

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



PARTICIPACION DE LA MONTMORILLONITA  
SODICA EN REACCIONES CON SUSTRATOS  
BENCILICOS

Por  
JESUS ANGEL VALENCIA GALLEGOS

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Química Orgánica

ENERO DE 2001

TM

Z5521

FCO

2001

V3



1020145459



# UANL

---

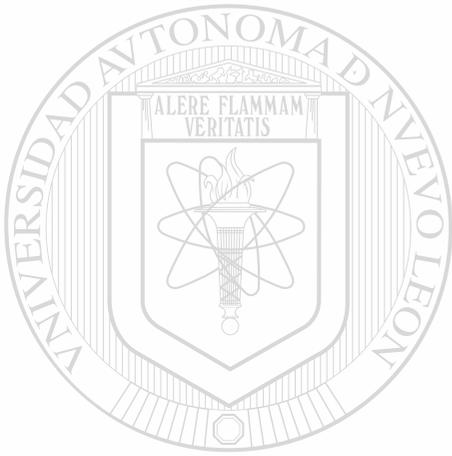
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

T

V3



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

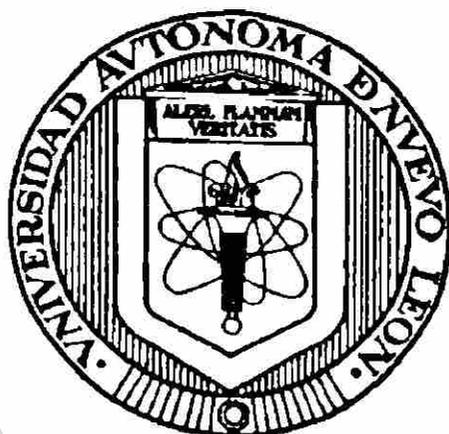
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO  
TESIS

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**PARTICIPACION DE LA MONTMORILLONITA SODICA  
EN REACCIONES CON SUSTRATOS BENCILICOS**

Por

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**JESUS ANGEL VALENCIA GALLEGOS**

**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Química Orgánica**

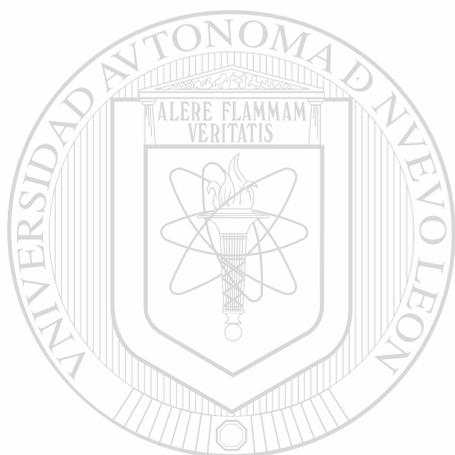
**Enero, 2001**

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes	1
1.1.1 Contexto social	1
1.1.2 Área del proyecto	2
1.2 Proyecto	3
1.2.1 Compuestos bencílicos	3
1.2.2 Planteamiento de la hipótesis	5
1.2.3 Fundamentos teóricos	7
1.2.3.1 Montmorillonita	7
1.2.3.2 Éteres corona	10
1.2.3.3 Alcohol bencílico	13
1.2.3.4 Cloruro de bencilo	16
1.2.4 Objetivos del proyecto	17
<b>2 MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>19</b>
2.1 Substancias empleadas	19
2.1.1 Caracterización de la montmorillonita	19
2.1.1.1 TGA-DTA	19
2.1.1.2 Difracción de rayos X	21
2.1.1.3 Espectroscopía IR	26
2.2 Equipo	27
2.2.1 Conductividad	27
2.2.2 Análisis térmico DTA-TGA	27
2.2.3 Espectroscopía IR	27
2.2.4 Difracción de rayos X	27
2.2.5 Cromatografía de líquidos de alto desempeño (CLAD)	28
2.3 Metodología	28
2.3.1 Conductividad	28
2.3.2 Isotermas de adsorción	29
2.3.3 Reacciones	30
2.3.4 Análisis por CLAD	31

<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSION . . . . .</b>	<b>37</b>
3 1	Análisis del efecto de la presencia de éter corona sobre la conductividad de suspensiones de montmorillonita en DMF y DMSO . . . . .	37
3 2	Obtención de las isotermas de adsorción de cloruro de bencilo sobre montmorillonita en DMF . . . . .	48
3 3	Estudio del efecto de la presencia del éter corona 15-corona-5 en la reacción del cloruro de bencilo con hidróxido de sodio, en DMF, para obtener alcohol bencílico . . . . .	53
3 3 1	Condiciones generales de reacción	
	Pruebas preliminares . . . . .	58
3 3 2	Plan experimental . . . . .	63
3 3 3	Resultados . . . . .	66
3 3 3 1	Alcohol bencílico . . . . .	68
3 3 3 2	Benzaldehído . . . . .	69
3 3 3 3	Éter bencílico . . . . .	72
3 3 3 4	Relación alcohol bencílico a éter bencílico . . . . .	76
3 3 3 5	Compuesto no identificado . . . . .	79
3 3 3 6	Distribución de productos . . . . .	80
3 3 3 7	Análisis de la montmorillonita de reacción . . . . .	85
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>89</b>
4.1	Conclusiones . . . . .	89
4 1 1	Con respecto a la hipótesis planteada . . . . .	89
4 1 2	Otras conclusiones . . . . .	89
4 2	Recomendaciones . . . . .	93
	<b>REFERENCIAS . . . . .</b>	<b>95</b>
	<b>APÉNDICES . . . . .</b>	<b>99</b>
Apéndice I	Propiedades físicas del cloruro de bencilo y alcohol bencílico . . . . .	100
Apéndice II	Substancias empleadas en el presente proyecto . . . . .	101
Apéndice III	Información comercial de la montmorillonita empleada . . . . .	102

Apéndice IV	Propiedades de los solventes DMF y DMSO . . . . .	104
Apéndice V	Cromatogramas de CLAD de diferentes etapas de la reacción	105
Apéndice VI	Análisis térmicos TGA y DTA de la montmorillonita después de la reacción . . . . .	107
Apéndice VII	Análisis de IR de montmorillonita después de la reacción . . . . .	109
Apéndice VIII	Análisis de difracción de rayos X de la montmorillonita después de la reacción . . . . .	111



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
I.	Carga típica de reactor para la producción industrial de alcohol bencílico .....	14
II.	Composición de solventes para la CLAD ..	32
III	Composición de solventes para la CLAD de compuestos bencílicos Método mejorado .. . .	36
IV	Datos experimentales para la conductividad de montmorillonita en DMF .....	40
V	Datos experimentales para la conductividad de montmorillonita en DMSO	41
VI	Datos de efecto del éter 18-C-6 sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMF .. . . .	45
VII.	Datos de efecto del éter 18-C-6 sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMSO .. . . .	46
VIII	Datos de efecto del éter 15-C-5 sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMF .. . . .	47
IX	Características importantes del sistema estudiado .. . . .	52
X	Condiciones de pruebas preliminares .. . . .	58
XI	Resultados de CLAD de pruebas preliminares. Prueba 1.....	59
XII.	Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 2	59

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
XIII Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 3	59
XIV Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 4 . . . . .	60
XV Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 5	60
XVI. Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 6 . . . . .	61
XVII Factores y niveles a considerar en el estudio ...	65
XVIII Diseño experimental y orden de pruebas aleatorizado .. . . . .	66
XIX Resultados de los experimentos . . . . .	67
XX Distribución de productos de interés en diferentes etapas de la reacción . . . . .	81
XXI Equivalente a cloruro de bencilo de los compuestos formados en diferentes etapas de la reacción .. . . . .	85

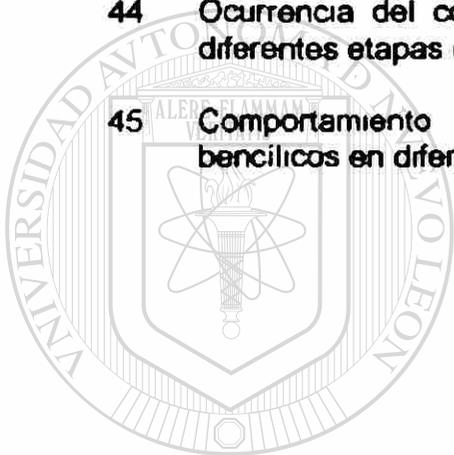
## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Estructura general del residuo bencílico.	3
2. Estructura general del cation bencilo	3
3 Cromatograma de CLAD para el producto de la reacción de la bentonita con éter bencílico	5
4 Reacción de obtención del alcohol bencílico	6
5 Estructura de la montmorillonita	9
6 Representación simplificada del equilibrio de disociación de la arcilla	10
7. Éteres corona específicos para complejar ion sodio.	12
8 Representación simplificada del equilibrio de disociación de la arcilla	13
<hr/>	
9 Termogramas de la montmorillonita usada y reportado	21
10 Difractogramas de rayos X reportado en la literatura y obtenido de la muestra de montmorillonita usada en el proyecto	25
11. Espectros IR para la montmorillonita empleada y reportada para una montmorillonita de Wyoming	26
12 Curvas de calibración para CLAD de algunos compuestos bencílicos	33
13 Curvas de calibración para CLAD para el benzaldehído	33



<b>Figura</b>	<b>Página</b>
26. Isotermas de adsorción del cloruro de bencilo sobre montmorillonita en DMF en presencia de éter 15-corona-5 .....	51
27. Gráficas de Langmuir para la adsorción de cloruro de bencilo sobre montmorillonita en DMF, en presencia de éter 15-corona-5	52
28. Reacción de obtención del alcohol bencilico a partir del cloruro de bencilo .....	53
29. Reacción de formación del éter bencilico .....	54
30. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo. Alcohol bencilico .....	68
31. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo Benzaldehido .....	69
32. Mecanismo de formación de benzaldehido en la reacción ... ..	71
33. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo Éter bencilico .....	72
34. Gráfica de la interacción arcilla-éter corona en la ocurrencia de éter bencilico en la reacción .....	73
35. Gráficas de respuesta para el éter bencilico .....	74
36. Gráficas de respuesta para el éter bencilico .....	75
37. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo Relación alcohol bencilico-éter bencilico .....	76
38. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo Relación alcohol bencilico-éter bencilico .....	77
39. Gráfica de la interacción arcilla-éter corona en la relación alcohol-éter bencilicos ..	78

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
40 Gráfica de la interacción arcilla-éter corona en la relación alcohol-éter bencilicos . . . . .	78
41 Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo Compuesto no identificado . . . . .	79
42 Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo. Compuesto no identificado . . . . .	80
43 Distribución de productos en diferentes etapas de la reacción	82
44 Ocurrencia del compuesto no identificado, en diferentes etapas de la reacción . . . . .	83
45 Comportamiento de la relación alcohol-éter bencilicos en diferentes etapas de la reacción . . . . .	83



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

#### 1.1 Antecedentes

##### 1.1.1 Contexto Social

El desarrollo de un país es impulsado no solo por su actividad comercial, sino por el desarrollo de tecnología propia, la cual cataliza a aquella colocándolo en una mejor posición competitiva con respecto a otros países. Para ejemplos, basta solo mencionar dos: Japón y Alemania. En esta época, en la cual la globalización de la economía ya es un hecho, lo anterior adquiere una importancia que no se puede soslayar y la atención que se ponga a las actividades de investigación científica en las universidades y escuelas de educación superior y su vinculación con las actividades económicas para lograr un mejor aprovechamiento de sus recursos humanos y naturales, tendrá un efecto multiplicador en la economía.

Por otro lado, la prevención de la generación de residuos industriales y el desarrollo y aplicación de tratamientos de los mismos con mayor eficiencia y facilidad de operación es una necesidad creciente.

que impone la sociedad mexicana en la conservación del equilibrio ecológico

La industria química está inmersa en este contexto y, por lo tanto, es necesario encontrar vías alternativas para obtener los productos químicos que actualmente se requieren o desarrollar sustitutos adecuados mediante procesos más limpios que los actualmente empleados o, como otra alternativa, desarrollar metodologías para reprocesar los subproductos no deseados

En este trabajo se trata de contribuir en este sentido identificando metodologías que prevengan la generación de subproductos no deseados y de residuos contaminantes, y que permitan reutilizar o reciclar los subproductos y residuos previamente obtenidos en un área particular de la química orgánica

---

### 1.1.2. Área del Proyecto

El proyecto considera la integración del conocimiento de diferentes áreas de la Química como lo son la síntesis orgánica y la química inorgánica para investigar una alternativa viable para la obtención de compuestos bencílicos con mayores rendimientos y menor formación de subproductos considerando un producto particular de este tipo. Considerando los aspectos teóricos que se expondrán más adelante, se establece en este trabajo una hipótesis que se desea contrastar a través de la experimentación

## 1.2 Proyecto

### 1.2.1 Compuestos Bencílicos

Los compuestos bencílicos son entidades químicas que en su estructura tienen el grupo bencílico del tipo indicado en la figura 1

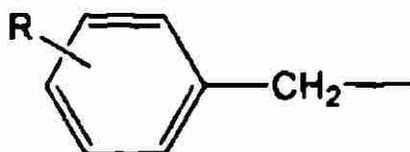


Figura 1 Estructura general del grupo bencílico  
R puede ser hidrógeno o uno o más grupos alquilo o arilo unidos al anillo

La incorporación de este grupo característico de átomos se da, casi siempre, a partir de un compuesto que lo genera como catión o radical libre. El catión bencílico más sencillo es el catión bencilo (figura 2) y puede ser formado fácilmente a partir del halogenuro correspondiente —usualmente el cloruro

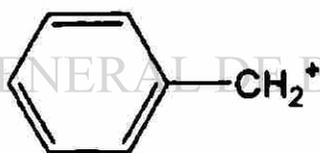


Figura 2 Estructura general del catión bencilo

Este ion es muy reactivo pudiendo seguir mecanismos de reacción  $S_N1$  o  $S_N2$  según las condiciones de reacción y no es raro que ambos mecanismos ocurran simultáneamente

En la industria química los compuestos bencílicos son de gran utilidad. Son usados para preparar componentes de mezclas saborizantes y de perfumería, plastificantes, desinfectantes colorantes, diluyentes reactivos en sistemas epóxicos y reveladores de color en fotografía, por mencionar algunas de las aplicaciones de este tipo de compuestos. Sin embargo las reacciones químicas que los forman generalmente transcurren con formación de subproductos de poca o ninguna utilidad práctica, frecuentemente de difícil separación que van desde compuestos definidos hasta mezclas de éstos con sustancias poliméricas complejas debido a que en el mecanismo de estas reacciones participan especies reactivas tales como radicales libres y carbocationes estabilizados por resonancia dependiendo de las condiciones de reacción. Esto representa disminución de rendimientos, operaciones unitarias adicionales, aumento de costos de operación y mayor riesgo ambiental. La formación de subproductos en las reacciones que involucran estas especies ha

---

ocasionado que se realice investigación con el propósito de disminuir su formación, la regeneración de los materiales de partida y el empleo de los mismos para darles valor. Particularmente interesante es la fácil formación de éter bencílico en las reacciones en las que interviene o se forma el alcohol bencílico,  $C_6H_5CH_2OH$ , la cual reduce el rendimiento de las mismas. Su formación obliga al tratamiento de las mezclas de reacción para su separación, purificación y uso, o su descomposición para obtener el alcohol bencílico inicial.

### 1.2.2. Planteamiento de la Hipotesis

Recientemente, durante una investigación de métodos de debencilación de éteres bencilicos<sup>1</sup> se identificó un área de estudio que justifican una revisión experimental adicional, en virtud de los resultados prometedores obtenidos con el empleo de materiales, naturales o sintéticos, con capacidad de intercambio iónico, catiónico en particular. Las pruebas realizadas en el trabajo referido determinaron que la bentonita -un mineral no ferroso natural, cuyo componente principal es la montmorillonita- es capaz de convertir el éter bencilico en el correspondiente alcohol, con muy buen rendimiento, tal como se muestra en la figura 3.



Figura 3. Cromatograma de CLAD para el producto de la reacción de la bentonita con éter bencilico<sup>1</sup>.

Estos resultados sugieren, a priori, que la presencia de este tipo de arcilla influye en el curso de la reacción de debencilación y que es probable que

sea a través de una interacción entre los intermedios de reacción probablemente cationes bencílicos- y las características de intercambio cationico de la arcilla. Este hecho da origen al presente proyecto en el cual se estudiará más a fondo las interacciones de la bentonita con otros sustratos bencílicos y su posible participación en el mecanismo de una reacción importante de este tipo de compuestos como lo es la obtención de alcohol bencílico a partir de cloruro de bencilo (figura 4) con el propósito de investigar una alternativa viable para su obtención.

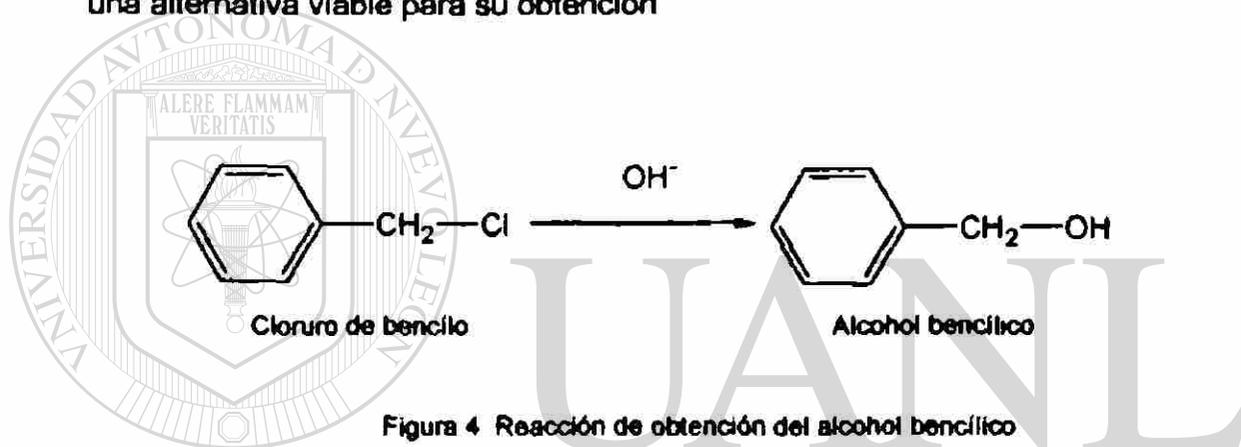


Figura 4 Reacción de obtención del alcohol bencílico

Otro aspecto que incorpora el presente proyecto es el uso de un tipo de compuestos denominados éteres corona los cuales tienen la capacidad de complejar selectivamente diferentes cationes. En este caso se usará un éter corona específico para el ion sodio, presente como cation de saturación o contraion en la arcilla. La complejación del sodio facilitará la interacción de las especies cargadas, que puedan formarse en el medio de reacción con los sitios de intercambio de la arcilla.

Se ha consultado la literatura con gran profundidad a través de bancos de información (SciFinder) publicaciones periódicas científicas, libros especializados si encontrar estudios similares al tema del presente proyecto

En base a lo anterior se desea realizar el trabajo experimental necesario para contrastar la siguiente hipótesis

***H<sub>0</sub> : La Montmorillonita estabiliza al catión bencilico permitiendo reacciones de sustitución nucleofílica más limpias.***

1 2 3 Fundamentos teóricos

1 2 3 1 Montmorillonita

La montmorillonita<sup>2</sup> se presenta en forma de masas compactas de color gris, blanco, teñido, a veces, con coloraciones marrones verdosas o amarillentas. Su fractura es concooidal y es una arcilla muy pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7 g/cc de acuerdo al grado de hidratación. Al microscopio electrónico se reconoce con cierta facilidad su morfología característica. Conforman laminillas muy delgadas (0.002 m $\mu$  de espesor y 0.2 a 0.02 m $\mu$  de largo aproximadamente) que dobladas o curvadas se agrupan en un conjunto nuboso. Probablemente las laminillas no constituyen cristales individuales sino conjuntos de láminas dispuestas en series paralelas como un paquete de hojas.

La montmorillonita es un mineral expansible que consta estructuralmente, de dos capas tetraédricas de óxido de silicio y una capa octaédrica interna de óxido de aluminio. Las hojas tetraédricas y octaédricas se combinan de forma que las puntas de los tetraedros de cada hoja de sílice y los dos planos de hidroxilos de la hoja octaédrica forman planos comunes. Las laminillas de la arcilla permanecen unidas por fuerzas de atracción de Van der Waals. Debido a sustituciones isomórficas en su formación natural las laminillas de arcilla tienen un exceso de carga que les da la capacidad de intercambio catiónico (CIC) que fluctúa entre 80-150 meq/100g cuando están en dispersión en un medio adecuado. En estado natural este exceso de carga se halla balanceado por la presencia de iones de intercambio, siendo los más frecuentes sodio, calcio y magnesio. La figura 5 muestra la estructura de la montmorillonita más aceptada.

Los análisis demuestran que, pese a la variación química, la carga de la estructura es de alrededor de 0.67 por celda unitaria (en base a 20 oxígenos en la red unitaria) y entre límites de 0.5 a 1.0. Ello significa un valor teórico de CIC de 91.5 meq/100g. La densidad de carga superficial, esto es, el número de posiciones cargadas por unidad de superficie alcanza a 0.8 e/ $\mu\text{m}^2$ .

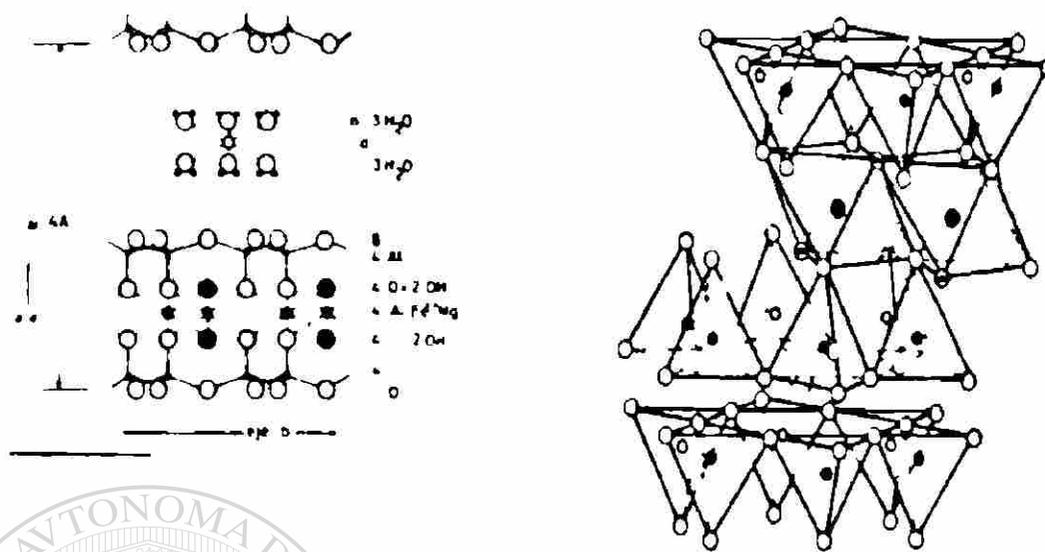
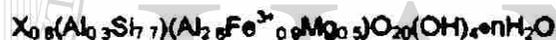


Figura 5 Estructura de la montmorillonita<sup>4</sup>



X indica la carga de la celda unitaria, el paréntesis de la izquierda la red de sílica con Al reemplazando parte del Si el paréntesis central, átomos de Al octaédricos parcialmente reemplazados por  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Para lograr aprovechar al máximo la CIC de la arcilla es necesario separar los grupos de laminillas que la conforman venciendo las fuerzas de atracción entre ellas exponiendo su superficie a la interacción, ya que se ha demostrado que en los procesos de adsorción e intercambio solo interviene la superficie externa<sup>3</sup> Esto se logra mediante energía mecánica usando alto esfuerzo cortante al momento de la dispersión. Las moléculas polares pueden penetrar entre las capas unitarias. La facilidad de penetración y posterior dispersión de la arcilla está en función del tipo de catión y de la polaridad y tamaño de la molécula entrante que en este caso es el solvente. Al dispersar la

arcilla en un medio líquido adecuado se establece el siguiente equilibrio de disociación simplificado (ver figura 6)



Figura 6 Representación simplificada del equilibrio de disociación de la arcilla  
M representa a las partículas de arcilla con deficiencia de carga

el cual en solventes orgánicos estará favorecido hacia la izquierda conforme a la menor capacidad del solvente de penetrar las capas interlaminares de la arcilla, solvatar los contraiones y transportarlos a la solución. Las características más importantes son la constante dieléctrica y la viscosidad. La medición de la conductividad de una dispersión de arcilla en un solvente en particular pueden señalar la eficacia del mismo en favorecer la disociación de la arcilla

### 1.2.3.2 Eteres corona

El descubrimiento de Pedersen<sup>4</sup> de que los éteres macrocíclicos muestran una marcada tendencia a formar complejos estables con sales metálicas, especialmente aquellas de metales alcalinos y alcalinotérreos, causó un incremento en el conocimiento de la química de estos compuestos. Estos compuestos forman complejos 1:1 sal-poliéter en los cuales el catión está rodeado por los átomos de oxígeno del ciclo etéreo aunque también se conocen complejos 2:1 y 3:2 sal-poliéter. Como resultado de su formación los

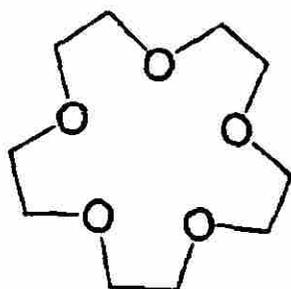
compuestos iónicos de estos metales puedan ser solubilizados en medios orgánicos. Además, la complejación de los cationes previene la asociación estrecha entre los iones de carga opuesta conduciendo a un incremento considerable en la nucleofiliidad y basicidad de las especies aniónicas. Un ejemplo dramático de esto lo tenemos en la disolución del permanganato de potasio en benceno por la adición del éter dicitohexil-18-corona-6 denominado "benceno púrpura" por el color desarrollado por la disolución la cual es capaz de oxidar tolueno a ácido benzóico en condiciones de reacción suaves y homogéneas<sup>6</sup>.

Hay una correspondencia estrecha entre el diámetro del catión y el diámetro del "hueco" central del poliéter cíclico (ver figura 7), medido a partir de modelos para el tamaño óptimo del poliéter para complejar el catión<sup>6</sup>. El tamaño óptimo del anillo es de 15 a 18 para el ion sodio (diámetro iónico de 1.94Å), 18 para el ion potasio (diámetro iónico de 2.66Å), y 18 a 21 para el ion cesio (diámetro iónico de 3.34Å).

