



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE DIFENILMETANOS CON ARCILLAS
MODIFICADAS CON SALES MINERALES,
ÁCIDOS Y SUPERÁCIDOS”.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO DE ALIMENTOS

P R E S E N T A

FABIÁN BENJAMÍN FERNÁNDEZ REYES



México, D.F.

2010.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Gustavo Alberto García de la Mora

Vocal: Dr. Carlos Damián Zea

Secretario: Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar

1er sup. Dr. Agustín Palma de la Cruz

2do sup. Dr. José Norberto Farfán García

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química, UNAM, bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Salmón Salazar, con el apoyo financiero de los proyectos DGAPA-PAPIIT-IN500597 y CONACYT No 59935.

Asesor:

Dr. Manuel Salmón Salazar

Sustentante:

Fabián B. Fernández Reyes

**Una parte de los resultados de este trabajo, se presentó en el SIMPOSIUM
INTERNO DEL INSTITUTO DE QUÍMICA,**

Con el título:

**“USO DE UNA BENTONITA ACTIVADA CON DIFERENTES ÁCIDOS, COMO
PROMOTOR DE REACCIONES DEL ALCOHOL CLOROBENCÍLICO”.**

Fabián Fernández, Román Escobar, Jorge Juárez y Manuel Salmón

México, D. F., 4 y 5 de Abril del 2008

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Manuel Salmón, por la oportunidad de formar parte de de su equipo de trabajo, por la dedicación que puso al asesorar este trabajo de tesis, por el apoyo en todos los aspectos y por ser un gran amigo.

Al H. Jurado, por sus valiosas sugerencias durante la revisión del presente trabajo y por el tiempo dedicado al mismo.

A mis Padres por los dos grandes regalos: la vida y la libertad para vivirla.

Al M. en C. Carlos Damián por su paciencia y apoyo

Al Q.A. Yosafat cortés que más que un buen amigo es mi hermano, que con sus sabios y atinados consejos me apoyó en esta carrera de resistencia y paciencia.

Al M. en C. Jorge Juárez por todos sus consejos, ayuda incondicional y por ser un gran amigo.

A los técnicos de Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopia de Masas, Espectroscopia de Infrarrojo y al Departamento de Rayos X.

Al Departamento de Computo del Instituto de Química de la UNAM

A la UNAM, especialmente al Instituto de Química

Al CONACYT, especialmente al Sistema Nacional de Investigadores por las becas otorgadas y al apoyo financiero del proyecto CONACYT No. 59935 y DGAPA-PAPIIT-IN500597.

A mis amigos del lab.1-6: Román, Alicia, María Luisa y Gilma.

A mis compañeros de la Facultad: Adrián cortés (Kloster), Adolfo Benito (Gordo), Cuchillo, Miguel (Miguelsaurio), Fernando Roldán (garras), Erick (Tin) y Nora, Cristian (Tachu), Daniel (Dany), Edda,Ayri, Daniel Olvera (cachacuas), Alberto

Favela (topy), Sergio de Alba (figo), Ivan Maciel (Papaya), Daniel (Dany), Javier (javo), Karito, Tal y Jocelín, Marisol, Heissole, Eli, Tigre, Diego, Las hermanas doblado (Gaby y Dianita), Sandra, Duva, En gran Enrique Espinoza (Magick), Los pablitos, Karito, Enrique (Kikech), Noé, Paris, Oso, Espores, etc.

Y todos aquellos que no mencioné gracias por su amistad.

DEDICATORIAS

A mis padres, en especial a mi madre Flora Reyes García que con tanta paciencia y sacrificio logró hacer de mí una persona mejor y con sus sabios consejos me guió durante toda mi carrera y mi vida. Madre este trabajo es nuestro.

“Mi alma se estremece cuando te siento hablar y mi pecho se hincha si te siento llegar. Me diste tus noches y también tu amor ¡cuán poco te he dado por tanto favor! Si pudiera decirte lo que siente mi alma, tus lágrimas brotarían sin pena, pero con calma. Me diste la vida sin nada a cambio, hoy quisiera darte el fruto de tu trabajo. Sé que todas las madres son buenas, pero para mí tú eres la mejor, con estos pequeños versos te quiero mostrar mi admiración.”

Gracias por todo madre, sin ti esto no sería posible.

A mis hermanos Silvia Flor y Gustavo A. por su apoyo y paciencia.

A Gabriela Zarco por ser una persona muy especial en mi vida y sobre todo por tratar de comprenderme y apoyarme en todo lo que hago.

Índice

GLOSARIO	
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
1.0 ANTECEDENTE	4
1.1 GENERALIDADES Y ANTECEDENTES DE LAS BENTONITAS	4
1.1.1 Significado.	4
1.1.2 Composición.	5
1.1.3 Estructura.	7
1.1.4 Sitios activos en arcillas	10
1.1.5 Importancia industrial y catalítica	12
1.2 DIFENILMETANOS	24
1.2.1 Propiedades y obtención	24
1.2.2 Formación del enlace carbono-carbono	26
1.2.3 Sustitución electrofílica aromática	26
2.0 PARTE EXPERIMENTAL	28
2.1 REACTIVOS MATERIAL Y EQUIPO	28
2.1.1 Reactivos	28
2.1.2 Disolventes	28
2.1.3 Material	29
2.1.3 Equipo	29
2.2 MÉTODO GENERAL PARA LA REACCIÓN CATALÍTICA DE ALCOHOLES BENCÍLICOS	29
2.3 PURIFICACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS	30
2.4 DETERMINACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS PRODUCTOS	30
3.0 RESULTADOS	35
3.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS	40
4.0 CONCLUSIONES.	44
5.0 REFERENCIAS.	46
APÉNDICE 1	52

Glosario

Abreviatura	Significado
%	Por ciento
Al ⁺³	Catión aluminio
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
°A	Ángstrom
ca	Cantidad aproximada
Ca ⁺²	Catión calcio
CaO	Óxido de calcio
ccf	Cromatografía en capa delgada
cm	Centímetros
Fe ⁺² y Fe ⁺³	Cationes de Hierro
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico
FeO	Óxido ferroso
g	Gramos
h	Horas
H ₂ O	Agua
IR	Infrarrojo
K ⁺	Catión potasio
L	Litros
Mg ⁺²	Catión magnesio
MgO	Óxido de magnesio
min	Minutos
mL	Mililitros
MnO	Óxido de manganeso
Na ⁺	Catión de sodio
O	Octaedro
°C	Grados centígrados
pH	-log [H ⁺]
R	Sustituyente
Si ⁺⁴	Catión silicio
SiO ₂	Sílice (Óxido de silicio)
T	Tetraedro

RESUMEN

En la actualidad, se ha difundido el uso de arcillas montmorilloníticas en la promoción de reacciones orgánicas al utilizarse como catalizadores heterogéneos que presentan en su superficie sitios ácidos del tipo Lewis y Brönsted-Lowry. Debido a su composición química y estructural que les permite modificar su composición natural al incrementar su actividad catalítica y resistencia. Los catalizadores heterogéneos se utilizan principalmente en síntesis orgánica y en la formación de nuevos compuestos.

En la industria, se usan para la decoloración de aceites (previamente tratados con ácidos minerales), como absorbentes de pesticidas y metales pesados en aguas residuales, etc. Las propiedades de las montmorillonitas se incrementan con los tratamientos ácidos y varían dependiendo de la fuerza ácida así como los cambios en la estructura del aluminosilicato y de las propiedades superficiales.

El catalizador utilizado en este trabajo, es una bentonita del tipo montmorillonita originaria de Tehuacán Puebla, que se ha purificado y sometido a un proceso de activación con sales inorgánicas, ácidos y superácidos.

La evaluación de la actividad catalítica se realizó induciendo reacciones con isómeros estructurales monosustituídos del alcohol bencílico obteniéndose principalmente alquilaciones. Las estructuras de los compuestos obtenidos, fueron caracterizados por métodos espectroscópicos: RMN H^1 , C^{13} e IR y por espectrometría de masas.

En el presente trabajo, todos los productos se prepararon utilizando arcillas tipo ácido de Lowry como catalizador en fase heterogénea.

INTRODUCCIÓN

El uso de catalizadores en reacciones químicas resulta ser más económico y ventajoso, al modificar la velocidad de reacción para alcanzar el equilibrio químico en menor tiempo y como consecuencia, se disminuye el tiempo de reacción. En la mayoría de los casos las reacciones son selectivas y requieren un menor tiempo de reacción. Los sitios activos de los catalizadores se conservan permitiendo que la arcilla sea reutilizada.

Desde hace más de 20 años, en el grupo se han empleado diversas arcillas mexicanas del tipo aluminosilicatos como catalizadores o soporte de compuestos inorgánicos en diversas reacciones orgánicas obteniéndose generalmente con buenos rendimientos, así como la síntesis de nuevos compuestos orgánicos. Las diversas propiedades que caracterizan a estos catalizadores preparados con arcillas, reflejan el considerable interés mostrado por varios grupos de investigadores a nivel Nacional e Internacional, se aprecia en las múltiples publicaciones que han sido recopiladas y referidas en diversas publicaciones y libros.¹⁻⁴

Una de las ventajas de emplear arcillas bentoníticas como catalizadores radica en su gran actividad catalítica, son económicas, pueden ser reutilizada y sobre todo inducen una gran variedad de reacciones por entre ellas: reacciones electrofílicas, de radicales libres, condensaciones aromáticas principalmente. Adicionalmente, se utilizan cantidades catalíticas y separarse de las reacciones por métodos físicos del medio de reacción y son no contaminantes al medio ambiente.

Al conocer sus propiedades químicas, físicas y estructurales de las arcillas pueden ser substitutos de catalizadores ácidos del tipo Lewis y Brönsted-Löwry, que tienen gran impacto en el medio ambiente.

Existen yacimientos importantes de minerales arcillosos del tipo montmorillonita en México principalmente en Durango, Puebla, Veracruz, Tlaxcala. Etc. Este tipo de arcillas son bajas en sodio lo que le permite ser muy expansible⁵.

La montmorillonita sufre un proceso de purificación y eliminación de materia extraña seguida de una centrifugación, secado y finalmente una molienda antes de ser caracterizadas⁶. La arcilla limpia y en un polvo muy fino se somete a caracterización principalmente por Resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN), en particular la resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (RMN-AM) la cual permite diferenciar el ambiente químico local de los átomos que componen la estructura de las arcillas a través del estudio del ²⁹Si y ²⁷Al.⁷ La difracción de rayos X (DRX) de polvos además de permitir evidenciar la cristalinidad de la montmorillonita midiendo el espaciamiento d_{001} , permite evaluar la existencia de algún catión interlaminar y la humedad relativa constante.⁸

La espectrofotometría de infrarrojo (IR) permite adquirir información sobre la naturaleza de los sustituyentes isomórficos distinguiendo hidroxilos estructurales de los del agua molecular e impurezas cristalinas y amorfas.⁹ La Resonancia paramagnética electrónica (EPR) reconoce la determinación de centros de imperfección sobre las redes de aluminosilicatos o sobre la superficie externa de la montmorillonita evidenciando la presencia de iones paramagnéticos Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} y V^{4+} .¹⁰ De aquí la importancia de caracterizar la montmorillonita antes de su uso como catalizador en reacciones químicas

OBJETIVOS

- Evaluar la capacidad catalítica de una arcilla bentonítica de Tehuacán Puebla, activada con ácido trifluorometánsulfónico, Ácido Perclórico y sales inorgánicas (Sulfato de manganeso y Cloruro de rutenio) utilizando diferentes isómeros estructurales monosustituidos con halógenos (Cloro, Bromo y Flúor) derivados del alcohol bencílico en benceno como disolvente.
- Conocer las propiedades catalíticas de la arcilla utilizando isómeros estructurales del alcohol bencílico monosustituido.
- Comparar los rendimientos obtenidos en función del tipo de ácido utilizado en la activación de la arcilla, el tipo de sustituyente en el anillo bencénico del alcohol bencílico y la posición del mismo.

ARCILLA DE TEHUACÁN PUEBLA ACTIVADA					
ARCILLA	TIPO DE ÁCIDO	SUSTITUYENTE EN EL ANILLO AROMÁTICO	POSICIÓN DEL SUSTITUYENTE EN EL ANILLO AROMÁTICO	TIEMPO DE REACCIÓN (horas)	RENDIMIENTO (%)

- Obtención de derivados mediante la formación de enlaces carbono-carbono.
- Comparación de la actividad catalítica de la arcilla de Tehuacán Puebla activada con ácido trifluorometansulfónico, ácido perclórico, sulfato de manganeso o cloruro de rutenio con los métodos descritos en la literatura para las reacciones de alquilación.

