



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**“CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE UN SUELO
DEL ESTADO DE CAMPECHE, MÉXICO, Y SU POSIBLE
USO COMO CATALIZADOR”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A:
GUADALUPE SÁNCHEZ REYES

ASESORES: Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo

M en C. Bernardo Francisco Torres



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DEPARTAMENTO DE
EXÁMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

"Caracterización fisicoquímica de un suelo del Estado de
Campeche, México, y su posible uso como catalizador".

que presenta la pasante: Guadalupe Sánchez Reyes
con número de cuenta: 301836700 para obtener el título de :
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Noviembre de 2008.

PRESIDENTE Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

VOCAL Dr. René Miranda Ruvalcaba

SECRETARIO Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo

PRIMER SUPLENTE MC. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

SEGUNDO SUPLENTE MC. María del Rosario Rodríguez Hidalgo

Este trabajo de tesis se desarrollo en el laboratorio de investigación L-122, de la sección de Química Orgánica, en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán – UNAM.

Agradezco la ayuda proporcionada al Técnico Rodolfo Robles y Drausin Jiménez.

Agradeciendo el apoyo económico a la DGAPA-UNAM PROYECTO PAPIIT
IN213007-3

Gracias

A la UNAM por haberme dado la oportunidad de ser parte de ella, en especial a la FESC por la formación, y cultura brindada

A mis PAPAS por ayudarme a realizar la más grande de mis metas, el cual me dejan la herencia más valiosa que pudiera recibir. A mi MAMÁ, por estar día y noche incondicionalmente para que nunca me faltara nada, por enseñarme a nunca rendirme, y a disfrutar cada momento de mi vida de la mejor manera. A mi PAPÁ por ser la persona que incursiono el sentido de lucha y de esfuerzo en mi carrera.

A mis ABUELITOS por ser mis principales orgullos, por proporcionarme esa enorme confianza y darme todo lo preciso para estar aquí.

A mis Hermanos: por facilitarme todo lo necesario para formar parte de esta linda familia. A Edith por estar en todo momento y ser como un ángel en mi vida. A Ana por ser como otra hermana, el cual es un orgullo para mí.

A mi familia por todos los consejos de apoyo y aliento en esta trayectoria de mi vida.

Al ángel del cual diario le ruega a su dios por mi felicidad.

A mis Amigos y compañeros: Felipe por ser mi amigo, por ser un soporte en esta etapa en mi vida, y por aquellos momentos tan especiales; A Alan y Anita por dar esa amistad sin condiciones, donde conocí a unos excelentes seres humanos; A Paloma por tenerme la confianza y enseñarme que no es necesario tener la misma sangre para ser hermanas; A Karina por ser mi una gran amiga y darme esos momentos.

A Fátima, Cesar, Emilia, Nury, Alondra, Montse, Perlita, Carlos Alberto (Gym), Claudia Ivan, Rodrigo, Vanessa, Blanca, Claudia y Beto por darme la oportunidad de ser una persona más en su vida, por el apoyo brindado durante estos años de estudio. En especial a las personas que conocí en la FESC.

Al Dr. René Miranda, Dr. Gabriel Arroyo, MC. Bernardo Francisco, Dr. Juan Manuel Aceves, quienes con sus enseñanzas y apoyo contribuyeron a la realización de este trabajo. A Joel por toda la valiosa ayuda, por escucharme y hacerme sentir parte de esta sección. A Cony, Dr. Olivia, Dr. Ma. Inés, MC. Marina y a todos los compañeros de la sección de orgánica, por su gran apoyo brindado.

Todos los días Dios nos da un momento en que es posible cambiar todo lo que nos hace infelices. El instante mágico es el momento en que un sí o un no pueden cambiar toda nuestra existencia. Paulo Coelho

ÍNDICE

GLOSARIO

INTRODUCCIÓN

i

1. ANTECEDENTES

1

1.1. Suelo

1

1.2. Definición de arcilla

1

1.2.1. Composición y estructura de minerales arcillosos

2

1.2.2. Esmectitas

6

1.3. Catálisis

7

1.4. Importancia de emplear una arcilla como catalizador

8

1.4.1. Catálisis ácida promovida por ácidos sólidos

9

1.5. Caracterización de suelo

9

1.6. Reacción de Friedel-Crafts

12

1.7. Benciltoluenos

14

1.8. Cromatografía de Gases - Espectrofometría de Masas

15

HIPÓTESIS

16

OBJETIVOS

- General

17

- Particular

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. *Técnicas utilizadas en la caracterización fisicoquímica de la muestra de suelo*

18

2.1.1. Difracción de rayos X, DRX

18

2.1.2. Fluorescencia de rayos-X, FRX

18

2.1.3. Microscopía electrónica de barrido, SEM

18

2.1.4. Adsorción de N₂

18

2.1.5. Espectrofotometría de absorción infrarroja.

19

2.1.6. Análisis térmico	19
2.1.7. Resonancia magnética nuclear-MAS de sólidos para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si .	19
	20
2.2. Evaluación de la actividad catalítica	
2.2.1. Reactivos, disolventes y material	20
2.3. Método para la reacción catalítica de Friedel-Crafts	21
2.3.1. Sistema de activación térmico-clásico	22
2.3.2. Sistema de activación infrarrojo	23
2.3.3. Sistema de activación microondas	23
2.4. Caracterización y cuantificación de los productos de reacción	24
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Caracterización del suelo	25
3.2. Difracción de rayos X	26
3.3. Fluorescencia de rayos X	27
3.4. Isotermas de adsorción de N_2	28
3.5. Microscopía de barrido electrónica (SEM)	29
3.6. Resonancia magnética nuclear	30
3.7. Análisis térmico	32
3.8. Espectrofotometría de absorción infrarroja	33
3.9. Evaluación de la actividad catalítica	35
CONCLUSIONES	41
REFERENCIAS	43

