tuvo una adsorción selectiva con Co(II), Cd(II), Zn(II). El estudio de las propiedades termodinámicas fueron para el adsorción Cu(II) , espontánea ( $\Delta G_{ads} < 0$ ), exotérmica ( $\Delta H_{ads} > 0$ ) y reversible ( $\Delta S_{ads} < 0$ ). Cinéticamente, la reacción es reversible de cinética de primer orden, acorde al modelo de Langmuir, la capacidad de Cu(II) es de 52,6 mg/g (0,083 mmol/g. Solución de H<sub>4</sub>EDTA puede regenerar la resina absorbiendo iones metálicos. Después de la regeneración se observa que la capacidad decrece debido a hidrólisis parcial del NTA.

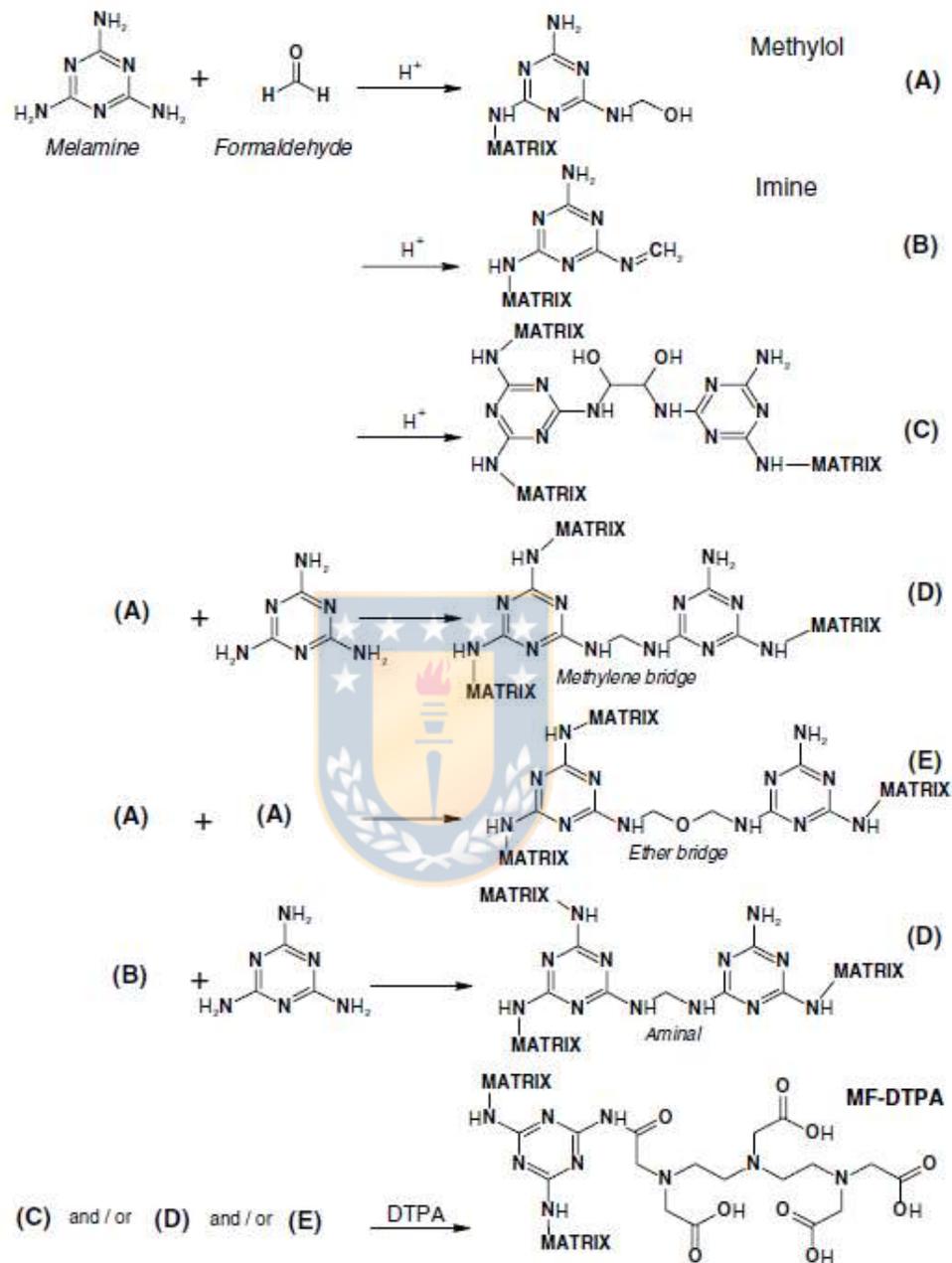
Se ha estudiado [11] utilizando el método batch la separación de Ag(I) y Cu(II) usando resinas melaminas modificadas con tiourea o tetra oxalil etilendiamina, encontrando que ambas resinas retienen estos iones, siendo la resina modificada con tiourea selectiva para Cu(II). La interpretación del mecanismo de interacción entre el ion metálico y sitios ha demostrado quelación. La durabilidad de las resinas es estimada desde estudios con columnas, siendo resultados positivos y repetitivos.

#### **1.2.6 Resina MF modificada por DTPA.**

Otros grupos quelantes [11] han sido estudiados en este mismo tipo de resinas, tal como el ácido nitro acético (NTA), (figura 1.11) y ácido dietilentriaminopentacético (MF-DTPA) (figura 1.12) en remoción de metales pesados como Co(II), Cd(II), Zn(II) y Cu(II) [13]. En el caso del NTA durante la reacción de la resina melamina-formaldehído se hace en presencia de agua usando acetona y guaicol como mezcla porogenica en remoción de Cu(II) desde agua de lavado sintética. Una posible estructura de la resina MF-NTA se propone en la figura 1.11. Es de interés además determinar los pH óptimos de adsorción dado que a pH mayores que 6 se forma el hidróxido de cobre.



**Figura 1.7.** Posible estructura de la resina MF-NTA.[9]



**Figura. 1.8.** Sugerencia de mecanismo de formación de resina MF-DTPA desde melamina, formaldehído bajo medio ácido según [11] concentración.

La comparación de las capacidades de adsorción de la resina MF-NTA se presenta en la tabla 1.2, los que son moderados en comparación con esos materiales.

Material	Qo (mg g <sup>-1</sup> )	Reference
Spirogyra (biomass)	133.3	[37]
Raw Kaolinite	10.78	[38]
AMA	7.09	[39]
PMA	8.55	[39]
Chitasan-Cellulose beads	53.2	[40]
P(HEMA-co-MAH)	122.7	[41]
Polydithiocarbamate( synthetic resin)	35	[42]
MF-NTA	29.7	[36]

**Tabla 1.2.** Comparación de las propiedades Qo de Cu(II) MF-NTA. [9]

Los ejemplos anteriores y otras modificaciones amino resinas modificadas para usos como en construcción, descontaminación de aguas son descritas por diferentes autores. [12-19].

### 1.3 Propiedades de los metales en solución.

#### 1.3.1 Cobre.

Como ya es sabido, la mayor actividad minera del Chile está en el Cobre, metal del grupo I-B con configuración 3d<sup>1</sup>S<sup>1</sup>, el cobre con estado de oxidación (II) [Ar]3d<sup>9</sup> es el más común en medio acuoso y pH ácido, presenta una coloración azul intensa que absorbe a 600 nm por formación de [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup> con propiedades paramagnéticas. El cobre está distribuido en plantas y

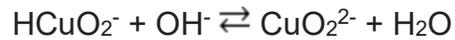
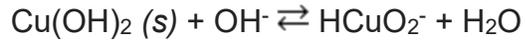
animales que son alimentos para la especie humana, los niveles de cobre en agua domiciliaria son de 2 mg/l según la OMS. El ion es capaz de formar complejos con las proteínas debido a los nitrógenos quelantes de los aminoácidos además de su afección por grupos S y N se unen a grupos tioureas de la membrana celular. La toxicidad del cobre solo conocida por ingesta involuntaria o envenenamiento agudo generando hemólisis intravascular y necrosis hepáticas, asimismo un defecto de este en la dieta múltiples enfermedades como anemia, vasculares, cardíacas y cognitivas. Frente a un exceso del metal se usan agentes quelantes como D-penicilamina. El cobre además posee grandes usos en tecnología de conductores de electricidad y electrónica y años atrás la NASA utilizó cobre chileno para hacer chocar una sonda con el cometa Tempel I, ya que sus partículas de 99.99 % de pureza no contaminaban las mediciones espectrales.

### 1.3.2 Comportamiento ácido-base

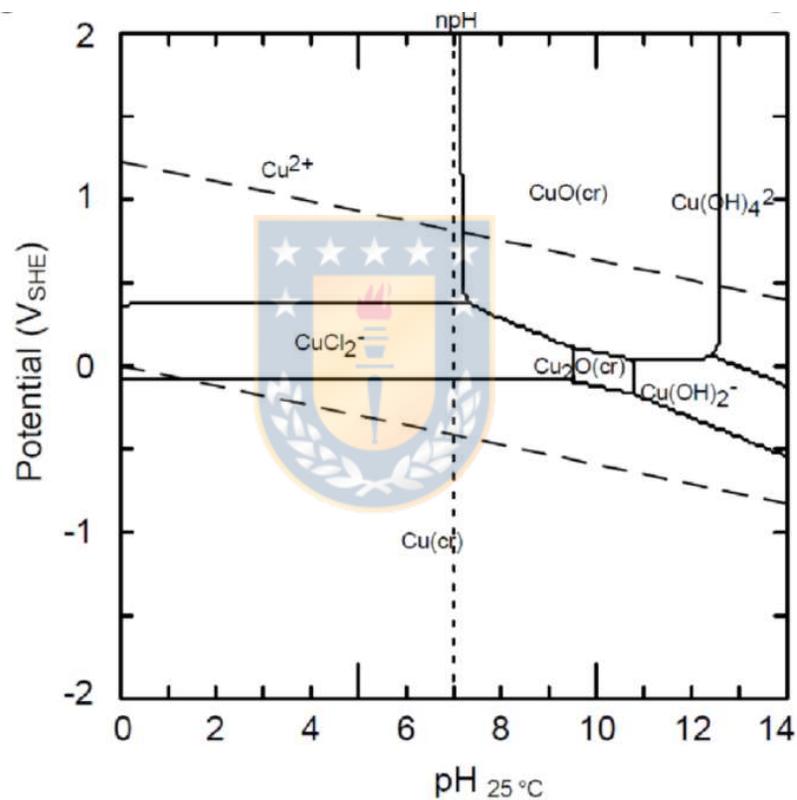
El  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra como catión libre en medio ácido. Al aumentar la alcalinidad del medio se forma el monohidroxocuprato(II),  $\text{CuOH}^+$ , y a pH 5 precipita hidróxido de cobre(II),  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .



En medios altamente alcalinos se producen las especies solubles bicuprito,  $\text{HCuO}_2^-$ , y cuprito,  $\text{CuO}_2^{2-}$ .<sup>1</sup>

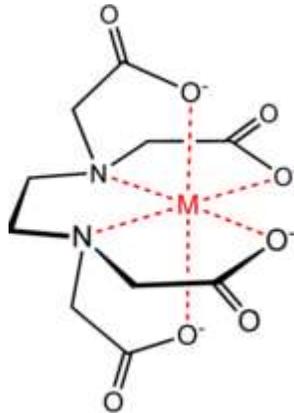


El estado de las especies en medio acuoso es resumido en el diagrama potencial-pH de la figura 1.13. Lo anterior hace considerar el efecto del pH en las propiedades de retención, es decir cuál será la especie para retener.



**Figura N°1.9.-** Diagrama potencial pH del Cu<sup>+2</sup>

El EDTA es comúnmente usado como ligando hexadentado para formar complejos con metales, figura 1.14



**Figura N°1.10.-** Estructura formada en un complejo metal-EDTA.

#### **1.4 Caracterizaciones en amino resinas modificadas.**

Las técnicas de caracterización utilizadas en la revisión bibliográfica son análisis térmico (TGA-DSC) (figura 1.15) y las técnicas espectroscópicas FT-IR (figura 1.16),  $^1\text{H}$ -RMN y se destaca  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido (figura 1.17) por tratarse de resinas gel. Estas permiten corroborar el estado de los grupos funcionales en el polímero. También se utiliza análisis de resistencia mecánica como el caso de fibras Keflar (figura 1.18). Además, dada la importancia del grado de entrecruzamiento y porosidad de la resina, se realizan SEM (figura 1.19) para determinar tamaño de poro y superficie específica.

Finalmente, para la propiedad de interés como la retención de metales, se realizan isothermas con diferentes tiempos de contacto (figura 1.19 y diferentes pH (figura 1.20). Estas propiedades finales son la mayor relevancia.

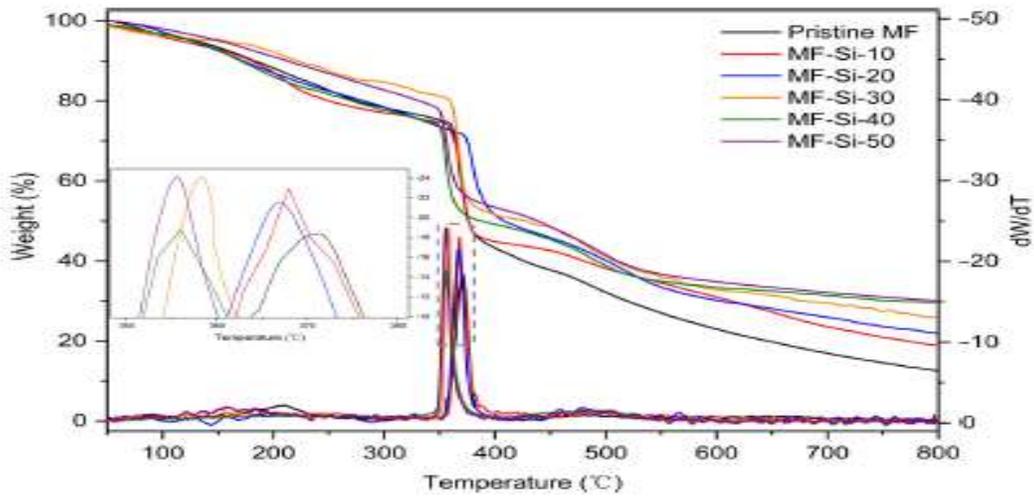


Figura 1.11. Curvas TGA y DSC vidrio portaobjeto con resina MF y MF-Silano.

[4]

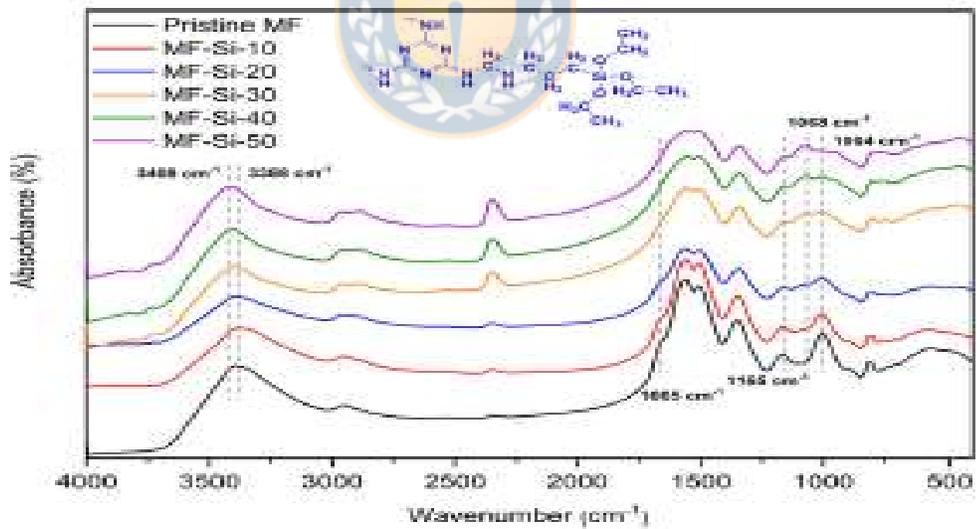
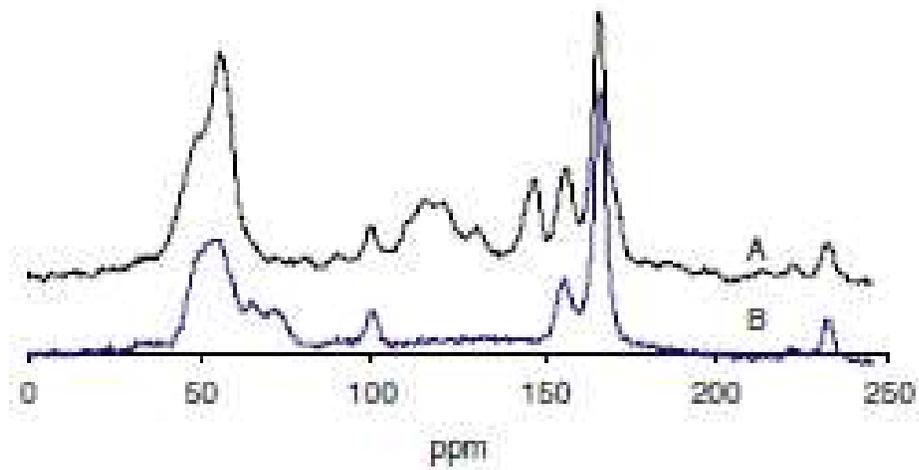
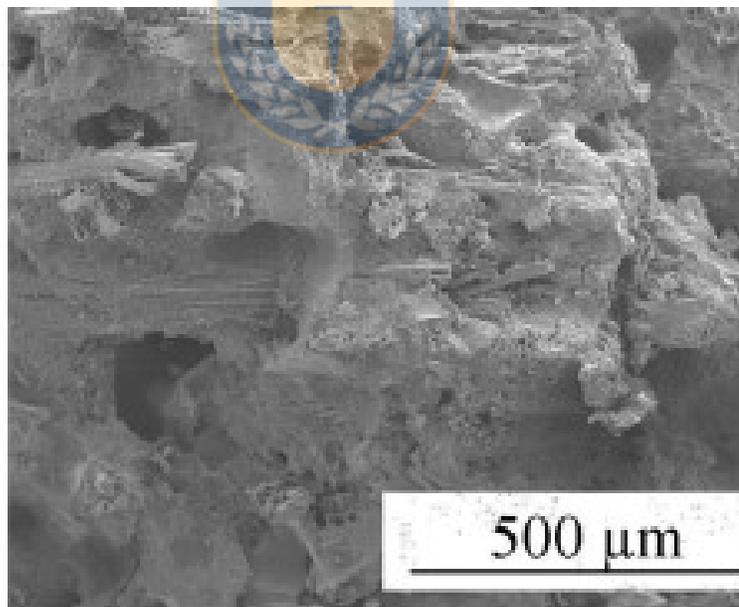


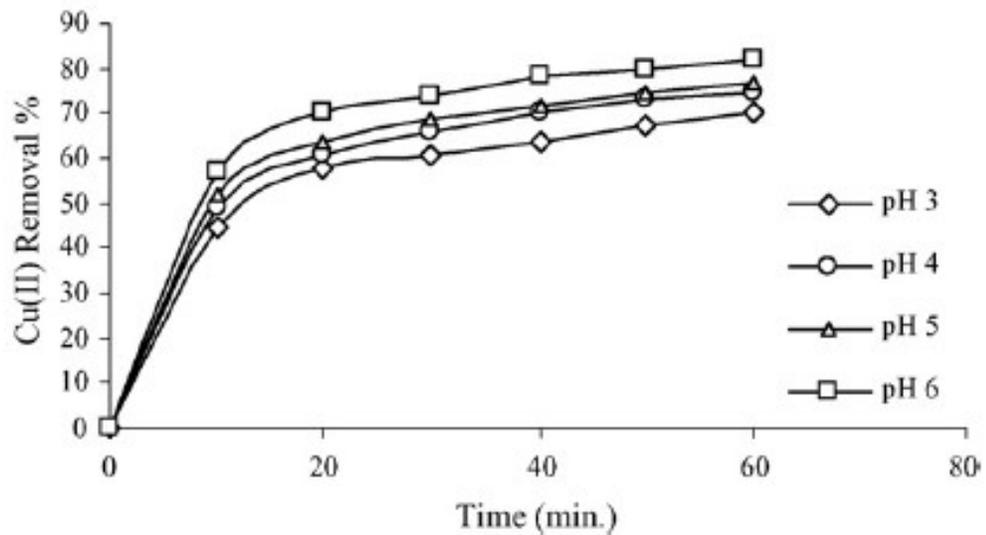
Figura 1.12. Espectro FT-IR vidrio portaobjeto con resina MF y MF-Silano. [4]



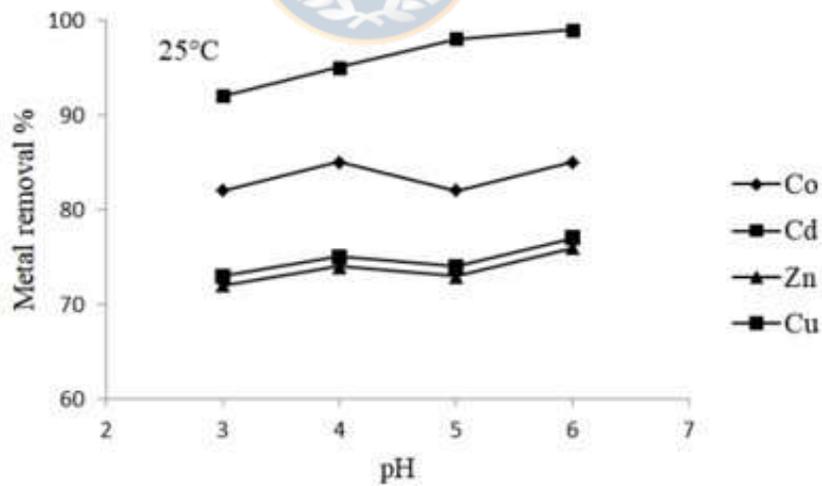
**Figura 1.13.** Ejemplo de  $^{13}\text{C}$ -RMN sólidos en resinas gel de (A) Resina MF-DTPA y (B) Resina MF [11].



**Figura 1.14.** Imagen SEM de resina Kenaf-UPE, superficie fracturada a la fuerza de flexión. (b) compuesto MFA con Kenaf tratado. [8]



**Figura 1.15.** Ejemplo de estudio cinético [11] de retención del metal Cu(II) a 25°C, 150 rpm, concentración inicial 100 ppm, volumen 30 mL, gel adsorbente 0.3 g valores de pH a 3, 4, 5 y 6.



**Figura 1.16.** Retención de una mezcla de metales a diferentes pH [11]

## 2. Hipótesis.

Las resinas industriales de bajo peso molecular del tipo urea-formaldehído (UF) y melamina-formaldehído (MF) al ser modificadas con  $H_4EDTA$  cambiaran su capacidad de separación de cationes divalentes en fase acuosa.

### 2.1 Objetivo general.

Sintetizar, caracterizar y evaluar la capacidad de retención de los iones  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$  y  $Zn(II)$  en resinas UF y MF modificadas con  $H_4EDTA$ .