1.0 ANTECEDENTES

1.1.-GENERALIDADES Y ANTECEDENTES DE LAS BENTONITAS.

1.1.1.-Significado.

Desde el punto de vista geológico las arcillas son minerales naturales que se formaron hace varios millones de años y que reúnen las características peculiares de composición y formación, relacionadas con el curso de la evolución de la Tierra, para el artista, constituyen los materiales plásticos o los pigmentos que le permiten expresar, mediante formas y composiciones de color, un estado de alma o de conciencia que puede ser bello.

Desde un punto de vista utilitario las arcillas han sido los materiales preferidos por el hombre para la manufactura de utensilios que sirven en la cocción y el consumo de sus alimentos, de vasijas de barro para almacenar y añejar el vino, de piezas finas de porcelana, pisos de mosaico, etc.

La época moderna ha incorporado a las arcillas en numerosos productos de uso cotidiano a través de las nuevas tecnologías de modo que, aunque no lo percibamos, las arcillas forman parte importante de nuestras vidas.

El diccionario nos dice lo siguiente:

Las arcillas son las rocas blancas o de otro color que se hacen plásticas al contacto con el agua por su gran capacidad de absorción y endurecen al secarse.

La enciclopedia las define de la siguiente manera:

La arcilla es un silicato de aluminio hidratado, en forma de roca plástica, permeable al agua y bajo la acción de calor se deshidrata, endureciéndose.

La enciclopedia técnica dice:

Las arcillas son cualquier sedimento y depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4μ , y que se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados.¹¹

1.1.2-Composición.

La familia de los silicatos comprende la mayoría de los minerales de la corteza terrestre, su composición y estructura están relacionadas directamente con la historia geológica de la tierra. A las arcillas que se presenta en la naturaleza apariencia con de un sólido blancuzco o de colores se les denomina piedra lodosa o bien roca laminada. La definición que actualmente es aceptada para bentonita, es la que se emplea para todas las arcillas compuestas con 50% de minerales del tipo montmorillonita y otros minerales, como illita, beidelita y caolinita, etc.. El nombre bentonita proviene de Fort Benton, Wyoming, EUA, donde W. C. Knight descubrió un enorme yacimiento de este tipo de arcilla en 1896.

La mayor parte de las arcillas que encontramos en México son del tipo montmorillonita y sus formaciones principales se localizan en el Estado de Durango, Cuencamé, Puebla, en los límites de Tlaxcala y Puebla, Zacatecas, Oaxaca, Guanajuato y Veracruz.



Figura1.- Principales yacimientos de montmorillonita en México

Las arcillas comprenden todos aquellos sedimentos o minerales naturales, con tamaño de partícula inferior a 2 micras. Generalmente las arcillas se presentan en forma de roca o polvos blancos, café u otros con propiedades tixotrópicas y de plasticidad cuando se hinchan. Están formadas por cristales muy pequeños, la capacidad de intercambio iónico y adsorción, varían su composición química interna, pueden alojar moléculas en el interior de su espacio ínter laminar, los cambios físicos de la estructura laminar como el hinchamiento, son reversibles.^{12,13}

1.1.3.-Estructura.

Su estructura está formada básicamente por capas tetraédricas y octaédricas de bordes compartidos. La relación entre el número de capas tetraédricas y octaédricas que constituyen una lámina de arcilla, permite clasificar a los silicatos laminares como 1:1 (T O.) ó 2:1 (T. O. T.) presentando ambos una estructura cristalina compuestos por $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.¹⁵

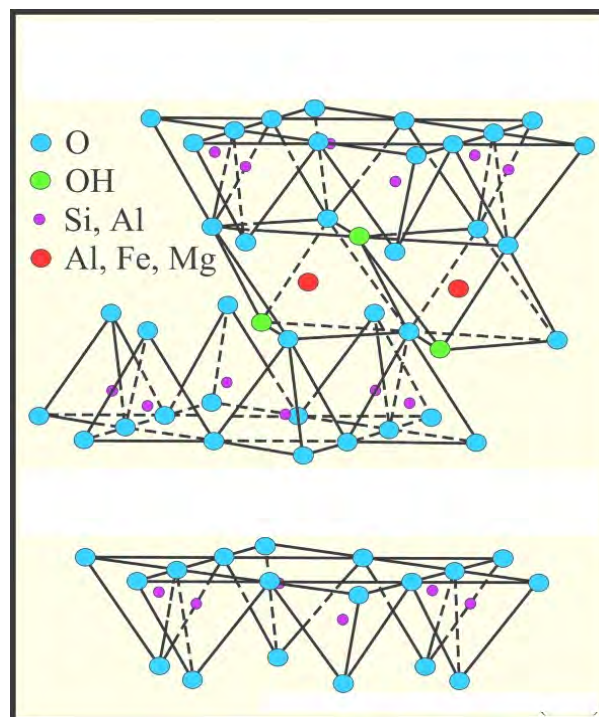


Figura 2. Arreglos aceptados para las montmorillonitas.¹⁵

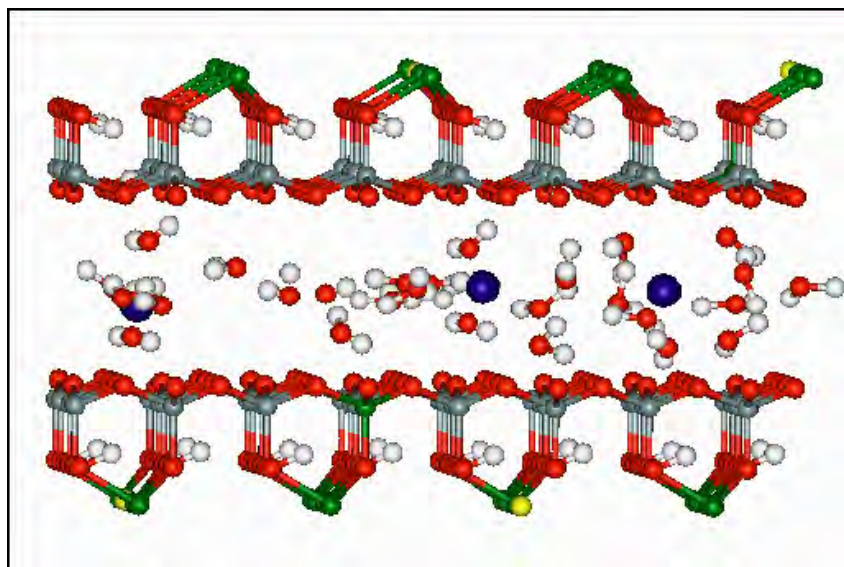


Figura 3. Estructura de arcilla T O para el sistema montmorillonita.¹⁵

El catalizador utilizado en este trabajo, es una bentonita tipo montmorillonita originaria de Tehuacán Puebla, a la que se le ha destruido la estructura laminar original con ácido trifluorometansulfónico y ácido perclórico sometida posteriormente a un proceso de activación con sales inorgánicas (cloruro de rutenio o sulfato de manganeso).

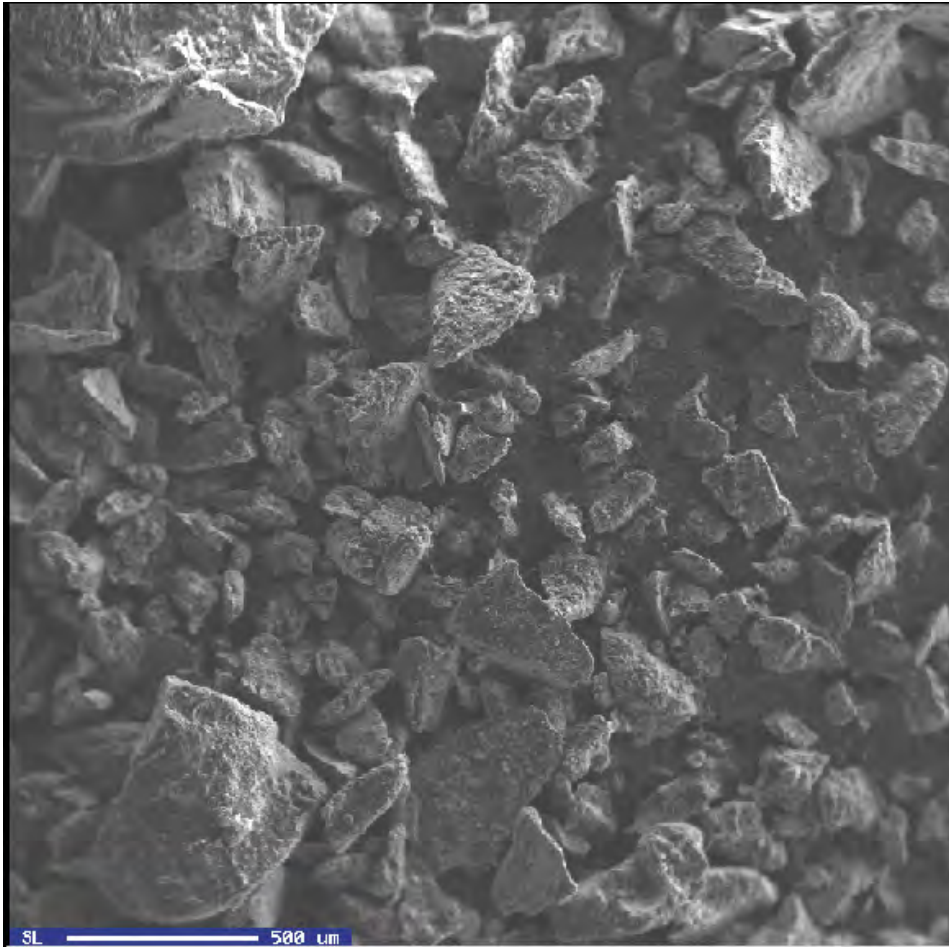


Figura 4. Micrografía de una arcilla natural tomada con un microscopio acoplado a rayos X (ADS).¹⁵

Se observa en la fig. 3, la morfología de una arcilla natural después de haber sido lavada con agua desionizada, centrifugada y secada a 100 °C. El análisis químico por ADS, (espectroscopia de rayos X de alta resolución), ofreció el contenido de los componentes de la arcilla: Na₂O, K₂O, Al₂O₃, SiO₂, CaO, MnO, FeO y Cl, siendo los más abundantes el Aluminio y Silicio. Esta muestra es de una arcilla colectada en el Estado de Durango, México, que tiene 32.04x10⁻² cm³ g⁻¹ y 77.8 Å de volumen y diámetro promedio de poro respectivamente. En IR se observa absorción en 900-1300 correspondiente a los estiramientos asimétricas Si-O ó Al-

O, en 795.5 cm^{-1} se tienen vibraciones SiO_4 y en 3637-3434 se observan vibraciones hidroxilo-arcilla. La naturaleza ácida de la superficie de la arcilla se determinó empleando piridina como reactivo indicador a diferentes temperaturas, encontrándose que al aumentar la adición, los sitios ácidos disminuyen. En el análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial, se pierde 8.9% en peso entre 293 y 483 K.¹⁵

1.1.4 Sitios activos en arcillas

La hidroxilación directa de benceno a fenol con óxido nitroso sobre catalizadores de zeolita es una alternativa a los procesos convencionales. Panov y colaboradores¹⁶ fueron de los primeros investigadores en proponer que el hierro que contienen las zeolitas ZSM-5 tipo [IFM] deben ser los catalizadores más prometedores para la hidroxilación directa del benceno a fenol con óxido nitroso. Varios informes refieren la actividad de la zeolita a la presencia de sitios ácidos de Brønsted, mientras que otros a sitios ácidos de Lewis. Panov y compañeros de trabajo encontraron evidencias de las especies de hierro en zeolitas ZSM-5, los sitios llamados α como los sitios activos. Por tanto Ahora es ampliamente aceptado que la presencia de especies de hierro es indispensable para catalizar la hidroxilación directa de benceno.¹⁶

Los óxidos metálicos como de aluminio y silicio son muy hidrofílicos. Los óxidos metálicos de aluminio y silicio, pueden ser modificadas por destrucción del espacio interlaminar, a fin de mejorar su capacidad de adsorción de los compuestos orgánicos.

