

## GEL OBTENIDO TRIBOQUÍMICAMENTE Y ELUCIDACIÓN DE SUS COMPONENTES

### TRIBOCHEMICALLY OBTAINED GEL AND ELUCIDATION OF ITS COMPONENTS

Lilia Fernández<sup>1\*</sup>, Mirella Gutiérrez<sup>1</sup>, Laura E. Martínez<sup>1</sup>

(1) Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química y Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, CP. 02200, México D.F.

\*autor de contacto (e-mail: lfs@correo.azc.uam.mx)

*Recibido: 06/10/2011 - Evaluado: 29/11/2011 - Aceptado: 29/11/2011*

#### RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo reportar un gel obtenido triboquímicamente en la reacción de Cannizzaro y la elucidación de sus componentes. La reacción entre benzaldehído e hidróxido de sodio llevada a cabo sin disolvente y agitando las fases (método triboquímico) forma una suspensión que reacciona rápidamente (1 minuto), produciendo un gel blanco, el análisis infrarrojo arroja alcohol bencílico y benzoato de sodio. La difracción de rayos X confirma la fase continua del gel como benzoato de sodio. El análisis micrográfico del gel muestra una fase amorfa correspondiente al benzoato de sodio. La exposición del gel triboquímico a un rayo láser permite observar la dispersión de la luz. La técnica triboquímica es un proceso limpio acorde con los principios de la química verde. La espectroscopía en fase sólida y de los líquidos sin disolventes contribuye al desarrollo de una química analítica verde.

#### ABSTRACT

This work has as objective to inform a tribochemically obtained gel in Cannizzaro reaction and the elucidation of its components. The reaction between benzaldehyde and sodium hydroxide, is carried out without solvent and with the stirring of the phases (tribochemical method) forming a suspension that reacts quickly (1 minute) to produce a white gel, spectrographic infrared analysis of the gel components throws benzyl alcohol and sodium benzoate. X-ray diffraction confirms the continuous phase of the gel as sodium benzoate. Also a micrographic analysis was performed, showing an amorphous phase of sodium benzoate. The tribochemical gel exposed to a laser beam, allows observing the scattering of light. The tribochemical technique is a clean process in accordance with the principles of green chemistry. Spectroscopy in solid and liquid phase without solvent contributes to the development of green analytical chemistry.

Palabras clave: triboquímica; gel; reacción de Cannizzaro; química verde  
Keywords: tribochemistry; gel; Cannizzaro reaction; green chemistry

## INTRODUCCIÓN

La mecanoquímica consiste en dar energía a los reactivos de manera mecánica para realizar la reacción (Kaupp, 2009). Dentro del campo de la mecanoquímica se encuentran las reacciones triboquímicas un método acorde con el cuidado del medio ambiente, los principios de la química verde (Anastas & Warner, 1998) y el ahorro energético ya que las reacciones se llevan a cabo sin disolvente, a temperatura ambiente, moliendo los sólidos y mezclando las fases sólidos-sólido o sólido-líquido. La molienda aumenta el área de contacto de los reactivos sólidos. El mezclado de los reactivos rompe la estructura cristalina con incremento de energía (altas temperaturas, inclusive de fusión) en los puntos de fricción que origina puntos de alta energía provocando la ruptura de los enlaces activos (fase de plasma), para la formación de los productos (Muratov *et al.*, 1998) (periodo de post plasma) por tal motivo la reacción procede a gran velocidad. En las reacciones exotérmicas la agitación propicia la disipación del calor generado y por ende el aumento también de la velocidad de reacción.

La reacción de Cannizzaro se encuentra descrita en la literatura con procedimientos de síntesis diferentes a la clásica que consiste en refluir una solución acuosa de los reactivos benzaldehído e hidróxido de sodio durante una hora. Técnicas recientes utilizan ultrasonido (Entezari, 2000; Ahluwalia, 2006), catalizadores (Pourjavadi, 2002) y/o horno de microondas (Rajender *et al.*, 1998; Subba *et al.*, 2002). La reacción descrita por el método triboquímico (Melgar *et al.*, 2010) prescinde de catalizadores, ultrasonido, microondas, disolvente y calor haciendo el proceso barato, sencillo (Kazuhiro *et al.*, 2001) y con la reducción de tiempo de reacción de una hora a un minuto. La mezcla de los reactivos benzaldehído e hidróxido de sodio pulverizado (método triboquímico) da como producto de reacción una sustancia semirrígida (gelificada) blanca. En la Figura 1 se resume el proceso descrito en la literatura.

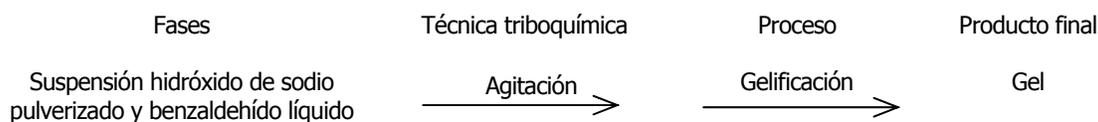


Fig. 1: Esquema del proceso de obtención del gel triboquímico

En este trabajo se reproduce la reacción triboquímica con el objetivo de elucidar la estructura y composición del producto gelificado a través de métodos espectroscópicos utilizándolo directamente en la espectroscopia Infrarroja, los Rayos-X y la Micrografía de barrido, técnica acorde con la química verde (Molina-Díaz *et al.*, 2010). Se realiza la separación de sus componentes, teniendo como hipótesis que se trata de un gel cuya fase dispersora (continua) es el benzoato de sodio y la fase dispersa (discontinua) es el alcohol bencílico, como lo refieren Melgar *et al.* (2010) en las reacciones descritas en la Figura 2. La confirmación de la hipótesis se realizará a través de la espectroscopía IR de los componentes separados de la fase gelificada y contrastando con los espectros de los productos comerciales o de la literatura. La metodología triboquímica para obtener productos y/o geles así como la espectroscopía de las sustancias sin uso de disolventes es una contribución a la química verde.