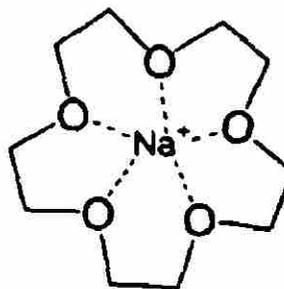
---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

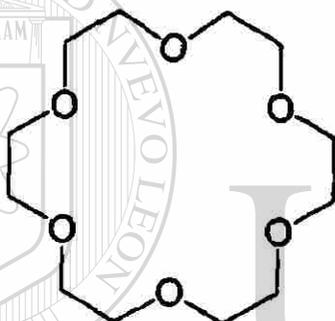
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



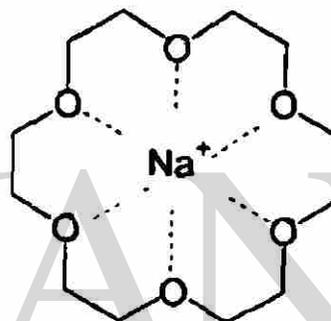
Eter 15-corona-5  
Hueco de 1.7-2.2 Å



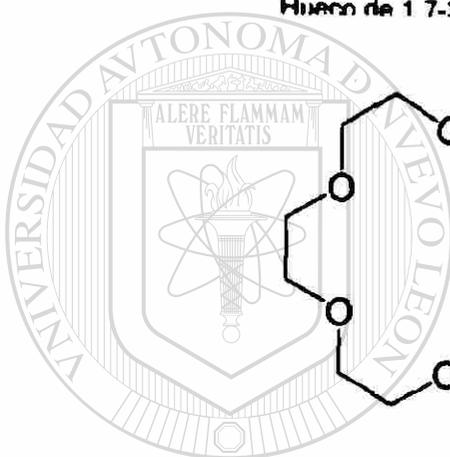
Complejo 1:1 Eter 15-corona-5 - sodio



Eter 18-corona-6  
Hueco de 2.6-3.2 Å



Complejo 1:1 Eter 18-corona-6 - sodio



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 7 Eteres corona específicos para complejar ion sodio

La presencia de una especie que compleja selectivamente el ion sodio, tal como el éter corona 18-corona-6 establece ahora la situación siguiente con la montmorillonita (ver figura 8) en la cual hay ahora más sitios cargados

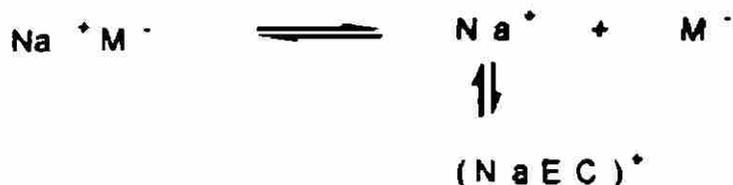


Figura 8 Representación simplificada del equilibrio de disociación de la arcilla  
M representa a las partículas de arcilla con deficiencia de carga

disponibles para interactuar con las especies positivas presentes en el medio ya que el ion sodio al estar complejado, tendrá disminuida su capacidad de interacción con la arcilla

Esta situación aunado al bajo poder solvatante del medio polar aprótico, comparado al del agua permite un aumento en la capacidad de fijación de la arcilla al disminuir la afinidad del catión por los sitios negativos, dejándolos "desnudos" Esta capacidad de los éteres corona de solvatar cationes en medios no polares ha sido aprovechada con éxito en síntesis orgánica <sup>7,8,9,10,11,12</sup>

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

### 1 2 3 3 Alcohol bencílico

El alcohol bencílico (fenilmetanol),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  es un líquido incoloro con un olor suavemente aromático y existe libre o en forma de éster en los aceites esenciales de jasmín, gardenia castoreum y ylang-ylang y en los bálsamos de peru y tolu Presenta las reacciones típicas de un alcohol primario formando ésteres, éteres, haluros, etc Es fácilmente esterificado con una variedad de ácidos orgánicos en presencia de un catalizador ácido Algunos ésteres son preparados por tratamiento del cloruro de bencilo con una sal

metálica del ácido apropiado Así se obtienen por ejemplo, el acetato de bencilo y el benzoato de bencilo La acción de los catalizadores ácidos sobre el alcohol bencílico resulta, principalmente, en productos de deshidratación y policondensación que incluyen el éter bencílico el alcohol bencilbencílico y bencilbencilos poliméricos Las condiciones pueden ser establecidas para favorecer alguna de éstas reacciones pero cada una ocurre en alguna extensión bajo cualquier condición Se han reportado y patentado diversos métodos para la fabricación industrial del alcohol bencílico, sin embargo, generalmente es obtenido a partir del cloruro de bencilo y carbonato de sodio en solución acuosa Una carga típica de reactor reportada<sup>13</sup> está en la tabla I

Materia Prima	Kg	% en peso	Moles
Agua	1325	38.2	73.61
Carbonato de sodio	714	20.6	6.74
Cloruro de bencilo	1428	41.2	41.2
<b>TOTALES</b>	<b>3467</b>	<b>100.0</b>	

Tabla I Carga típica de reactor para la producción industrial de alcohol bencílico

La mezcla se agita y se calienta a reflujo por 24 horas después de las cuales se enfría, se agrega cloruro de sodio a saturación y se separan las fases La fase inferior es eliminada y la fase superior se destila a vacío para obtener 853-878 kg de alcohol bencílico grado técnico (70-72% de rendimiento)

en base al teórico) Los residuos son acumulados para destilarse en una operación aparte obteniéndose éter bencílico como subproducto

Se han desarrollado otros métodos para su obtención y purificación con diferentes enfoques. Se ha preparado<sup>14</sup> por hidrólisis directa del cloruro de bencilo con agua sin el empleo de bases a 80-180°C utilizando una relación molar cloruro –agua de 1 10-70. El uso de solventes inertes como benceno<sup>16, 16</sup> o xileno<sup>17</sup> se ha sugerido para minimizar la formación de éter bencílico. Menchikov *et al.* reporta<sup>18</sup> el uso de DMSO y cobre y sus sales en la hidrólisis del cloruro de bencilo. Por otro lado se han desarrollado procesos por etapas y continuos<sup>18-24</sup>. En uno de ellos<sup>25</sup> se adiciona el cloruro en porciones, removiendo los productos de reacción antes de agregar la siguiente porción, obteniéndose así hasta un 94.3% de conversión a alcohol y solo un 5.3% de éter bencílico, mientras que en otra patente se reporta un 95.5% de conversión a alcohol bencílico mediante la interconexión de dos reactores<sup>26</sup>. Rantala *et al*

patentaron un proceso continuo para la obtención simultánea de alcohol bencílico y benzaldehído a partir de cloruro de bencilo<sup>27</sup>. Otra forma de obtención por etapas es la formación de un éster de alcohol bencílico por reacción de una sal de sodio con cloruro de bencilo, y su posterior hidrólisis para liberar el alcohol bajo condiciones de transferencia de fase<sup>28</sup>. La catálisis por transferencia de fase ha sido investigada con buenos resultados<sup>28</sup>. Los reportados por Wang *et al* utilizando cloruro de trialquilbencil amonio como agente de transferencia son de 95% de rendimiento de alcohol bencílico en 3 horas<sup>29</sup>.

La purificación del alcohol bencílico se realiza de diferentes maneras de acuerdo a la literatura de patentes identificada<sup>31-33</sup>

#### 1 2 3 4 Cloruro de bencilo

El cloruro de bencilo  $C_6H_5CH_2Cl$ , es una de las materias primas más importantes para la obtención de compuestos bencílicos. Por tratarse de un halogenuro, presenta toda la versatilidad sintética de los mismos de tal forma que casi toda la producción se convierte a otros intermedios químicos o productos. Más de las dos terceras partes del cloruro de bencilo producido es usado en la manufactura del ftalato de bencilo y butilo un plastificante ampliamente usado en pisos de vinilo y otros usos del PVC flexible. Otros usos importantes son la manufactura de alcohol bencílico y compuestos cuaternarios de amonio del tipo bencil-, cada uno de los cuales consume más del 10% del cloruro de bencilo producido. Menores volúmenes incluyen la manufactura de cianuro de bencilo, ésteres bencílicos tales como acetato, butirato, cinamato y salicilato de bencilo. En la industria de los colorantes, el cloruro de bencilo es empleado en la fabricación de derivados del trifenilmetano. Resumiendo, la primera generación de derivados del cloruro de bencilo es procesada posteriormente a productos farmacéuticos, perfumísticos y de sabores artificiales, por lo que su empleo eficiente es de suma importancia. Este compuesto es obtenido por cloración del tolueno en ausencia de catalizadores que promuevan la sustitución nuclear. La reacción es promovida por calor o iniciadores de radicales libres tales como luz ultravioleta o peróxidos.

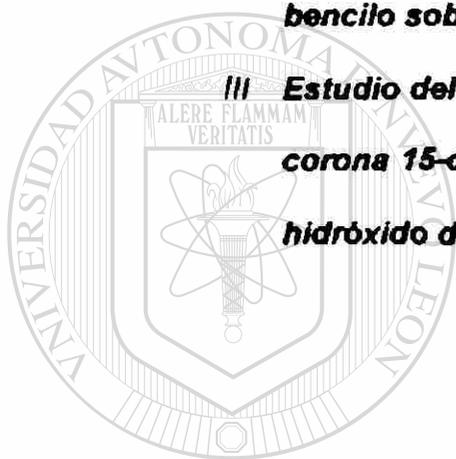
El cloruro de bencilo sufre autocondensación con relativa facilidad a altas temperaturas o en presencia de trazas impurezas metálicas. El riesgo de descomposición durante su destilación es reducido por el uso de varios aditivos que incluyen lactamas y aminas. Se ha usado carbonato de sodio y trietilamina como estabilizadores durante su transporte y almacenamiento. Otros compuestos orgánicos solubles que se han reportado como estabilizadores en baja concentración incluyen a la dimetilformamida (DMF), anilinas y trifenilfosfina.

#### 1.2.4 Objetivos del Proyecto

1. Estudiar la disociación de la bentonita con éter corona en presencia de los solventes polares apróticos dimetilsulfóxido y N N-dimetilformamida
2. Estudiar el efecto del complejamiento del catión sodio con éter corona en las condiciones del punto 1
3. Evaluar el grado de interacción de la bentonita disociada con cloruro de bencilo a través de sus isotermas de adsorción
4. Identificar el efecto de la presencia de la montmorillonita en la reacción de obtención de alcohol bencílico a partir de cloruro de bencilo de acuerdo a los resultados de las etapas anteriores

Para el cumplimiento de los objetivos establecidos, se divide el proyecto en tres etapas:

- I Análisis del efecto de la presencia de éter corona sobre la conductividad de suspensiones de montmorillonita en DMF y DMSO.***
- II Obtención de las isotermas de adsorción de cloruro de bencilo sobre montmorillonita en DMF.***
- III Estudio del efecto de la presencia de montmorillonita y el éter corona 15-corona-5 en la reacción del cloruro de bencilo con hidróxido de sodio en DMF para obtener alcohol bencilico.***



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1 Substancias empleadas

En el apéndice II aparecen las substancias empleadas en el presente proyecto

##### 2.1.1 Caracterización de la Montmorillonita

Se empleó una montmorillonita refinada comercial de tamaño de partícula promedio de 3 micrones y capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 100 meq/100 g. Se caracterizó por difracción de rayos X, espectroscopía

infrarroja (IR) y análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TGA). En el apéndice III aparece información comercial de la misma.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

##### 2.1.1.1 TGA-DTA

Los análisis térmicos son de gran utilidad para el análisis y caracterización de los minerales arcillosos. Todos ellos contienen hidroxilos y moléculas de agua, unidos a la red cristalina con diferente energía. La temperatura requerida para eliminar estos iones o moléculas, la pérdida de peso que experimenta la substancia o la energía requerida son características del tipo de mineral. Por otro lado, la dependencia de ciertas reacciones con la

temperatura posibilita una caracterización cualitativa y aun cuantitativa de los minerales

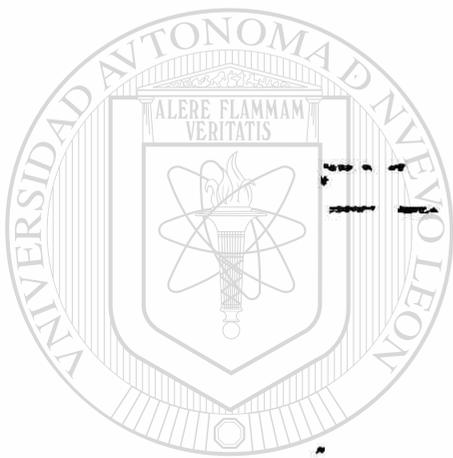
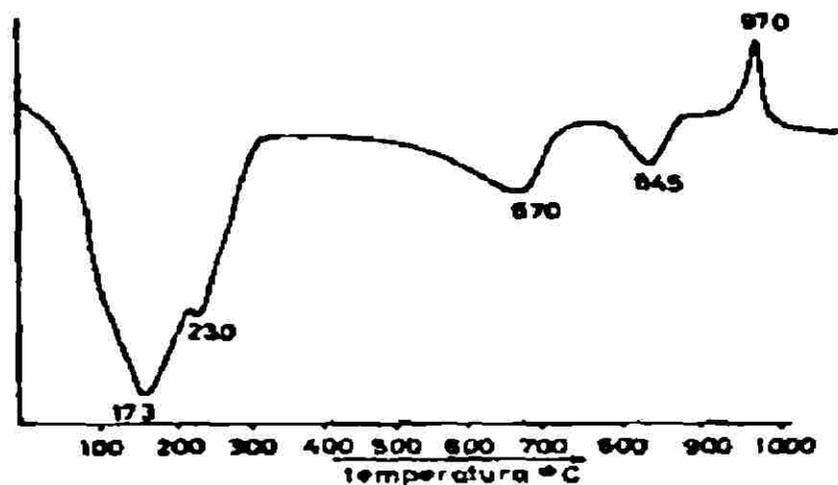
La montmorillonita exhibe varios efectos térmicos<sup>2</sup>

1 A baja temperatura presenta un efecto endotérmico pronunciado y variable debido a la pérdida de agua entre capas. Muchas veces es una reacción doble con un máximo alrededor de 200°C lo cual se interpreta como una pérdida de capas de agua retenidas con distinta energía

2 La segunda reacción endotérmica se debe a la pérdida de grupos hidroxilo, se inicia alrededor de 500°C y culmina en un máximo alrededor de 700°C. A veces esta reacción es doble, lo que se atribuye a la expulsión de hidroxilos a temperaturas diferentes. Los reemplazos isomórficos modifican sensiblemente la posición del máximo

3 La montmorillonita mal cristalizada de suelos omite, generalmente, la presencia del tercer pico endotérmico a 800-900°C y la reacción exotérmica (900-980°C), debida a la síntesis de productos como silmanita, cuarzo  $\beta$ , mulita o espinela, es reducida o pasa desapercibida

La figura 9 presenta un termograma reportado<sup>2</sup> y el termograma de la muestra de montmorillonita usada en el presente proyecto el cual es congruente con la información anteriormente presentada



U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 9 Termogramas de la montmorillonita usada (inferior) y reportado

### 2 1 1 2 Difracción de rayos X

El conocimiento de la distribución de los átomos iones o moléculas en los cristales, es decir su estructura se basa principalmente en la aplicación del análisis de difracción de rayos X. La difracción en los cristales es una consecuencia de la disposición periódica de los átomos en los cristales. En un

diagrama de difracción estos espacios constantes se traducen en una distribución característica de máximos (picos) que permiten identificar cualitativamente el cristal. Además, puesto que la intensidad de picos es proporcional al número de planos que difractan, es decir a la concentración de una estructura específica, el método hace posible la evaluación cuantitativa. La difracción se produce cuando se satisface la ley de Bragg (1)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

en la cual  $n$  se llama *orden de reflexión*, es un número entero ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) y corresponde al número de longitudes de onda entre rayos difundidos por planos atómicos adyacentes.  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada.  $\theta$  es el ángulo de incidencia o de reflexión de la radiación y  $d$  es la distancia entre los planos atómicos adyacentes. Cuando  $n$  es 1, se dice que la difracción es de primer orden. A otros ángulos donde  $n$  es igual a 2, 3 o más, la difracción es nuevamente posible, dando origen al segundo, tercero u órdenes de difracción más altos.

En la montmorillonita, en el apilamiento de unidades sílice-alúmina-sílice, los planos de oxígeno de cada unidad de estructura se encuentran superpuestos a planos de oxígeno basales de unidades vecinas, lo cual determina que la unión entre ellas sea muy débil por fuerzas de van der Waals. De aquí la facilidad de penetración de moléculas polares entre capas unitarias y es también la razón por la que la dimensión del parámetro cristalográfico  $c$  varía de acuerdo al tamaño de las moléculas en las entrecapas. Este fenómeno está

también muy ligado a la magnitud de la carga de la capa a la presión de vapor relativa y por supuesto al tipo de cationes de saturación. Cuando el cation de saturación es calcio o magnesio, la montmorillonita anhidra absorbe agua expandiéndose desde 10Å, aproximadamente hasta un máximo alrededor de 20Å, lo que significa la admisión de cuatro capas monomoleculares de agua entre las capas unitarias 2:1 de la arcilla. Con una montmorillonita sódica la expansión es más pronunciada, pudiendo llegar hasta 160Å. Esta diferencia de expansión entre las montmorillonitas saturadas con iones calcio, magnesio o sodio radica en el grado de hidratación de estos iones, más fuerte en el sodio que en el calcio o magnesio. El parámetro c de las montmorillonitas alcalinas que contiene sólo una capa de moléculas de agua es de 12.5Å. Con mayor cantidad de capas de agua puede llegarse a dimensiones c de 18.5Å y 21.5Å.

Se considera que las moléculas de agua se disponen de acuerdo a una trama hexagonal, con anstas de alrededor de 3Å, con seis moléculas de agua por celda unitaria. Esta forma organizada le da al agua adsorbida directamente sobre la superficie, propiedades diferentes a las del agua líquida teniendo en muchos casos la estructura del hielo.

La montmorillonita puede absorber moléculas orgánicas polares incluyendo alcoholes, aminas, éteres y otras, formando complejos orgánicos-montmorilloníticos. La admisión de estas moléculas modifica sensiblemente el espaciado basal y se usa como criterio de identificación. Por ejemplo el uso de la glicerina y el etilenglicol, en muestras saturadas de magnesio, dan espaciados a 17.4Å y 16.9Å respectivamente por cambio en el eje c debido a la variación del tamaño y la geometría de la molécula orgánica.

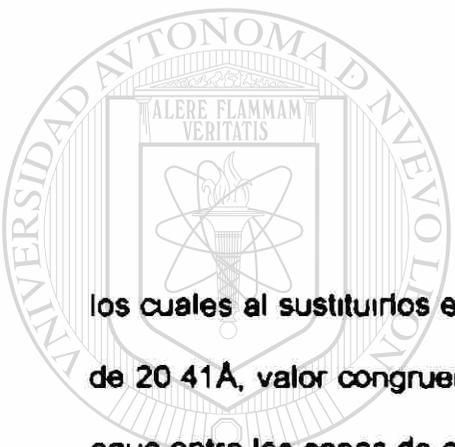
Los datos reportados del comportamiento de la montmorillonita en el análisis de difracción de rayos X concuerdan con los obtenidos de la muestra de montmorillonita usada en el proyecto y que aparecen en la figura 10

Con los datos obtenidos en el análisis practicado, es posible calcular el espaciado entre capas en la montmorillonita empleada. Los datos son

$$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$$

$$2\theta = 4.33$$

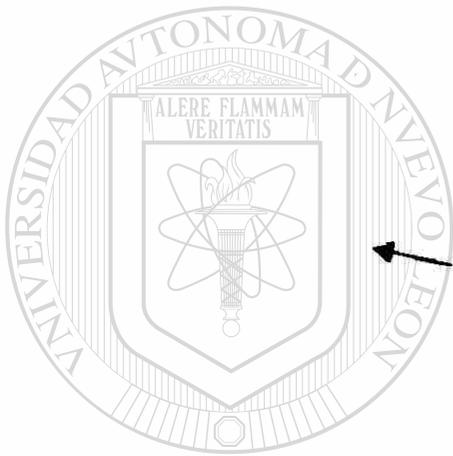
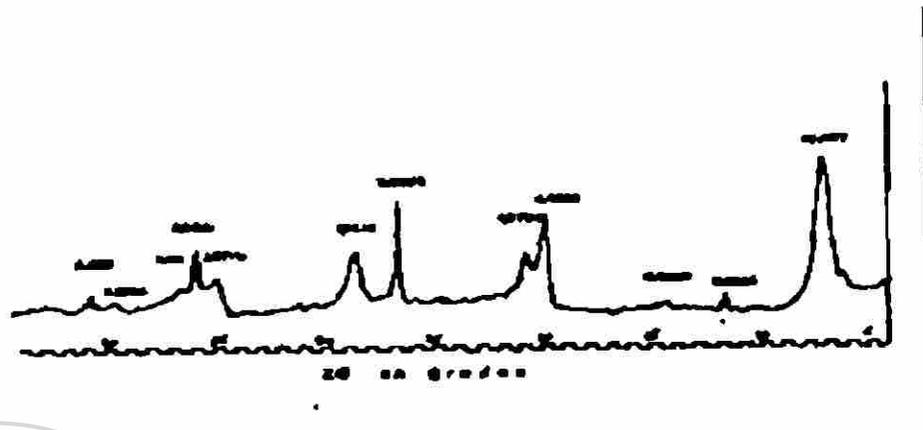
$$n = 1$$



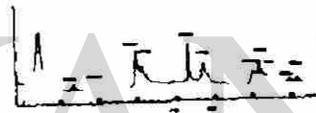
los cuales al sustituirlos en la ecuación de la ley de Bragg dan un espaciado  $d$ , de 20.41 Å, valor congruente con la presencia de 4 capas monomoleculares de agua entre las capas de arcilla

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN<sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



$2\theta = 4.33$



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 10 Difractogramas de rayos X reportado en la literatura (superior) y obtenido de la muestra de montmorillonita usada en el proyecto (inferior) En la parte superior derecha del inferior aparece la imagen invertida del difractograma superior para facilitar la comparación con el obtenido



## 2.2 Equipo

### 2.2.1 Conductividad

Las mediciones de conductividad se realizaron con un conductímetro marca Orion, modelo 162, con un electrodo de grafito, cuerpo epóxico, con una constante de celda de  $0.475 \text{ cm}^{-1} \pm 1.5\%$  y con sensor de temperatura

### 2.2.2 Análisis Térmico DTA Y TGA

Se utilizó el modelo SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA de TA Instruments. Las muestras se analizaron colocándolas en crisol de platino del aparato y aplicando una rampa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente hasta  $1300^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte mediante un flujo de nitrógeno de  $100 \text{ mL}/\text{min}$ .

### 2.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo

Para obtener los espectros de infrarrojo se utilizó un equipo Perkin-Elmer

---

FT-IR modelo Paragon 1000C

### 2.2.4 Difracción de Rayos X

El aparato empleado es un Difractómetro Siemens modelo D-5000 con un cátodo de cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Las muestras fueron prensadas en un portamuestras de acero inoxidable.

## 2.2.5 Cromatografía Líquida de Alto Desempeño

Se empleó un cromatógrafo de líquidos Varian modelo Vista 5500 con detector de ultravioleta de longitud de onda variable UV-200. El sistema de inyección cuenta con una llave de ciclo ("loop") de 20  $\mu\text{L}$ , lo que garantiza un volumen de inyección de muestra reproducible. Para el manejo de los datos se usó un integrador Varian 4270.

## 2.3 Metodología

### 2.3.1 Conductividad

Para las pruebas de conductividad se prepararon dispersiones de 25 mL cada una, de montmorillonita a las concentraciones establecidas de acuerdo al plan experimental, en tubos de ensayo con tapa de rosca, los cuales se sellaron con cinta de teflón para evitar pérdidas por evaporación y entrada de humedad.

Las mediciones se realizaron mediante lectura directa en unidades de microsiemens/cm ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), de las muestras termalizadas a la temperatura establecida. Las dispersiones se prepararon mediante agitación vigorosa durante 10 minutos de la arcilla en el medio líquido correspondiente. Para los casos donde se adiciona éter corona se preparó una solución estándar del éter correspondiente y mediante una bureta se midieron los volúmenes necesarios para dosificar la cantidad de éter corona correspondiente a la CIC de la cantidad de arcilla presente y posterior adición del solvente (DMF o DMSO) para completar el volumen reportado.

### 2.3.2. Isotermas de Adsorción

La determinación de las isotermas de adsorción se realizó mediante equilibrio de las cantidades de montmorillonita dispersadas en mezclas preestablecidas de cloruro de bencilo y DMF de acuerdo al procedimiento<sup>36</sup> consistente en equilibrar una cantidad de arcilla previamente dispersada con una solución de cloruro de bencilo en DMF y analizando la concentración residual de cloruro de bencilo en la fase líquida mediante cromatografía de líquidos de alto desempeño. En los casos en que se emplea éter corona se dispersa la arcilla en presencia de la cantidad establecida de éter corona y posteriormente se añade el cloruro de bencilo. Todas las pruebas se mantuvieron bajo agitación constante. Se asume que la diferencia entre la concentración inicial de cloruro de bencilo y la analizada después del tiempo estipulado está adsorbida en la arcilla. Con las concentraciones en equilibrio en ambas fases se obtienen las isotermas de adsorción y las gráficas de Langmuir.

Para adsorción de solutos de una solución la isoterma puede ser escrita como

$$x = \frac{x_m K_c}{1 + K_c} \quad (2)$$

donde  $x$  representa la cantidad de soluto adsorbido (moles o gramos), cloruro de bencilo en este caso, por unidad de masa del adsorbente (usualmente 1 Kg), arcilla en nuestro caso, y  $c$  es la concentración del soluto en la solución que esta en equilibrio con el adsorbente  $x_m$  es la cantidad límite de adsorbato que puede ser adsorbida por una unidad de masa del adsorbente y  $K$  es una constante.  $K$  y  $x_m$  son constantes para el sistema particular bajo estudio y para una temperatura dada

La aplicabilidad de la isoterma de adsorción de Langmuir a un sistema particular es usualmente probada de manera gráfica Rearreglando la ecuación anterior en la forma

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_m K} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{x_m} \quad (3)$$

Una gráfica de  $1/x$  contra  $1/c$  debe ser lineal con una pendiente de  $1/(x_m K)$  y un intercepto en el eje  $1/x$  de  $1/x_m$ .

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 2 3 3 Reacciones

Para la realización de las reacciones se emplearon matraces esféricos de 25 mL de capacidad El calentamiento se aplicó mediante manta de calentamiento eléctrica adecuada controlada con "Vanac" Para agitar las mezclas de reacción se introdujo un agitador magnético, "pescadito", al matríz y se le transmitió impulso colocando el conjunto de la manta y el matríz sobre una placa agitadora magnética Para los casos en que se realiza la reacción a

reflujo se conectó el matríz a un condensador de 30 cm enfriado por agua. Las mediciones de temperatura se tomaron con termómetro de mercurio convencional de laboratorio con rango de  $-10$  a  $150^{\circ}\text{C}$ . Los análisis de los productos de reacción se realizaron por CLAD utilizando curva de calibración para la cuantificación de los mismos. La curva de calibración se preparó mediante la inyección de soluciones estándar con diferente concentración de cada uno de los analitos de interés -alcohol bencílico, benzaldehído, cloruro de bencilo, tolueno, éter bencílico y difenilmetano- establecidos previamente como posibles productos de reacción de interés. Para la realización del análisis de regresión de las diferentes curvas se tomaron cuatro concentraciones diferentes. Para la preparación de las muestras para su análisis por CLAD se extrajeron alícuotas de la mezcla de reacción, las cuales fueron centrifugadas por 10 minutos. Del líquido sobrenadante se tomó la cantidad necesaria para preparar una solución en DMF equivalente al 1% del cloruro de bencilo inicial mediante aforación a 10 mL.

#### 2.3.4. Análisis por CLAD

Se desarrolló un método analítico para identificar y cuantificar los productos de reacción que con mayor probabilidad pueden formarse en las pruebas. Las condiciones de composición de la mezcla de solventes y el flujo empleados aparecen en la tabla II. Los análisis se corrieron a temperatura ambiente usando una columna SUPELCOSIL<sup>®</sup> LC-18 de fase inversa de octadecilsilano, de 25 cm de largo y 4.6 mm de diámetro interno y empacada

con partículas de 5µm de diámetro El detector se mantuvo en longitud de onda fija a 254 nm

Tiempo, min	Composición de los solventes		Flujo mL/min
	Acetonitrilo %	Agua %	
0	40	60	1.5
5	50	50	1.5
40	Fin del análisis		

Tabla II Composición de solventes para la CLAD

Las curvas de calibración se realizaron aforando a 100 mL con DMF una mezcla de 1 mL de cada uno de los siguientes compuestos: alcohol bencílico, benzaldehído, cloruro de bencilo, tolueno, éter bencílico y difenilmetano. De esta solución se toman alícuotas para preparar otras tres soluciones más diluidas de tal manera que se abarque el rango de concentraciones posibles en las pruebas. Se realizan inyecciones de todas ellas para obtener los datos necesarios para trazar las curvas de calibración que se presentan en la figura

12. El benzaldehído es el único compuesto que no muestra relación lineal de concentración contra la señal del integrador, indicada con el número de cuentas de área. Sin embargo, el alto coeficiente de correlación de la curva ajustada es justificación suficiente para emplearla en el cálculo de concentraciones entre los límites considerados. Debe mencionarse que este tipo de curvas son frecuentes en la práctica y que el ajuste a curvas no lineales es mejor si el coeficiente de correlación es más alto que el ajuste a una línea recta<sup>38</sup>.