### 2.2 Objetivos específicos.

1. Optimizar la síntesis resinas urea/melamina formaldehído modificadas con  $H_4EDTA$ .
2. Sintetizar las resinas control en ausencia de  $H_4EDTA$ .
3. Caracterizar las resinas obtenidas por técnicas espectroscópicas, microscopía y por DSC y TGA
4. Determinar capacidad de absorción de agua y control del entrecruzamiento de las resinas.
5. Determinar la retención – elución, selectividad y cinética de las especies de iones metálicos  $Cu(II)$ ,  $Cd(II)$  y  $Zn(II)$  por método Batch para resinas control y modificadas en diferentes condiciones de tiempo, temperatura y pH. .-



6. Realizar ciclos de retención - elución.



### **3 Metodología.**

#### **3.1 Parte experimental.**

##### **3.1.1 Materiales y reactivos.**

Los materiales para obtener las resinas urea formaldehído y melamina formaldehído fueron obtenidas de la industria local, las resinas obtenidas fueron caracterizadas por análisis elemental Carbono, Nitrógeno, Marca LECO, modelo Truspec, viscosímetro Brookfield, modelo DV-LV, estufa de secado Memmert, instrumento gel time, marca Sunshine. En los laboratorios del Departamento de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas se utilizaron para hacer las modificaciones y policondensaciones a punto gel en vasos de 250 mL, con agitación magnética sobre placa calefactora, los diferentes pH fueron ajustados con un peachímetro marca Mettler Toledo modelo Seven Compact, y los polímeros se lavaron con agua desionizada, para secar los polímeros se utilizó una estufa de secado al vacío Memmert, para calcular el rendimiento y peso de reactivos se utilizó balanza Shimadzu Aux220. Para agitar los metales con la resina se utilizó un baño con control de temperatura marca Witeg y tubos falcon. Los reactivos y resinas fueron caracterizados usando resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN) Bruker Ascend-400 MHz (400 MHz para  $^1\text{H}$  y 100.6 MHz para  $^{13}\text{C}$ ), Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Marca Magna Nicolet, Modelo IR-550, Analizador Termogravimétrico (TGA)

NETZSCH TG modelo 209F1 Iris 220-1, el DSC se encontraba fuera de servicio. La espectroscopía de absorción atómica por ABS Perkin Elmer PinAAcle 900F. Los siguientes reactivos de uso industrial fueron formalina 23%, urea técnica, melamina, resina urea-formaldehído y resina melamina-formaldehído. Los reactivos p.a utilizados eran marca Merck; hidróxido de sodio 1N, ácido nítrico 70%, formalina 37% con 10% de metanol, Nitrato de cobre heptahidratado, nitrato de zinc, nitrato de cadmio, dicromato de potasio, nitrato de plata, H<sub>4</sub>EDTA, tiourea.

Para obtener las resinas industriales modificadas se utilizarán 2 tipos:

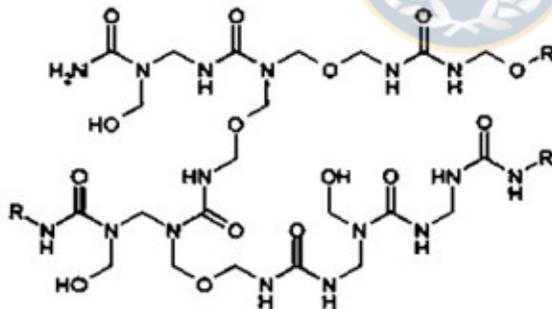
- 1.- Resina Urea-Formaldehído (UF).
- 2.- Resina Melamina-Formaldehído (MF).



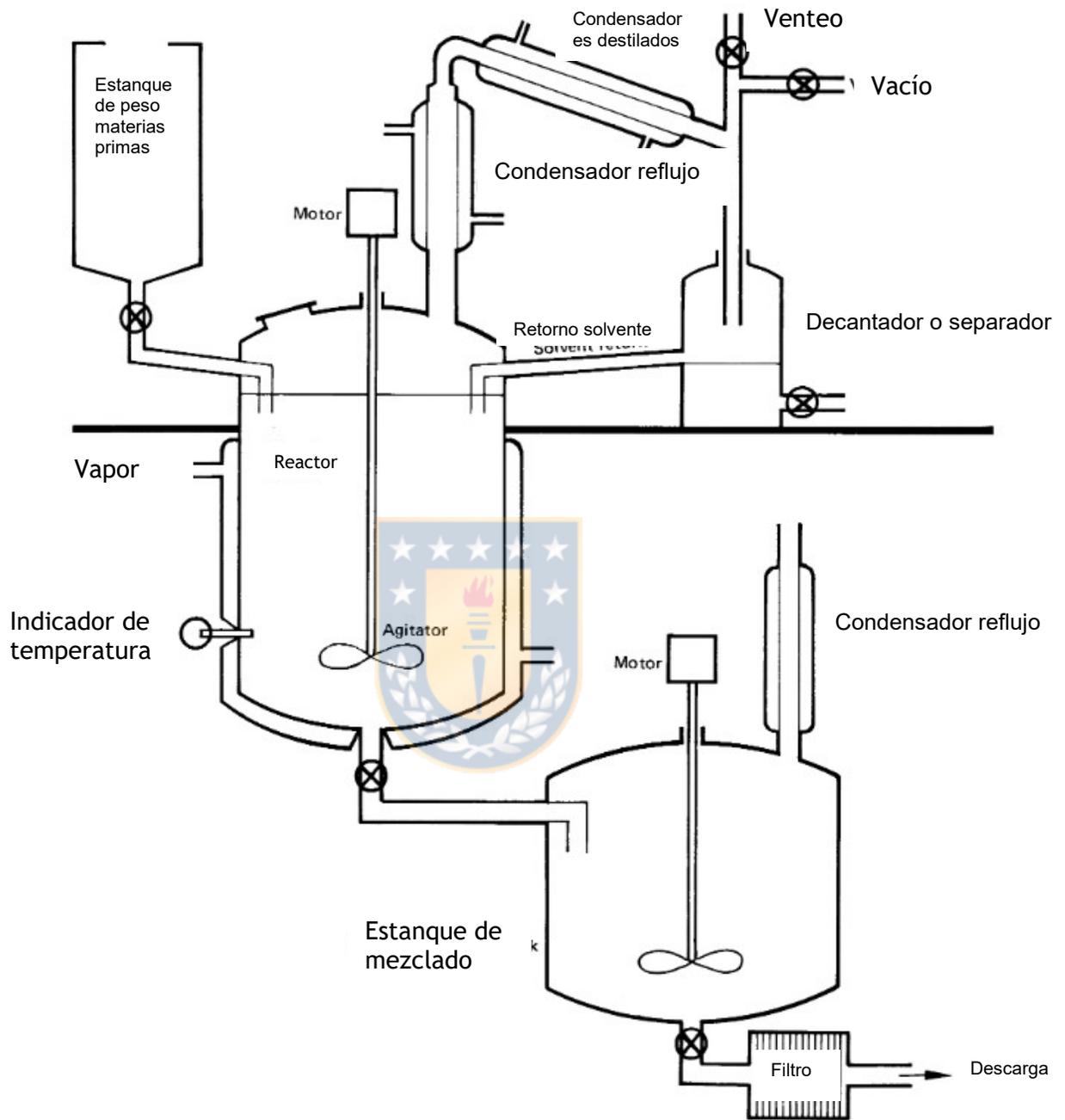
### 3.1.2. Síntesis y producción de pre- polímero y resinas.

#### 3.1.2.1. Producción industrial de pre-polímero industrial (UF).

Esta resina fue fabricada en reactor industrial (figura 3.2). Se utilizó formalina al 48.0% neutralizada a pH neutro-alcalino 7.0-8.0, se adiciono urea, para luego reflujar a NTP para realizar la reacción de adición o metilolación. Posteriormente, se realizó una policondensación a pH ácido a NTP hasta lograr viscosidad deseada. La reacción se detuvo neutralizando la acidez y refrigerando a una temperatura a 55°C, se adicionó urea final y se refrigeró a 25°C. Este tipo de polímero es de bajo peso molecular o pre-polímero con viscosidad cercana a 100-350 cp y de aspecto líquido blanco, (figura 3.1).



**Figura. 3.1.** Estructura general pre-polímero industrial UF, su aspecto en fase acuosa y líquido.

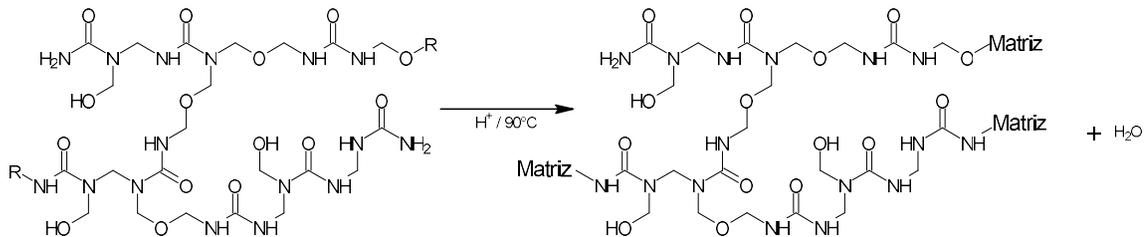


**Figura. 3.2.** Diagrama de representación de una típica planta para la producción de amino resinas por lotes en soluciones acuosas.[20]

### 3.1.2.2 Resina (RUF) desde pre- polímero industrial (UF)

La resina UF es una resina comercial diseñada como adhesivo para la industria de la madera y se disponen como pre-polímero de bajo peso molecular en solución acuosa, se hizo un curado a pH ácido y alta temperatura para obtener la resina en estado sólido (RUF) (figura 3.3) y usarla como grupo de control. En paralelo se repite la reacción en presencia de un modificador, en este caso ácido etilendiaminotetracético, H<sub>4</sub>EDTA. Para lograr la polimerización, se llevó a 90°C y se catalizó con ácido y agitación hasta gelificación total. Los sólidos obtenidos son molidos, tamizados a 250- 500 um y lavados con agua desionizada en un agitador para remover exceso de acidez, formaldehído o melamina.

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se describe el método experimental para gelar el pre-polímero UF en estado líquido, se tomaron 30 g de ella, se bajó el pH a 5.0 ±0.3 con HNO<sub>3</sub> 0.1 N y se llevó a 90°C con agitación magnética. A las 2 horas se obtuvo un sólido de color blanco, se dejó 30 min a 90°C para asegurar conversión y luego se secó en estufa al vacío a 45°C por 24 h. La resina curada tenía un alto grado de dureza debido al grado de entrecruzamiento obtenido lo que dificultó su trituración debiendo descartar el polímero.

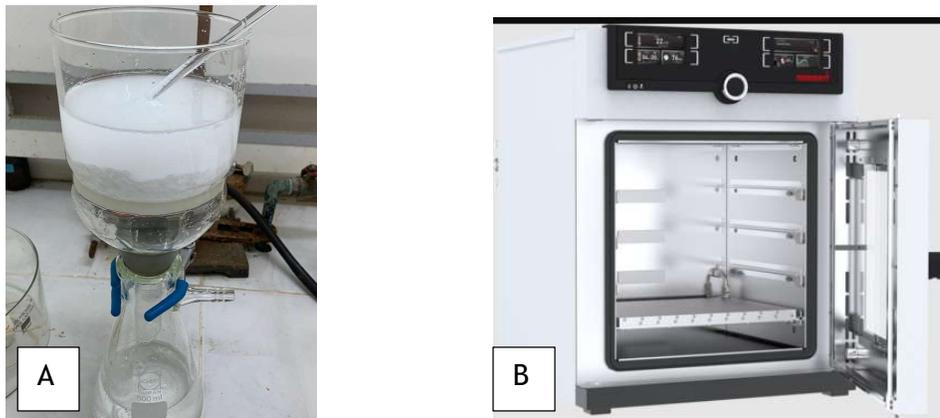


**Figura 3.3.** Reacción de entrecruzamiento de la resina UF comercial.



**Figura 3.4.** A -Resina comercial RUF curada con alto grado de entrecruzamiento y (B) con menor grado de entrecruzamiento.

La reacción se repitió diluyendo al 50% con agua desionizada con el objetivo de bajar el grado de entrecruzamiento, logrando así obtener un sólido más blando y fácil de triturar. La resina RUF fue lavada con agua desionizada, secada, tamizada y clasificada en valores de  $<250 \mu$ ,  $250-500 \mu$ ,  $>500 \mu$ .



**Figura. 3.5.** Etapas post gelación de la resina RUF: A) lavado, B) secado.

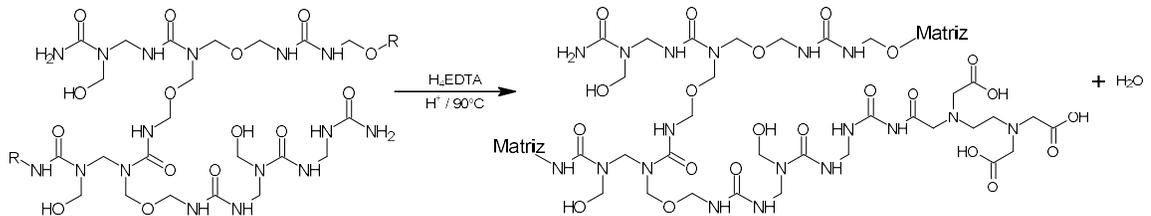


**Figura. 3.6.** Etapas post gelación de la resina RUF, D) Molienda y E) Tamizado.

### 3.1.2.3 Resina (RUF-EDTA) desde pre-polímero industrial (UF).

En la figura 3.7 se describe la reacción principal para gelar la resina industrial UF en estado líquido modificada con  $H_4EDTA$ . Se prepararon 2 resinas con 1.3% mol/mol y 3.9 % mol/mol de  $H_4EDTA$ , se tomaron 30 g de ella, se adicionaron 7.0 ó 21 g de  $H_4EDTA$ , se bajó el pH a  $3.5 \pm 0.3$  con  $HNO_3$  0.1 N

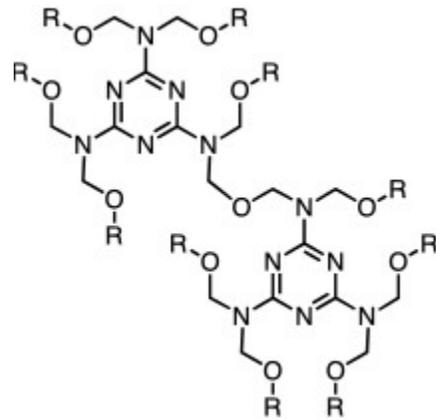
y se llevó a 90°C con agitación magnética. A los 25 min se gela y se deja 30 min más, se obtuvo un sólido de color blanco que fue lavado con agua desionizada y secado en estufa al vacío a 45°C por 24 h.



**Figura. 3.7.** Reacción esperada de entrecruzamiento de la resina UF en presencia de H<sub>4</sub>EDTA.

### 3.1.2.4 Producción industrial de pre- polímero industrial (MF).

Se procede de la misma forma que la síntesis de una resina UF, pero se sustituye toda la urea por melamina. Se utilizó un reactor industrial (figura 3.2), usando formalina al 48.0% se subió el pH básico, y se cargó la melamina, para luego refluja a NTP y hacer la reacción de adición o metilolación, luego se baja la temperatura controlando su solubilidad en agua a 25°C. La reacción de polimerización es detenida por refrigeración hasta temperatura ambiente. Este tipo de polímero (figura 3.8) es de bajo peso molecular o pre-polímero con viscosidad cercana a 20-50 Cp totalmente transparente.



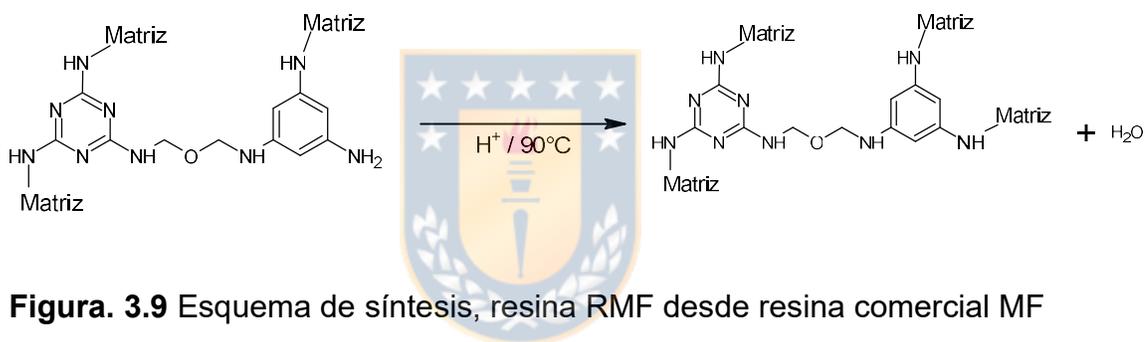
**Figura.3.8.** Estructura general y aspecto resina comercial melamina formaldehído. (RMF).

Parametros	RUF	RMF
Solidos(%)	60.0	52
pH(25°C)	8.2	9.4
Viscosidad 25°C (cp)	100	20
Tolerancia agua(%)	110	206
Gel time(121°C)	20	-
Capacidad Buffer(ml)	12.0	-
Densidad(20°C ml/gr)	1.260	1.216
Indice de refracción(25°C)	1,4600	1,4650
HCHO libre (%)	0.06	0.24
Aspecto	Liquido blanco	Liquido transparente

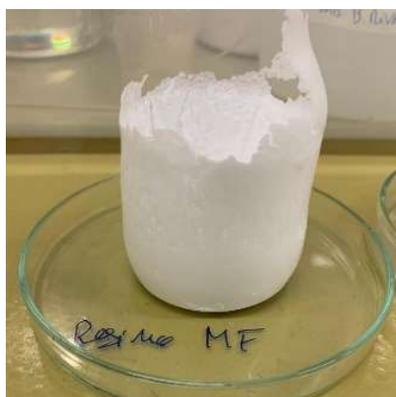
**Tabla 3.1.** Tabla resumen de las principales características de las resinas comerciales a estudiar.

### 3.1.2.5 Resina (RMF) desde pre-polímero mf industrial (MF).

En la figura 3.9, se describe la reacción principal para gelar la resina comercial MF en estado líquido. Se tomaron 30 g de ella, se bajó el pH a  $3.5 \pm 0.3$  con  $\text{HNO}_3$  0.1 N y se llevó a  $90^\circ\text{C}$  con agitación magnética. A los 25 min se gela y se deja 30 min más, se obtuvo un sólido de color blanco (figura 3.10) que fue dispersado, lavado con agua desionizada y secado en estufa al vacío a  $45^\circ\text{C}$  por 24 h.



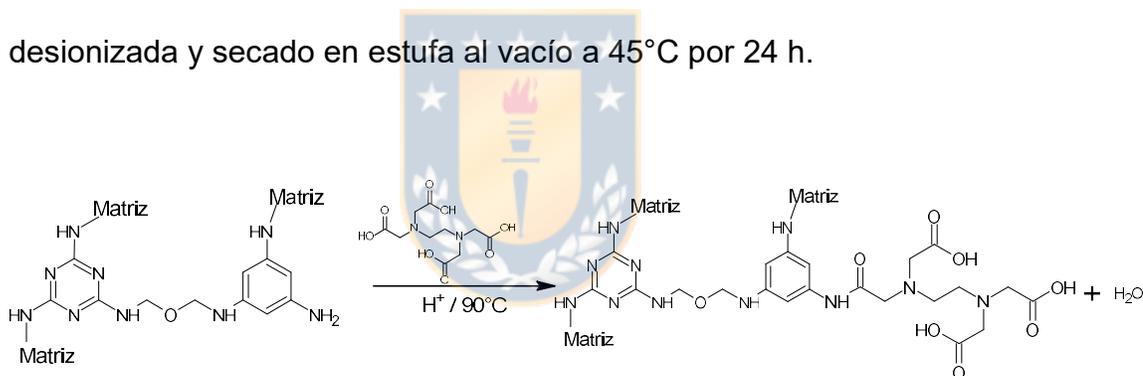
**Figura. 3.9** Esquema de síntesis, resina RMF desde resina comercial MF



**Figura. 3.10** Resina RMF gelada desde resina comercial MF.

### 3.1.2.6 Resina (RMF-EDTA / H) desde pre- polímero industrial (MF) en medio ácido.

En la figura.3.11, se describe la reacción principal para gelar la resina comercial MF en estado líquido modificada con H<sub>4</sub>EDTA. Se prepararon 2 resinas con 3.4% mol/mol y 10.3 % mol/mol de H<sub>4</sub>EDTA, se tomaron 30 g de ella, se adicionaron 2.38 ó 7.15 g de H<sub>4</sub>EDTA y 10.5 g de agua, se bajó el pH a 3.5 ±0.3 con HNO<sub>3</sub> 0.1 N y se llevó a 90°C con agitación magnética. A los 25 min se gela y se deja 30 min más, se obtuvo un sólido de color blanco que fue lavado con agua desionizada y secado en estufa al vacío a 45°C por 24 h.

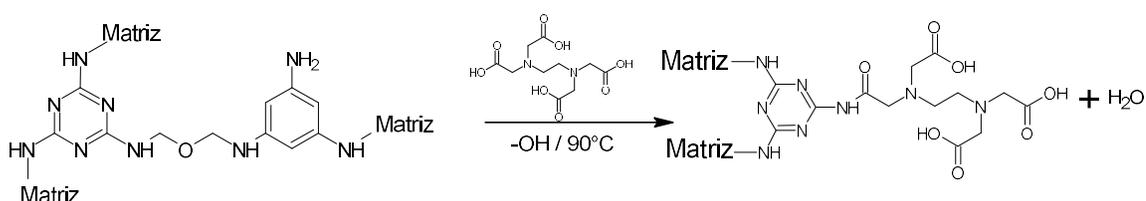


**Figura. 3.11.** Esquema resumen reacción esperada de resina MF con H<sub>4</sub>EDTA para obtener resina RMF en medio ácido.

### 3.1.2.7 Resina (RMF-EDTA / OH) desde pre- polímero industrial (MF) en medio básico.

En la figura 3.12 se resume el esquema de la reacción. Se disuelve previamente 13.69 g de H<sub>4</sub>EDTA en 90.24 g de agua desionizada y se ajusta a pH 9.9 con NaOH 1 N. Luego se adicionan 87.29 g de resina MF comercial, quedando el pH

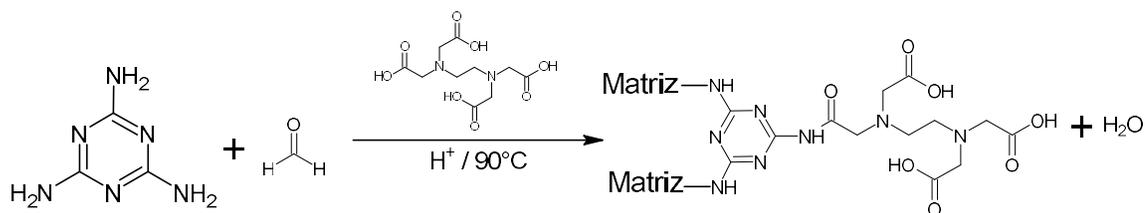
en 10.2, se dejó a reflujo a 90°C, a las 2 h se forma un precipitado que decanta en el vaso de reacción, se filtra y lava con agua caliente desionizada, se neutraliza a pH 7.0 con HNO<sub>3</sub> 1 N. La resina se seca en estufa por 24 h a 45°C en vacío. El rendimiento obtenido fue de 46.6%.



**Figura. 3.12.** Esquema resumen reacción esperada de resina MF con H<sub>4</sub>EDTA para obtener resina RMF en medio básico.