## METODOLOGÍA

En un tubo de ensayo se colocó 1 mL (1.05 g) de benzaldehído, opcional colocarlo en un baño de hielo o agua. Se añadió 0.2 g de hidróxido de sodio ligeramente pulverizado y agitó con una varilla de vidrio aproximadamente un minuto. Se formó una fase semirrígida blanca (gel) a la cual se le añadió 1 mL de agua y 1 mL de acetato de etilo con agitación y se dejó reposar. Con una pipeta Beral se separó el alcohol bencílico que se encontraba en la capa superior (fase orgánica) y se colocó en un segundo tubo de ensayo, realizando dos extracciones más con 1 mL de acetato cada vez. Se eliminó el benzaldehído de la fase orgánica agregando solución saturada de hidrógeno sulfito de sodio. Se extrajo la fase orgánica y adicionó sulfato de sodio anhidro agitó y dejó reposar decantándose posteriormente a otro tubo. Se agregó una perla de ebullición y se evaporó el acetato (puede dejarse evaporar, sin perla, a temperatura ambiente). Se obtuvo un espectro infrarrojo de esta fase (Fase orgánica A, Figura 3). Al primer tubo con la fase acuosa se agregó lentamente y agitando, 14 gotas de HCl concentrado (pueden ser más) hasta que se formó un precipitado el cual se recristalizó y filtró sobre papel filtro. Se secó en el mismo papel el cual se dobló como un

sobre (para evitar proyecciones), colocándose en un vidrio de reloj e introdujo en el horno de microondas común el cual se activó (con la menor potencia) a 11 segundos se abrió y se esperó un poco para repetir el secado 3 veces más o las necesarias para el secado total en períodos de 11 segundos, el secado continuo puede quemar el papel filtro. Ya "frío" el precipitado se obtuvo un espectro infrarrojo (Fase precipitada, Figura 4). Se repitió 2 veces más la obtención del "gel", con exceso de hidróxido de sodio (0.4g) y se obtuvo un espectro infrarrojo (Gel A, Figura 5). Una porción del gel se dejó, protegido del polvo a la intemperie algunos días, para obtener un espectro infrarrojo (Gel B, Figura 6), la humedad relativa media en julio y agosto de 2010 en la Ciudad de México osciló entre 80 a 73% como referencia para el proceso de deshidratación. A una muestra de gel se le adicionó solución de cloruro de sodio dejándose reposar varios días hasta la aparición de la fase orgánica la cual se extrajo con una pipeta beral, secó con sulfato de sodio anhidro y se obtuvo el espectro infrarrojo (Fase orgánica B, Figura 7). Bajo la campana de extracción se quemó una pequeña porción del gel, de otra porción se obtuvo el espectro de rayos X Figura 13.

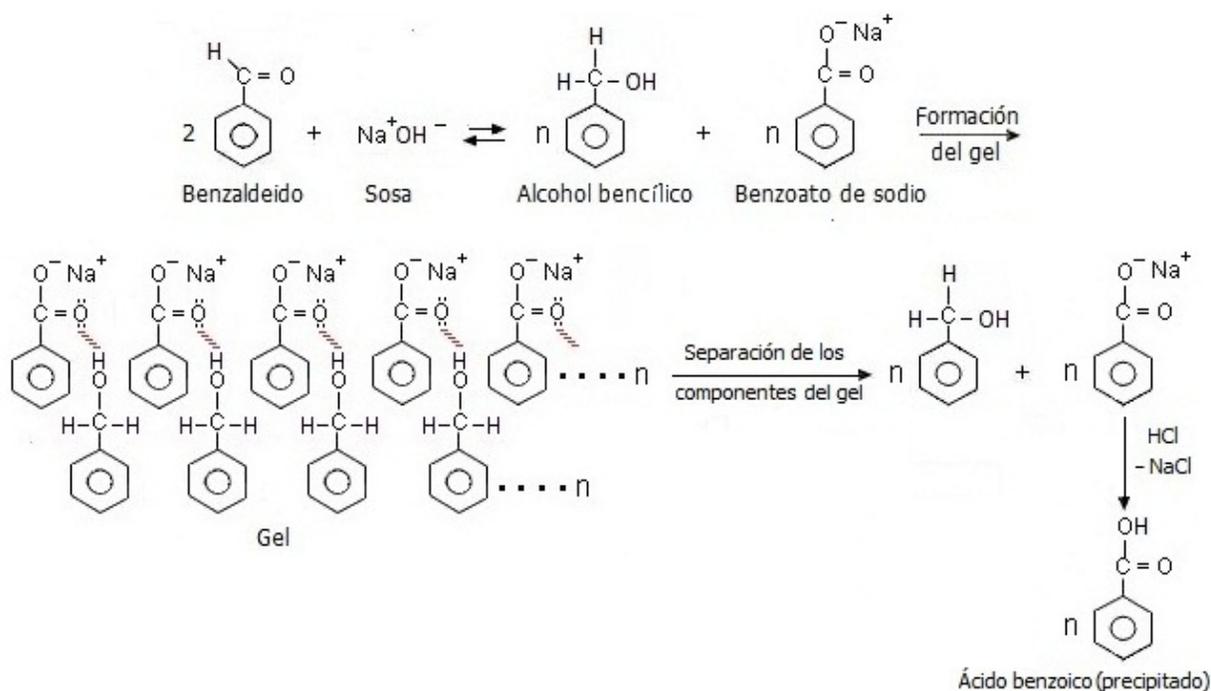


Fig. 2: Esquema de la reacción de obtención del gel en la reacción de Cannizzaro y neutralización del benzoato de la fase acuosa con ácido clorhídrico.