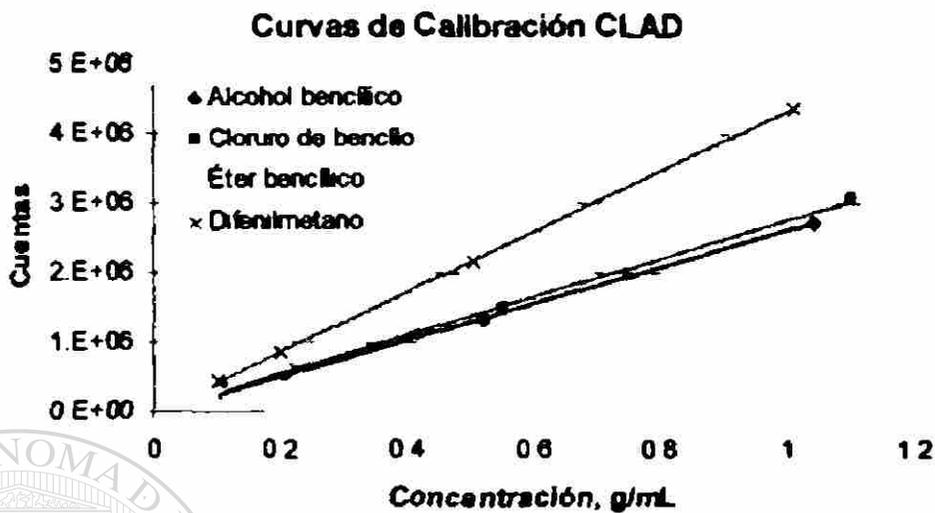


Figura 12 Curvas de calibración para CLAD de algunos compuestos bencílicos

### Curva de Calibración CLAD Benzaldehído

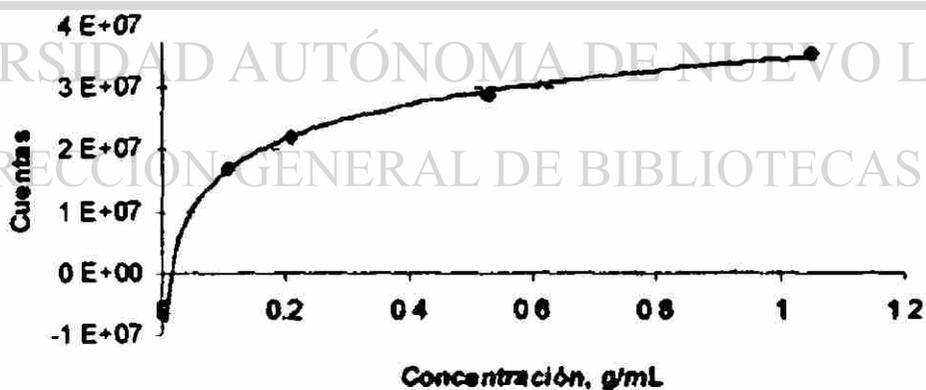


Figura 13 Curvas de calibración para CLAD para el benzaldehído

Las ecuaciones obtenidas son

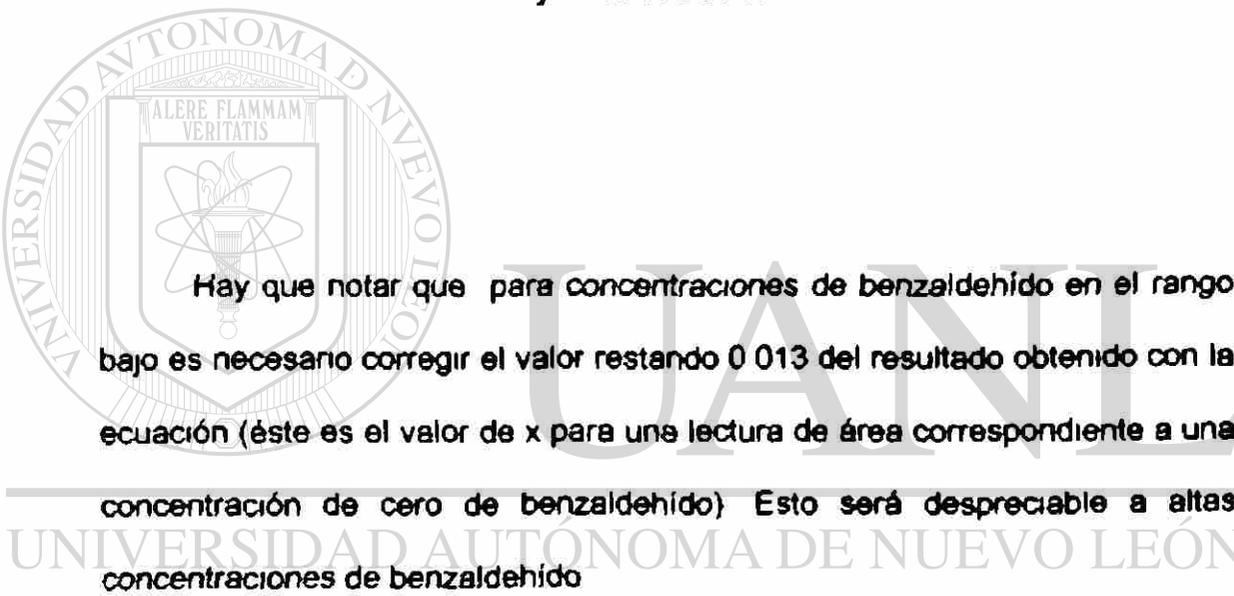
Alcohol Bencílico  $y = 2601462 x$

Benzaldehído  $y = 7978474 \ln(x) + 34591366$

Cloruro de bencilo  $y = 2749060 x$

Éter bencílico  $y = 3031837 x$

Difenilmetano  $y = 4319339 x$



Hay que notar que para concentraciones de benzaldehído en el rango bajo es necesario corregir el valor restando 0.013 del resultado obtenido con la ecuación (éste es el valor de x para una lectura de área correspondiente a una concentración de cero de benzaldehído). Esto será despreciable a altas concentraciones de benzaldehído.

En la figura 14 se muestra un cromatograma de una solución estándar indicando los tiempos de retención para cada compuesto considerado.

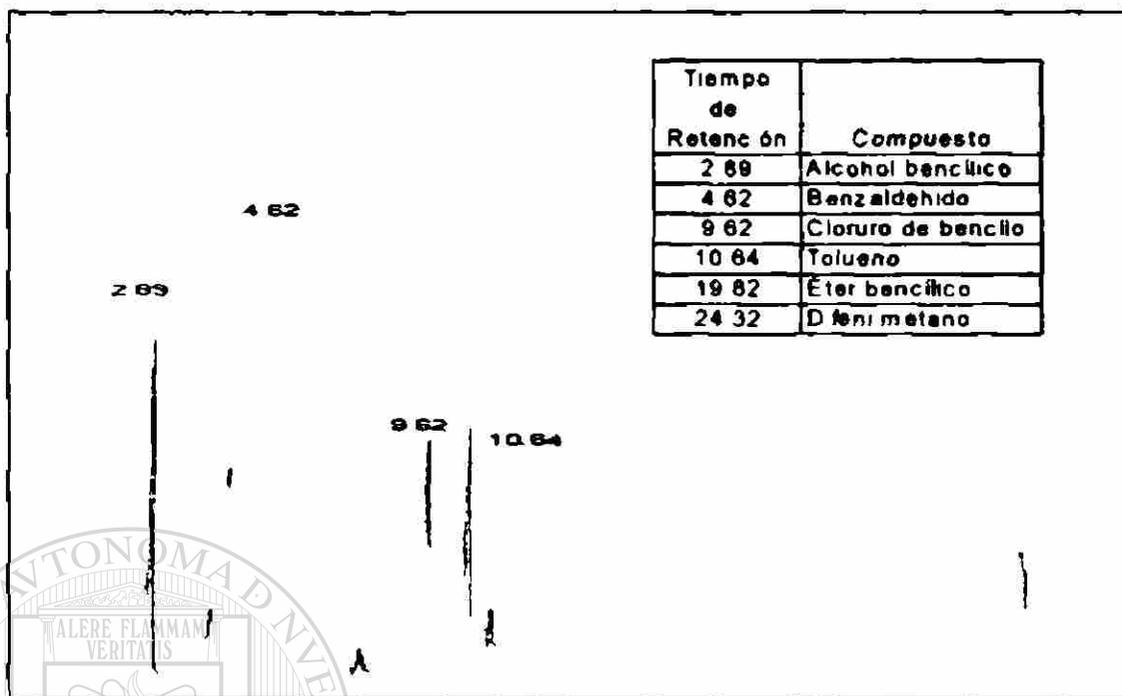


Figura 14 Cromatograma de CLAD de compuestos bencílicos

El DMF se presenta como una señal débil a un  $t_R=1.8$  por lo que se inhibe la integración de esta señal. El DMF presenta su máxima absorbancia en el UV a una longitud de onda de 197 nm con una absorptividad molar,  $\epsilon$ , de 8710.

El método descrito anteriormente es el utilizado en el presente proyecto sin embargo, posteriormente se refinó el método para reducir el tiempo de análisis de 40 a 25 minutos mediante una modificación a la programación de la mezcla de solventes empleados y que se presenta en la tabla III y manteniendo los demás parámetros iguales.

Tiempo min	Composición de los solventes		Flujo mL/min
	Acetonitrilo %	Agua %	
0	40	60	1.5
5	50	50	1.5
22	65	35	1.5
25	Fin del análisis		

Tabla III Composición de solventes para la CLAD de compuestos bencílicos Método mejorado

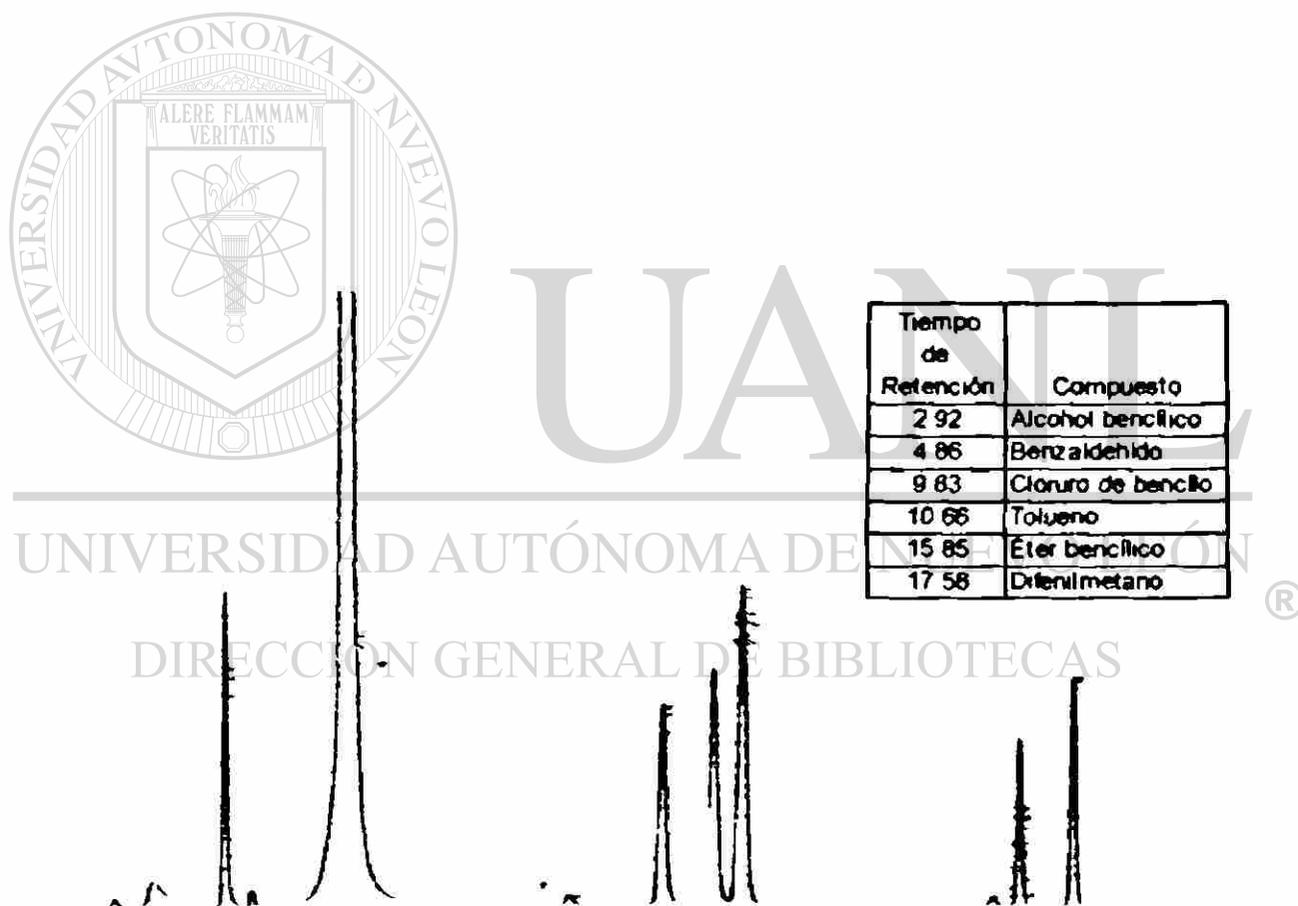
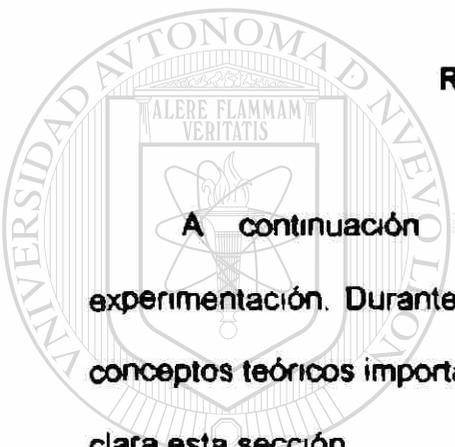


Figura 15 Cromatograma de CLAD de compuestos bencílicos Método mejorado

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN



A continuación se presentan los resultados obtenidos en la experimentación. Durante la exposición de los mismos se introducen algunos conceptos teóricos importantes que se consideraron pertinentes para hacer más clara esta sección.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

3.1 Análisis del efecto de la presencia de éter corona sobre la

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
conductividad de suspensiones de montmorillonita en DMF y DMSO

El término conductancia se refiere a la habilidad de los materiales de conducir una corriente eléctrica. Los líquidos que conducen corriente eléctrica son llamados generalmente conductores electrolíticos. El flujo de corriente a través de conductores electrolíticos es realizado por el movimiento de cargas eléctricas, iones positivos y negativos cuando el líquido está bajo la influencia de un campo eléctrico. La conductancia de un líquido puede ser definida por

sus propiedades eléctricas, la relación de corriente y voltaje entre dos puntos cualesquiera dentro del líquido. Conforme los dos puntos se acercan o alejan uno de otro este valor cambiará. Para que esta relación tenga un significado analítico de utilidad se deben establecer condiciones de referencia dadas por los parámetros físicos de la medición y así crear una medida estandarizada. Esta medida estándar es referida como *conductancia específica* o *conductividad*. Es definida como el recíproco de la resistencia en ohms medida entre dos caras opuestas de un cubo de 1 cm de arista del líquido a una temperatura específica. Las unidades usadas para definir la conductividad son  $1/\text{ohm} = 1 \text{ mho} = 1000 \text{ mhos} = 1,000,000 \text{ } \mu\text{mhos}$ . Las unidades SI pueden usarse en lugar de mhos:  $1 \text{ mho} = 1 \text{ Siemen (S)}$

Al dispersar la arcilla en un medio líquido adecuado se establece el siguiente equilibrio de disociación simplificado (ver figura 16)



Figura 16 Representación simplificada del equilibrio de disociación de la arcilla. M representa a las partículas de arcilla con deficiencia de carga.

el cual en solventes orgánicos estará favorecido hacia la izquierda conforme a la menor capacidad del solvente de penetrar las capas interlaminares de la arcilla, solvatar los contraiones y transportarlos a la solución. Las características más importantes son la constante dieléctrica y la viscosidad. Para el presente estudio se seleccionaron el DMF y el DMSO por tratarse de solventes polares apróticos con alta constante dieléctrica que les permita penetrar eficientemente

entre las laminillas de montmorillonita y separarlas para exponer su superficie. Las propiedades de ambos solventes aparecen en apéndice IV. Los solventes polares apróticos son sustancias que tienen altas constantes dieléctricas pero carecen de grupos hidroxilos o funcionalidades similares que enlacen hidrógeno por lo que este ion no interfiere con los aniones en la solución. Estos solventes son ampliamente usados en síntesis tanto a escala de laboratorio como a escala industrial por ser buenos solventes para sales y por virtud de su solvatación selectiva de cationes y la ausencia de protones los nucleófilos aniónicos usualmente muestran alta reactividad en estos solventes. La medición de la conductividad de una dispersión de arcilla en un solvente en particular puede señalar la eficacia del mismo en favorecer la disociación de la arcilla. De acuerdo a las pruebas realizadas en DMF y DMSO se observa un comportamiento lineal de la conductividad contra la concentración de la arcilla en ambos solventes en el rango de concentración evaluado (ver figuras 17 y

18). Los valores obtenidos son muy bajos comparados con los de una dispersión de montmorillonita en agua. Para el caso del DMF a bajas concentraciones el equilibrio se alcanza más rápido que a altas concentraciones como se observa en la tabla IV y la figura 17 al comparar los valores de conductividad a 1 hora de preparada la dispersión con los obtenidos después de 24 horas. En el caso de DMSO el equilibrio de disociación no se ha alcanzado después de 24 horas ya que las curvas de conductividad contra concentración aparecen separadas paralelamente lo que indica un proceso de humectación y penetración más lento (ver figura 18). Por otro lado los valores de conductividad entre ambos solventes muestran que el DMF es mejor que el

g Bentonita	PF Bent 763 623 moles Bent	mL, DMSO	% peso	Conductividad S/m	
				G(1h)	G(24h)
0	0 00E+00	25	0 00000	2 00E-05	2 00E-05
0 0268	3 51E-05	25	0 10720	7 00E-05	5 40E-04
0 0431	5 64E-05	25	0 17240	2 00E-04	3 50E-04
0 0492	6 44E-05	25	0 19680	2 00E-04	3 50E-04
0 1097	1 44E-04	25	0 43880	1 80E-04	4 00E-04
0 3005	3 94E-04	25	1 20200	3 00E-04	6 00E-04
0 308	4 03E-04	25	1 23200	2 10E-04	4 80E-04
0 7054	9 24E-04	25	2 82160	6 00E-04	8 00E-04
1 2368	1 62E-03	25	4 94720	7 00E-04	1 00E-03
1 764	2 31E-03	25	7 05600	1 24E-03	1 39E-03
2 5001	3 27E-03	25	10 00040	1 45E-03	1 63E-03

Tabla V Datos experimentales para la conductividad de montmorillonita en DMSO

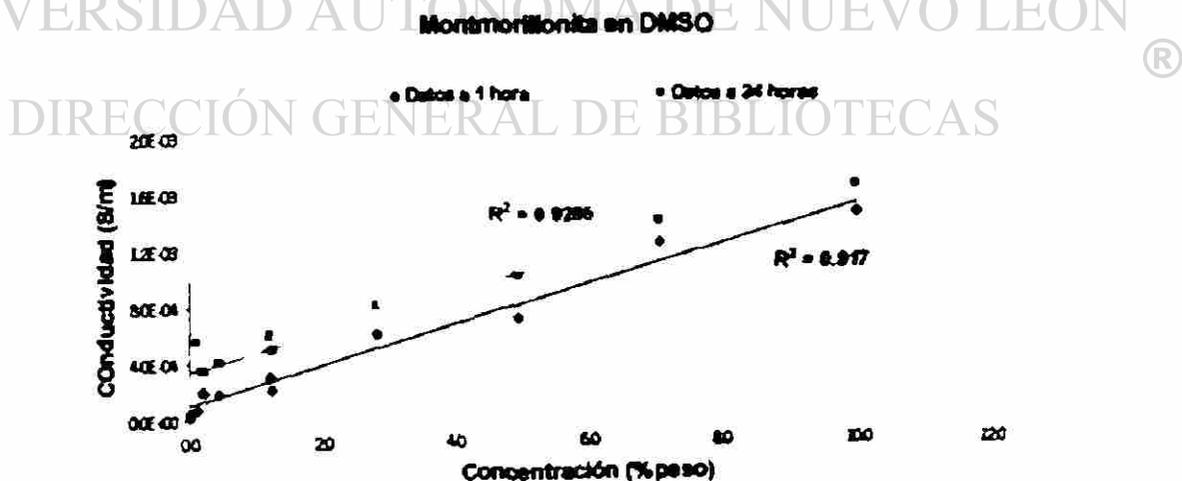


Figura 18 Gráfico de conductividad de la dispersión de montmorillonita en DMSO

### Montmorillonita Comportamiento a 1 hora

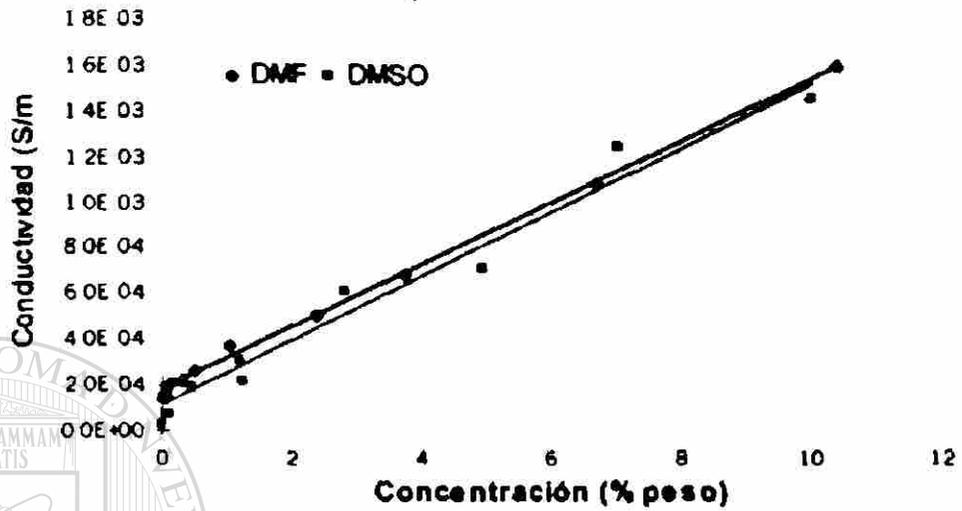


Figura 19 Gráfico comparativo de conductividad de la dispersión de montmorillonita en DMF y DMSO a 1 hora

### Montmorillonita Comportamiento a 24 horas

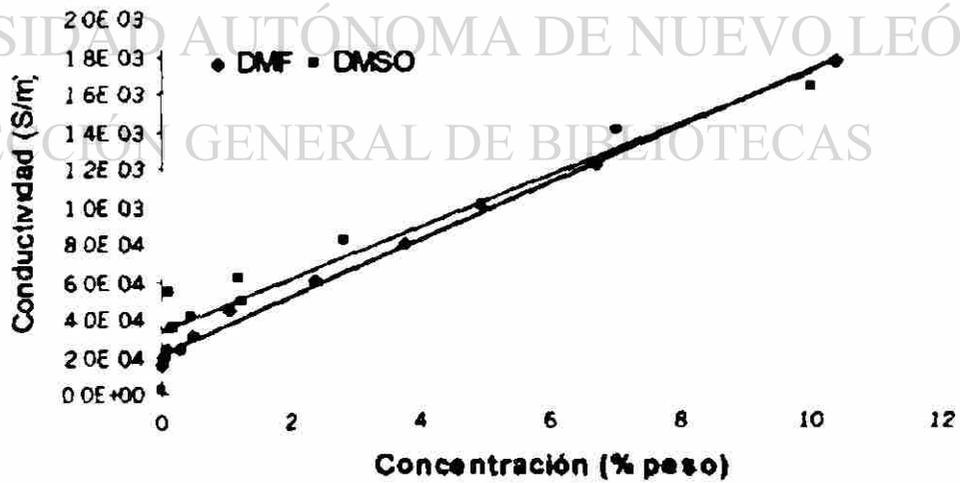
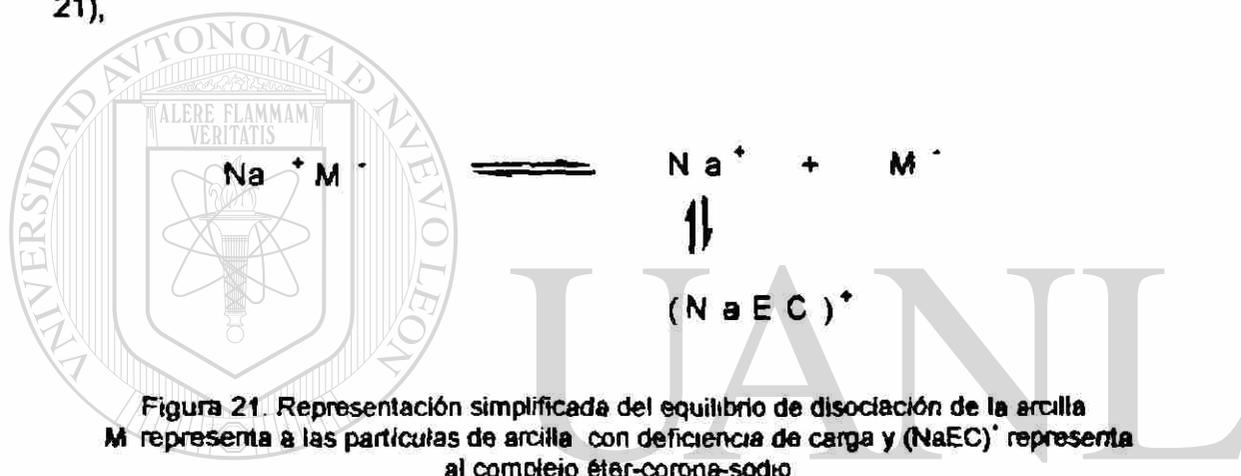


Figura 20 Gráfico comparativo de conductividad de la dispersión de montmorillonita en DMF y DMSO a 24 horas

Para aprovechar al máximo los sitios activos de la arcilla que puedan interactuar con especies catiónicas, en solventes de esta naturaleza, es necesario cambiar las condiciones del sistema mediante alguna estrategia para favorecer el equilibrio de la figura 16 hacia la formación de más sitios negativos sobre la superficie de la arcilla. La presencia de una especie que compleja selectivamente el ion sodio, tales como los éteres corona 18-corona-6 y 15-corona-5, establece ahora la situación siguiente con la montmorillonita (figura 21),



por efecto del ion común a ambos equilibrios, y en la cual hay ahora más sitios cargados negativamente (M<sup>-</sup>) disponibles para interactuar con las especies positivas que puedan estar presentes en el medio ya que el ion sodio, al estar complejoado, tendrá disminuida su capacidad de interacción con la arcilla. Además, como este tipo de compuestos son no polares, la formación del complejo del sodio con el éter corona se realiza sin aumentar la cantidad de iones en la fase líquida de la dispersión debido a este proceso. Como la conductividad depende de la cantidad, carga y movilidad de los iones presentes, es claro que el cambio en la forma en que el ion sodio se encuentra

ahora debe reflejarse en la conductividad de la fase líquida de la dispersión ya que su movilidad ha sido disminuida por la complejación por lo que, si no se da el efecto de aumento de los sitios negativos en la arcilla, su valor debe disminuir.