### 3.1.2.8 Resina (R-M-FI-EDTA / H) desde formaldehído industrial y melamina en medio ácido.

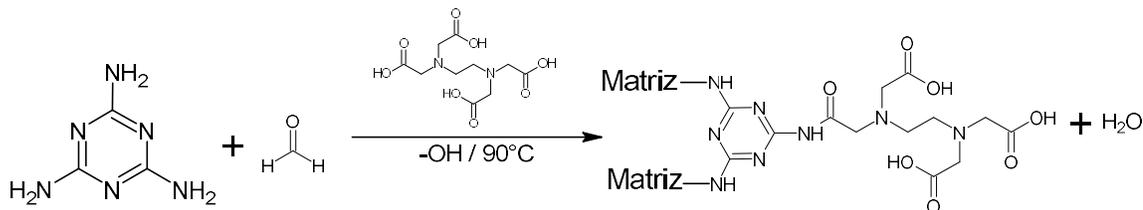
En la figura 3.13 se resume el esquema de la reacción. Se disuelve previamente 10.76 g de HCHO (23.8%) 1.25 g de H<sub>4</sub>EDTA y 5,4 g de melamina formando una suspensión. El pH queda en 6,5 y se dejó a 90°C, al 20 min se forma un gel en el tubo falcon.



**Figura. 3.13.** Esquema resumen la reacción esperada en medio ácido de la resina MF con H<sub>4</sub>EDTA para obtener resina RMF.

### 3.1.2.9 Resina (R-M-FI-EDTA / OH) desde formaldehído industrial y melamina en medio básico.

En la figura 3.14 se resume el esquema de la reacción. Se disuelve previamente 12.27 g de HCHO (23.8%), 1.4389 g de H<sub>4</sub>EDTA previamente disuelto en 11.17 mL de agua neutralizado a pH 10 y 6.1739 g de melamina y se mantuvo a reflujo a 90°C por 3 h. Terminado las 3 h, se baja el pH a 5.3 y a los 30 min se forma un gel en el tubo falcon. La resina formada se filtra y lava con agua caliente desionizada, se neutraliza a pH 7.0 con HNO<sub>3</sub> 1 N. La resina se seca en estufa por 24 h a 45°C en vacío. El rendimiento obtenido fue de 72.4%

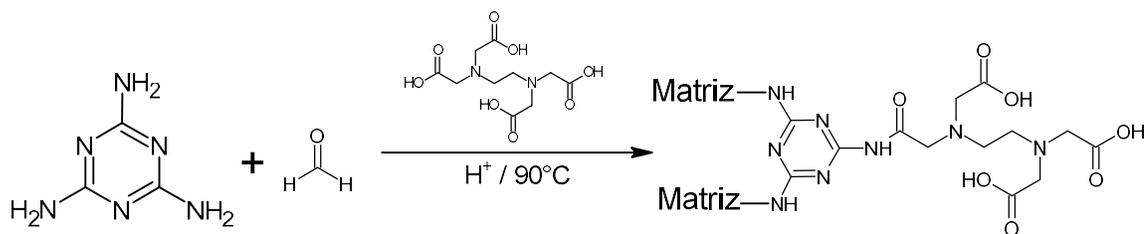


**Figura. 3.14.** Esquema resumen reacción esperada en medio alcalino de resina MF con H<sub>4</sub>EDTA para obtener resina RMF.

### 3.1.10. Resina (R-M-FI-EDTA / H) desde formaldehído industrial y melamina en medio ácido

En la figura 3.15 se resume el esquema de la reacción. Se replica la reacción mencionada según la referencia [13] disuelve 1.2586 g de melamina, 0.9766 g de H<sub>4</sub>EDTA en 9.65 mL de agua con pH 1.2 y 3,2 mL de formaldehído al 23%.

Se dejó en baño con control de temperatura 90°C, a los 10 min se formó un sólido y se dejó por 30 min más, la resina formada se filtra y lava con agua desionizada, posteriormente se suspende y neutraliza a pH 10 con 13.37 NaOH 1 N y se vuelve a lavar con agua desionizada. Sin embargo, el pH sigue bajando. La resina se seca en estufa por 24 h a 45°C en vacío. El rendimiento obtenido fue de 29.6%.

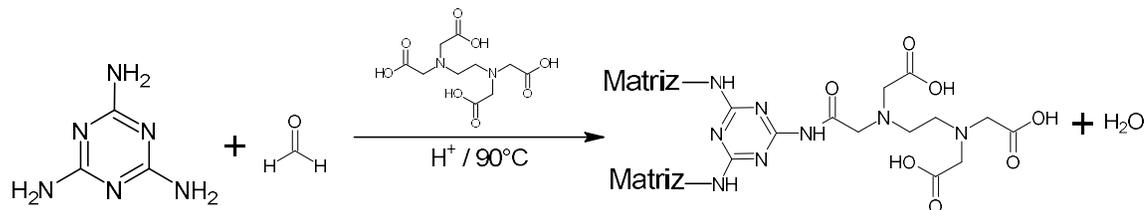


**Figura. 3.15.** Esquema resumen de la reacción esperada de la resina MF formaldehído industrial con H<sub>4</sub>EDTA para obtener resina RMF.

### 3.1.11 Resina (R-M-FC-EDTA / H) desde formaldehído comercial 37 %-10% MeOH y melamina en medio ácido.

En la figura 3.16 se resume el esquema de la reacción, se trata de replicar la reacción mencionada según la referencia [13] disuelve 1.2634 g de melamina, 0.9654 g de H<sub>4</sub>EDTA en 9.65 mL de agua con pH 1.4 y 2.1 mL de formaldehído al 37% con 10% de metanol.

Se dejó en baño con control de temperatura 90°C, a los 20 min se formó un sólido y se dejó por 30 min más. La resina formada se filtra y lava con agua desionizada, posteriormente se suspende y neutraliza a pH 12.5 con 14 mL NaOH 1 N y se vuelve a lavar con agua desionizada. Sin embargo, el pH sigue bajando a pH 6.0. Se agregan 10 mL de NaOH 1 N quedando en pH 12. Y se deja en agitación por 24 h. Se observa la presencia de unas partículas más finas. La resina se seca en estufa por 24 h a 45°C en vacío. El rendimiento obtenido fue de 42.5%

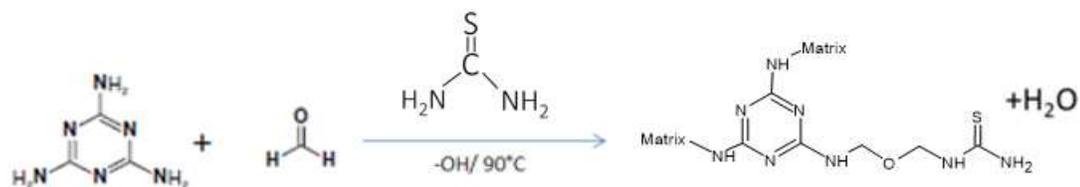


**Figura. 3.16.** Esquema resumen de la reacción esperada de la resina MF con formaldehído comercial y H<sub>4</sub>EDTA para obtener resina RMF.

### 3.1.12 Resina (R-M-F-T) desde formaldehído, melamina y tiourea.

En la figura 3.17 se resume el esquema de la reacción. Se trata de replicar la reacción mencionada según la referencia [19] Se disuelve 1.8913 g de melamina, 0.7670 g de tiourea en 8.0 mL de formaldehído al 37% con 10% de metanol. La dispersión queda con pH 7.1 el cual se sube a 9.6 con NaOH 1N.

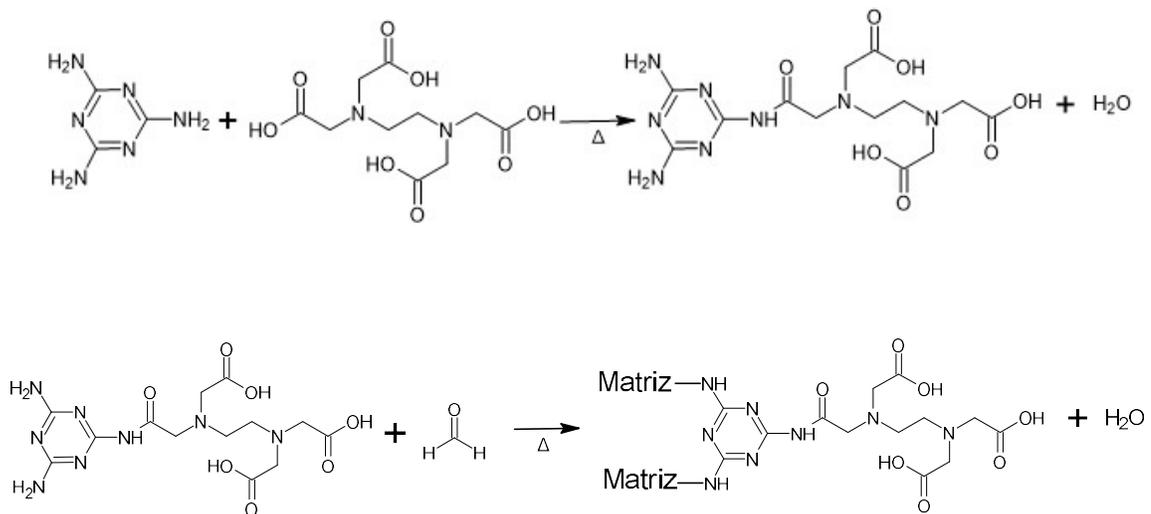
Se dejó en baño con control de temperatura 90°C, a los 20 min se formó un sólido y se dejó por 30 min más. La resina formada se filtra y lava con agua desionizada, se seca en estufa por 24 h a 45°C en vacío. El rendimiento obtenido fue de 29.1%.



**Figura. 3.17** Esquema resumen reacción esperada de resina MF con tiourea para obtener resina RMF-S.

### 3.1.13. Resina (R-M-EDTA-FI / H) melamina modificada con h<sub>4</sub>edta formaldehído industrial y melamina en medio ácido.

En la figura 3.19 se resume el esquema de la reacción. Se la reacción mencionada se basa en la referencia [19]. Se disolvió 1.89 g de melamina y 3.48 g de H<sub>4</sub>EDTA en 100 mL de agua desionizada, la mezcla se subió a 75° C y se mantuvo por 5 h. Luego, se adicionó 8 mL de formalina al 37%-10% metanol, se subió la temperatura a 90°C se mantuvo con agitación por 6 h se formó un precipitado gel, se filtró y lavo con agua caliente, agua fría, etanol y acetona. La resina se seca en estufa por 24 h a 45°C en vacío. El rendimiento obtenido fue de 29.6%.



**Figura. 3.18.** Esquema resumen de la reacción esperada de la resina de la melamina con H<sub>4</sub>EDTA para obtener resina RMF.



## 4 Resultados.

### 4.1.- Caracterización.

#### 4.1.1 Pre- polímero industrial (UF).

El pre-polímero industrial (UF) está en fase acuosa, este pre-polímero no tiene 100% conversión, su viscosidad es de 300 Cp, pH 8.0, sólidos 68% y formaldehído y urea libres y parte de esta última metilolada.

El espectro de la figura 4.9 correspondiente a  $^1\text{H}$ -RMN pre- polímero industrial (UF) en  $\text{DMSO-}d_6$  presenta las siguientes señales ( $\text{DMSO-}d_6$ ), ppm),  $\text{DMSO-}d_6$  2.5, 3.4  $\text{H}_2\text{O}$ , y los desplazamientos químicos de los protones en los compuestos metilolados se señalan en la tabla 4.3.

Compuesto	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-$
MMU	4,41		5,21		5,62	6,59
N,N'-DMU	4,47		5,28			6,65
N,N-DMU		4,64		5,49	5,92	
TMU		4,67	5,26	5,59		

**Tabla 4.3.** Desplazamientos químicos de los protones de los metiloles del pre-polímero UF. [24]

El espectro de la figura 4.10 correspondiente a  $^{13}\text{C}$ -RMN pre-polímero industrial (UF) en  $\text{DMSO-}d_6$ . Presenta las siguientes señales ( $\text{DMSO-}d_6$ ), ppm), 38.7-40.0  $\text{DMSO-}d_6$ , 158.2-159.6  $-\text{NH-CO-N-/-NH-CO-N=}$ , 63.3 -  $\text{CH}_2\text{OH}$ , 68.9 [28] [29]

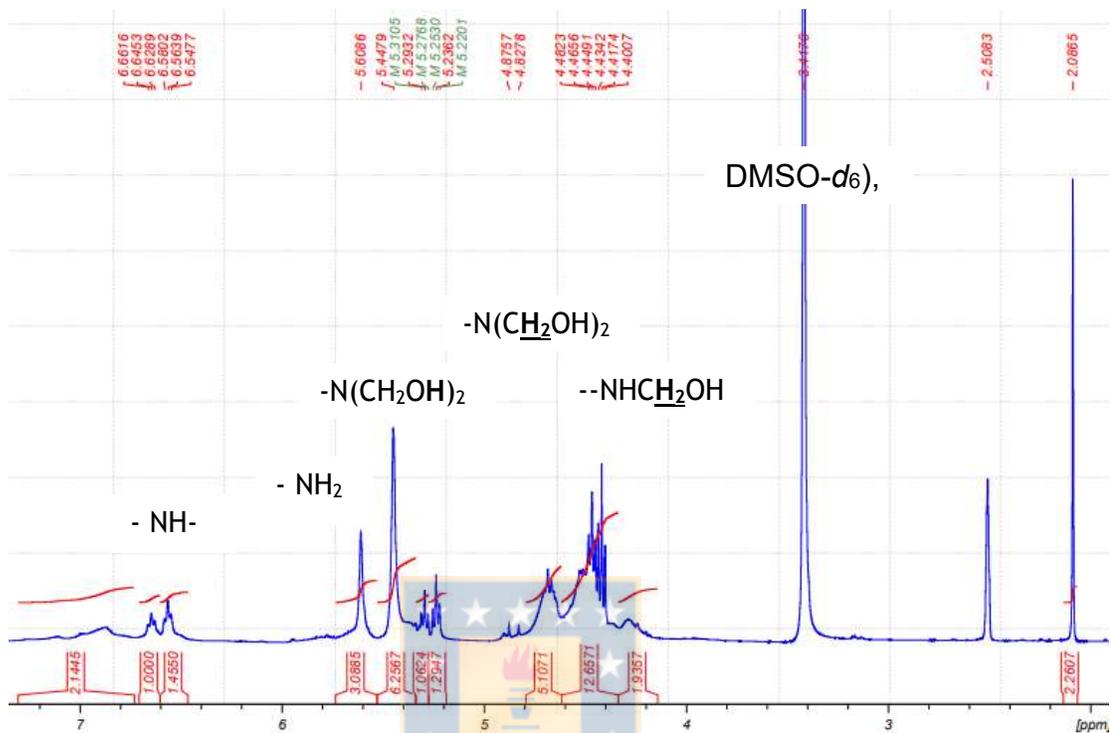


Figura 4.9 <sup>1</sup>H-RMN pre-polímero industrial (UF) en DMSO-d<sub>6</sub>

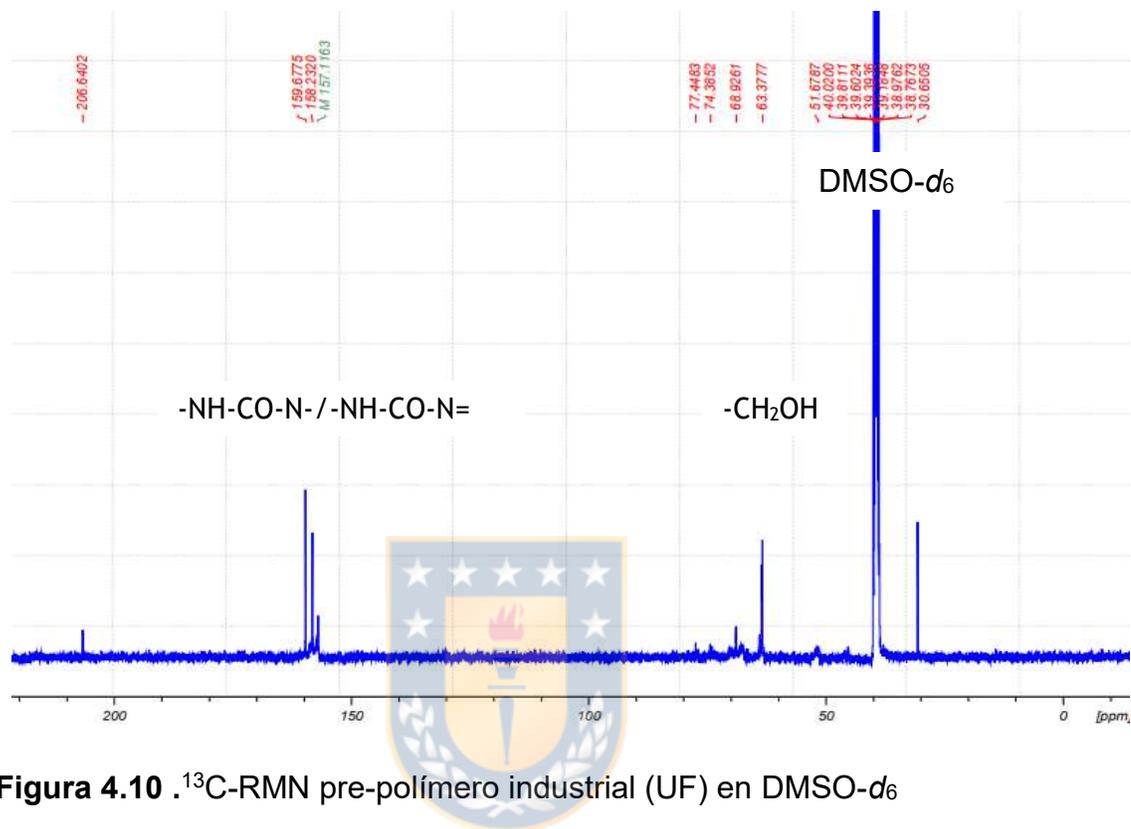
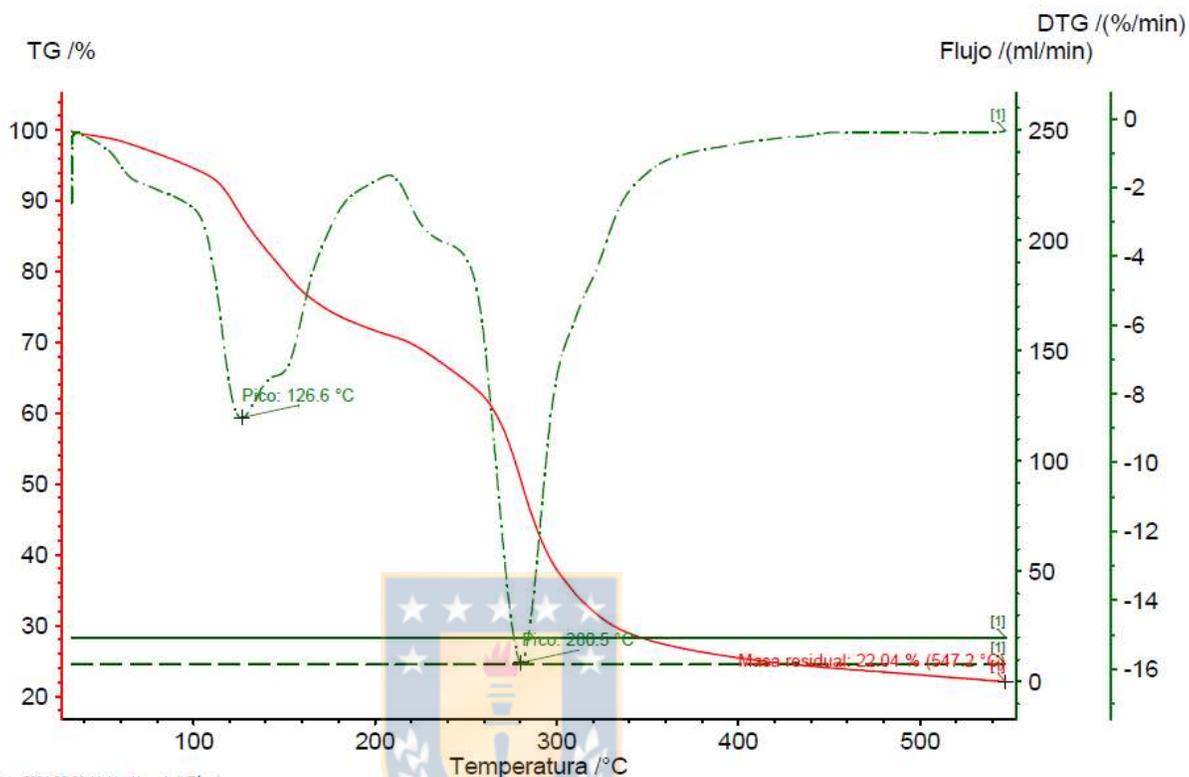


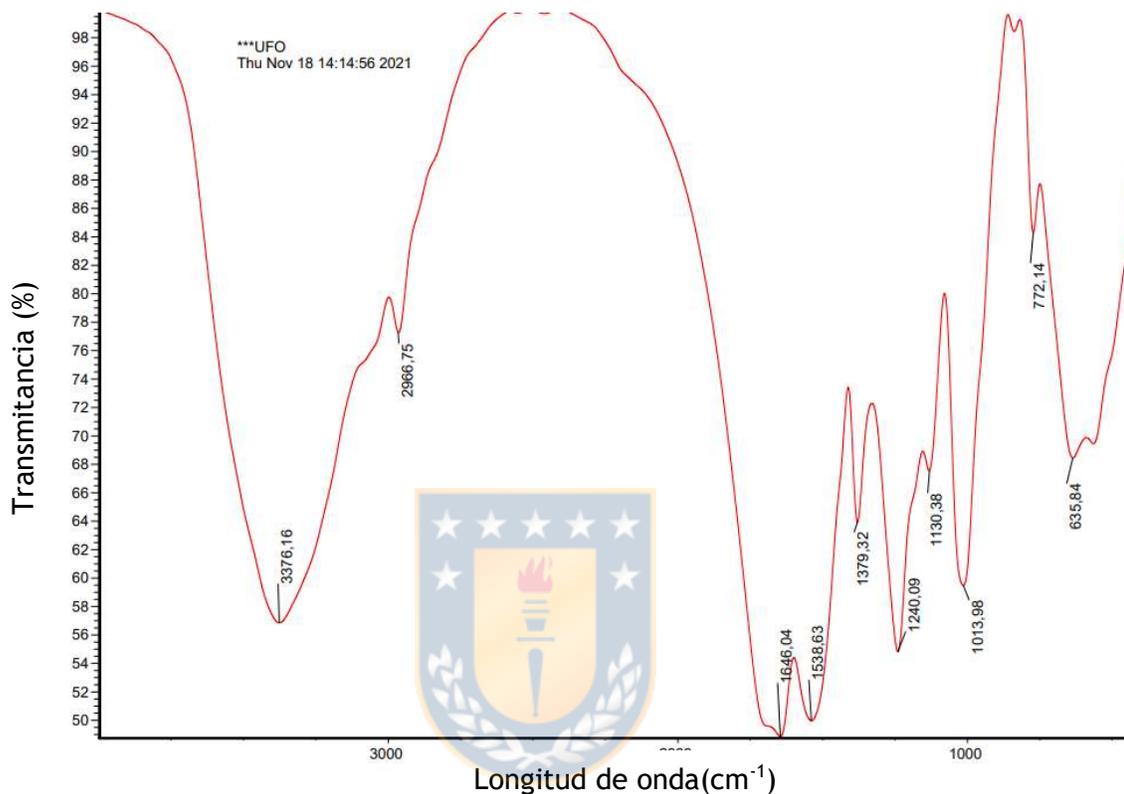
Figura 4.10 <sup>13</sup>C-RMN pre-polímero industrial (UF) en DMSO-d<sub>6</sub>



**Figura. 4.11.** Termograma resina líquida comercial urea -formaldehído.

En la figura 4.11 se muestra el termograma resina líquida comercial Urea -formaldehído que se puede ver un peak de pérdida de masa cercano a 126°C debido evaporación de agua y descomposición térmica a 265°C. Estas interpretaciones se obtienen de bibliografía [28] dado que no se contaba con DSC para ver si había evaporación.