Posteriormente se obtuvieron las microfografías de los geles A y B Figura 14. A una muestra del gel se le hizo pasar el rayo láser de un apuntador.

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un Espectrofotómetro ALPHA FT-IR (ALPHA, 2010).

- ✓ Tipo de instrumento: Alpha Sample Compartment RT-DLaTGS
- ✓ Configuración de la óptica: Sample Compartment w ith: MIR, KBr, RT-DLATGS
- ✓ Accesorio: ATR platinum Diamond
- ✓ Programa OPUS para adquisición de espectros.

Las fotomicrografías fueron obtenidas con la técnica microscopía electrónica de barrido en el Microscopio Electrónico de Barrido XL30 ESEM, Phillips, el cual trabaja en modo tradicional de alto vacío, así como en modo ambiental de bajo vacío; y cuenta con un detector de Si/Li para análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X. Scanning Electron Microscopy (SEM) y Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), SEM/EDS.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo un gel con el método triboquímico descrito en la literatura por Melgar *et al.* (2010) (sin disolvente, sin energía solo con mezclado manual a temperatura ambiente), el producto gelificado incorpora una buena parte de los productos por lo que su economía atómica definida por Anastas y Warner (1998) en el principio 2 de la química verde es alta "Los métodos de síntesis deberán diseñarse de tal forma que se incorporen al máximo, en el producto final, todos los sustratos usados durante el proceso". Por lo anterior la síntesis puede ser considerada con gran acercamiento a la química verde (Morales *et al.*, 2011). Con 1 mL de benzaldehído y 200 mg de hidróxido de sodio, la reacción de Cannizzaro incide dentro de la técnica de la microescala. El análisis espectroscópico en fase sólida y de los líquidos sin ningún tratamiento de disolución que consuma disolventes contribuye al desarrollo de una química analítica verde (GAC por sus siglas en inglés) como lo describe Molina-Díaz *et al.* (2010).

A continuación se muestran los espectros IR de la fase orgánica A y B Figura 3 y Figura 7, del precipitado Figura 4 y del gel A y B Figura 5 y Figura 6.