Los datos experimentales del efecto de la presencia de éter corona en las dispersiones en ambos solventes, en cantidad equivalente a la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla, muestran un aumento de la conductividad sugiriendo que su presencia ha favorecido el equilibrio hacia la formación de más sitios activos en la arcilla (ver figura 25) La cantidad de éter corona en las pruebas realizadas esta en relación 1:1 en equivalente y se basa en una CIC de 1 meq/g para la montmorillonita, o sea, 0.2543g de éter 18-C-6 por gramo de arcilla y 0.2203 de éter 15-C-5 por gramo de arcilla, según sea el caso

Ha sido demostrado que el éter 15-C-5 es mejor que el éter 18-C-6 para complejar sodio y que el efecto del solvente es pronunciado<sup>6, 8, 37</sup>, y esto se

demuestra en la figura 25 en la que los valores de conductividad en DMF son mayores para el primero, por lo que si se desea aprovechar al máximo la CIC de la montmorillonita en solventes apróticos polares, es mejor el empleo del éter 15-corona-5. En cuanto al tipo de solvente, el DMF parece mejor opción si se desea ver efectos a tiempos cortos; sin embargo, si esto no es criterio importante, entonces el DMSO es mejor opción

g arcilla	g. Éter Corona 18-C-6	P.M. Del EC 264.3 moles EC	Aforación mL, DMF	Arcilla % peso	Conductividad S/m T=25°C	
					G(1h)	G(24h)
0.0000	0.0000	0.00E+00	25	0.000	2.00E-05	2.00E-05
0.0209	0.0058	2.14E-05	25	0.084	2.60E-04	3.10E-04
0.0992	0.0269	1.02E-04	25	0.397	3.00E-04	3.50E-04
0.2939	0.0780	2.95E-04	25	1.176	4.50E-04	5.10E-04
0.7064	0.1870	7.07E-04	25	2.826	7.80E-04	8.70E-04
1.1962	0.3174	1.20E-03	25	4.785	1.19E-03	1.34E-03

Tabla VI. Datos de efecto del éter 18-C-6 sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMF



Montmorillonita en DMF  
Efecto del Eter18-corona-6

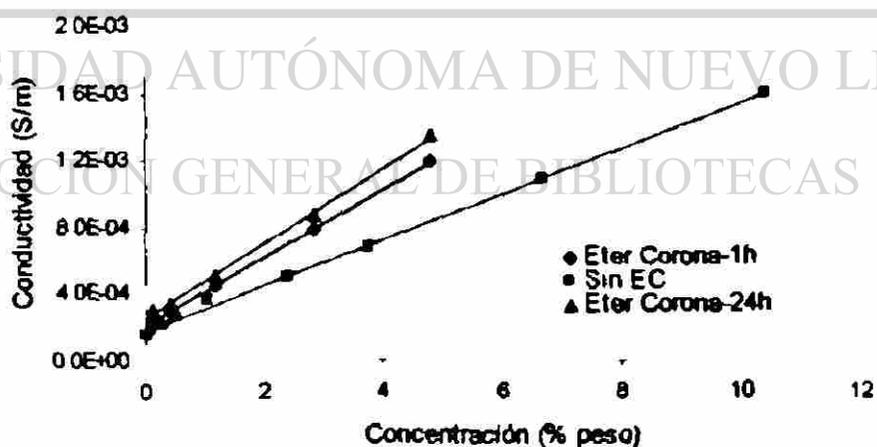


Figura 22 Efecto del éter 18-corona-6 en la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMF

g Arcilla	g, Eter Corona	P.M. Del EC	Aforación mL, DMSO	Arcilla % peso	Conductividad S/m T=25°C	
		254.3 moles EC			G(1h)	G(24h)
0.0000	0.0000	0.00E+00	25	0.00000	2.00E-05	2.00E-05
0.0264	0.0067	2.64E-05	25	0.10560	4.10E-04	6.00E-04
0.1140	0.0290	1.14E-04	25	0.45600	3.50E-04	5.00E-04
0.3069	0.0780	3.07E-04	25	1.22760	4.90E-04	6.90E-04
0.7084	0.1801	7.08E-04	25	2.83380	6.40E-04	8.50E-04
1.2133	0.3085	1.21E-03	25	4.85320	9.20E-04	1.21E-03

Tabla VII. Datos de efecto del éter 18-C-6 sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMSO.

**Montmorillonita en DMSO**  
**Efecto del Eter Corona 18-corona-6**

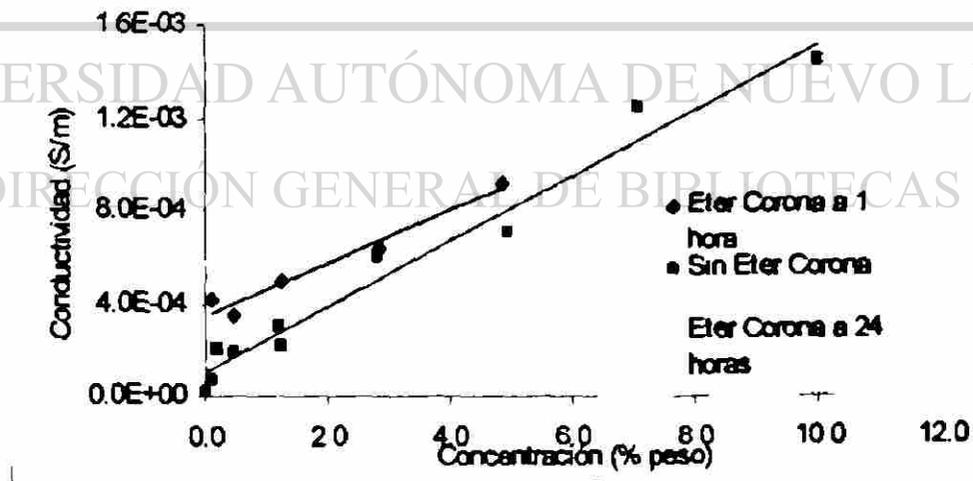


Figura 23. Efecto del éter 18-corona-6 sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMSO

g arcilla	g, Éter	P.M. Del EC	Aforación mL, DMF	Arcilla % peso	Conductividad S/m T=25°C	
	Corona 15-C-5	264.3 moles EC			G(1h)	G(24h)
0.0000	0.0000	0.00E+00	25	0.000	2.00E-05	2.00E-05
0.0209	0.0056	2.14E-05	25	0.084	2.60E-04	3.10E-04
0.0992	0.0269	1.02E-04	25	0.397	3.00E-04	3.50E-04
0.2939	0.0780	2.95E-04	25	1.178	4.50E-04	5.10E-04
0.7064	0.1870	7.07E-04	25	2.826	7.80E-04	8.70E-04
1.1962	0.3174	1.20E-03	25	4.785	1.19E-03	1.34E-03

Tabla VIII. Datos de efecto del éter 15-C-5 sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMF.

**Montmorillonita en DMF**  
**Efecto del éter 15-corona-5**

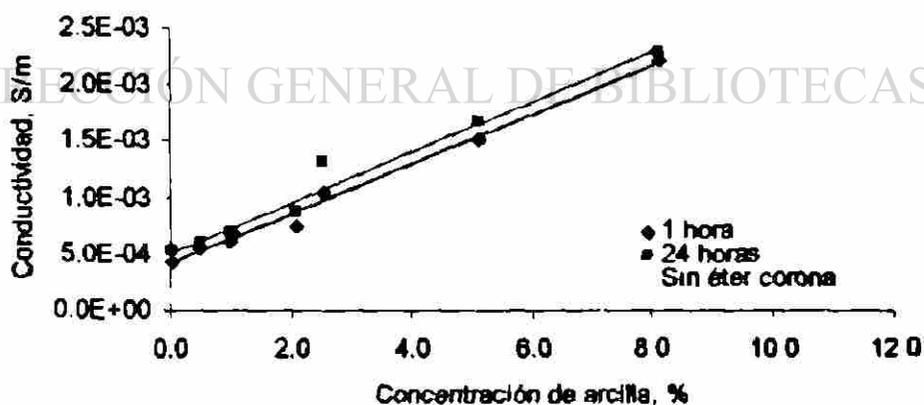


Figura 24. Efecto del éter 15-corona-5 sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMF

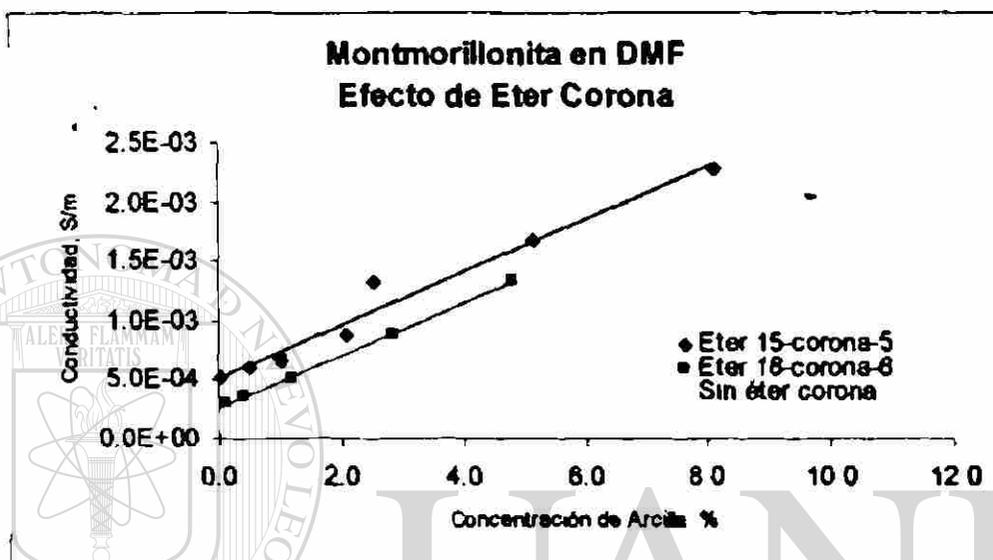


Figura 25. Efecto de éteres corona sobre la conductividad de dispersiones de montmorillonita en DMF.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

3.2 Obtención de las isotermas de adsorción de cloruro de bencilo sobre montmorillonita en DMF.

Como parte del trabajo del presente proyecto está el estudio de la interacción de la arcilla con especies químicas del tipo bencílico, cloruro de bencilo en particular, para determinar su efecto en reacciones posteriores

La montmorillonita, en estado disperso, posee un área superficial del orden de 800 m<sup>2</sup>/g por lo que los fenómenos relacionados con la fijación de las

moléculas sobre su superficie son muy importantes y pueden influir en el comportamiento de las mismas. La fijación de moléculas de sustancia sobre la superficie de un sólido es llamada *adsorción*, la cual es diferente del concepto de *absorción*, en el cual las moléculas se mueven al interior del sólido. Es posible distinguir dos tipos de adsorción: física y química, referidas como *fisisorción* y *quimisorción*, respectivamente. En el primer caso, las moléculas están unidas a la superficie sólida por fuerzas físicas, principalmente fuerzas de van der Waals. En el segundo caso, hay formación de un enlace químico entre la molécula (llamada *adsorbato*) y el sólido (llamado *adsorbente* o *sustrato*). La cantidad de material adsorbido en una superficie, a una temperatura particular, depende de la cantidad de sustancia presente en la fase líquida y esta dependencia es llamada *isoterma de adsorción*. Debe notarse que el tratamiento de la información experimental es diferente cuando la adsorción se da desde soluciones binarias ya que debe considerarse la interacción del

solvente mismo con el adsorbente, la agregación del soluto y la porosidad del adsorbente<sup>38</sup>. Sin embargo, en este caso trataremos condiciones experimentales relativamente diluidas y siendo la arcilla de muy baja porosidad, las complicaciones debidas a estos factores pueden ser ignoradas

Las arcillas han sido reconocidas por mucho tiempo como buenos adsorbentes y encuentran amplia aplicación industrial<sup>39, 40</sup>. En el caso de la montorillonita, sus características de CIC y alta área superficial la hacen útil como suavizante de agua y *materna prima* para la fijación de compuestos cuaternarios de amonio en la obtención de arcillas organofílicas de amplio uso en las industrias de pinturas y de explotación petrolera

Se realizaron los experimentos necesarios para obtener las isotermas de adsorción del cloruro de bencilo sobre montmorillonita empleando DMF como solvente y usando el éter corona 15-corona-5 para activar más la arcilla. Sin la presencia del éter corona, la capacidad de adsorción de cloruro de bencilo por la arcilla es nula. Sin embargo, en presencia del éter corona se "activa" el proceso mostrando un comportamiento mostrado en la figura 26 en la que se observa que los datos experimentales se apegan con buena correlación a la forma de la isoterma de Langmuir. Un aspecto interesante es el que la isotérma no inicia en el origen de los ejes lo que indica que es necesaria una concentración mínima del cloruro de bencilo para que se establezca el equilibrio. El comportamiento de este sistema con respecto a la temperatura muestra que la interacción adsorbato-adsorbente es fuerte, sugiriendo que el proceso que se presenta es del tipo quimisorción ya que la adsorción de cloruro de bencilo sobre la arcilla no se modifica con la temperatura y éste no se ve disminuido al bajar la temperatura de las pruebas de 60°C a 10°C (curva verde en la figura 26). Es característico de la fisisorción el que aumente cuando la temperatura es disminuida, mientras que en la quimisorción normalmente disminuye a baja temperatura<sup>41</sup>. En el rango experimental de concentraciones abarcado no se observa saturación de la arcilla, el cual se caracteriza por mostrar un valor constante de los gramos de cloruro de bencilo adsorbidos por kilogramo de arcilla.

### Isotermas de Adsorción de Cloruro de Bencilo en DMF sobre Montmorillonita

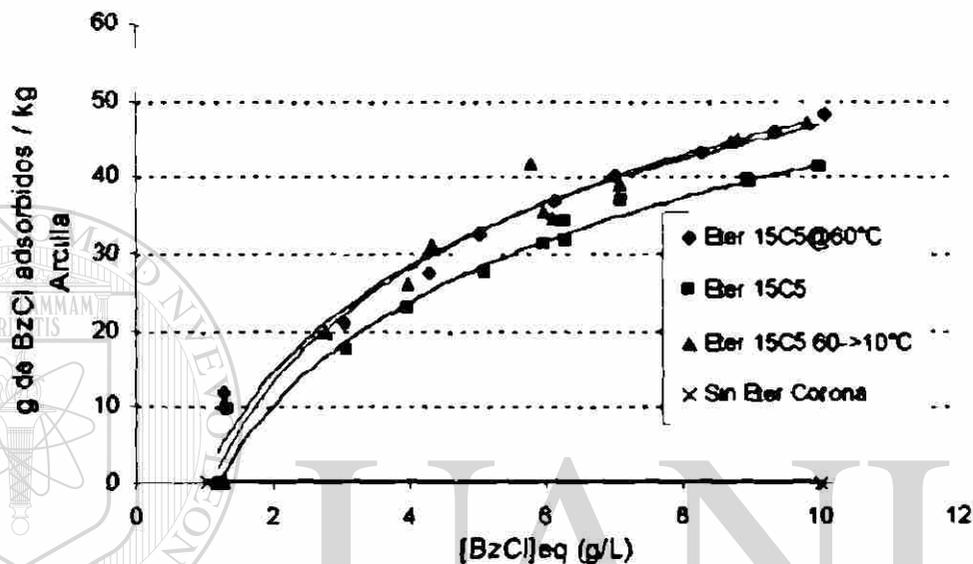


Figura 28. Isotermas de adsorción del cloruro de bencilo sobre montmorillonita en DMF, en presencia de éter 15-corona-5

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Al manipular los datos como se indicó en la sección de métodos y hacer la gráfica de Langmuir (figura 27), se pueden calcular, con las ecuaciones de regresión, algunas características importantes de la arcilla para este sistema tales como la capacidad de adsorción de cloruro de bencilo por unidad de masa de la arcilla y la constante de equilibrio adsorción-desorción  $K$  del sistema en particular. Además se puede comparar la capacidad de adsorción con la CIC de la arcilla e identificar hasta donde se tiene emplea ésta última considerando la

145459

premisa de que la adsorción ocurre en los sitios de intercambio En la tabla 9 aparecen los resultados de su cálculo

**Gráfica de Langmuir para la Adosorción de Cloruro de Bencilo en DMF sobre Montorillonita**

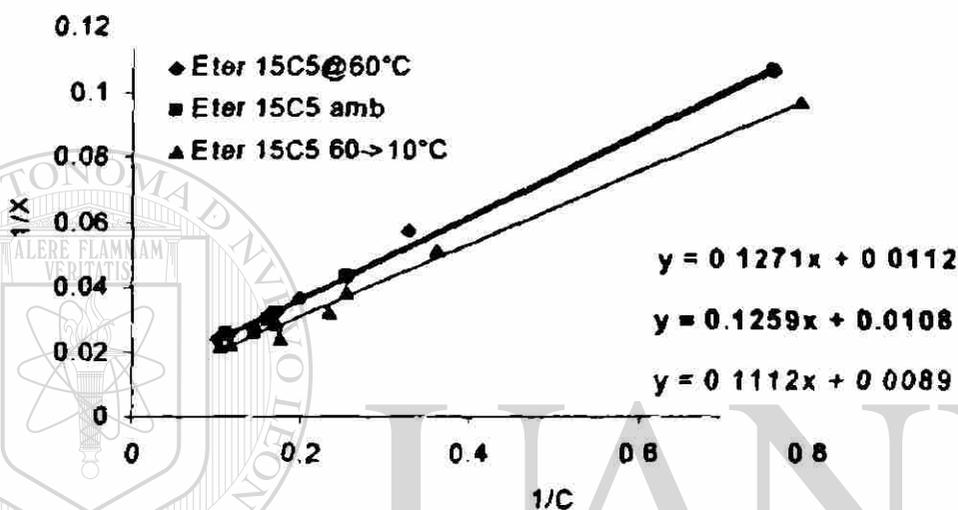


Figura 27. Gráficas de Langmuir para la adsorción de cloruro de bencilo sobre montmorillonita en DMF en presencia de éter 15-corona-5

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Caso	K	$x_m$ gramos de cloruro de bencilo por kilogramo de arcilla	Miliequivalentes de cloruro de bencilo por gramo de arcilla	Porcentaje de la CIC de la arcilla ocupado
Temperatura ambiente	0.08578	92.59	0.7314	73.14
60°C	0.08812	89.29	0.7053	70.53
60°C a 10°C	0.08003	112.36	0.8876	88.76

Tabla IX Características importantes del sistema estudiado

3.3. Estudio del efecto de la presencia de montmorillonita y el éter corona 15-corona-5 en la reacción del cloruro de bencilo con hidróxido de sodio, en DMF, para obtener alcohol bencilico.

En base a la información obtenida en las etapas anteriores del proyecto se considera viable la hipótesis planteada al principio del proyecto y que ahora se trata de contrastar por medio de la experimentación. Para tal propósito se plantean una serie de experimentos que identifiquen la contribución de cada uno de los elementos que intervienen en la reacción del cloruro de bencilo con hidróxido de sodio, en DMF, tomando como variable de salida o respuesta la cantidad de alcohol bencilico formado y los rendimientos de otros compuestos bencilicos. Es claro que si la reactividad del cation bencilo se reduce por interacción con la arcilla, y que si el único nucleófilo presente en la mezcla de reacción es el anio hidroxilo, el producto con mayor probabilidad de formarse es

el alcohol, de acuerdo a la reacción que se presenta en la figura 28

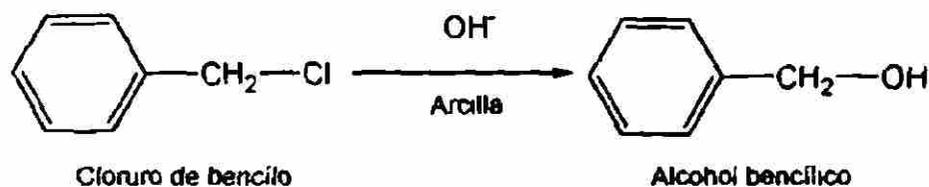


Figura 28 Reacción de obtención del alcohol bencilico a partir del cloruro de bencilo

La formación de éter bencílico, como subproducto es debido a la reacción entre una molécula del alcohol bencílico formado y el cloruro de bencilo, mediante un mecanismo  $S_N2$ , o los cationes bencílicos presentes en el medio (mecanismo  $S_N1$ ) y su formación es muy frecuente, prácticamente inevitable (figura 29).

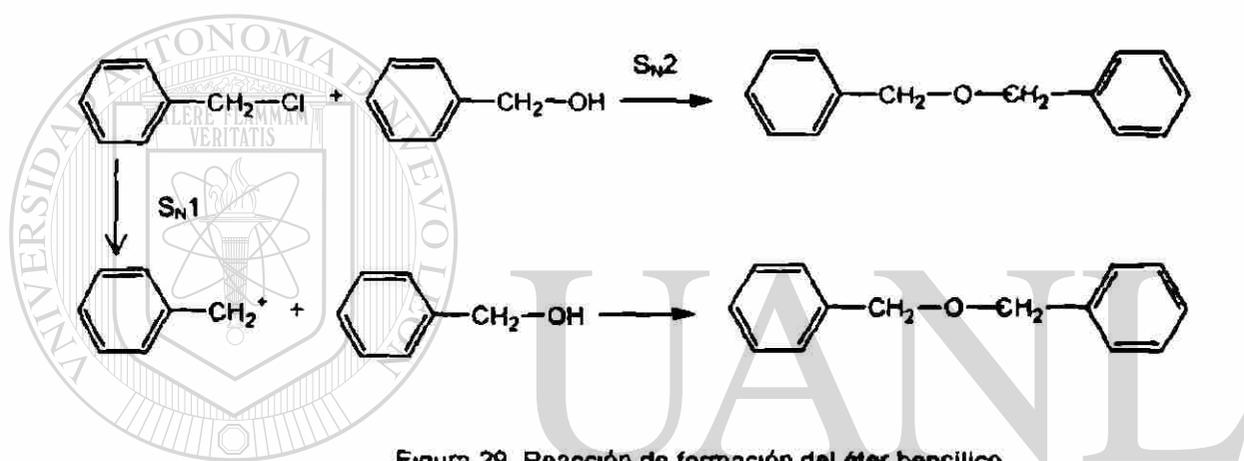
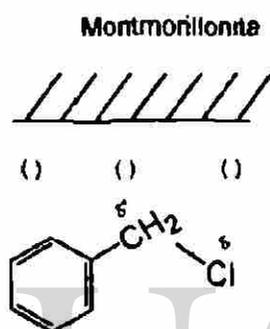


Figura 29 Reacción de formación del éter bencílico

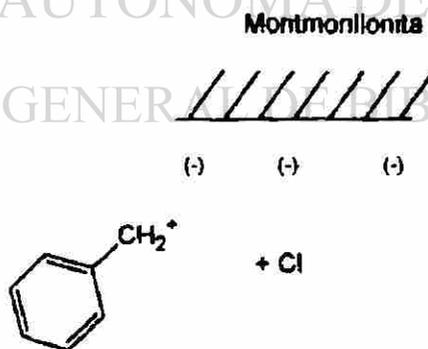
La hipótesis planteada en el proyecto puede ilustrarse con el siguiente esquema:

- 1 La montmorillonita sódica dispersada en DMF y activada con el éter corona 15-corona-5 adsorbe sobre su superficie al cloruro de bencilo:

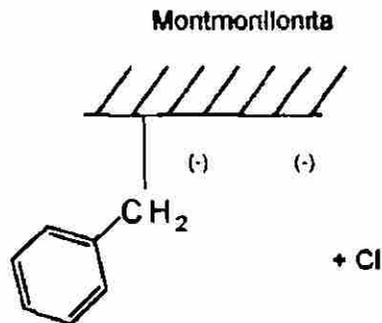


Acercamiento y polarización del enlace C-Cl del cloruro de bencilo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Formación del cation bencilo sobre la superficie de la arcilla

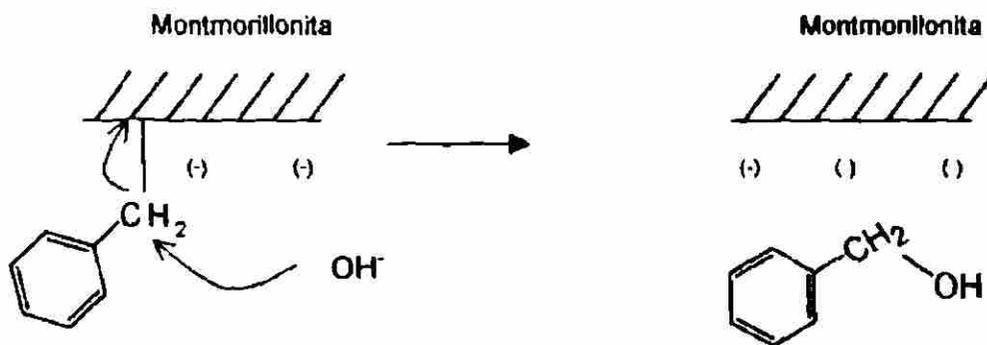


Fijación química del catión bencilo sobre la arcilla.

2. Aumento del poder nucleófilo del ion hidroxilo por efecto del complejamiento del ion sodio.



3. Ataque del nucleófilo a la especie estabilizada en la arcilla y liberación del producto.



4. Repetición del ciclo desde el paso 1.

Si se da este mecanismo, estará compitiendo con la reacción directa del nucleófilo hidroxilo con el cloruro de bencilo en el seno del medio de reacción. Una vez formado el alcohol bencilico, éste también estará disponible para reaccionar y formar el éter.

El realizar estas pruebas en DMF tiene como propósito el excluir el agua del medio y evitar que bloquee la arcilla ya que ésta por su naturaleza, tiene gran afinidad por el agua. Esto plantea el problema de introducir el nucleófilo en un medio anhidro, lo cual se resuelve por la acción del éter corona, ya que se ha reportado que las soluciones de éteres corona tienen efecto sobre muchos reactivos sólidos, tales como hidróxido de sodio, cianuro de sodio, etc, y permiten reacción directa sólido-solución (llamada comúnmente catálisis de transferencia de fase sólido-líquido) en cantidades catalíticas<sup>8, 10</sup>. El éxito de los éteres corona como reactivos de transferencia de fase sólido-líquido puede ser atribuida a que la estructura de los éteres corona es un sistema bidimensional

con sitios polares múltiples que, al aproximarse a la estructura del cristal, pueden asumir la geometría aproximada del complejo de tal forma que el movimiento del catión desde el cristal al ligando es pequeño. El anión simplemente acompaña al complejo catiónico. Otra propiedad importante para explicar lo anterior es que el éter corona puede ser neutral en la forma de complejo éter-catión-anión o de ligando solo, por lo que no hay efectos por separación de cargas importantes.

### 3.3.1. Condiciones generales de reacción Pruebas preliminares

Se realizaron algunas pruebas preliminares para explorar el espacio experimental y ubicar el diseño experimental que medirá la contribución de las variables identificadas. Estas pruebas preliminares son de orientación, por lo que los análisis de CLAD se interpretan de una manera cualitativa y con propósitos de comparación entre ellas. Los resultados aparecen en las tablas XI a XVI

Se estableció una relación molar fija de 1:1 entre el cloruro de bencilo y el hidróxido de sodio para todas las pruebas. Cuando se empleó arcilla, ésta se adicionó en proporción de 1/10 de la cantidad de cloruro de bencilo en peso. Para el caso del éter 15-corona-5, se adicionó en proporción de 1/10 del peso del hidróxido de sodio empleado.