La reacción de Friedel-Crafts es importante en la química orgánica y de intermediarios en las industrias petroquímicas. Los ácidos fuertes son

ANTECEDENTES

normalmente empleados como catalizadores en la reacción de Friedel-Crafts. Estos catalizadores ácidos (por ejemplo, HF, AlCl_3 , H_2SO_4 , BF_3) plantean varios problemas entre ellos la dificultad de separación, la recuperación y su eliminación, las corrosiones y de alta toxicidad, además de no ser reutilizables o "no contaminantes". Actualmente, se están haciendo esfuerzos para reemplazar a los catalizadores ácidos homogéneos por catalizadores ácidos sólidos, como el zirconio sulfatado, las zeolitas, arcillas con intercambio de cationes metálicos obteniéndose resultados aceptables, utilizando cloruro de zinc impregnado con una montmorillonita K10 llamada clayzic. Este es el catalizador más eficaz para la alquilación de hidrocarburos aromáticos proceso que ha sido comercializado. Los catalizadores son muy activos para reacciones de bencilación, con una selectividad del 100% de los productos monobencilados y una mejor estabilidad térmica ($> 850^\circ \text{C}$), utilizado intercambio iónico K10 en la alquilación de hidrocarburos aromáticos. Entre estos catalizadores, la superioridad de Fe^{3+} sobre el catión Al^{3+} , los catalizadores que contengan cationes reducibles como Fe^{3+} , Sn^{4+} y Cu^{2+} mostraron alta actividad, a pesar de su escaso número de sitios ácidos de Lewis cuando se utiliza cloruro bencílico como agente alquilante. Por lo tanto, un mecanismo redox ha sido propuesto para la reacción de bencilación frente a los mecanismos convencionales de iones carbenio. Arcillas laminadas han encontrado amplias aplicaciones en el campo de la catálisis. Se informó de arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCS) como catalizadores eficaces para la reacción de bencilación de árenos con cloruro de bencilo. Estos catalizadores mostraron conversión con una cantidad muy reducida de catalizador en un menor tiempo de reacción. Sin embargo, el Fe-PILCS son muy inestables, incluso en condiciones ambientales. El

deterioro del material por un período de 3 meses a 25°C resultó en la pérdida debido a la redistribución del hierro y el cambio resultante en el grado de polimerización de cationes. La espectroscopia de dispersión de rayos x indicó que algunas partículas de hierro se desplazan a los bordes de la arcilla a medida que se deteriora. Esta labilidad conduce a problemas en las aplicaciones por la redistribución de hierro y la influencia de la selectividad de productos de reacción.¹⁷

1.1.5 Importancia industrial y catalítica¹⁸

Las aplicaciones industriales importantes de este grupo de minerales, radican en sus propiedades fisico-químicas principalmente:

Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm)

Su morfología laminar (filosilicatos)

Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

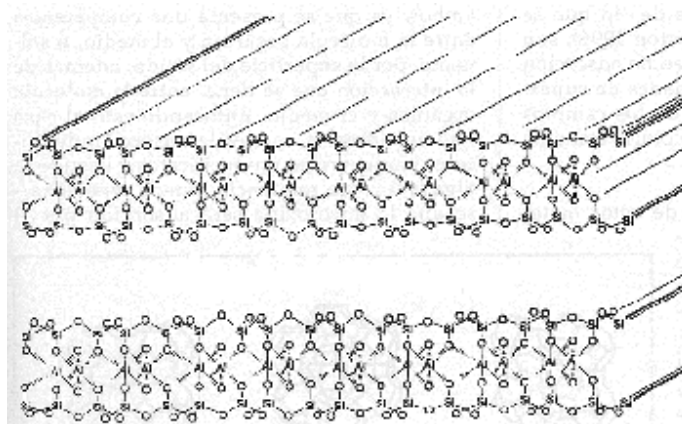


Figura 5.- Espacio interlaminar de una arcilla

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie

activa. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hincharse, desarrollando de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

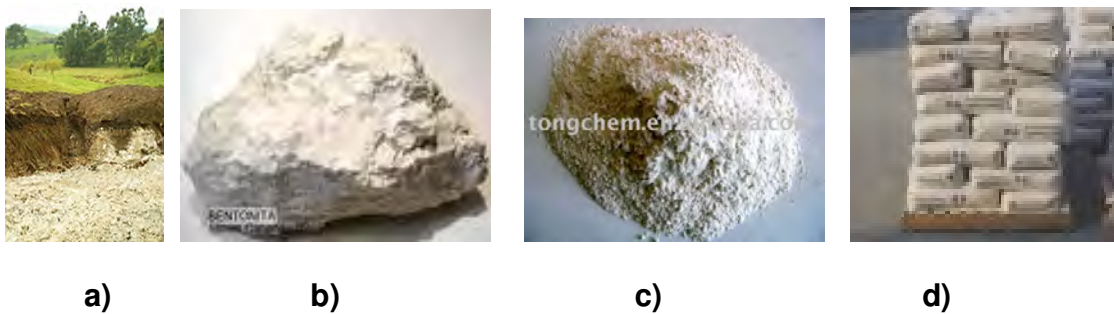


Figura 6.- a) Yacimiento de bentonita, b) bentonita sin purificar, c) bentonita purificada y d) bentonita comercial

La existencia de carga en las láminas se compensa, con la entrada en el espacio interlamina de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente al contacto de la arcilla con una solución saturada de otros cationes. A esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

El término "Bentonitas del Sur" (Southern Bentonites) como equivalentes de bentonitas cálcicas, debido a la mayor parte de la bentonita cálcica norteamericana se explota cerca del Golfo de México, denominándose "bentonita tipo Wyoming" o bentonitas sódicas.

En ocasiones se somete a las bentonitas a procesos físicos y químicos que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones

industriales. Desde el punto de vista industrial tienen gran importancia los procesos destinados a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de pilarización) o bien a modificar espacio interlaminar. El tratamiento ácido produce la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva un considerable incremento de la superficie específica. Así mismo, aumentan la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. Las variaciones en el tipo de arcilla (granulometría y mineralogía) y grado de acidez (tipo de ácido, temperatura, tiempo de contacto, proporción de arcilla, etc.) dan lugar a diferentes productos con diversas propiedades. Igualmente, se puede efectuar una activación sódica, sobre bentonitas cálcicas, tratándolas con carbonato cálcico, para obtener bentonitas sódicas. Norteamérica, Europa y Japón son los principales productores de bentonitas activadas.

Los principales usos de las bentonitas son:

***Arenas de moldeo.-** En la fabricación de moldes para fundición. Las arenas de moldeo están compuestas por arena y arcilla, generalmente bentonita, que proporciona cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y dándole resistencia suficiente para mantener la forma adquirida después de retirar el moldeo y mientras se vierte el material fundido.



Figura 7.- Bentonitas usadas en moldes para fundición

***Lodos de perforación.**- A pesar de los importantes cambios que han sufrido con el tiempo las formulaciones de los lodos de perforación, (comenzó a utilizarse a principios del siglo XX) este sigue siendo uno de los mercados más importantes de las bentonitas. Las funciones que debe cumplir el lodo son:

- * Extracción del ripio (escombros) y limpieza del fondo del pozo
- * Enfriamiento de la herramienta de perforación
- * Control de presiones de formación y estabilización de las paredes
- * Mantenimiento en suspensión del ripio
- * Transmisión de potencia hidráulica al tricono (conos que giran sobre un eje)
- * Soportar parte del peso de la sarta (elemento que une la perforadora a la roca) de perforación
- * Permitir la adición de agentes densificantes

Las bentonitas de Wyoming son las más utilizadas para la preparación de lodos de perforación.



Figura 8.- Bentonita usada en lodos de perforación

***Peletización.-** La bentonita se ha venido usando desde los años 50 como agente aglutinante en la producción de pelets del material previamente pulverizado durante las tareas de separación y concentración. Se emplean bentonitas sódicas, naturales o activadas, puesto que son las únicas que forman buenos pelets con las resistencias en verde y en seco requeridas, así como una resistencia mecánica elevada tras la calcinación.



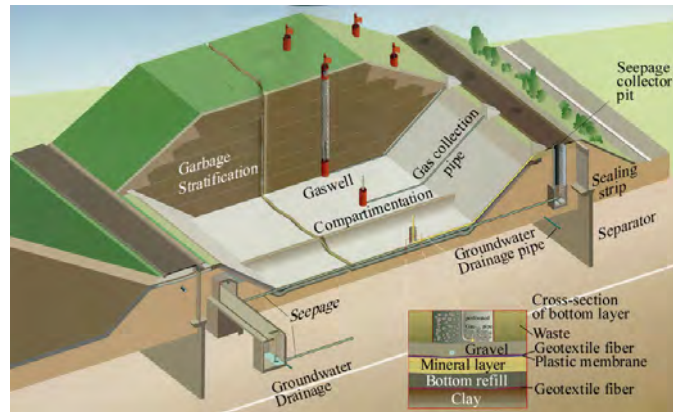
Figura 9.- Pelets mezclado con bentonita cálcica

***Absorbentes.-** La elevada superficie específica de la bentonita, le confiere una gran capacidad tanto de absorción como de adsorción. Debido a esto se emplea en decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc. Tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos. Se utiliza además como soporte de productos químicos, como por ejemplo herbicidas, pesticidas e insecticidas, posibilitando una distribución homogénea del producto tóxico.



Figura 10.- Proceso de clarificación de aceite de girasol

***Material de Sellado.-** La creciente importancia que está tomado en los últimos años, por parte de los gobiernos de toda Europa, la legislación en lo referente a medio ambiente, ha favorecido la apertura y desarrollo de todo un mercado orientado hacia el uso de bentonitas como material de sellado en depósitos de residuos tanto tóxicos y peligrosos.



***Ingeniería Civil** **Figura 11.- Sellado de una planta de residuos peligrosos** suras y grietas de rocas, absorbiendo la humedad para impedir que esta produzca derrumbamiento de túneles o excavaciones, para impermeabilizar trincheras, etc. Para que puedan ser utilizadas han de estar dotadas de un marcado carácter tixotrópico, viscosidad, alta capacidad de hinchamiento y buena dispersabilidad. Las bentonitas sódicas o cálcicas activadas son las que presentan las mejores propiedades para este uso.



Figura 12.- Túnel tratado con bentonitas para absorber agua

***Alimentación animal.-** Una aplicación de las bentonitas que está cobrando importancia en los últimos tiempos es su utilización como ligante en la fabricación de alimentos pelletizados para animales. Se emplea en la alimentación de pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos, y ganado vacuno, fundamentalmente. Actúa como ligante y sirve de soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y de otros aditivos.

En 1992 se empezó a fabricar con bentonitas un innovador producto comestible denominado "Repotentiated Bentonite (RB)". Según estudios del "Poultry Research Institute" el aporte de pequeñas cantidades de bentonitas (1 %) a la alimentación de aves de corral reporta importantes beneficios: se incrementa la producción de huevos en un 15 %, su tamaño en un 10 % y la cáscara se hace más dura. La bentonita tiene una doble misión: actúa como promotor del crecimiento y como atrapador de toxinas. Esto se debe a que el alimento mezclado con bentonita, debido a su gran capacidad de adsorción, permanece más tiempo en la zona intestinal, la arcilla adsorbe el exceso de agua, y hace que los nutrientes permanezcan más tiempo en el estómago, siendo mayor su rendimiento (mayor producción). Por otro lado adsorben toxinas, no pudiendo éstas, por tanto, atravesar las paredes intestinales. La mayor adsorción de agua de los nutrientes, además, hace que los excrementos sean menos húmedos, así los lechos permanecen más tiempo limpios y se reduce la probabilidad de epidemias y la proliferación de moscas y parásitos. Las aves que comen este tipo de alimentos excretan un 26 % más de toxinas y adsorben un 42 % más de proteínas.



a)



b)

Figura 12.- a) Alimento comercial adicionado con bentonita b) Aves alimentadas con alimento comercial adicionado con bentonita

***Catálisis.**- Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc.

Las propiedades catalíticas de las bentonitas son resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos.

La pilarización consiste en introducir, en el espacio interlaminar de una esmectita, un polícatión muy voluminoso que, tras calcinación, da lugar a un óxido estable que determina una porosidad fija y permanente de tamaño controlado (tamices moleculares).