GLOSARIO

$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	Almandina
Me_2CO	Acetona
AcOEt	Acetato de etilo
HCl	Acido clorhídrico
HF	Acido fluorhídrico
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis térmico gravimétrico
Å	Angstrom
Sg	Área superficial específica
M^+	Átomo metálico
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$	<i>o, p</i> -benciltolueno
O	Capa octaédrica
T	Capa tetraédrica
cm	Centímetros
<i>ccf</i>	Cromatografía en capa fina
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
F_{254}	Revelador fluorescente a 254 nanómetros
R	Constante universal de los gases
δ ppm	Desplazamiento químico expresado en partes por millón
D	Diámetro de poro
ΔT	Diferencial de temperatura
DRX	Difracción de rayos X
<i>d</i>	Distancia interplanar
eV	Electronvolts (Electronvoltios)
E	Energía de activación
KBr/Py	Espectrofotometría de absorción infrarroja
FRX	Fluorescencia de rayos X
°C	Grados centígrados
Q^n	Grado de condensación de las unidades de silicatos
K	Grados kelvin
g/mL	Gramos/mililitros

$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	<i>n</i> -Hexano
h	Hora(s)
INEGI	Instituto Nacional de Estadística e Informática
BET/N₂	Isotermas de adsorción (N ₂) de Brunauer, Emmet y Teller
IR	Infrarrojo
I	Intensidad de la señal en RMN-MAS
J	Julios
kcal	Kilocalorías
$n\lambda=2d\text{sen}\theta$	Ley de Bragg
λ	Longitud de onda
MHz	Megahertz (Megahertzios)
m.s.n.m	Metros sobre el nivel del mar
μm	Micrómetros
mg	Miligramos
mm	Milímetros
nm	Nanómetros
N₂	Nitrógeno
AlO<i>n</i>	Número de coordinación de los poliedros
E15-03	Número de la muestra edafología proveniente de Campeche, Estado de Campeche proporcionada por INEGI
SiO₂	Óxido de silicio
ppm	Partes por millón
pm	Peso molecular
Pa	Presión ambiente
P_o	Presión de saturación
P/P_o	Relación de presiones o presión relativa
m/z	Relación masa/carga
RMN-MAS	Resonancia magnética nuclear con ángulo mágico
RPM	Revoluciones por minuto
SEM	Scanning electron microscopy (Siglas en ingles de microscopía de barrido electrónico)
s	Segundo(s)
mo	Sistema microondas

Δ	Sistema térmico - clásico
CeSO_4	Sulfato cérico
T	Temperatura
TMS	Tetramentilsilano
C_7H_8	Tolueno
$q^n(\text{mSi})$	Unidad estructural del aluminio en coordinación tetraédrica
V_m	Volumen molar
V_{ads}	Volumen de nitrógeno adsorbido
V_{liq}	Volumen de nitrógeno líquido

INTRODUCCIÓN

En el país existe una gran variedad de suelos con características muy diferentes, por lo que se hace necesario contribuir a la realización de un estudio sistemático que permita diversificar sus usos y encontrar aplicaciones novedosas de éstos, buscando con ello formas de aprovechamiento de los recursos naturales de México, especialmente para aquellos cuya productividad agropecuaria es baja. Como consecuencia de lo anterior se hace necesario estudiar, registrar y coleccionar materiales edáficos, además de lo inherente a sus datos geográficos y estadísticos.

En cierta medida, este tipo de labor la ha venido realizando, por más de 30 años, el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, tanto en beneficio del país, como de los científicos que trabajan con esta información. En complemento de este registro de datos, existe un interés común en la búsqueda de diversas formas de aprovechamiento desde una perspectiva multidisciplinaria, abriendo así la posibilidad de realizar trabajos conjuntos.

Con relación a lo mencionado en los dos párrafos anteriores, en este trabajo y con la finalidad de profundizar en el conocimiento del recurso suelo y encontrar usos y aplicaciones diferentes de los mismos, se analizó una muestra procedente de Campeche, México, para esta última, se utilizaron diferentes técnicas comúnmente utilizadas para la caracterización de sólidos. Es conveniente mencionar que con el presente estudio se buscó principalmente la presencia de aluminosilicatos naturales del tipo de las esmectitas.¹

Por esto último, es necesario hacer de conocimiento que los suelos suelen ser una mezcla de minerales, materia orgánica, bacterias, agua y aire. Además de que estos se forman por la acción de la temperatura, el agua, el viento, los animales y las plantas sobre las rocas. Dichos factores descomponen las rocas en partículas muy finas hasta formar el suelo. Dentro de este proceso se crean las arcillas las cuales son reconocidas por su tamaño menor a 2 micras, estas en lo general se componen por minerales arcillosos, como los aluminosilicatos.²

Por otro lado, se hace necesario comentar que las arcillas naturales son materiales que han llamado la atención por sus excelentes propiedades para catalizar una gran

variedad de reacciones químicas.³ Por ello, la importancia de estos materiales se atribuye a la sobresaliente capacidad para operar como un catalizador heterogéneo,^{4, 5} (en lugar de catalizadores homogéneos peligrosos), en reacciones fase líquido para la producción de la química fina, por ello el tipo de materiales relacionados con lo que aquí se estudia está recibiendo mucha atención en estos días.^{6, 7} Por lo tanto, es importante resaltar que la catálisis tiene gran importancia en procesos catalíticos dentro de la industria química en particular el área petroquímica, permitiendo llevar a cabo las reacciones en menor tiempo, abatiendo costos y con ello haciendo los procesos económicamente más factibles.⁸

En relación a todo lo mencionado con anterioridad, en este trabajo de Tesis se informa de un estudio para determinar la composición fisicoquímica de un suelo con clave INEGI **E15-03** procedente del estado de Campeche, México, lo anterior utilizando las siguientes técnicas analíticas: difracción de rayos-X, fluorescencia de rayos-X, análisis térmico, isoterma de adsorción y resonancia magnética nuclear, asimismo, empleando la técnica de espectrofotometría de adsorción infrarrojo. En forma resumida a continuación se presentan los resultados más relevantes.^{9, 10}

En *difracción de rayos X* en polvos se observó la presencia de diferentes materiales, por esto es importante mencionar que los de mayor proporción son la almandina y silicato de aluminio del tipo esmectita.