Prueba	DMF	Montmorillonita	Éter 15-C-5	Temperatura, °C
1	No	No	No	A) ambiente B) 60 C) 100
2	Si	No	No	A) ambiente B) 60 C) 100
3	No	Si	No	A) ambiente B) 60 C) 100
4	Si	Si	No	A) ambiente B) 60 C) 100
5	No	No	Si	A) ambiente B) 60 C) 100
6	Si	No	Si	A) ambiente B) 60 C) 100

Tabla X Condiciones de pruebas preliminares

COMPUESTO	PRUEBA 1 12 HORAS A TEMP.AMB.		PRUEBA 1 12 HORAS A 60°C		PRUEBA 1 12 HORAS A 100°C	
	T.R.	CUENTAS	T.R.	CUENTAS	T.R.	CUENTAS
	ALCOHOL BENCÍLICO					2.69
BENZALDEHIDO	4.63	142351	4.66	58582	4.7	164706
No identificado			8.98	9322	9.14	14064
CLORURO DE BENCILO	9.64	3026420	9.71	3134315	9.81	3009901

Tabla XI Resultados de CLAD de pruebas preliminares. Prueba 1

COMPUESTO	PRUEBA 2 12 HORAS A 60°C	
	T.R.	CUENTAS
ALCOHOL BENCÍLICO	2.91	68230
BENZALDEHIDO	4.71	808897
No identificado	6.13	23491
No identificado	9.16	164556
CLORURO DE BENCILO	9.8	1590149
No identificado	14.14	46483
ETER BENCÍLICO	20.21	306883

Tabla XII Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 2

COMPUESTO	PRUEBA 3 12 HORAS A TEMP.AMB.		PRUEBA 3 12 HORAS A 60°C		PRUEBA 3 12 HORAS A 100°C	
	T.R.	CUENTAS	T.R.	CUENTAS	T.R.	CUENTAS
BENZALDEHIDO	4.67	52910	4.76	56174	4.57	57981
No identificado					8.97	28688
CLORURO DE BENCILO	9.76	3012921	9.88	2990959	9.81	3075470
No identificado			12.98	26777	12.65	27833
ETER BENCÍLICO					19.82	121323

Tabla XIII. Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 3

COMPUESTO	PRUEBA 4 12 HORAS A TEMP.AMB.		PRUEBA 4 12 HORAS A 60°C		PRUEBA 4 12 HORAS A 100°C	
	T.R.	CUENTAS	T.R.	CUENTAS	T.R.	CUENTAS
ALCOHOL BENCÍLICO	2.9	31758	2.91	43193	2.89	110685
BENZALDEHIDO	4.67	234645	4.69	505826	4.64	566155
No identificado			6.11	28172	6.04	12826
No identificado	9.08	39164				
CLORURO DE BENCILO	9.73	2920131	9.77	891588		
No identificado			10.81	10573	10.7	9487
No identificado					11.78	18412
No identificado			12.9	31224	12.92	41253
No identificado			14.12	263782	13.97	88413
No identificado			15.88	45330	15.53	85300
No identificado			18.54	65665	18.34	63660
ETER BENCÍLICO			20.17	226392	19.97	230965

Tabla XIV. Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 4

COMPUESTO	PRUEBA 5 12 HORAS A TEMP.AMB.		PRUEBA 5 12 HORAS A 100°C	
	T.R.	CUENTAS	T.R.	CUENTAS
ALCOHOL BENCÍLICO			2.89	6586
No identificado	3.28	58861		
BENZALDEHIDO	4.65	197516	4.63	333160
No identificado			9.02	22739
CLORURO DE BENCILO	9.71	2986522	9.64	1531239
No identificado			10.85	12667
No identificado			12.89	23870
No identificado			13.28	47174
No identificado			13.88	28563
No identificado			18.2	50388
ETER BENCÍLICO			19.81	979913

Tabla XV. Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 5

COMPUESTO	PRUEBA 6		PRUEBA 6		PRUEBA 6	
	12 HORAS A TEMP.AMB.		12 HORAS A 60°C		12 HORAS A 100°C	
	T.R.	AREA	T.R.	AREA	T.R.	AREA
ALCOHOL BENCILICO	2.91	27439	2.9	76812	2.88	299822
BENZALDEHIDO	4.67	334734	4.68	792627	4.62	162838
No identificado			6.09	45766		
No identificado	6.64	19948				
No identificado	7.17	38482				
No identificado	7.76	21398				
No identificado	8.96	12821				
CLORURO DE BENCILO	9.77	2746994	9.73	1296144		
No identificado			10.75	9459	10.6	10211
No identificado					11.64	27076
No identificado			12.82	14532	12.76	35175
No identificado			14.03	139262		
No identificado	14.72	13131			15.3	45490
No identificada			18.41	65493	18.1	80545
ETER BENCILICO			20.02	446968	19.7	597064

Tabla XVI. Resultados de CLAD de pruebas preliminares Prueba 6

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Las conclusiones que se pueden obtener de estas pruebas son

- Sin solvente (pruebas 1, 3 y 5), sin arcilla y sin éter corona la reacción es prácticamente nula aunque a 100°C se observa formación de trazas de alcohol bencílico
- El emplear DMF como medio de reacción (pruebas 2, 4 y 6) es importante para promover la reacción. El cloruro de bencilo por sí solo, no es un buen medio de reacción debido, probablemente, a su constante dieléctrica menor que no favorece la solubilización e ionización del hidróxido de sodio para que ocurra la reacción
- Es claro el efecto directamente proporcional de la temperatura sobre la energía de activación para que se de la reacción. Se observa que a mayor temperatura (en todas las pruebas) se da la reacción, dando múltiples compuestos.
- La presencia de montmorillonita (pruebas 3 y 4) y éter corona (pruebas 5 y 6) también promueve la reacción

La formación de múltiples compuestos, indicada por señales bajas en los cromatogramas de CLAD, hace difícil un balance de materia ya que no se tienen identificados todos los compuestos que las generan. Además, tratándose de un detector de UV, los factores de respuesta pueden diferir en un amplio rango de acuerdo a las variaciones en las adsorptividades molares de cada uno de ellos. Por lo tanto, se centrará el estudio en el análisis de las señales

correspondientes a los compuestos de interés indicados en la sección de métodos.

### 3.3.2 Plan experimental

Para la realización de esta etapa se aplicó la estrategia del diseño estadístico de experimentos, particularmente los diseños factoriales. En los diseños factoriales<sup>42</sup> se selecciona un número fijo de valores, llamados *niveles*, para cada conjunto de variables, llamadas *factores* y luego se realizan experimentos con todas las combinaciones posibles. La forma de simbolizar un factorial es  $X^n$ , donde  $X$  es el número de niveles y  $n$  es la cantidad de variables, de tal forma que un diseño factorial  $2^4$  representa la consideración de 4 variables experimentales a dos niveles cada una para un total de 16 experimentos ( $2^4=2 \times 2 \times 2 \times 2$ ). Estos diseños son importantes por varias razones

1. Requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar de que no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio de los factores, pueden indicar tendencias e identificar la contribución relativa de los factores.
2. Se pueden aumentar de modo apropiado y sencillo para formar diseños compuestos.
3. Forman la base para los diseños factoriales fraccionados a dos niveles. Estos diseños son frecuentemente de gran utilidad en los primeros momentos de la investigación, donde suele ser

aconsejable estudiar en un primer intento un gran número de variables superficialmente en lugar de estudiar intensamente un pequeño número (que puede o no incluir las variables importantes).

4. La interpretación de las observaciones producidas por estos diseños se puede realizar en gran parte a base de sentido común y aritmética elemental.

Como el número de experimentos elementales que requiere un diseño factorial  $2^k$  completo aumenta geométricamente al crecer  $k$ , es posible usar una fracción de tales diseños sin perder sensiblemente la utilidad de la información bajo la premisa de que las interacciones de orden superior, que son las que se dan entre tres o más factores, generalmente se pueden despreciar del modelo obtenido. Debe tenerse en cuenta que a una menor fracción del factorial

completo le corresponde una mayor pérdida de información. Una interacción entre factores se da cuando el efecto de una variable sobre el resultado de un experimento depende del nivel de otra variable

De acuerdo a las pruebas preliminares, se estableció un diseño de experimentos factorial  $2^{4-1}$ , esto significa media fracción (8 experimentos) del factorial completo  $2^4$  (=16 experimentos) para investigar los efectos e interacciones entre los factores y niveles considerados tal y como se indica en la tabla XVII. Por "efecto" de un factor se entiende el cambio en la respuesta al ir del nivel bajo al nivel alto de ese factor

<b>Factor</b>	<b>Nombre</b>	<b>Unidades</b>	<b>Nivel bajo</b>	<b>Nivel Alto</b>
A	Arcilla (Montmorillonita)	% en peso en base a cloruro de bencilo	5 00	15 00
B	Éter 15-C-5	Relación en equivalentes de éter corona a equivalentes de montmorillonita	0 90	1 10
C	Temperatura	°C	100	143 (reflujo)
D	Tiempo de reacción	Horas	4 5	7 5

Tabla XVII. Factores y niveles a considerar en el estudio

La tabla XVII contiene los factores y niveles considerados para el presente estudio. El factor B se determinó considerando, para el nivel bajo, una deficiencia del 10% de éter corona necesario para complejar todo el sodio de la arcilla y, para el nivel alto, un exceso de 10% de éter corona con respecto al necesario para complejar todo el sodio de la arcilla. Si el éter corona presenta preferencia por el sodio de la arcilla que por el del NaOH, en el nivel alto se asegura un excedente del éter corona para que interactúe con el NaOH.

Toda la información relacionada con esta etapa se maneja con el programa computacional llamado Design-Ease versión 6 0 2, de la compañía Stat-Ease, Inc., ([www.statease.com](http://www.statease.com)).

El orden de pruebas y las condiciones de cada una de ellas aparecen en la tabla XVIII.

Prueba	Orden	Factor A Arcilla %	Factor B Éter 15-C-5 Relación	Factor C Temperatura °C	Factor D Tiempo Horas
1	6	5	0.9	100	7.5
2	5	15	0.9	100	4.5
3	2	5	1.1	100	4.5
4	3	15	1.1	100	7.5
5	4	5	0.9	143	4.5
6	7	15	0.9	143	7.5
7	8	5	1.1	143	7.5
8	1	15	1.1	143	4.5

Tabla XVIII. Diseño experimental y orden de pruebas aleatorizado

### 3.3.3 Resultados

Se consideraron como variables de respuesta los rendimientos obtenidos de alcohol bencílico, benzaldehído, éter bencílico y la relación de rendimiento de alcohol bencílico a éter bencílico ya que un valor mayor de ésta significa una formación preferencial del alcohol sobre el éter. Además, durante las pruebas preliminares se presentó una señal no identificada hacia los 36 minutos de tiempo de retención en el análisis de CLAD por lo que se incluyó la información del área de ella en el análisis. El hecho de que se analice la formación relativa de varios compuestos condiciona el análisis de la información a que se busque el mejor balance en la mezcla de los mismos de acuerdo al propósito deseado por lo tanto, las respuestas deben considerarse como un conjunto y no aisladamente. En la tabla XIX se presentan los resultados de las pruebas en

valores de área del cromatograma de CLAD y en porcentaje de conversión con respecto al cloruro de bencilo puesto en la prueba, calculados mediante las ecuaciones de regresión del análisis de CLAD

Prueba	RESPUESTAS							
	Alcohol Benclíco		Benzaldehído		Éter Benclíco		Rel Alc/Éter	No identificado
	Area	%	Area	%	Area	%		Area
	Cuentas		Cuentas		Cuentas			Cuentas
1	621767	23 90	1902433	0 36	518114	17 09	1 4	584114
2	663154	25 49	1776074	0 34	774805	25 56	1 0	562521
3	554250	21 31	1972431	0 38	683907	22 56	0 9	1050260
4	711521	27 35	2027250	0 39	663811	21 89	1 2	546638
5	916033	35 21	200405	0 04	323182	10 66	3 3	1299868
6	1054787	40 55	130427	0 03	491769	16 22	2 5	1639979
7	1119748	43 04	191317	0 04	517598	17 07	2 5	1507746
8	1010082	38 83	387469	0 07	458770	15 13	2 6	1793346

Tabla XIX. Resultados de los experimentos

Para un análisis visual rápido, en los siguiente apartados se presentan las gráficas de cubo de los resultados obtenidos para cada una de las respuestas analizadas en las cuales se pueden apreciar los efectos principales de cada factor. En las gráficas de cubo se puede apreciar que hay cuatro datos para cada nivel de todos los factores y que corresponden a las esquinas de las caras correspondientes al nivel del factor. La media de estas cuatro medidas se llama *efecto principal* del factor a ese nivel y corresponde al *efecto medio* del factor a todas las combinaciones de las condiciones de las demás variables

### 3.3.3.1 Alcohol bencílico (figura 30)

DESIGN-EASE Plot

Alcohol

X = A Arcilla

Y = B Eter 15CS

Z = C Temperatura

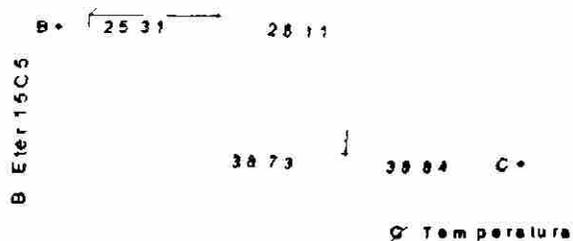
Actual Factor

D Tiempo = 4.50

Cube Graph

Alcohol

41.25 38.91

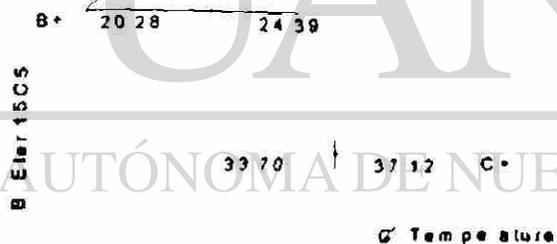


B- 22.79 26.04 C-  
A- A+  
A Arcilla

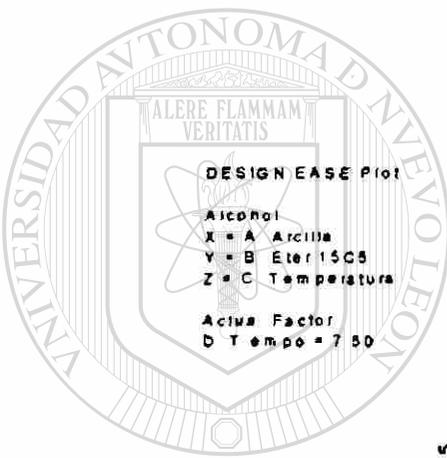
Cube Graph

Alcohol

36.22 37.19



B- 17.76 24.32 C-  
A- A+  
A Arcilla



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 30. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo Alcohol bencílico

La interacción entre la arcilla y el éter corona es prácticamente despreciable y es más pronunciada a menor tiempo de reacción, mientras que el efecto principal de la temperatura es el más fuerte de todos obteniéndose un

mayor rendimiento de alcohol bencílico a alta temperatura. El hecho de que se produzca más a menor tiempo es indicativo de que posteriormente reacciona para dar productos de mayor complejidad estructural.

### 3.3.3.2. Benzaldehído (figura 31)

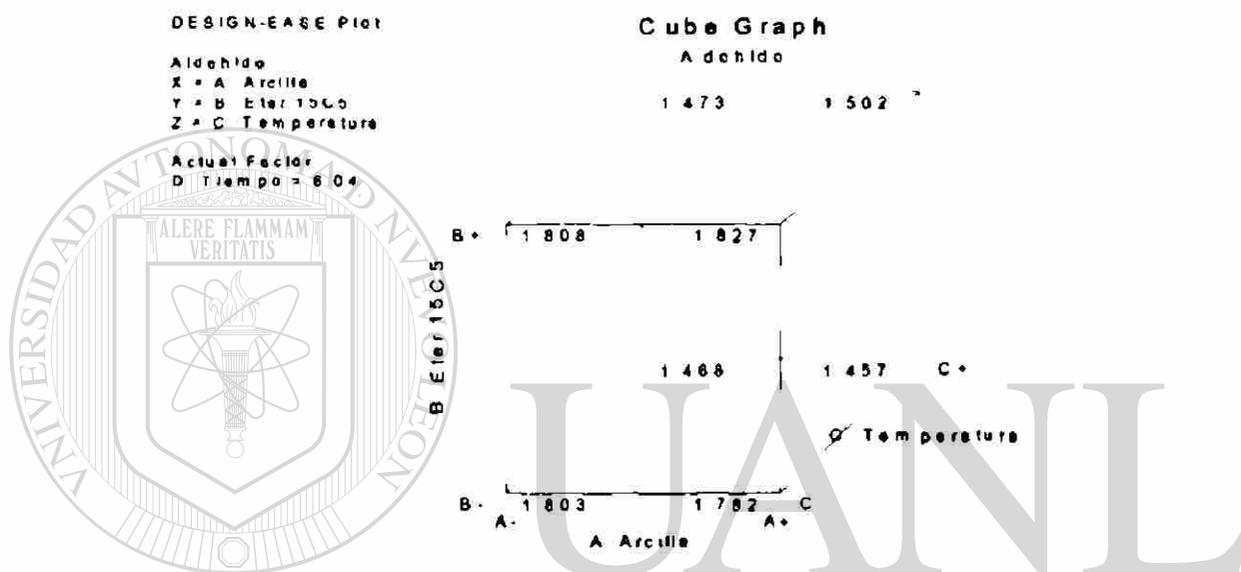


Figura 31. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo Benzaldehído

La variación en la formación de éste compuesto en las pruebas se da en un rango muy estrecho y bajo, por lo que solo se presenta una gráfica de cubo con la tendencia de los valores, a un valor fijo para el tiempo de reacción igual al valor promedio (6 horas). Probablemente su formación se da mediante un mecanismo inverso a la reacción de Cannizzaro y por la ocurrencia de tres hechos:

- La presencia de humedad proveniente del hidróxido de sodio al momento de la operación de pesado.

- La observación experimental de olores amoniacaes a temperaturas de ebullición de la mezcla de reacción que indican ataque sobre el solvente con la formación de ácido fórmico., misma que se detecta en la CLAD como formiato de bencilo.
- El aumento en la basicidad del ion hidroxilo por efecto del éter corona que permite abstraer el ion hidrógeno del alcohol bencilico formado y, por otro lado, el ataque al solvente para formar trazas de ácido fórmico.

El mecanismo de la reacción sería como se ilustra en la figura 32



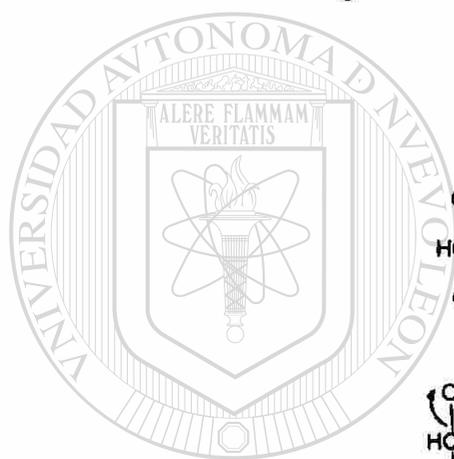
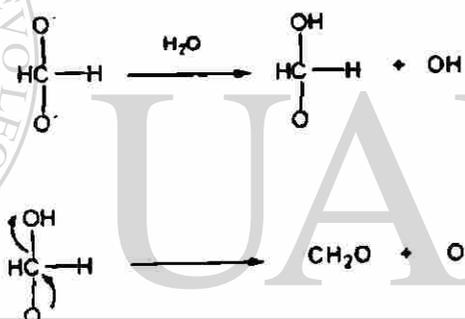
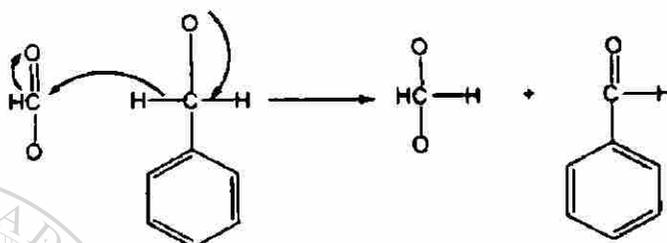
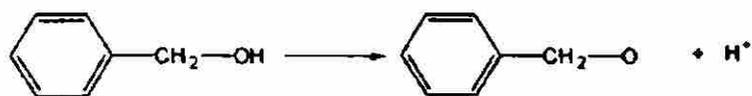
UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

Figura 32 Mecanismo de formación de benzaldehído en la reacción

### 3.3.3.3. Éter bencílico (figura 33)

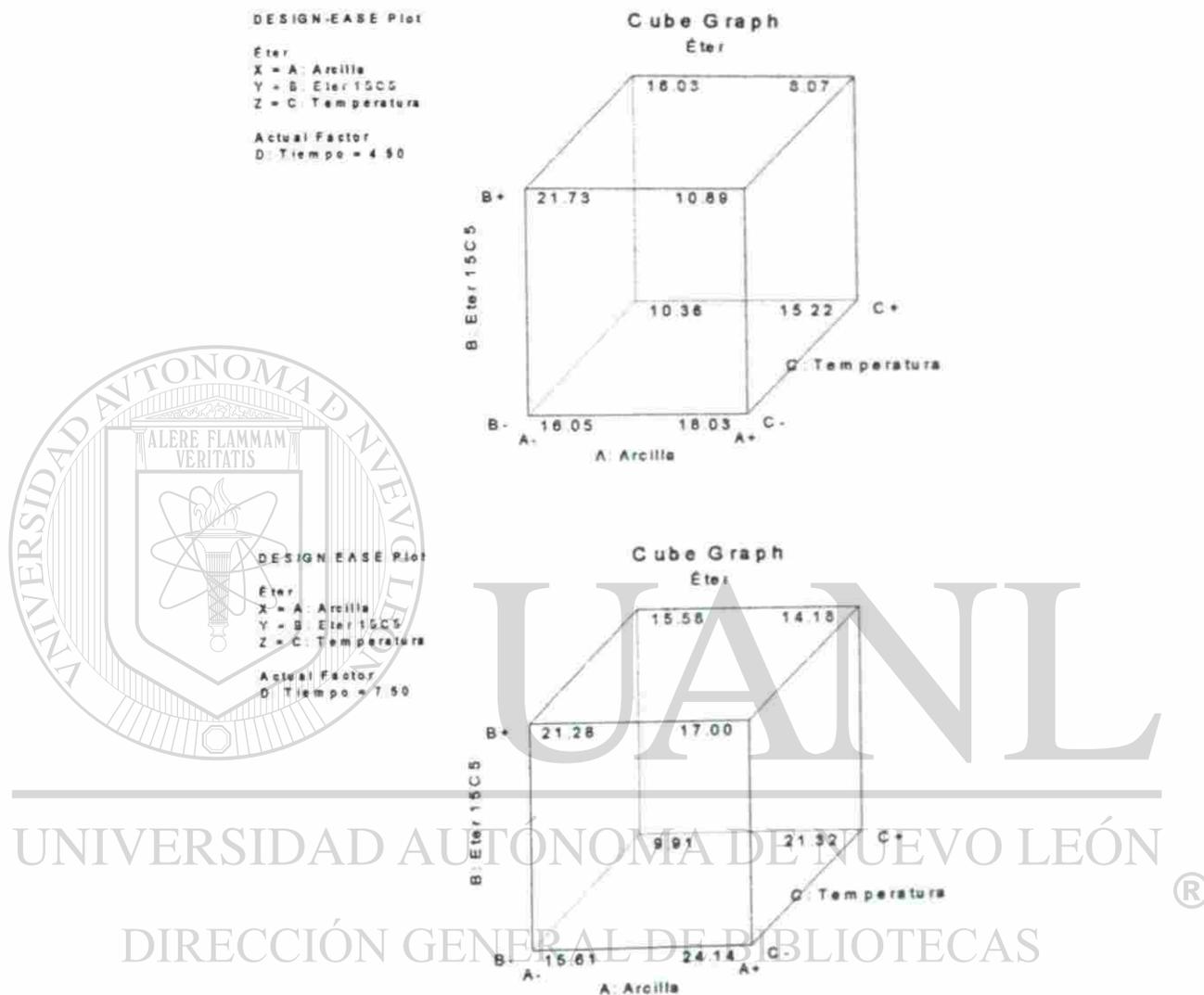


Figura 33. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo Éter bencílico

Las condiciones que menos favorecen la presencia del éter en la mezcla de reacción son los niveles *altos de arcilla, éter corona y temperatura a un tiempo de reacción corto*; y las condiciones que más favorecen su presencia

son el nivel alto de arcilla, los niveles bajos de éter corona y temperatura y tiempo de reacción largo.

En la ocurrencia de éste compuesto se observa que hay una interacción fuerte entre la arcilla y la relación considerada de éter corona a arcilla, tal y como se ilustra en la figura 34.

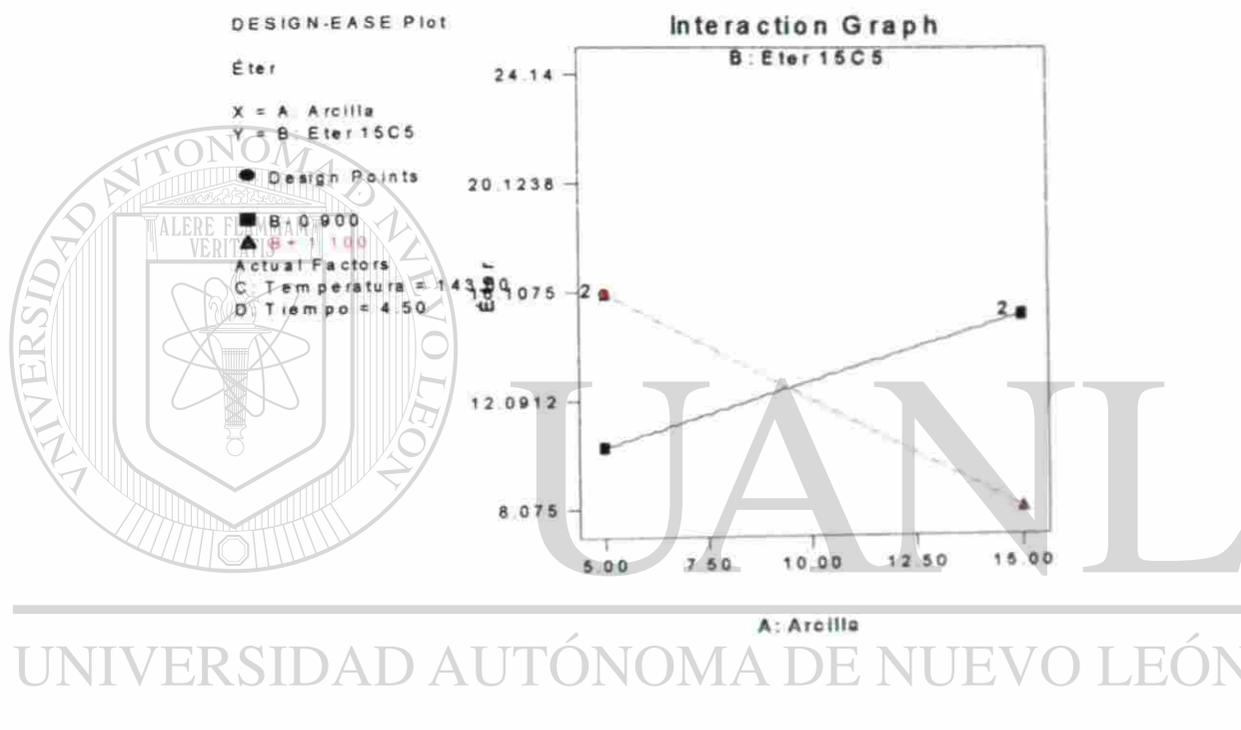


Figura 34. Gráfica de la interacción arcilla-éter corona en la ocurrencia de éter bencílico en la reacción

Esto significa que, para reducir al mínimo la ocurrencia de éter bencílico, es igual de efectiva la condición de la combinación del nivel bajo de arcilla y nivel bajo del factor del éter corona, que la combinación del nivel alto de arcilla y nivel alto del factor del éter corona.