#### 4.1.2. Resina (RUF) desde pre-polímero industrial (UF).



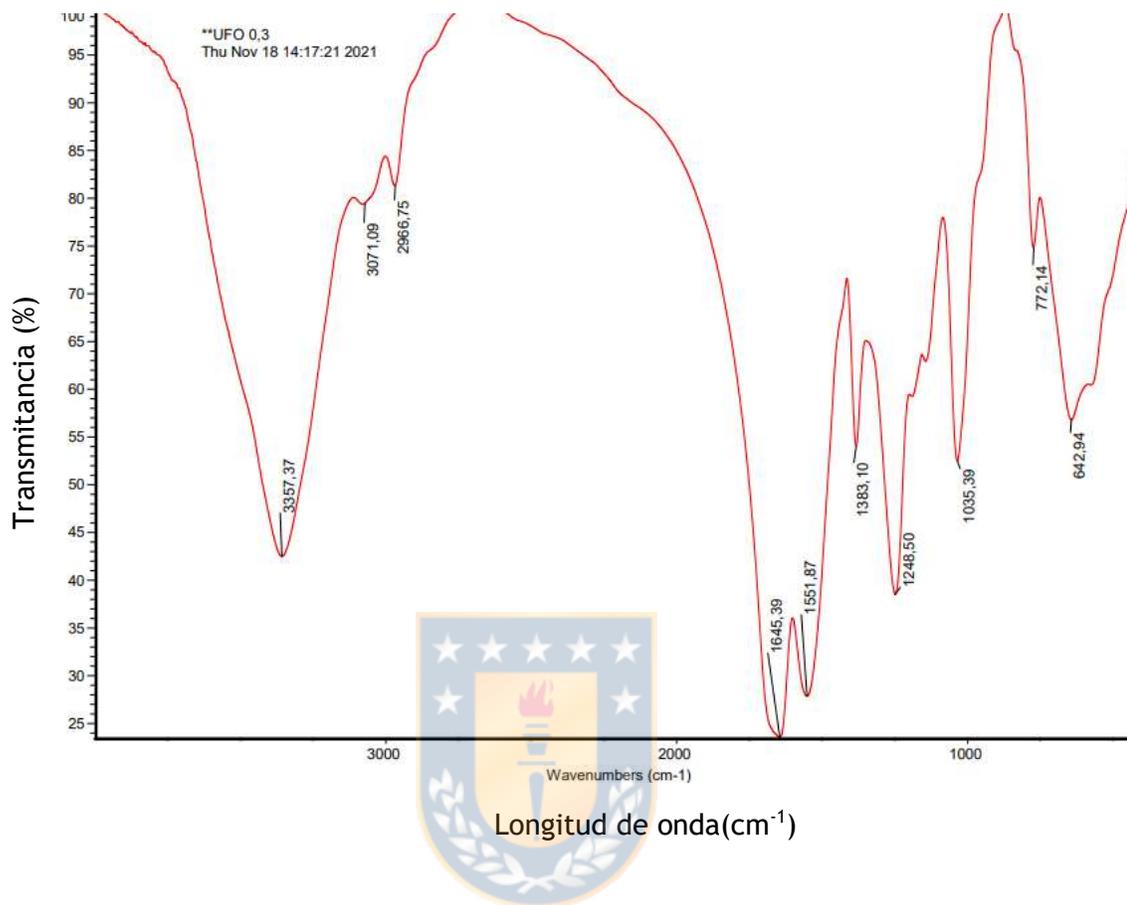
**Figura 4.12.** Espectro FT-IR resina (RUF) desde pre-polímero industrial (UF).

La figura 4.12 presentan las señales características para resinas UF, 3376 cm<sup>-1</sup> v (N-H) 2996 cm<sup>-1</sup> CH, N-CH<sub>2</sub>, v(C=O) 1646 cm<sup>-1</sup> de amida primaria, 1583 amina secundaria, mezcla de C-N y N-H deformación, 1379 cm<sup>-1</sup> C-H del grupo CH<sub>2</sub>OH, 1240 cm<sup>-1</sup>, -OH deformación de HC<sub>2</sub>OH, 1130 cm<sup>-1</sup> >N-CH<sub>2</sub><N y 1013 cm<sup>-1</sup> C-O del metilol.[29]

#### 4.1.3. Resina (RUF-EDTA) desde el pre-polímero industrial (UF).

El pre-polímero industrial (UF) fue polimerizado en medio ácido en presencia de  $H_4EDTA$ , la RM se mantiene constante. La resina una vez que es polimerizada a 100% conversión o “curada” se obtiene un sólido que es caracterizada por FT-IR y TGA y se miden sus propiedades de retención de metales.

En la figura 4.13 se muestra el espectro FT-IR de la resina con un 0,3 % de modificación, las señales características para resinas UF,  $3357\text{ cm}^{-1}$  v (N-H)  $2996\text{ cm}^{-1}$  CH  $CH_2$ ,  $CH_2OH$  y N- $CH_2$ , v(C=O)  $1645\text{ cm}^{-1}$  de amida primaria,  $1581\text{ cm}^{-1}$  amina secundaria , mezcla de C-N y N-H deformación,  $1383\text{ cm}^{-1}$  C-H - $CH_2OH$ ,  $1248\text{ cm}^{-1}$  -OH deformación de HCOH,  $1130\text{ cm}^{-1}$  >N- $CH_2$ <N y  $1005\text{ cm}^{-1}$  C-O del metilol.



**Figura. 4.13.** Espectro FT-IR Resina Urea-formaldehído con 0.3% de  $\text{H}_4\text{EDTA}$ .

#### 4.1.4 Retención de cobre(II) en (RUF-EDTA).

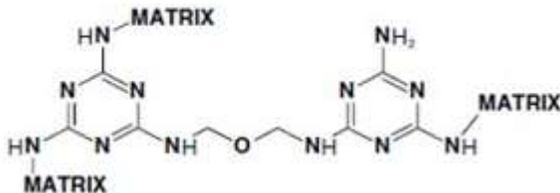
Para realizar el ensayo de retención de metales se utiliza el método batch, para ello se realiza un primer ensayo exploratorio, con una solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  al 100 mg/l con diferentes pH de 3, 4, 5 y 6. El pH es ajustado con  $\text{HNO}_3$  0.1 N y  $\text{NaOH}$  0.1 N. Se realizan ensayos con 0.25 g de resina urea-formaldehído modificada con  $\text{H}_4\text{EDTA}$  (Reacción 3.1.2.3) y 30 mL de cada solución por triplicado en tubos falcon, se dejan en baño termostático a  $25^\circ\text{C}$  por 4 h para luego filtrar la solución y medir la concentración de  $\text{Cu}^{+2}$  por espectroscopía de absorción atómica.



**Figura 4.14.** Retención de  $\text{Cu}^{+2}$  de resina urea-formaldehído con 0.3%  $\text{H}_4\text{EDTA}$ .

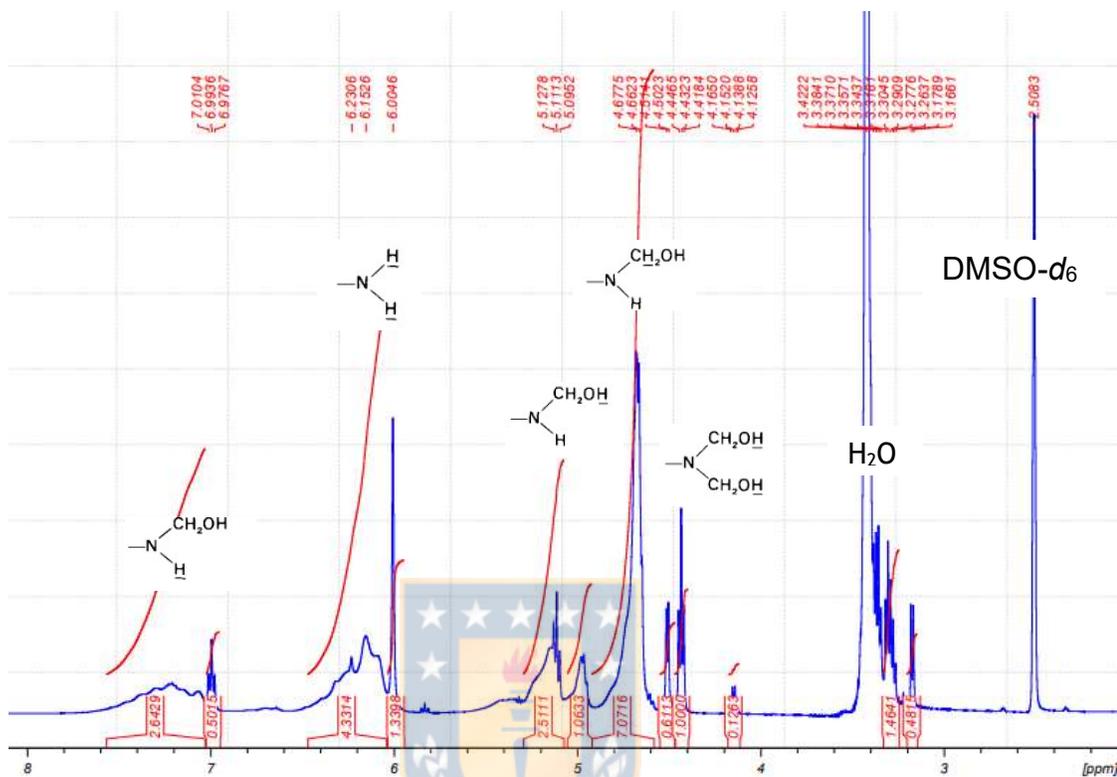
De la figura 4.14 muestra una nula retención de  $\text{Cu}^{+2}$  no se compara con la resina urea formaldehído sin modificar por dar como supuesto baja retención. Una de las posibles causas es que el  $\text{H}_4\text{EDTA}$  solo fue ocluido por la reacción de polimerización, no es posible distinguir el  $\text{C}=\text{O}$  de la amida cuando reacciona con los grupos aminos con los carboxílicos para formar la amida, dado que esa señal aparecería solapada con la señal de  $1246\text{ cm}^{-1}$ . Un síntoma es el bajo pH de la solución o agua de lavado del polímero, que constantemente estaba ácida a pesar de neutralizar con  $\text{NaOH}$ , al dejar dializar por 24 h este nuevamente volvía a estar ácido. Otro factor es el grado de entrecruzamiento, se lograba un sólido de bastante dureza lo que dificultaba ingreso de iones y a su vez salida de  $\text{EDTA}$ . Debido a la no retención del metal se procede a revisar la resina melamina-formaldehído. La mayoría de los ensayos anteriores correspondían a un *screening* preliminar buscando obtener alguna resina con propiedades de retención.

#### 4.1.5 Pre-polímero industrial melamina formaldehído MF



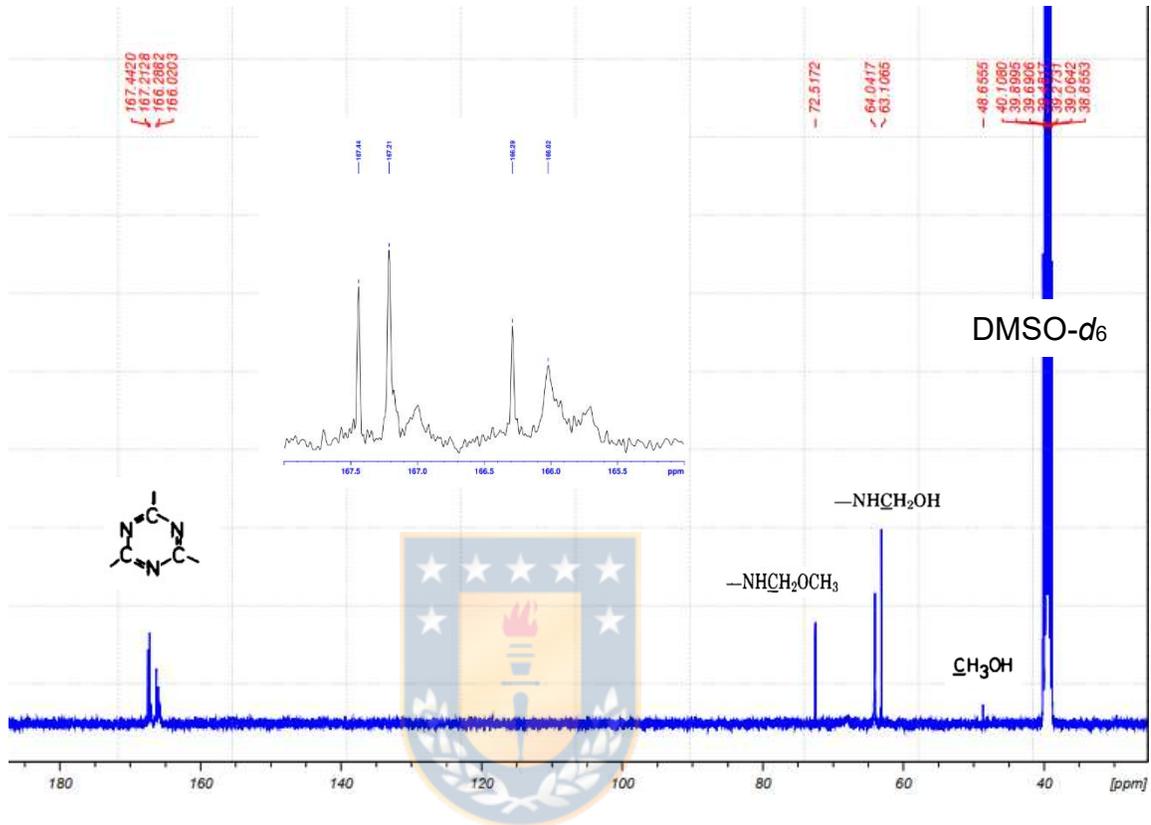
**Figura 4.15** Estructura general de una resina melamina-formaldehído.

El pre-polímero industrial melamina formaldehído MF en fase acuosa, no tiene 100% conversión, su viscosidad es de 20 Cp, de pH 9.0 y sólidos 50%, posee una RM de 1.80. Por estar en estado líquido en fase acuosa se realiza un <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN. La resina una vez que es polimerizada a 100% conversión o “curada” queda en estado sólido y es caracterizada por FT-IR y TGA.



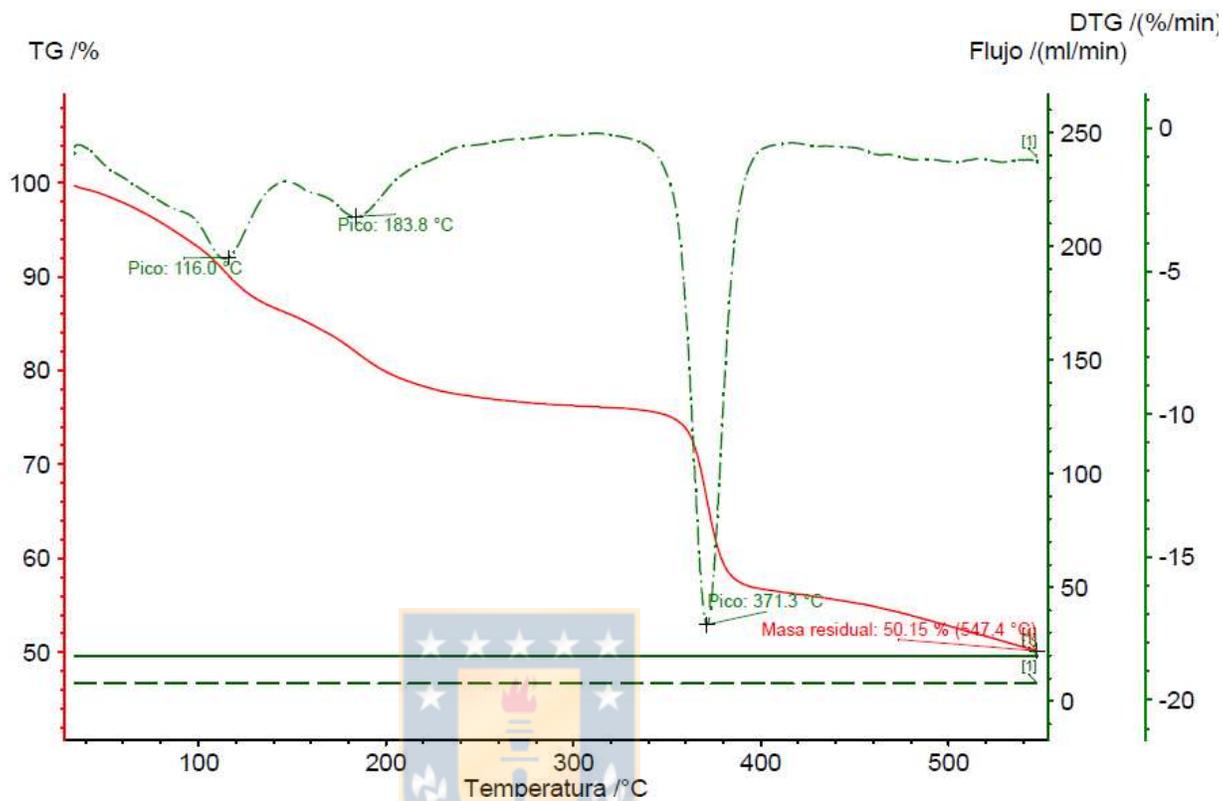
**Figura 4.16** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN pre-polímero industrial melamina formaldehído MF-

El espectro de la figura 4.16 correspondiente  $^1\text{H}$ -RMN resina líquida comercial melamina-formaldehído en  $\text{DMSO-}d_6$  presenta las siguientes señales ( $\text{DMSO-}d_6$ , ppm),  $\text{DMSO-}d_6$  2.5, 3.4  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4.4  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ ; 4.6  $-\text{NH}(\text{CH}_2\text{OH})$ ; 5.1  $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ ; 6.0  $-\text{NH}_2$ ; 7.0  $-\text{NHCH}_2\text{OH}$ . La identificación de los peaks se realiza con bibliografía en la cual se separaron grupos mediante HPLC, dado los múltiples grupos funcionales [28].



**Figura 4.17.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN pre-polímero industrial melamina formaldehído MF.

El espectro de la figura 4.16 correspondiente al  $^{13}\text{C}$ -RMN resina líquida comercial melamina-formaldehído en DMSO- $d_6$  presenta las siguientes señales (DMSO- $d_6$ ), ppm), 38.8-40.1 DMSO- $d_6$ , 166-167.9 = $\underline{\text{C}}(-)$ -NH<sub>2</sub>, = $\underline{\text{C}}(-)$ -NHCH<sub>2</sub>, = $\underline{\text{C}}(-)$ -N(CH<sub>2</sub>-) , 72.5 -NH $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> , 63.1-64.0 -NH $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>OH, 48.6 CH<sub>3</sub>OH. [31] [32].[33]

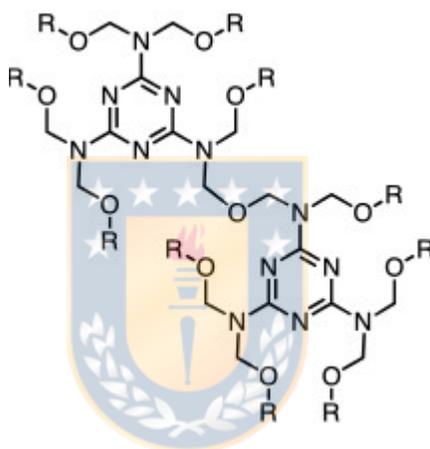


**Figura. 4.18.** Termograma pre-polímero industrial melamina formaldehído MF.

En la figura 4.18 se observa el termograma del pre-polímero industrial melamina formaldehído, que por estar en fase acuosa se evidencia pérdida de masa por pérdida de agua por ebullición, para luego descomponerse a 371°C, temperatura similar a la presentada para la descomposición de la melamina pura (figura 4.5).[35]

#### 4.1.6 Resina (RMF) desde pre-polímero industrial (MF).

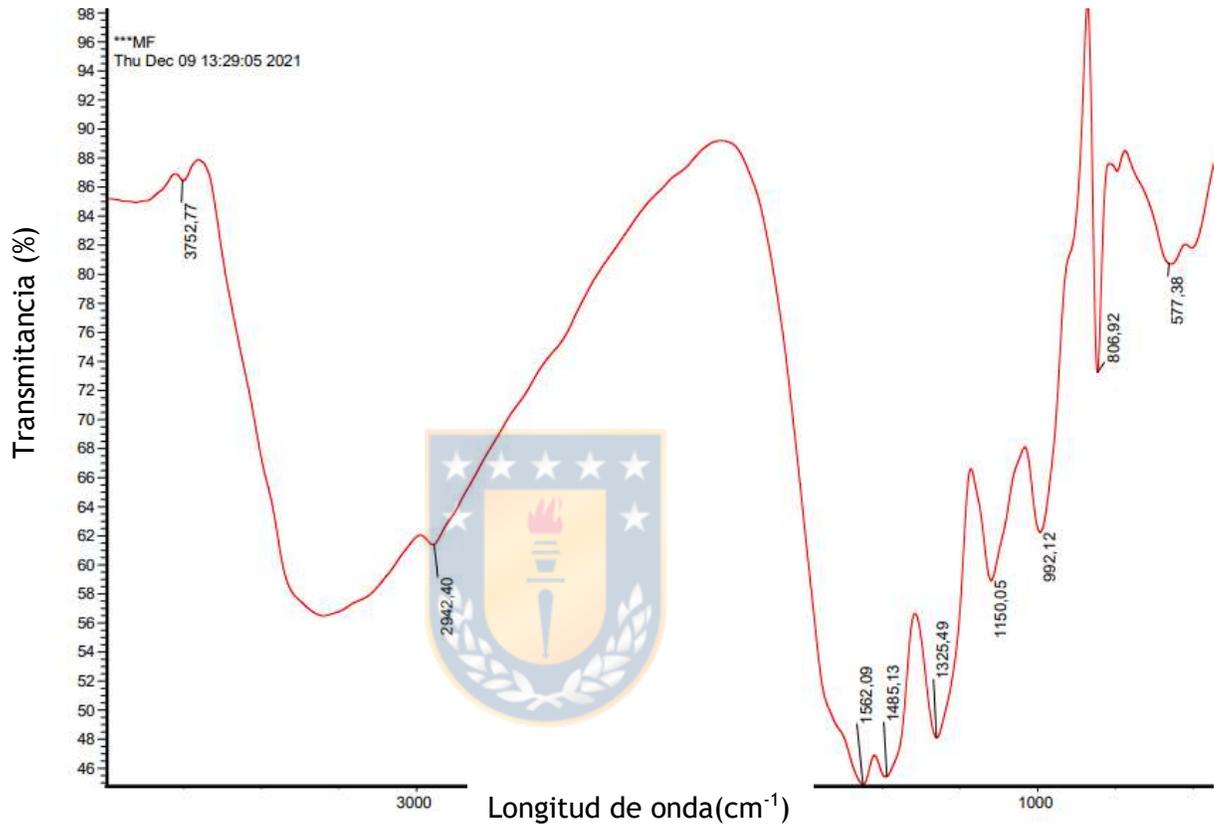
En esta reacción simplemente se tomó la resina industrial, el pH se bajó y se subió la temperatura dejando que se gelificara, para obtener un sólido. En la figura 4.18 se muestra una estructura general que se podría obtener.