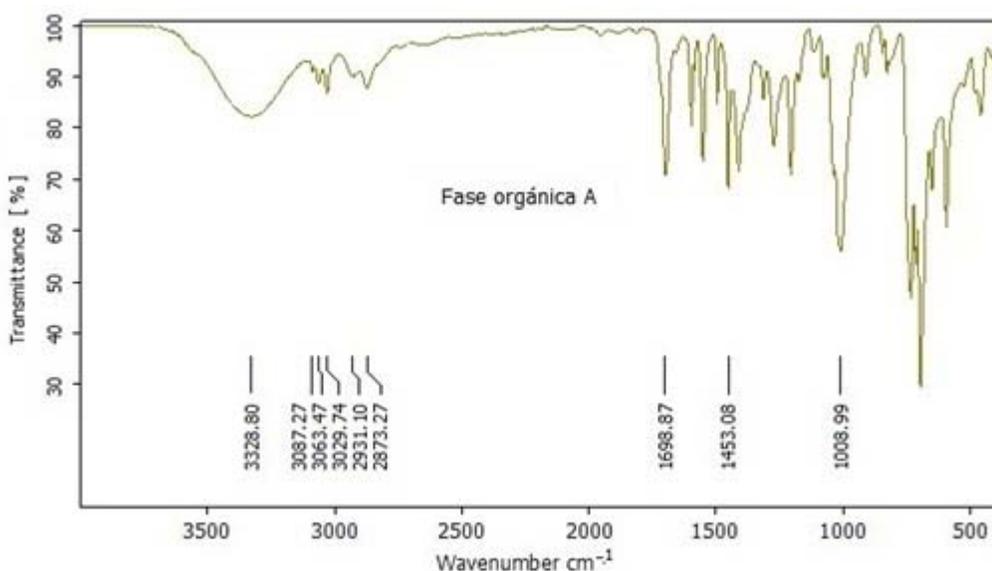


Fig. 3: Espectro IR Fase orgánica A

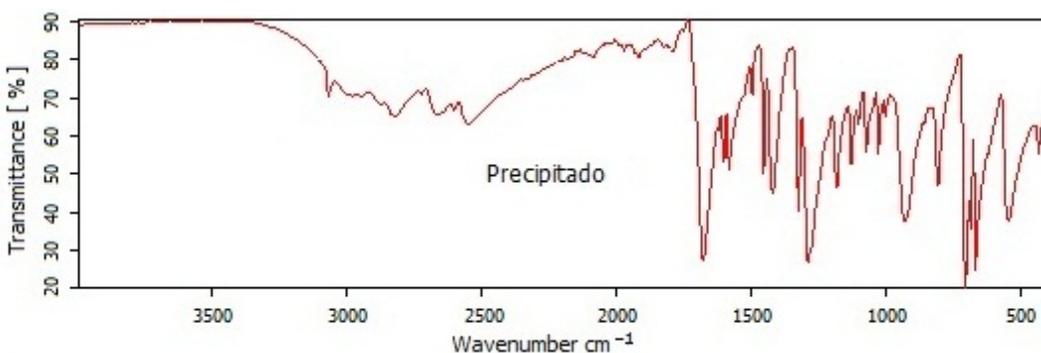


Fig. 4. Espectro IR. Precipitado

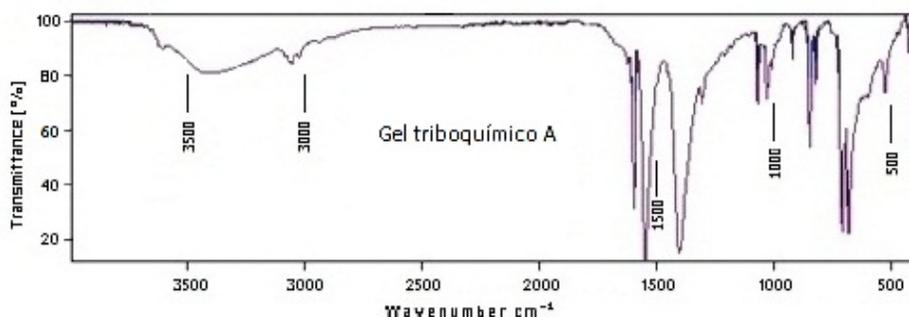


Fig. 5: Espectro IR. Gel A.

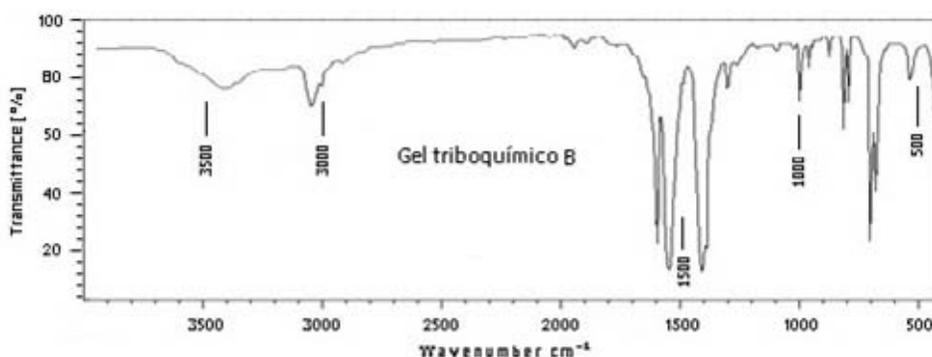


Fig. 6: Espectro IR. Gel B

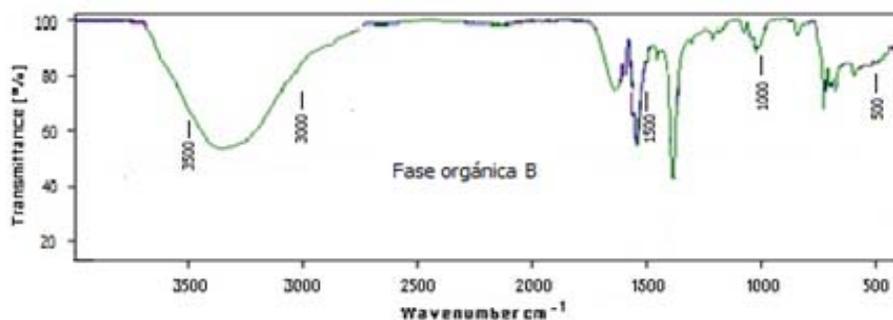


Fig. 7: Espectro IR. Fase Orgánica B

### Comparación de espectros IR

Se muestra el espectro IR del benzaldehído marca J.T. Baker (99 % de pureza) (Figura 8) para apoyar la elucidación de los componentes del gel (los espectros de los productos comerciales se encuentran en la librería del Espectrofotómetro IR Bruker).

En la Figura 9 se muestra el espectro IR del ácido benzoico comercial marca Fermont. Comparándolo con el espectro del precipitado de la Figura 4 confirma que el precipitado es ácido benzoico.

La Figura 10 muestra el espectro del alcohol bencílico de la literatura. Al compararlo con los espectros de las fases orgánicas A y B (Figuras 3 y 7) confirman su correspondencia. En la fase orgánica A se observan algunas bandas que pudieran corresponder al benzaldehído principalmente en  $1699 \text{ cm}^{-1}$ .

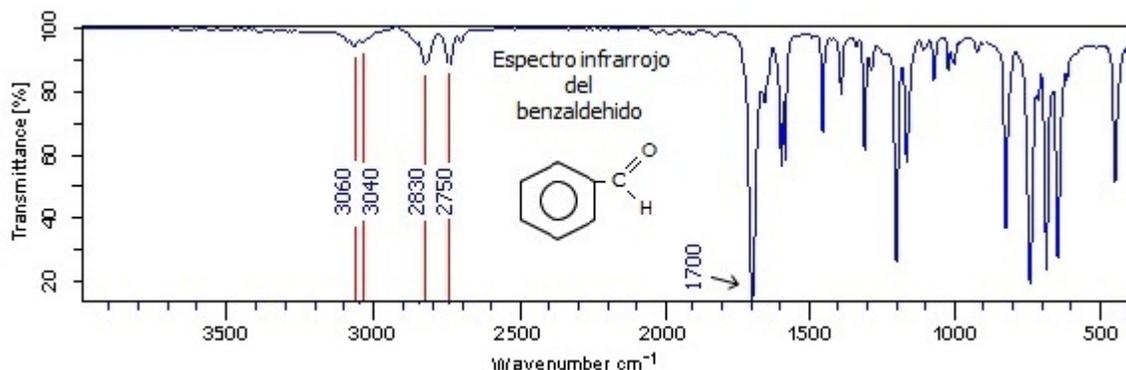


Fig. 8: Espectro IR del benzaldehído marca J. T. Baker obtenido del espectrofotómetro Bruker.

