



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
SIP 20110791

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA
p-TOLUENSULFONAMIDA FORMALDEHÍDO PARA SU
APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA COSMÉTOLÓGICA”

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

JOSEOZIEL LLAGUNO GUILBERTO

Director del proyecto: M. en C. HELIODORO HERNÁNDEZ LUNA



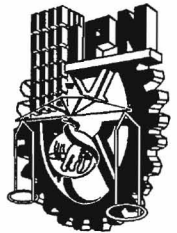
MÉXICO D.F.

SEPTIEMBRE 2012



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-036-12

México, D. F., 05 de Marzo del 2012.

Al C. Pasante:
JOSEZIEL LLAGUNO GUILBERTO
San Juan de Puerto Rico No. 1131
Residencial Zacatenco
Gustavo A. Madero
México, D.F.
C.P. 07369


Boleta: Carrera: Generación:
2008321203 IQI 2007-2011


Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. **M. en C. Heliodoro Hernández Luna** sea orientador en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Proyecto de Investigación SIP 20110791**, con el título y contenido siguiente:


"Síntesis y caracterización de la p-toluensulfonamida formaldehído para su aplicación en la industria cosmetológica".

- Resumen.
- Introducción.
- I.- Antecedentes.
- II.- Análisis teórico de la síntesis.
- III.- Materiales y métodos.
- IV.- Discusión de resultados.
- Conclusiones y recomendaciones.
- Referencias.
- Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. Trinidad Ávila Salazar
Presidente de la Academia de Química
Orgánica y Polímeros


M. en C. Heliodoro Hernández Luna
Profesor Asesor o Director
Ced. Prof. 184714


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dra. Guadalupe Silva Oliver
Subdirectora Académica



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-036-12

México, D. F., 12 de septiembre del 2012.

Al C. Pasante:
JOSEZIEL LLAGUNO GUILBERTO
PRESENTE

Boleta:
2008321203

Carrera:
IQI

Generación:
2007-2011

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

“Síntesis y caracterización de la p-toluensulfonamida formaldehído para su aplicación en la industria cosmetológica”.

encontramos que el citado Trabajo de **Proyecto de Investigación SIP 20110791**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

M. en C. Heliódon Hernández Luna
Presidente

M. en C. Sergio Hernández Garrido
Vocal

Q.F.B. Flor del Monte Arzola Domínguez
Secretario

RECONOCIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional, prestigiosa casa rectora de educación pública superior, fuente de ideología, conocimiento científico y tecnológico al servicio de la nación, que abanderan mi formación profesional.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas que siempre sostiene una enseñanza integral con alto compromiso social, para ser el Ingeniero que afronte los desafíos del México actual.

Al Laboratorio de Química Orgánica, Polímeros y Catálisis, instalaciones donde se ponen en práctica los conocimientos adquiridos, vínculo de proyectos de investigación a la vanguardia y acercamiento fehaciente con la industria.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia que siempre ha estado en todo el transcurso de este sueño.

A ti madre por ser la compañía y guía en la vida, fuente de motivación y sabiduría... a ti mi cariño y admiración.

A mis hermanos Nella y Chucho que juntos vamos en la vida... tres tesis, tres caminos :D.

Al Mtro. Heliodoro por otorgarme la oportunidad de participar en este proyecto, compartiéndome su sabiduría, experiencia y consejos.

Al Mtro. Sergio por el acompañamiento y motivación incondicional durante y después del desarrollo de este proyecto de investigación.

A la Profra. Flor del Monte por inculcarme el gusto hacia la química orgánica y brindarme todas sus orientaciones, siempre consejera.

A todos los maestros que forman parte del laboratorio de investigación, por sus orientaciones y recomendaciones durante la investigación.

A mis amigos y amigas que me acompañaron a lo largo de todos estos años. Vero, Wera, Imelda, Rocío...

A Elizabeth, por su valioso apoyo.

A Brayan y Delfino por la ayuda en el laboratorio así como a Néstor por el apoyo técnico y suministro de reactivos.

Y Llagunos, todavía estas a tiempo...

Joseoziel Llaguno Guilberto

ÍNDICE

RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	ii
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	1
I.1. Cosméticos y cosmetología.....	1
I.2. Esmalte de uñas.....	3
I.3. p-Toluensulfonamida formaldehído	7
I.4. Panorama comercial de la resina p-toluensulfonamida formaldehído en México	9
CAPÍTULO II. ANÁLISIS TEÓRICO DE LA SÍNTESIS	13
II.1 Reactivos.....	13
II.2 Formación	16
II.3 Influencia del pH.....	23
II.4 Parámetros cinéticos de la reacción.....	25
CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
III.1 Desarrollo experimental.....	28
III.2 Procedimiento experimental	31
III.3 Identificación del producto	41
III.4 Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción.....	46
III.5 Formulación de un esmalte de uñas “típico”	51
CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	55
IV.1 Identificación del producto.....	55
IV.2 Evaluación de los resultados.....	67
IV.3 Parámetros cinéticos de la reacción.....	69
IV.4 Formulación.....	75
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	80
REFERENCIAS	83
ANEXO.....	86

RESUMEN

El proyecto de investigación se realizó en el laboratorio de investigación de Química Orgánica, Polímeros y Catálisis, de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas a partir de febrero del 2011 hasta marzo del 2012. En un inicio, presenta la formación de la resina estudiada, propiedades, usos, comportamiento químico y físico, importancia en la formulación de esmaltes de uñas, además de un panorama de su comercialización en México.

La resina p-toluensulfonamida formaldehído juega un papel importante en la formulación de los esmaltes de uñas, considerada como el mejor agente modificador para películas de nitrocelulosa. Actualmente en el mercado mexicano existe una producción muy baja de resinas sintéticas y a la par un alto consumo de cosméticos, ocasionando una gran demanda de la p-toluensulfonamida formaldehído en la industria, lo que deja ver una necesidad imperante de producción nacional.

En el campo de la investigación no han existido trabajos similares en los últimos años, la mayoría de éstos fueron realizados a mediados del siglo pasado, acorde con el auge de introducción que tuvieron los cosméticos en esa época. Se consideraron algunos de estos trabajos para ser analizados en la experimentación.

El proyecto “Síntesis y caracterización de la p-toluensulfonamida formaldehído para su aplicación en la industria cosmetológica” tiene varios apartados experimentales: el primero consiste en comparar las formas de obtención teóricas del polímero, seguido de la identificación del producto con comparaciones específicas, tanto del ámbito físico como estructural y un estudio de la cinética de la reacción. Por último el producto final fue puesto a prueba en una formulación de un esmalte de uñas comercial.

Se obtuvo el polímero en dos diferentes medios de reacción: ácido y básico, el primero fue descartado al arrojar resultados distantes de lo esperado, en el segundo caso el producto obtenido con catalizador hidróxido de sodio, tiene las siguientes características: sólido transparente, con un punto de fusión de 56 °C, soluble en tolueno y acetato de n-butilo, el espectrograma IR arroja la presencia de enlaces C-N, C-C y S=O, estas características coinciden con los datos técnicos del producto comercial, que se utiliza en la formulación de esmaltes de uñas. Corroborando el buen resultado en la formulación de un esmalte de uñas comercial.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día los cosméticos tienen un gran posicionamiento en el mercado global. Exaltar la belleza, corregir imperfecciones, resaltar rasgos naturales etc., son algunas de las razones para que muchas personas de todas las edades hagan uso de los cosméticos. Qué decir de los esmaltes de uñas, no pueden faltar en la vida cotidiana de un sin número de personas, con una amplia variedad manteniéndose en el gusto de los consumidores.

Estos esmaltes de uñas están constituidos por diversos componentes donde cada uno realiza una función específica, de tal forma que al conjuntarse se tiene un producto final con las propiedades requeridas, uno de los principales componentes, es la laca, una capa que se endurece y se seca debido a la evaporación del solvente o mediante una polimerización, imparte las propiedades del producto final.

La mayoría de las lacas son constituidas a base de nitrocelulosa, la resina modificadora se añade para brindarle propiedades a la laca como: incrementar la resistencia y el brillo. La resina de p-toluensulfonamida formaldehído ha sido aceptada como el mejor agente modificador para utilizarse en las películas de nitrocelulosa y se utiliza desde los años de 1930.

La importancia del estudio de la síntesis de la p-toluensulfonamida formaldehido, recae en el papel fundamental que juega en la formulación de esmaltes de uñas, la necesidad de producción de esta resina en el país y que en los últimos años no existen trabajos similares, en donde se busca una proyección futura que abra nuevas puertas en el campo de la investigación de los cosméticos.

Se procedió a realizar el desarrollo experimental, se obtuvo el polímero, producto que se identificó y aplicó en la formulación de un esmalte para uñas.

El estudio de los parámetros cinéticos tales como: grado de polimerización, avance de reacción, peso molecular promedio en número, así como la ecuación cinética de la reacción, permitió conocer el comportamiento a detalle de la reacción de polimerización y de esta forma determinar las características idóneas en la síntesis del producto.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

I.1 Cosméticos y cosmetología

La palabra cosmético viene del griego *Kosm-tikos* que significa tener el poder de arreglar, por otra parte la cosmetología es el área de la ciencia farmacéutica que descubre, desarrolla, produce, fabrica, comercializa y aplica los cosméticos. A lo largo del tiempo se han ido desarrollando a la par, debido a los avances tecnológicos y a la necesidad creciente en las sociedades modernas.

En Estados Unidos la definición oficial de cosmético promulgada en la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos de 1938 (por sus siglas en inglés *FD&C*) en la sección 201 (i) es la siguiente ^[1]:

“Artículos destinados a ser frotados, vertidos, rociados, aplicados en aerosol, introducidos o aplicados de cualquier otra manera al cuerpo humano o cualquier parte del mismo para su limpieza, embellecimiento, promover el atractivo, o alterar la apariencia, así como también los componentes de ellos; exceptuando a los jabones”.

Origen

El verdadero comienzo de los cosméticos proviene de una fecha muy antigua ya que las pinturas rupestres de hace 30,000 años muestra el uso de adornos corporales en los rituales de apareamiento y de caza.

Durante los siglos XIV y XV, principalmente por autores franceses hacen un estudio para dar paso a la separación de los tratamientos exclusivamente a base de cosméticos de la práctica médica legítima, hacia 1600 esta separación se da por completo, desde entonces y hasta 1800 el estudio de los cosméticos estuvo a cargo de: alquimistas, barberos, farmacéuticos, etc.

La aparición de la ciencia de la composición de los cosméticos puede situarse hacia el año de 1910, cuando ciertas marcas privadas empezaron a invertir parte de sus ganancias en mejorar sus productos, de tal forma que varias compañías siguieron el ejemplo. La mejor calidad y el aspecto más natural de los productos vencieron todo tipo de prejuicios acrecentando así la aceptación y la demanda, situando a la industria de los cosméticos en vías de alcanzar una posición elevada.^[2]

A finales de la década de 1990 los cosméticos se posicionaron como una categoría de productos de consumo comercializado mundialmente. En 1998 el mercado de cosméticos y artículos de higiene personal fue valorado en 125.7 mil millones de dólares incluyendo productos para la piel, para el cabello, perfumería, higiene personal y maquillaje.^[3]

A través de la historia los cosméticos han sido utilizados básicamente para cumplir los mismos objetivos^[1]:

- ⇒ Mejorar el atractivo personal mediante la decoración del cuerpo
- ⇒ Camuflar defectos de la piel
- ⇒ Alterar o mejorar su naturaleza

Clasificación

Existen trece categorías de productos cosméticos reconocidas por la Agencia de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés). En la tabla 1 se mencionan las categorías que se encuentran en el Título 21 del Código Federal de Regulaciones (c.f., 21 CFR 720.4).

Tabla 1 Categorías de los productos cosméticos.^[1]

Productos para bebé	Productos de maquillaje (no para los ojos)
Productos para el baño	Productos para el <i>manicure</i>
Productos para el maquillaje de los ojos	Productos para la higiene bucal
Fragancias	Aseo personal

Cont...Tabla 1 Categorías de los productos cosméticos. ^[1]

Productos para el cabello (no colorante)	Productos para afeitar
Productos para teñir el cabello	Productos para el bronceado
Productos para la piel (cremas, lociones, polvos y aerosoles)	

Dentro de la categoría de productos para el *manicure*, se encuentra una subdivisión destinada a los esmaltes de uñas como se muestra en la tabla 2:

Tabla 2 Productos para el *manicure* ^[1]

Endurecedor de uñas	Uñas postizas
Ablandadores de cutícula	Esmalte de uñas
Cremas y lociones para uñas	Removedores de esmalte de uñas

I.2 Esmalte de uñas

Cosmético que tiene como objetivo recubrir las uñas, en general son compuestos orgánicos con contenido de nitrocelulosa, tolueno, formaldehído entre otros.

Existen dos tipos de recubrimientos para la uña: ^[1]

⇒ Recubrimientos que se endurecen al evaporarse: estos productos incluyen esmaltes, endurecedores y base para uñas.

⇒ Recubrimientos que polimerizan: utilizados para crear uñas postizas.

Origen

Los primeros esmaltes de uñas fueron lacas transparentes, preparadas con resinas naturales. Las resinas de nitrocelulosa llegaron a partir de los años de 1920, los productos con color aparecieron poco tiempo después teniendo una viscosidad más alta y el uso de pigmentos opacos, sucesivamente los materiales nacarados potenciaron el cambio en las formulaciones. A principios de 1990, con la aparición de las leyes ambientales y el movimiento de la química verde generado en Europa, crean las nuevas directrices en la composición de los esmaltes de uñas. ^[4]

Componentes

Los esmaltes de uñas están constituidos por diversos ingredientes, donde cada uno realiza una función específica, de tal forma que al conjuntarse se tiene un producto final con las propiedades requeridas. El principal objetivo reológico de la formulación es obtener un sistema tixotrópico, es decir, un sistema en el cual la viscosidad disminuya cuando aumente la velocidad de cizalla.

Los componentes del esmalte son:

Laca	Agentes de suspensión
Colorante	Pigmentos nacarados
Aditivos específicos	

Laca

La laca es una capa que se endurece y se seca debido a la evaporación del solvente o mediante una polimerización. Es uno de los principales componentes de los esmaltes de uñas, debido a que imparte las propiedades finales del producto, como son:

Brillo	Durabilidad
Adhesión	Flexibilidad
Resistencia a la abrasión	Resistencia al agua
Viscosidad	

Las lacas están formadas por:

Formador de película primario	Resinas modificadoras/polímeros
Solventes	Formador de película secundario
Plastificantes	Aditivos funcionales

Formador de película primario

Usualmente son polímeros sintéticos, se necesita que tengan muy poco monómero para evitar la irritación en la piel. La nitrocelulosa es el material más común, seguido de los polímeros acrílicos.

Formador de película secundario

El formador secundario de película o propiamente dicho la resina modificadora, se añade para brindarle propiedades a la laca, por ejemplo: las películas de nitrocelulosa son a prueba de agua, duras, resistentes al impacto y a la abrasión; pero si se formulan sin modificadores se crean películas con poco brillo, con tendencia a encogerse, con poca adherencia y quebradizo.

La adición de resinas con grupos funcionales, incrementan las propiedades de resistencia, los compuestos cíclicos son particularmente buenos para proporcionar un acabado brillante. La resina también incrementa la carga, por lo tanto aumenta el espesor de la película. ^[5]

Solventes

La elección de los solventes, puede afectar el tiempo de secado y las características de flujo de la película, también altera su flexibilidad porque puede evaporarse en más de un día.

Pueden clasificarse de acuerdo a sus velocidades de evaporación, se toma como referencia el sistema de n-butyl acetato el cual tiene asignado la evaporación relativa de 1. Esto representa la cantidad de tiempo requerido, para que el 90% de la muestra se evapore, de tal forma que otros materiales tienen asignados números de evaporación relativos a este solvente, por ejemplo: una velocidad de evaporación de 2, significa que toma la mitad del tiempo en comparación del n-butyl acetato, para que el 90% del material se evapore, ver tabla 3.

Tabla 3 Clasificación de solventes según su velocidad de evaporación^[4]

Tipo	Velocidad de evaporación (n-BuOAc=1)
Rápido	>3.0
Medio	0.8-3.0
Lento	<0.8

Los solventes también determinan la viscosidad de la laca y pueden clasificarse de acuerdo a su parámetro de solubilidad, un buen solvente disuelve grandes cantidades de polímero, mientras mejor se disuelva, la viscosidad será más baja.

Los solventes usados en lacas pueden ser clasificados como activos o co-solventes. Un solvente activo o “true” disuelve el polímero. Los co-solventes no disuelven al polímero por sí mismos, pero si se combinan con un solvente activo, se genera un mejor solvente para el polímero, una solución de baja viscosidad, ver tabla 4.

Tabla 4 Tipos de solvente para sistemas de nitrocelulosa (12% Nitrógeno)^[4]

Tipo	Clase	Ejemplo
Activo	Éster	Etil acetato, Butil acetato, Amil acetato
Diluentes	Aromáticos	Tolueno, Xileno
Acopladores	Alcoholes	Alcohol etílico, Alcohol butílico

Plastificantes

Un esmalte de uñas, específicamente la película, necesita ser dura, flexible, que se adhiera a la uña y que sea resistente. Los plastificantes son agregados para conferir flexibilidad, la mayoría son solventes del polímero, pueden afectar la

velocidad de secado y viscosidad del producto, también estas sustancias generan una buena adhesión, brillo y otras propiedades.

Una propiedad importante de los plastificantes, es la velocidad requerida para obtener la flexibilidad adecuada, varias formulaciones requieren más de un plastificante para obtener las propiedades óptimas, lo común es utilizar tres o un cantidad mayor de plastificantes.

Los más utilizados son dibutilftalato, alcanfor y aceite de castor, existen otros plastificantes para cada esmalte en específico.

Aditivos funcionales

Gran variedad de aditivos son agregados a las lacas, teniendo la precaución para no afectar el sistema.

- ⇒ Protectores UV: Son agregados para disminuir el amarillamiento de la laca. Varios de los protectores UV son sales y afectan las propiedades del polímero, inclusive tienen un alto potencial de reaccionar en el sistema.
- ⇒ Agentes quelantes: Son agregados para prevenir la degradación de la nitrocelulosa causada por metales. Este material se usa en muy bajas cantidades, un 0.005% excedido puede causar un efecto muy severo en la reología del esmalte de uñas, inclusive grandes cambios que podrían ser lamentables.

I. 3 p-Toluensulfonamida formaldehído

Acorde con el auge que tienen los cosméticos en las primeras décadas del siglo XX, aparecen las primeras investigaciones así como patentes acerca de la p-toluensulfonamida formaldehído, para 1934, Mc Master L. ya realizaba análisis acerca de la condensación de varias toluensulfonamidas con trioxano y formaldehído, trabajo efectuado para la compañía Monsanto. Encontrando la formación de varios compuestos producto de las condensaciones donde aparece

el caso de la p-toluensulfonamida con formaldehído, donde describe algunas de las condiciones de su experimentación. [6]

En 1969 aparece Egginton C.D. y Lambie A.J. investigadores americanos que exponen en su trabajo la reacción entre la p-toluensulfonamida y el formaldehído, encontrando una serie de compuestos adicionales a los que menciona Mc Master, ellos retoman el caso de la resina de condensación p-toluensulfonamida formaldehído y adicionan información acerca de su caracterización. [7]

Características físicas

Esta resina es transparente y viscosa, no está clasificada como peligrosa según la normativa europea sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas (CLP por sus siglas en inglés).

Su presentación comercial es de hojuelas de resina, con un olor débil y característico. Su punto de fusión es aproximadamente de 62 °C, su punto de inflamación se encuentra alrededor de los 171 °C, cuenta con una densidad de 1350 Kg/m³ a los 25 °C; soluble en solventes comúnmente utilizados para lacas (acetatos de etilo y butilo, tolueno etc.) y prácticamente insoluble en hidrocarburos alifáticos, aceites vegetales y agua, es una sustancia neutra con una viscosidad de 10 Pa•s a los 100 °C. [8]

Existen algunos casos en los que se ha presentado dermatitis a este compuesto debido a la presencia de una pequeña cantidad 0.1-0.5% de residuos de formaldehído en la resina. El formaldehído que reacciona no provoca estos efectos. [9]

Importancia en el esmalte de uñas

Las propiedades que imparte la resina son fundamentales en el desempeño del esmalte de uñas, ya que influye en varios componentes del sistema como se muestra en la figura I.1.



Figura I.1 Relación entre la resina y el esmalte de uñas

Para las lacas a base de nitrocelulosa, la resina de la p-toluensulfonamida formaldehído ha sido aceptada como el mejor agente modificador y se utiliza desde 1930.^[5]

Una ventaja importante de ésta resina, es la posibilidad de agregar cantidades relativamente grandes, sin incrementar la viscosidad de la mezcla de forma drástica, su mayor inconveniente es que se han presentado casos de alergia en algunos usuarios sensibles al producto.

Si se requiere fabricar un producto hipoalergénico, se debe sustituir este compuesto por alguna resina poliéster o una resina alquidálica libre de aceite, frecuentemente éstas producen películas con menor adherencia que con la resina p-toluensulfonamida formaldehído.