**Figura. 4.19.** Estructura general resina (RMF) desde pre-polímero MF industrial (MF).

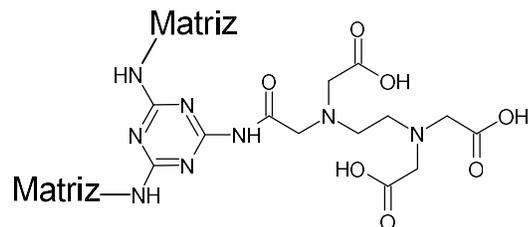
En la figura 4.19 se muestra la estructura general pre-polímero gelificada y en la figura 4.20 se observa su FT-IR. En este último las señales características son,  $3330\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (N-H), de la amina secundaria,  $2942\text{ cm}^{-1}$  C-H ,  $\nu$ (C=N)  $1562$

$\text{cm}^{-1}$  y C-H (metileno) ,  $1485 \text{ cm}^{-1}$ , y  $1325 \text{ cm}^{-1}$  C-H ,  $1150 \text{ C-O}$  , C-H  $992 \text{ cm}^{-1}$  y  $806 \text{ cm}^{-1}$  característicos de las triazina.[13]



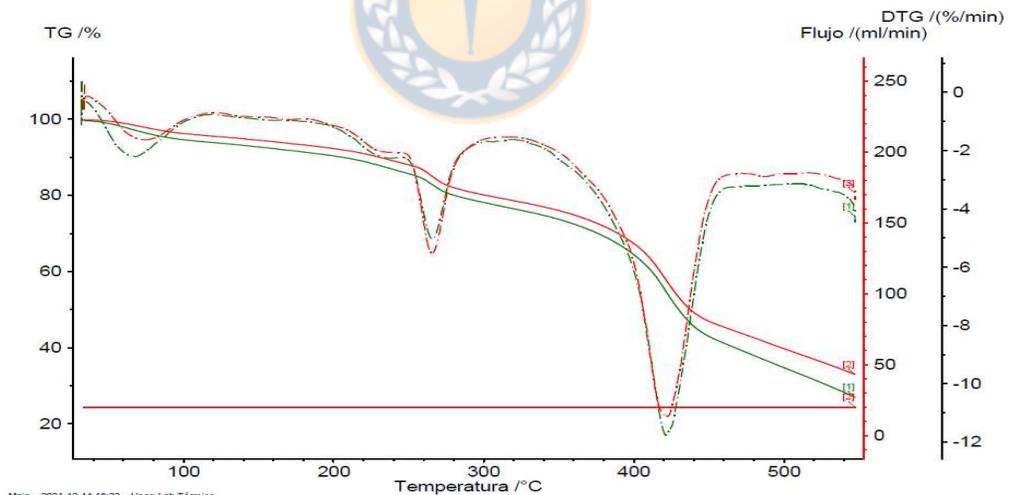
**Figura 4.20.** Espectro FT-IR de la resina comercial en fase acuosa melamina-formaldehído sin  $\text{H}_4\text{EDTA}$  condensada a 100% conversión o “curada” en estado sólido.

#### 4.1.7 Resina (RMF-EDTA / H) desde pre- polímero industrial (MF) en medio ácido.

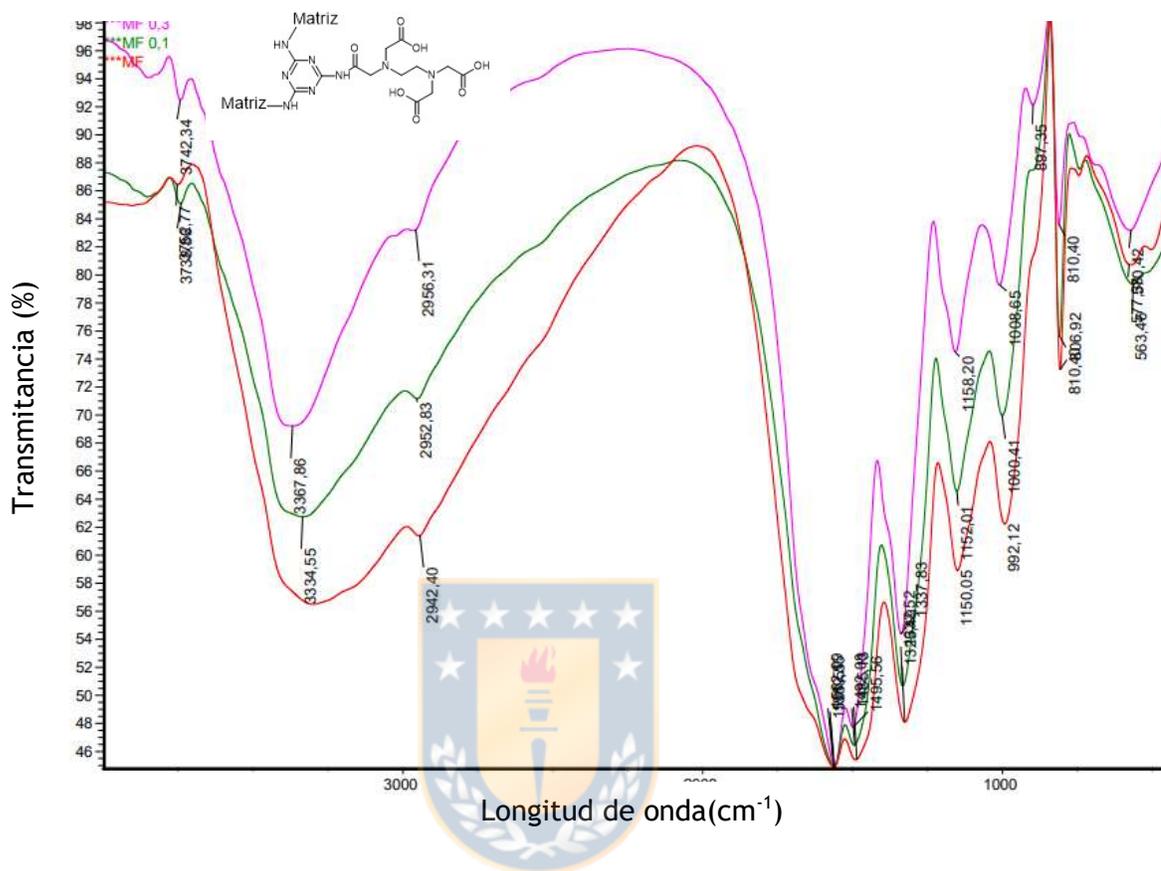


**Figura. 4.21.** Estructura general que se busca con la modificación.

En resumen, para obtener esta resina, se tomó el pre-polímero industrial, se agregó 2 dosis diferentes de  $H_4EDTA$  y en medio ácido y temperatura de  $90^\circ C$  se dejó polimerizar hasta obtener un sólido de color blanco.



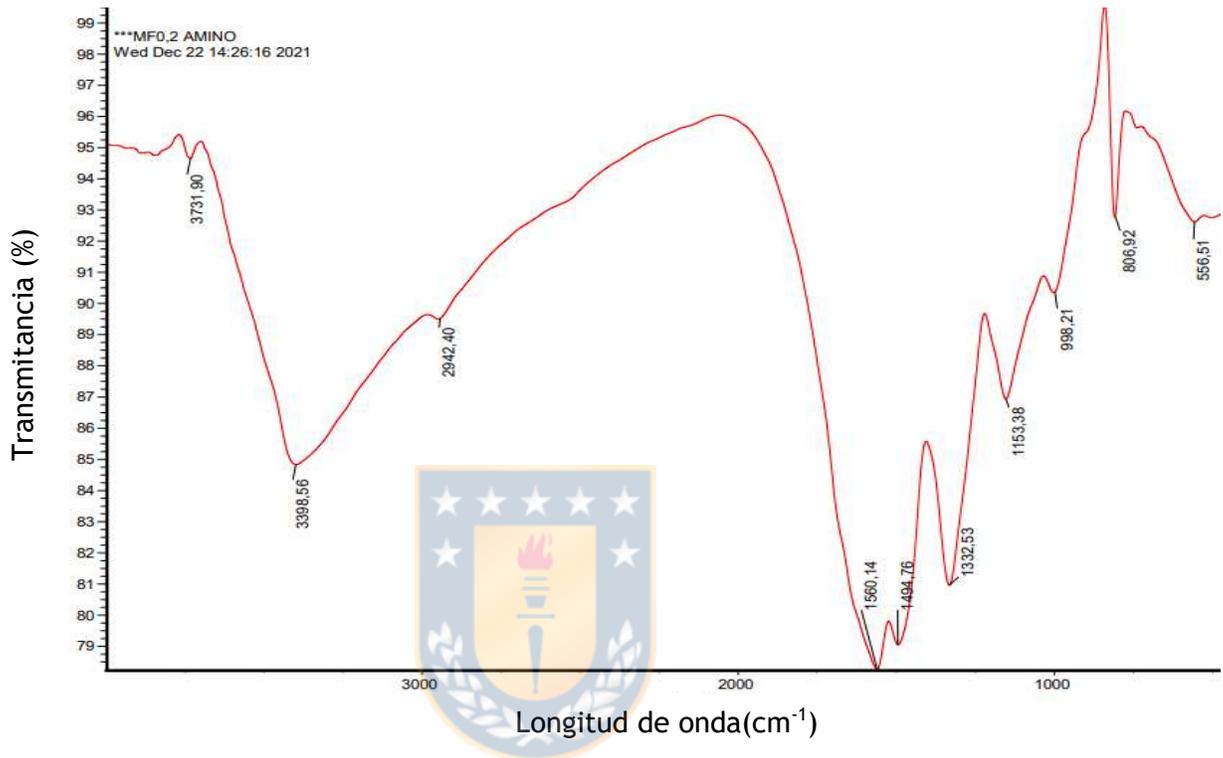
**Figura. 4.22.** Termograma resina industrial melamina-formaldehído con y sin 0.3 % de  $H_4EDTA$  condensada a 100% conversión.



**Figura 4.23.** Espectro FT-IR resina melamina-formaldehído comparada con 0, 0,1 y 0,3 de H<sub>4</sub>EDTA.

En la figura 4.23 se mantienen las señales características de los 3 espectros, 3330 cm<sup>-1</sup> v (N-H), de la amina secundaria, 2942 cm<sup>-1</sup> C-H alifática, v(C=N) 1562 cm<sup>-1</sup> y C-H (metileno) 1485 cm<sup>-1</sup>, y 1325 cm<sup>-1</sup> C-H 1150 cm<sup>-1</sup> C-O , C-H 992 cm<sup>-1</sup> y 806 cm<sup>-1</sup> característicos de las triazina.

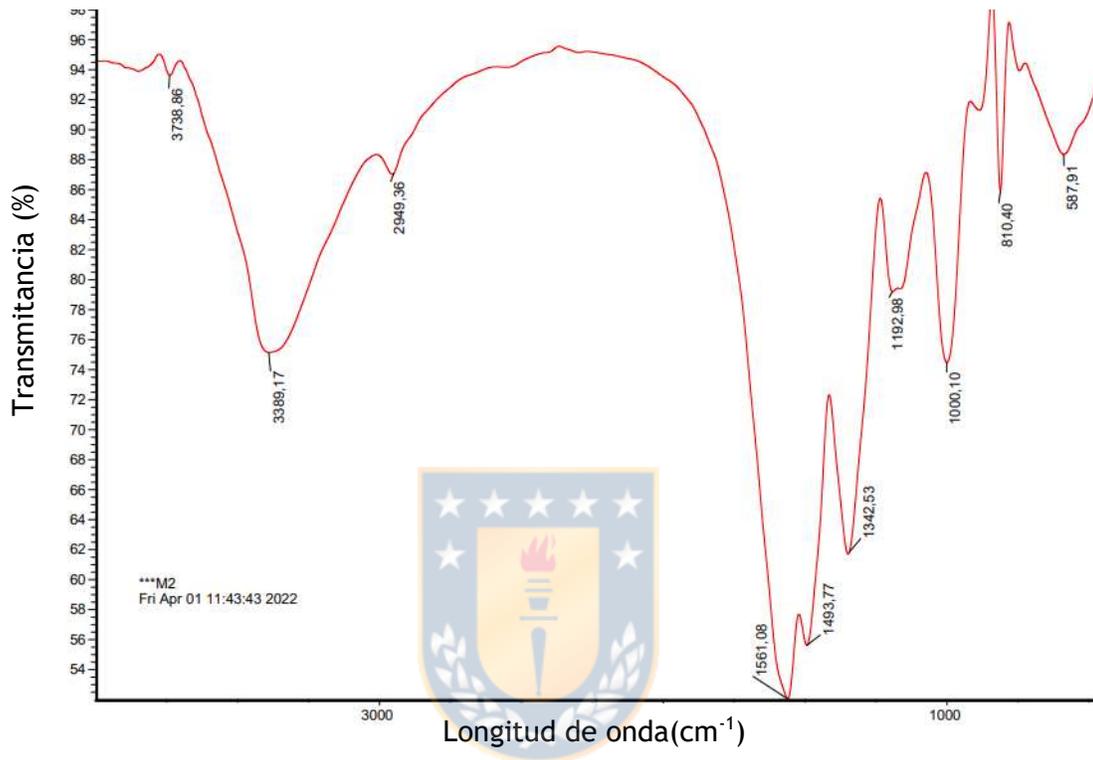
#### 4.1.8 Resina (RMF-EDTA / OH) desde pre-polímero industrial (MF) en medio básico.



**Figura 4.24.** Espectro FT-IR de la resina melamina-formaldehído metilolada a pH básico con 0.2 H<sub>4</sub>EDTA.

En la figura 4.24 se mantienen las señales características, 3398 cm<sup>-1</sup> v (N-H), de la amina secundaria, 2942 cm<sup>-1</sup> C-H, v(C=N) 1560 cm<sup>-1</sup> y C-H (metileno) 1494 cm<sup>-1</sup>, y 1322 cm<sup>-1</sup> C-H, 1153 C-O, C-H 996 cm<sup>-1</sup> y 806 cm<sup>-1</sup> característicos de las triazina.

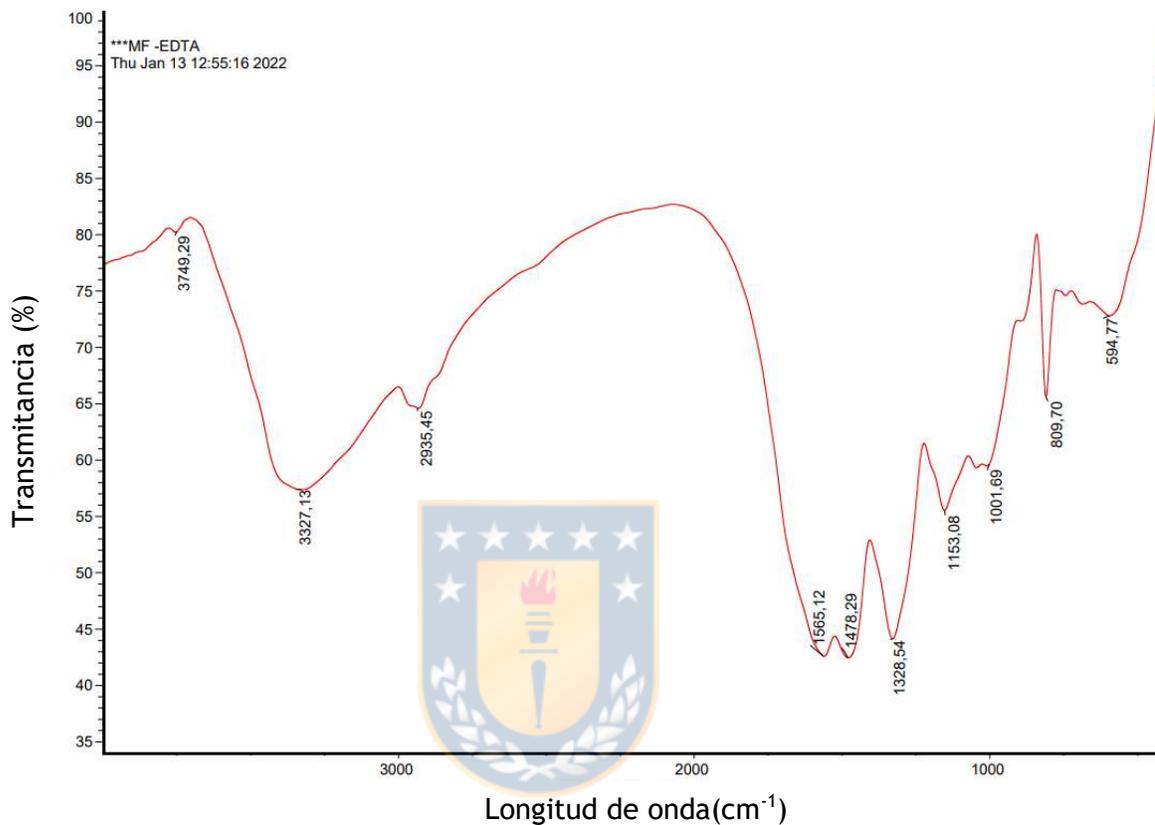
#### 4.1.9 Resina (R-M-FI-EDTA / H) desde formaldehído industrial y melamina en medio acido.



**Figura 4.25.** Espectro FT-IR resina melamina-formaldehído modificada con H<sub>4</sub>EDTA y formaldehído (23%), sin metanol. según referencia [11]

En la figura 4.25 se mantienen las señales características, 3389 cm<sup>-1</sup> v (N-H), de la amina secundaria, 2949 cm<sup>-1</sup> C- H, v(C=N) 1561 cm<sup>-1</sup> y C-H (metileno) 1493 cm<sup>-1</sup>, y 1342 cm<sup>-1</sup> C-H, 1192 C-O, C-H 1000 cm<sup>-1</sup> y 810 cm<sup>-1</sup> característicos de las triazina.

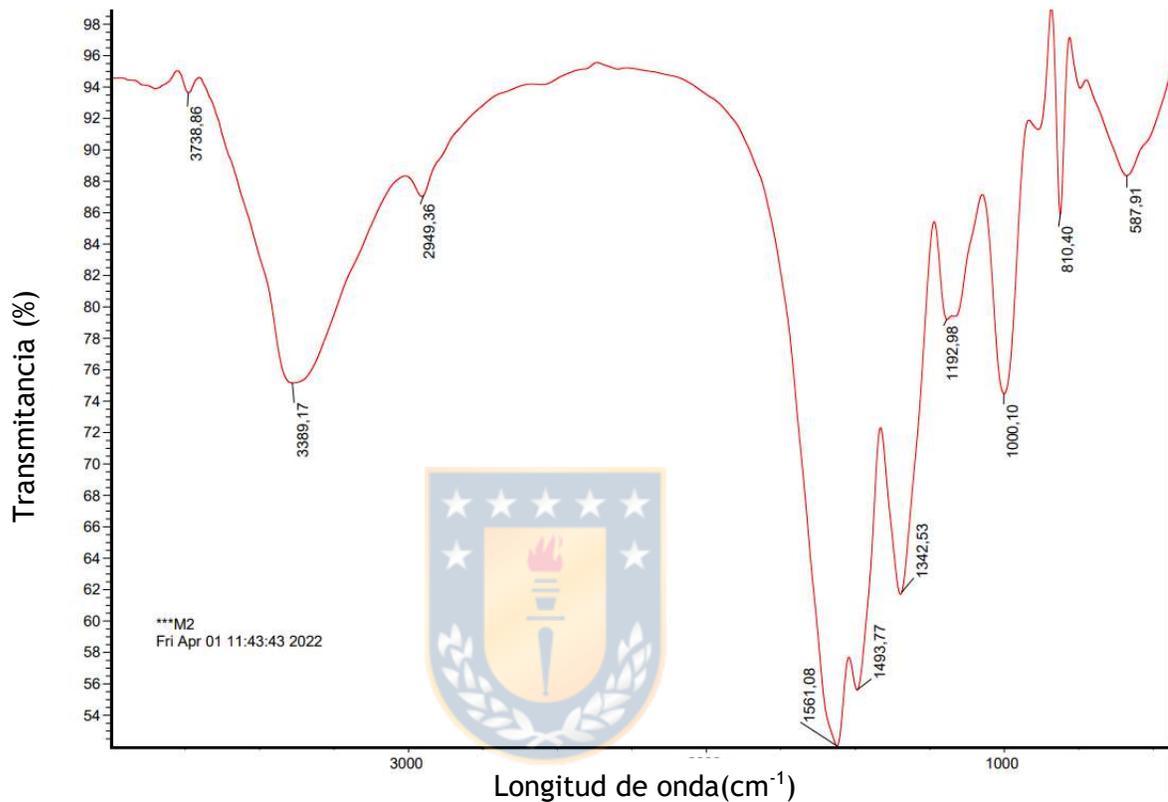
#### 4.1.10 Resina (R-M-FI-EDTA / OH) desde formaldehído industrial y melamina en medio básico.



**Figura 4.26.** Espectro FT-IR resina (R-M-FI-EDTA / OH) desde formaldehído industrial y melamina en medio básico.

En la figura 4.26 se mantienen las señales características,  $3346\text{ cm}^{-1}$  v (N-H), de la amina secundaria,  $2953\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $\nu(\text{C}=\text{N})$   $1559\text{ cm}^{-1}$ , C-H (metileno)  $1486\text{ cm}^{-1}$ , y  $1345\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $1190\text{ C-O}$ , C-H  $994\text{ cm}^{-1}$  y  $806\text{ cm}^{-1}$  característicos de las triazina.

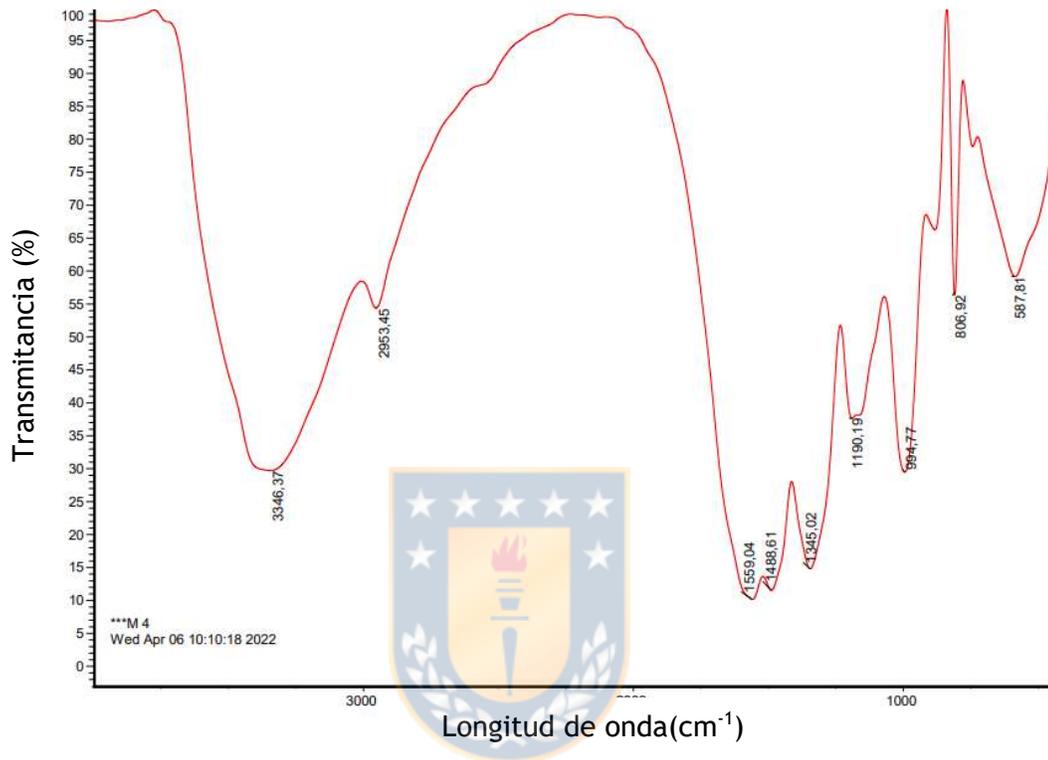
#### 4.1.11 Resina (R-M-FI-EDTA / H) desde formaldehído industrial y melamina en medio ácido.