En complemento de este análisis se realizó la *fluorescencia de rayos X* determinando la composición atómica, dicho análisis se demostró que tanto el Si y Al están en mayor proporción.

En el *análisis térmico* se identificó la presencia de material orgánico, determinando un 9.38 % que corresponde al desprendimiento de CO₂ y NO_x.

Por medio de la técnica de *adsorción de N₂* a 77.3 K, se obtuvieron los respectivos parámetros superficiales; como son: Sg = 70 m²/g (área superficial específica), Vg = 0.18 cm³/g (volumen de poro) y D = 79 Å (diámetro de poro promedio); de ello se estableció su caracterización textual determinándolo dentro del parámetro del tipo mesoporo.

En complemento, se realizó el análisis de *microscopía de barrido electrónico*, donde, se determinó que es un material heterogéneo, así como poroso y rugoso, en esta muestra se observan diversos pliegues, así como una variedad de profundidad.

En *resonancia magnética nuclear para sólidos RMN-MAS*, se determinaron núcleos de ^{29}Si , correspondiente a sistemas tetraédricos y con respecto a los núcleos de ^{27}Al se determinaron que corresponde al sistema octaédrico.

En complemento a todo lo anterior, se realizó el análisis de *espectrofotometría de adsorción infrarrojo* en esta, se determinó la presencia de sitios con acidez de Lewis y de Brønsted-Löwry, pero obteniendo en mayor proporción sitios ácidos de Lewis.

En una segunda etapa, se demostró la actividad catalítica del suelo estudiado, mediante el seguimiento de una reacción del tipo *Friedel-Crafts*, en la cual se utilizó a la arcilla como catalizador, cloruro de bencilo como sustrato y al tolueno como reactivo y disolvente, obteniéndose a los benciltoluenos como productos esperados de reacción. Es conveniente resaltar que esta reacción se efectuó con diversas fuentes de activación como: la térmica, el infrarrojo y las microondas generándose un estudio comparativo. Estas se estudiaron de forma individual, estableciéndose también el tiempo de reacción óptimo para cada sistema; por último también se determinó el porcentaje de conversión del producto por medio de un estudio de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

ANTECEDENTES

1.1. Suelo

El suelo se forma en un largo proceso en el que intervienen tanto: el clima, los seres vivos y la roca más superficial de la litosfera. Siendo este proceso una sucesión ecológica. La roca es meteorizada por los agentes como el frío, el calor, la lluvia, oxidaciones, hidrataciones, etc., así ésta se va fragmentando. Las partículas de roca se entremezclan con restos orgánicos: heces, organismos muertos o en descomposición, fragmentos de vegetales, pequeños organismos que viven en el suelo, etc. Con el paso del tiempo todos estos materiales se van estratificando y terminan por formar lo que llamamos suelo.

Las múltiples transformaciones físicas y químicas que el suelo sufre en su proceso de formación llevan a unos mismos productos finales característicos en todo tipo de suelos: arcillas, hidróxidos, ácidos húmicos, etc.; sin que tenga gran influencia el material originario del que el suelo se ha formado.¹⁰

Respecto a su naturaleza química, en principio parecería que no debe haber relación entre tamaño y composición química, pero en un suelo medianamente maduro, se ve que, como resultado de los procesos de formación, la fracción de las arcillas está formada, principalmente, por silicatos con aluminio y hierro, las arenas son, sobre todo, granos de cuarzo con algunas micas. El tamaño pequeño de los granos de arcilla hace que esta fracción tenga una gran superficie por unidad de masa. Lo anterior repercutirá en importantes consecuencias ya que de esta manera se facilita, fenómenos que necesitan una gran superficie para producirse, tales como: absorciones, algunas reacciones químicas, retención de agua, etc. Otra propiedad característica de las arcillas es que fluyen cuando se encuentran sometidas a presión por lo que las laderas arcillosas tienen deslizamientos con facilidad.

1.2. Definición de arcilla

Las arcillas son rocas naturales en forma de partículas muy finas menor a 2µm, compuestas de minerales conocidos como minerales arcillosos. Ellos son

esencialmente aluminosilicatos hidratados con una estructura cristalina integrada por capas, formados de láminas o capas de átomos de aluminio/silicio coordinados tetraédricamente (TO_4) y uno o más capas de cationes coordinados octaédricamente. En algunos casos, presentan sustitución del aluminio por Fe o Mg y álcalis. Diversas arcillas pueden estar compuestas de sólo un mineral arcilloso pero es más frecuente encontrarlos mezclados con otros minerales como feldespatos, cuarzo, carbonatos y micas. En general, son filosilicatos minerales de estructura laminar, formada por la unión de capas tetraédricas.¹¹

Desde el punto de vista petrológico, una arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico. Desde el punto de vista económico las arcillas son un grupo de minerales industriales con diferentes características mineralógicas, genéticas y con propiedades tecnológicas y aplicaciones distintas.

1.2.1. Composición y estructura de minerales arcillosos

Las arcillas se presentan en la forma de rocas o de polvos blancos, a veces ligeramente coloreados de rojo, rosa o amarillo, con propiedades tixotrópicas y una considerable plasticidad al contacto con el agua; adicionalmente, presentan propiedades fisicoquímicas interesantes como la capacidad de intercambio iónico, la adsorción y el endurecimiento cuando son secadas y calcinadas. La composición química de estos materiales se suelen presentar como óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O y H_2O .^{12, 13}

Los minerales arcillosos consisten de dos unidades básicas: (a) tetraédrica, **T** (principalmente Si^{+4} y Al^{+3}), la cual posee un átomo de silicio situado en el centro y comparten tres de sus cuatro oxígenos formando una capa extensa bidimensional con los oxígenos dirigidos hacia arriba o hacia abajo en cada capa. (b) octaédrica, **O**, compuesta por dos capas oxígeno o hidroxilo fuertemente empaquetados dentro del cual los átomos metálicos ($M^+=Al^{+3}$, Mg^{+3} , $Fe^{+2,3}$), están incrustados en una coordinación octaédrica, de manera que se encuentren equidistantes de seis oxígenos o hidroxilos.¹⁴ Ver **Figura 1**.