I.4 Panorama comercial de la resina p-toluensulfonamida formaldehído en México

En México hay una producción muy baja de resinas sintéticas, la resina de p-toluensulfonamida formaldehído no se especifica como tal en los datos recabados, pero se incluye en varias categorías que se muestran en la tabla 5 que

considera resinas del tipo paratoluensulfónicas, resorcinólicas, encolantes y heteroplímero maleíco-acrílico-vinílico y naftalínico.

Tabla 5 Capacidad instalada para la producción de resinas sintéticas^[10]

Año	Toneladas
2002	45,082
2003	43,844
2004	61,011
2005	61,011
2006	68,786
2007	68,286

En la tabla 6 se muestra el volumen de producción de resinas del tipo paratoluensulfónicas, resorcinólicas, encolantes y heteroplímero maleíco-acrílico-vinílico y naftalínico.

Tabla 6 Volumen de la producción de resinas sintéticas^[10]

Año	Toneladas
2002	35,136
2003	34,809
2004	53,997
2005	52,479
2006	59,732
2007	40,057

En la tabla 7 se muestra el volumen de producción de resinas del tipo paratoluensulfónicas, resorcinólicas, encolantes y heteroplímero maleíco-acrílico-vinílico y naftalínico.

Tabla 7 Valor de la producción de resinas sintéticas ^[10]

Año	Miles de pesos
2002	409,867
2003	473,824
2004	889,929
2005	882,852
2006	1,322,466
2007	908,823

El volumen de importación de acetales, acetato de celulosa, copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de propileno, ésteres derivados de breá, otras de etileno, otros copolímeros de cloruro de vinilo, otros polímeros a base de estireno, policarbonatos, poliéteres, polietileno lineal de baja densidad, teflón, siliconas y demás resinas, se presentan en la tabla 8

Tabla 8 Volumen de las importaciones de resinas sintéticas ^[10]

Año	Toneladas
2002	421,086
2003	447,297
2004	559,351
2005	565,169
2006	677,813
2007	852,085

El procesamiento de los datos anteriores de volumen de importación y volumen de producción se muestra en la figura I.2:

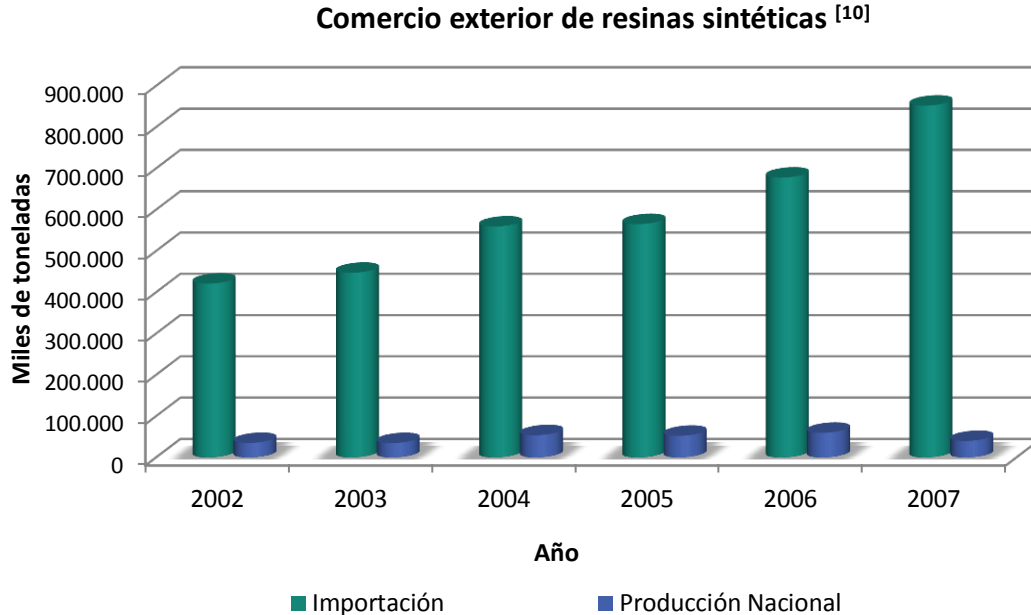


Figura I.2 Grafica comparativa del comercio exterior en materia de resinas sintéticas

Se puede inferir de los datos expuestos, que el volumen de importación de la resina es elevada y presenta una tendencia ascendente con el paso de los años, contrastando la producción en México hasta el año 2006, que representa cerca del 8% del total de las importaciones, además para el año 2007 ésta cae hasta el 5%.

En un período a corto plazo, se espera que la diferencia en el volumen de producción nacional e importaciones incrementen considerablemente, teniendo como consecuencia la necesidad de reactivar la producción de las resinas sintéticas en México. Comenzando con la investigación como base para el desarrollo de nuevos procesos, tecnologías, etc., que implican la puesta en marcha de la producción.

Este proyecto se enfoca en la p-toluensulfonamida formaldehído por su importancia en la industria de los cosméticos, con la intención del desarrollo de investigaciones hasta el crecimiento gradual de esta rama de la industria.

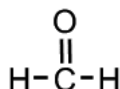
CAPÍTULO II. ANÁLISIS TEÓRICO DE LA SÍNTESIS

II.1 Reactivos

Los aldehídos y cetonas son la clase de compuestos que más se encuentran en estado natural, en la industria química se producen en grandes cantidades para utilizarse como solventes y materias primas para preparar otros compuestos.

Formaldehído

Metanal, nombre asignado por la IUPAC, oxometano o aldehído metílico es como se conoce al formaldehído (CAS: 50-0-00), a continuación se muestra su estructura desarrollada del compuesto.



Con un peso molecular de 30.03 g/gmol, es el primer miembro de la serie de aldehídos alifáticos. Puesto que el formaldehído puro es un gas a las temperaturas ordinarias, se vende principalmente en solución acuosa con una concentración generalmente de 35% en peso, con nombres comerciales como: formalina y formol o como polímero: paraformaldehído (paraformo), el trímero cíclico: trioxano.

El formaldehído a temperatura ambiente es un gas incoloro, posee un olor picante, muy irritante para los ojos, nariz y garganta, a temperaturas considerablemente bajas condensa en un líquido transparente, con un punto de congelación de -118 °C y de ebullición -19.2 °C.

Se sintetiza industrialmente por la oxidación catalítica del metanol. En Estados Unidos se producen anualmente más de 1.9 millones de toneladas de formaldehído. Es un compuesto utilizado frecuentemente en la condensación de las resinas fenólicas, amínicas (incluyendo las del tipo toluensulfónicas) por su abundancia y bajo costo, además de su gran actividad química, se encuentra por encima de los demás aldehídos y cetonas. La ausencia de un sustituyente grande unido al grupo carbonilo frente a dos sustituyentes en una acetona o uno en los demás aldehídos, genera un efecto estérico que favorece el acercamiento de nucleófilos, ver figura II.1. ^[11]

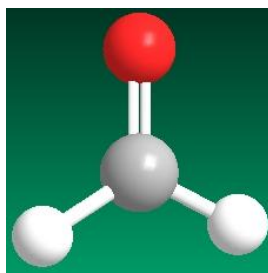


Figura II.1 Arreglo en el espacio del Formaldehído
Se muestra de color rojo oxígeno, gris carbono y blanco hidrógeno.

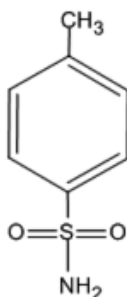
Sulfonamidas aromáticas

El término sulfonamida ha sido utilizado como nombre genérico para designar los derivados de la p-aminobencensulfonamida (sulfanilamida), tienen la fórmula general $RSO_2NR'R''$ donde R es un radical orgánico, R' y R'' son hidrógenos o radicales orgánicos. Son conocidas por los medicamentos llamados "sulfa" que fueron los primeros agentes quimioterapéuticos efectivos, empleados en la prevención y cura de las infecciones bacterianas en los seres humanos.

Las sulfonamidas aromáticas son ordinariamente sólidos cristalinos incoloros, poco solubles en agua. Las sulfonamidas simples monosustituidas son solubles en soluciones acuosas de álcalis. ^[12]

p-Toluensulfonamida

4-metilbencensulfonamida es el nombre asignado por la IUPAC, comúnmente se conoce como p-toluensulfonamida, tosilamida, etc. (CAS:70-55-3). Su estructura se muestra en seguida.



A temperatura ambiente se encuentra como un sólido cristalino color blanco, con un peso molecular de 171.3 g/gmol, presenta un punto de fusión a 137.5 °C, su solubilidad en agua es de 0.2 g/100 mL a 25 °C es altamente soluble en solventes orgánicos como tolueno, acetato de butilo y alcohol. ^[13]

Se encuentra constituida por un núcleo de benceno, unidos a él en posición “para”, un sustituyente metilo y un grupo sulfonamido, ver figura II.2.

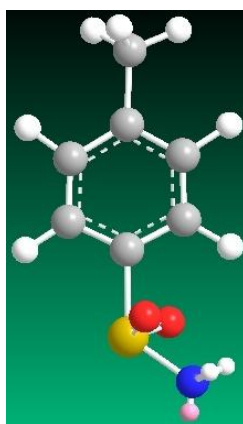
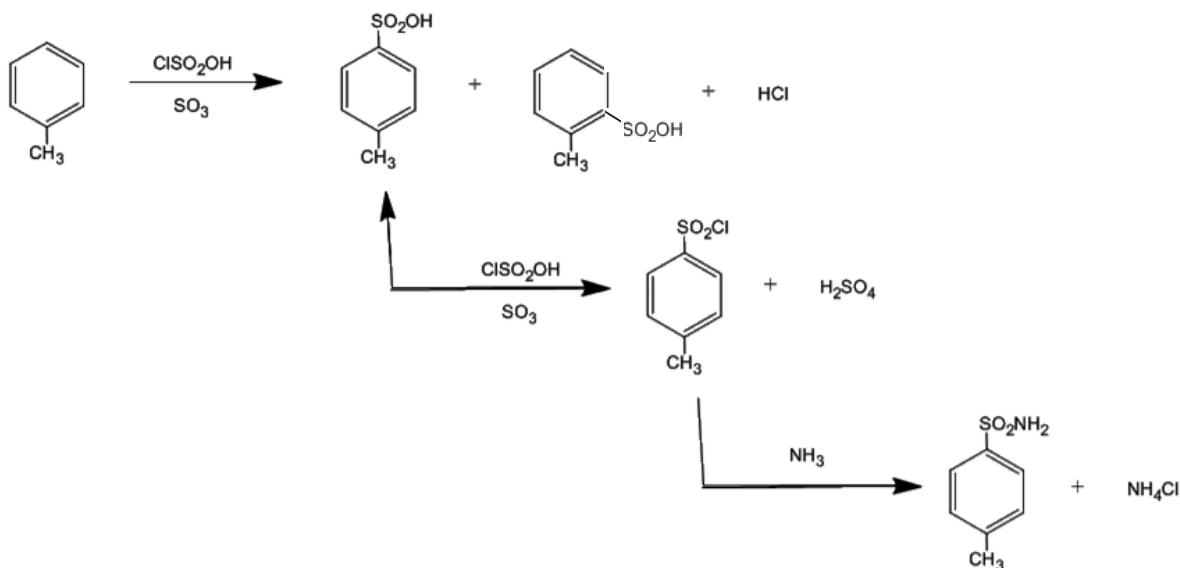


Figura II.2 Arreglo en el espacio de la p-toluensulfonamida

Se muestra de color rojo oxígeno, amarillo azufre, azul nitrógeno, gris carbono, blanco hidrógeno y rosa para el par de electrones libres.

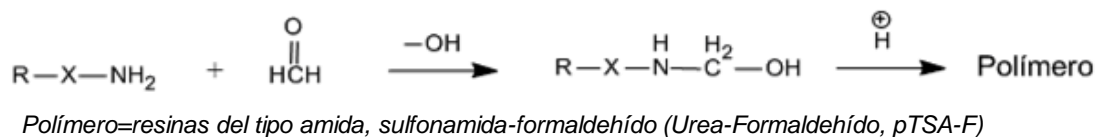
Cuando se sulfona el tolueno con ácido cloro sulfónico se forma una mezcla de cloruros de o-toluensulfonilo y p-toluensulfonilo, el “orto” es utilizado en la

fabricación de sacarina. El segundo se hace reaccionar con amoníaco para obtener así la p-toluensulfonamida. ^[14]



II.2 Formación

La p-toluensulfonamida formaldehído es un polímero de condensación. Las reacciones que la originan se dividen en dos etapas: metilolación y polimerización, ambas adiciones nucleofílicas, ocurren primeramente en el carbonilo y después en el derivado metilol, por acción del grupo amino de la sulfonamida.

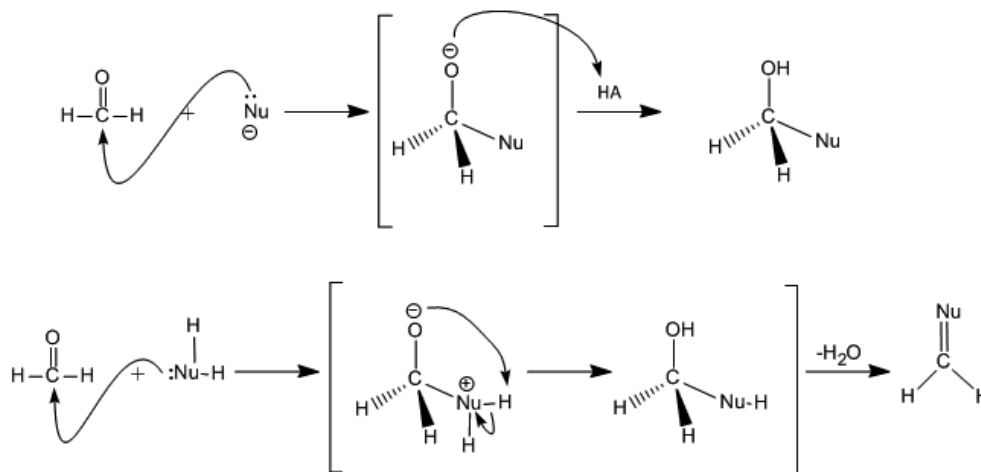


Generalmente para las resinas sintéticas usadas en formulaciones de lacas, promotores adhesivos, etc., se emplea una relación molar en los reactivos, donde exista un exceso de formaldehído, con el fin de tener una mejor conversión en la reacción. Es importante mencionar que en la medida que se aumenta la presencia del formaldehído, se corre el riesgo de un incremento súbito del peso molecular, provocando el fenómeno conocido como gelación del producto.

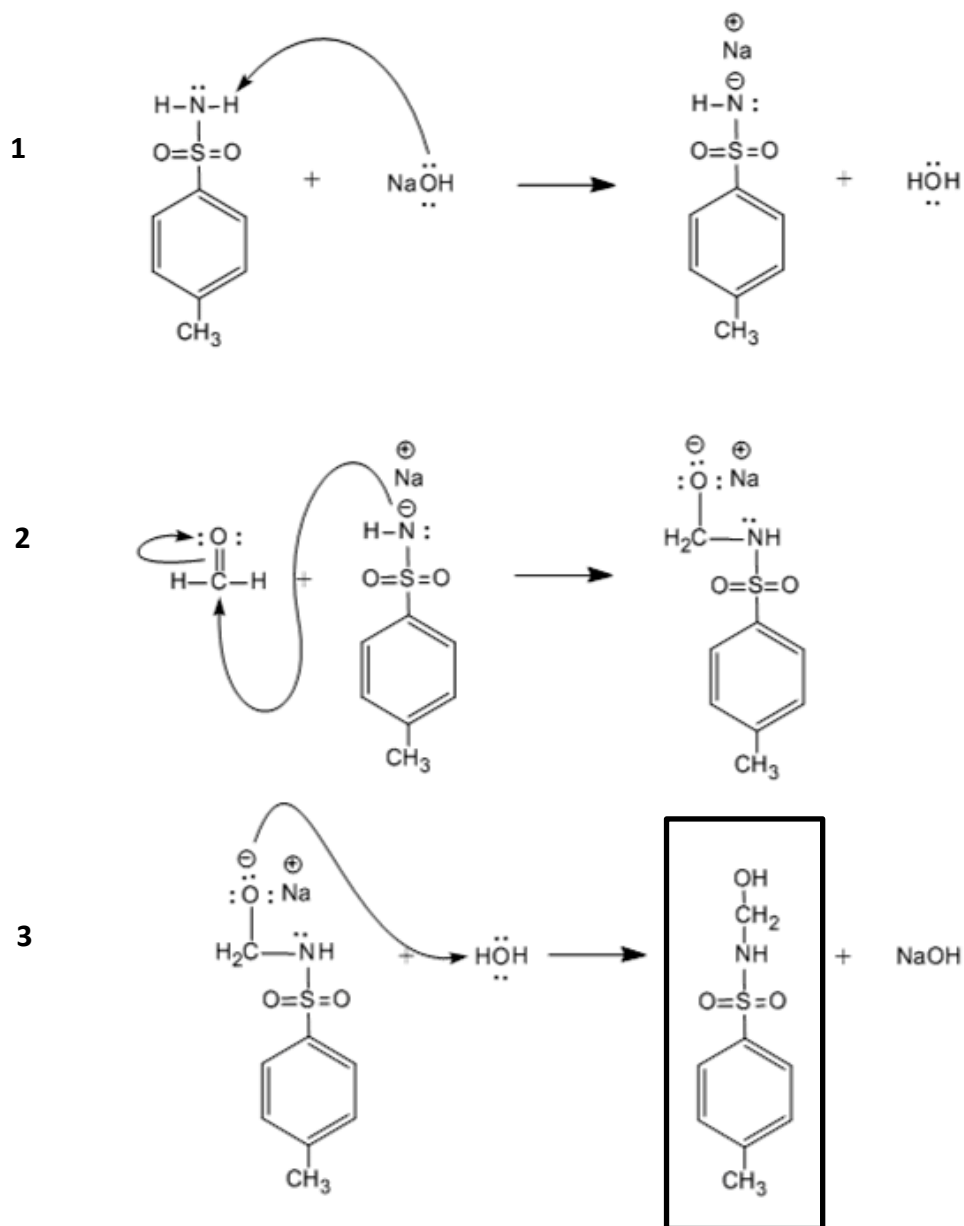
Adición nucleofílica

La alta reactividad que presenta el grupo carbonilo, es debida a la diferencia de electronegatividad entre el átomo de carbono y el átomo de oxígeno. La reacción más común de este grupo funcional es la adición nucleofílica, que consiste en la adición de un nucleófilo y de un protón al doble enlace del carbonilo.

Cuando se trata de aldehídos, el carbono electrofílico del grupo carbonilo, es relativamente libre de impedimento estérico y abierto al ataque de ambos lados del doble enlace. Si un nucleófilo ataca a dicho carbono, los electrones de la doble ligadura se desplazan hacia el oxígeno, generándose un ión alcóxido para posteriormente, protonarse y dar lugar al producto de la adición nucleofílica. Se muestra el mecanismo general de la adición: ^[15]



De igual forma ocurre en la primera etapa llamada metilolación, llevada a cabo cuando entra en contacto una molécula de formaldehído con una de p-toluensulfonamida. Los electrones libres del grupo amino atacan al grupo carbonilo y desplazan a los electrones de la doble ligadura hacia al oxígeno, generándose un ión alcóxido para posteriormente, protonarse y dar lugar al producto de la adición nucleofílica. Este producto en la siguiente etapa formará la cadena principal del polímero, a continuación se muestra el mecanismo de reacción catalizada de forma básica:



La estructura que se genera proveniente del formaldehido recibe el nombre de metilol, porque el carbono que sufre el ataque nucleofílico localizado en el extremo de la molécula, toma la forma de un grupo metileno unido al radical hidroxilo.