Otra interacción fuerte presente en esta respuesta es la de los factores arcilla y tiempo, la cual se muestra en las figuras 35 y 36 para los dos niveles del factor de éter corona, en la forma de gráficas de contorno



Figura 35. Gráficas de respuesta para el éter bencílico

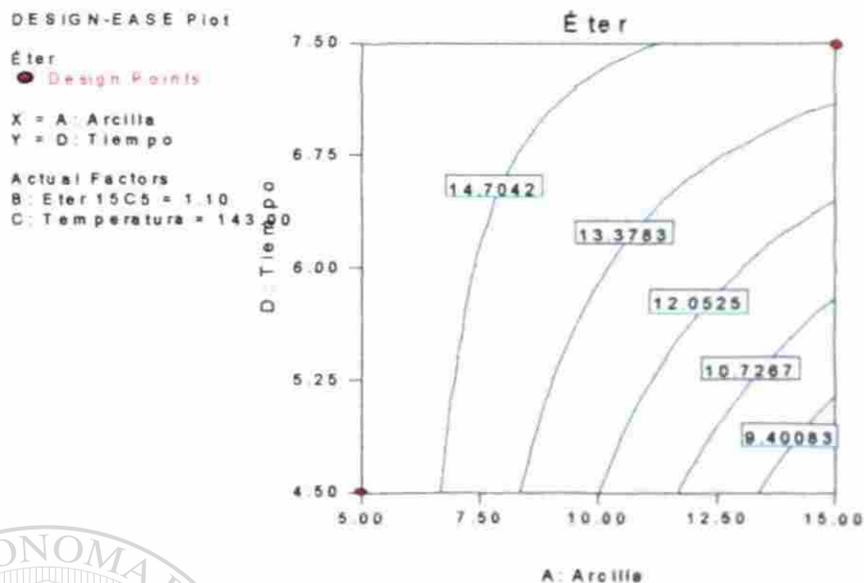


Figura 36. Gráficas de respuesta para el éter bencílico

Con una relación baja de éter corona a arcilla, la cantidad presente de éter bencílico en la mezcla de reacción a cualquier concentración de arcilla es, prácticamente, independiente del tiempo de reacción en el rango considerado

La tendencia es de que a mayor concentración de arcilla, más éter bencílico aparece en la mezcla de reacción final

Con respecto a la relación alta de éter corona a arcilla, ya se hace evidente un efecto del tiempo de reacción sobre la presencia de éter bencílico como producto de la reacción, dependiendo ahora de manera inversamente proporcional a la concentración de la arcilla

La razón del comportamiento anterior debe analizarse observando la presencia de precursores del éter bencílico y de productos más complejos estructuralmente formados a partir de él, para poder inferir el tipo de participación (inhibitoria o promotora) que tienen los factores bajo estudio

### 3.3.3.4. Relación alcohol bencílico a éter bencílico

Esta es una relación de rendimientos de dos de los productos de reacción encontrados y esperados con mayor frecuencia ya que la formación del éter bencílico requiere de la presencia del alcohol por lo que una relación alta entre los rendimientos de ambos será indicativo, de una formación preferente que puede ser explicada por un mecanismo de estabilización de sus precursores (reactivos y/o intermediarios de reacción) Obviamente la relación debe ser alta en conjunto con un buen rendimiento de alcohol bencílico por si mismo, ya que un relación alta puede estar dada por un consumo del éter formado para producir compuestos de mayor complejidad estructural



Figura 37. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo  
Relación alcohol bencílico-éter bencílico

DESIGN-EASE Plot

Alc/Éter

X = A: Arcilla

Y = B: Éter 15CS

Z = C: Temperatura

Actual Factor

D: Tiempo = 7.50

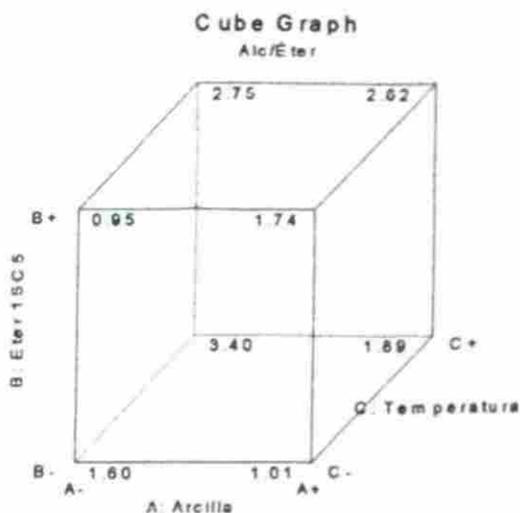


Figura 38. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo  
Relación alcohol bencílico-éter bencílico

En este caso, la temperatura tiene un efecto principal importante. A alta

temperatura y largos tiempos de reacción, la relación alcohol-éter es alta en conjunto con una combinación de niveles bajos para la arcilla y el éter corona,

mientras que la menor relación se da a niveles bajos de tiempo, temperatura y

arcilla combinados con un nivel alto de éter corona. Además se presentan

interacciones fuertes entre la arcilla y la relación éter corona a arcilla como lo

muestran las figuras 39 y 40, correspondientes a las condiciones en que se dan

el máximo y mínimo del valor de la respuesta analizada y en las que se observa

como un cambio de las condiciones de tiempo y temperatura influye en la

interacción presente.

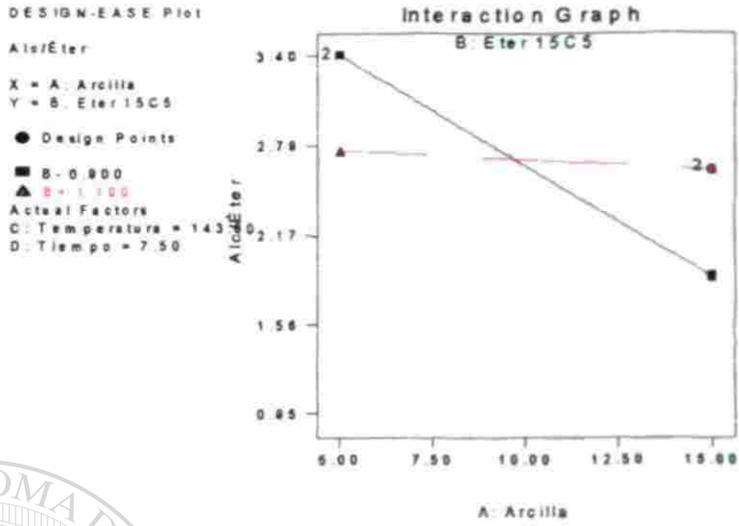
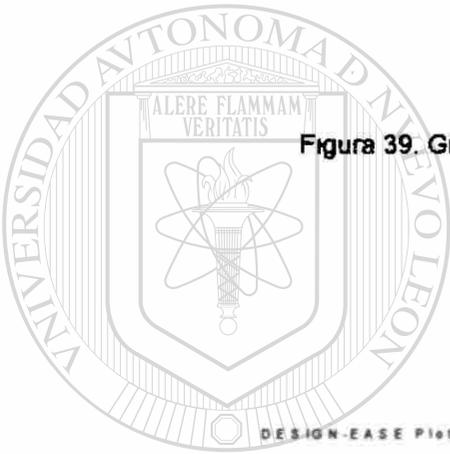


Figura 39. Gráfica de la interacción arcilla-éter corona en la Relación alcohol-éter bencílicos



U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

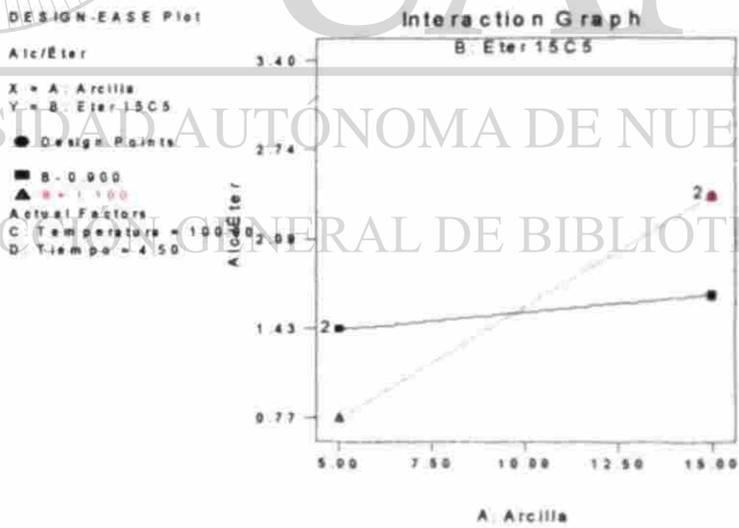


Figura 40 Gráfica de la interacción arcilla-éter corona en la Relación alcohol-éter bencílicos

### 3 3 3 5. Compuesto no identificado (figuras 41 y 42)

La aparición de una señal a un tiempo de retención de 36 minutos aproximadamente, en los cromatogramas de CLAD es evidencia de la formación de un compuesto de baja polaridad y alto peso molecular comparativamente contra los demás compuestos presentes en la mezcla de reacción. Dicho compuesto no pudo ser identificado pero su señal es significativa por lo que se presume que esta presente en cantidad importante y que puede justificar, junto con todas las demás señales no identificadas que aparecen, la diferencia a 100 encontrada con los que compuestos que si se tienen identificados. Por tal razón, se analiza de la misma manera que las demás respuestas anteriores.

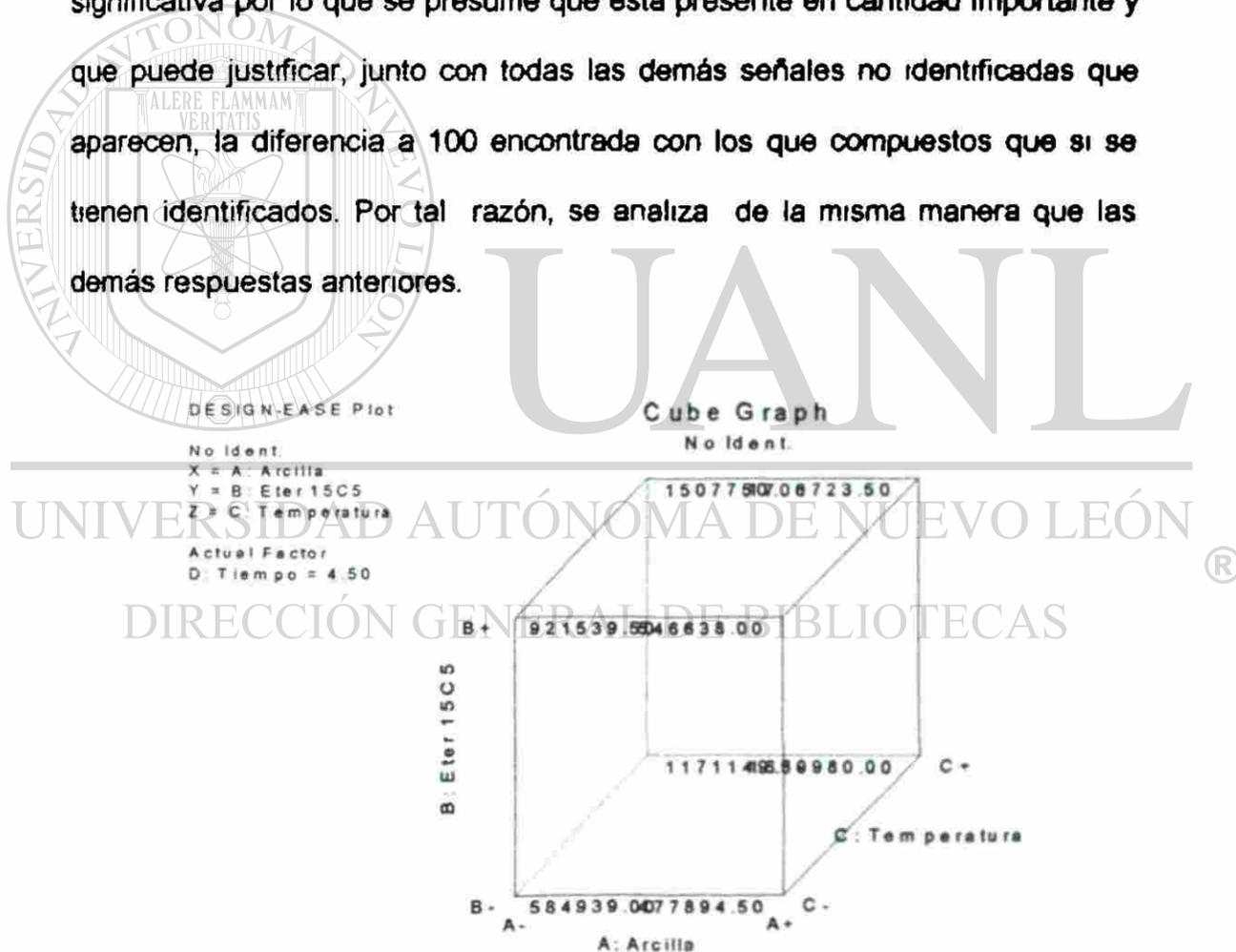


Figura 41. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo  
Compuesto no identificado

DESIGN-EASE Plot

No Ident.

X = A: Arcilla

Y = B: Eter 15C5

Z = C: Temperatura

Actual Factor

D: Tiempo = 7.50

Cube Graph

No Ident.

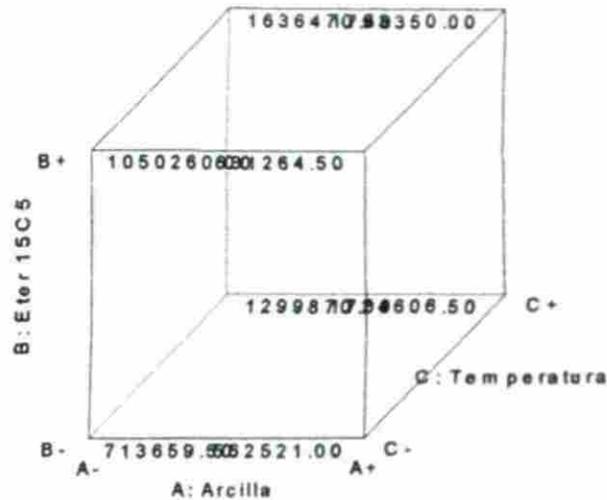
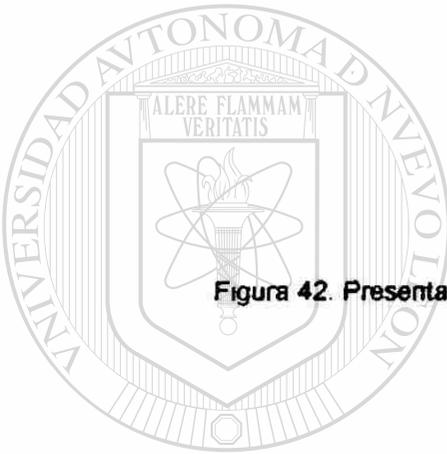


Figura 42. Presentación de resultados experimentales en gráficas de cubo  
Compuesto no identificado



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Nuevamente se manifiesta la temperatura con un fuerte efecto principal y directamente proporcional en la formación de este compuesto. El resto de los factores muestran un efecto marginal sobre esta respuesta y las interacciones entre los factores son muy débiles.

### 3.3.3.6 Distribución de Productos

Para analizar la distribución de los diferentes productos de la reacción se corrieron pruebas a las condiciones del experimento 5, tomando muestras de la

mezcla de reacción en diferentes momentos de su transcurso. Los análisis correspondientes aparecen en la tabla XX.

ETAPA DE REACCIÓN	CONCENTRACION EN LA FASE LÍQUIDA					RELACION ALC/ÉTER
	ALCOHOL BENCÍLICO	ALDEHIDO BENCÍLICO	CLORURO BENCILO	ÉTER BENCÍLICO	NO IDENTIFICADO	
	%	%	%	%	ÁREA	
INICIAL	0.00	0.028	100.00	0.00	0	
90°C	0.28	0.039	99.02	2.74	0	0.10
T=0 horas	10.39	0.185	6.36	10.28	1098740	1.01
T=1 hora	20.98	0.185	0.00	10.92	1970138	1.92
T=2 horas	24.51	0.148	0.00	10.62	2014630	2.31
T=4.5 horas	29.13	0.034	0.00	10.40	2071805	2.80

Tabla XX. Distribución de productos de interés en diferentes etapas de la reacción

Es importante señalar la observación experimental de la etapa exotérmica que se presenta en la reacción y que se inicia alrededor de los 75-80°C y que, por sí sola, lleva la temperatura de la mezcla de reacción hasta 130°C en un tiempo corto. Al finalizar esta fase exotérmica, el hidróxido de sodio se ha disuelto y la arcilla se observa de un color más claro, comparado con el del principio de la reacción. Este comportamiento puede interpretarse como debida al calor de disolución del hidróxido de sodio por efecto del éter corona y de la reacción que ocurre en ese momento entre el ion hidroxilo proveniente del hidróxido de sodio, y el cloruro de bencilo, cuya concentración se abate casi por completo al llegar a finalizar la etapa exotérmica, como se observa en la figura 43 (T=0 en la gráfica 43). En ese momento aparecen ya

benzaldehído, alcohol y éter bencílicos como productos de la reacción además del producto de mayor complejidad estructural no identificado (ver figura 44) Sin embargo, la relación alcohol bencílico a éter bencílico es baja como se aprecia en la figura 45.

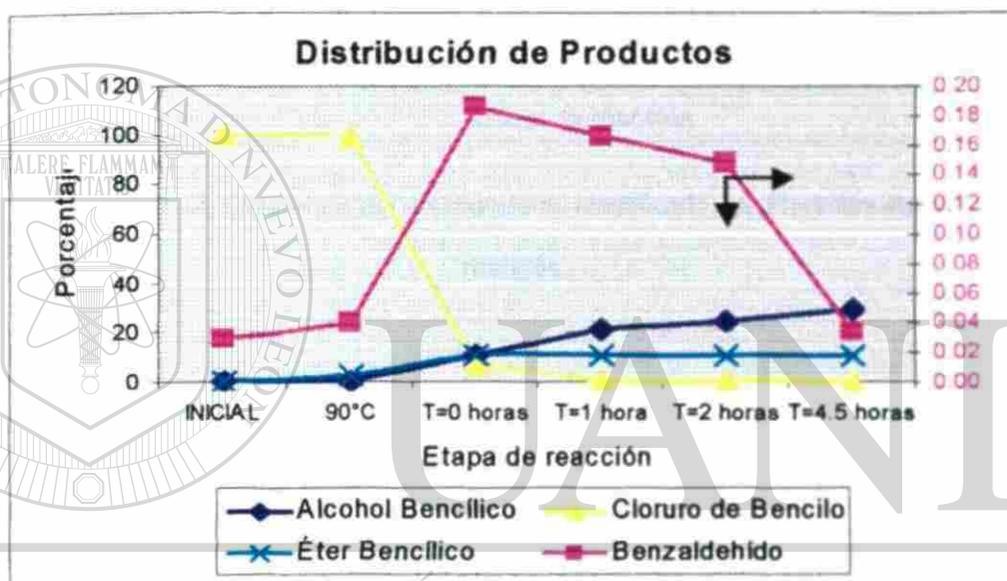


Figura 43. Distribución de productos en diferentes etapas de la reacción.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

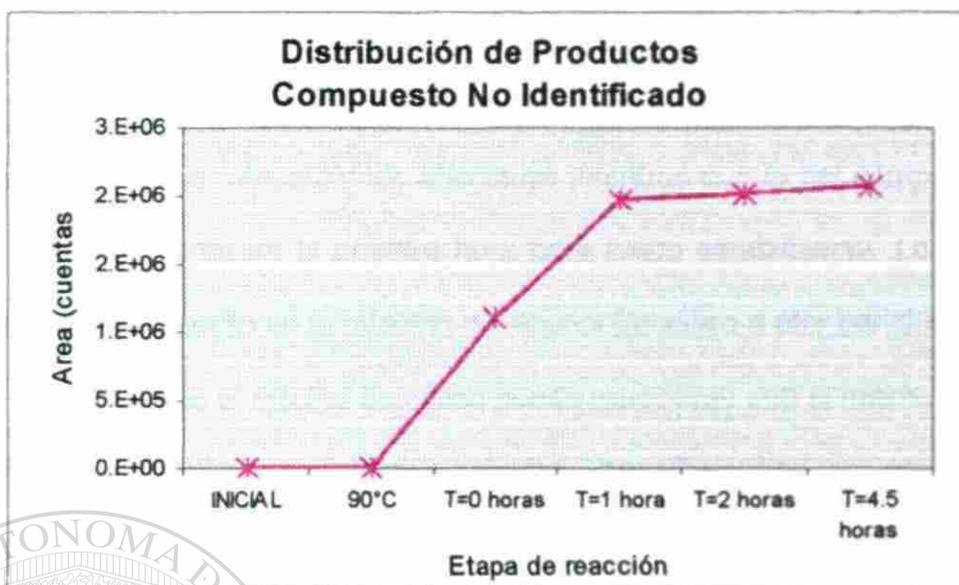


Figura 44. Ocurrencia del compuesto no identificado, en diferentes etapas de la reacción.

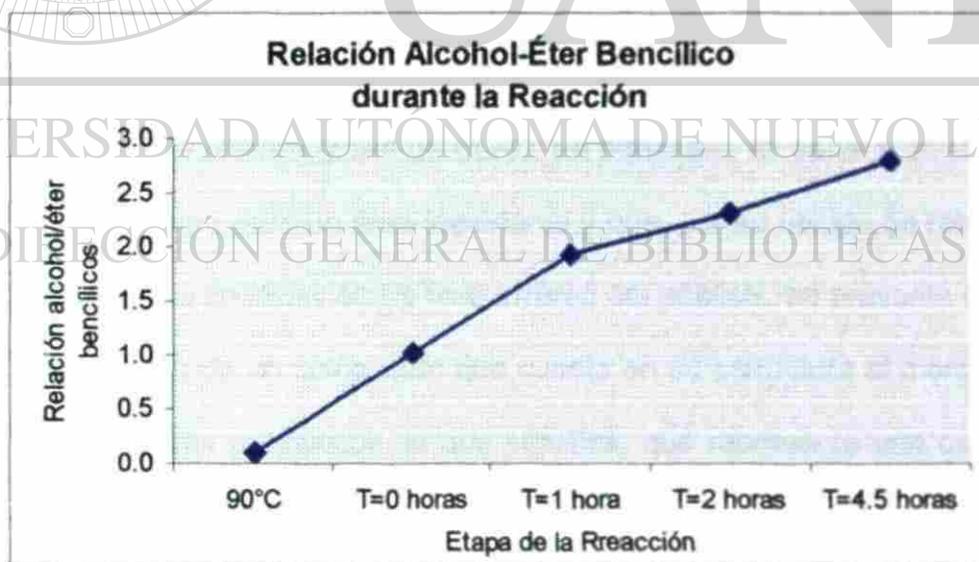


Figura 45. Comportamiento de la relación alcohol-éter bencílicos en diferentes etapas de la reacción

A partir de ese momento, la concentración de alcohol bencílico empieza a aumentar, mientras que la concentración de éter bencílico se reduce ligeramente y la de benzaldehído disminuye mientras que la del compuesto no identificado aumenta en la primera hora para luego estabilizarse. Lo anterior conduce a un aumento en la relación de alcohol bencílico a éter bencílico.

Se sabe que el alcohol bencílico puede reaccionar con sí mismo y con el cloruro de bencilo para formar alcohol bencilbencílico y compuestos polibencilícos, lo cual puede explicar la formación del compuesto pesado.

Es necesario mencionar que las cantidades equivalentes a cloruro de bencilo de cada uno de los compuestos identificados no suma la cantidad inicial del mismo (ver tabla XXI). Esto puede ser debido a:

- No considerar las cantidades de los demás compuestos que se forman aparentemente en pequeñas cantidades y que aparecen en la cromatografía de CLAD. En particular, la señal a 36 minutos integra para un área importante y que, por su tiempo de retención y las condiciones de fase inversa del análisis, se presume que se trata de un compuesto que cuenta en su estructura al menos tres anillos aromáticos, lo que significa, que representa una cantidad importante del cloruro de bencilo inicial.
- El cloruro de bencilo y/o compuestos formados que se quedan adsorbidos químicamente a la arcilla presente en las pruebas. En relación a esto, es probable que el aumento en la concentración

de alcohol bencílico en la mezcla de reacción provenga de la desorción de un precursor o del mismo compuesto desde la arcilla, ya que tanto el éter bencílico como el compuesto no identificado muestran concentración relativamente estable con el transcurso del tiempo de reacción. Sin embargo, para el propósito del proyecto presente es útil la información analítica disponible

ETAPA DE REACCIÓN	EQUIVALENTE A CLORURO DE BENCILO				TOTAL %
	ALCOHOL BENCÍLICO	ALDEHIDO BENCÍLICO	CLORURO BENCÍLICO	ETER BENCÍLICO	
	%	%	%	%	
INICIAL	0 00	0 03	100 00	0 00	100 03
90°C	0 33	0 05	99 02	3 50	102 88
T=0 horas	12.14	0 22	6 36	13 13	31 84
T=1 hora	24 50	0 20	0 00	13 94	38 64
T=2 horas	28 63	0 18	0 00	13 56	42 36
T=4.5 horas	34.02	0 04	0 00	13 28	47 34

Tabla XXI. Equivalente a cloruro de bencilo de los compuestos formados en diferentes etapas de la reacción

### 3.3.3.7 Análisis de montmorillonita de la reacción

Para analizar las posibles modificaciones ocurridas a la arcilla durante la reacción, se analizaron varias muestras de diferentes pruebas por DTA-TGA, espectroscopia IR y difracción de rayos X para compararlos con los análisis obtenidos de la montmorillonita empleada antes de ser usada en las reacciones. Los termogramas, espectros de IR y difractogramas correspondientes aparecen en los apéndices VI, VII y VIII, respectivamente

La preparación de las muestras se realizó centrifugando la mezcla de reacción, decantando el líquido sobrenadante y lavando con agua destilada la

arcilla mediante redispersión y centrifugación sucesiva cuatro veces. La arcilla húmeda se secó en estufa a 80°C por 72 horas, se molió y se envió para practicar los análisis.

En general, hay cambios significativos en el comportamiento de la arcilla bajo las condiciones de las tres técnicas analíticas, por lo que se infiere que ha habido modificaciones en su estructura por adsorción de moléculas diferentes al agua.

Los análisis de TGA-DTA, que en la arcilla inicial muestran solo una pérdida de 7.6%, muestran ahora una pérdida de peso de 30% en el intervalo de temperatura de 100 a 200°C, que típicamente se asocia a la pérdida de agua adsorbida con diferente energía, sin embargo, los espectros de IR no muestran las bandas anchas intensas de hidroxilos hidratados a los 3500cm<sup>-1</sup>, aproximadamente, tal como lo muestra la arcilla antes de la reacción. Se observa un proceso endotérmico continuo partiendo desde los 300°C

aproximadamente y hasta el final de la prueba en los 1300°C, que muestra ligera acentuación alrededor de los 400°C y 600°C asociados a una pérdida significativa adicional de peso para continuar perdiendo peso muy gradualmente con el aumento de la temperatura. El comportamiento anterior es opuesto al mostrado por la arcilla antes de emplearse en la reacción. El peso perdido en el rango de 100-400°C es del orden de 55-60% de la muestra original, comparado con un 7-8% de pérdida en la arcilla antes de la reacción en el mismo rango indicado. La pérdida de grupos hidroxilos de la estructura cristalina se sigue observando como en la arcilla original, lo que sugiere que su estructura interna no se ha modificado, ya que también los espectros IR continúan mostrando las

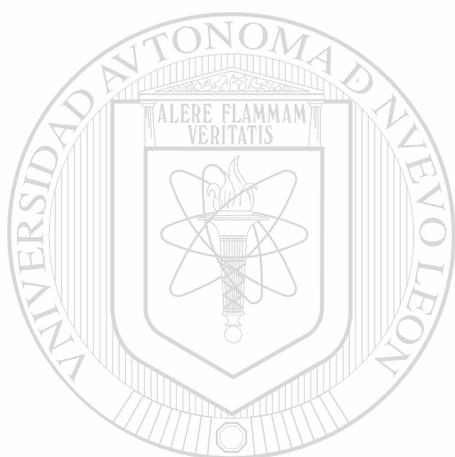
absorciones características de los filosilicatos (Si-O-Al) a  $915\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros IR muestran señales que en la arcilla original no aparecen tales como las señales débiles alrededor de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  que pueden asociarse a vibraciones estiramiento de enlaces C-H aromáticos y a estiramientos C-H metilénicos, además unas señales débiles en la región de  $1800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  que podrían asignarse a las bandas de combinación o sobretonos aromáticos. La banda intensa a  $1048\text{ cm}^{-1}$  aparece en los dos tipos de arcillas.

En los análisis de difracción de rayos X también se manifiestan los cambios ocurridos en la arcilla al ser empleada en la reacción. Hay desplazamiento de la señal a bajos ángulos acompañada de un aumento considerable en su intensidad. La posición de esta señal en las cuatro muestras analizadas está en  $2\theta = 2^\circ$ , lo que representa un espaciamiento entre capas de arcilla de  $44.17\text{ \AA}$ , indicando que hay algún(os) tipo(s) de moléculas entre las capas, ya que los análisis de IR y TGA-DTA indican que la presencia de agua

debe ser mínima. Por otro lado, en la difracción de rayos X aparecen una señal de intensidad media, que no se presentó en la arcilla original, a  $2\theta = 18^\circ$ .