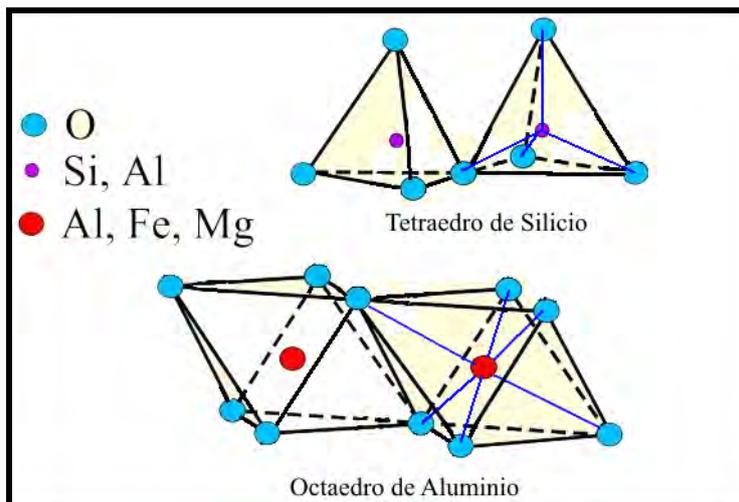


Figura 1. Unidad estructural tetraédrica de una arcilla TO_4 y la unidad octaédrica

Las capas de los silicatos se forman por una serie de láminas tetraédricas esta se “conecta” a la capa octaédrica a través de sus oxígenos apicales, que algunas veces pueden ser reemplazados por oxidrilos.

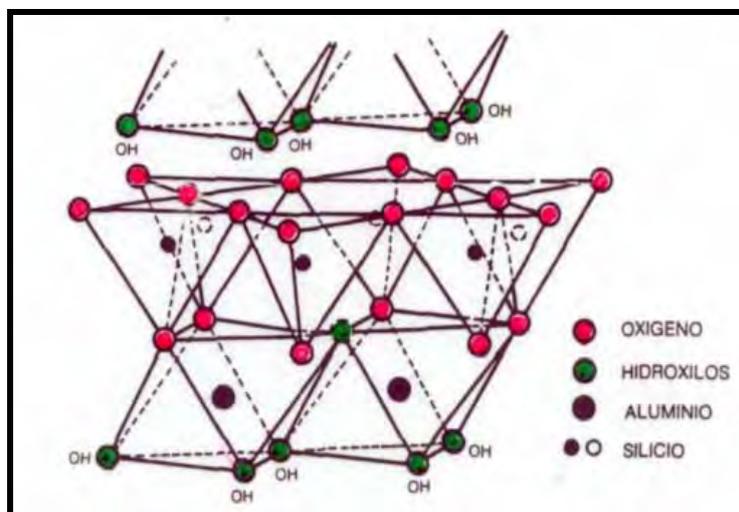


Figura 2. Estructura ideal de un filosilicato 1:1 dioctaédrico.

En un grupo de arcillas la capa tetraédrica está unida a una octaédrica originando una lámina 1:1, ó T:O es decir de dos capas, Ver **Figura 2**. En otros casos, la capa octaédrica es “cubierta” superior e inferiormente por dos capas tetraédricas originando láminas 2:1 ó T:O:T, por tres láminas: una octaédrica y dos tetraédricas y

se denominan trilaminares. La laminas están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals o por enlaces del tipo puente hidrógeno.^{15, 16} Ver **Figura 3**.

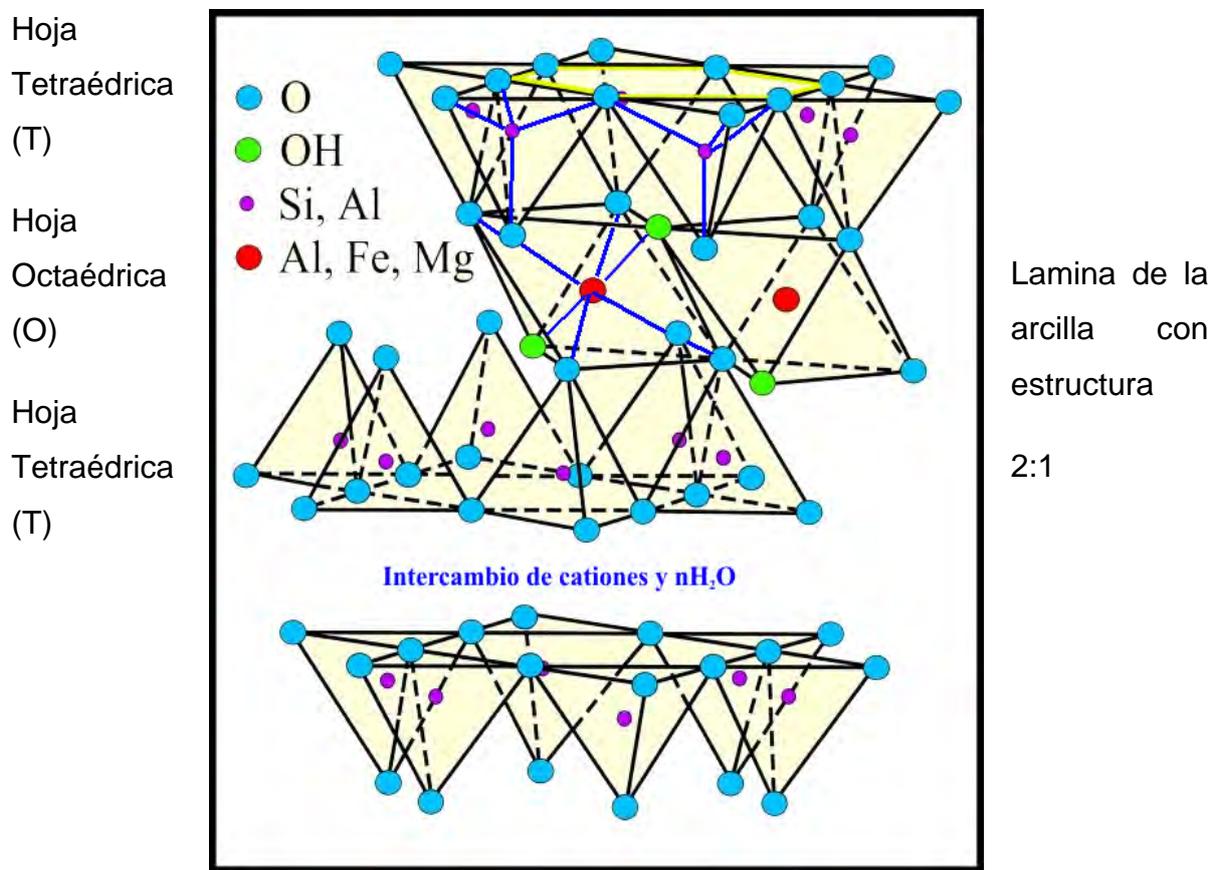


Figura 3. Estructura laminar de las unidades tetraédricas y octaédricas.