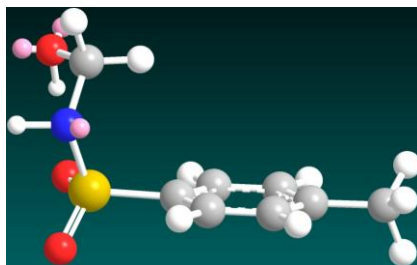
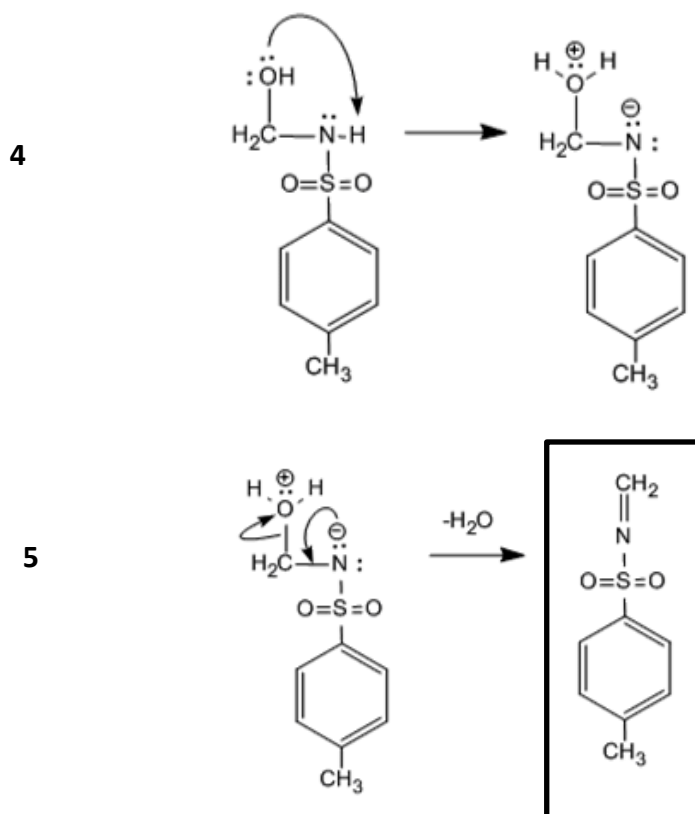


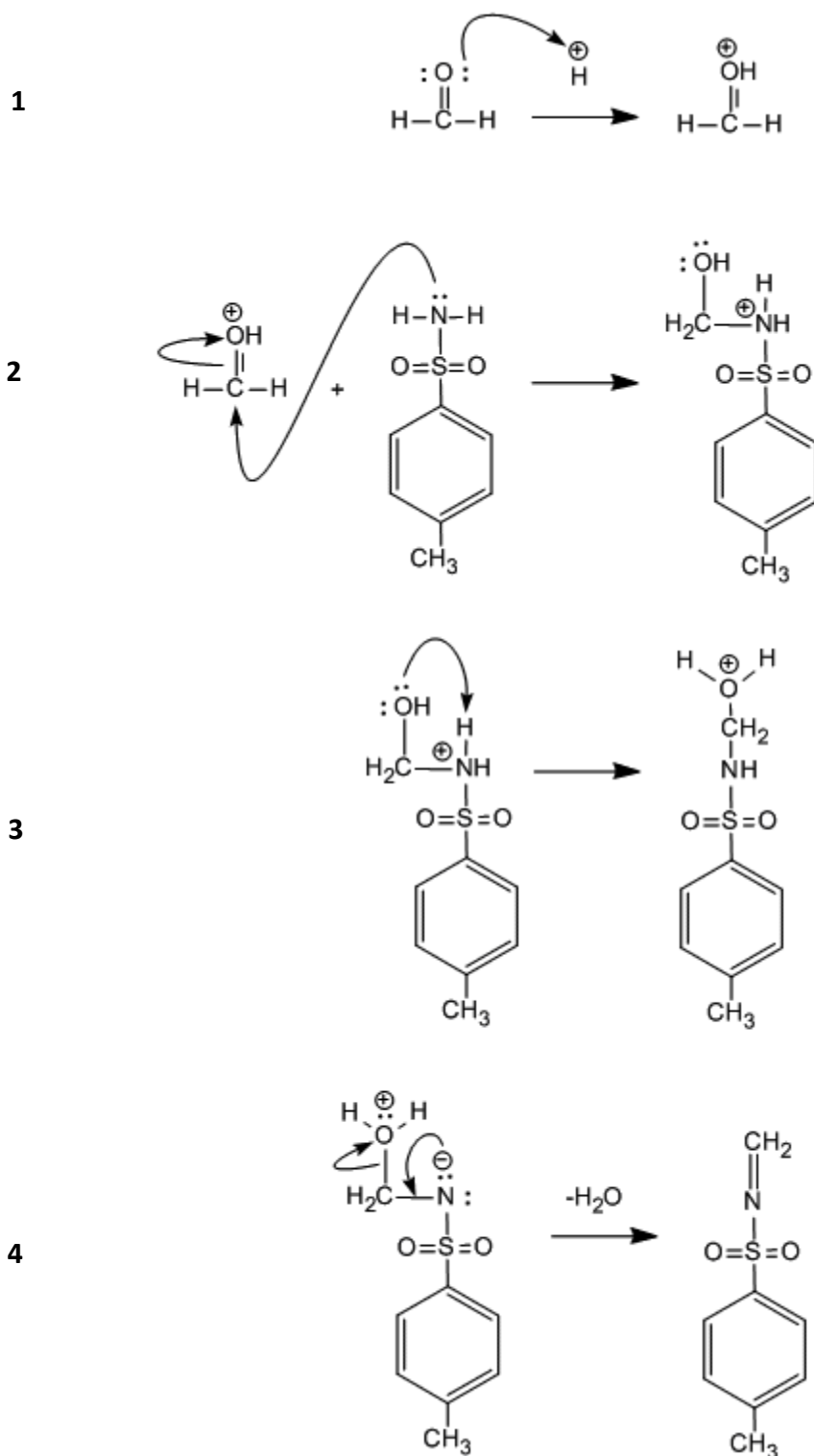
Figura II.3 Estructura del derivado metilol

Se muestra de color rojo oxígeno, amarillo azufre, azul nitrógeno, gris carbono, blanco hidrógeno y rosa para el par de electrones libres.

También existe la posibilidad que se deshidrate el compuesto metilol para dar lugar a la formación de la sulfonimida. ^[16]

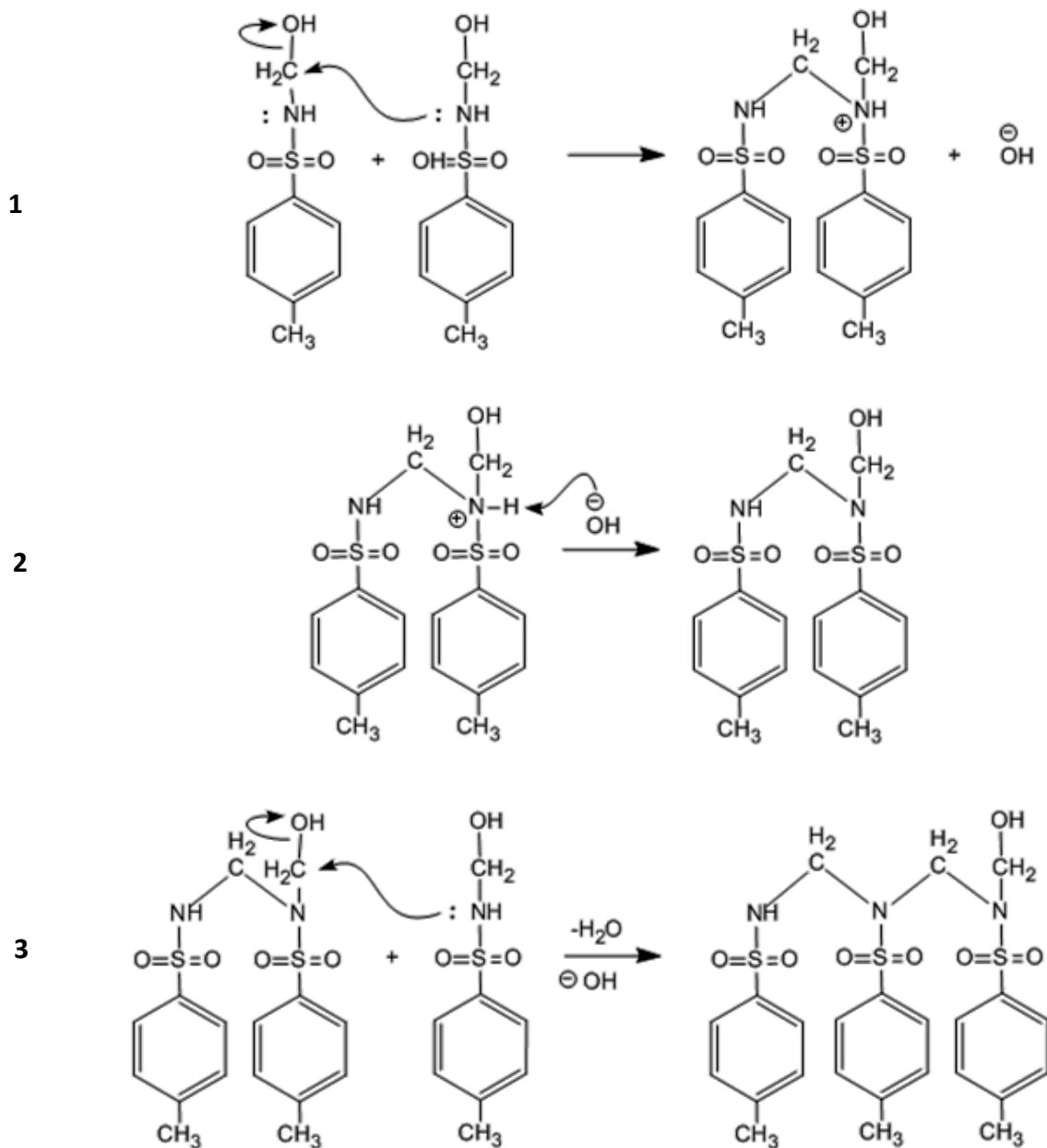


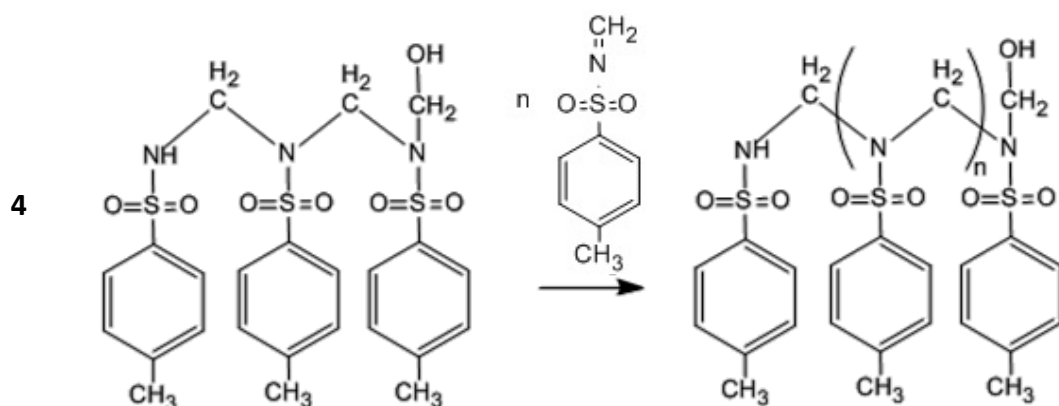
Esta reacción también puede ocurrir en medio ácido teniendo un cambio sustancial de la siguiente forma:



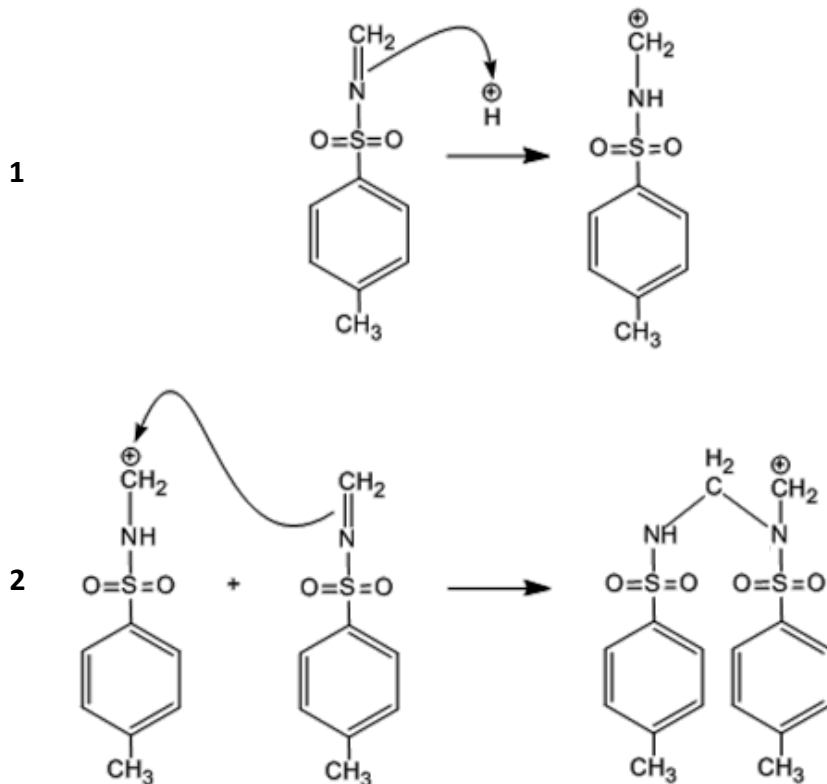
La segunda etapa en la obtención es la polimerización, sucede cuando avanzada la metilolación, las concentraciones de los reactivos disminuyen. Existen dos posibilidades en que ocurra la reacción: la primera y más probable, sucede cuando

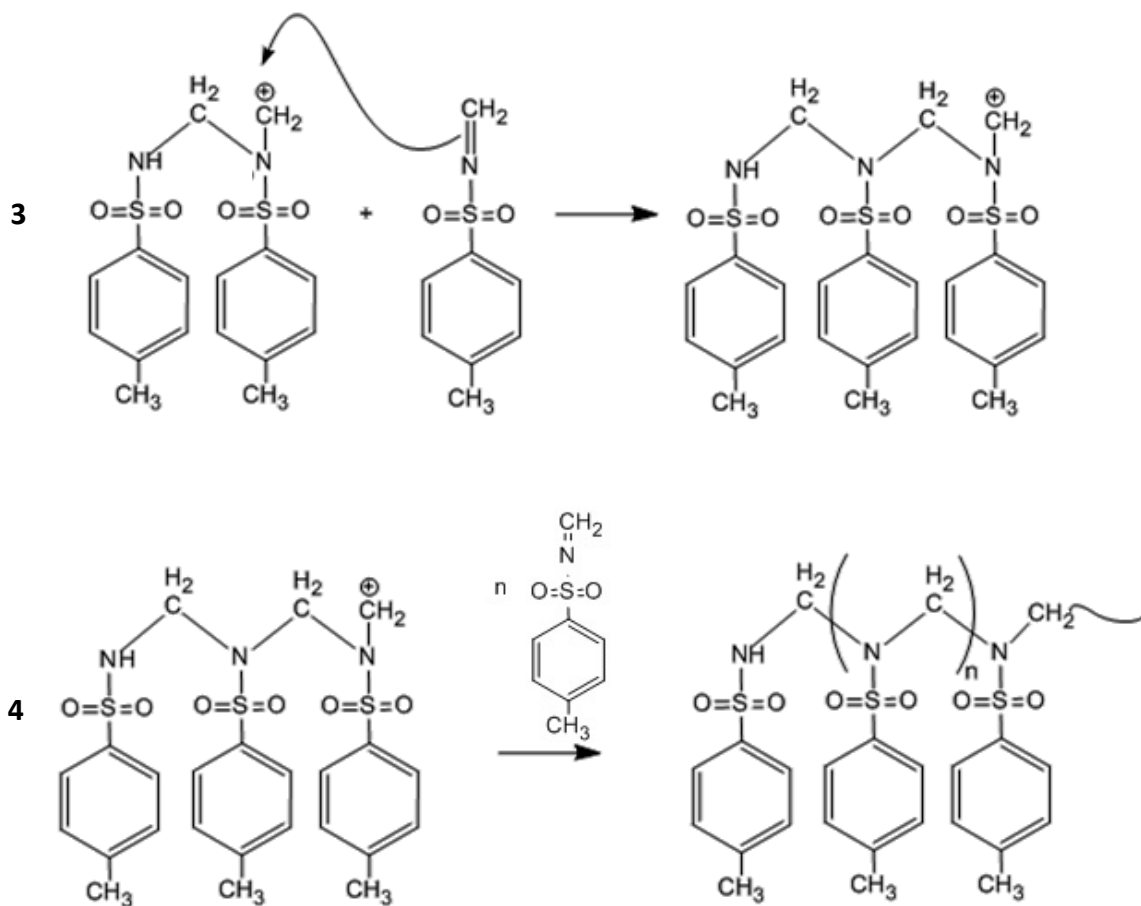
reaccionan los metiloles entre sí para formar una "bisamida metilénica" y después nuevamente un derivado metilol. Se muestra el mecanismo de polimerización en medio básico:





La segunda probabilidad ocurriría considerando la deshidratación del grupo metilol y sea la imida quien reaccione entre si para tener una polimerización del tipo vinílica, esta opción es poco probable. Catalizada en medio ácido, se presenta el mecanismo:





II.3 Influencia del pH

El preparar un polímero adecuado para recubrimiento necesita condiciones específicas, estas dependerán de las velocidades de las reacciones de metilolación y polimerización.

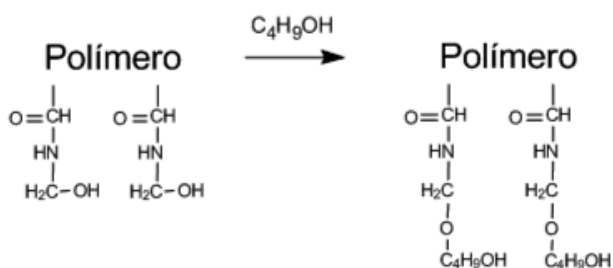
Las etapas de la formación del polímero pueden ser catalizadas a diferentes valores de pH, de manera general la velocidad de la reacción de metilolación incrementa con el pH, por otra parte la de polimerización es favorecida bajo condiciones ácidas y calor. ^[16]

En el caso de la p-toluensulfonamida la reacción con el formaldehído puede llevarse a cabo bajo condiciones básicas o ácidas, en el primer caso se tiene una reacción controlada del producto ya que el grado de polimerización es bajo, debido

a que la reacción de condensación de los grupos metilol es lenta además disminuyen las reacciones en competencia, es preferible utilizar una base orgánica, como una amina terciaria que posteriormente pueda ser removida por destilación.

Para condiciones ácidas se tiene un control deficiente del polímero, el grado de polimerización y la metilolación es variante y a este pH la reacción compite con la eterificación.

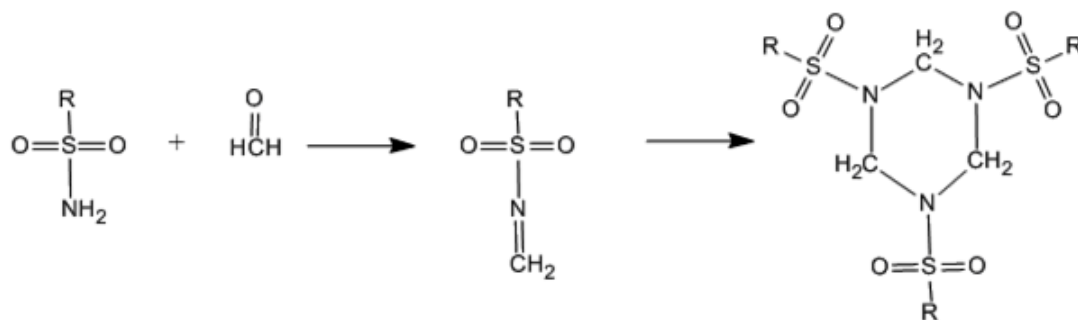
En varios casos las resinas de condensación muestran una mala compatibilidad con otros formadores de película, la introducción de un grupo alquilo suficientemente grande forma éteres solubles en diversos disolventes, para esta situación se hacen reaccionar con alcoholes, usualmente se emplea el butanol. La solución de resina resultante es útil para proporcionar dureza a otras resinas que forman películas. ^[16]



Polímero=resinas del tipo amida, sulfonamida-formaldehído (Urea-Formaldehído, pTSA-F, etc.)

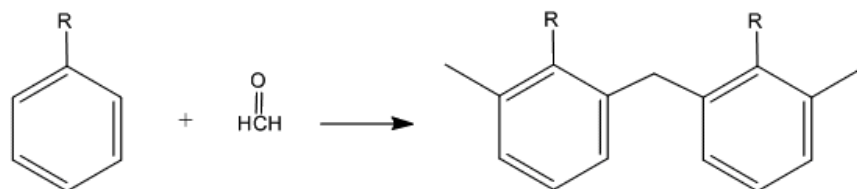
El grado de eterificación puede ser controlado con el pH, tiempo de reacción, así como la cantidad de alcohol. A baja temperatura, pH ácido y con un exceso de butanol, favorecen la eterificación sobre la polimerización.

En el caso de la condensación de la p-toluensulfonamida formaldehído, se ha encontrado mediante estudios de su peso molecular, la formación de un trímero cíclico. Si se formaran polímeros lineales sería probable que fuesen polímeros superiores al trímero y se separarían con el procedimiento de fraccionamiento. ^[7]



R=Toluil. Trímero cíclico

Por otra parte cuando se trata de hidrocarburos aromáticos condensan con el formaldehído bajo condiciones ácidas, para formar resinas en las que el grupo aromático es unido por puentes de metileno. Esta reacción es favorecida si el grupo aromático contiene sustituyentes que activan las posiciones orto y para.



II.4 Parámetros cinéticos de la reacción

Los polímeros de condensación representan una pequeña porción de los polímeros sintéticos, pero la mayoría de los polímeros naturales son de este tipo. La baquelita, fue el primer polímero completamente sintético, se obtuvo por condensación de fenol y formaldehído.

En una policondensación la reacción tiene lugar simultáneamente entre moléculas de monómero, que producen dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. y de éstas con otras, dando origen a macromoléculas de mayor tamaño, sin encontrar diferencias cinéticas, ni de mecanismos.

Son necesarias numerosas colisiones de un grupo funcional con otro en el transcurso de la reacción, además de una buena difusión de las moléculas para mantener el equilibrio de los choques. La reactividad de un grupo funcional es independiente del tamaño de la molécula donde se localiza.^[17]

La velocidad de polimerización se expresa convenientemente en términos de la concentración de los grupos funcionales. En el caso de la p-toluensulfonamida formaldehído puede ser seguida por medio de titulaciones sucesivas, determinando los grupos metilol que no han reaccionado.