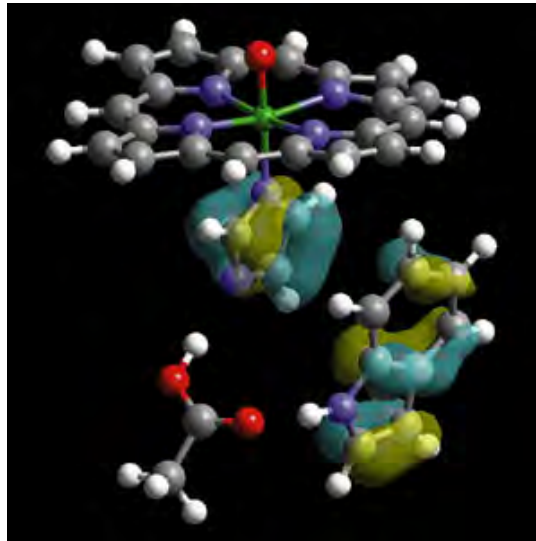


Figura 13.- Metales soportados en una bentonita

***Industria farmacéutica.-** Desde hace tiempo las arcillas se vienen usando como excipiente por la industria farmacéutica. Debido a que no son tóxicas, ni irritantes, y a que no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano se utilizan para la elaboración de preparaciones tanto de uso tópico como oral. Se utilizan como adsorbentes, estabilizantes, espesante, agentes suspensores y como modificador de la viscosidad.

Su principal uso es la preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones. Cuando se usa como parte de una preparación oral, su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes, o puede relentizar la liberación de ciertos fármacos catiónicos (la hectorita y la saponita se utilizan como fármacos o drogas retardantes). Como en el resto de los excipientes, las cantidades que se requieren son pequeñas. Generalmente las concentraciones de bentonita como agente de soporte es del 0,5-5 % y del 1-2 % cuando se usa como adsorbente.



Figura 14.- Medicamento para la limpieza del colon a base de bentonita

Otros usos.- Las posibles aplicaciones de las bentonitas son tan numerosas que es casi imposible citarlas todas. Además de los campos de aplicación industrial indicados anteriormente, las bentonitas se utilizan en:

*La industria de detergentes, como emulsionante y por su poder ablandador del agua, debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico.

*Para la fabricación de pinturas, grasas, lubricantes, plásticos, cosméticos, se utilizan arcillas organofílicas, capaces de hinchar y dispersarse en disolventes orgánicos, y utilizarse, por lo tanto, como agentes gelificantes, tixotrópicos o emulsionantes.

* Para desarrollar el color en leucocolorantes, en papeles autocopiativos, se utilizan bentonitas activadas con ácido.

ANTECEDENTES

* En agricultura, para mejorar las propiedades de suelos arenosos o ácidos. Así mismo se utilizan esmectitas sódicas para recubrir ciertos tipos de semillas, de forma que su tamaño aumente, y resulte más fácil su distribución mecánica, a la vez que se mejora la germinación.

* En la obtención de membranas de ósmosis inversa, para la desalinización de aguas.

*En la industria vitivinícola para acelerar la clarificación de vinos

*En la industria cosmética y spa para la elaboración de mascarillas, cremas y Jabones

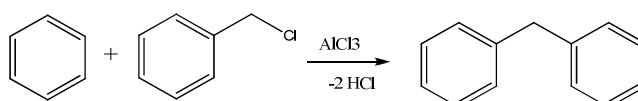
*En la industria de productos naturales para limpieza de cólon y desinfección Intestinal.

1.2 DIFENILMETANOS

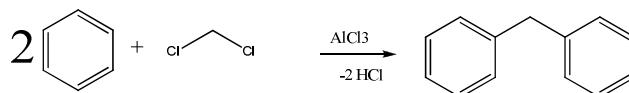
1.2.1 Propiedades y obtención.¹⁹

El difenilmetano es un compuesto aromático en el cual, el metano tiene sustituido dos de sus hidrógenos por dos grupos fenilos. La obtención de este compuesto se puede realizar principalmente por tres vías:

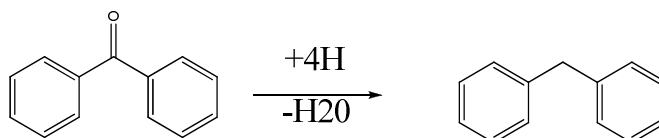
1.- A partir de cloruro de bencilo y benceno, por reacción de Friedel-Crafts.



2.- A partir del cloruro de metileno y benceno por reacción de Friedel-Crafts



3.- Por reducción de Clemmensen de la benzofenona



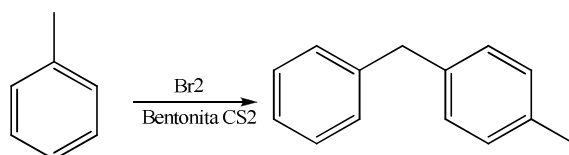
Otros métodos de obtención de difenilmetanos se describen en la Tabla 1

Tabla 1.- Síntesis de difenilmetanos por diferentes métodos

Sustrato	Catalizador	Productos obtenidos	Referencia
1-(Bromometil)-3 nitrobenzoceno	trans-PdBr(N-Succ)(PPh ₃) ₂	1-Bencil-3-nitrobenzoceno	Ian J. S. Fairlamb ²⁰
(Clorometil)benzoceno + benzoceno	Arcilla K10	Alquilación y doble alquilación	Devendrapratap U. Singh, Shrinivas D. Samant ²¹
O-Xileno + 1-etilfenil acetato	HCl	4-Bencil-1,2-Dimetilbenzoceno	Kristin Mertins ²²
Bencilmetilcarbonato	Platino	Alquilación (Difenilmetano)	Masato Ohsumi and Ryoichi Kuwano ²³
Benciltrifluoroborano	Platino	Difenilmetano	Emilio Alacid, Carmen Najera ²⁴
2-Benciloxi-1-metilpiridina	Ácido trifluorometansulfónico	Difenilmetano	Philip A. Albiniak and Gregory B. Dudley ²⁵
(Clorometil)benzoceno	Paladio	Difenilmetano	Tatiana Z. Nichele and Adriano L. Monteiro ²⁶
Oxibis(etilen)dibenzoceno + p-Xileno	Catálisis-bimetálica In/Sn (Indio/Estaño)	2-Bencil-1,4-dimetilbenzoceno	Susmita Podder and Sujit Roy ²⁷
Alcohol bencilico + benzoceno	InCl ₃ (ácido de Lewis)	Difenilmetano	Hong-Bin Sun ²⁸
Benzoceno + (Clorometil)benzoceno	1-butil-1-metilimidazol con ZnCl ₂ , FeCl ₃	Difenilmetanos	Donghong Yin, Changzhi Li, Liang Tao, Ningya Yu ²⁹
Alcoholbencilico + anisol	Perfluorooctanosulfonato	1-bencil-1-4-metoxibenzoceno	Wen-Bin Yi, Chun Cai ³⁰
Bencilacetato	Paladio	Difenilmetano	Ryoichi Kuwano y Masashi Yokogi ³¹
Benzofenona	Ácido Fosfórico, acético, I ₂	Difenilmetano	Paul E. Gordon, ³²
(Bromometil)benzoceno + tolueno	Cobalto y Paladio	Difenilmetano	Chin-Pei Chang, Yi-Luen Huang y Fung-E Hong ³³
1-bencil-4bromobenzoceno	Radio/Niquel	difenilmetano	Mitsuhiro Okimoto y Yukio Takahashi. ³⁴
(Bromometil)benzoceno + ácido fenilborónico	Paladio	Difenilmetano	Sabrina M. Nobre y Adriano L. Monteiro ³⁵
1-Bromo1-4-(metoximetil)benzoceno	Paladio	4-(metoximetil)bifenil	Carmen Najera, a, Juan Gil-Molto y Sofia Karlström ³⁶
(Bromometil)benzoceno	Paladio	Difenilmetano	Jaywant Phopase ³⁷
Alcoholbencilico + Benzoceno	Sulfato de cesio	Difenilmetano	Du-Lin Yin ³⁸
1-Bromo-4-(Bromometil)benzoceno	Paladio	1-bencil-4-bromobenzoceno	Sandrine Langle, Mohamed Abarbri and Alain Duchêne ³⁹
Benzoceno + (Clorometil)benzoceno	Complejos de calcio y Niquel	Difenilmetanos	M. Kumarraja y K. Pitchumani ⁴⁰

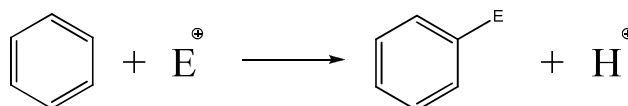
1.2.2 Formación del enlace carbono-carbono

La formación de enlaces carbono-carbono del difenilmetano es descrito en artículos publicados recientemente. Se ha encontrado que al tratar el alcohol bencílico con la montmorillonita a 200°C se obtienen difenilmetanos.⁴¹ En 1990 se publica la obtención de difenilmetanos con un sistema Br₂/Bentonita con altos rendimientos.⁴²



1.2.3 Sustitución electrofílica aromática.⁽⁴³⁻⁴⁶⁾

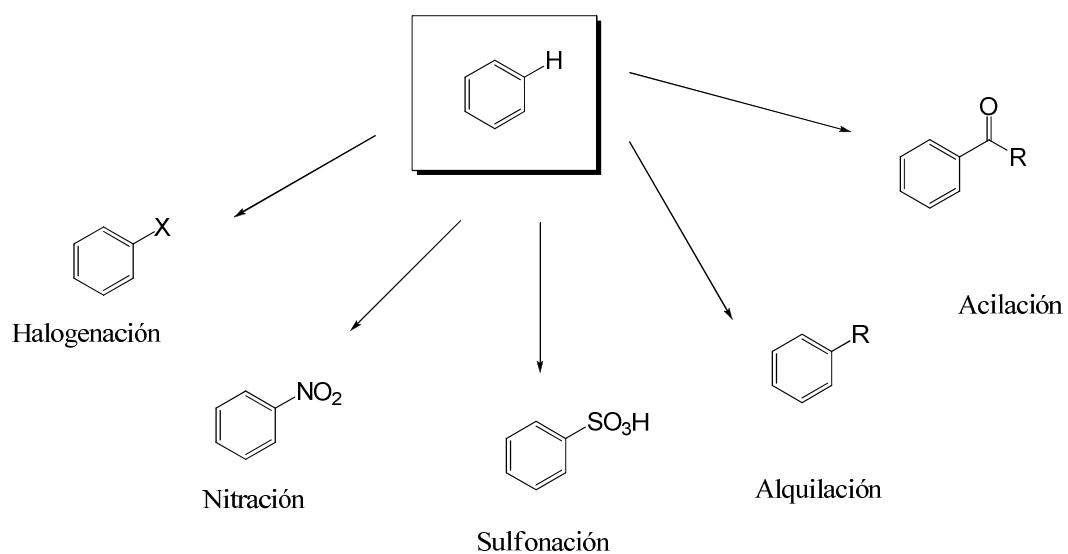
En la preparación de difenilmetanos se realiza principalmente vía sustitución electrofílica aromática. La sustitución electrofílica aromática (S_EAr) es una reacción en la cual un átomo de hidrógeno unido a un sistema aromático es sustituido por un grupo electrófilo.



Esta es una reacción muy importante en química orgánica, tanto dentro de la industria como a nivel laboratorio. Permite preparar compuestos aromáticos sustituidos con una gran variedad de grupos funcionales. Si se elige el reactivo

ANTECEDENTES

apropiado pueden efectuarse reacciones de bromación, cloración, nitración, sulfonación, alquilación y acilación. En este trabajo la síntesis de difenilmetanos se llevó a cabo vía sustitución catalizada por arcilla



2.0 Parte experimental

2.1 REACTIVOS MATERIAL Y EQUIPO

2.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Co. y utilizados sin tratamiento previo. Excepto que se indique lo contrario en el protocolo de síntesis.

Reactivo	Estado físico
Alcohol 2-Clorobencílico	Sólido
Alcohol 3-Clorobencílico	Líquido
Alcohol 4-Clorobencílico	Sólido
Alcohol 2-Bromobencílico	Sólido
Alcohol 3-Bromobencílico	Líquido
Alcohol 4-Bromobencílico	Sólido
Alcohol 2-Fluorobencílico	Líquido
Alcohol 3-Fluorobencílico	Líquido
Alcohol 4-Fluorobencílico	Líquido

2.1.2 Disolventes

Los disolventes utilizados en las reacciones químicas y purificación fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich Co., solo se purificaron los de grado técnico. A continuación se presentan los disolventes con su respectiva especificación.