**Figura 4.27.** Espectro FT-IR resina (R-M-FI-EDTA/H) desde formaldehído industrial y melamina en medio ácido.

En la figura 4.27 las señales características,  $3346\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (N-H), de la amina secundaria,  $2953\text{ cm}^{-1}$  C-H ,  $\nu$ (C=N)  $1559\text{ cm}^{-1}$  y C-H (metileno)  $1486\text{ cm}^{-1}$ , y  $1345\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $1190\text{ C-O}$ , C-H  $994\text{ cm}^{-1}$  y  $806\text{ cm}^{-1}$  característicos de las triazina.

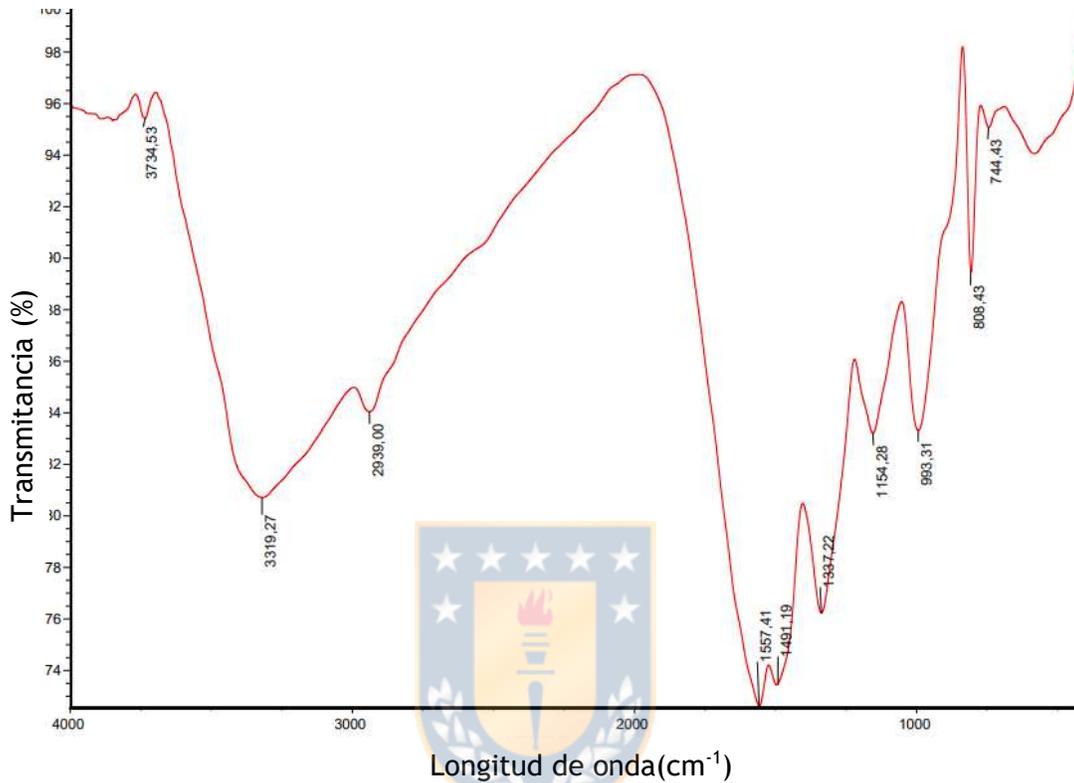
#### 4.1.12 Resina (R-M-FC-EDTA / H) desde formaldehído comercial 37 %-10%MeOH y melamina en medio ácido.



**Figura 4.28.** Espectro FT-IR resina (R-M-FC-EDTA/H) desde formaldehído comercial 37 %-10% MEOH y melamina en medio ácido.

En la figura 4.28 las señales características, 3346 cm<sup>-1</sup> v (N-H), amina secundaria, 2953 cm<sup>-1</sup> C-H, v(C=N) 1559 cm<sup>-1</sup> y C-H (metileno) 1486 cm<sup>-1</sup>, y 1345 cm<sup>-1</sup> C-H, 1190 C-O, C-H 994 cm<sup>-1</sup> y 806 cm<sup>-1</sup> característicos de las triazina.

#### 4.1.13 Resina (R-M-F-T) desde formaldehído, melamina y tiourea.



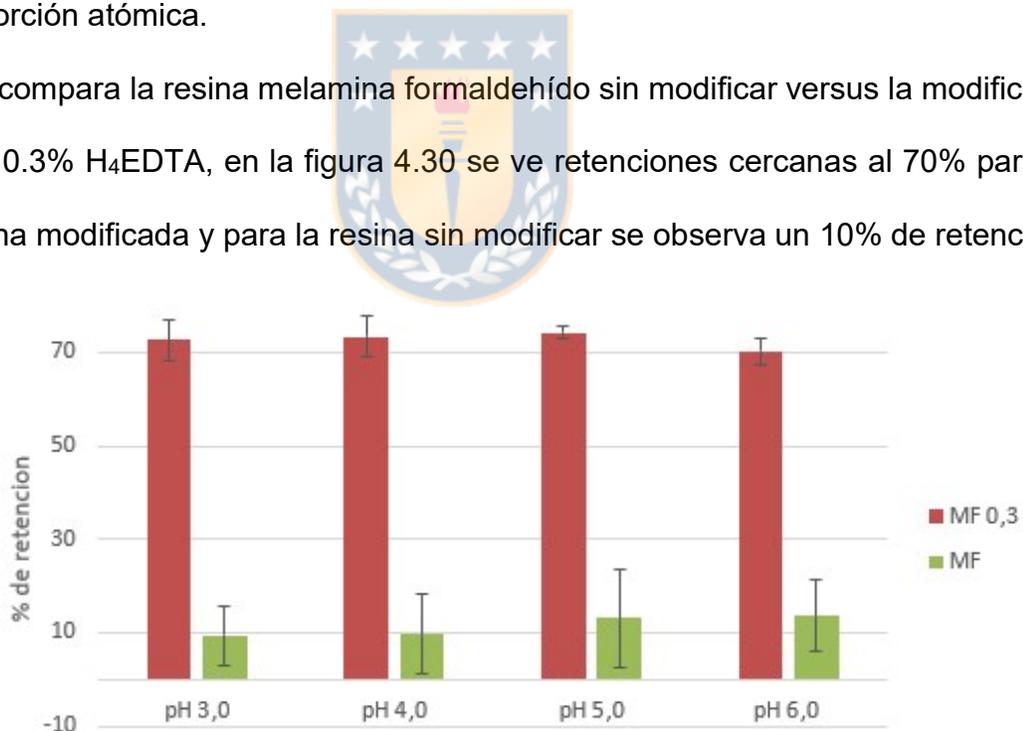
**Figura 4.29.** Espectro FT-IR resina melamina-formaldehído modificada con tiourea según referencia [19].

En la figura 4.29 las señales características,  $3346\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (N-H), amina secundaria,  $2953\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $\nu$ (C=N)  $1559\text{ cm}^{-1}$  y C-H (metileno)  $1486\text{ cm}^{-1}$ , y  $1345\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $1190\text{ C-O}$ , C-H  $994\text{ cm}^{-1}$  y  $806\text{ cm}^{-1}$  característicos de las triazina.

#### 4.2.1 Retención de cobre en resina melamina formaldehído modificada con H<sub>4</sub>EDTA.

Se utiliza el mismo método batch descrito par la resina anterior con una solución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 100 mg/l con diferentes pH de 3, 4, 5 y 6. El pH es ajustado con HNO<sub>3</sub> 0.1 N y NaOH 0.1 N. Se realizan ensayos con 0.25 g de resina melamina-formaldehído y 30 mL de cada solución por triplicado en tubos falcon, se dejan en baño con control de temperatura a 25°C por 4 h agitándose a 200 rpm para luego filtrar la solución y medir la concentración de Cu<sup>+2</sup> por espectroscopía de absorción atómica.

Se compara la resina melamina formaldehído sin modificar versus la modificada con 0.3% H<sub>4</sub>EDTA, en la figura 4.30 se ve retenciones cercanas al 70% para la resina modificada y para la resina sin modificar se observa un 10% de retención.

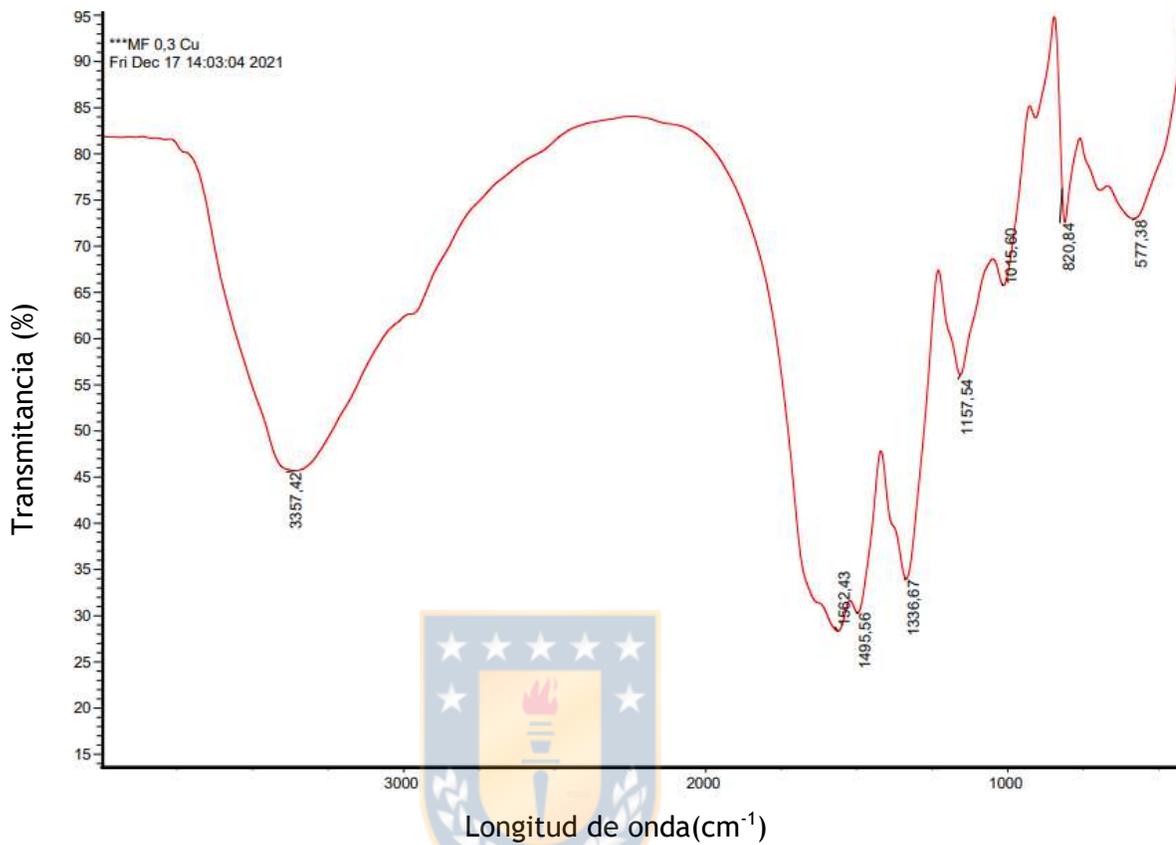


**Figura 4.30** Retención de Cu<sup>+2</sup> resina melamina-formaldehído y melamina formaldehído 30%mol H<sub>4</sub>EDTA.



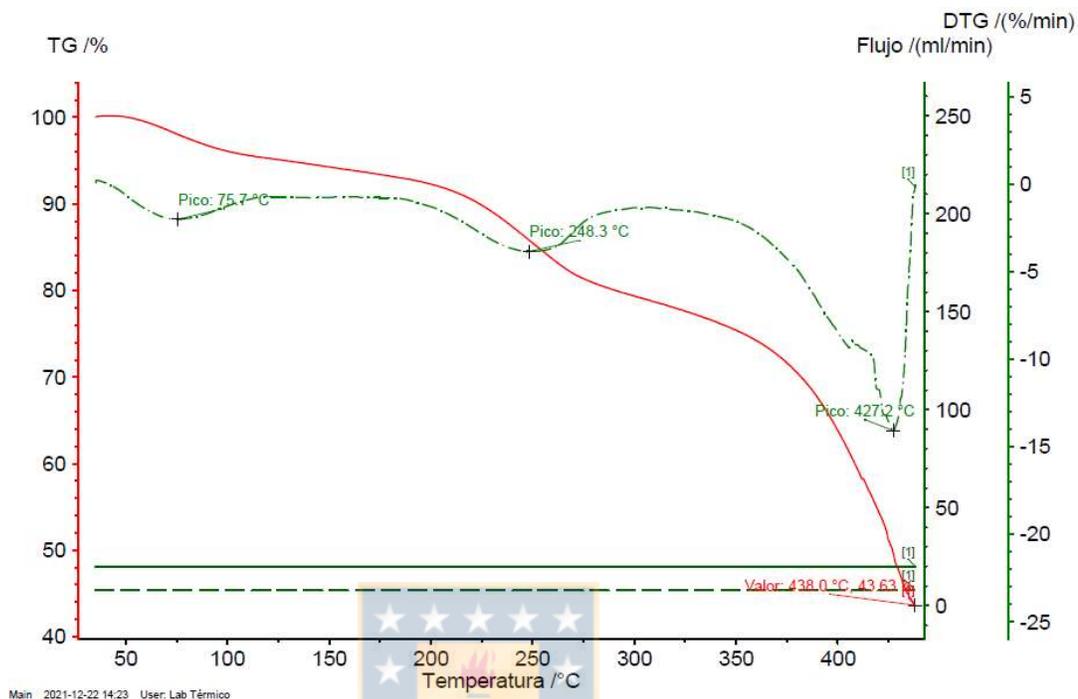
**Figura 4.31** Comparación resina melamina-formaldehído sin H<sub>4</sub>EDTA (izq) y con H<sub>4</sub>EDTA (derecha) después de estar en contacto con soluciones con Cu<sup>+2</sup>.

En la figura 4.31 se observa retención de Cu<sup>+2</sup>, el tubo a la izquierda de color blanco que es la resina MF sin modificar y la de la derecha (azul) es la MF 0.3 que evidencia la formación del complejo con Cu<sup>+2</sup>.



**Figura 4.32.** Espectro FT-IR resina melamina-formaldehído modificada con 0.3 % H<sub>4</sub>EDTA con supuesta retención de cobre.

En la figura 4.32 las señales características, 3346 cm<sup>-1</sup> v (N-H), amina secundaria, 2953 cm<sup>-1</sup> C-H, v(C=N) 1559 cm<sup>-1</sup> y C-H (metileno) 1486 cm<sup>-1</sup>, y 1345 cm<sup>-1</sup> C-H, 1190 C-O, C-H 994 cm<sup>-1</sup> y 806 cm<sup>-1</sup> característicos de las triazina.



**Figura 4.33.** Termograma resina melamina-formaldehído modificada con 0.3 % H<sub>4</sub>EDTA con supuesta retención de cobre de igual características a Figura 4.22

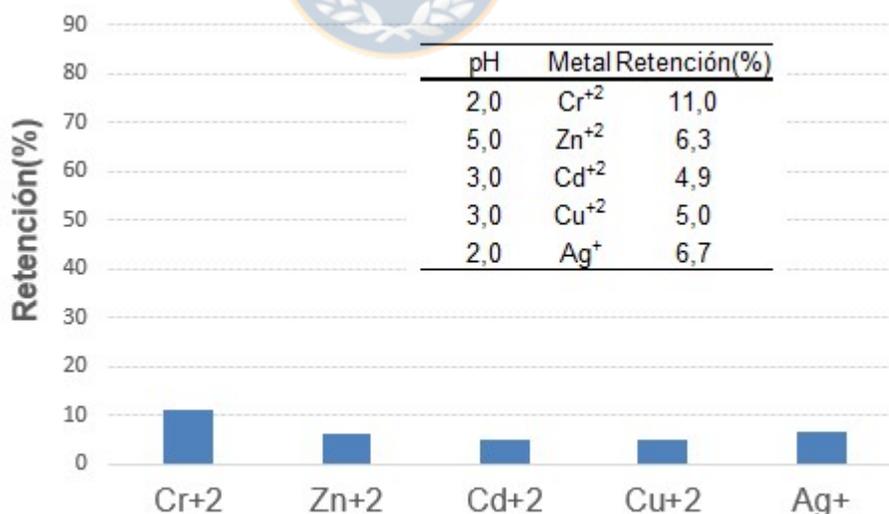
Sin embargo, se verifican los pH de las 4 soluciones después de haber estado en contacto con el metal y se encuentran todas con pH 3.0, es decir las soluciones con pH 4.0, 5.0 y 6.0 cambiaron el pH a pH 3.0. Por ello se postula que la acidez obtenida se debería a la liberación de H<sub>4</sub>EDTA ocluido y se vuelve a lavar y neutralizar.

Se procede a dispersar en agua y dejar por 24 horas en dispersión, se neutraliza a pH 6.0. y se dejan nuevamente por 4 h, sin embargo, se evidencia nuevamente

baja de pH a 4.5. Se repite el ensayo de retención de metal  $\text{Cu}^{+2}$  bajando a 29%. Debido a remoción de  $\text{H}_4\text{EDTA}$  por el lavado.

#### 4.2.2 Retención de metales en resina RMF modificada con tiourea.

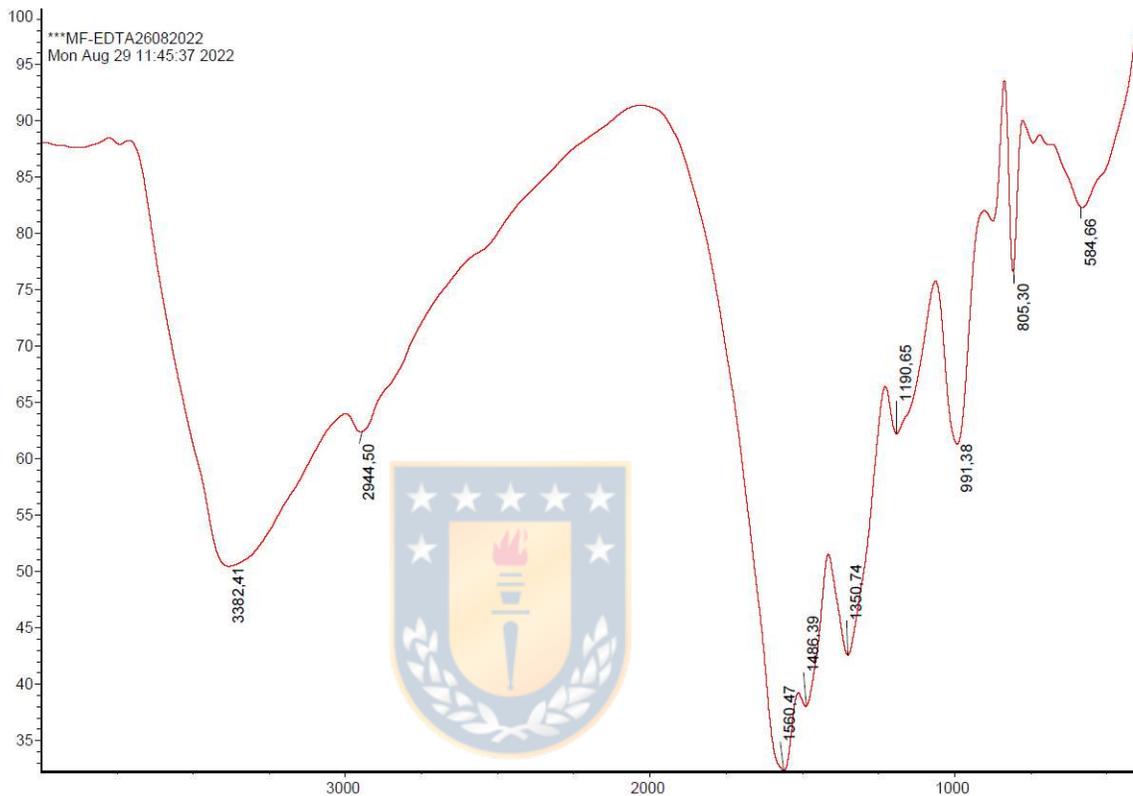
Para los ensayos la resina RMF modificada con tiourea se deja en contacto con 20 mL de  $\text{AgNO}_3$  de 1890 mg/L y 0.0205 g de resina modificada, esta se deja por 4 h a  $25^\circ\text{C}$ , se filtra y se analiza por espectroscopía de absorción atómica, lo mismo se hace con 0.1274 g de resina MF con 20 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  de 2060 mg/l a pH 2.0, 20 mL de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  195 mg/l a pH 3.0, 20 mL de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 88.8 mg/l a pH 5.0 y 20 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a 99.5 mg/l a pH 3.0. En la figura 4.34 se resumen los resultados obtenidos.



**Figura 4.34.** Retención de metales por resina MF modificada con tiourea.

### 4.2.3. Resina (R-M-EDTA-FI / H) melamina modificada con H<sub>4</sub>EDTA

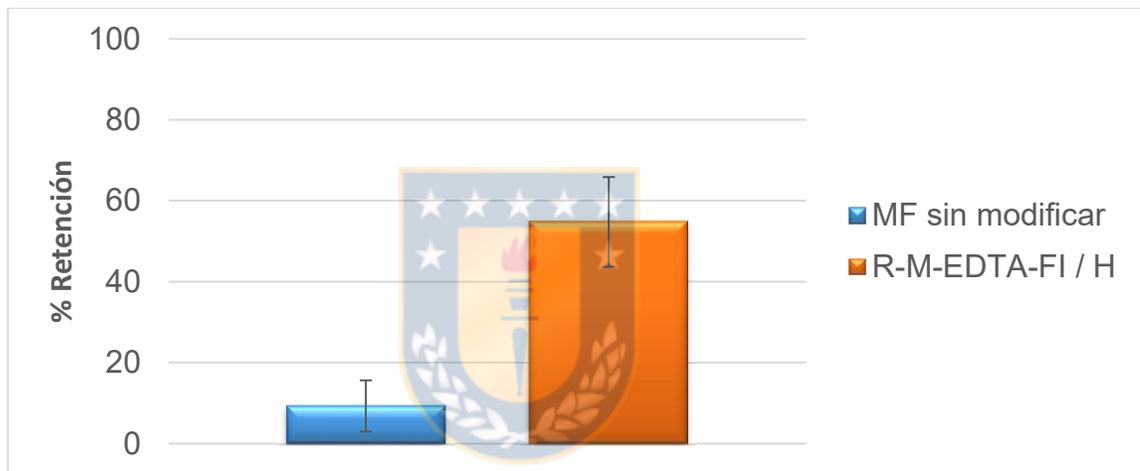
#### formaldehído industrial y melamina en medio ácido



**Figura 4.35.** FT-IR resina MF con melamina modificada con H<sub>4</sub>EDTA.

En la figura 4.35 las señales características, 3382 cm<sup>-1</sup> v (N-H), amina secundaria, 2944 cm<sup>-1</sup> C-H, v(C=N) 1559 cm<sup>-1</sup> y C-H (metileno) 1486 cm<sup>-1</sup>, y 1345 cm<sup>-1</sup> C-H, 1190 C-O, C-H 994 cm<sup>-1</sup> y 806 cm<sup>-1</sup> característicos de las triazina.