El grado de polimerización promedio numérico D_{pn} definido como la relación entre el peso molecular promedio en número del polímero M_n y el del residuo monomérico M_0 (ec. 2-2), puede expresarse como la relación entre el número de moléculas iniciales de monómero N_0 y el número de moléculas finales presentes después de la polimerización N (ec. 2-1).^[18]

$$D_{pn} = \frac{N_0}{N} \quad (2-1)$$

$$M_n = D_{pn} * M_0 \quad (2-2)$$

El grado de conversión p necesario para conseguir un grado de polimerización determinado D_{pn} queda definido por la ecuación de Carothers:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad (2-3)$$

Reajustando la ecuación 2-1, queda de la siguiente forma:

$$D_{pn} = \frac{1}{1 - p} \quad (2-4)$$

El grado de polimerización depende fundamentalmente del grado de conversión obtenido y de la relación de los reactivos, según indican las ecuaciones de Carothers. La temperatura tiene muy poco efecto en la longitud media de las cadenas moleculares del producto final.

Para conocer los grupos metilol iniciales y en el tiempo t, se utilizó el índice de hidroxilo (I_{OH}) definido por el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos, para neutralizar el ácido acético que se ha combinado por acetilación en un gramo de muestra.^[19]

$$I_{OH} = \frac{56.1 [V_t - V_0] N_{sl'n}}{a} + I_{A.} \quad (2-5)$$

Donde

[V_t]=Volumen en ml de NaOH 1N gastado en el ensayo en el tiempo t.

[V_0]=Volumen en ml de NaOH 1N gastado en el blanco.

[$N_{sl'n}$]=Normalidad de la solución.

[a]=Peso de la muestra en g.

[$I_{A.}$]=Índice de acidez determinado previamente.

Las reacciones de policondensación no son excesivamente exotérmicas y sus energías de activación son moderadas, las velocidades de reacción son reducidas, requiriéndose largos intervalos de tiempo para alcanzar un grado de polimerización elevado. A medida que aumenta el grado de conversión, la viscosidad de la masa reaccionante aumenta, por lo que es necesario tener una agitación adecuada, para que no disminuya la velocidad de reacción.

CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo aborda todo lo relativo a la experimentación del proyecto, realizada en el Laboratorio de Investigación de Química Orgánica, Polímeros y Catálisis de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional, ubicado en el edificio “Z”, 2º piso, sección 5, de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos, colonia Lindavista, México D.F.

III.1 Desarrollo experimental

Para comenzar es necesario retomar el objeto focal de la investigación: la síntesis de la p-toluensulfonamida formaldehído.

Cerca del año de 1930 cuando se encontraba en auge las resinas sintéticas como la baquelita, el hule sintético, el polietileno, el nylon, etc., coincide en esta época con el punto álgido de los cosméticos, momento en que se genera un entorno lleno de descubrimientos y avances muy destacados para la industria, uno de los adelantos en estas investigaciones fue la p-toluensulfonamida formaldehído (pTSA-F), donde el investigador americano Mc Master^[6] bajo el desarrollo de la empresa Monsanto, aportó información concreta de la condensación de sulfonamidas con formaldehído y trioxano a escala laboratorio, apareciendo el caso específico de la poli (pTSA-F), compuesto que llegó para quedarse.

El polímero de interés es originado por: p-toluensulfonamida y formaldehído, sustancias que reaccionan entre si en una policondensación, para dar lugar a la formación de la pTSA-F. Como se mencionó en el capítulo II, la reacción a nivel laboratorio se puede catalizar bajo dos medios distintos: ácido y básico, teniendo así dos rutas para obtener el compuesto.

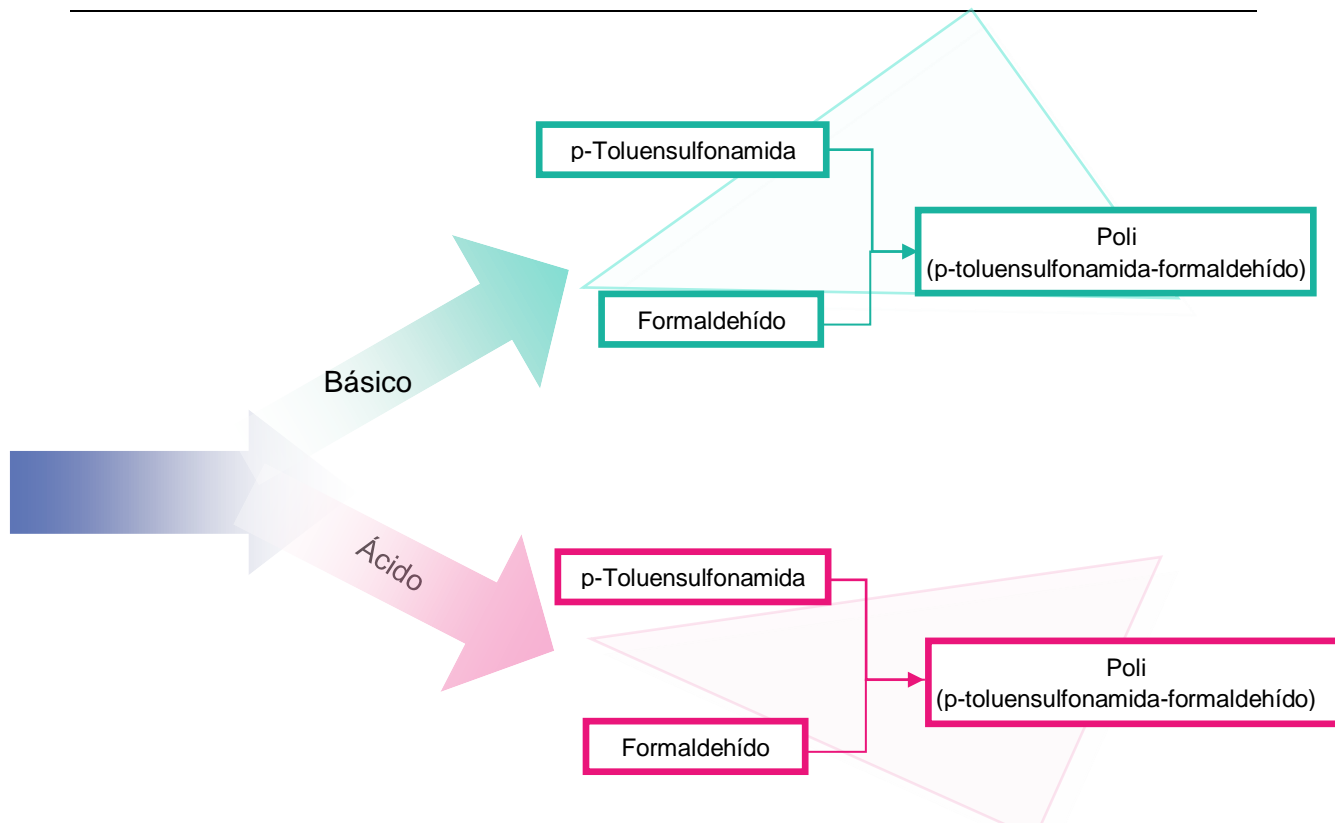


Figura III.1 Esquema de la reacción que da origen a la poli (pTSA-F)

Estas consideraciones marcaron la dirección del diseño y desarrollo del experimento, se optó por el tipo comparativo, que sigue de forma estricta las mismas condiciones en los tratamientos, más adelante se abordarán a detalle (relación de reactivos, tiempo de reacción, temperatura y desarrollo experimental), con el fin de buscar el medio de reacción adecuado que genere el compuesto para la aplicación deseada.

La distribución de las variables involucradas queda en la forma que se presenta en la tabla 9:

Tabla 9 Distribución de variables en el diseño de experimento

Variable controlada (independiente)	Variables medidas en el producto (dependientes)
pH	Viscosidad
	Punto de fusión
	Grupos funcionales
	Apariencia
	Solubilidad

A continuación se define cada una de ellas:

Variable controlada

El pH es el indicador de la concentración de iones hidronio $[H_3O^+]$ presentes en un sistema. Es posible hacer referencia a un ácido de Bronsted-Lowry que es una sustancia que dona un protón, las sulfonamidas poseen un comportamiento de carácter ácido débil por la presencia del grupo sulfonimido y particularmente al grupo amino ubicado en el extremo del compuesto. De forma general en la reacción un pH ácido favorece la polimerización y con un pH básico la metilolación.

Variables medidas

Viscosidad cinemática. Propiedad física que presentan los fluidos, relacionada con la resistencia del movimiento del mismo, contra las paredes del recipiente que los contiene, también es un Indicador preliminar de las características del polímero, determinante en la aplicación de los esmaltes de uñas.

Punto de fusión. Propiedad física de las sustancias, indicada por la temperatura a la cual una sustancia pasa de estado sólido a líquido, una característica importante de esta propiedad es su poca variación a diferentes presiones, por lo que es determinante para caracterizar compuestos. El punto de fusión de una sustancia pura, tiene una menor variación que el de una sustancia impura, además cuanto más impura es la sustancia, más amplia es la variación.

Grupos funcionales.- El polímero pTSA-F una vez formado, tiene enlaces carbono-nitrógeno, carbono-carbono, azufre-oxígeno, nitrógeno-hidrógeno, etc.; mismos que presentan rotaciones y vibraciones específicas a largo del espectro infrarrojo. La técnica de espectroscopia infrarroja estudia de forma cualitativa los tipos de enlaces y grupos funcionales presentes en una muestra.

Apariencia. Se sabe que el polímero pTSA-F es un sólido transparente, en polvo tiene color blanco, presenta cierta dureza cuando se enfría por completo y en

ausencia de solvente, tiene un olor ligeramente a formaldehído, medianamente irritante a los ojos y a la nariz. [8]

Solubilidad.- Capacidad del soluto para disolverse en un solvente, se forma una solución cuando se dispersa de manera uniforme y por completo el soluto. El producto (pTSA-F) es soluble en solventes comúnmente utilizados para lacas (acetatos de etilo y butilo, tolueno etc.) y prácticamente insoluble en hidrocarburos alifáticos, aceites vegetales y agua. [8]

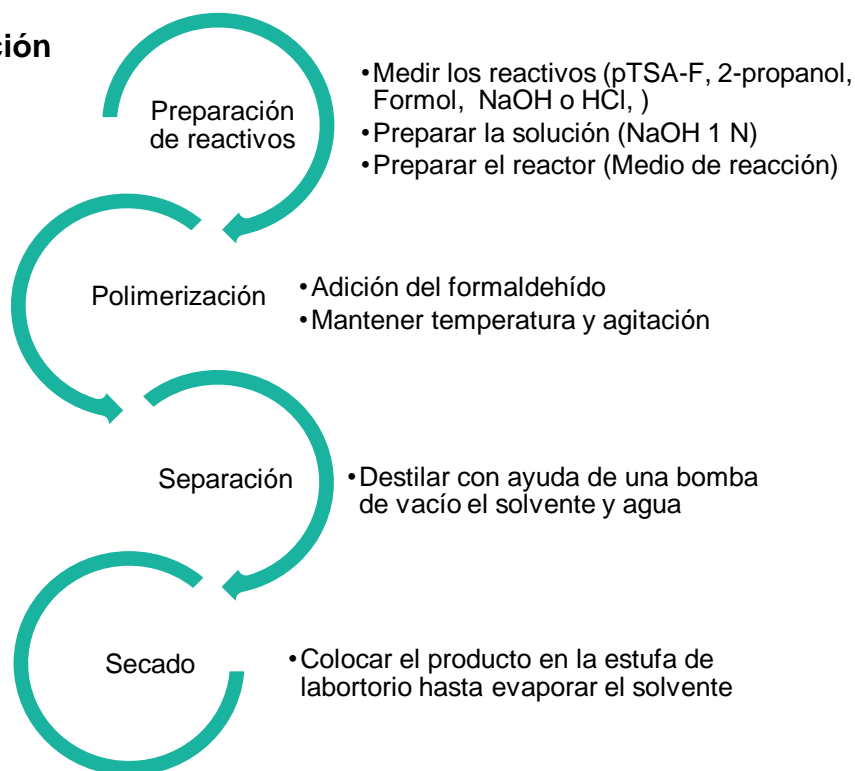
III.2 Procedimiento experimental

Para el estudio de este proyecto se pueden distinguir cuatro actividades realizadas en el laboratorio

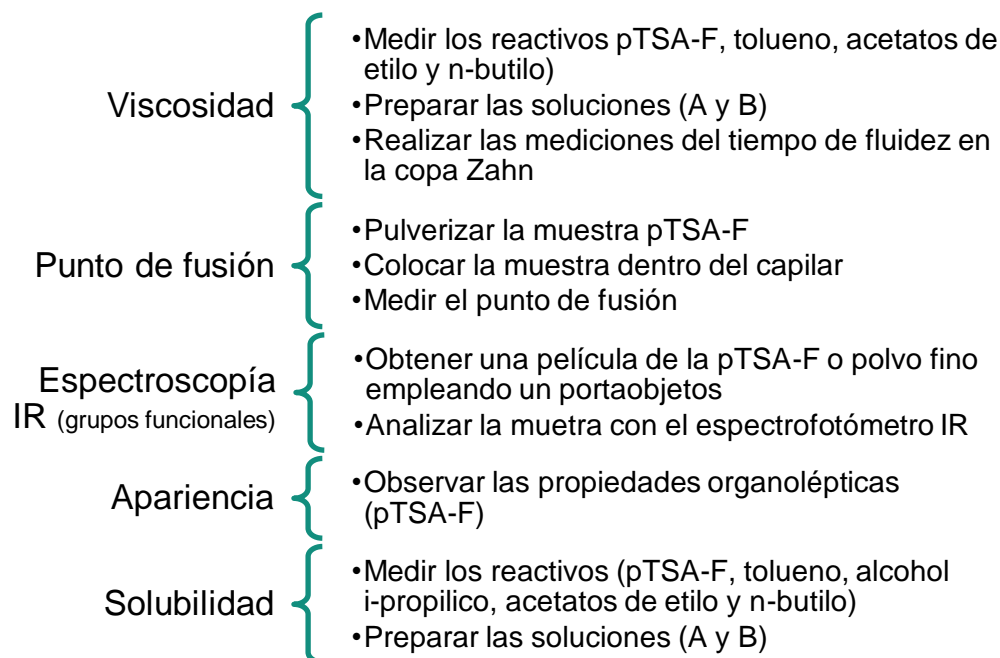
1. Experimentación
2. Identificación del producto
3. Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción
4. Formulación

A continuación se menciona la metodología empleada para cada una de ellas:

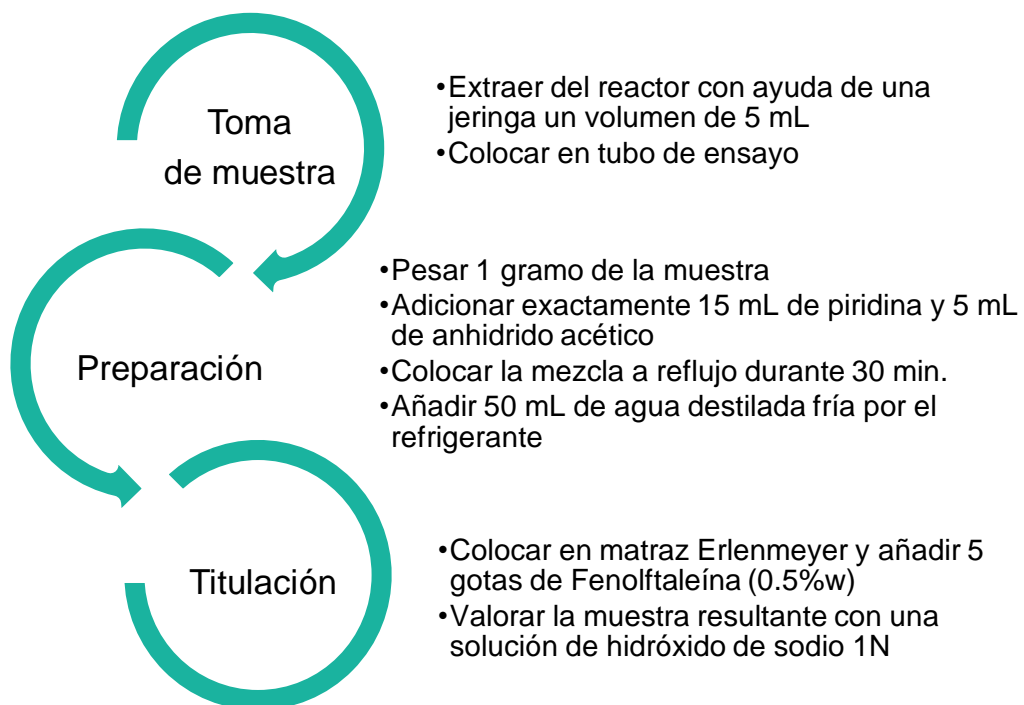
Experimentación



Identificación del producto



Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción



Formulación

- Preparación
- Pesar los reactivos para la formulación (Nitroceluosa, alcohol isopropilico, acetato de etilo, n-butilo, tolueno, poli(pTSA-F), DBP y alcanfor)
 - agragar uno a uno los reactivos
 - Dejar en agitación la solución hasta homogenizar

A continuación se detalla una a una las actividades realizadas en el laboratorio.

El suministro de los reactivos y materiales fue proporcionado por el Laboratorio de Investigación de Química Orgánica, Polímeros y Catálisis.

El material requerido en la experimentación es el siguiente:

De vidrio

- Reactor tipo jarra Kettler de 500 mL con tapa de 4 vías. Fig. III.2
- Matraz aforado de 1 L
- Vasos de precipitados de diferentes tamaños
- Vidrio de reloj
- Pipetas graduadas y volumétricas



Figura III.2 Reactor empleado en el experimento.

De soporte

- Pinzas de nuez
- Agitador mecánico de varilla. Fig. III.3



Figura III.3 Agitador mecánico de varilla.

Aparatos

- Balanza
- Baño maría de ajuste automático. Fig. III.4



Figura III.4 Baño maría de ajuste automático.

Los reactivos

- Formaldehído 30%w. Fig. III.5.
- p-Toluensulfonamida. Fig. III.6
- 2-Propanol. Fig. III.7
- Hidróxido de sodio. Fig. III.8



Figura III. 6
Formaldehído
en solución

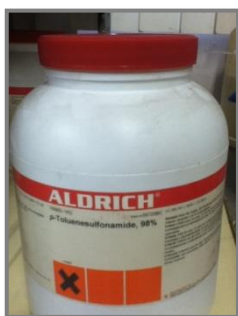


Figura III.8 p-
Toluensulfonamida
en polvo



Figura III.7 2-Propanol

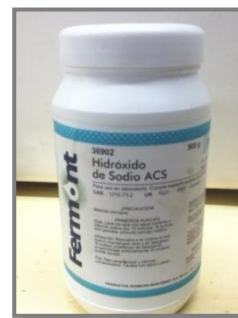


Figura III.5
Hidróxido de sodio
en lentejas

Tratamiento

Para evaluar las variables independientes y así conocer el camino adecuado de preparación del polímero a escala laboratorio, fueron necesarios dos lotes para el experimento, cada uno con un tratamiento diferente:

- En medio básico
- En medio ácido.

Tratamiento básico

Ambos procedimientos experimentales en lo general son semejantes, pero en lo particular hay una diferenciación con el catalizador empleado (hidróxido de sodio y ácido clorhídrico) respectivamente.

El experimento se dividió en cuatro etapas, que a continuación se describen:

1. Preparación de los reactivos
2. Polimerización
3. Separación
4. Secado

1.-Preparación de reactivos. Se pesó 75 g de p-toluensulfonamida (figura III.9) y se disolvió con 300 mL de 2-propanol en el reactor de vidrio tipo jarra Kettler de 500 mL.

La p-toluensulfonamida con apariencia sólida de color blanco, se adicionó lentamente al reactor que ya contenía el 2-propanol, líquido transparente de olor penetrante, con agitación se formó una solución heterogénea, por lo que se comenzó a calentar lentamente, mejorando de esta forma la solubilidad en el alcohol. Para establecer el medio de reacción y llevar a solución completa, se adicionaron 1.5 mL (1.5 meq) de NaOH 1N (figura III.10). Finalmente se observa una sola fase transparente al interior del reactor, ver figura III.11.



Figura III. 9
p-Toluensulfonamida



Figura III.10
Solución NaOH 1N



Figura III.11 Solución transparente dentro del reactor

Se adicionaron lentamente 57 mL de formol solución al 32% en peso de formaldehído, en un lapso aproximado de 20 min, ver figura III.12.

El formol, líquido de color transparente con olor característico, tenía en el fondo del frasco pequeñas cantidades de precipitado de color blanco (paraformaldehído). La adición del líquido se realizó gota a gota con ayuda de un embudo de separación colocado en una de las bocas del matraz de reacción (figura III.12). Al término de la adición se comenzó a tomar el tiempo de reacción.



Figura III.12 Adición del formol al reactor



Figura III.13 Adición del formol al reactor

2.-Polimerización. Se colocó a reflujo durante una hora manteniendo una temperatura al interior del reactor de 70 °C.