Disolvente	Grado	Tratamiento previo
Benceno	HPLC	No
n-Hexano	Técnico	Purificación, destilación simple
Acetato de etilo	Técnico	Purificación, destilación simple
Acetona	Técnico	Purificación, destilación simple
Diclorometano	Técnico	Purificación, destilación simple

2.1.3 Material

La cinética de la reacción fue monitoreada por cromatografía de capa fina (ccf.), utilizando placas de aluminio cubiertas con sílice 60 F254 con revelador Merck Co. Como reveladores se utilizaron: una lámpara de luz ultravioleta Mineralight Lampe Multiband UV-254 / 366 nm. y una solución de sulfato cérico al 1 % en ácido sulfúrico al 10 % y calentamiento. Para la cromatografía en columna se empleó como fase estacionaria sílice de malla 35 X 70.

2.1.3 Equipo

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H) y de carbono trece (RMN ^{13}C) se obtuvieron en un espectro Varian Unity a 200 MHz.

Por medio de espectrometría de masas de impacto electrónico de baja resolución (EMIE) se determinó el peso molecular de los compuestos obtenidos, empleando un espectrómetro JEOL JMS AX 505 Ha.

Se utilizó un espectrofotómetro Tensor 27 Bruker para la obtención de los espectros de infrarrojo (IR) por la técnica de pastilla (KBr) y en solución.

2.2 Método general para la reacción catalítica de alcoholes bencílicos

El alcohol bencílico monosustituido (1g) se disolvió en 10 mL de Benceno, se adicionó el catalizador en una relación del 10 % en peso (100 mg). Se agitó la mezcla y se calentó a reflujo a una temperatura aproximada de 80-85°C. El curso de la reacción se realizó por cromatografía de capa fina (ccf) utilizando una mezcla de disolventes Hexano / Acetato de etilo 90:10 como eluyente, hasta que las placas de sílice fueran constantes. Al término de reacción se filtró al vacío para la

eliminación del catalizador, se evapora el benceno a presión reducida en un rotavapor. El producto obtenido se soportó en celita.

2.3 Purificación e identificación de los productos

El producto inmovilizado en celita se purificó por cromatografía en columna de 2.5 cm de diámetro y 40 cm. de altura, empleando sílice de malla 35 x 70 como fase estacionaria y hexano como fase móvil recolectándose fracciones de 25 mL. Los productos obtenidos fueron caracterizados por RMN ¹H y ¹³C, por espectroscopia de adsorción infrarrojo en pastilla (IR en KBr) y por espectrometría de masas de impacto electrónico (EMIE).

2.4 Determinación espectroscópica de los productos

Todos los productos obtenidos se presentan en la siguiente tabla y sus caracterizaciones espectroscópicas están referidas en el apéndice 1.

Producto	Número de espectro		
	Arcilla activada con:		
	Trifluometansulfónico	Sulfato de Manganeso	Cloruro de Rutenio
1a	1-4	1-4	1-4
1b	1-4	1-4	1-4
1c	1-4	1-4	1-4
2a	5-8	5-8	5-8
2b	5-8	5-8	5-8
2c	5-8	5-8	5-8
3a	9-12	9-12	9-12
3b	9-12	9-12	9-12
3c	9-12	9-12	9-12
4a	13-16	13-16	-----
4b	-----	13-16	13-16
4c	13-16	13-16	13-16
5a	17-20	-----	-----
5b	-----	17-20	17-20
5c	17-20	17-20	17-20

Obtención de 1-bencil-2-fluorobenceno a partir de Alcohol 2-Fluorobencílico.

Después de la purificación mediante una columna cromatográfica se obtuvo un líquido aceitoso incoloro el cual se envió a las diferentes espectroscopías, obteniéndose los siguientes datos:

Masas.- Se obtuvo un ión molecular $m/z = 186$ que corresponde al peso molecular esperado y una señal correspondiente a C_7H_7 $m/z=91$.

RMN 1H .- En 3.98 ppm se observa un singlete que integra para dos protones correspondiente al metileno que soporta a los dos fenilos, las señales características de los grupos aromáticos que se encuentran entre 7.0 y 7.2 ppm.

RMN ^{13}C .- En 34.7 ppm se observa la señal característica del metileno, entre 115 y 139 ppm se observan las señales características de los grupos fenilo y en 159 ppm se observa la señal característica del carbono del anillo aromático que soporta al flúor.

IR.- en 2851 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento simétrico del metileno, en 2924 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento asimétrico del metileno, las vibraciones correspondientes a la deformación del anillo aromático se observan entre 756 cm^{-1} y 729 cm^{-1} .

Para las reacciones en las cuales el reactivo utilizado es el alcohol fluorobencílico, usando como catalizador bentonita de Tehuacán Puebla activada con Ácido trifluorometansulfónico, ácido perclórico, sulfato de manganeso o cloruro de rutenio, los espectros obtenidos son idénticos.

Obtención de 1-bencil-2-clorobenceno a partir de Alcohol 2-Clorobencílico.

Después de la purificación mediante una columna cromatográfica se obtuvo un líquido aceitoso incoloro el cual se envió a las diferentes espectroscopías, obteniéndose los siguientes datos:

Masas.- Se obtuvo un ión molecular $m/z = 202$ que corresponde al peso molecular esperado y un pico base de $m/z= 167 [(M^+-Cl)]$ correspondiente al difenilmetano.

RMN ^1H .- En 4.16 ppm se observa un singlete que integra para dos protones correspondiente al metileno que soporta a los dos fenilos, las señales características de los grupos aromáticos que se encuentran entre 7.0 y 7.2 ppm.

RMN ^{13}C .- En 39 ppm se observa la señal característica del metileno, entre 115 y 139 ppm se observan las señales características de los grupos fenilo y en 135 ppm se observa la señal característica del carbono del anillo aromático que soporta al cloro.

IR.- en 2851 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento simétrico del metileno, en 2924 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento asimétrico del metileno, las vibraciones correspondientes a la deformación del anillo aromático se observan entre 756 cm^{-1} y 729 cm^{-1} .

Para las reacciones en las cuales el reactivo utilizado es el alcohol clorobencílico, usando como catalizador bentonita de Tehuacán Puebla activada con Ácido trifluorometansulfónico, ácido perclórico, sulfato de manganeso o cloruro de rutenio, los espectros obtenidos son idénticos.

Obtención de 1-bencil-3-bromobenceno a partir de Alcohol 3-Bromobencílico.

Después de la purificación mediante una columna cromatográfica se obtuvo un líquido aceitoso incoloro el cual se envió a las diferentes espectroscopías, obteniéndose los siguientes datos:

Masas.- Se obtuvo un ión molecular $m/z = 247$ que corresponde al peso molecular esperado y un pico base de $m/z = 167$ $[(\text{M}^+ - \text{Br})]$ correspondiente al difenilmetano.

RMN ^1H .- En 3.9 ppm se observa un singlete que integra para dos protones correspondiente al metileno que soporta a los dos fenilos, las señales características de los grupos aromáticos que se encuentran entre 7.0 y 7.2 ppm, que integran para 9 protones y corresponden a los protones de los fenilos.

RMN ^{13}C .- En 41 ppm se observa la señal característica del metileno, entre 122 y 139 ppm se observan las señales características de los grupos fenilo y en 122

ppm se observa la señal característica del carbono del anillo aromático que soporta al bromo.

IR.- en 2851 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento simétrico del metileno, en 2924 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento asimétrico del metileno, las vibraciones correspondientes a la deformación del anillo aromático se observan entre 756 cm^{-1} y 729 cm^{-1} .

Para las reacciones en las cuales el reactivo utilizado es el alcohol bromobencílico, usando como catalizador bentonita de Tehuacán Puebla activada con Ácido trifluorometansulfónico, ácido perclórico, sulfato de manganeso o cloruro de rutenio, los espectros obtenidos son idénticos.

Obtención de 1,3-bis(4-fluorobencil)benceno a partir de Alcohol 4-Fluorobencílico.

Después de la purificación mediante una columna cromatográfica se obtuvo un líquido aceitoso incoloro el cual se envió a las diferentes espectroscopías, obteniéndose los siguientes datos:

Masas.- Se obtuvo un ión molecular $m/z = 294$ que corresponde al peso molecular esperado, un pico base $m/z = 198$ correspondiente al ión molecular $[298\text{-C}_6\text{H}_5\text{F}]^+$.

RMN ^1H .- En 3.94 ppm se observa un singlete correspondiente al metileno que soporta a los dos fenilos, las señales características de los grupos aromáticos que se encuentran entre 6.98 y 7.1 ppm.

RMN ^{13}C .- En 41 ppm se observa la señal característica del metileno, entre 115 y 138 ppm se observan las señales características de los grupos fenilo y en 162 ppm se observa la señal característica del carbono del anillo aromático que soporta al flúor.

IR.- en 2851 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento simétrico del metileno, en 2924 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento asimétrico del metileno, las vibraciones correspondientes a la deformación del anillo aromático se observan entre 756 cm^{-1} y 729 cm^{-1} .

Para las reacciones en las cuales el reactivo utilizado es el alcohol fluorobencílico, usando como catalizador bentonita de Tehuacán Puebla activada con Ácido trifluorometansulfónico, ácido perclórico, sulfato de manganeso o cloruro de rutenio, los espectros obtenidos son idénticos.

Obtención de 1,3-bis(4-clorobencil)benzeno a partir de Alcohol 4-Clorobencílico.

Después de la purificación mediante una columna cromatográfica se obtuvo un líquido aceitoso incoloro el cual se envió a las diferentes espectroscopías, obteniéndose los siguientes datos:

Masas.- Se obtuvo un ión molecular $m/z = 326$ que corresponde al peso molecular esperado, una señal en $m/z = 291$ correspondiente al ión molecular $[326-Cl]$; un pico base en $m/z = 201$ correspondiente al ión molecular $[326-C_7H_7Cl]$.

RMN 1H .- En 3.9 ppm se observa un singlete correspondiente al metileno que soporta a los dos fenilos, las señales características de los grupos aromáticos que se encuentran entre 6.98 y 7.1 ppm.

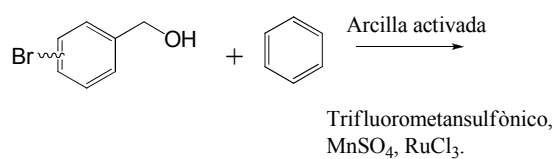
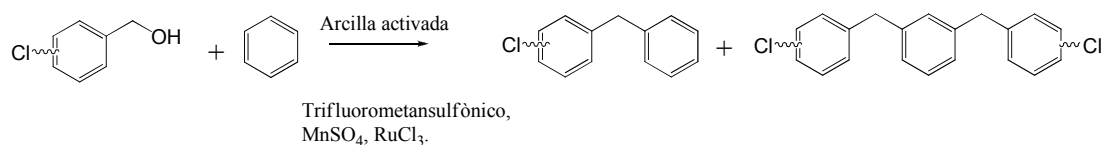
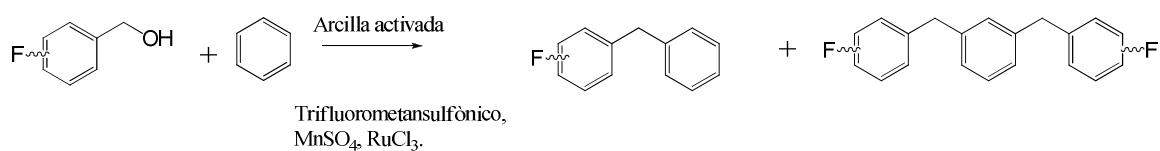
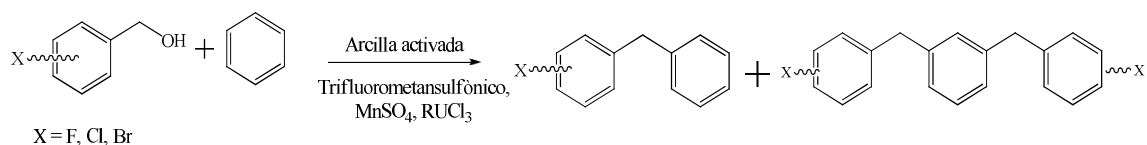
RMN ^{13}C .- En 41.1 ppm se observa la señal característica del metileno, entre 126 y 131 ppm se observan las señales características de los grupos fenilo y en 131.8 ppm se observa la señal característica del carbono del anillo aromático que soporta al Cloro.

IR.- en 2851 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento simétrico del metileno, en 2924 cm^{-1} se observan las vibraciones de estiramiento asimétrico del metileno, las vibraciones correspondientes a la deformación del anillo aromático se observan entre 756 cm^{-1} y 729 cm^{-1} .