Los minerales arcillosos presentan características comunes, sus estructuras con escasas excepciones, involucra capas estructurales con cationes tetra u octaédricamente coordinados. Debido a esto, se han realizado diversos estudios para la clasificación, el último de ellos fue en el tratado "*Mineralogie des Argiles*" donde dividieron a los silicatos laminares en las clases 1:1, 2:1 y 2:1:1. Recientemente, debido a los problemas sobre la clasificación se promulgó una nueva, la cual es la que ha tenido mayor certeza para tener una nomenclatura sistemática para los filosilicatos.^{17, 18} Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos,⁴ como se puede ver en la **Tabla 1**.

Tabla 1: Clasificación de los filosilicatos.¹⁹

	Dioctaédricos		Trioctaédricos	
Bilaminares T:O 1:1	CANDITAS	Caolinita $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	SERPENTINAS	Antigorita $Si_4Mg_6O_{10}(OH)_8$
		Nacrita		Crisolito
		Dickita		Lizardita
		Halloysita		Bertierina
T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco	
	ESMECTITA	Montmorillonita $Ca_{0.25}Si_4^{IV}(Al_{1.5}Mg_{0.5})^{VI}O_{10}(OH)_2$	ESMECTITA	Saponita $Ca_{0.25}(Si_{3.5}Al_{0.5})^{IV}Mg_3^{VI}O_{10}(OH)_2$
		Beidellita $Ca_{0.25}(Si_{3.5}Al_{0.5})^{IV}Al_2^{VI}O_{10}(OH)_2$		Hectorita $Ca_{0.25}Si_4^{IV}(Mg_{2.5},Li_{0.5})^{VI}O_{10}(OH)_2$
		Nontronita		
	Vermiculitas		Vermiculitas $Ca_{0.65}(Si_{2.86}Al_{1.14})^{IV}(Mg_{2.83}Al_{0.15}Fe_{0.01})^{VI}O_{10}(OH)_2$	
	Illitas		MICAS	Biotita $K(Si_3Al)^{IV}(Mg,Fe^{2+})_3^{VI}O_{10}(OH)_2$
MICAS	Moscovita $K(Si_3Al)^{IV}Al_2^{VI}O_{10}(OH)_2$	Flogopita $K(Si_3Al)^{IV}Mg_3^{VI}O_{10}(OH)_2$		
	Paragonita $Na(Si_3Al)^{IV}Al_2^{VI}O_{10}(OH)_2$	Lepidolita $K(Si_{3.5}Al_{0.5})^{IV}(Al_{1.25},Li_{1.75})^{VI}O_{10}(OH)_2$		
T:O:T:O 2:1:1	CLORITAS $(Fe, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$			
Fibrosos	Paligorskita $(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH)-4H_2O$		Sepiolita	

Al respecto, estos minerales presentan espaciamientos laminares de 7, 10, 15, y 14.5 Å respectivamente, pero para algunos grupos dicha distancia basal es variable, ya que puede ocurrir una expansión por la interacción de agua o disolventes orgánicos, durante el proceso de deshidratación del mineral ocurre el efecto opuesto. A su vez, la composición química de estos minerales varía de acuerdo al grado de sustitución de Si^{+4} , Al^{+3} y Mg^{+2} por otros cationes, a la naturaleza y a la cantidad de cationes interlaminares, asimismo el contenido de agua.²⁰

1.2.2. Esmectitas

Es un grupo de arcillas del tipo 2:1 (lámina de tres capas). Dos capas tetraédricas de (SiO_4) cubren una capa central octaédrica de (AlO_6). Este tipo de arcillas se caracterizan por expandirse o contraerse manteniendo su forma cristalográfica bidimensional. Sus variedades más comunes son la montmorillonita, saponita y hectorita. En la **Figura 3** se muestra la estructura ideal de una esmectita.

Una de las propiedades más importantes de las esmectitas y otros silicatos laminares 2:1 esta dado por la frecuente sustitución de los cationes de las capas tetraédrica y octaédrica. En la primera, el silicio es reemplazado por aluminio, en la segunda el aluminio es reemplazado por magnesio, hierro, litio u otro átomo pequeño. Estas sustituciones originan un déficit de carga positiva que es equilibrada por cationes de compensación que se ubican en el espacio interlaminar.

La preferencia por los cationes de compensación en las esmectitas son del siguiente orden: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+$. Esto indica que el K^+ es más fácilmente retenido que el ión Na^+ en el espacio interlaminar.²¹

La esmectita, ampliamente difundida en aplicaciones industriales por su gran capacidad de intercambio catiónico, expansión y gran área superficial. En los últimos años ha despertado gran interés por sus potenciales aplicaciones como adsorbente de buen rendimiento para la retención de contaminantes naturales e industriales.

1.3. Catálisis

El término catálisis se usa para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente.