La medición de la temperatura se hizo al exterior del reactor, en el agua de calentamiento del baño maría. Previamente se realizó una serie de pruebas para conocer el perfil de temperaturas dentro y al exterior del reactor, se fijó el punto de ajuste del baño maría, de 7 a 8 °C por encima de la temperatura deseada al interior del reactor.

Durante la reacción al interior del reactor se mantuvo una sola fase de color transparente, poco antes de cumplir el lapso de tiempo se tornó ligeramente amarilla y con un incremento considerable en la viscosidad, figura III.14.



Figura III.14 Aspecto del producto fuera del reactor

3.-Separación. Se llevó a cabo la extracción del solvente con ayuda de una bomba de vacío (figura III.15). Se procuro mantener un vacío de 110-150 mmHg a una temperatura al interior del reactor de 50 °C. Se destiló el solvente hasta finalizar con sus vapores, en un tiempo de 6 h.



Figura III.15 Bomba de vacío empleada en la destilación.



Figura III.16 Dispositivo montado para la extracción del solvente.

Cerca de una hora en la destilación se observa la formación de dos fases, una transparente y otra de color blanco-lechoso, que se localiza al fondo del reactor. Para lograr la condensación de los vapores del alcohol, se optó por colocar hielos con sal de grano en la bandeja que contenía el agua de refrigeración, obteniendo

así un volumen de destilado de 125 mL. Destilado incoloro, con olor penetrante, fig. III.17.

Cumplidas las 5 h de destilación, la velocidad de condensación disminuyó considerablemente, por lo que se incremento en 5 °C la temperatura, pero en poco tiempo continuo disminuyendo, hasta que paulatinamente dejó de destilar el sistema. Se procedió a desmontar el reactor y sin dejar enfriar se vació el producto. Hasta este momento se tiene un producto viscoso, de color amarillento, con olor similar al alcohol isopropílico e irritante a los ojos, figura III.18.



Figura III.18 Alcohol isopropílico destilado



Figura III.17 Aspecto del producto al final de la destilación

4.-Secado. Por último se colocó la muestra dentro de la estufa del laboratorio a una temperatura de 65 °C, durante 40 h, ver figuras III.19 y III.20.

El producto conforme incrementa su viscosidad también lo hace su adherencia. Al paso de un día en la estufa, comienza a endurecerse la capa superior de la resina, esto continua conforme se elimina el solvente. Pasadas las 60 h el producto se encuentra casi en su totalidad seco y endurecido.

Se molió el producto con ayuda de un mortero con pistilo de porcelana y se guardó para pruebas posteriores, figura III.21.



Figura III.19 Punto de ajuste de la estufa del laboratorio



Figura III.21 Producto seco y molido



Figura III.20 Estufa utilizada en el laboratorio

De esta forma finalizó el primer tratamiento (A) del experimento inicial.

Tratamiento ácido.

Teniendo los antecedentes del tratamiento básico, se realizó el tratamiento en medio ácido. El procedimiento experimental presenta una gran similitud con lo que ya se expuso ampliamente anteriormente, a continuación se detallan las observaciones del nuevo tratamiento y las coincidencias entre ambos fueron omitidas

1.-Preparación de reactivos. Se pesaron 75 g de p-toluensulfonamida y se disolvieron con 300 mL de 2-propanol en un reactor de vidrio tipo jarra Kettler de 500 mL. Posteriormente se adicionaron lentamente 57 mL de formol (solución al 32% en peso de formaldehído).

Para establecer el medio de reacción se adicionaron 1.5 mL de HCl al 37.25% en peso, llegando de esta forma a un pH de 3. Dilató la disolución de la sulfonamida

en el reactor, pero mientras se incrementaba la temperatura al interior, se comenzó a disolver paulatinamente, formando una solución incolora.



Figura III.22 Pipeta graduada, empleada para adicionar el HCl

2.-Polimerización. Se colocó a reflujo durante una hora manteniendo una temperatura al interior del reactor de 70 °C.

Una vez agregado el formaldehído en el reactor, la mezcla se tornó ligeramente amarilla, conforme avanzó el tiempo de reacción el color verde imperó al interior, a la vez que se incrementaba la viscosidad considerablemente.

3.-Separación. Se llevó a cabo la extracción del solvente con ayuda de una bomba de vacío. Se procuro mantener un vacío de 110-150 mmHg a una temperatura al interior del reactor de 50 °C. Se destiló el solvente hasta finalizar con sus vapores, en un tiempo de 5 h.

Se colocó la muestra dentro de la estufa del laboratorio a una temperatura de 65 °C, durante cerca de 45 h, ver figura III.23.



Figura III.23 Aspecto del producto al término de la destilación

4.-Secado. Por último se colocó la muestra dentro de la estufa del laboratorio a una temperatura de 65 °C, durante 40 h.

Una vez en la estufa el producto tomo un color verde intenso muy viscoso de olor irritante, al paso de las horas al interior de la estufa, se notaban zonas que tomaban un color “blanco”. Al cabo de 20 h el color bajo en intensidad y se granuló el sólido, la figura III.24 muestra dicho aspecto.

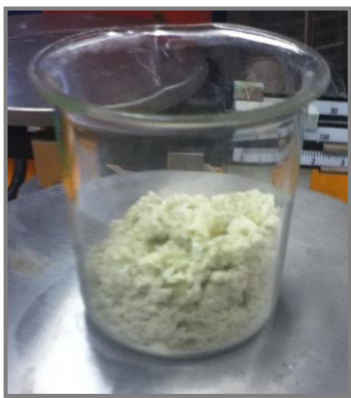


Figura III.24 Aspecto del producto fuera de la estufa

III.3 Identificación del producto

Se realizó la medición de la variable controlada: **pH**, en tres momentos: antes, durante y después de la reacción, se utilizó papel indicador, introduciéndolo al reactor, en el seno de la solución y posteriormente comparando la coloración obtenida con los colores de referencia de la caja. El rango de pH para el experimento en medio básico fue de 8 a 10 y para el ácido de 3 a 5.



Figura III.25 Papel indicador empleado para conocer el pH

En la tabla 10 se muestran los valores del pH

Tabla 10 Medición del pH en el experimento

Momento	pH		
	Básico	Ácido	
R e a c i ó n	Antes	9	3-4
	Durante	8	3-4
	Finalizar	7-8	3
Alcohol isopropílico		6	
Alcohol isopropílico + p-toluensulfonamida		5	

En cuanto a las variables medidas se determino la viscosidad, punto de fusión, identificación de grupos funcionales, apariencia y solubilidad.

Viscosidad, esta medición se empleó la copa Zahn del número 2 (empleada para la medición de aceites delgados, pinturas y lacas) tomando el tiempo en segundos que tarda el paso del flujo en la copa, se hizo pasar una solución formada por del producto en polvo disuelta en tolueno y acetato de n-butilo.

Preparación de la solución. Se pesó 6.9 g de p-toluensulfonamida y se disolvió con 26.5 mL de tolueno y 53 mL de acetato de n-butilo en un vaso de precipitado, se dejó en agitación magnética hasta disolución completa. Se hace pasar la solución por la copa Zahn y se toma el tiempo desde que se encuentra completamente llena hasta que termina de descargar todo el fluido. En las figuras III.26 a la III.28 se muestran la copa Zahn y las soluciones A y B producto obtenido en medio básico y ácido.



Figura III.26 Copa Zahn del número 2



Figura III.27 Solución A, producto obtenido en medio básico



Figura III.28 Solución B, producto obtenido en medio ácido

La solución “A” es incolora, la B toma un color verde *pistache*. Durante la preparación se tuvieron dificultades para disolver esta última.

La densidad (utilizada en cálculos posteriores) se aproximó haciendo la relación del peso en volumen con la ayuda de un matraz aforado.

Para la medición del tiempo se realizaron varias repeticiones hasta que coincidieron en una décima los valores del tiempo, para el valor final se tomó la media aritmética.

Valores de los tiempos resultantes de la copa Zahn se presentan en la tabla 11.

Tabla 11 Medición de la viscosidad de ambos productos

Solución	Densidad g/cm ³	Tiempo de flujo seg
A (8%w)	1.792	24.87
B (8%w)	1.804	30.66

Punto de fusión. Se midió con un equipo *Electrothermal* esta temperatura, con ayuda de un capilar que contuvo el producto en polvo, a través de una mirilla se observó el cambio de estado conforme se incrementaba lentamente la temperatura.

Se pulverizó la muestra en un mortero con ayuda de un pistilo ambos de porcelana, con el fin de hacer pasar un pequeña muestra dentro del capilar, con los contrales del equipo se incrementó lentamente la temperatura con los controles del aparato hasta observar el cambio de estado. Se realizaron varias repeticiones de esta prueba. Las figuras III.29 y III.30 muestran el equipo utilizado.



Figura III.29 Equipo Electrothermal para determinar el punto de fusión



Figura III.30 A través de la mirilla se observa el cambio de la muestra

Tabla 12 Medición del punto de fusión de los productos

Tratamiento	Punto de fusión °C
A	68
B	160

Espectroscopia infrarroja (Grupos funcionales). Las muestras preparadas fueron analizadas por el espectrofotómetro Perkin Elmer 100 series, arrojó los espectrogramas correspondientes, posteriormente serán analizados.

Se colocaron pequeñas muestras de cada lote en cristales porta-objetos, se calentaron suavemente para formar pequeñas películas, posteriormente fueron desprendidas y analizadas por el equipo. Los espectrogramas obtenidos se encuentran en las figuras IV.3, IV.4 y IV.5 del próximo capítulo, así como las

interpretaciones. La fig. III.31 muestra el espectrofotómetro empleado y III.32 la película analizada.



Figura III.32 Espectrofotómetro Perkin Elmer 100 series



Figura III.31 Formación de la película para analizar las muestras

Apariencia.- Se tomaron las propiedades organolépticas y se compararon con las reportadas en la literatura y con los resultados de experimentos preliminares.

Tabla 13 Apariencia de ambos productos

Propiedad	A	B
Estado	Sólido (cristalino)	Sólido (granular)
Color	Blanco brillo (tenue)	Verde mate
Olor	Ligeramente irritante (formaldehído y alcohol)	Ligeramente irritante (formaldehído)
Característica	Duro	Blando

Solubilidad.- Se realizaron pruebas de solubilidad en ambos productos con solventes comúnmente usados en lacas: Acetato de n-butilo, tolueno, alcohol isopropílico.

Al realizar las pruebas cualitativas con concentraciones menores al 20%w, para el producto bajo el tratamiento básico, se tuvieron soluciones incoloras cuando se usó tolueno y acetato de butilo, ligeramente turbias con alcohol isopropílico. El producto bajo tratamiento ácido en soluciones menores al 8%w, presentan un color ligeramente verde para el tolueno e incrementó un poco la intensidad del color con acetato de n-butilo, en alcohol no disolvió el producto, asentándose la gran mayoría en el fondo del tubo de ensayo

Tabla 14 Solubilidad de ambos productos

Solubilidad en Tratamiento	Tolueno	Acetato de n-butilo	Alcohol isopropílico
A	Muy soluble	Muy soluble	Poco soluble
B	Poco soluble	Poco soluble	insoluble

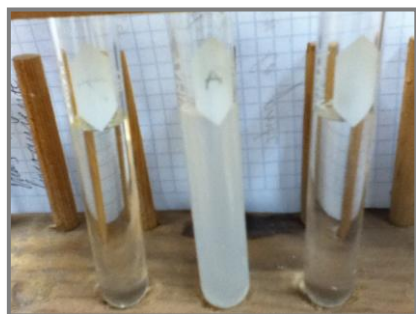


Figura III.33 Pruebas de solubilidad del producto A, se observa la prueba con tolueno, centro 2-propanol y derecha acetato de n-butilo



Figura III.34. Pruebas de solubilidad del producto B, se observa la prueba con tolueno, centro acetato de n-butilo y derecha 2-propanol

III.4 Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción

Existen dos tipos de métodos analíticos para determinar la cinética de la reacción: por vía húmeda o análisis instrumental. El primero de ellos es el que más se acomodó a los reactivos y aparatos existentes en el laboratorio.

Para conocer los grupos funcionales iniciales y en un tiempo t , se utilizó el índice de hidroxilo para acompañar la reacción en intervalos de tiempo de 30 min y 1 h.

A continuación se enlista el material utilizado:

De vidrio

- Matraces de fondo plano de 200mL
- Matraces Erlenmeyer de 300mL. Fig. III.35
- Vasos de precipitados de diferentes tamaños
- Pipetas graduadas y volumétricas
- Refrigerante de tipo rosario

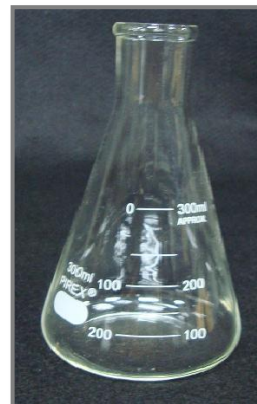


Figura III.35 Matraz Erlenmeyer de 300 mL.

De soporte

- Pinzas de nuez

Aparatos

- Balanza
- Parrilla de calentamiento. Fig. III.36



Figura III.36 Parrilla de calentamiento con agitación.

Los reactivos

- Piridina. Fig. III.37
- Anhídrido acético. Fig. III.38
- Hidróxido de sodio. Fig. III.39

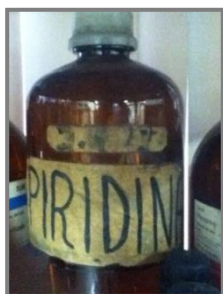


Figura III.38 Piridina en solución



Figura III.39 Anhídrido acético

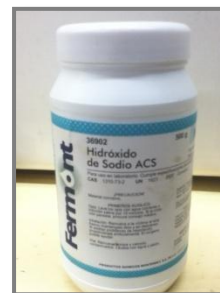


Figura III.37 Hidróxido de sodio en lentejas

Procedimiento

Se montó el dispositivo experimental que anteriormente se utilizó, pero esta vez adaptando una jeringa de 25mL con una varilla de vidrio en una de las boquillas del reactor, para tomar muestras en el seno de la solución y no afectar el interior, figura III.40.



Figura III. 40 Dispositivo montado para determinar los parámetros cinéticos de la reacción.

El procedimiento para la determinación del índice de hidroxilo se divide en tres etapas

1. Toma de muestra
2. Preparación
3. Titulación

1.-Toma de muestra. Se extrajo con ayuda de la jeringa un volumen suficiente del reactor y posteriormente se colocó en tubos de ensayo, figura III.41

Al extraer la solución del reactor se purga la varilla al interior, cerciorándose que la varilla tenga la solución correspondiente a cada intervalo de tiempo.

Las tomas de las muestras se realizaron en el tiempo cero de la reacción y cada 30 min durante las primeras 3 horas y media, posteriormente se hizo en intervalos de una hora.



Figura III.41 Tubos de ensayo que contuvieron las muestras extraídas del reactor.

2.-Preparación ^[20]. Se peso directamente al interior del matraz 1 g de la muestra.

Una vez pesada la muestra se agregó exactamente 20 mL la mezcla acetilante piridina-anhídrido acético, guardando una relación de volúmenes 3:1.



Figura III.42 Balanza granataria y pipeta volumétrica empleadas en las preparación de la muestra.

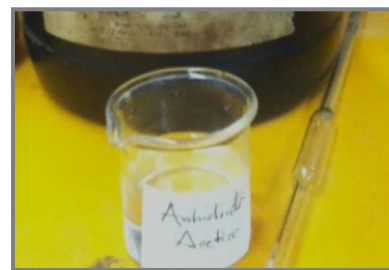


Figura III.43 Anhídrido acético utilizado.

Se prepararon cada una de las muestras, inmediatamente que fueron tomadas del reactor. Al agregar la mezcla acetilante se utilizó el equipo de protección correspondiente y se mantuvo una buena ventilación en el laboratorio.

La solución se calentó a reflujo durante 30 min, al paso de este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió 50 mL de agua destilada fría por el refrigerante, ver figuras III.44 y III.45.

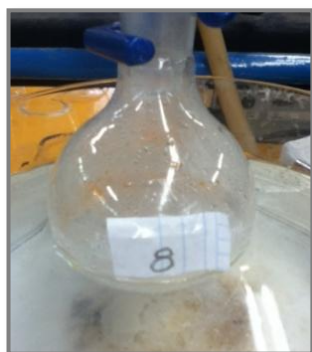


Figura III.44 Matraz balón con la preparación de la muestra



Figura III.45 Dispositivo montado para determinar el índice de hidroxilo

3.- Determinación. Se valoró la muestra con hidróxido de sodio 1N en presencia de fenolftaleína. El color final del viraje debe permanecer al menos un minuto en el matraz, figura III.46.

La muestra ya preparada presenta un aspecto lechoso con un olor intenso característico del ácido acético y anhídrido acético. Se corrió un blanco con el solvente y el medio de reacción, antes de extraer la primera muestra del reactor. La solución utilizada de NaOH se valoró previamente con biftalato de potasio (ver anexo I, tabla A.1).



Figura III.46 Valoración de la muestra, vire de color rosado



Figura III.47 Muestras analizadas para determinar los parámetros cinéticos.

Los resultados de las valoraciones realizadas se reportan en la tabla 15.

Tabla 15 Valoraciones realizadas durante la reacción

Muestra	Volumen gastado de NaOH	Muestra	Volumen gastado de NaOH
Blanco	90.6	6	102
0	104	7	95.2
1	111.7	8	96.8
2	100.8	9	97.2
3	98.8	10	97.9
4	103.7	11	95.4
5	98	12	93.9

De esta forma se siguió la reacción durante ocho horas y media para conocer su cinética y determinar el tiempo de reacción adecuado.

III.5 Formulación de un esmalte de uñas “típico”

Por último se decidió probar el producto en una formulación típica de un esmalte de uñas comercial, acorde con la tabla 16.

Tabla 16 Formulación típica de esmalte de uñas ^[5]

Función	Reactivo	%w/w
Solvente	Acetato de n-butilo	28.23
Diluyente	Tolueno	24.54
Formador de película	Nitrocelulosa 1/2s (wet)	12.0
Solvente	Acetato de etilo	11.0
Resina	p-Toluensulfonamida-formaldehído	10.0
Resina secundaria	Copolímero de acrilato	0.5
Plastificante	Dibutil ftalato	5.0
Diluyente	Alcohol isopropílico	4.25
Agente de suspensión	Hectorita de stearalkonio	1.0
Plastificante	Alcanfor	1.5
Color	D&C Red No. 6 Barium Lake	0.08
Color	Dióxido de titanio	0.75
Color	Óxido de hierro	0.15

Del listado anterior se consiguieron la gran mayoría de los reactivos, excepto el agente de suspensión y los relacionados con el color del esmalte, ya que se dificultó su obtención por ser sustancias exclusivas de la industria. Debido a esto se modificó el aspecto del esmalte de un color crema a uno transparente y el agente de suspensión, es un aspecto a considerar en el análisis.

Los reactivos utilizados en sus presentaciones comerciales se muestran en las figuras III.48 a la III.52.

- Acetato de etilo. Fig. III.48
- Dibutilftalato (DBP). Fig. III.49
- Alcanfor. Fig. III.50
- Nitrocelulosa. Fig. III.51
- Acetato de n-butilo. Fig. III.52



Figura III.48
Acetato de etilo.



Figura III.49
Dibutilftalato.



Figura III.50
Alcanfor.



Figura III.51 Nitrocelulosa ½ s,
humectada.



Figura III.52
Acetato de n-butilo.

Preparación. Se pesó cada uno de los reactivos por separado. Se agregó uno a uno en un vaso de precipitados de 250 mL en el siguiente orden:

Nitrocelulosa, alcohol isopropílico, acetato de etilo, n-butilo, tolueno, poli(pTSA-F), DBP y alcanfor. Se dejó en agitación por más de 1 hora hasta homogenizar por completo y tener el esmalte final.

En la preparación se observó que la nitrocelulosa es un material muy ligero, con un aspecto muy parecido al algodón, al inicio la preparación, se tenía un sistema muy viscoso, presentaba varios grumos de color blanco, posteriormente se fueron adicionando los solventes, para homogenizar por completo la nitrocelulosa se emplearon 40 minutos de agitación en el sistema.

La poli(pTSA-F) se disolvió en un lapso de tiempo muy corto, finalmente la solución tomó un color ligeramente amarillo-crema, muy similar a los esmaltes de uñas comerciales, ver figura III.53.