Para las reacciones en las cuales el reactivo utilizado es el alcohol clorobencílico, usando como catalizador bentonita de Tehuacán Puebla activada con Ácido trifluorometansulfónico, ácido perclórico, sulfato de manganeso o cloruro de rutenio, los espectros obtenidos son idénticos.

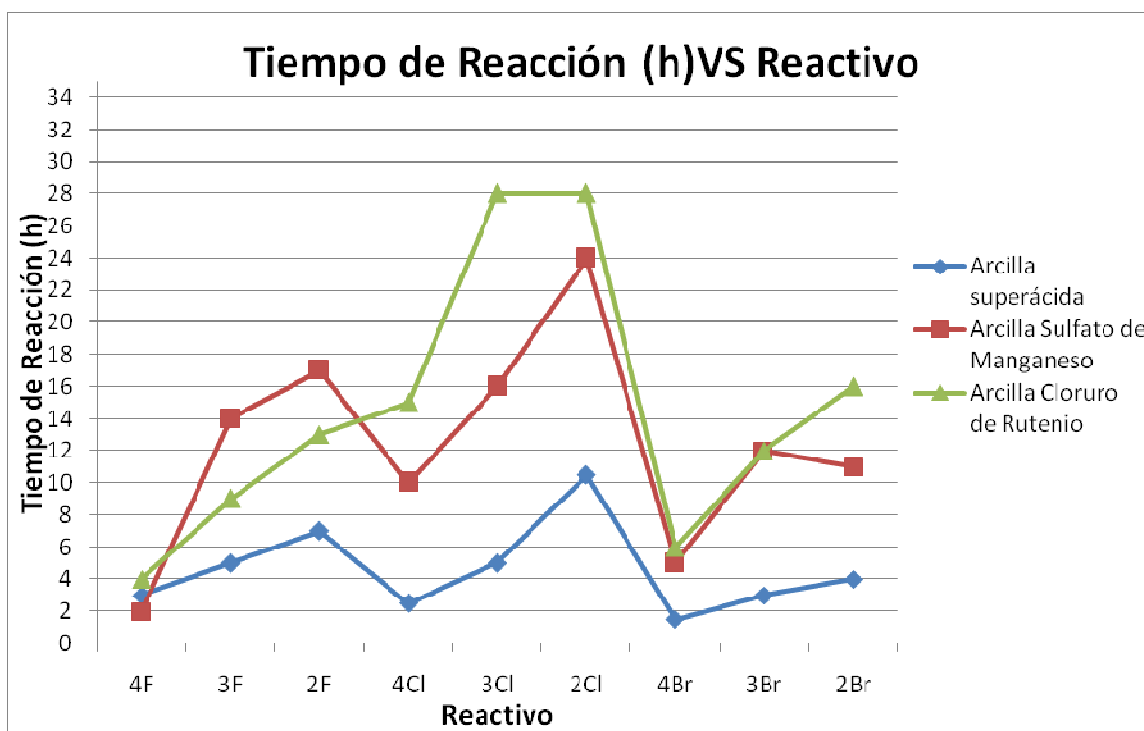
3.0 RESULTADOS

Reacción general del alcohol bencílico monosustituido en presencia de benceno utilizando como catalizador una arcilla activada con ácido perclórico (HClO_4) y ácido trifluorometansulfónico.

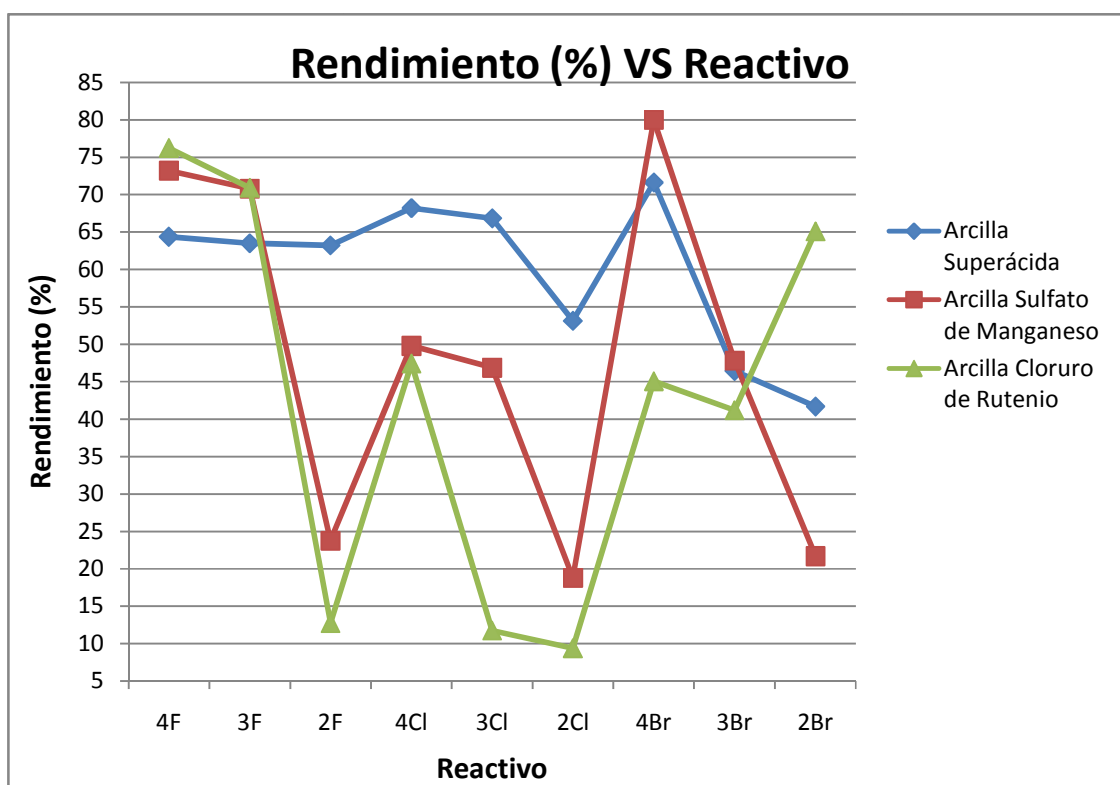


RESULTADOS

ARCILLA DE TEHUACÁN PUEBLA ACTIVADA						
ARCILLA	ÁCIDO	SUSTITUYE N-TE EN EL ANILLO AROMÁTICO	POSICIÓN DEL SUSTITUYENTE EN EL ANILLO AROMÁTICO	TIEMPO DE REACCIÓN (horas)	RENDIMIENTO (%)	
					Producto principal	Sub-producto
SUPERÁCIDA	TRIFLUOROMETAN-SULFÓNICO	FLUOR (F)	ALCOHOL 4-FLUOROBENCÍLICO	3	64.36	0.25
			ALCOHOL 3-FLUOROBENCÍLICO	5	63.51	8.4
			ALCOHOL 2-FLUOROBENCÍLICO	7	63.21	7.2
		CLORO (Cl)	ALCOHOL 4-CLOROBENCÍLICO	2.5	68.22	2.67
			ALCOHOL 3-CLOROBENCÍLICO	5	66.81	-----
			ALCOHOL 2-CLOROBENCÍLICO	10.5	53.13	6.34
		BROMO (Br)	ALCOHOL 4-BROMOBENCÍLICO	1.5	71.60	-----
			ALCOHOL 3-BROMOBENCÍLICO	3	68.06	-----
			ALCOHOL 2-BROMOBENCÍLICO	4	41.68	-----
SULFATO DE MANGANESO (MnSO ₄)	ÁCIDO PERCLÓRICO (HClO ₄)	FLUOR (F)	ALCOHOL 4-FLUOROBENCÍLICO	2	73.21	1.01
			ALCOHOL 3-FLUOROBENCÍLICO	14	70.78	1.18
			ALCOHOL 2-FLUOROBENCÍLICO	17	23.73	1.78
		CLORO (Cl)	ALCOHOL 4-CLOROBENCÍLICO	10	49.79	2.78
			ALCOHOL 3-CLOROBENCÍLICO	16	46.87	7.6
			ALCOHOL 2-CLOROBENCÍLICO	24	18.80	-----
		BROMO (Br)	ALCOHOL 4-BROMOBENCÍLICO	5	80.00	-----
			ALCOHOL 3-BROMOBENCÍLICO	12	47.80	-----
			ALCOHOL 2-BROMOBENCÍLICO	11	21.68	-----
CLORURO DE RUTENIO (RuCl ₃)	ÁCIDO PERCLÓRICO (HClO ₄)	FLUOR (F)	ALCOHOL 4-FLUOROBENCÍLICO	4	76.25	0.98
			ALCOHOL 3-FLUOROBENCÍLICO	9	70.91	0.76
			ALCOHOL 2-FLUOROBENCÍLICO	13	12.73	-----
		CLORO (Cl)	ALCOHOL 4-CLOROBENCÍLICO	15	47.44	4.43
			ALCOHOL 3-CLOROBENCÍLICO	28	11.76	1.45
			ALCOHOL 2-CLOROBENCÍLICO	28	9.35	-----
		BROMO (Br)	ALCOHOL 4-BROMOBENCÍLICO	6	45.05	-----
			ALCOHOL 3-BROMOBENCÍLICO	12	41.20	-----
			ALCOHOL 2-BROMOBENCÍLICO	16	6.51	-----

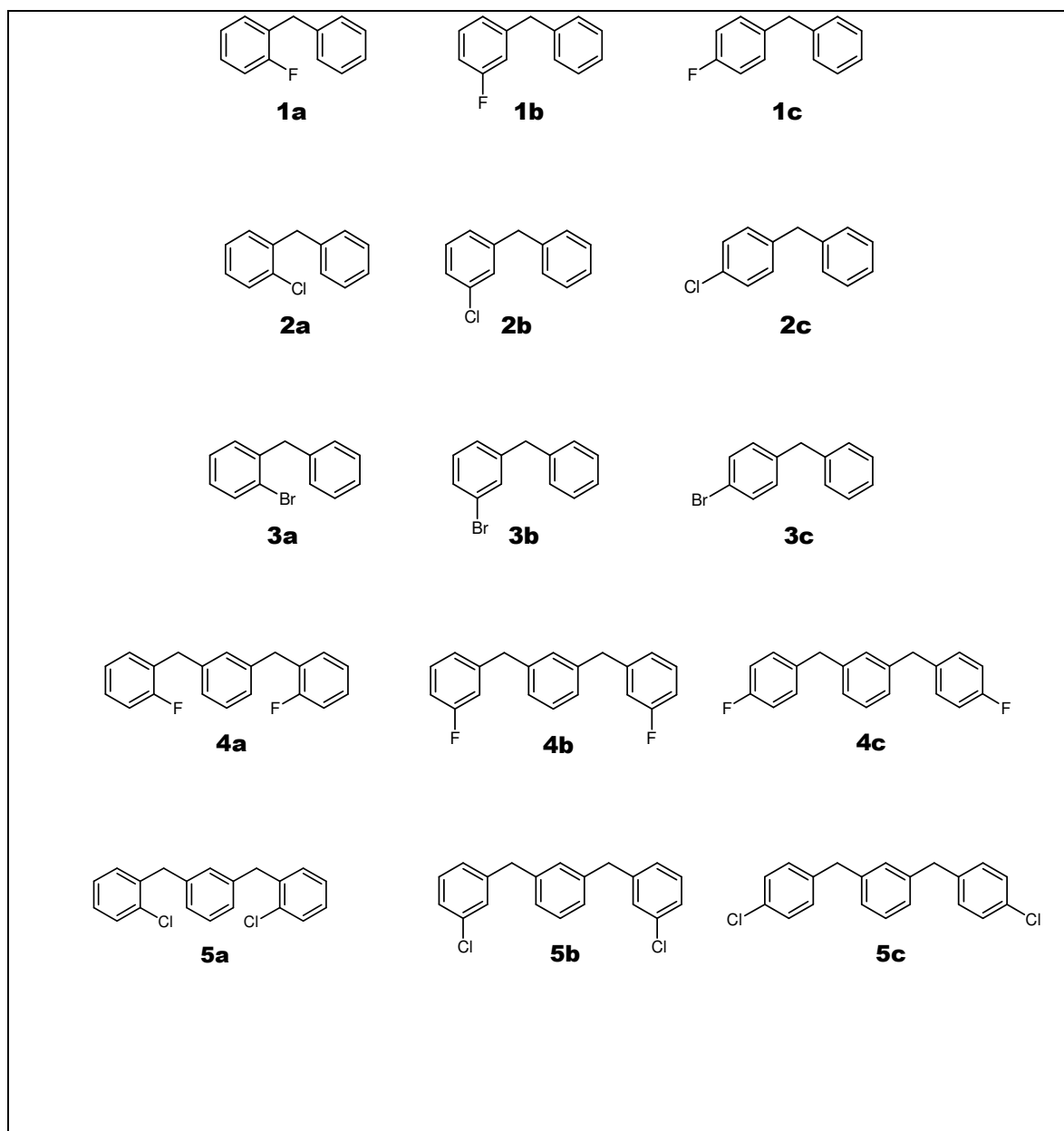


Gráfica 1.- Relación del tiempo de reacción en horas VS el reactivo empleado.