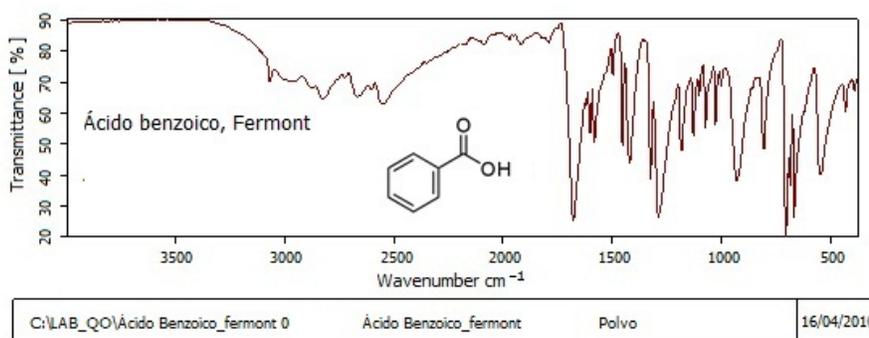


Fig. 9: Espectros IR del ácido benzoico comercial Fermont.

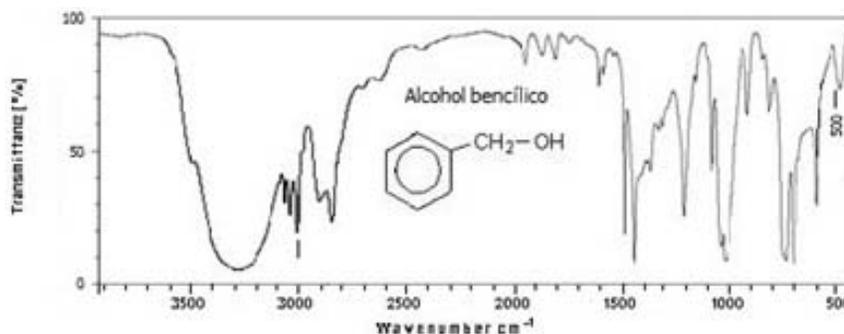


Fig. 10: Espectro IR del Alcohol Bencílico

En la fase orgánica B de la Figura 11 se ven bandas de benzoato de sodio alrededor de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  probablemente a que la extracción con agua salada arrastró algo de la fase sólida del gel, el benzoato de sodio.

El análisis de los espectros IR del gel triboquímico A y B (Figuras 5 y 6) muestran bandas tanto de la fase orgánica A (alcohol bencílico) como del benzoato de sodio. También se puede observar que el gel A muestra una banda ancha entre 3200 a 3500 (OH), disminuida en el gel B, el intervalo de frecuencias entre 400 a 750

del alcohol bencílico no aparece en el gel B, la disminución o eliminación de estas bandas puede deberse a la eliminación del alcohol bencílico por la exposición a la intemperie del gel B.

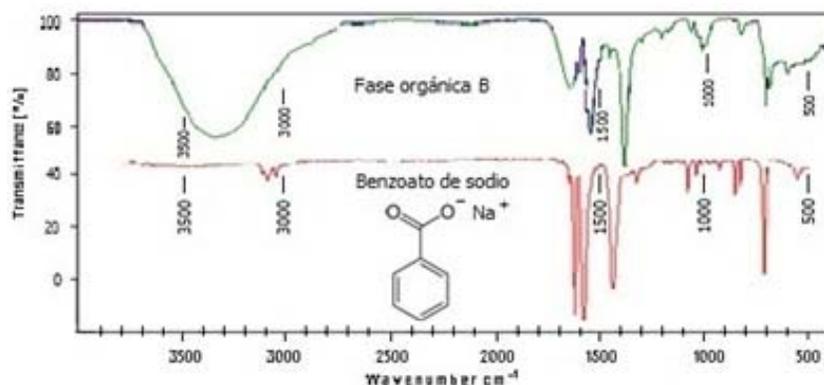


Fig. 11: Espectro IR de la fase orgánica B y del benzoato de sodio.

Xerogel (benzoato de sodio)

En la Figura 12, se muestran los componentes del gel triboquímico A.