La gran cantidad de peso pérdida que muestra el análisis térmico indica que el material está adsorbido sobre la superficie no solo en los sitios "activos" de la arcilla, o sea, los lugares cargados negativamente, sino que está en toda la superficie y muy probablemente formando multicapas. Para verificar lo anterior sería necesario identificar la cantidad y el tipo de compuestos presentes, lo cual puede realizarse mediante extracción de la arcilla con

solventes adecuados y posterior análisis por cromatografía de gases con acoplamiento a análisis de masas.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 4.1 Conclusiones

##### 4.1.1 Con respecto a la hipótesis planteada

Considerando los resultados de rendimiento de alcohol bencílico y la multiplicidad de compuestos formados bajo las condiciones de reacción planteadas en el diseño experimental para investigar el posible efecto estabilizador de la arcilla es posible concluir que la evidencia señala que no se puede tomar como cierta la hipótesis planteada. Aunque la montmorillonita si

tiene algún efecto, este no es estabilizador del catión bencilo ya que la formación de éter bencílico y otros productos así lo indican.

##### 4.1.2 Otras conclusiones

Otras conclusiones derivadas del trabajo realizado son

- El efecto de la presencia de la arcilla, por sí misma sobre la formación de los diferentes compuestos considerados como de interés es marginal y puede ser debido a una variación normal.

- El efecto de la presencia del éter corona por sí mismo sobre la formación de los diferentes compuestos considerados como de interés es marginal y puede ser debido a una variación normal
- Sin embargo ambos compuestos muestran interacción fuerte en la formación del éter bencílico indicando esto que ambos participan en el mecanismo de su formación
- Hay condiciones en las que la relación de alcohol bencílico a éter bencílico es mayor que la única referencia disponible de producción industrial en una reacción tipo batch (3.4 vs 2.5) más no así el rendimiento de alcohol bencílico por sí mismo
  - El factor más importante en que la reacción ocurra es la temperatura. Se requiere alta temperatura para activar la reacción
  - A altas temperaturas se favorece la formación de alcohol bencílico y la obtención de una mejor relación alcohol bencílico-éter, además de disminuir la expansión de éter. Sin embargo también favorece la formación del compuesto de mayor complejidad estructural. Por lo que se puede explicar la disminución de la concentración del éter por su consumo para formar el compuesto más pesado consumiendo alcohol
- Las pruebas preliminares evidencian que la presencia de solvente arcilla y éter corona sí tiene efecto en la activación de la reacción aunque no de la misma magnitud que la temperatura

- Es claro que aunque hay participación de la arcilla y el eter corona en las reacciones esta también se desarrolla en el seno de la fase líquida
- La montmorillonita se recupera de la reacción en forma modificada. La evidencia indica que hay materia orgánica adsorbida sobre su superficie posiblemente productos de reacción, en el orden del 50%. Esto no es congruente con la adsorción monomolecular en los sitios activos de la arcilla. Sin embargo, se puede explicar asumiendo que la adsorción es multicapas moleculares la cual surge cuando hay interacción entre las moléculas del adsorbato. Esto se reporta que ocurre en soluciones no diluidas en las cuales las desviaciones de la ecuación de Langmuir son evidentes por el factor mencionado y por otros más como la heterogeneidad de la superficie del adsorbente e interacciones entre solvente-adsorbato

- La recuperación y/o el reuso de la arcillas empleada debe investigarse. Sin embargo es un recurso de muy bajo costo y es posible emplearse arcilla nueva en cada reacción
- Este trabajo establece un punto de partida para futuras investigaciones en diversas líneas tales como reacciones con otros nucleófilos en condiciones similares adsorción de especies orgánicas sobre arcillas en medio no acuosos, catálisis de transferencia de fase sólido-líquido y especies iónicas en

solventes polares apróticos debido a la complejación de cationes por éteres corona por mencionar algunas

- Los éteres 15-corona-5 y 18-corona-6 complejan el ion sodio en los solventes polares apróticos DMF y DMSO en diferente grado siendo mejor el primero concordando con los reportes acerca la estabilidad de sus complejos en otros solventes (agua y metanol) y con la teoría de que el tamaño de la cavidad de los éteres corona es determinante en la estabilidad de los complejos formados

- El efecto de la complejación del ion sodio en DMF y DMSO por éteres corona se manifiesta como un aumento en la conductividad de la dispersión de la montmorillonita en forma directamente proporcional a su concentración. Esto debido al equilibrio establecido en la forma



- El efecto sobre la montmorillonita es aumentar la cantidad de sitios cargados negativamente para interactuar con especies catiónicas

- Una consecuencia de la conclusión anterior que sirve de confirmación es que en ausencia de éter 15-corona-5 la montmorillonita no adsorbe cantidad alguna de cloruro de bencilo de soluciones diluidas y que en su presencia se desarrolla adsorción que se comporta de acuerdo a una isoterma de Langmuir hasta saturar del 70-90% de la capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita empleada. Esto es indicativo que el fenómeno se da en los sitios con carga

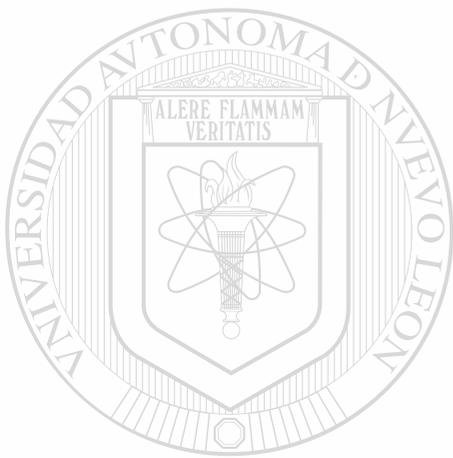
#### 4.2 Recomendaciones

- Ampliar los rangos de los factores considerados para explorar un mayor espacio experimental
- Aumentar la sensibilidad estadística del estudio a través de réplicas

- 
- Si establece un objetivo definido, tal como el optimar el rendimiento de alguno de los productos de la reacción se recomienda emplear una estrategia formal de optimación tal como el método Simplex secuencial

- Considerar otras relaciones de cloruro de bencilo a hidróxido de sodio
- Considerar otros solventes polares apróticos y no polares para investigar el fenómeno de catálisis de transferencia de fase sólido-líquido en este tipo de reacciones

- Contar con mayores recursos en sustancias y servicios analíticos para mejorar la calidad de los resultados



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

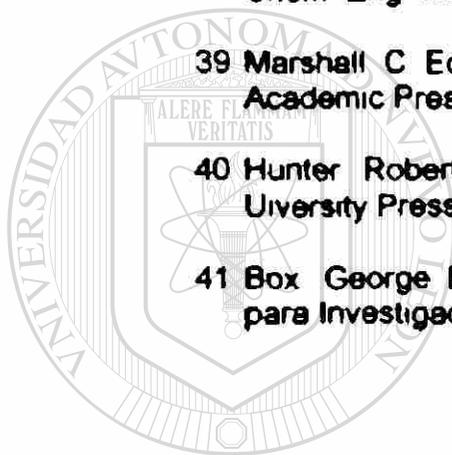
## REFERENCIAS

- 1 Cantú Lucía "Metodologías de debencilación de éteres bencílicos" Tesis de Maestría I T E S M 1997
- 2 Besoain Eduardo "Mineralogía de Arcillas y Suelos" Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura IICA, 1985
- 3 Nelson, R A y Hendricks S B "Specific surface of some clay minerals soils, and soil colloids" *Soil Sci* 56 285 (1943)
- 4 Pedersen C J "Cyclic Polyethers and their Complexes with Metal Salts" *J Am Chem Soc*, 89 7017 (1967)
- 5 Sam, D J, Simmons H E *J Amer Chem Soc* 94 4024 (1972)
- 6 Frensdorff, H K. "Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations" *J Amer Chem Soc* 93:3 600 (1971)
- 7 Maskomick, Michael J, "The ability of crown ethers to increase the specific activity of potassium alkoxides in DMSO" *Tetrahedron Lett* 18 1797 (1972)
- 8 Gokel George W Durst H D "Principles and Synthetic Applications in Crown Ether Chemistry", *Synthesis*, 168 Marzo (1976)
- 9 Liotta, Charles L, Harris Henry P "The Chemistry of "Naked" Anions I Reactions of the 18-Crown-6 Complex of Potassium Fluoride with Organic Substrates in Aprotic Organic Solvents" *J Am Chem Soc* 96 2250 (1974)
- 10 Liotta, Charles L Harris Henry P Mc Dermott M Gonzalez, Tom Smith K. "The Chemistry of "Naked" Anions II Reactions of the 18-Crown-6 Complex of Potassium Acetate with Organic Substrates in Aprotic Organic Solvents", *Tetrahedron Lett* 28 2417 (1974)
- 11 Dupont Durst, H "Crown Ether Catalysis "Naked" Anions as Reactive Intermediates in the Synthesis of Phenacyl Esters", *Tetrahedron Lett*, 28 2421, (1974)
- 12 Niwa Haruki Hida Tsuneaki Yamada Kiyoyuki "A New Method for Cleavage of Aliphatic Methyl Ethers", *Tetrahedron Lett* 48 4239 (1981)

- 13 Buysch Hans-Josef Jansen Ursula Ooms Pieter Hoffmann Erhard-Guenther Schenke Bernd-Ulrich Patente Alemana CODEN GWXXBX DE 19520612 Bayer A.G Alemania 1996 "Preparation of benzyl alcohol by direct hydrolisis of benzyl chloride with water "
- 14 Schreiber Jin Pscheidt Jin Jabda Frantisek Patente Checoslovaca, 1984 CODEN CZXXA9 CS 216042 B 19840901 "Benzyl Alcohol "
- 15 Schreiber Jin, Janda Frantisek, Pscheidt Jin "Preparation of benzyl alcohol from benzyl chloride " *Chem Prum* 32(11) 586 (1982)
- 16 Li Chuanzhao, Jiang Hao Wang Xujuan Tan Qiu "Synthesis of benzyl alcohol by hydrolisis of benzyl chloride " *Xiandai Huagong* 19(5), 26 (1999)
- 17 Menchikov, Leonid, Vorogushin Andrei V Korneva Olga S, Nefedov, Oleg M "An effective method for alcohol preparation by hydrolisis of organohalides in the presence of copper and its salts in aqueous DMSO " *Mendeleev Commun* , 8 223 (1995)
- 18 Uskach Yakov L Varshaver Elena V Kruglova Taisiya P Milgotn Iosif M Patente Rusa CODEN RUXXE7 RU 2086529 C1 19970910 1997 Volgogradskoe Aktsionernoe Obshchestvo Oktrytogo Tpa "Khimprom"
- 19 Buysch, Hans-Josef Jansen Ursula Ooms Pieter Hoffmann Erhard-Guenther Schenke, Bernd-Ulrich Patente EP781748 Bayer A.G Alemania 1977 "Method for the continuous preparation of benzyl alcohol by the hydrolisis of benzyl chloride "
- 20 Radon, Horst Maurice Bernd Reimann Christa VEB Chemisches Werk Miltitz, Ger Dem Rep Patente Alemana CODEN GEXXA8 DD 161067 A3 19840919 1984- "Continuous Production of benzyl alcohol "
- 21 Zadorskii, V M Solodovnikov V V Mamontov V I Egorkin V D Veremeenko, V V Filek F P Patente Rusa CODEN URXXAF SU 550376 19770315 1973 "Benzyl alcohol "
- 22 H W Withers, Jr Y J L Rose Jr Patente Americana No 3 557 222 (Enero 19 1971) para Velsicol Chem Corp "Continuous hydrolisis of benzyl chloride to benzyl alcohol "
- 23 Patente Francesa No 2 130 782 (Diciembre 15 1972) para Velsicol Chem Corp "Continuous manufacture of benzyl alcohol "

24. Schreiber, Jiri; Pscheidt, Jiri; Janda, Frantisek. Patente Checoslovaca. CODEN: CZXXA9 CS 216044 B 19840901. 1984. "Continuous preparation of benzyl alcohol."
25. Okamoto, Hiroshi; Obiki, Akira; Fujimura, Yoichi; Aihara, Fukuo. Patente Japonesa, CODEN: JKXXAF JP 01038036 A2 19890208, 1989. "Preparation of aromatic methylol compounds by hydrolysis of aromatic chloromethyl compounds."
26. Rantala, Risto Kalevi; Hag, Goran Lennart Folke. (EKA AB). 1982. Aplicación EP 82-850081 19820419. "Method and apparatus for the hydrolysis of  $\alpha$ -chlorinated toluene compounds."
27. Zahalka, Hyader A.; Sasson, Yoel. "One-pot conversion of primary alkyl chlorides into alcohols, diols, and ethers via formic ester intermediates under phase-transfer conditions." *Synthesis*, **9**, 763, (1986).
28. Yadav, G.D.; Mheta, P.H.; Haldavanekar, B.V., "Capsule membrane phase transfer catalysis: selective alkaline hydrolysis and oxidation of benzyl chloride to benzyl alcohol and benzaldehyde." *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78** (Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III), 503, (1993).
29. Wang, Ten Tsai; Huang, Ting Chia; Yeh, Mou Yung. "Benzyl alcohol from phase catalyzed weakly alkaline hydrolysis of benzyl chloride." *Chem. Eng. Commun.*, **92**, 139. (1990).
- 
30. Varshaver, E.V.; Kruglova, T.P.; Tyuleninov, V.N. Patente Rusa, RU2086529, Volgogradskoe Otkrytoe Aktsionerhoe Obschestvo "Khimprom", Rusia, 1977. "Dibenzyl ether extraction of aqueous phase in the manufacture of benzyl alcohol by alkaline hydrolysis of benzyl chloride."
31. Buysch, Hans-Josef; Jansen, Ursula; Ooms, Pieter; Hoffmann, Erhard-Guenther; Schenke, Bernd-Ulrich. Patente EP768291 A2 19970416; Bayer A.G., Alemania, 1977. "Process for the continuous separation of a mixture of benzyl chloride, benzyl alcohol, dibenzyl ether and aqueous hydrochloric acid formed during the hydrolysis of benzyl chloride to benzyl alcohol."
32. Schreiber, Jiri; Pscheidt, Jiri; Jabda, Frantisek. Patente Checoslovaca, CODEN: CZXXA9 CS 216043 B 19840901. "Benzyl Alcohol."
33. Riddickm John A.; Bunger, William B.; "Techniques of Chemistry", vol. II, Organic Solvents, Wiley-Interscience, 3ª. Ed.

- 34 Duff David G Ross Sheina MC Vaughan D Huw "Adsorption from solution" *J Chem Educ* 65 9 815 (1988)
- 35 Willis William V "Laboratory Experiments in Liquid Chromatography" CRC Press 1991
- 36 Barton Derek Ollis W David *Comprehensive Organic Chemistry "The Synthesis and Reactions of Organic Compounds"*
- 37 Gokel George W "Principles and Synthetic Applications in Crown Ether Chemistry" *Synthesis* marzo (1976)
- 38 Knaebel Kent S "For your next Separation Consider Adsorption" *Chem Eng* Noviembre (1995)
- 39 Marshall C Edmund "The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals" Academic Press Inc 1949
- 40 Hunter Robert J "Introduction to Modern Colloid Science", Oxford University Press 1993
- 41 Box George E Hunter William G Hunter J Stuart "Estadística para Investigadores" Ed Reverté S.A. 1993



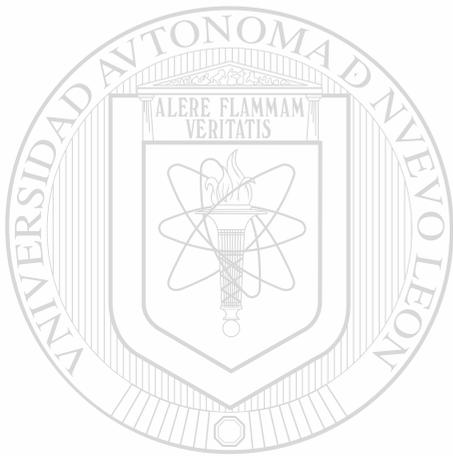
UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



**APENDICES**  
UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### Apéndice I Propiedades físicas del cloruro de bencilo y alcohol bencilico

Propiedad	Cloruro de bencilo	Alcohol Bencilico
Punto de congelamiento °C	-39.2	-15.0
Punto de ebullición °C	179.4	205.4-205.7 a 760 mm Hg 69.0-69.5 a 10 mm Hg
Densidad g/cm <sup>3</sup>	1.1135 <sup>4</sup> 1.104 <sub>5</sub> <sup>15</sup> 1.100 <sub>20</sub> <sup>15</sup>	1.0441 <sub>25</sub> <sup>25</sup>
Índice de refracción n <sub>D</sub>	1.54124 <sup>15</sup> 1.5392 <sup>20</sup>	1.53955 <sup>20</sup>
Tensión superficial mN/m (=dinas/cm)	19.5 <sup>179.5</sup> 0.03765 <sup>20</sup>	39 <sup>20</sup> 33 <sup>60</sup>
Flash Point (Copa cerrada) °C	67	100.4
Flash Point (Copa abierta) °C	74	104.4
Temperatura de autoignición °C	585	436
Momento dipolar (en sin De benceno) debye	1.870503	
Densidad del vapor en aire D <sub>v</sub> cm <sup>3</sup> /s (aire = 1)	4.34	3.7
Calor de combustión kJ/mol	3708.7	
Calor específico (101 kPa) J/(kg K)	1351.4	
Coefficiente de expansión volumétrica	0.000972	
Calor de vaporización kJ/mol	461.24	
Presión de vapor °C a kPa		
0.13	22.0	
0.67	47.8	
1.33	60.8	
5.33	90.7	
8.00	100.5	
13.3	114.2	
26.7	134.0	
53.3	155.8	

## Apéndice II Substancias empleadas en el presente proyecto

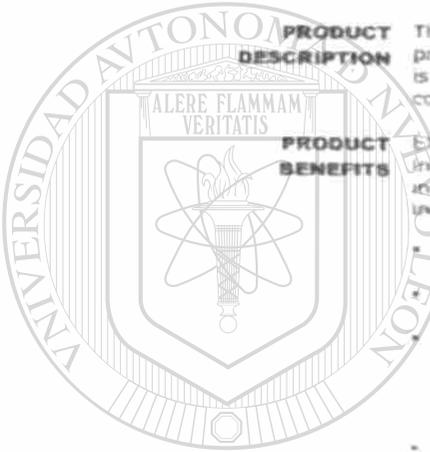
Reactivo	Marca y calidad	Observaciones
Montmorillonita sódica	Expanda 3 <sup>ra</sup> de Bentonite Performance Materials	Producto comercial de 97% de pureza como montmorillonita sódica. Se anexa información técnica proporcionada por el fabricante. Se caracterizó por difracción de rayos X, espectroscopía IR y DTA/TGA.
N,N-dimetilformamida (DMF)	Aldrich grado HPLC	Se usó sin tratamiento.
	Merck grado síntesis Producto Químicos Monterrey	Se purificaron para pruebas de conductimetría según métodos reportados <sup>24</sup> .
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Aldrich	Se purificó para pruebas de conductimetría referencia.
	Merck grado síntesis	
Cloruro de bencilo	Aldrich	Inhibido con 0.25% de óxido de propileno. Se analizó por CLAD y se usó tal cual.
Eter 18-crown-8	Aldrich	Se usó como se recibió.
Eter 15-crown-5	Aldrich	Se usó como se recibió.
Hidróxido de sodio	Productos Químicos Monterrey	En lentejas. Se usó como se recibió.
Alcohol Bencílico	Productos Químicos Monterrey	Estandar para CLAD. Se destilaron fraccionadamente a vacío usando columna Vigreux y se analizaron por CLAD.
	Baker Analyzed Aldrich	
Eter Bencílico	Aldrich	Estandar para CLAD. Pureza de 98%+ reportada. Se analizó por CLAD y se usó tal cual.
Benzaldehído	Desconocida	Estandar para CLAD. Muestra del laboratorio de la Facultad de Ciencias Químicas. Se analizó por CLAD y se usó tal cual.
Tolueno	Productos Químicos Monterrey	Estandar para CLAD. Se analizó por CLAD y se usó tal cual.
Difenilmetano	Aldrich	Estandar para CLAD. Se usó tal cual.
Formiato de bencilo	Muestra grado perfumera proporcionada por Haarmann y Reimer S.A.	Estandar para CLAD. Se usó tal cual.
Benzoato de bencilo	Muestra grado perfumería proporcionada por Haarmann y Reimer, S.A.	Estandar para CLAD. Se usó tal cual.
Acetonitrilo	Mallinckrodt ChromAR HPLC	Solvente para CLAD. Se usó tal cual.
Agua destilada	Comercial	Solvente para CLAD. Se destiló directamente justo antes de su uso.

Apéndice III. Información comercial de la montmorillonita empleada.



# EXPANDA

EXPANDA™ is a revolutionary bentonite product, manufactured through a proprietary process and characterized by small particle size, large surface area, and high swell index. EXPANDA offers improved performance as compared with other bentonite clays in many industrial applications because it contains a higher concentration of sodium montmorillonite (the active ingredient) than traditional bentonites. This is accomplished through a process that removes undesirable gangue, resulting in a product that is 97% pure sodium montmorillonite.



**PRODUCT DESCRIPTION**

The EXPANDA™ trade name denotes a family of micro-fine, purified bentonite products, ranging in median particle size from 3, 10, and 20 microns. EXPANDA is an extremely pure sodium montmorillonite, processed with quality, consistency, and purity standards in mind.

**PRODUCT BENEFITS**

EXPANDA offers benefits for a variety of applications, including higher activity, indefinite shelf life, low impurities, kosher certification, etc. Primary functions include viscosifier and thixotrope of aqueous formulations, suspension agent for ingredients, film forming, permeability or porosity control, and emulsifier.

- **Surface Area:** EXPANDA is characterized by an extremely small particle size and large surface area.
- **Rate of Dispersion:** Because of EXPANDA's particle size, it can disperse more quickly upon hydration than traditional bentonites.
- **Grit Free:** Through the proprietary manufacturing process, most of the gangue is removed from EXPANDA - leaving a bentonite product that is virtually grit free. As a result, EXPANDA is less abrasive on production equipment and can be included in many finished products where a smooth texture is a top priority.
- **Uniform:** The EXPANDA process yields a bentonite with unique properties. These properties are uniform from lot to lot, year to year. As a result, variability from EXPANDA inclusion in any formulation is not a concern.
- **Shelf Life:** Provided EXPANDA is kept in dry, sealed containers, the shelf life is endless.
- **Suspension Agent:** EXPANDA is ideal for any formulation where settling is not desired.

**POTENTIAL APPLICATIONS**

Including, but not limited to, Toiletry items such as bar soaps, detergents, bath products, deodorants, eye and face make-up preparations, fragrances, hair products, lipstick, food products such as catsup, chocolate, and cheese; industrial products such as paint, ceramics, and asphalt.

**REGULATORY INFORMATION**

As bentonite, EXPANDA is accepted for use in food by the Food and Drug Administration as Generally Recognized as Safe (GRAS) under 21CFR Part 184.

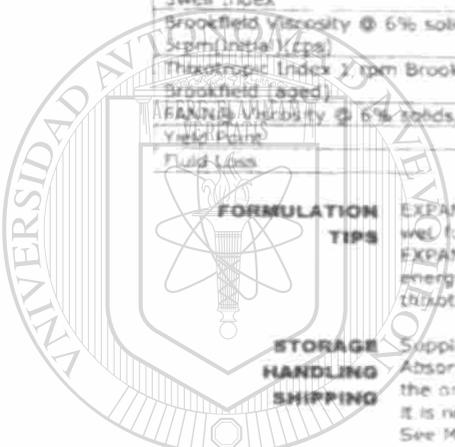
The Cosmetic, Toiletries, and Fragrance Association (CTFA) approves bentonite as a filler, rheology control agent, and thickener in cosmetic applications.

EXPANDA is certified as Kosher by the Scroll K.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TELL ME MORE . . .

	EXPANDA 3	EXPANDA 10	EXPANDA 20
Moisture	8.7	8.7	8.7
pH	9.4	9.4	9.4
Hegman Gage	6.5	5.5	4.5
Bulk Density; Uncompacted (lbs/ft <sup>3</sup> )	29	38	41
Bulk Density; Compacted (lbs)	37	49	56
Cation Exchange Capacity	108	108	108
Soluble Calcium (meq)	22	22	22
Soluble Magnesium (meq)	4	4	4
Leachable Calcium (meq)	31	31	31
Swell Index	40	40	34
Brookfield Viscosity @ 6% solids, Segm Initial (cps)	15,000	10,000	10,000
Thixotropic Index % rpm Brookfield/10 rpm Brookfield (aged)	6	6	6
FANNING Viscosity @ 6% solids, 600 rpm (initial)	36	35	35
Yield Point	17	14	14
Fluid Loss	13	13	13



**FORMULATION TIPS**

EXPANDA can be included in wet or dry formulations. If including EXPANDA in wet formulations, improved performance may be obtained by pre-hydrating the EXPANDA. EXPANDA can be hydrated with warm or cold water, although less energy will be required to achieve suspension in warm water. The resulting thixotropic suspension will thicken upon standing and thin with mixing.

**STORAGE**

Supplied in food grade, multi-wall 50 lb. bags.

**HANDLING**

Absorption of atmospheric moisture should be avoided following the opening of the original package. Close tightly. Product may be stored indefinitely, provided it is not exposed to moisture.

**SHIPPING**

See Material Safety Data Sheet for additional information.

EXPANDA is a multifunctional bentonite. The above list of typical properties is just a brief example of EXPANDA's characteristics. EXPANDA can be customized for a variety of specialized applications. Tell us what properties or information you require to improve your formulations.

EXPANDA is available directly from Bentonite Performance Minerals, contact:

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

410 Seventeenth Street, Suite 800  
Denver, Colorado 80202

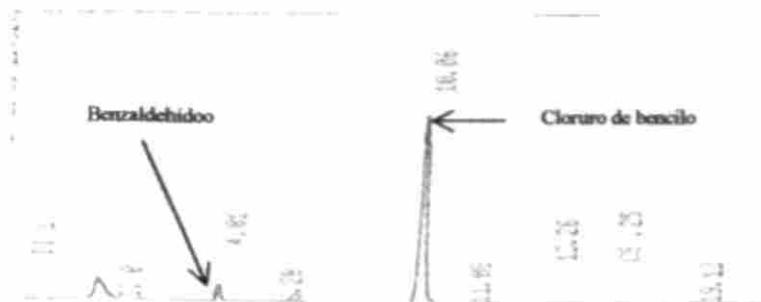
Telephone (303) 571-8244  
Facsimile (303) 571-8280

EXPANDA is a trademark of Bentonite Performance Minerals

Apéndice IV Propiedades de los solventes DMF y DMSO

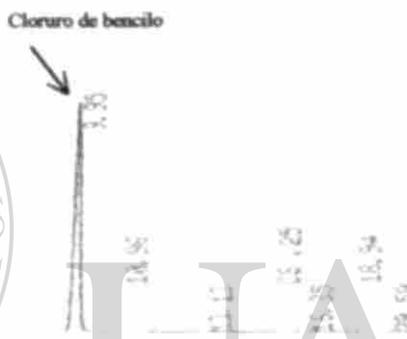
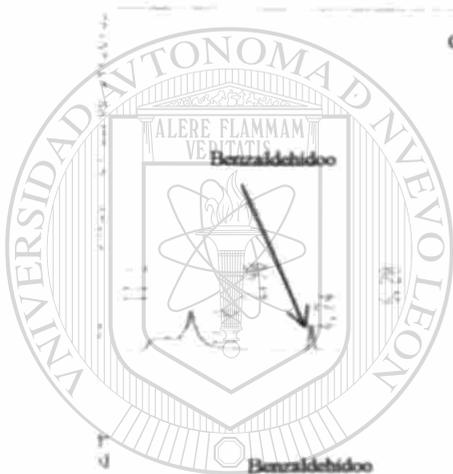
Propiedad	N N- dimetilformamida (DMF) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ON	Dimetilsulfoxido (DMSO) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
Masa molecular	73 095	78 134
Punto de ebullición, 760 mm Hg	153 0	189 0
Densidad, g/cm <sup>3</sup>		
20 C	0 94873	1 0958
25 C	0 94397	1 0816
40°C	0 9310	
Índice de refracción, n <sub>D</sub>		
20 C	1 43047	1 4783
25 C	1 42817	1 4773
Viscosidad η cp		
20 C	0 9243	1 996
25 C	0 802	1 654 (35 C)
40°C	0 7386	
Tensión superficial, γ, dinas/cm		
20°C	38 76	43 54
25 C	35 20	42 88
40 C	34 40	38 94 (60 C)
Conductancia específica, κ, S/cm		
25°C	6 x 10 <sup>-8</sup>	20x 10 <sup>-8</sup>
Constante dieléctrica ε <sub>s</sub> ,		
25 C	36 71	46 68
-40 C	52 1	
Momento dipolar, μ, Debye		
25 C en benceno	3 86	3 9
Solubilidad en agua	infinita	25 3% en peso
Azeotropo	Ninguno	Ninguno
Flash Point	67 2 C (TOC)	95 C (OC)

Apéndice V. Cromatogramas de CLAD de diferentes etapas de la reacción.