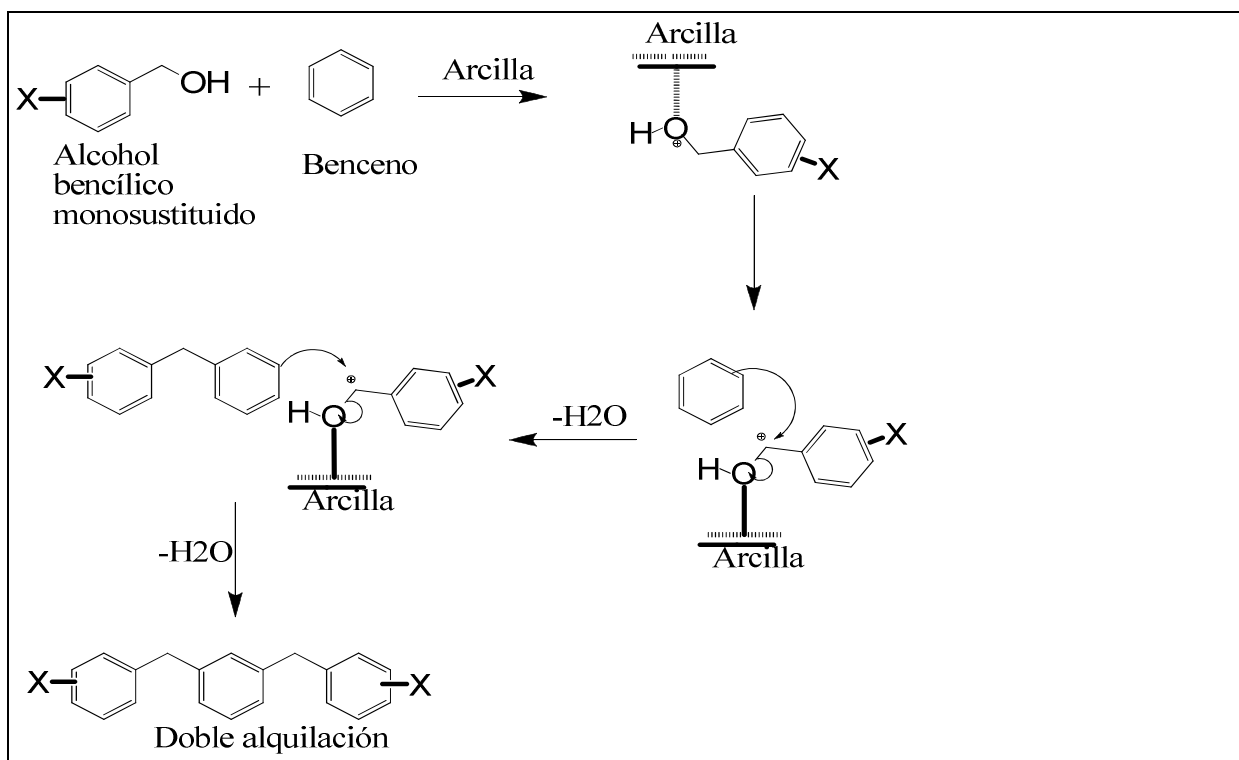
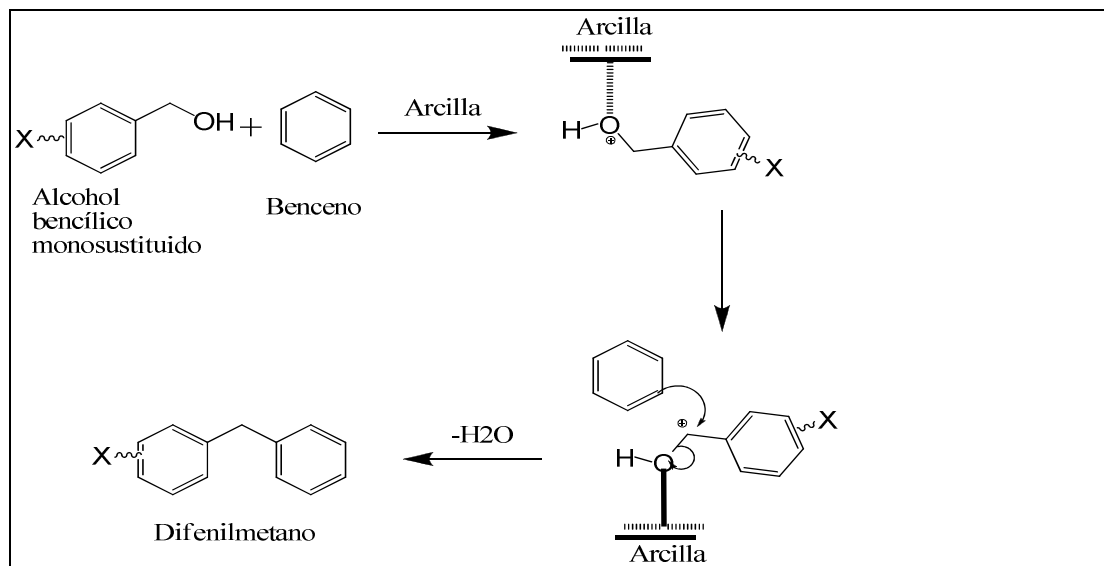


Gráfica 2.- Relación del rendimiento de aquilación (%) VS el reactivo utilizado

Los productos obtenidos fueron los siguientes:



Mecanismo propuesto para los productos obtenidos.



3.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En todas las reacciones se obtuvo como producto principal el difenilmetano que corresponde a los productos 1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 2c, 3a, 3b y 3c en algunos casos como producto minoritario la doble alquilación que corresponde a los productos 4a, 4b, 4c, 5a, 5b y 5c.

Se observa un mayor rendimiento en productos en los cuales el alcohol bencílico monosustituido tiene el sustituyente halogenado en la posición 4, seguido de la posición 3 y los productos en la posición 2 del alcohol bencílico tienen los más bajos rendimientos, esto se debe al impedimento estérico.

El mayor rendimiento se da en las reacciones en las cuales se usó como catalizador la arcilla activada con ácido trifluorometansulfónico seguido de las activadas con ácido perclórico, esto se debe a la fuerza de acidez que tiene el ácido trifluorometansulfónico en comparación con el ácido perclórico, el ácido trifluorometansulfónico tiene un pKa menor al del ácido perclórico, entre mayor sea la fuerza de acidez del ácido (menor pKa) mayor es el daño a la estructura laminar de la arcilla y mayor es el número de sitios activos que la arcilla tiene para poder catalizar reacciones.

Entre las arcillas activadas con ácido perclórico, el rendimiento es mayor a las activadas con sulfato de manganeso en comparación con las activadas con cloruro de rutenio.

En la gráfica 1 se observa la variación del tiempo de reacción en función del sustituyente y la posición del mismo. Existe una tendencia entre las arcillas, entre menor sea el pKa de ácido utilizado, menor es el tiempo de reacción. Iniciando con la arcilla superácida, la arcilla activada con sulfato de manganeso y la que más

RESULTADOS

tiempo de reacción lleva es la arcillas activada con cloruro de rutenio. Esta tendencia también se explica por el tipo de ácido empleado para destruir su estructura laminar de cada arcilla. Las arcillas activadas con ácido trifluorometansulfónico tienen menor tiempo de reacción en comparación con las arcillas activadas con ácido perclórico, esto se debe a la acidez de cada ácido empleado, el ácido trifluorometansulfónico tiene un pKa menor que el ácido perclórico, por lo tanto, entre menor sea el pKa de un ácido mayor es el grado de disociación del mismo y mayor es el daño que causa el ácido en la estructura interna de la montmorillonita y como consecuencia mayor es el número de sitios activos que presenta la montmorillonita para poder interaccionar con el OH del alcohol bencílico monosustituido con halógeno (Fluor, Cloro o Bromo) para que los dobles enlaces del benceno (empleado como medio de reacción y sustrato) ataquen a dicho electrófilo y formen un enlace carbono-carbono (C-C). Este tipo de productos se obtienen vía Reacción de Friedel-crafts, la desventaja de dicha reacción es el catalizador empleado, utiliza ácidos inorgánicos que son poco amigables con el ambiente y difíciles de eliminar en el medio de reacción.

Se observa una tendencia en los tiempos de reacción de las reacciones en las cuales se ha utilizado ácido perclórico para activarlas, los tiempos de reacción son menores en las arcillas tratadas con sulfato de manganeso en comparación con las tratadas con cloruro de rutenio. Se observa que en las reacciones en las cuales se ha empleado sustrato con el sustituyente en la posición orto un tiempo de reacción mayor que en las reacciones en las cuales se empleó un sustrato con sustituyente en meta y está aún mayor en sustratos con sustituyentes en posición *para*, esto se debe al impedimento estérico, al estar más cerca los sustituyentes

RESULTADOS

del anillo bencénico, mayor es el impedimento que estos ejercen al interaccionar carbono que soporta el OH con la arcilla y dificulta la sustitución de este por el benceno. Se observa la tendencia en los tiempos de reacción del tipo de sustituyente en el anillo bencénico, entre más electronegativo sea el sustituyente, el tiempo de reacción se incrementa, esto es debido a la electronegatividad del sustituyente que en el caso de los halógenos, son desactivadores débiles. Entre mayor es la capacidad de atracción de electrones mayor es el tiempo de reacción. La tabla siguiente muestra los rendimientos obtenidos por diferentes métodos comparándolos con los rendimientos obtenidos por alquilación empleando una bentonita de Tehuacán Puebla como catalizador.

Método	Sustrato	Condiciones de reacción		Catalizador	Producto	Rendimiento (%)	Ref.
		t.r. (h)	T (°C)				
Descrito en la literatura	Clorobenceno	20	80	$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ / $IrCl_3 \cdot nH_2O$	2c	57	21
Síntesis heterogénea	Alcohol 4-Clorobencílico	2.5	80-85	Bentonita	2c	68.22	_____
Descrito en la literatura	(Clorometil) benceno	20	80	$Pd(Oac)_2$	2c	98	27
Síntesis heterogénea	Alcohol 4-Clorobencílico	2.5	80-85	Bentonita	2c	68.22	_____
Descrito en la literatura	(Fluorometil) benceno	20	80	$Pd(Oac)_2$	1b	99	27
Síntesis heterogénea	Alcohol 3-Fluorobencílico	9	80-85	Bentonita	1b	70.78	_____
Descrito en la literatura	(Clorometil) benceno	19	80	$Pd(Oac)_2$	2c	91	34
Síntesis heterogénea	Alcohol 4-Clorobencílico	2.5	80-85	Bentonita	2c	68.22	_____
Descrito en la literatura	1-Cloro-4-(Clorometil) benceno	19	80	$Pd(Oac)_2$	2c	96	34

RESULTADOS

Tabla 2 (Continuación).- Comparación de productos obtenidos con los descritos en la literatura							
Método	Sustrato	Condiciones de reacción		Catalizador	Producto	Rendimiento (%)	Ref.
		t.r. (h)	T (°C)				
Síntesis heterogénea	Alcohol 4-Clorobencílico	2.5	80-85	Bentonita	2c	68.22	_____
Descrito en la literatura	4-Clorobencil-metil carbonato	72	80	Pd	2c	73	22
Síntesis heterogénea	Alcohol 4-Clorobencílico	2.5	80-85	Bentonita	2c	68.22	_____
Descrito en la literatura	1-(bromometil)-4-Clorobenceno	3	80	PdCl ₃	2c	87	36
Síntesis heterogénea	Alcohol 4-Clorobencílico	2.5	80-85	Bentonita	2c	68.22	_____
Descrito en la literatura	1-(bromometil)-4-Fluorobenceno	3	80	PdCl ₃	1c	91	36
Síntesis heterogénea	Alcohol 4-Fluorobencílico	2	80-85	Bentonita	1c	73.21	_____

Los productos descritos en la literatura (referencia 21,22,,27,34 y 36) presentan un mayor rendimiento y tiempo de reacción en comparación con los obtenidos con la bentonita de Tehuacán Puebla. La ventaja que presenta la arcilla de Tehuacán Puebla es un menor tiempo de reacción, se elimina del medio de reacción por métodos físicos (filtración al vacío) y no contaminante al medio ambiente.