Para los ensayos la resina MF con melamina modificada con H<sub>4</sub>EDTA se deja en contacto con 20 mL de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*3H<sub>2</sub>O a 90. 5 mg/l a pH 3.5. y 0.25 g de resina, esta se deja por 2 h a 25°C, se filtra y se analiza por espectroscopía de absorción atómica. En la figura 4.36 se resumen los resultados obtenidos comparada con la resina sin modificar.

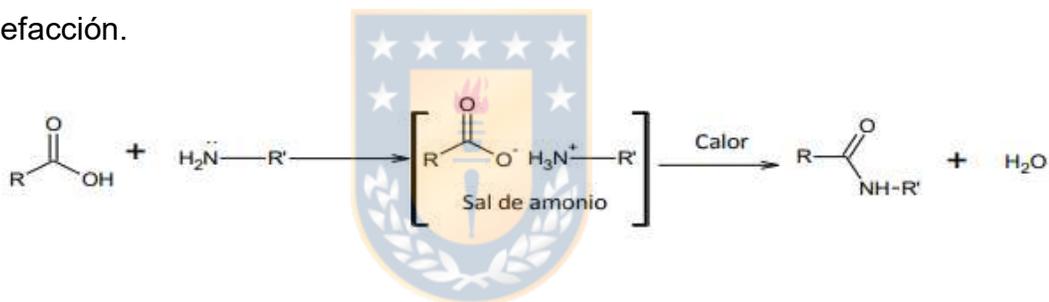


**Figura 4.36.** Retención de Cu<sup>2+</sup> a pH 3.5 por resina MF desde melamina modificada versus resina MF sin modificar, la retención aumentó de un 9.3% a un 55%.

## 5. Discusión

### 5.1 Resina urea-formaldehído modificada H<sub>4</sub>EDTA.

El pre-polímero industrial de urea formaldehído utilizado como base para ser modificada con H<sub>4</sub>EDTA, según el espectro <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN de la figura 4.9 y 4.10 respectivamente, se puede observar la presencia de grupos aminos libres, los cuales pueden reaccionar con los ácidos carboxílicos del H<sub>4</sub>EDTA, y formar la amida. Las amidas se forman por reacción de ácidos carboxílicos con amoniaco, aminas primarias y secundarias. La reacción se realiza bajo calefacción.

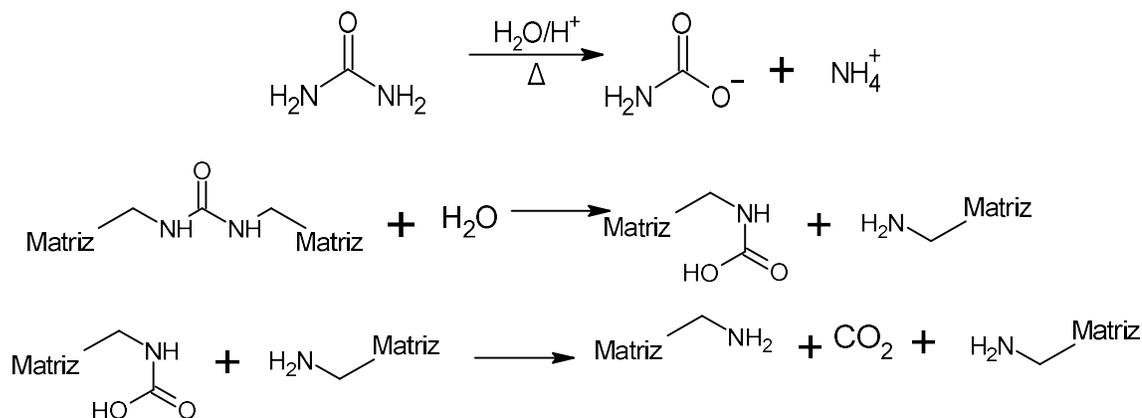


**Figura 5.1.** Reacción amina con ácido carboxílico para formar la amida.

Sin embargo, la resina UF por estar en estado sólido fue caracterizada por FT-IR y no es posible detectar la señal de la amida por sobreponerse sobre la señal de la amida de la urea. Otra técnica que habría permitido detectar la formación de la estructura es por <sup>13</sup>C-RMN sólido o <sup>15</sup>N-RMN, que no se encontraba disponible en el momento de la investigación.

Después del tratamiento de lavado se observa una nula capacidad de retención y por ello se postula que se debería a pérdida del grupo ligando por no formar la estructura. Dado que la reacción se realizó con un pre-polímero que ya tenía un grado de condensación que le permite una alta reactividad, en condiciones de pH bajo, alta temperatura y baja relación molar son condiciones que favorecen una rápida reacción de condensación, que logra obtener el gel en 30 min aproximadamente, es posible que dicho tiempo no sea el suficiente para que los ácidos carboxílicos (-COOH) del EDTA alcancen a reaccionar con los grupos aminos libres (-NH<sub>2</sub>, -NH-) y formar enlaces covalentes de tipo amida (-NHCO-) que prefieran condensar con los grupos metiloles (-CH<sub>2</sub>OH).

La resina urea formaldehído que ya posee en su estructura enlaces con el grupo amida que tienen una señal característica en el FT-IR ( figura 4.12) a los 1646 cm<sup>-1</sup>, hace que la resina presente una menor resistencia a la presencia de agua debido a la hidrólisis ( fig.5.2) del enlace de la amida(-NCO-) además si se busca propiedades de descontaminación la resina terminaría contaminando por su descomposición de su estructura liberando formaldehído, amonio, lo que la hace dependiente de su aplicación, si se desea para retener metales para procesos de obtención de ellos o descontaminar agua.



**Figura 5.2.** Hidrólisis de la urea y resina urea formaldehído.

La resina formada, es un sólido de dureza alta, lo que se debería a un alto grado de entrecruzamiento, a pesar que el polímero fue disgregado, hace plantear la idea de presentar alto grado de oclusión de H<sub>4</sub>EDTA y por ello las dificultades de sus reiterados lavados que incluso en medio básico, después de 24 h de diálisis vuelve a estar ácido por liberación prolongada de H<sub>4</sub>EDTA aunque esto último no del todo puede ser algo negativo, sino que depende de lo que se busca, en este caso se trata de retener metales. Por estas dificultades que retrasaron la parte experimental se pasó a estudiar la resina MF.

## 5.2 Resina Melamina-formaldehído modificada con H<sub>4</sub>EDTA.

### 5.2.1 Modificación del pre-polímero industrial.

La resina industrial es un pre-polímero de melamina y formaldehído, que al polimerizar o curar (figura 3.10), no quedan grupos funcionales disponibles para absorber un metal, como se muestra en la figura 4.30, con una retención de cobre del 10% con EDTA ocluido, además según su espectro figura 4.17, y lo reportado por referencias[], la resina presenta grupos de aminas disponibles para reaccionar con el ácido carboxílico del H<sub>4</sub>EDTA, sin embargo, las cantidades serían muy bajas dado que estas resinas son de relación molar (HCHO / (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) mayor que 1, es decir exceso de formaldehído frente a la melamina, lo que conllevaría a casi toda la sustitución de las aminas primarias estando metiloladas, explicando porque los ácidos carboxílicos (-COOH) no encuentran aminas libres para reaccionar, esto se evidencia con la ausencia en el FT-IR de la figura 4.23 la señal del carbonilo de la amida (C=O) a 1636 cm<sup>-1</sup> y por ello demuestra la no formación de la estructura con MF-EDTA. Otro factor es la velocidad de reacción, a pH ácido la condensación es de 30 min, figura 3.11 versus a pH básico que es 2 horas, figura 3.12 lo que aumenta el tiempo de reacción entre la resina MF y el EDTA, sin embargo, el FT-IR obtenido fue similar al de la figura 4.23. Por lo anterior se trata de volver a realizar la síntesis donde

haya mayor cantidad de grupos aminos libres, es decir cuando la melamina y el formaldehído aún no han reaccionado.

### **5.2.2 Modificación desde reacción de adición.**

La reacción de adición o metilolación del formaldehído a los grupos aminos de la melamina (figura 1.4) se hace competir al  $H_4EDTA$  con el formaldehído para adicionarse a los grupos aminos de la melamina, la reacción se realizó a pH ácido (figura 3.13) y pH básico (figura 3.14). Habitualmente la reacción entre la melamina y formaldehído se realiza en medio básico, donde el  $H_4EDTA$  es soluble, sin embargo, no se forma la estructura según se muestra el espectro de la figura 4.23.

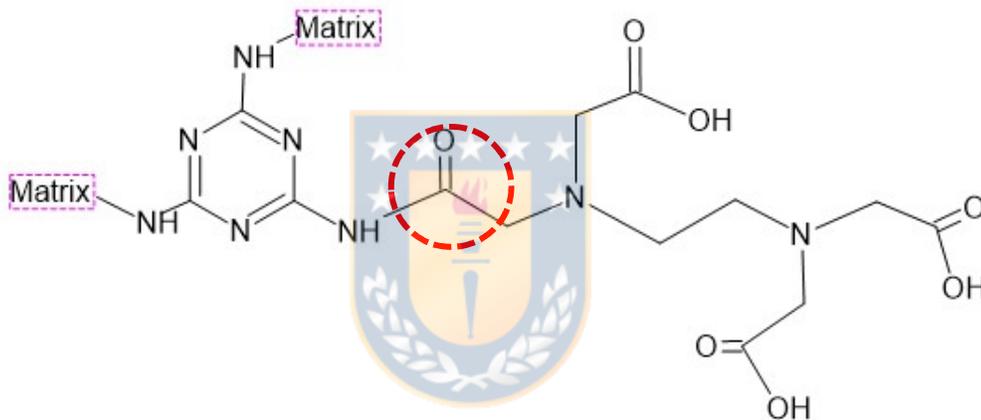
Se repite la reacción en medio ácido según la referencia [11], reemplazando el DPTA por EDTA, figura 3.15, teniendo una rápida reacción en 20 min. Una de las diferencias respecto a la publicación [11] era el uso de formaldehído industrial estabilizado con agua (al 23%) en vez de formaldehído al 37% con un 10% de metanol como estabilizante (figura 4.1, reacción 4), por lo que la reacción en ausencia de metanol podría haber sido demasiado rápida por ese motivo, por ello se repite la reacción (figura 3.16) con presencia de metanol, esperando una reacción más lenta dando tiempo a la reacción de la amida, sin embargo, los resultados fueron negativos. La réplica fue similar a la referencia [11],

diferenciándose solamente en el modificador DPTA, por H<sub>4</sub>EDTA pero con 5 grupos funcionales a diferencia del H<sub>4</sub>EDTA que tiene 4. También se ensayó cambiando el H<sub>4</sub>EDTA por tiourea según la referencia [19], Sin embargo, la reacción ocurrió en 20 min, siendo que lo esperado era 6 horas. La reacción se realizó a las concentraciones de las reacciones anteriores, a diferencia de la referencia [19] que utiliza 100 mL de agua extra. La resina RMFT obtenida tuvo retenciones de metales de Ag, Cr, Cd, Zn y Cu cercanos a 5%. Todas las reacciones se realizaron en presencia de formaldehído, varias publicaciones no hacen mención los tiempos de reacción utilizados cuando esta disuelto o disperso la melamina con H<sub>4</sub>EDTA antes de adicionarle el formaldehído. Por ello se postula que la velocidad de reacción de la adición mayor que la de la amida., otro motivo es la relación molar en la cual hay un exceso de formaldehído el cual compite con el H<sub>4</sub>EDTA logrando el anterior formarse más rápido que la amida. No se ha logrado obtener la amida en la reacción esperada de los grupos amino de tanto como de la melamina, al estar presente formaldehído o urea o melamina ya metilolada se favorecer la reacción de condensación sobre la formación de la amida.



**Figura 5.3.** Reacción amina con ácido carboxílico para formar la amida.

Según la referencia [11], se espera la formación de la amida al reaccionar el ácido carboxílico del H<sub>4</sub>EDTA con el grupo amino de la melamina (figura 5.3), la amida (CO-NH) debería tener una señal cerca de a 1632 cm<sup>-1</sup>, sin embargo, su ausencia demuestra que no se formó la estructura y ello explicaría que con los continuos lavados y bajadas de pH en la dispersión se debería a la liberación de H<sub>4</sub>EDTA ocluido en la matriz.



**Figura 5.4.** Estructura esperada formar de resina Melamina-formaldehído modificada con DPTA [11]

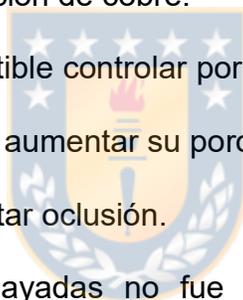
La formación de la amida en la figura 5.4 no es la mejor forma de hacer una amida, comúnmente se utilizan solventes orgánicos, se destila el agua para desplazar la reacción a los reactantes. En el caso de aminoácidos se utiliza

diciclohexilcarbodimida (DCC) como reactivo de acoplamiento, y se han reportado aumento de la velocidad de reacción de hasta 10 veces.



## 6. Conclusiones.

1. Los métodos de síntesis utilizados para intentar unir covalentemente el EDTA a las resinas Urea-Formaldehído o Melamina-Formaldehído no son eficientes para permitir la modificación de la estructura.
2. La evidencia anterior no permitió confirmar la hipótesis planteada pero tampoco lo hay para rechazarla.
3. La resina urea formaldehído y melamina formaldehído de origen industrial sin modificar tienen nula retención de cobre.
4. El entrecruzamiento es factible controlar por concentración o contenido de agua pero a su vez es necesario aumentar su porosidad y para asegurar liberación de reactivos sin reacción y evitar oclusión.
5. Bajo las condiciones ensayadas no fue posible incorporar H<sub>4</sub>EDTA en el prepolimero.



## 7.Actividades futuras

1. Aislar la formación de amida respecto a la polimerización, la melamina debe ser modificada antes con mayor dilución y tiempo de reacción.[19]
2. Incorporar un porógeno, esto para aumentar el tamaño de poros y no solo ayudar con la retención de metales, sino que en el proceso de lavado y remoción de ligando sin reaccionar.[27]



## 8.Glosario.

**RUF:** Resina urea formaldehído.

**RMF:** Resina melamina formaldehído.

**UF:** Urea formaldehído

**MF:** Melamina Formaldehído

**RMN:** Resonancia Magnética Nuclear

**FT-IR:** Fourier-transform infrared spectroscopy

**EDTA:** Etilendiaminotetraacético

**H<sub>4</sub>EDTA:** ácido etilendiaminotetraacético

**NTA:** ácido nitrilo amino triacético

**DPTA:** ácido dietilen triamino pentacético

**XPS:** X-Ray Photoelectron spectroscopy

**TGA:** Thermogravimetric Analysis

**DSC:** Differential scanning calorimetry

**MDP:** Medium density particleboard.

**MDF:** Medium Density Fibreboard.

**UPE:** Unsaturated polyester

**BET.** Brunauer, Emmett and Teller

**SEM:** Scanning electron microscope

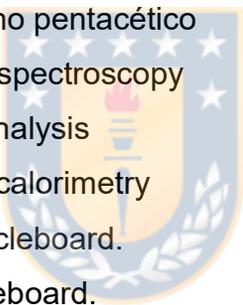
**NTP:** Normal temperatura presión.

**FI:** Formalina Industrial

**Fc :** Formalina comercial

**DMSO:** Dimetilsulfoxido

**RMFT:** Resina melamina formaldehído tiourea.



## 9. Referencias.

1. Fundación Chile. Santiago 2016. Desde el cobre a la innovación. Roadmap Tecnológico de la Minería 2015-2035.
2. Wright J. T.; White C. R.; Gabrielson K; Hines J. B.; Arthur L. M.; Cousin M.J. (2011). Modified Amine-Aldehyde Resins and uses thereof in separation processes. US 8,011,514 B2, sept. 6,.
3. Wright J. T.; White C. R.; Gabrielson K; Hines J. B.; Arthur L. M.; Cousin M.J.(2014). Amine-Aldehyde resins and uses thereof in separation processes.. US 8,757,389 B2. Jun.24
4. Yuyang G; Shaoying L.; Quinyin W.; Gongying W.(2019). Preparation of melamine-formaldehyde resins grafted by (3-aminopropyl) triethoxysilane for high-performance hydrophobic materials.. *Journal of applied Polymer Science*, 137, 48664
5. Ertan E.; Gülfen M.(2009). Separation of Gold(III) Ions from Copper(II) and Zinc(II) Using Thiourea-Formaldehyde or Urea-Formaldehyde Chelating Resins, *Journal of applied Polymer Science* Vol 111, 2798-2805.
6. Caihua N.; Changhai V.; Zhiyun F.(2001). Studies of Syntheses and Adsorption Properties of Chelating Resin from thiourea and formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 3127–3132
7. Nishat N.; Ahmad S.; Ahamad R.T.(2006). Synthesis and Characterization of Antibacterial Polychelates of Urea–Formaldehyde

Resin with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Metal Ions. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 928–936

8. Baraka A.; Hall P.J; Helslop M.J(2007). Melamine-Formaldehyde-NTA chelating gel resins: Synthesis, characterization and application for copper(II) ion removal from synthetic wastewater.. *Journal of Hazardous Materials* 14086-94.
9. Hall P.J.; Heslop M.J; Baraka A.(2006). Selective adsorption of Cu(II) from synthetic wastewater using melamine-formaldehyde NTA Resins. *Water Pollution VII; Modelling, Monitoring and management Department of Chemical and Process Engineering, University of Strathclyde, Glasgow, UK.* . 519 Vol 95.
10. Caihua N.; Changhai Y.; Zhiyun F.(2001). Studies of Syntheses and Adsorption Properties of Chelating Resin from Thiourea and Formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 3127–3132
11. Baraka A.; Hall P.J; Helslop M.J.(2007) Preparation and characterization of melamine-Formaldehyde-DPTA chelating resins and its use as an adsorbent for heavy metals removal from wastewater.. *Reactive & functional polymers* 67 585-600
12. El-Nahas H.H.; Aal S.E.; Thaer N.H.; Gad Y.H.; Dessouki A.M.(2006). The use of Gamma Irradiation to Prepare urea formaldehyde / acrylic acid copolymer Gypsum Composites for Use in Construction Applications. *Journal of applied Polymer Science*, Vol 100, 4491-4498
13. Hovakeemian G.; Absi-Halabi M.; M.Lahallih S. (1989), Water-Soluble Sulfonated Amino-Formaldehyde Resins. IV. Melamine-Urea Resins:

Synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 38, 727-739.

14. Abdullah Z. A.; Park B. (2010). Influence of Acrylamide Copolymerization of Urea-Formaldehyde resins Adhesives to their chemical structure and performance. *Journal of applied Polymer Science*, Vol 117, 3181-3186
15. Abdullah Z. A.; Park B. (2009). Hydrolytic Stability of Cured Urea-Formaldehyde Resins Modified by Additives., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, 1011–1017
16. Ozdemir F. A.; Demirata B.; Apak R. (2009). Adsorptive Removal of Methylene Blue from Simulated Dyeing Wastewater with Melamine-Formaldehyde-Urea Resin., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 3442–3448.
17. Dobias B.; Michaud H.; Seeholzer J. (1991) Process for the separation of minerals by flotation. US 5,047,144, Sep. 10
18. El-Ghaffar M.A.bd; Abdel-Wahab Z.H.; Elwakeel K.Z (2009). Extration and separation studies of silver(I) and Copper(II) from their aqueous solution using chemical modified melamine resins.. *Hydrometallurgy* 96 27-34.
19. Rivas B.L. ; Martinez E. (2020). Amino-formaldehyde resins. properties and application to remove contaminant metal ions. an overview. *J.Chil. Chem. Soc.*, 65, n°4.
20. Ullmann's (2012). Amino Resins, Encyclopedia of Industrial Chemistry. 79, vol 3.

21. Ullmann's (2006). Melamine and Guanamines, Encyclopedia of Industrial Chemistry. 658, vol 37.
22. Kumlin K.; Simonson R. (1978) Urea-formaldehyde resins. *Die Angewante Makromolekulare Chemie* 72(67-74 (Nr 1084).
23. Li, Jiankun T. ; Ming Cao L.; Guo X., Xie X., Du G. (2016). Re-elucidation of acid-catalyzed urea-formaldehyde reactions a theoretical and  $^{13}\text{C}$ -NMR study. *Journal of applied Polymer Science*. 133, 44339,
24. Steinhof M.O.; Kibrik E.J., Scherr G.; Hasse H. (2014). Quantitative and qualitative  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopic investigation of the urea-formaldehyde resins synthesis, *Mag. Reason.Chem.* 52,138-162,
25. Jones J. M.; Rollinson A.N. (2013). Thermogravimetric evolved gas analysis of urea and urea solutions with nickel alumina catalyst., *Thermochimica Acta* 565, 39-53
26. Kalra S.; Singh G.P. (2021). Preparation and Characterization of Clay/urea Formaldehyde Resin Composite. *Applied Ecology Environmental Sciences*, vol 9, N°3, 356-367
27. Wang D.; Zhang X.; Luo S., Li S.; (2012). Preparation and Property Analysis of melamine formaldehyde Foam, *Advances in Materials Physics and chemistry*.2,63-67.
28. Tomita B.; Ono H. (1979). Melamine-Formaldehyde Resins: Constitutional Characterization By Fourier Transform  $^{13}\text{C}$ -RMN Spectroscopy, *Journal of Polymer Science*, Vol 17, 3205-3215.

29. R. Silverstein. Spectrometric identification of organic compounds, Fifth edition, R.M
30. Edbon J.R., Hunt B.J; W.T.S, (1988). Characterisation of some Melamine-Formaldehyde Condensates and some Cured Resins by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  n.m.r. Spectroscopy.. *British Polymer Journal* 20, 327-334
31. Merline D.J; Vukusic S.; Abdala A.A. (2013). Melamine Formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, 45, 413-419.
32. Walker J. F.; (1964). Formaldehyde, Third Edition,
33. Ullmann's (2012) Urea, Encyclopedia of Industrial Chemistry. 658, vol 37.



## 10. Anexo

### 10.1. Caracterización de reactivos.

Los principales reactivos utilizados como base son urea, melamina, ácido etilendiaminotetracético, formalina industrial (48%, 0.2% MeOH). Las resinas comerciales en estado líquido o pre-polímero son 2, urea formaldehído y melamina-formaldehído. En la tabla 10.1 se resumen las propiedades de estas. Se realizó la caracterización espectroscópica y térmica.