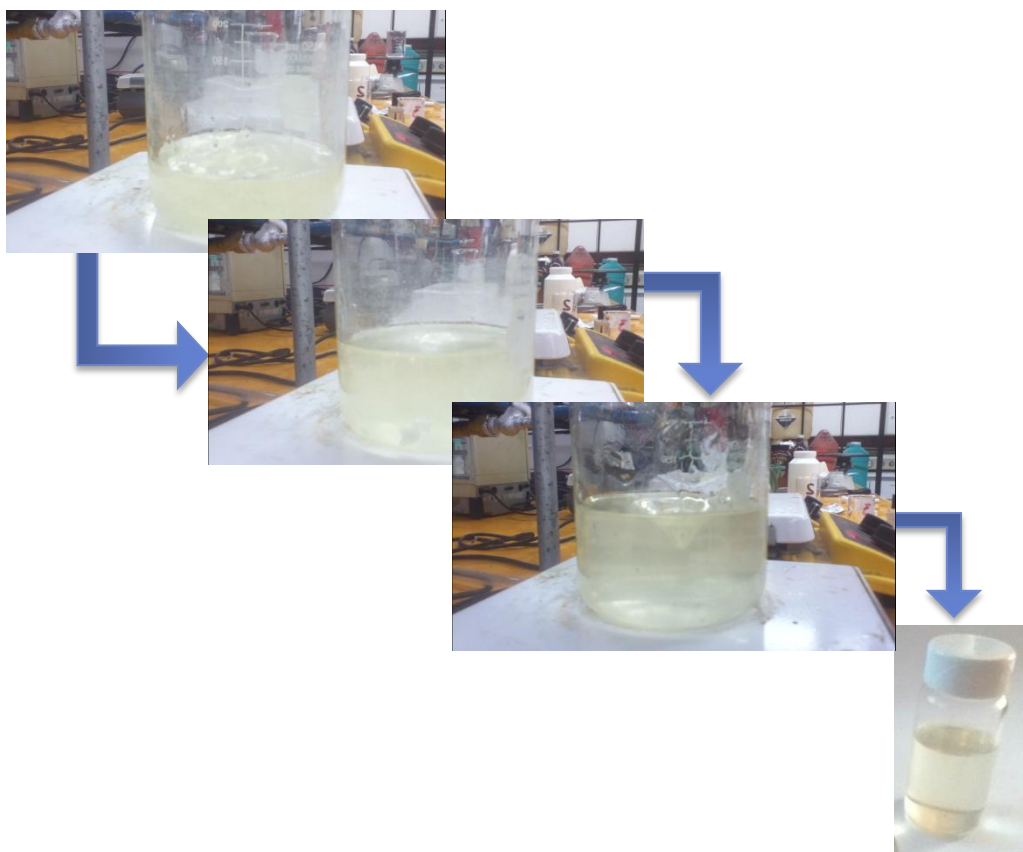


Figura III.53 Diagrama de bloques de la formulación, se observa a la izquierda la adición de la nitrocelulosa, subsecuentemente los solventes, pTSA-F y por último la presentación final del esmalte.

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Es este capítulo se aborda lo concerniente a la comparación y contraste de los resultados, tanto de índole cualitativo y cuantitativo, expuestos en el capítulo III, la identificación del producto, cinética de la reacción y la formulación en un esmalte de uñas comercial.

IV.1 Identificación del producto

Para la identificación del producto se realizaron las siguientes determinaciones

Viscosidad

La copa utilizada para medir la viscosidad fue la copa Zahn número 2, con un diámetro de 0.11 pulgadas, tiene en un rango de viscosidad de 20 a 230 cst, es utilizada generalmente para medir aceites delgados, pinturas, lacas, etc., del instructivo de operación se recopilaron los factores de conversión de diseño de la copa, K y C con un valor de 3.5 y 14 respectivamente.^[21]

A continuación se presenta la ecuación que relaciona los factores de conversión con las mediciones realizadas.

$$v = K \cdot (t - C)$$

Donde:

v [=] Viscosidad cinemática en centistokes

t [=] Tiempo de flujo en segundos

K y C [=] Constantes de diseño

De los resultados obtenidos de la copa Zahn número 2, tiempo de flujo en la copa, la densidad de la soluciones, se aplicaron las expresiones antes mencionadas, lo resultados se presentan en la tabla 17.

Tabla 17 Resultados de la prueba de viscosidad

Tratamiento	Viscosidad cinemática (cst)	Viscosidad dinámica (cp)
A	38.045	68.177
B	58.31	105.191

La viscosidad del tratamiento A es menor en 37 cp al B, por lo que se infiere que es probable que el segundo tiene un peso molecular, reticulación y zonas amorfas en mayor proporción que el tratamiento A (básico), reflejando así una polimerización con mayor velocidad en un medio ácido

Debido a los equipos con los que cuenta el laboratorio no fue posible llevar ambas muestras a la condición de los datos técnicos del producto comercial (viscosidad dinámica a 100 °C), por lo que se optó por preparar soluciones con solventes utilizados en lacas, sólo para realizar una comparación de los productos obtenidos y ver como influye el medio de reacción.

Es importante aclarar que la viscosidad presenta un comportamiento del tipo logarítmico, lo cual dificulta determinar de forma directa el valor a las condiciones dadas del producto industrial.

La viscosidad dinámica de un esmalte de uñas se encuentra en el intervalo de 500-600 cp a temperatura ambiente.^[22] En la figura IV.1 se presenta el gráfico de los valores de las viscosidades.

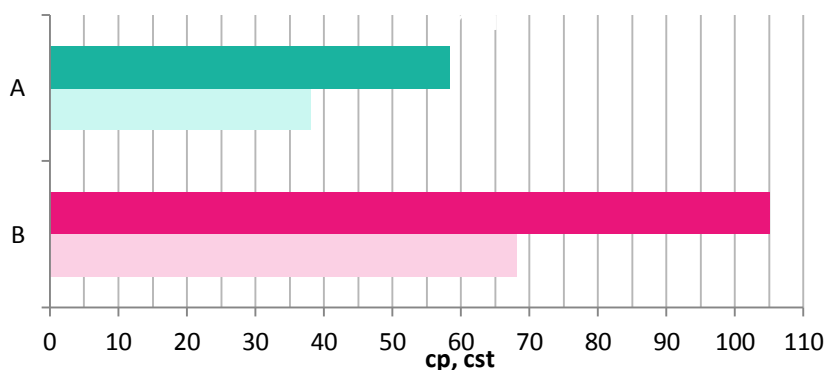


Figura IV.1 Gráfica que muestra los valores de las viscosidades determinadas,
de color intenso se muestra la viscosidad dinámica y de color suave la cinemática

Punto de Fusión

La medición del punto de fusión presenta datos muy reveladores y determinantes en la evaluación de los medios de reacción. Acorde con los datos técnicos del producto, el punto de fusión se encuentra aproximadamente en 62 °C. ^[8] Calculando la desviación de los resultados expuestos en la tabla 12 del capítulo tres se tiene lo siguiente:

Tabla 18 Desviación del punto de fusión determinado

Tratamiento	Desviación
A	9.6%
B	144.1%

Con lo anterior, es notoria la cercanía que presenta el producto A elaborado en el medio básico con el proveniente de la industria, dentro de un intervalo de 10% de desviación, un resultado aceptable, considerando la precisión del aparato y que el producto no es grado químicamente puro. Queda muy distante el producto B, ver figura IV.2, probablemente por un incremento considerable en el peso molecular, entrecruzamiento o cabe la posibilidad de presencia de impurezas (monómero, solvente, agua, etc.) en el producto, esto podría estar ligado a la apariencia del producto principalmente el color que presenta.

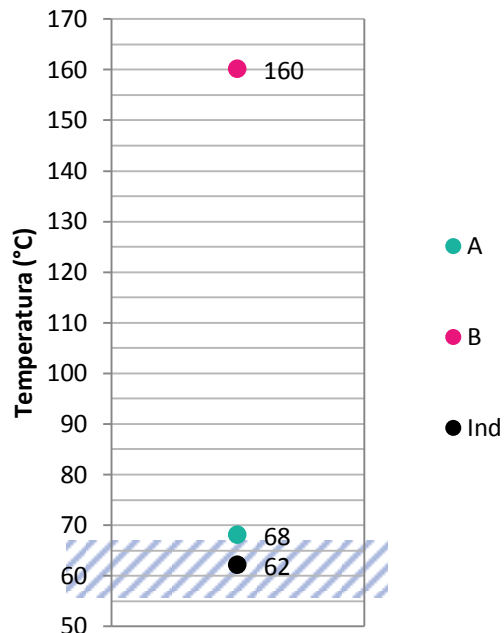


Figura IV.2 Gráfica que muestra la cercanía de los productos obtenidos en el laboratorio en comparación con el industrial

Espectroscopia Infrarroja (grupos funcionales)

Análisis del espectrograma del producto industrial

Las principales características a considerar en el espectrograma Infrarrojo de la p-toluensulfonamida formaldehído, figura IV.3, son debidas a los grupos funcionales existentes en el producto, por eso los enlaces del grupo amino nitrógeno-hidrógeno (N-H), carbono nitrógeno (C-N), del grupo sulfonilo (SO_2) así como la presencia del grupo Fenilo (ϕ) son retomados de manera particular en el análisis.

Las características del grupo amino son las asociadas con las vibraciones del enlace N-H. Estas bandas son de alta frecuencia y son sensibles a la formación de enlaces por puente de hidrógeno, su número permite diferenciar las aminas primarias, secundarias y terciarias (cerca de 3000 cm^{-1}). Las vibraciones C-N, presentes en la huella de la molécula, son de poca utilidad diagnóstica por su

Espectrograma IR Producto industrial Santolite MHP. [24]

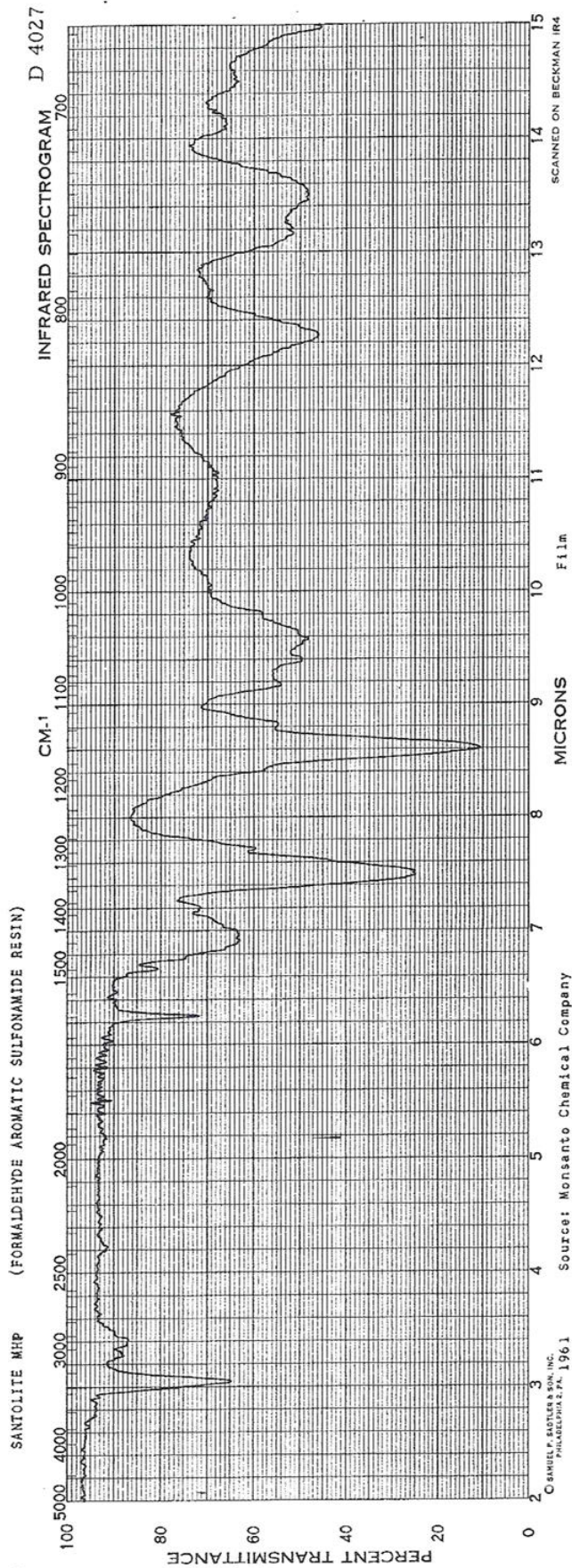


Figura IV.3 Espectrograma infrarrojo Santolite MHP

intensidad y dificultad de asignación, pero las aminas secundarias del tipo $R-CH_2-NH-CH_2-R'$ presentan bandas de intensidad media a fuerte.

Con respecto a la Sulfonamida, presenta dos picos característicos del grupo SO_2 de fuerte intensidad en la longitud de onda $1365-1315$ y $1185-1165\text{ cm}^{-1}$, por su parte el ciclo aromático presenta el llamado patrón del “fenilo”, que ayuda a la identificación del anillo aromático.^[23]

El enlace N-H no aparece registrado en el espectro del producto obtenido a nivel industrial, ya que cerca de los 3300 cm^{-1} existe una banda de baja intensidad relacionada mayormente con el enlace C-H de hibridación sp^2 generado por la presencia del grupo fenilo. No obstante en $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ presenta la banda característica del enlace C-N, lo que nos confirma la presencia del grupo amino del tipo terciario, siendo este el indicio de la cadena principal del polímero.

Lo que respecta al grupo sulfonilo, tiene de forma muy marcada las dos bandas características del enlace SO_2 en 1330 y 1160 cm^{-1} , además presenta los picos característicos del “patrón de fenilo” en las longitudes de onda $1600, 1500$ y 1450 cm^{-1} , la deformación del anillo en 700 cm^{-1} y posiblemente los armónicos del mismo en $1900-1700\text{ cm}^{-1}$

En la tabla 19, se especifican las características en el espectrograma del producto industrial.

Tabla 19 Bandas características del producto industrial^{[25] [26]}

Longitud de onda	Característica	Grupo funcional
1330, 1160	RSO_2NR_2, SO_2	Sulfonilo
1000-1100	C-N	
3300	C-H (sp^2)	Fenilo
1900-1700	Armónicos	
1600, 1500, 1450	C=C (patrón)	
900, 740	- CH_3 sustituyente	
700	Deformación del anillo	
815	CH	

Análisis del espectrograma del producto obtenido en medio básico (A)

El espectrograma del producto (A), ver figura IV.4, en lo general presenta las mismas características que el anterior correspondiente al producto industrial. Una de las bandas características refiere al grupo amino con el enlace N-H, misma que no se presenta, por el contrario aparece un pico de baja intensidad en 2972.39 cm^{-1} correspondiente al enlace C-H en hibridación sp^2 , relacionado con la presencia del anillo aromático, en la región de las huellas dactilares se tiene la presencia de un banda de forma extendida, con una intensidad media que corrobora el enlace C-N, $1087\text{-}1017\text{ cm}^{-1}$.

Igualmente para el grupo sulfonilo de manera marcada se localizan los dos picos en 1333 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} correspondientes a la sulfonamida y al enlace SO_2 .

El patrón del fenilo se presenta con tres picos de intensidad media en 1597, 1495 y 1440 cm^{-1} , la deformación del anillo en 703 cm^{-1} y en la región de la huella de la molécula dos picos referentes al aromático 906 y 730 cm^{-1} .

En lo general ambos espectro son muy similares, salvo la existencia de un “sobretono” en 3300 cm^{-1} , muy probablemente por la existencia de impurezas en el compuesto o la formación de puentes de hidrógeno.

A continuación se presenta las bandas características del producto A

Tabla 20 Bandas características del producto A ^[25] ^[26]

Longitud de onda	Característica	Grupo funcional
1333, 1160 1087-1017	$\text{RSO}_2\text{NR}_2, \text{SO}_2$ C-N	Sulfonilo
2972, 2850, 1597 1597, 1495, 1440 906, 730 703 815	C-H (sp^2) C=C (patrón) -CH ₃ sustituyente Deformación del anillo CH	Fenilo

Espectrograma Infrarrojo
p-Toluensulfonamida formaldehído (A) obtenida en medio básico.

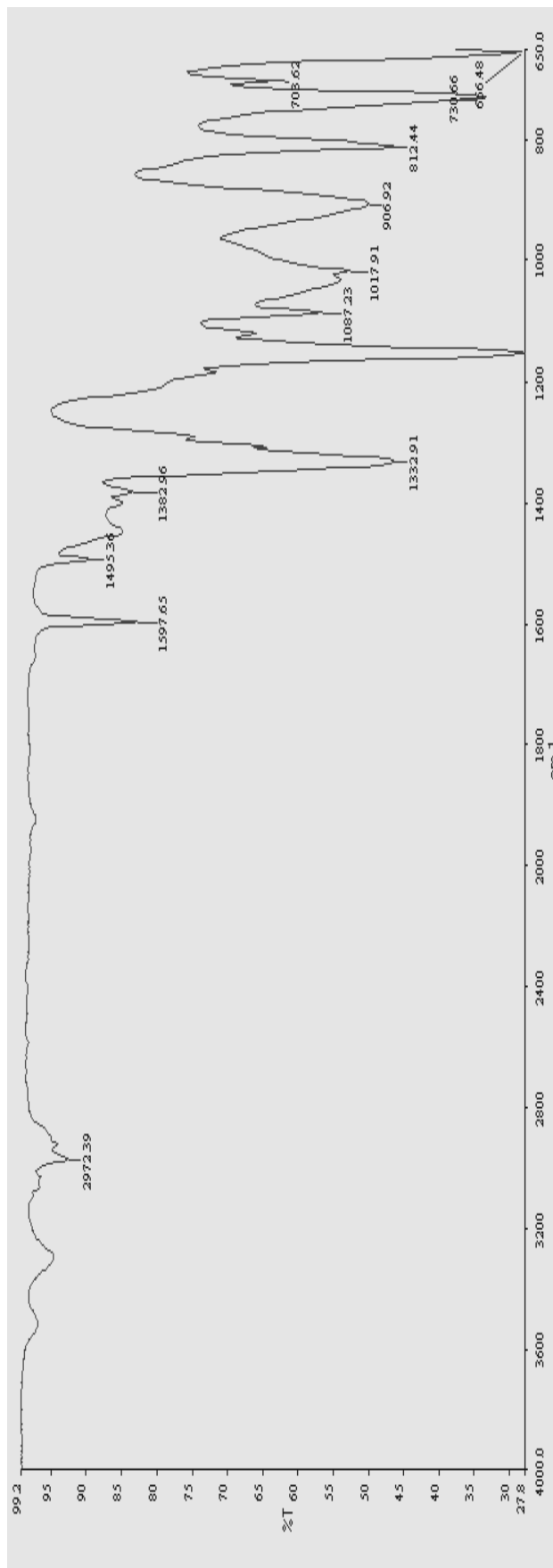


Figura IV.4 Espectrograma Infrarrojo pTSA-F obtenida en medio básico.

Análisis del espectrograma del producto obtenido en medio ácido (B)

El espectrograma del producto (B), ver figura IV.5, presenta varias diferencias respecto al producto industrial. Nuevamente la banda característica del grupo amino del enlace N-H, no se presenta, por el contrario aparece un pico de baja intensidad en 3049.32 cm^{-1} correspondiente al enlace C-H en hibridación sp^2 , relacionado con la presencia del anillo aromático, de igual forma en la región de las huellas dactilares no se cuenta con la banda del enlace C-N.

Otra desigualdad que presenta es en la región de $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, es posible observar los dos picos característicos de un carbono secundario 1393 y 1370 cm^{-1} que apuntan hacia el entrecruzamiento del producto o la formación de un ciclo de tres unidades metilol, además que en lo comprendido entre $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ existen cerca de cuatro picos relacionados con el aromático y sus sustituyentes. No obstante sale a relucir un pico en 945 cm^{-1} posiblemente relacionado con algún tipo de impureza, por la ubicación se asemeja al de un óxido.

Para el grupo sulfonilo de manera marcada se localizan los dos picos representativos en 1352 cm^{-1} y 1159 cm^{-1} correspondientes a la sulfonamida, al enlace SO_2 . El patrón del fenilo con tres picos de intensidad media en 1597 , 1500 y 1460 cm^{-1} , la deformación del anillo en 708 cm^{-1} y en la región de la huella dactilar de la molécula un pico representativo del aromático en 727 cm^{-1} .

En la tabla 21 se presentan las características del compuesto.

Tabla 21 Bandas características del producto B^[25] [26]

Longitud de onda	Característica	Grupo funcional
1352, 1160	RSO_2NR_2, SO_2	Sulfonilo
3049	C-H (sp^2)	
1597, 1500, 1460	C=C (patrón)	Fenilo
727	-CH ₃ sustituyente	
708	Deformación del anillo	
812	CH	
1393, 1360	C-C (secundario)	-

Espectrogramas Infrarrojo
p-Toluensulfonamida formaldehído (B) obtenida en medio ácido.