4.0 Conclusiones.

- En el presente trabajo se logró utilizar por primera vez una arcilla bentonítica montmorillonítica de Tehuacán Puebla como catalizador en la Síntesis de difenilmetanos a partir de alcoholes bencílicos monosustituídos con halógenos (Flúor, Bromo, Cloro).
- Se evaluó la capacidad catalítica de la arcilla motmorillonítica de Tehuacán Puebla utilizando isómeros estructurales del alcohol bencílico monosustituído con halógenos (Flúor, Cloro, Bromo) con rendimientos aceptables y comparables con los descritos en la literatura.
- Se logró comparar la relación del tiempo de reacción con el tipo y posición del sustituyente en el alcohol bencílico monosusutituído.
- Se obtuvieron productos mediante la formación de enlaces carbono-carbono (C-C).
- Se logró obtener en una sola etapa difenilmetanos con un catalizador de bajo costo, reutilizable, no contamina el medio ambiente el cual se retira del medio de reacción por métodos físicos (Filtración al vacío).
- Se propuso un mecanismo vía SN_2 en la síntesis de difenilmetanos usando como catalizador una arcilla montmorillonita de Tehuacán Puebla activada con ácido trifluorometansulfónico, ácido perclórico, sulfato de manganeso y cloruro de rutenio.
- Se logró obtener difenilmetanos comúnmente sintetizados vía SEA mediante la reacción de alquilación de Friedel-Crafts, por SN_2 usando arcilla activada de Tehuacán Puebla, con la ventaja de la arcilla de ser “no

CONCLUSIONES

contaminante” para el medio ambiente en comparación de los catalizadores utilizados en la alquilación de Friedel-Crafts.

5.0 Referencias.

- 1.- P. Lazlo, Preparative Chemistry Using Supported Reagents, Academic, San Diego Cal., 1987; P. Lazlo, J. Phys. Org. Chem. **11**, 36 (1998).
- 2.- K. Smith, Solid Supports and Catalysis in Organic Synthesis, Prentice Hall, San Francisco, (1992).
3. - A. Mc Killop, D. W. Young, Synthesis, 401, (1979).
- 4.- R. Miranda, G. Arroyo, G. Penieres, F. Delgado, A. Cabrera, C Álvarez and M. Salmón Trends in Heterocyclic Chemistry, **9**, 195 (2003).
- 5.- De Pablo-Galan, L. clays and clays minerals **38**, 426-436. (1990).
- 6.-Filtzgerald, J, J. American Chemical Society, 48-57. (1999).
- 7.- Monsalvo, R, de Pablo L, Cháves, M, L. Revista Mexicana de ciencias geológicas. **18(1)**, 1-12. (2006).
- 8.- Madejová, J., Komadel, P. Clays and Clays minerals. **49**, 410-432. (2001).
- 9.- Mc Bride, M., Pinnavia, T.J., Mortland, M.M. Journal of Physical Chemistry, **79**, 2430-2435. (1975).
- 10.- Mc Bride, M., Pinnavia, T.J., Mortland, M.M. Journal of physical chemistry, **60**, 66-72. (1975).
- 11.- J. M. Domínguez, Isaac Shifter; Las arcillas: el barro noble, 1^a edición, (1992).
- 12.- A. Cabrera, N. Rosas , C. Márquez , M. Salmón , E. Ángeles, R. Miranda y R. Lozano. Gazzetta Chimica Italiana, **121**, 127(1991).
- 13.- E. Houdry. W.F. Burt, A.E. Pew, W. Peters, Nat. Pet. News, **48**, R570 (1938).

- 14.- M. Vargas, H. Beltrán, E. Vázquez, C. Linares, M. Salmón, *Microporous & Mesoporous Materials* (2006).
- 15.- S. Gopalakrishnan, A. Zampieri, W. Schwieger. *Journal of Catalysis*, **260**, 193–197, (2008).
16. - Geir Martin Førlund, Anne Marit Blokhus. *Journal of Colloid and Interface Science*, **310**, 431–435, (2007).
- 17.- Devendrapratap U. Singh, Shrinivas D. Samant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **223**,111–116, (2004).
- 18.- Bradanovic, T. “Arcillas y bentonitas”, [en línea]. Agosto 2007, [Consultado: 5/mayo/2010]. Disponible en la pág. Web.
<http://www.bradanovic.cl/fortuna/bentonita.pdf>.
- 19.- Hans Beyer, José y Barluenga Mur, Wolfgang Walter *Manual de química orgánica*, editorial reverte sa., Versión española 19ª edición pág 649, (1987).
- 20.- Ian J. S. Fairlamb, Petr Sehnal, Richard J. K. Taylor. *PRACTICAL SYNTHETIC PROCEDURES*, **146**, 508-510, (2008).
- 21- Kristin Mertins, Irina Iovel, Jette Kischel, Alexander Zapf, and Matthias Beller. *Angew. Chem. Int. Ed*, **44**, 238 –242. (2005)
- 22.- Masato Ohsumi and Ryoichi Kuwano. *Chemistry Letters* Vol.**37**, No.7 (2008).
- 23.- Emilio Alacid y Carmen Najera. *Organic Letters*, Vol. **10**, No. 21 5011-5014. (2008).
- 24.- Philip A. Albiniak and Gregory B. Dudley. *Tetrahedron Letters* **48**, 8097–8100. (2007).
- 25.- Tatiana Z. Nichele and Adriano L. Monteiro. *Tetrahedron Letters* **48** , 7472–7475. (2007).

- 26.- Susmita Podder and Sujit Roy. *Tetrahedron* **63** , 9146–9152. (2007).
- 27.- Hong-Bin Sun, Biao Li, Songjie Chen, Jie Li and Ruimao Hua. *Tetrahedron* **63** 10185–10188. (2007).
- 28.- Donghong Yin, Changzhi Li, Liang Tao, Ningya Yu, Shan Hua, Dulin Yin. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **245** , 260–265. (2006).
- 29.- Wen-Bin Yi , Chun Cai. *Journal of Fluorine Chemistry* **126**, 831–833. (2005).
- 30.- Ryoichi Kuwano y Masashi Yokogi. *Chem. Commun.*, 5899–5901. (2005).
- 31.- Paul E. Gordon, Albert J. Fry y Latorya D. Hicks. *ARKIVOC* (vi), 393-400. (2005).
- 32.- Chin-Pei Chang, Yi-Luen Huang and Fung-E Hong. *Tetrahedron* **61**, 3835–3839. (2005).
- 33.- Mitsuhiro Okimoto, Yukio Takahashi, Yuji Nagata, Masanori Satoh, Satoru Sueda y Tsunaki Yamashina. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1405–1406. (2004).
- 34.- Sabrina M. Nobre y Adriano L. Monteiro. *Tetrahedron Letters* **45** , 8225–8228. (2004).
- 35.- Carmen Nájera, Juan Gil-Molto´ y Sofia Karlström. *Adv. Synth. Catal.* **346**, 1798 – 1811. (2004).
- 36.- B. P. Bandgar,* Sampada V. Bettigeri y Jaywant Phopase. *Tetrahedron Letters* **45**, 6959–6962. (2004).
- 37.- Jin-Heng Li,* Wen-Jie Liu y Du-Lin Yin. *SYNTHETIC COMMUNICATIONS* Vol. **34**, No. 17, pp. 3161–3165. (2004).
- 38.- Sandrine Langle, Mohamed Abarbri and Alain Duchêne. *Tetrahedron Letters* **44**, 9255–9258. (2003).

- 39.- M. Kumarraja y K. Pitchumani. SYNTHETIC COMMUNICATIONS. Vol. **33**, No. 1, pp. 105–111, (2003).
40. - K. Smith, Solid Supports and Catalysis in Organic Synthesis, Prentice Hall, San Francisco, (1992).
- 41.- Nystrom, R. F.; Berger, C. R. A. J. Am. Chem. Soc., **80**, 2896. (1958)
- 42.- Ballantine, J. A.; Davies, M.; Purnell, H.; Rayanakorn, M.; Thomas, J. M.; Williams, J. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 427. (1981).
- 43.- Salmon, M.; Angeles, E.; Miranda, R. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1188. (1990).
- 44.- K., Peter. “Sustitución electrofílica aromática”, [en línea]. 1994, mayo 2010, [Consultado: 5/mayo/2010]. Disponible en la pág. Web.
http://es.wikipedia.org/wiki/Sustituci%C3%B3n_electrof%C3%ADlica_arom%C3%A1tica
- 45.- Astudillo, L. “Capítulo 23. Sustitución electrofílica aromática”, [en línea]. Mayo 2010, [Consultado: 5/mayo/2010]. Disponible en la pág. Web.
<http://dta.usalca.cl/quimica/profesor/astudillo/Capitulos/capitulo23-inicio.htm>

Figura 5

Gurdiel, B. “Bentonita”, [en línea]. Mayo 2010, [Consultado: 5/mayo/2010].

Imagen disponible en la pág. Web.

http://web.educastur.princast.es/cp/bernardo/minera%C3%B1es%20word_arquivos/image006.jpg

<http://www.mycoad.com/Image24.gif>

Figura 6

Alibaba.com. “Bentonita orgánica”, [en línea]. 1998, 2008 [Consultado: 5/mayo/2010]. Imagen disponible en la pág. Web.

<http://spanish.alibaba.com/product-gs/organic-bentonite-222738509.html>

Gea Minerales. “Suministros”, [en línea]. 2010, [Consultado: 5/mayo/2010].

Imagen disponible en la pág. Web.

<http://www.geaminerales.com/images/suministrosIMG.jpg>

Figura 7

Sufer.com. “Fundición”, [en línea]. 2010, [Consultado: 5/mayo/2010]. Imagen disponible en la pág. Web.

<http://www.sufersl.com/imagenes/Fundicion.jpg>

Figura 8

Montaje y construcciones Orti. “Perfora-enobra”, [en línea]. 2010, [Consultado: 5/mayo/2010]. Imagen disponible en la pág. Web.

<http://www.mcorti.com/perforaciones/tipos/perfora-enobra.gif>

Figura 9

Orni 100. “Pelets”, [en línea]. 2003, [Consultado: 5/mayo/2010]. Imagen disponible en la pág. Web.

<http://orni100.com/catalogo/images/peletRatones.JPG>

Figura 10

Poligrow “Planta de extracción de aceite”, [en línea]. 2009, [Consultado: 5/mayo/2010]. Imagen disponible en la pág. Web.

[http://www.poligrow.com/userfiles/ETR%20mar%C3%A7o09\(7\).JPG](http://www.poligrow.com/userfiles/ETR%20mar%C3%A7o09(7).JPG)

Figura11

Barral, M. T. “Gestión y tratamiento de residuos”, [en línea]. 2010, [Consultado: 5/mayo/2010]. Imagen disponible en la pág. Web.

http://ocw.usc.es/gl/servizos/ceta/opencourseware/Lic_Bioloxia/Xest_trat_residuos/material/temas/modulo2/vertido/vertedero.jpg

Figura 12

Leica-geosystem. “tunel”, [en línea]. 2010, [Consultado: 5/mayo/2010].

Imagen disponible en la pág. Web.

http://www.leica-geosystems.es/images/new/product_solution/FRENTE_16-05-05_002.JPG

Figura 13

Mundo animalia. “Biosan clumping”, [en línea]. 2008, [Consultado:

5/mayo/2010]. Imagen disponible en la pág. Web.

http://www.mundoanimalia.com/images/producto/f7/e1/86/9ea43ce8c6210940b0d770345072b43e/thumb3_z_bsars2.jpg

Figura 14

Addlink. “Soluciones”, [en línea]. 1994, 2010 [Consultado: 5/mayo/2010].

Imagen disponible en la pág. Web.

<http://www.addlink.es/imagenes/AGDWeb954.jpg>

Figura15

Hipermercadonatural.com, “Colonter60c” [en línea], 2010, [Consultado:

5/mayo/2010]. Imagen disponible en la pág. Web.

http://www.hipermercadonatural.com/images/articulos_tegor/tegor_colonter60c_omp.jpg

Apéndice 1