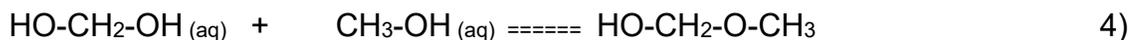
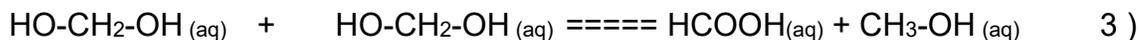
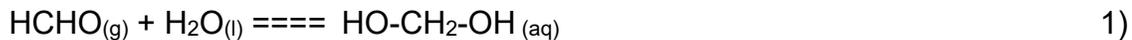
Nombre	UREA	MELAMINA	EDTA	Formaldehído
Nombre IUPAC	Carbonildiamida	2,4,6-triamino-1,3,5-triazina	ácido etilendiamino tetracético	Metanal
Fórmula	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NH}_2)_3$	$[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_2$	HCHO
Formula molecular	$\text{CON}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	$\text{COH}_2$
Apariencia	Blanco	Blanco	blanco	gas
Masa Molar	60,024 g/mol	126,12 g/mol	292,244 g/mol	30,03 g/mol
Punto de fusión	133°C	350 °C	250°C	-92°C
Acidez(pKa)	0,18	5,0	2,0;2,7;6,16; 10,26	
Solubilidad en agua(20°C)	108 g/100 ml	3,1	100 mg/ml (3M NaOH)	40 %v/v

**Tabla 10.1.** Principales propiedades de los componentes utilizados de las resinas.

### 10.2. Formaldehído.

El formaldehído [32] fue descrito por primera vez en 1859 por el químico ruso Aleksander Butlerov, el formaldehído es un gas a temperatura ambiente y en solución acuosa es conocido como con el nombre de formalina, la cual contiene el formaldehído absorbido en agua. En la producción industrial se realiza

oxidando catalíticamente el metanol a formaldehído produciendo en fase acuosa formalina al 53% con un 0,2 de metanol residual, el formaldehído reacciona con el agua estando en equilibrio con metilenglicol (figura 4.1) reacción 1).



**Figura 10.1.** Reacciones del formaldehído.

Sin embargo, a dicha concentración es estable a temperaturas de 60°C, en caso de bajar la temperatura el formaldehído polimeriza convirtiéndose en un polímero llamado para formaldehído, (figura 10.1 reacción 2), un sólido de color blanco. El carácter ácido de la formalina se debe a la reacción de Cannizzaro (figura 10.1 reacción 3) en el cual se forma ácido fórmico.

El formaldehído comercial para evitar su polimerización se diluye al 37% y se agrega un exceso de metanol (10%), el cual según la figura 10.1, reacción 4), es estabilizado. Comúnmente se comercializa al 37% con 10% de metanol y es fabricado en Chile.

### 10.3 Urea

La urea es secretada en la orina por organismos vivos y fue descubierta en ella en 1727 por Hilaire Rouelle y Herman Boerhaave[33]. La urea fue el primer compuesto orgánico sintetizado artificialmente en 1828 por Friedrich Wöhler desde compuestos inorgánicos. Actualmente, se produce desde amoníaco sintético y dióxido de carbono por el proceso Bosch-Messier. Mayoritariamente (90%) usado como fertilizante, no se fabrica en Chile y es importado, el otro 10 % se distribuye en varios usos y uno de ellos en el de producción de resinas urea formaldehído. En la Figura 10.2 se muestra el espectro FT-IR de la urea.

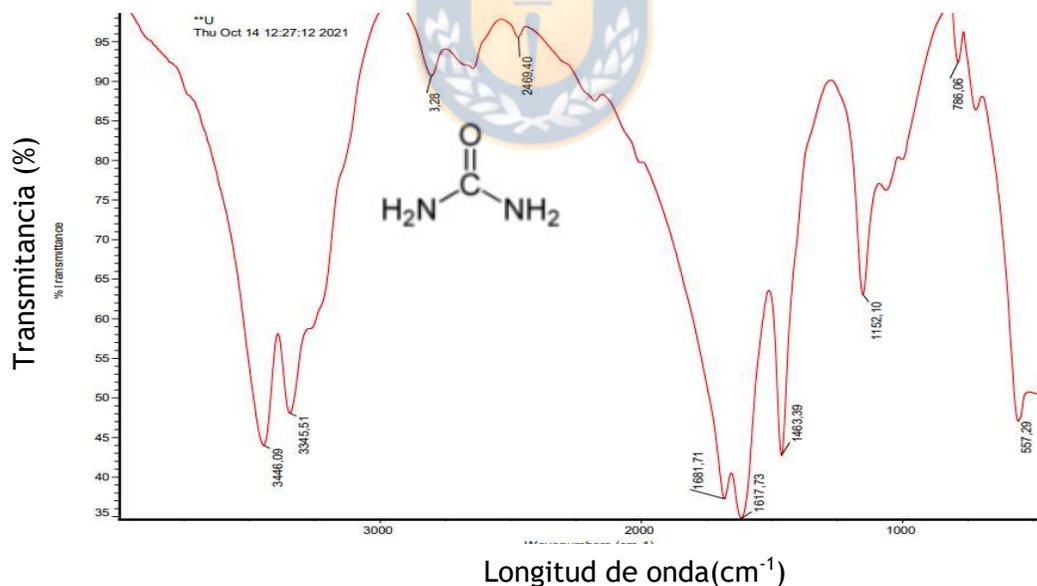
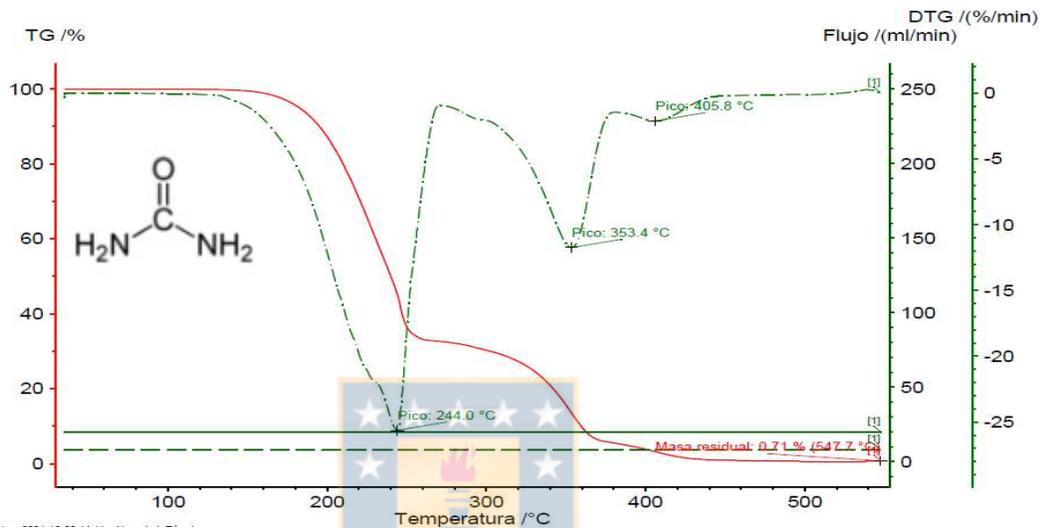


Figura 10.2. Espectro FT-IR Urea pura.

El espectro de la figura 10.2 presenta las señales características de la urea,  $3446\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  (N-H)  $3345$ ,  $\nu$ (C=O)  $1681\text{ cm}^{-1}$  y  $1617\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$ (C-N),  $1463\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho$ (NH<sub>2</sub>)  $1154\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 10.3.** Análisis termogravimétrico de la Urea.

En la figura 10.3 se muestra el termograma de la melamina. No fue posible realizar calorimetría diferencial de barrido (DSC) ya que el instrumento se encontraba fuera de servicio, por lo que solo se realizó TGA. Según bibliografía [25], la urea tiene un punto de fusión de  $133^{\circ}\text{C}$ , para luego comenzar a descomponerse sobre  $213^{\circ}\text{C}$  según la reacción.  $-(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNCO}(\text{g})$

#### 10.4. Melamina.

La melamina fue sintetizada por primera vez por el químico alemán Justus von Liebig en 1834 e introducida industrialmente por Henkel en 1935, se fabrica principalmente a partir de urea por BASF y OCI.[21] Las diferentes formas de fabricarlas conllevan a melaminas de diferentes calidades, es un producto más consistente que la urea, además no posee un enlace con el grupo amina, que se hidroliza en medio acuoso produciendo con formaldehído resinas que son resistentes a la humedad. El espectro se muestra en la figura 10.4

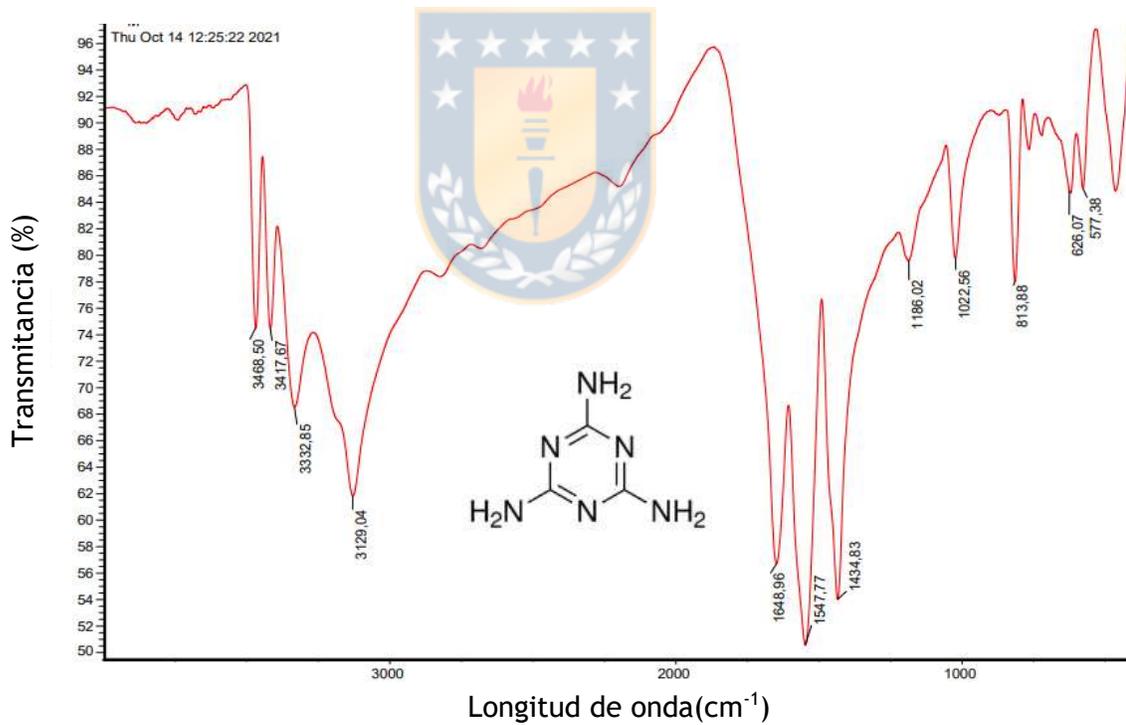
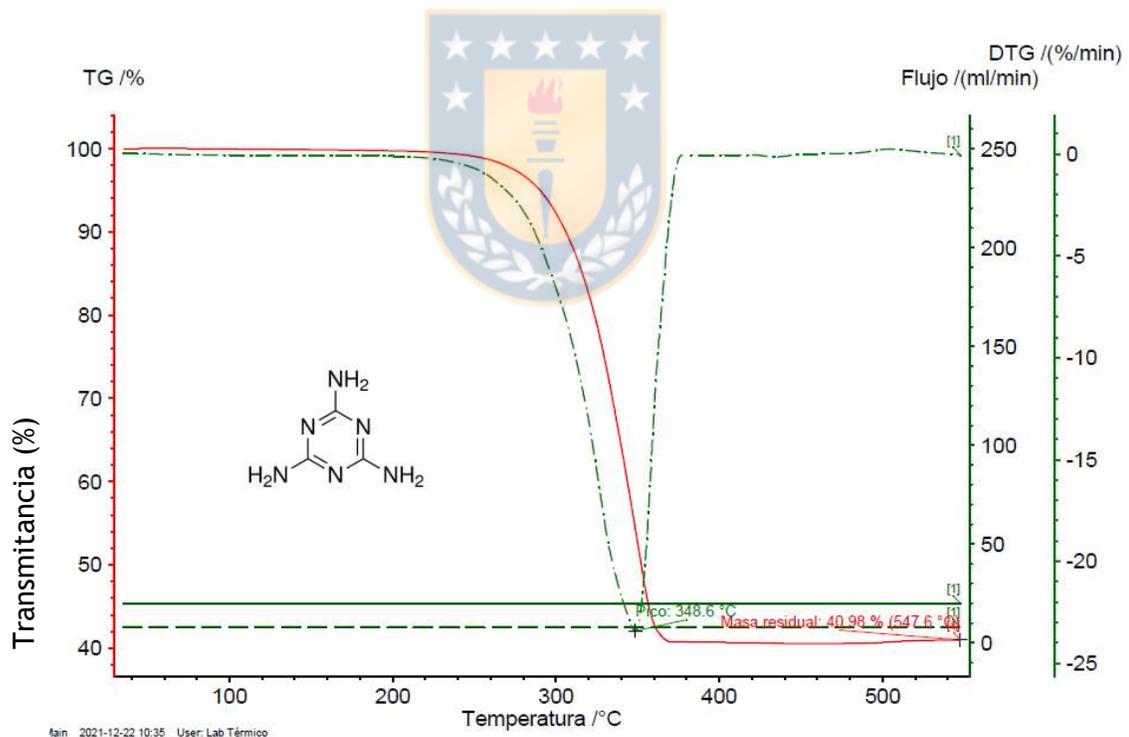


Figura. 10.4. Espectro FT-IR de melamina.

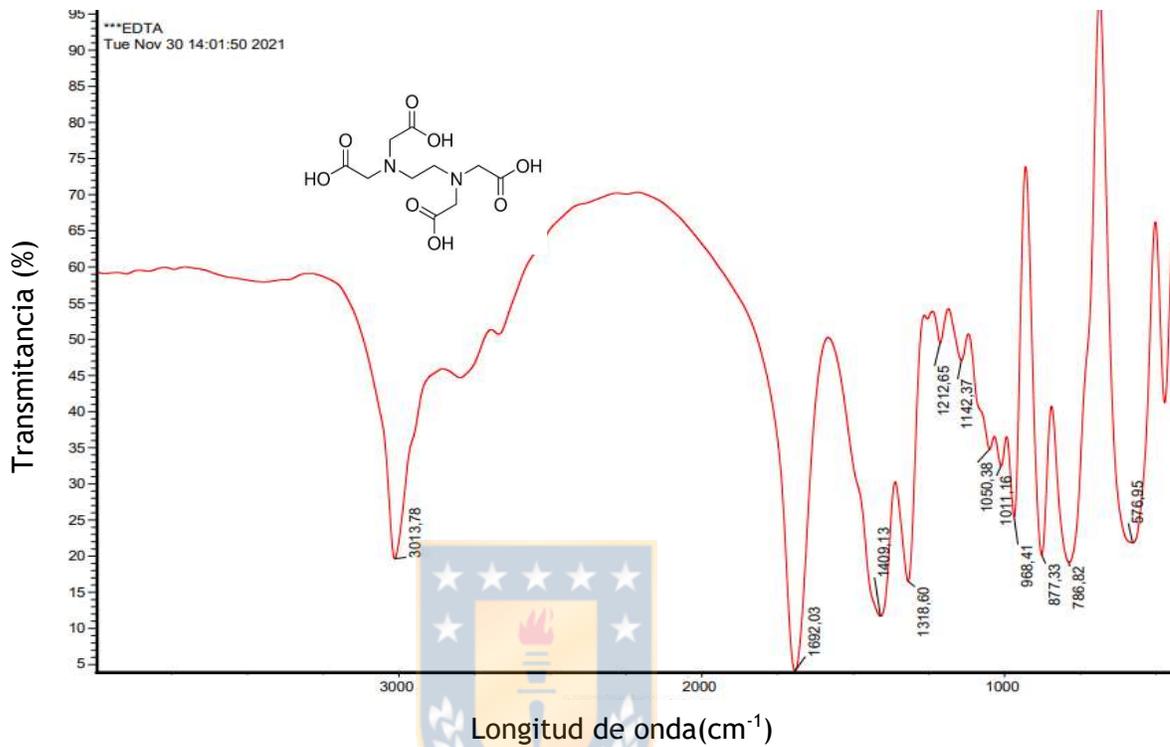
El espectro de la figura 10.4, correspondiente a la melamina presenta las señales características:  $3468\text{ cm}^{-1}$  v (N-H) 3417, 3332 y  $3129\text{ cm}^{-1}$  de la amina primaria,  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1648\text{ cm}^{-1}$  y  $1547\text{ cm}^{-1}$ ,  $813\text{ cm}^{-1}$  característicos de las triazina.

En la figura 10.5 se muestra el termograma de la melamina un peak de pérdida de masa cercano a los  $349^\circ\text{C}$  debido al punto de fusión y descomposición. Se muestra una mayor resistencia térmica que la urea.



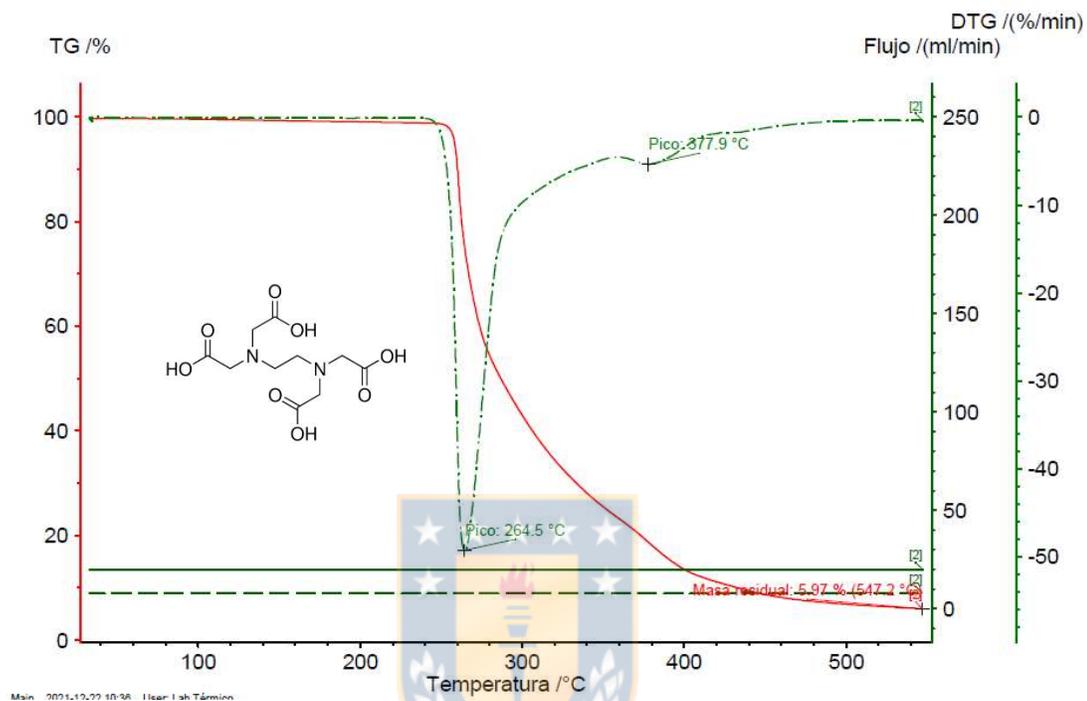
**Figura. 10.5.** Termograma de Melamina.

## 10.5. H<sub>4</sub>EDTA



**Figura.10.6.** Espectro FT-IR de H<sub>4</sub>EDTA.

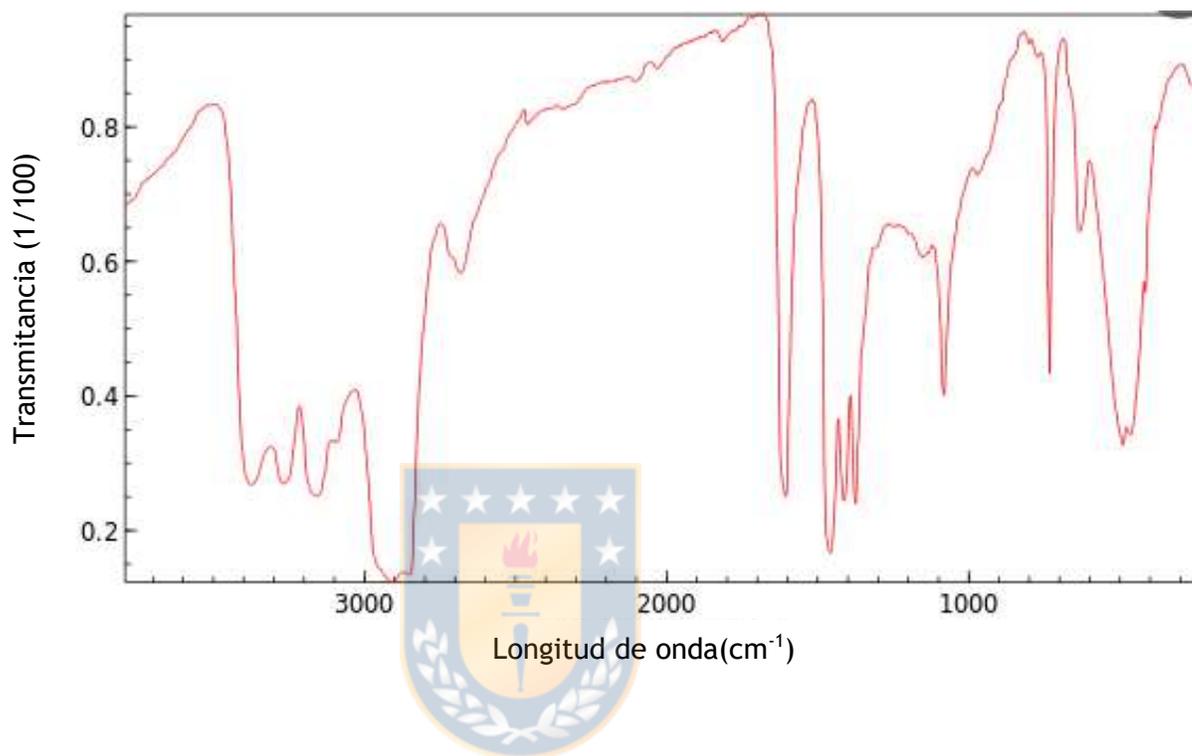
El espectro de la figura 10.6, correspondiente a la H<sub>4</sub>EDTA presenta las señales características, 3013 cm<sup>-1</sup> v (C-H), v(C=O) 1692 cm<sup>-1</sup> y 1409 cm<sup>-1</sup>, 1318 cm<sup>-1</sup>



**Figura. 10.7.** Análisis termogravimétrico de H<sub>4</sub>EDTA.

En la figura 10.7 se muestra el termograma de H<sub>4</sub>EDTA un peak de pérdida de masa cercano a 254°C debido al punto de fusión y evaporación. Estas interpretaciones se obtienen de bibliografía dado que no se contaba con DSC y MS para ver si había descomposición o evaporación.

### 10.8 Tiourea.



**Figura 10.8.** Espectro FT-IR de la tiourea.

El espectro de la figura 10.9, correspondiente a la tiourea presenta las señales características, 2900 cm<sup>-1</sup>  $\nu$  (N-H),  $\nu$ (C=S) 1600 cm<sup>-1</sup> y 1450 cm<sup>-1</sup>, 1318 cm<sup>-1</sup>