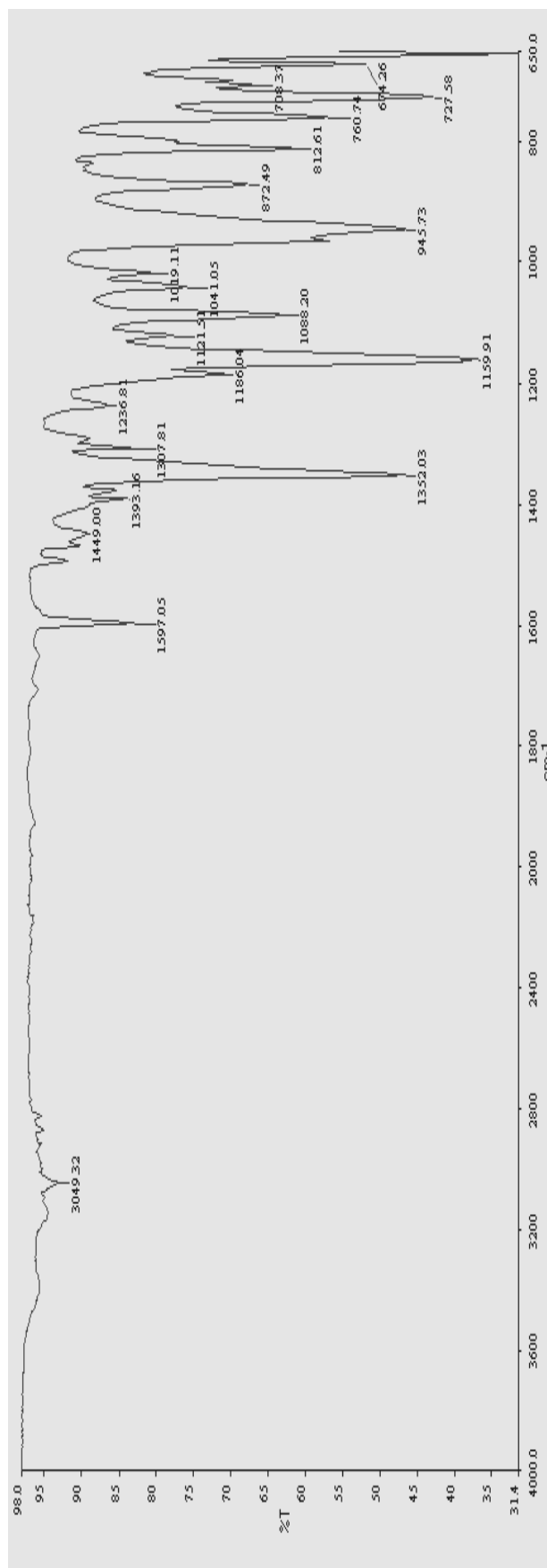


Figura IV.5 Espectrograma infrarrojo pTSA-F obtenida en medio ácido

Con ayuda del software del espectrofotómetro Perkin Elmer 100 series se hizo la comparación entre los espectros de los productos A vs B resultando un factor de correlación de 0.7356, lo que expresa las diferencias existentes entre ambos y considerando que el A es el más cercano al industrial, es visible el apartamiento del producto B de lo esperado.

Tabla 22 Resumen de los grupos funcionales en los productos

Muestra	Grupo funcional				Observaciones
	C-N	SO ₂	Fenilo	C-C	
A	x	✓	✓	x	
B	x	✓	✓	✓	secundario
Industrial	x	✓	✓	x	

Apariencia

Se examinó el aspecto de ambos productos obtenidos, de forma detenida en: el color, brillo, olor y dureza. El primer producto (A) es el más cercano en apariencia con los datos técnicos de su similar a nivel industrial, debido a que en forma de fluido tiene un aspecto transparente, cuando se solidifica un color blanco con brillo sutil y en forma sólida presenta cierta dureza, respecto al olor cuando se encuentra en sólido tiene un olor ligeramente irritante, similar al alcohol isopropílico y formaldehído, aumentando éste de forma considerable en forma de fluido.

Por otra parte el segundo producto (B) se encuentra al margen de su semejante industrial, cuando está como fluido tiene un color verde (pistache) y cuando se solidifica un color verde más intenso-mate, en forma sólida no presenta dureza, por el contrario tiene una textura blanda, respecto al olor cuando se encuentra en sólido es ligeramente penetrante similar al formaldehído.

Es indudable que la apariencia del producto obtenido en medio ácido, al realizar el comparativo queda distante del industrial, ya que acorde con las características, el producto debe presentar una apariencia transparente e incolora, con un olor débil característico similar al formaldehído.^[8]

Tabla 23 Apariencia de los productos

Muestra	Característica			
	color	brillo	olor	dureza
A	✓	✓	✓	✓
B	x	x	✓	x
Industrial	✓	✓	✓	✓

Solubilidad

Se tomó en cuenta varias características de los solventes para llevar a cabo el análisis, datos como lo son el parámetro de solubilidad y los factores derivados de éste, que expresan su afinidad con los enlaces por puente (fh) de hidrógeno, polaridad o fuerzas de Van der Waals (fp) y dispersión o fuerzas de London (fd), cifras que son plasmados en el llamado triángulo de Teas.^[27]

Los solventes utilizados en esta prueba fueron tolueno, acetato de etilo y alcohol isopropílico, comúnmente usados en lacas, a continuación se muestran los datos relacionados con los diferentes solventes:

Tabla 24 Datos de los solventes^[28]

Solvente	δ Parámetro de solubilidad	fd Fuerzas de London	fp Fuerzas de Van der Waals	fh Puentes de hidrógeno
Tolueno	8.91	78	6	16
Acetato de n-butilo	9.1	60	13	27
Alcohol isopropílico	11.5	38	17	45

El producto A se disolvió en tolueno y acetato de butilo, por lo que el compuesto se encuentra en una región cercana a estos dos, indica una cierta afinidad con el tolueno y acetato de etilo mismo que tiene una polaridad media, no obstante en la

presencia de alcohol isopropílico no se disolvió por completo el producto, solvente que es más polar que los anteriores, ver figura IV.6.

El segundo producto (B) presenta un distanciamiento con la mayoría de los solventes principalmente con el alcohol isopropílico, no lo disolvió en su totalidad, con el acetato de etilo solo una pequeña cantidad del producto fue disuelta, mejorando dicha solubilidad con el uso del tolueno, ver figura IV.6.

El producto A presenta una cierta polaridad, debido a su afinidad con el acetato de n-butilo, por lo que se infiere la existencia enlaces N-H el extremo de las cadenas del polímero.

En su contra parte tenemos el segundo producto (B), que presenta una lejanía con los solventes polares y una proximidad con los solventes no polares, por lo que la molécula tiene ausencia o una menor proporción enlaces N-H, además añade indicios para la formación de ciclos en el compuesto.

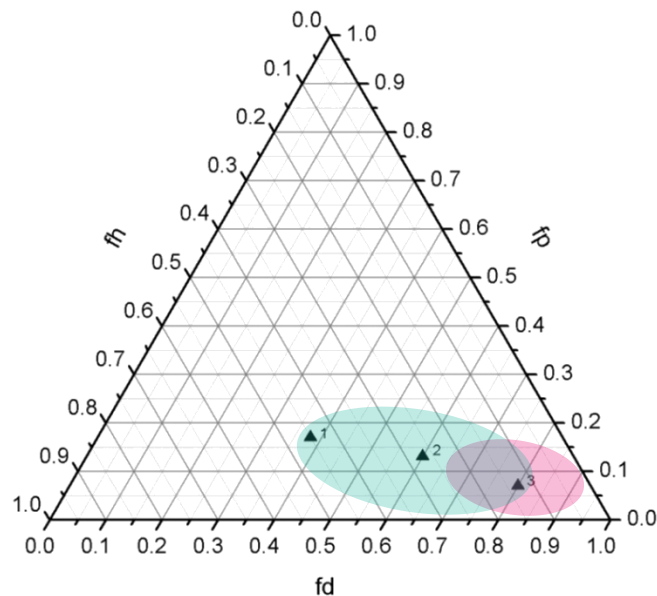
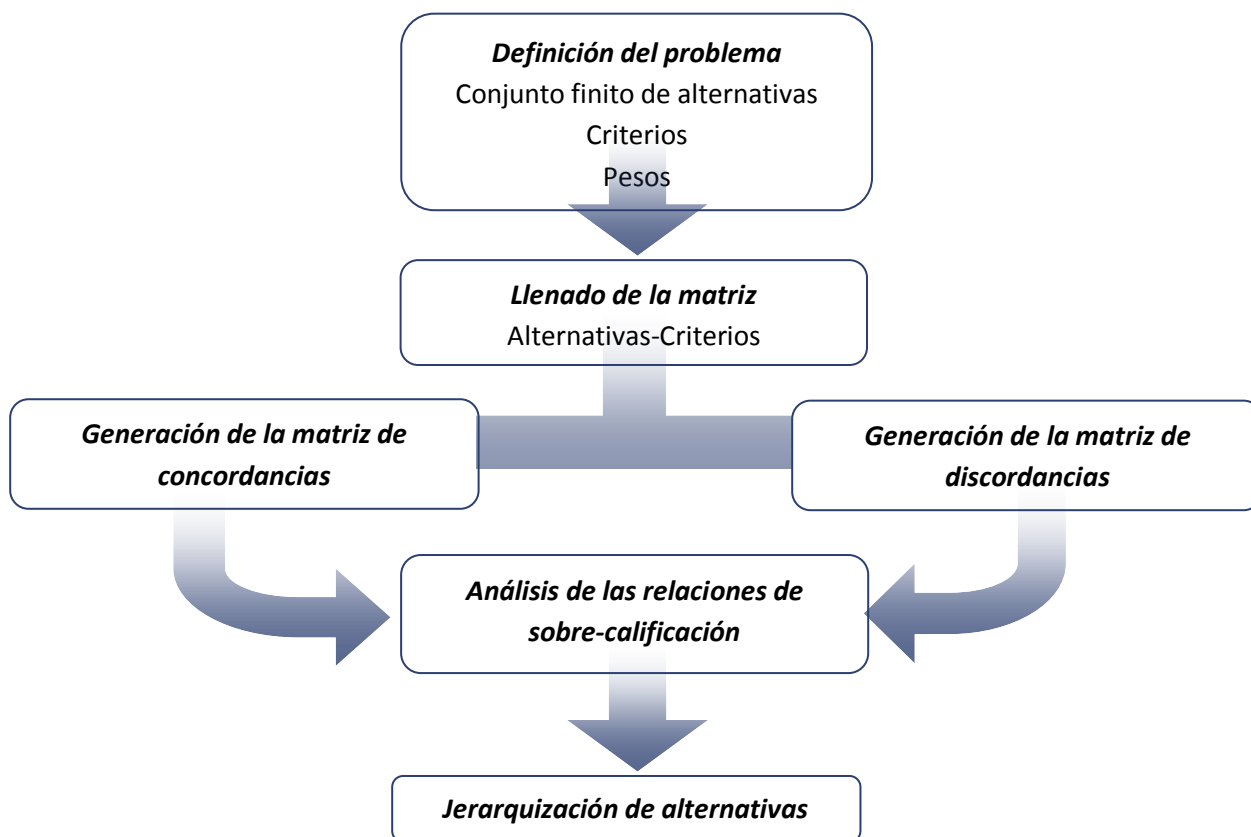


Figura IV 6 Triangulo de Theas, se muestra 1) Alcohol isopropílico, 2) Acetato de etilo y 3) Tolueno. De color verde la afinidad del producto A y de color rojo el A.

IV.2 Evaluación de los resultados

Se procedió a evaluar los tratamientos realizados y las variables medidas, para llevar a cabo la toma de decisión, empleando la metodología correspondiente, con

el fin de evitar ambigüedades. El método seleccionado en este caso fue electré, a continuación se muestra el diagrama de flujo de dicho método.^[29]



Se generaron los criterios y la relevancia de cada variable. La matriz de calificaciones se designó en base a los resultados obtenidos anteriormente.

Tabla 25 Calificaciones para el método electré

Propiedad Tratamiento	Solubilidad	IR	Apariencia	Viscosidad	Punto de fusión	Abrasión
A	9	8	8	8	9	9
B	5	6	7	5	3	5

Se procesaron los datos de manera sistemática, calculando las matrices de concordancias y discordancias, mostradas en las tablas 26 y 27.

Tabla 26 Matriz de concordancias

Concordancias		
	A	B
A	-	17
B	5	-

Tabla 27 Matriz de discordancias

Discordancias		
	A	B
A	-	3
B	6	-

Posteriormente se realizó el análisis de sobre-calificación y las repeticiones que se tuvieron de los resultados.

Finalmente el tratamiento que tuvo mayor puntaje es el tratamiento que emplea el medio básico (A) como catalizador, quedando en segunda posición el tratamiento ácido (B).

Es importante enfatizar el modo en que se llevó a cabo el experimento ya que al ser del tipo comparativo se mantuvieron las mismas condiciones para ambos tratamientos (relación de reactivos, tiempo de reacción, temperatura y procedimiento experimental) para que las evaluaciones arriba mencionadas sean equiparables.

IV.3 Parámetros cinéticos de la reacción

A continuación se muestra la secuencia de cálculo empleada para determinar el avance de reacción, grado de polimerización, constante de velocidad y orden de reacción. Este seguimiento se realizó en el reactor cargado con los reactivos en

relación molar 1-1.5, en medio básico a 70 °C. El cálculo se ejemplifica con el primer dato y al final de esta sección se mostrará un resumen.

De la tabla 15 del capítulo anterior se tomo el punto cero, empleando la ecuación (2-5).

$$I_{\cdot OH\ 0} = \frac{56.1 \cdot 104 - 90.6 \cdot 1.106}{1} + 0$$

$$I_{\cdot OH\ 0} = 831.681 \text{ mg KOH/gmuestra}$$

La solución de hidróxido de sodio utilizada en esta parte inicial de los cálculos, fue la número 1 datos que se encuentran en el anexo 1 tabla A.1. El peso de muestra que se utilizó para todos los cálculos fue de 1 g y debido a que se le dio seguimiento a la reacción en medio básico, no existe acidez en el reactor.

Posteriormente empleando el punto siguiente, se determinó el avance de reacción ecuación (2-3).

$$p_1 = \frac{1309.587 - 633.070}{1309.587}$$

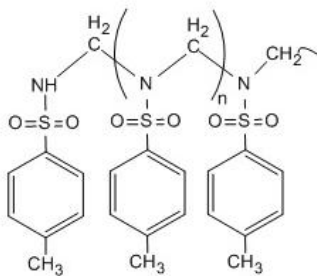
$$p_1 = 0.517$$

En seguida se calculó el grado de polimerización definido por ec. (2-4):

$$D_{pn} = \frac{1}{1 - 0.517}$$

$$D_{pn} = 2.069$$

La estructura de la unidad repetitiva del polímero es la siguiente:



Con un peso molecular de 183 g/gmol por unidad.

Existe una relación directa del grado de polimerización con el peso molecular promedio en número del polímero ecuación (2-2).

$$M_n = 2.069 * 183$$

$$M_n = 378.55 \text{ g/gmol}$$

A continuación se muestra la tabla con los datos correspondientes a todo el experimento.

Tabla 28 Resultados de los cálculos.

N/P	Tiempo	Índice de hidroxilo	ρ	D_{pn}	M_n
1	0.0	831.681	-	-	-
2	0.5	1309.587	-	-	-
3	1.0	633.070	0.517	2.069	378.559
4	1.5	508.939	0.611	2.573	470.890
5	2.0	813.061	0.379	1.611	294.756
6	2.5	459.286	0.649	2.851	521.797
7	3.0	707.549	0.460	1.851	338.711
8	3.5	285.502	0.782	4.587	839.413
9	4.5	368.573	0.719	3.553	650.223
10	5.5	392.352	0.700	3.338	610.815
11	6.5	433.965	0.669	3.018	552.244
12	7.5	285.347	0.782	4.589	839.871
13	8.5	196.176	0.850	6.676	1221.631

Con los datos obtenidos de las pruebas realizadas para determinar los parámetros cinéticos, se observa que en un inicio la concentración de grupos metilol es baja, incrementando rápidamente en el transcurso de los primeros minutos, posteriormente viene un decremento importante en la concentración. En la gráfica de índice de hidroxilo vs tiempo se observa dicho fenómeno, ver figura IV.7.

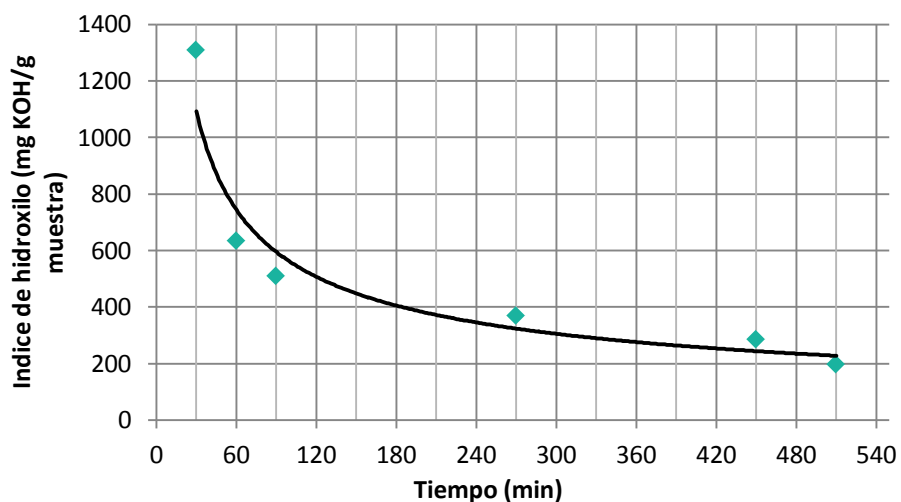


Figura IV.7 Variación del índice de hidroxilo a lo largo de la reacción.

Graficando el avance de reacción y concentración (relación IOH_t/IOH_0) contra el tiempo (presentado en la figura IV.8), se percibe un cruce justo a la mitad de la concentración y avance de reacción a un tiempo de 50 min, en este instante el polímero tiene ya un peso molecular promedio en número de 365 g/gmol.

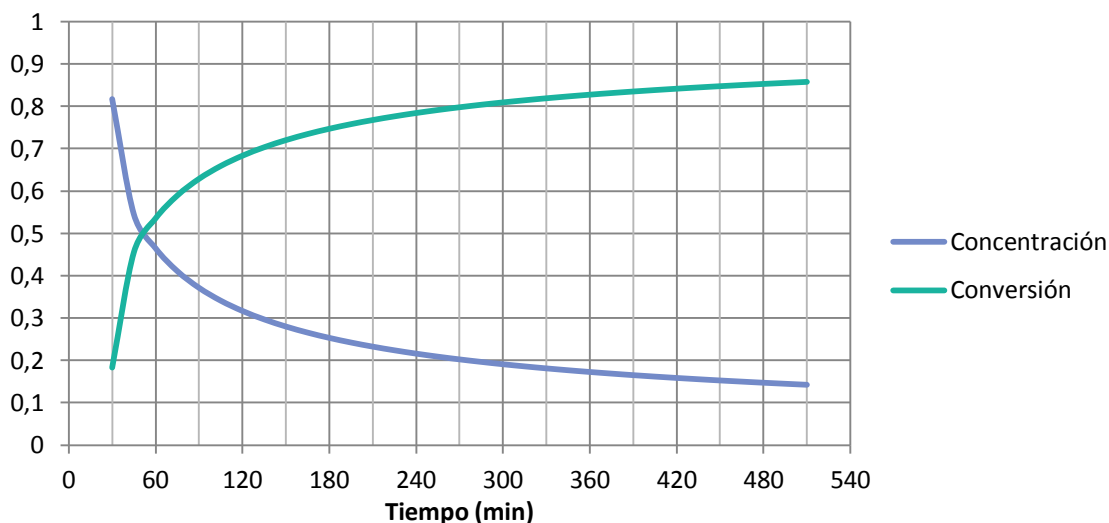


Figura IV.8 Comparación a través del tiempo de la conversión y avance de reacción.

De igual forma a partir de la segunda hora los decrementos del avance de reacción comienzan a estabilizarse alrededor de los 100 minutos de reacción, cuando el producto tiene un avance de reacción del 65% y un peso molecular promedio en número de 522.483 g/gmol, siendo este parámetro el punto donde la velocidad de reacción se torna cada vez más lenta, figura IV.9.