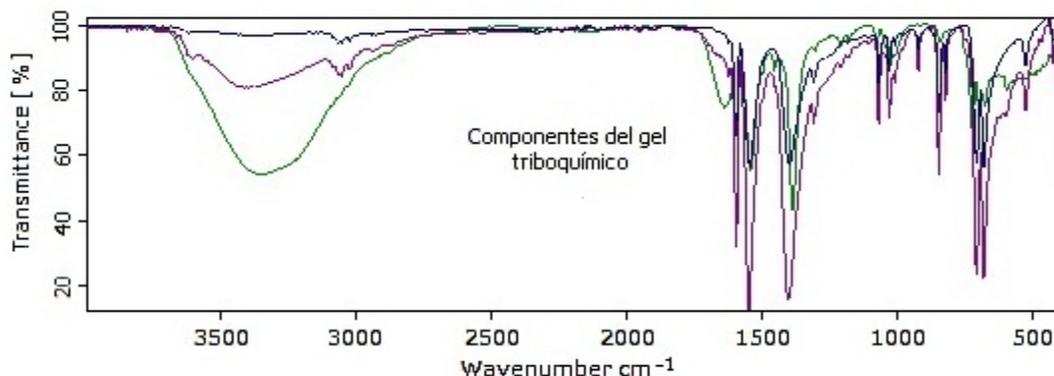


Fig. 12: Componentes del gel triboquímico A.

De arriba hacia abajo en azul marino las bandas el "gel" después de varios días a la intemperie (Xerogel). En violeta las del gel tal como se obtuvo en la reacción. En verde las bandas del extracto del gel con agua salada, considerando que la sal rompe los puentes de hidrógeno y libera al alcohol bencílico.

Las bandas azules corresponden al espectro IR del benzoato de sodio, las violetas al gel A (benzoato-alcohol bencílico) y las bandas en verde al alcohol bencílico fase orgánica B. El producto de reacción (gel) contiene aproximadamente 20 % de benzaldehído de acuerdo al reporte de Melgar *et al.* (2010), el cual se desprende del gel hasta que no se percibe su olor o tal vez se oxida a ácido benzoico con el aire, también se desprende el alcohol bencílico quedando la estructura reticulada "sólida" tridimensional (no se contrae) altamente porosa y de baja densidad conocida como xerogel o aerogel y que corresponde a la fase continua benzoato de sodio.

La Figura 13 muestra los espectros IR del xerogel y el benzoato de sodio los cuales muestran correspondencia.

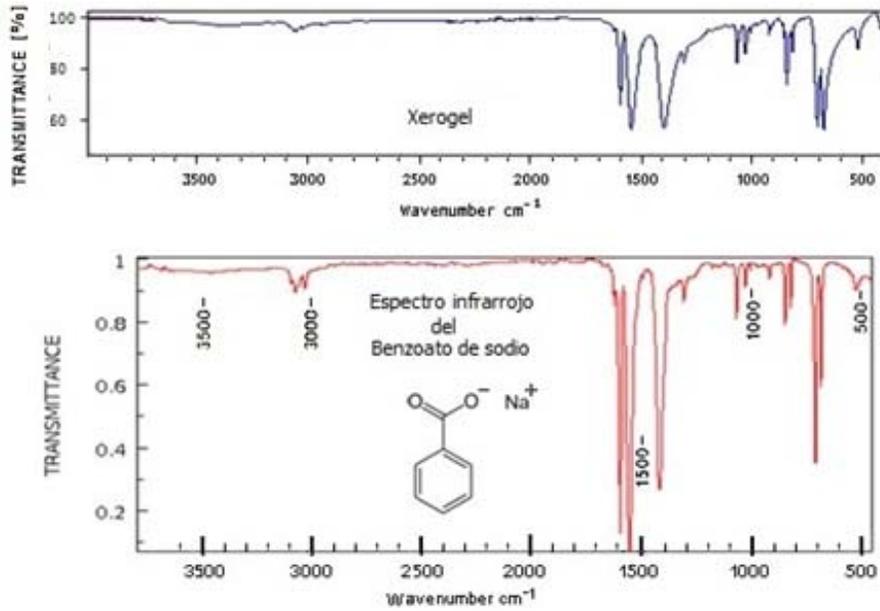


Fig. 13: Espectros IR del xerogel y el ácido benzoico (comercial).

### Rayos X

La Figura 14 da el patrón de difracción de rayos X del gel, correspondiente a la fase continua benzoato de sodio.