Condiciones del experimento #5.

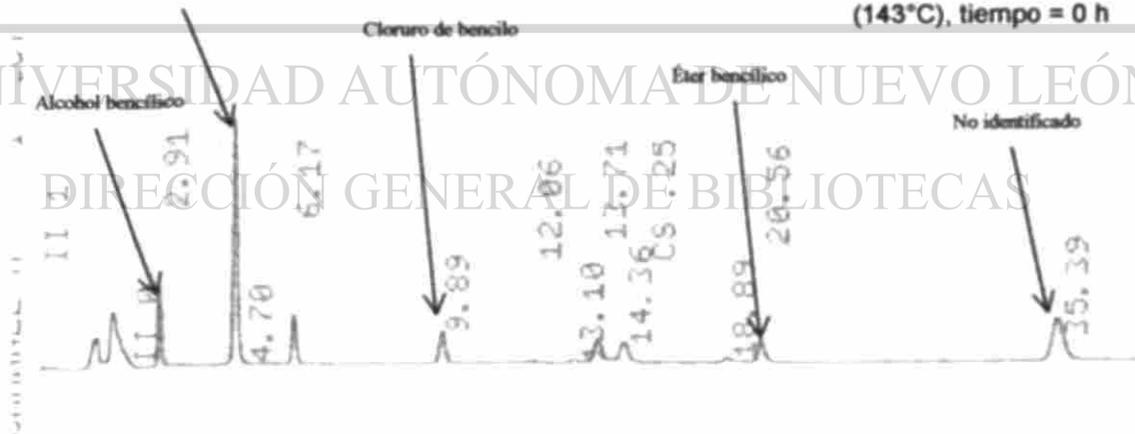
Análisis inicial.

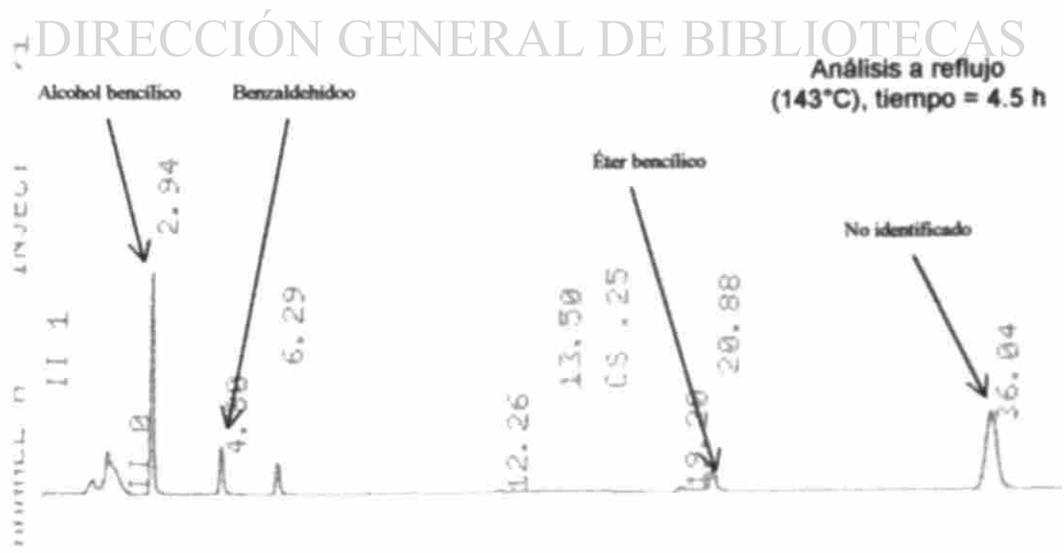
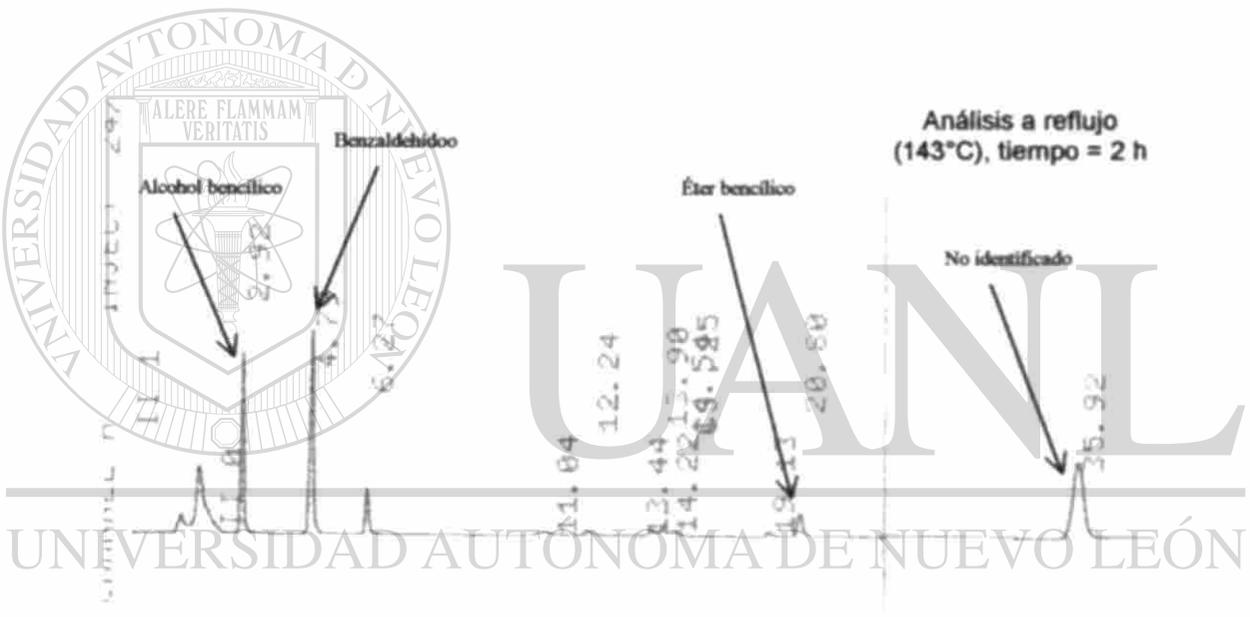
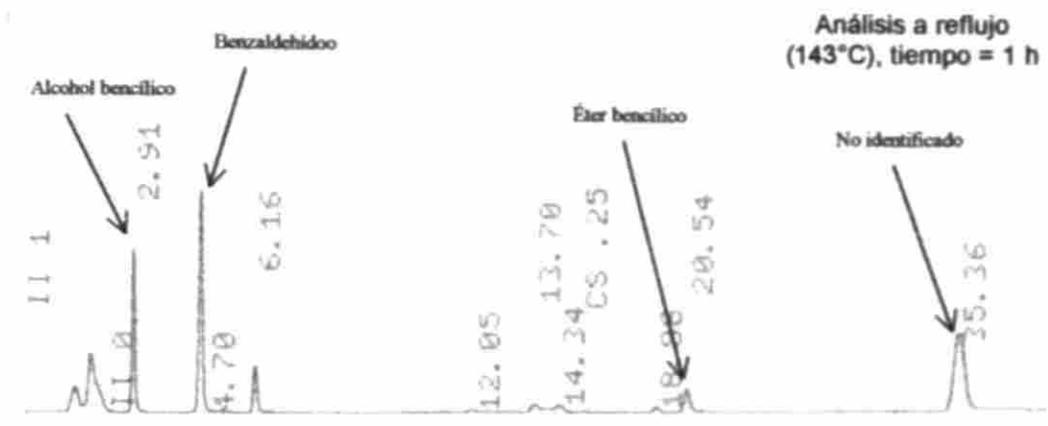


Análisis a 90°C

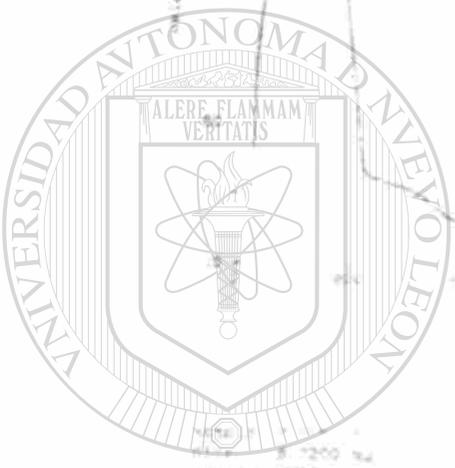
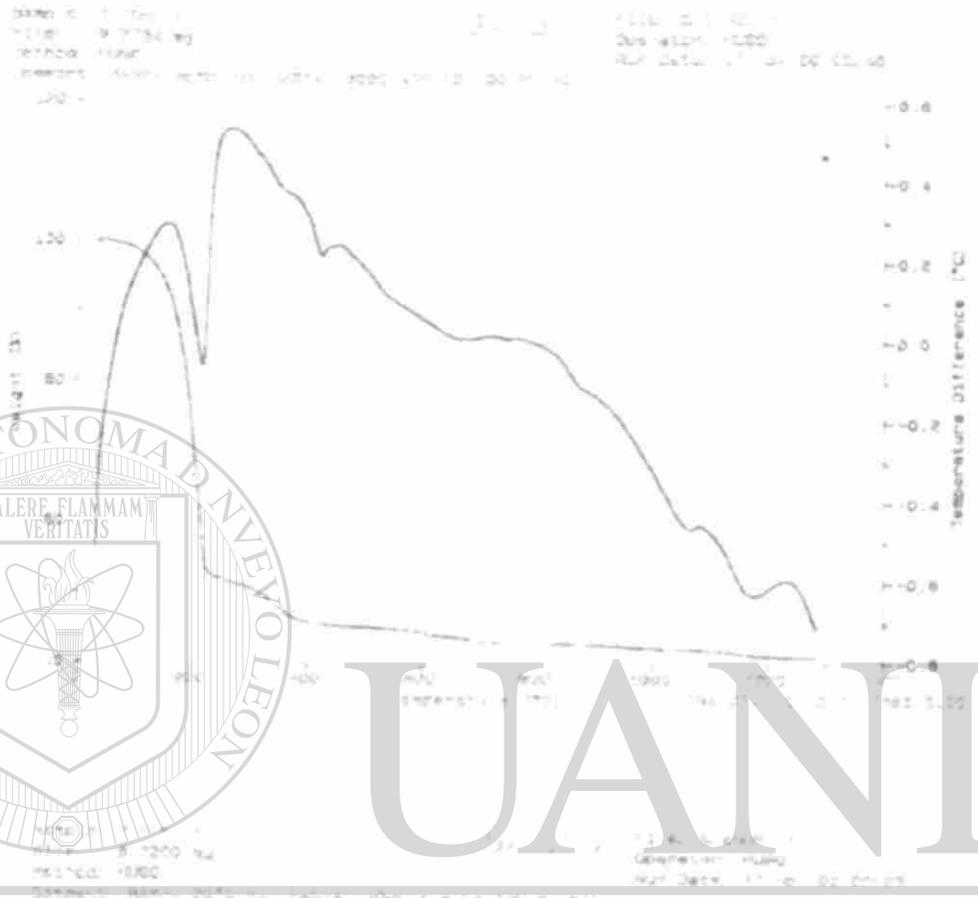
La señales de alcohol bencílico (2.90) y éter bencílico (20.59) se detectan.

Análisis a reflujo (143°C), tiempo = 0 h





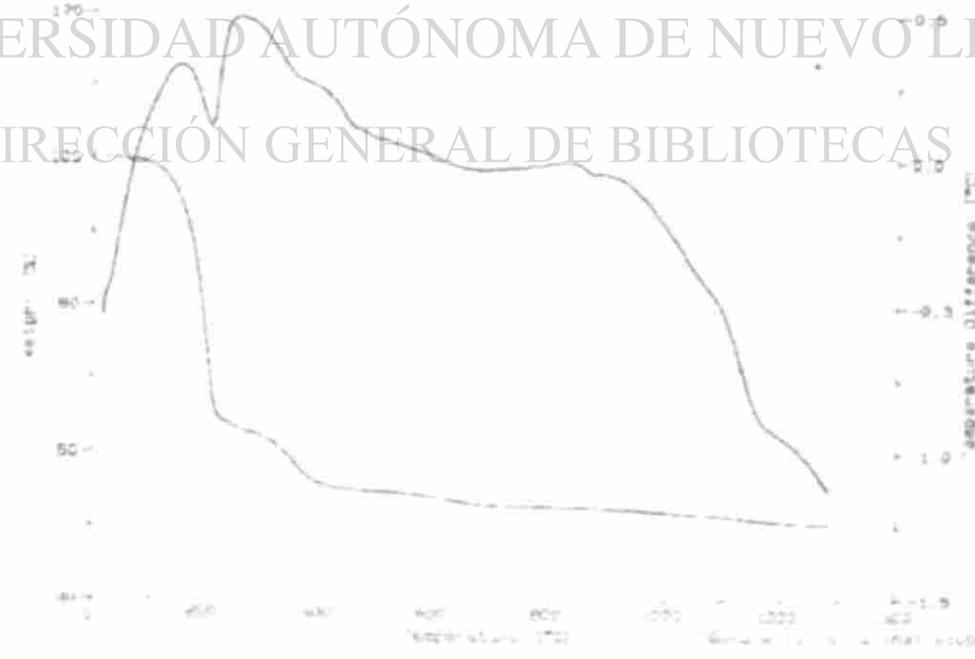
**Apendice VI. Análisis térmicos, TGA y DTA de la montmorillonita después de la reacción.**



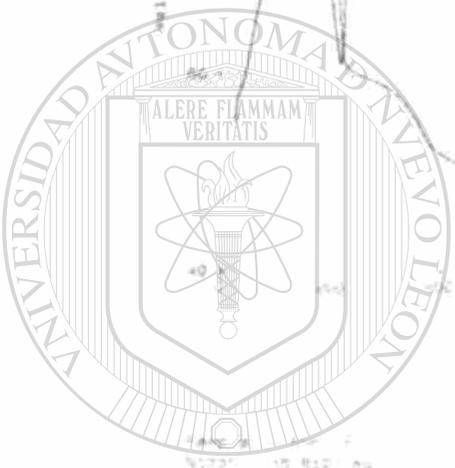
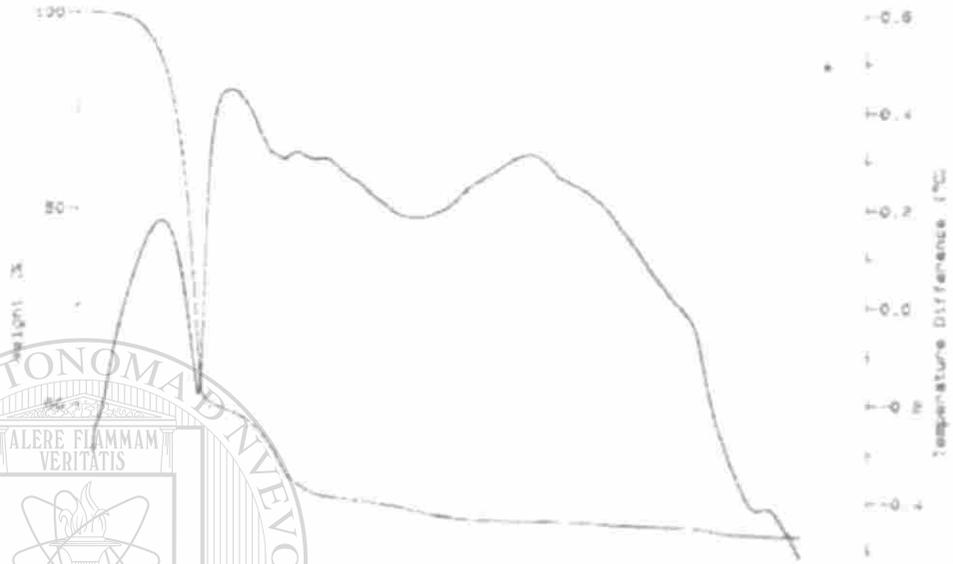
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



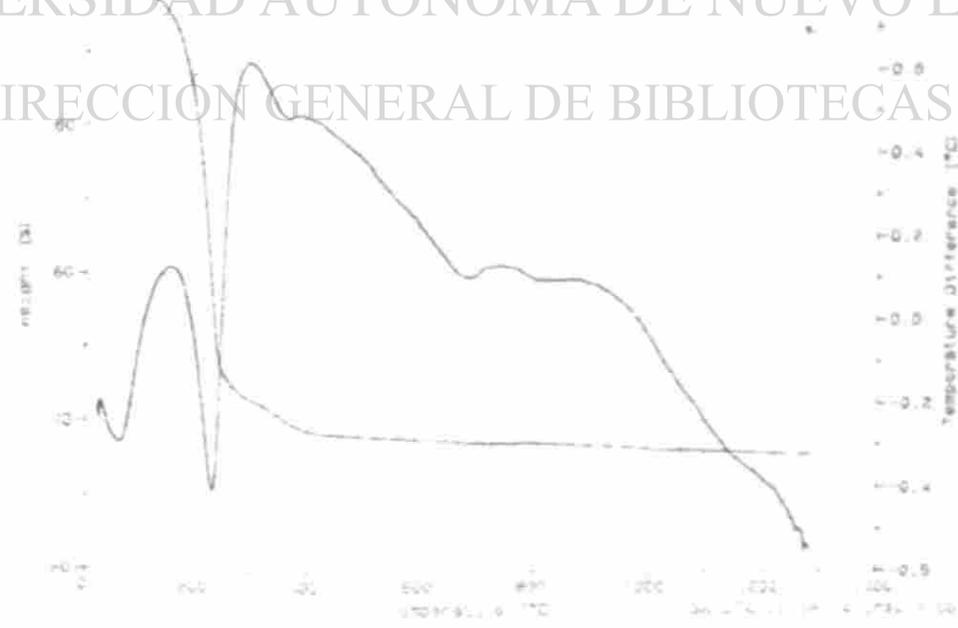
Sample: P-15  
TGA: 15 3255 04  
Method: TGA20  
Detector: TGA20 2070 High Res 20000 x 10 10000000  
File: 21 817 001  
Operator: R300  
Run Date: 17 Jun 20 08:54



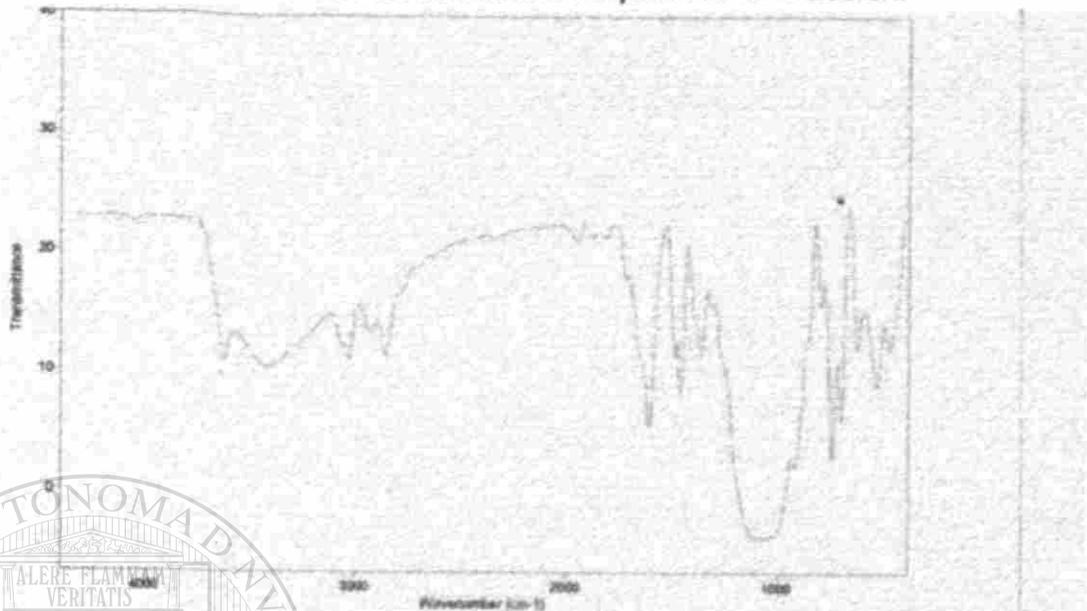
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS



Apéndice VII. Análisis IR de motmorillonita después de la reacción.

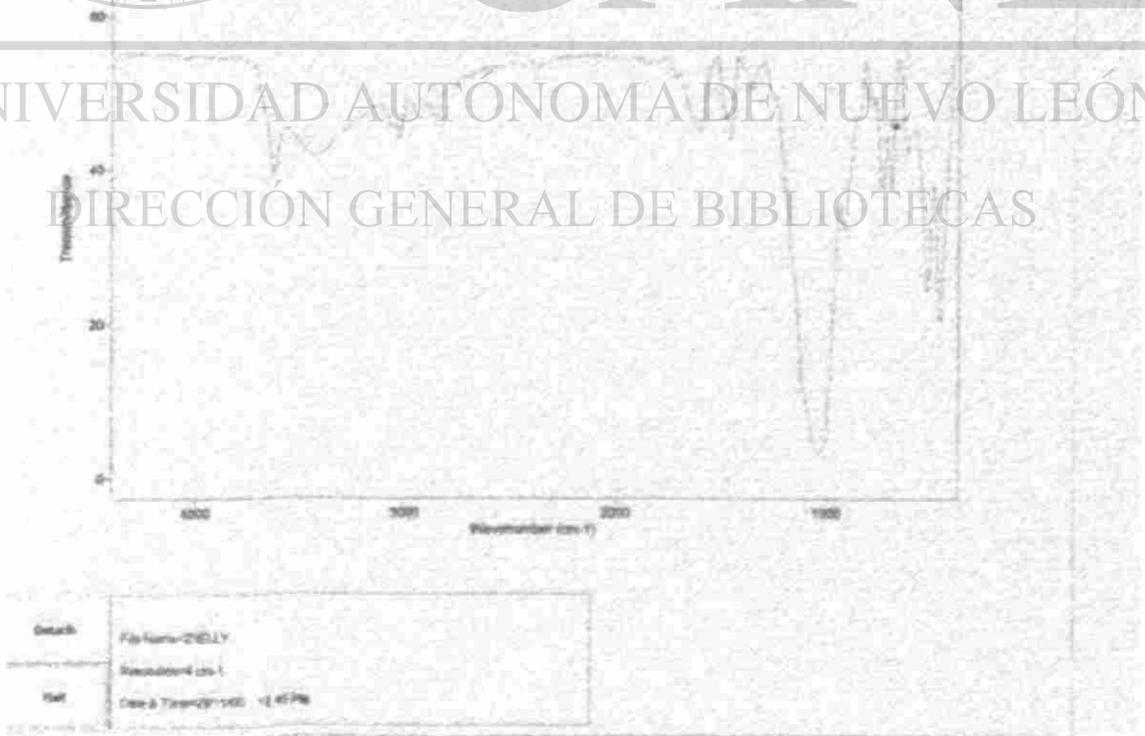


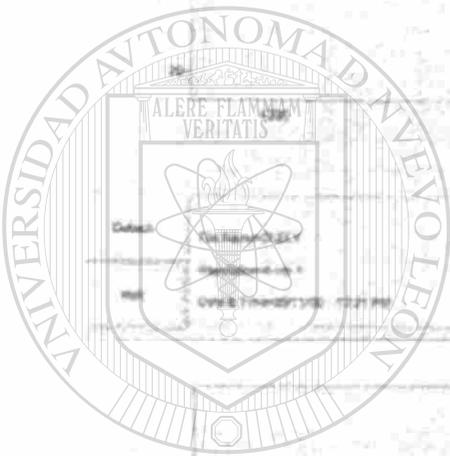
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®





# UANL

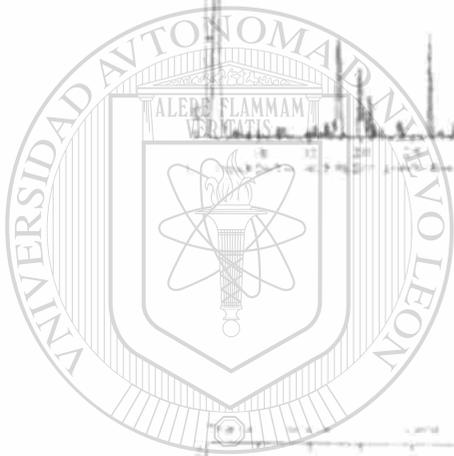
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Details: File Name: 08ELV  
Resolution: 4.00-1  
Plot: Date & Time: 2/17/00 12:28 PM

Apéndice VIII. Análisis de difracción de rayos X de la montmorillonita después de la reacción.

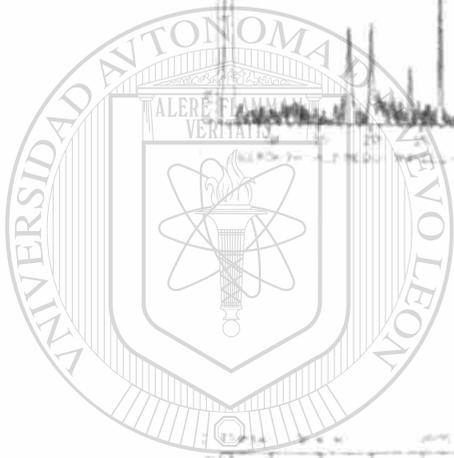


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## RESUMEN

Jesús Angel Valencia Gallegos

Fecha de Graduación: Enero, 2001

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Titulo del Estudio: PARTICIPACION DE LA MONTMORILLONITA SODICA EN REACCIONES CONSUSTRATOS BENCILICOS**

Número de páginas: 111

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Química Orgánica

**Area de Estudio: Química Orgánica**

**Propósito y Método del Estudio:** La montmorillonita sódica es un mineral abundante en nuestro país y que tiene amplias aplicaciones industriales bien documentadas y que continúa en investigación de nuevas aplicaciones en diferentes áreas del conocimiento. En el área de la química, se ha empleado como agente de suspensión, como soporte catalítico y como materia prima para obtener arcillas modificadas entre otras aplicaciones. Recientemente se ha identificado un uso potencial en su participación en ciertas reacciones de la química orgánica. En el presente trabajo se investigó la posible participación de esta arcilla en reacciones donde participan especies bencílicas. Dichas reacciones se llevaron a cabo en medios polares apróticos y en presencia de éter corona. Se analizaron los productos de reacción y su distribución porcentual. El trabajo involucra las áreas de química inorgánica, fisicoquímica de superficies, química orgánica, síntesis química y química analítica.

**Contribuciones y Conclusiones:** Los resultados obtenidos sugieren la participación de la montmorillonita en las reacciones realizadas. Se verificó experimentalmente el efecto de la presencia de éteres corona en el medio de reacción en la conductividad de las dispersiones de arcilla en medios polares no acuosos. Se determinaron las isotermas de adsorción del cloruro de bencilo sobre la montmorillonita en dimetilformamida. En las reacciones se obtuvieron diversos compuestos bencílicos. El trabajo sienta las bases para futuros estudios en las áreas investigadas.

**FIRMA DEL ASESOR:** \_\_\_\_\_

**Dra. Norma Nelly Treviño Flores**

## RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Jesús Angel Valencia Gallegos

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Orgánica

Tesis PARTICIPACION DE LA MONTMORILLONITA SODICA EN REACCIONES CON SUSTRATOS BENCILICOS

Campo de Estudio Ciencias Químicas

Biografía

Datos Personales Nacido en Monterrey Nuevo León el 28 de Junio de 1958 hijo de Luis Salvador Medina y Teresa Gallegos Casado con Alma Amelia Salinas Treviño el 27 de Febrero de 1982 tres hijos

Educación

Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León grado obtenido de Licenciado en Química Industrial en 1979

Experiencia Profesional

18 años de experiencia en industria química en áreas de investigación y desarrollo proyectos y aseguramiento de calidad Profesionalista de Apoyo en el Centro de Sistemas Integrados de Manufactura y Maestro de Cátedra en el departamento de química en el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, ITESM desde 1999