Se ha comprobado que la rapidez de un gran número de reacciones está afectada por la presencia de sustancias que no son los reactantes originales ni los productos finales de la reacción. Se entiende en química por *catalizador* toda sustancia que incrementa la rapidez de una reacción sin verse ella misma alterada al final del proceso, el catalizador provee un mecanismo alternativo para efectuar la reacción y este camino es más rápido. El efecto del catalizador es, en cierto sentido, inverso al efecto de temperatura; en vez de aumentar la energía cinética de las partículas para poder salvar la cresta de la energía de activación, rebaja la altura de ésta, con lo cual hace más sencillo el proceso de transformación, pudiéndose en ocasiones llevar a cabo incluso a temperatura ambiente. El catalizador se combina con alguno de los reactivos, dando lugar a un producto intermedio de vida transitoria que reacciona con el resto teniendo una mayor facilidad.²² Una vez concluida la reacción se recupera, pudiendo ser nuevamente empleado. Estas sustancias, llamadas catalizadores, pueden retardar las reacciones, en cuyo caso se denominan catalizadores negativos, o aumentar su velocidad, llamándose entonces catalizadores positivos. Los catalizadores pueden ser sólidos o líquidos; cuando son líquidos el diseño es directo.²³

Existen dos tipos de catálisis positivas:

Catálisis Homogénea: El catalizador y el reactivo están en una misma fase, por ejemplo, en solución acuosa. Es el caso de la catálisis ácido-base y la catálisis enzimática.²⁴

Catálisis Heterogénea: El catalizador y reactivo se encuentran en distintas fases, como por ejemplo, la catálisis heterogénea es el proceso de aceleración de la velocidad de reacción que involucra un proceso complejo y lleva a cabo más de una fase, a través de los siguientes pasos:^{25, 26}

- La difusión de los sustratos, disolventes, etc. a la superficie del catalizador.

- La adsorción de los reactivos sobre la superficie y/o los sitios activos.
- La reacción de los reactivos adsorbidos sobre la superficie del catalizador, para dar productos.
- La desorción de los productos cerca de la superficie, del catalizador.
- La difusión de los productos hacia el seno de la solución.

1.4. Importancia de emplear una arcilla como catalizador

Las arcillas son materiales naturales muy abundantes, los cuales mediante procesos simples se pueden separar fácilmente de las impurezas, características que los convierte en materiales económicamente accesibles, cuando se comparan con otros catalizadores en su estado natural.²⁷ Por otro lado, desde el punto de vista de la estructura y en consecuencia de las propiedades de las arcillas, éstas suelen ser altamente rentables como catalizadores para la industria química y en particular la petroquímica.²⁸

Tanto en las delgadas galerías como entre los minúsculos poros de los minerales suelen llevarse a cabo múltiples reacciones de interés industrial y por ende, en la investigación química. Es en esos minireactores en donde se aceleran múltiples procesos químicos que definitivamente no se efectuarían en su ausencia; en consecuencia, se hace relevante el hecho de que se gastan millones de dólares para la generación de productos que requieren del empleo de catalizadores, lo cual, visto de otra manera, arroja el hecho de que el 90% de los productos químicos implican al menos en una de sus etapas el empleo de las especies mencionadas.²⁹ De acuerdo con los estudios realizados sobre el uso de las arcillas en el futuro es muy prometedor en el ámbito de tensoactivos catiónico y aniónico.³⁰

1.4.1. Catálisis acida promovida por ácidos sólidos

Se ha mostrado, que diversos materiales sólidos, han sido empleados como catalizadores ácidos y a partir de estos conceptos, se propone los diferentes materiales, para unificar criterios de sistematización, ver **Tabla 2**.

El efecto catalizador de una arcilla consiste en proporcionar una trayectoria alternativa con menor energía de activación.³¹

Tabla 2: Tipos de catalizadores ácidos.

Catalizadores ácidos
Sílice amorfa, alúmina y fosfato de aluminio.
Zeolitas y zeotipos (las arcillas, etc.)
Los heteropoliácidos y sus sales (Keggin, $H_3[PW_{12}O_{40}]$; Finke-Droege, $Na_{16}[Cu_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$; Wells-Dawson, $H_7[P_2Mo_{17}VO_{62}]$; Prevssler-Jeanin-Pope, $K_{12.5}Na_{1.5}[NaP_5W_{30}O_{110}]$).
Óxidos y fosfatos metálicos.
Ácidos de Lewis y los catalizadores organometálicos.
Compuestos inorgánicos y orgánicos.

Esta menor energía es la causa del aumento de la velocidad de reacción. Las arcillas presentan en su estructura cristalina sitios ácidos de Lewis y de Brönsted-Löwry.^{32, 33, 34} Al remover gradualmente el agua contenida en los espacios intercapa con tratamientos térmicos, se genera sitios activos de Lewis y son determinantes en procesos químicos que requieren de condiciones ácidas.^{35, 36}

1.5. Caracterización de suelos

Los métodos analíticos recomendados para realizar una adecuada caracterización fisicoquímica de un suelo se muestra de manera resumida en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Técnicas recomendadas para caracterizar arcillas.

Técnica	Información
Difracción de rayos X en polvos.	Identificación y caracterización de minerales.
Fluorescencia de rayos X.	Composición química.
Espectrofometría de absorción infrarroja (KBr/Py).	Acidez de Lewis y/o de Brønsted-Löwry.
Microscopía de barrido electrónico.	Textura, tamaño y forma de la muestra.
Adsorción de N₂.	Área superficial específica.
Análisis térmico.	Pérdida de materiales volátiles por medio de temperatura y estabilidad de la estructura.

A su vez, a efecto de tener información más amplia de las técnicas presentadas anteriormente, a continuación se muestra una reseña en mayor detalle de éstas.

La *difracción de rayos-X* por el método de polvos, es una de las técnicas más importante para la identificación y caracterización de minerales. Asimismo, se puede establecer la ordenación molecular de un cristal, obtener información acerca de diversos minerales como metales y cristales químicos. Las áreas de mayor aplicación de esta técnica son: la investigación de materiales, el control de calidad de cementos, la mineralogía, la geología, la farmacéutica, la química, la catálisis, los polímeros, la arqueología, nuevos nanomateriales y semiconductores.³⁷

La *fluorescencia de rayos X* es una técnica no destructiva, esta tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas. Esta técnica espectroscópica está fundamentada en la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. Las aplicaciones de interés son en cerámica, restos óseos, aleaciones metálicas, vidrios, catálisis y pinturas.