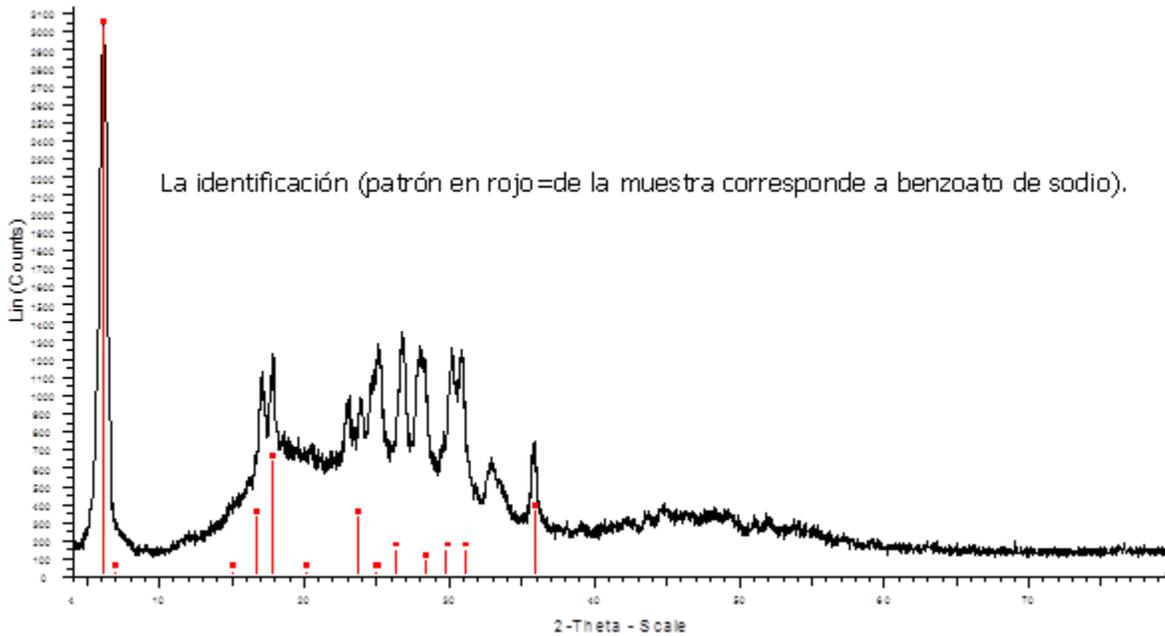
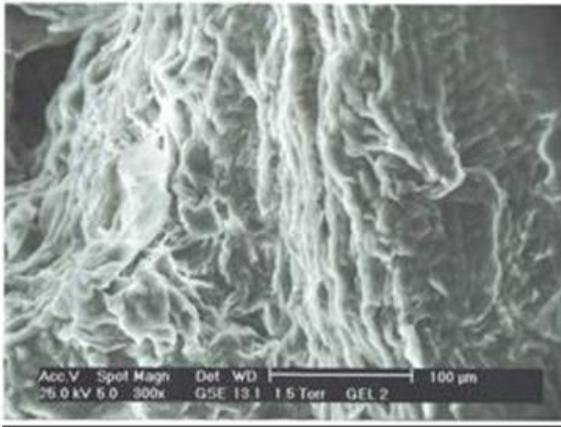


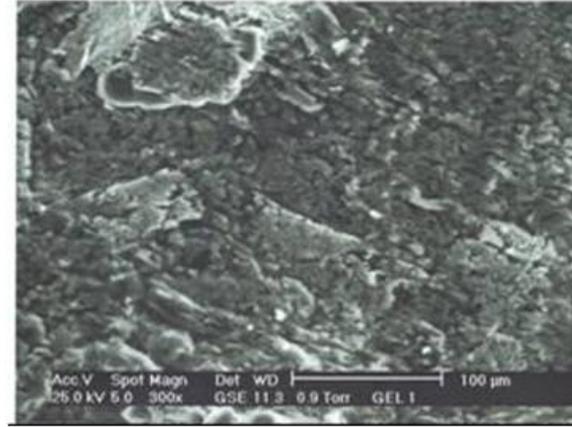
Fig. 14: Patrón de difracción de la fase cristalina del gel que corresponde al benzoato de sodio

### Micrografías del gel triboquímico

Se obtuvieron micrografías del producto, Gel A y Gel B Figura 15. La Figura 16 muestra la ampliación de una zona de la micrografía del Gel A (10  $\mu\text{m}$ ) y la Figura 17 la del Gel B (5  $\mu\text{m}$ ).



Micrografía del Gel A



Micrografía del Gel B

Fig. 15: Micrografías del Gel triboquímico A y B.

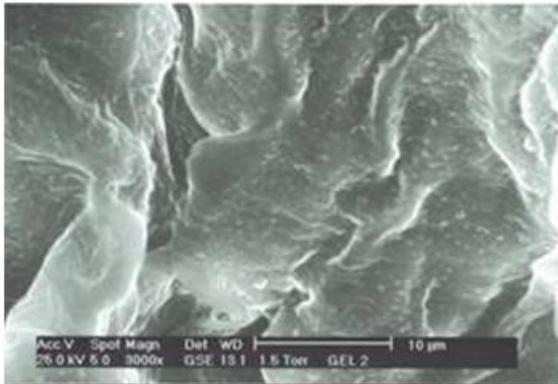


Fig. 16: Ampliación de una zona de la micrografía del Gel A (10  $\mu\text{m}$ ).

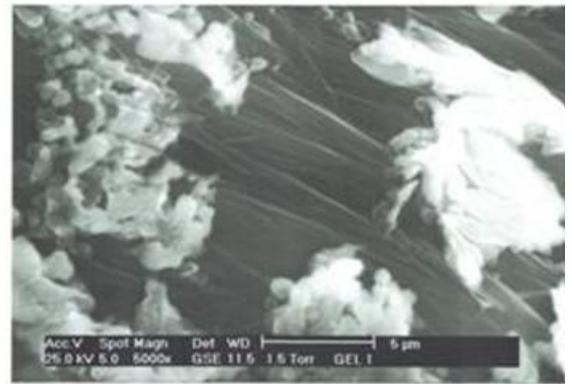


Fig. 17: Ampliación de una zona de la micrografía del Gel B (5  $\mu\text{m}$ ).

En la Figura 15 se observa una diferencia entre las micrografías del Gel A y el Gel B, la superficie del Gel B presenta una superficie más agrietada que la del Gel A, probablemente a que el Gel B ha perdido la fase líquida dispersa al haber permanecido más tiempo a la intemperie.

La Figura 16 presenta la ampliación (10  $\mu\text{m}$ ) de una zona del Gel A donde el sólido amorfo no muestra tantos poros como el Gel B, es decir una superficie más continua.

La Figura 17 es una ampliación de una zona del Gel B que permite ver unas "líneas" blancas que probablemente sean cristales de ácido benzoico (agujas) producto de la oxidación del benzaldehído remanente en el gel, por la interacción del aire cuando el gel estuvo a la intemperie.