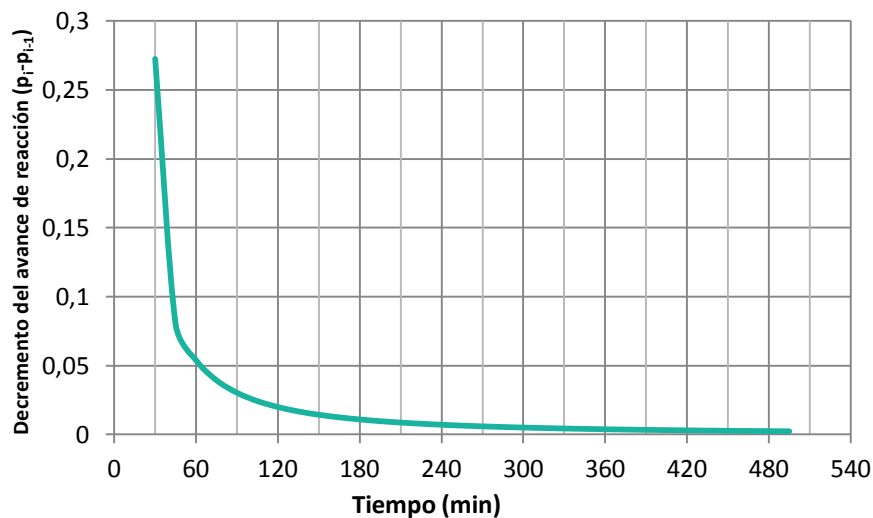
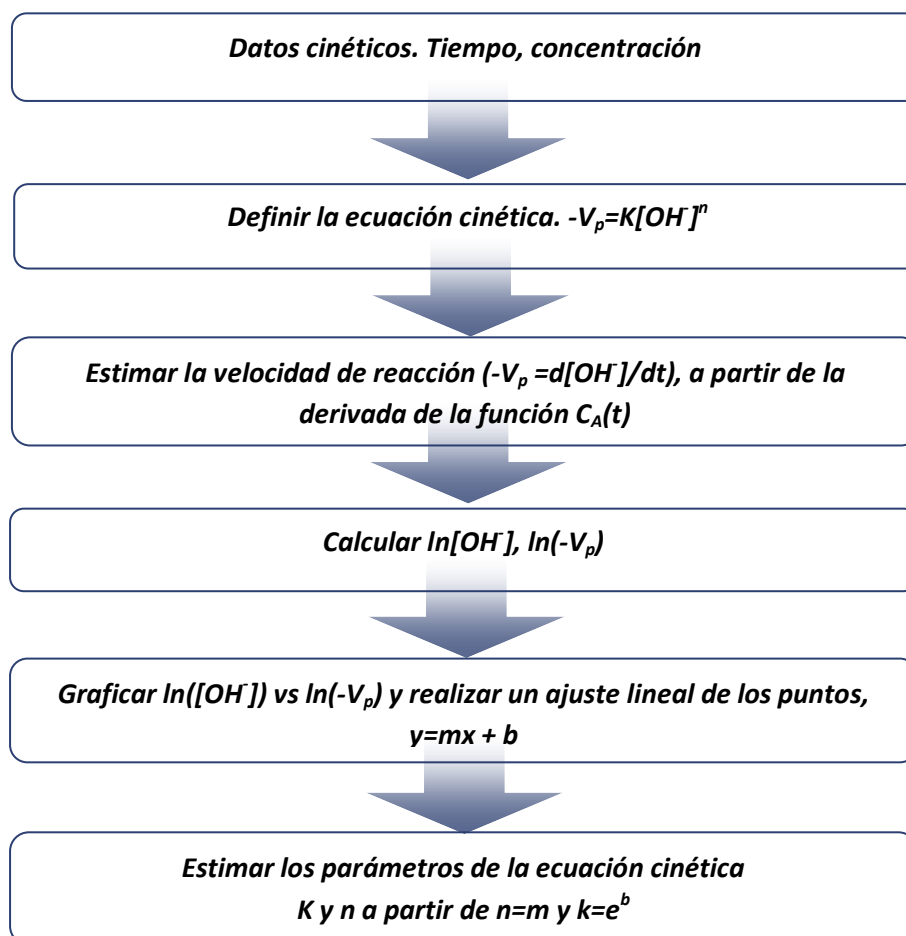


Figura IV.9 Disminución del cambio del avance de reacción durante la prueba

Por último para determinar la ecuación cinética de la reacción se optó por realizar el método diferencial, de la siguiente forma. ^[30]



Se determinó por el tipo de reacción, el modelo del tipo $-V_p = k [A]^n$, a partir de la gráfica de $\ln(-V_p)$ vs $\ln(OH^-)$, figura IV.10, realizando el ajuste de los datos se obtuvo la función $C_A(t)$, posteriormente se calculó la derivada $d[OH^-]/dt$

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = -411.725t^{-1.553}$$

Después se obtuvo $\ln[OH^-]$ y $\ln(-V_p)$, resultados que se muestran en la tabla 29.

Tabla 29 Cálculo de los datos para determinar la ecuación cinética

N/P	- V_p	$\ln [OH^-]$	$\ln(-V_p)$
1	1208.292	7.177	7.097
2	411.725	6.451	6.020
3	219.331	6.232	5.391
4	39.813	5.910	3.684
5	18.007	5.654	2.891
6	14.826	5.279	2.696
7	1208.292	7.177	7.097
8	411.725	6.451	6.020
9	219.331	6.232	5.391
10	39.813	5.910	3.684

Graficando $\ln [OH^-]$ vs $\ln(-V_p)$

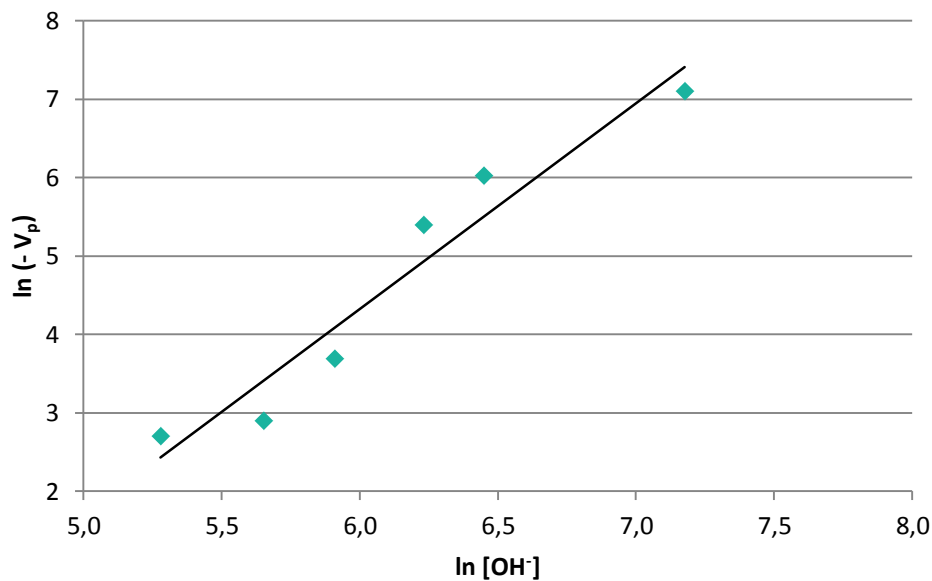


Figura IV 10 Gráfica de $\ln(-V_p)$ vs $\ln(OH^-)$

De la gráfica se obtienen los valores de n y k

$$y = 2.621x - 11.403, R^2 = 0.9335$$

$$n = b, n = 2.621$$

$$k = e^b$$

$$k = e^{-11.409} = 1.110 \times 10^{-5} \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g} \right)^{-1.621} \left(\frac{1}{h} \right)$$

El modelo cinético de reacción queda de la siguiente forma

$$\frac{d[OH]}{dt} = -1.110 \times 10^{-5} [A]^{2.621}$$

Ajustando la unidad de tiempo en minutos quedará de la siguiente forma:

$$-1.110 \times 10^{-5} \frac{mg \text{ KOH}}{g}^{-1.621} \frac{1}{h} \frac{1h}{60 \text{ min}} = -1.85 \times 10^{-7} \frac{mg \text{ KOH}}{g}^{-1.621} \frac{1}{min}$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = -1.85 \times 10^{-7} [A]^{2.621}$$

Teniendo así el modelo cinético de la polimerización de la p-toluensulfonamida

IV.4 Formulación

El esmalte obtenido de la formulación planteada en la sección 3.6 de este proyecto, se comparó con un esmalte para uñas comercial de la marca "Color Pop", elaborado en México con una formulación muy similar al del laboratorio y sin color, figura IV.11. Fueron sometidos a una inspección para determinar su apariencia, una prueba de secado y por último una prueba de aplicación, todos de forma cualitativa.



Figura IV 11 Esmaltes comprados, se muestra a la izquierda el obtenido en el laboratorio y a la derecha el esmalte comercial de la marca "Color POP".

Apariencia

El esmalte obtenido en el laboratorio presenta un aspecto translúcido, con una coloración ligeramente amarillenta de igual forma se percibe el sistema medianamente viscoso, olor penetrante similar al acetato de etilo, al tacto se siente pegajoso. Estas características coinciden con la apariencia del esmalte comercial (tabla 30).

Tabla 30 Apariencia de los esmaltes

Esmalte de uñas	Color	Olor
Laboratorio	Translucido Amarillo	Similar al Acetato de etilo (penetrante)
Comercial	Translucido amarillo	Similar al Acetato de etilo (penetrante)

Es importante mencionar que el esmalte del laboratorio se formuló faltando varios componentes, el agente de suspensión Hectorita de stearalkonio que ayuda para que el sistema sea tixotrópico, se tenga una mejor interacción y aplicación con los pigmentos; los componentes que confieren el color, elementos que brindarían las últimas propiedades al esmalte, en general se cuenta con los componentes más relevantes, solventes y plastificantes.^[31]

Tiempo de secado

Para estimar el tiempo de secado, se aplicaron los esmaltes de uñas en portaobjetos de dimensiones de 3 cm de ancho por 8 cm de largo, la aplicación se hizo en dos ocasiones. A continuación en la tabla 31 se muestran los resultados arrojados:

Tabla 31 Resultados de la prueba de tiempo de secado

Esmalte de uñas	Tiempo de secado
Laboratorio	95 segundos
Comercial	134 segundos

Comparando ambos lapsos, el esmalte elaborado en el laboratorio seca en un tiempo menor que el esmalte comercial, la figura IV.12 muestra los portaobjetos empleados.

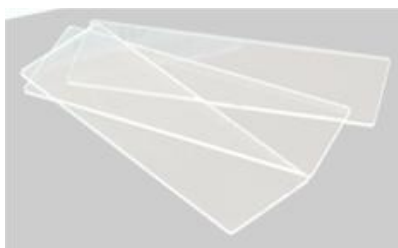


Figura IV.12 Portaobjetos de vidrio utilizados en la prueba de secado

Pruebas de aplicación

Esta prueba se realizó aplicando el esmalte en las uñas de las manos de dos personas (figura IV.13). En la mano izquierda con el esmalte obtenido en el laboratorio y en la mano derecha con el comercial, se observó el desempeño de ambos esmaltes a lo largo de 5 días



Figura IV.13 Aplicación de los esmalte de uñas, se muestra a la izquierda la aplicación del esmalte obtenido en el laboratorio y a la derecha el comercial.

Ambos esmaltes tiene un buen aspecto a la vista, presentado mayor brillo el esmalte elaborado en el laboratorio, de igual forma al tacto se percibe el esmalte del laboratorio con mayor dureza. El par de esmaltes tiene buena adherencia a las uñas en la aplicación, a continuación se muestran dichos resultados en la tabla 32.

Tabla 32 Apariencia de la aplicación de los esmaltes

Esmalte de uñas	Brillo	Adherencia	Dureza
Laboratorio	✓	✓	✓
Comercial	✓	✓	✓

Con el fin de comparar la duración que tiene el esmalte en situaciones reales se realizó esta comparación

Es importante considerar que conforme avanzan los días las uñas crecen una pequeña porción, desplazando el recubrimiento varios milímetros de la base de la uña.

Para el caso del esmalte elaborado en el laboratorio, permaneció poco más de un día sin cambios después de realizar la aplicación, al cabo de 48 h en un par de uñas se observan ligeras marcas en el esmalte, pero cumplidas las 72 h a raíz del desplazamiento de la uña por su crecimiento, existen minúsculas zonas donde el recubrimiento se torna quebradizo y cumplidas las 96 h comienza a desprenderse ligeramente.

Por otra parte con el esmalte comercial al cabo de 12 h después de la aplicación, el recubrimiento comienza a convertirse quebradizo, incrementándose esta condición en la base y la orilla de la uña, cumplidas las 48 h, es notoria la pérdida del recubrimiento además de una disminución sustancial del brillo. Con el desplazamiento de la uña, cumplidos los cuatro días de la aplicación más de la mitad del esmalte se ha desprendido, causando así una mala apariencia.

En la tabla 33 se muestra el seguimiento que se tuvo de la aplicación de ambos esmaltes.

Tabla 33 Seguimiento de los recubrimientos aplicados

Esmalte laboratorio		Esmalte comercial	
Tiempo	Observaciones	Tiempo	Observaciones
12 h	Sin cambios desde la aplicación	12 h	Comienza a volverse quebradizo
24 h	Sin cambios desde la aplicación	24 h	Continúan incrementándose las zonas quebradizas
48 h	Aparecen marcas en el recubrimiento	48 h	Disminución del brillo
72 h	Al crecer la uña se recorre el recubrimiento un par de milímetros, donde comienza fracturarse el esmalte.	72 h	Al crecer la uña se recorre el recubrimiento un par de milímetros y comienza a desprenderse por la parte de la cutícula
96 h	Empieza a desprenderse ligeramente el esmalte en la base de la uña, pero en general tiene buena apariencia.	96 h	Más de la mitad del recubrimiento de la uña tanto de la base como de las orillas se ha desprendido.
144 h	En una uña se ha desprendido más de la mitad del recubrimiento.	144 h	Continúa el desprendimiento masivo lo que genera un mal aspecto.

CONCLUSIONES

El polímero p-toluensulfonamida formaldehído, se obtiene a partir de los reactivos formaldehído y la p-toluensulfonamida, ambos reaccionan en una policondensación, las etapas involucradas son dos: metilolación y polimerización. La influencia del pH en la síntesis es rotunda.

El polímero obtenido en medio básico, acorde con las pruebas realizadas en la experimentación coincide ampliamente con su análogo industrial, tales similitudes son: punto de fusión, apariencia y grupos funcionales, también presenta buenas características para ser utilizado en aplicaciones cosmetológicas: solubilidad, viscosidad y apariencia. Por lo que indudablemente se asevera lo siguiente: ***El tratamiento que brinda mejores propiedades al polímero p-toluensulfonamida formaldehído en la aplicación cosmetológica, es el catalizado por el medio básico (NaOH).***

El producto obtenido en medio ácido tiene un punto de fusión de 160 °C, que concuerda con uno de los resultados tomados de la literatura, un trímero cíclico obtenido en el año de 1969, corroborado también por el espectrograma Infrarrojo. No obstante dicho punto de fusión y apariencia, no coinciden con los datos técnicos del producto industrial, asimismo no presenta la adecuada viscosidad y solubilidad, por lo que no tiene las características suficientes para ser utilizado en la formulación de un esmalte de uñas.

Los parámetros cinéticos de la reacción, para obtener la p-toluensulfonamida formaldehído catalizada en medio básico, arrojan que a partir de 90 a 110 minutos es el tiempo donde se determina el avance de reacción con mayor incremento, en este intervalo el polímero presenta un peso molecular promedio en número de 522.483 g/gmol y un avance de reacción del 65%.

Se corroboró el éxito de la p-toluensulfonamida formaldehido obtenida en medio básico, a través de una formulación “típica” de un esmalte de uñas, haciendo la comparación con uno comercial, ambos presentan características físicas muy similares, pero en la aplicación, el realizado en el laboratorio tiene propiedades superiores al comercial, manifestándose en el brillo, dureza y adherencia.

RECOMENDACIONES

Para investigaciones posteriores se recomienda:

En lo que respecta al experimento que utiliza como catalizador el medio ácido, se puede considerar una concentración menor de la solución ácida empleada y así tener una disminución en el pH, también modificar el tipo de ácido por uno orgánico.

En la experimentación, es conveniente utilizar un reactor de vidrio con un sistema de agitación del mismo material o de lo contrario con el recubrimiento adecuado.

Para el producto obtenido en medio básico, se puede considerar un tiempo de reacción superior a los 60 minutos y contrastar el desempeño del polímero, en el esmalte de uñas contra el tiempo de reacción. De igual forma cambiar el catalizador empleado por una base orgánica.

Realizar un análisis de los esmaltes de uñas, con procedimientos de calidad de la industria cosmetológica y una comparación cuantitativa con las propiedades que emanen del análisis.

Es importante implementar otras técnicas para la caracterización del compuesto, como la Resonancia Magnética Nuclear, entre otros.

REFERENCIAS

- 1) Brel A. O., Pays M., Marbach H. L., ***Handbook of cosmetics science and technology***, Marcel Dekker Inc., New York E.U.A., 2001, pp. 5-14 y 685-688.
- 2) Kirk R. E., Othmer D. F., ***Encyclopedia of chemical technology***, vol 7, 5a ed, Wiley-Interscience, 2007, pp. 820-865
- 3) Stoye D., Fritay W., ***Paints, coatings and solvents***, 2a ed, Wiley-UCH, Alemania, 1998, pp. 12-19 y 37-50.
- 4) Laba D., ***Cosmetics science and technology series***, Vol. 13 Rheological properties of cosmetics and toiletries, Mercel Dekker Inc., E.U.A., 1993, pp. 153-221.
- 5) Botler H., ***Poucher's Perfumes, cosmetics and soaps***, 10a ed, Kluver academic publishers, E.U.A., 2000, pp. 332-340.
- 6) Mc Master L., ***Condensations of some toluensulfonamides with trioximehylene and with formaldehyde solution***, Journal of the America Chemical Society, vol 56, Washington E.U.A., 1934, pp. 204-206.
- 7) Egginton C.D. y Lambie A.J., ***Reaction between Toluene-p-Sulphonamide and formaldehyde***, Journal of Chemical Society, Oldbury, Warley, Worcestershire, 1969, pp. 1623-1625.
- 8) Axcentive, ***Hoja de seguridad KETJENFLEX MH***, GB-United Kingdom, 2011/04/01, recuperado de: <http://www.axcentive.com/savefile/382>, el 28 de Febrero del 2011
- 9) Rietschel R.L., Fowter S.F. Jr., ***Fisher's contac dermatitis***, 5a ed, Lippincot Williams & Wilkins, Philadelphia E.U.A., 2001, pp. 250-251. Dermatitis
- 10) INEGI, ***La industria química en México***, serie estadísticas, 2008, Aguascalientes México, pp. 69-71, 102, 105, 108, 110.
- 11) Kirk R.E., Othmer D.F., ***Encyclopedia of chemical technology***, vol 8, 5a ed, Wiley-Interscience, 2007, pp. 429-446

- 12) Kirk R.E., Othmer D.F., **Encyclopedia of chemical technology**, vol 14, 5a ed, Wiley-Interscience, 2007, pp. 777-781.
- 13) Kirk R.E., Othmer D.F., **Encyclopedia of chemical technology**, vol 13, 5a ed, Wiley-Interscience, 2007, pp. 818-845
- 14) Kirk R.E., Othmer D.F., **Encyclopedia of chemical technology**, vol 15, 5a ed, Wiley-Interscience, 2007, pp. 551-558.
- 15) McMurry J., **Química Orgánica**, 7a ed, Cengage learning, Mexico, D.F., 2008, pp. 695
- 16) Solomon D.H., **The chemistry of organic film formers**, Robert E. Krieger publishing Co. Inc., Florida E.U.A., 1977, pp. 233-253.
- 17) Odian G., **Principles of polymerization**, 4a ed, Wiley interscience, E.U.A., 2004, pp. 39-80, ISBN 0-471-27400-3
- 18) Universidad de Oviedo España, **Síntesis de polímeros y polimerización**, recuperado de: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema1.Anexo2.SintesisPOLIMEROS.pdf>, el 18 Febrero del 2012
- 19) Koleske J. V., **Paint and Coating Testing Manual: 15th Edition of the Gardner-Sward Handbook**, 15a ed, ASTM manual series, E.U.A., 2012, pp. 57, ISBN13: 978-0-8031-7017-9
- 20) Krauze, Lange, González J., **Introducción al Análisis Químico de los Plásticos**, Blume, Madrid, 1970, pp. 39-43
- 21) Copas de inmersión de viscosidad tipo Zahn, **Instructivo de operación**, recuperado de: http://www.viscometers.org/PDF/Manuals/laboratory/Zahn_Cup_M09-407.pdf, el 18 de Febrero del 2012.
- 22) Laba D., **Cosmetics science and technology series**, Vol. 13 Rheological properties of cosmetics and toiletries, MerceL Dekker Inc., E.U.A., 1993, pp. 403-420
- 23) Koeing J.L. , **Spectroscopy of polimers**, Elsevier education inc., Holanda, 1999 pp. 759-785

- 24) Sadtler S.P., ***Espectrograma infrarrojo Santolite MHP (Formaldehído-aryl-sulfonamida)***, D4028, E.U.A. 1961
- 25) Espectroscopia infrarroja, ***Compuestos nitrogenados***, recuperado de: http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/espectroscopia/Tomo_1_PD_F/IR4.pdf, el 18 de Febrero del 2012.
- 26) Espectroscopia infrarroja, ***Hidrocarburos***, recuperado de: http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/ir/descargas/5_ir_hidrocarburos.pdf el 18 de Febrero del 2012.
- 27) Eisner F., Ossa C., Benavente A., ***Interpretación de resultados de un test de solubilidad para barnices***, Conserva No. 9, Chile, 2005
- 28) Smith G.D., Johnson R., ***Strip 'Teas' solubility data for the removal (and application) of low molecular weight synthetic resins used as in painting media and picture varnishes***, WAAC Newsletter, vol 30, No. 1, E.U.A., 2008, pp. 11-19.
- 29) Sánchez D.G., ***Técnicas participativas para la planeación***, fundación ICA, México, 2008, pp. 183-195, ISBN: 968-5520 08-9
- 30) Departamento de ingeniería química, Universidad del país Vasco, Ruben Lopez Fonseca, ***Métodos diferenciales de análisis de datos cinéticos***, recuperado de: http://cvb.ehu.es/open_course_ware/castellano/experimentales/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias_tema_03.pdf, el 18 de Febrero del 2012
- 31) Braun D.B., Rosen M.R., ***Rheology modifiers handbook practical use and application***, William Andrew publishing, New York E.U.A., 2000, pp. 176-178.

ANEXO I

Valoración de la solución de NaOH utilizada en la experimentación

A continuación se describe la valoración de las soluciones de NaOH utilizada anteriormente y necesaria para los cálculos realizados en la determinación del índice de hidroxilo.

Para tal efecto se realizó: la preparación de las soluciones de Hidróxido de sodio, se pesó el estándar (Biftalato de Potasio) y se titularon las muestras.

Tabla A.1. Solución 1 de NaOH

Solución	1	2	3
Muestra	N (eq g/L)	N (eq g/L)	N (eq g/L)
1	1.1320	1.175	1.067
2	1.089	1.1435	1.057
3	1.088	1.1446	1.054
Normalidad promedio	1.106	1.154	1.058