La *espectrofotometría de absorción infrarroja* es una técnica analítica cualitativa y cuantitativa. El análisis se basa en la interacción de las moléculas orgánicas con la energía infrarroja proporcionada por una radiación en el espectro electromagnético en la región de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, en particular esta determina la acidez cualitativa de Lewis y de Brönsted-Löwry. Las principales áreas de aplicación son en investigación, en la industria farmacéutica como una simple y confiable técnica para realizar mediciones, control de calidad, polímeros y caracterizaciones de catalizadores.

La *microscopía de barrido electrónico*, SEM es una técnica que permite observar y caracterizar la superficie de materiales inorgánicos y orgánicos, dando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características, como son textura, tamaño y forma de la muestra. Sus principales aplicaciones son en la investigación de materiales, farmacia, metales, pintura y cerámica.

La técnica de *adsorción de N_2* a baja temperatura y los métodos de BET y BJH son una herramienta útil en la caracterización de las propiedades textuales de los materiales esta comprende el área específica, volumen de poro, tamaño de poro y distribución de volumen de poro por tamaño. Los datos de adsorción del gas son generados midiendo en equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa (P/P_0) donde P es la presión de adsorbato en el equilibrio y P_0 la presión de saturación del gas en equilibrio con el líquido. Su aplicación es en detergentes, catálisis, plásticos, cerámicos y en el área farmacéutica.

El estudio del *análisis térmico* consiste en: el análisis térmico gravimétrico, ATG, es una técnica destructiva la cual estudia las variaciones del cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. Se obtiene la temperatura en la que pierde peso, lo que sucede cuando la muestra se descompone o evapora componentes volátiles; la temperatura a la que no se pierde peso indica la estabilidad térmica de la sustancia; así como el análisis térmico diferencial, ATD, se basa en la detección de calor cedido o absorbido por una determinada sustancia cuando es sometida a un proceso de enfriamiento o calentamiento, además se determinan cambios físicos que no impliquen cambio de peso, como cristalizaciones, cambio de fase y

reacciones homogéneas en estado sólido de la muestra. El ATD es una técnica muy útil ya que se pueden conocer el estado inicial y final de la muestra. Su principal aplicación es la caracterización de arcillas y cerámicos.

Resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{27}Al .- El núcleo 29 de silicio tiene espín de 1/2 y una abundancia natural de 4.7% por lo que se considera ideal para ser analizado mediante esta técnicas. La RMN de ^{29}Si en estado sólido usando la técnica de MAS, puede dar información detallada de la estructura química y electrónica local de los átomos de silicio. Esta espectroscopia también puede ser útil para diferenciar entre átomos de silicio que se hallan en la red estructural de los que se encuentran en la superficie o en los intersticios de sólidos amorfos o desordenados.

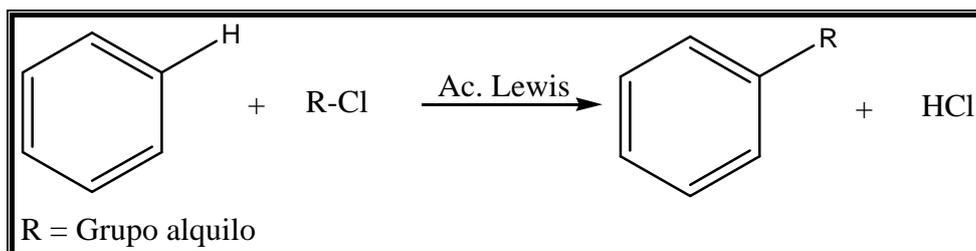
El segundo núcleo más estudiado en RMN-sólidos es ^{27}Al con abundancia relativa del 100% con número de espín 5/2, nos provee datos tan importantes como el ambiente químico, distribución de la red cristalina e incluso la relación Si/Al en un mineral, al realizar estos experimentos para ^{27}Al nos encontramos que la información más relevante en un espectro es el grado de coordinación del ^{27}Al , la mayoría de la veces los datos obtenidos en estos experimentos no permite relacionarla directamente como la obtenida para ^{29}Si , las especies químicas que comúnmente se encuentran en los aluminosilicatos son Al^{IV} y Al^{VI} , con geometría tetraédrica y octaédrica respectivamente.

1.6. Reacción de Friedel-Crafts

En 1877 en la Universidad de París un equipo franco-americano formado por los químicos Charles Friedel y James M. Crafts descubrieron un nuevo método para la obtención de alquilbencenos, este método permitió la unión directa de un grupo alquilo a un anillo aromático y llamando a esta alquilación de Friedel – Crafts.³⁸ En esta reacción el benceno y algunos bencenos sustituidos se alquilan al ser tratados con un halogenuro de alquilo en presencia de un catalizador (ácido de Lewis).³⁹