En la Tabla 1 se da la composición porcentaje en peso y atómico del análisis elemental de la Figura 17.

Tabla 1: Porcentaje en peso Wt% y atómico At% del análisis elemental realizado por el microscopio electrónico de barrido en el área ampliada de la micrografía del gel B en 5  $\mu\text{m}$  Figura 17.

Elemento (símbolo atómico)	Wt %	At%
C	50.1	60.15
O	31.21	28.12
Na	18.69	11.72
Total	100	100

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes en peso y atómico calculados a partir de la cantidad de reactivos empleados en la síntesis del gel triboquímico B.

Tabla 2: Porcentaje en peso Wt% y atómico At% calculados a partir de la cantidad de reactivos empleados en la síntesis del gel triboquímico B (1.05 g de benzaldehído y 0.4 g de hidróxido de sodio)

Elemento (símbolo atómico)	Wt %	At%
C	60.43	70
O	23.02	20
Na	16.54	10

Se observa una disminución de carbono y un aumento del contenido de oxígeno en el porcentaje peso y porcentaje atómico en la Tabla 1 con respecto al valor calculado en la Tabla 2, pudiera ser la disminución de carbono a la evaporación del benzaldehído y alcohol bencílico, y el aumento de oxígeno a la oxidación del benzaldehído a ácido benzoico.

Para verificar el Efecto Tyndall, el gel fue sometido a la luz de un apuntador láser observándose la dispersión de la luz roja por la fase líquida del gel (conocida como efecto Tyndall característico de los coloides y no de las soluciones). El Xerogel no presenta efecto Tyndall ya que el aire no dispersa la luz.

## CONCLUSIONES

El análisis IR de los componentes de la sustancia gelificada contrastado con los espectros IR de los productos comerciales o de la literatura confirman ácido benzoico y alcohol bencílico.

El análisis IR de la sustancia gelificada muestra una mezcla de benzoato de sodio y alcohol bencílico.

Los rayos X del producto gelificado mostraron una fase sólida de benzoato de sodio.

El análisis micrográfico con la técnica de microscopía electrónica de barrido muestra una estructura amorfa del producto gelificado A y del B menos uniforme al cual se le puede considerar un Xerogel.

Se confirma la hipótesis que se trata de un gel cuya fase dispersora (continua) es el benzoato de sodio y la fase dispersa (discontinua) es el alcohol bencílico.

## AGRADECIMIENTOS

Ing. Jorge. Hernández Zavala, representante de la Compañía Bruker por su paciencia en el manejo del IR. Ascensión Montoya de la Fuente quien trabajó los Rayos X en el Dpto. de Investigaciones del IMP. Dra. Margarita M. González Brambila por su apoyo a este trabajo.

## REFERENCIAS

1. Ahluwalia V.K. (2<sup>da</sup> Ed.) (2006). Sonochemistry: The Use of Ultrasound in Organic Synthesis. En *Organic Synthesis: Special Technique* (pp 136). San Rafael, CA., USA: Alpha Science International Ltd.
2. ALPHA (2010). Sitio Web de la compañía Bruker Optics. WWW.brukeroptics.com Fecha de acceso: 22 de septiembre del 2011.
3. Anastas, P.T. & Warner J.C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice; New York, U.S.A.: Oxford University Press, 30p.
4. Entezari, M.H. & Shameli, A.A. (2000). Phase-transfer catalysis and ultrasonic waves Cannizzaro reaction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7(4), 169-172.
5. Kaupp, G. (2009). Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking. *Cryst. Eng. Comm.*, 11, 388-403.
6. Kazuhiro, Y., Shinji, T. & Fumio, T. (2001). Solvent-Free Claisen and Cannizzaro reactions. *Tetrahedron Letters*, 42(45), 7983.
7. Melgar, A., Enríquez, R.C., Mendoza, G.G., Fernández, S.L. & Elorza, G.M.E. (2010). Un Clásico de Química Orgánica en Microescala y con fricción: la reacción de Cannizzaro. *Educación Química*. 21(2), 178-182.
8. Molina-Díaz, A., García-Reyes, J.F. & Gilbert-López, B. (2010). Solid-phase spectroscopy from the point of view of green analytical chemistry. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, 29(7), 654-666.
9. Morales, G.M.L., Martínez, J.O., Reyes-Sánchez, L.B., Hernández, O.M., Arroyo, R.G.A., Obaya, V.A., *et al.* (2011). ¿Qué tan verde es un experimento? *Educ. Quím.*, 22(3), 240-248.
10. Muratov, V.A., Luangvaranunt, T. & Fischer, T.E. (1998). The tribochemistry of silicon nitride: effects of friction, temperature and sliding velocity. *Tribology Internacional*, 31(10), 601-611.
11. Pourjavadi, A., Soleimanzadeh, B. & Bagheri Marandi, G. (2002). Microwave-induced Cannizzaro reaction over neutral  $\gamma$ -alumina as a polymeric catalyst. *Reactive and Functional Polymers*, 51(1), 49-53.
12. Rajender, S.V., Kannan, P.N. & Per, J.L. (1998). Microwave-accelerated crossed Cannizzaro reaction using barium hydroxide under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters*, 39(46), 8437-8440.
13. Subba Reddy, B.V., Srinivas, R., Yaday, J.S. & Ramalingam, T. (2002). KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mediated Cross-Cannizzaro Reaction Under Microwave Irradiation. *Synthetic Communications*, 32(2), 219-223.