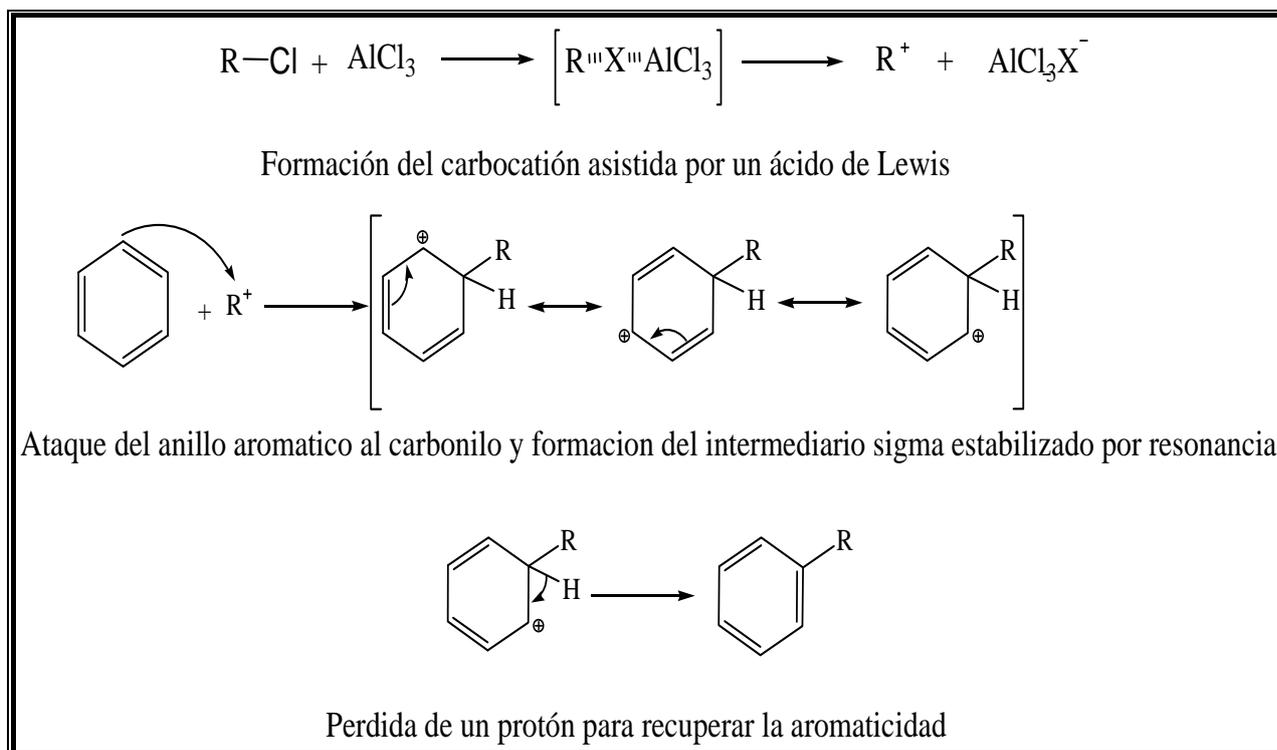
El mecanismo de esta reacción es una sustitución electrofílica aromática. Los bencenos sustituidos que se prefieren para esta reacción, son aquellos que tienen

sustituyentes electrodonadores. Como consecuencia del uso de un ácido de Lewis como catalizador los sustituyentes no deberán tener átomos con pares de electrones sin compartir, ya que éstos forman un complejo con el catalizador lo cual retarda o inhibe la reacción.⁴⁰



Esquema 1. Reacción de Friedel-Crafts

El electrófilo real en esta reacción es un carbocatión formado por la disociación del halogenuro de alquilo, por lo que se recomienda usar sustratos que generen carbocationes que no sufran transposición, tales como: *ter*-butilo, bencilo, metilo, etilo, etc, para evitar obtener mezcla de productos.



Esquema 2. Mecanismo de Reacción de una SEA empleando un ácido de Lewis.

Los ácidos de Lewis más utilizados en esta reacción son el tricloruro de hierro (FeCl_3), Cloruro de aluminio (AlCl_3), ácido fluorhídrico (HF), trifluoruro de boro (BF_3) entre otros. La primera etapa en el mecanismo de reacción es la formación del carbocatión asistida por el ácido de Lewis. El segundo paso es el ataque del anillo aromático hacia el carbocatión formándose el intermediario catiónico que se estabiliza por resonancia llamado complejo sigma. Finalmente el anillo recupera la aromaticidad perdiendo el protón.⁴¹ Este mecanismo se ve descrito en el siguiente **Esquema 2**.

1.7. Benciltoluenos

Los arilmetanos obtenidos mediante reacciones de sustitución electrofílica aromática, son una familia de compuestos químicos dentro de los cuales se encuentran los benciltoluenos, éstos presentan la siguiente composición, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$, PM. 182.27 g/mol, 92.96 %C, 7.74 %H.

Un método de obtención, es por medio de la síntesis de difenilmetilmetanos denominado proceso de alquilación de Friedel – Crafts.⁴²

Los *o* y *p*-benciltoluenos y algunos de sus derivados, son importantes debido a su amplio uso como constituyentes de jabones, germicidas, bactericidas contra el *tubercule bacilli*, *in vitro*, así como plastificante.⁴³ Su aplicación es de interés como aceite aislante en transformadores de alto voltaje y como combustible de alto octanaje para aviones de propulsión de chorro. En este trabajo, dicho proceso fue realizado utilizando como catalizador mesoporoso la muestra de suelo **E15-03**, este material ofrece considerables ventajas sobre los catalizadores homogéneos convencionales, los productos son obtenidos después de una simple filtración. De lo contrario, la alquilación de Friedel-Crafts normal en la que se emplean ácidos de Lewis típicos, generalmente dan mezclas de reacción compleja, además de ser altamente contaminantes del medio ambiente, tóxicos y de alto costo. Por esto, los aluminosilicatos son de gran interés como catalizadores heterogéneos.

1.8. Cromatografía de Gases - Espectrofotometría de Masas

La cromatografía de gases constituye un poderoso instrumento en la determinación de los componentes de una muestra, al permitir tanto la separación de éstos como su detección individual.

El espectro de masas de un compuesto puro ofrece valiosa información para fines de identificación cualitativa, siendo la determinación del peso molecular lo más importante, si bien la fragmentación de la molécula puede ayudar en gran medida a la identificación del compuesto. Su campo de interés abarca todas las áreas donde sea precisa la identificación de compuestos, como por ejemplo en química orgánica, inorgánica y agrícola, en bioquímica, en tecnología de los alimentos o en medicina.³⁵

Las características más importantes de ésta técnica son:

Alta sensibilidad: la cantidad de muestra necesaria es pequeñísima.

Elevada resolución: permite el análisis de mezclas siempre que puedan ser introducidas por cromatografía de gases.

Facilidad y comodidad: las muestras pueden ser líquidas o sólidas o bien disueltas en disolventes adecuados.

HIPÓTESIS

Dado que suelos mexicanos ya estudiados han demostrado poseer características especiales como catalizadores, se considero viable que el suelo colectado en Campeche, Campeche pueda promover reacciones del tipo de Friedel - Crafts sustituyendo reactivos tradicionales pero contaminantes. Con lo que se tendrá un menor impacto al medio ambiente y podrá mejorar la economía nacional y asimismo, al colaborar con el INEGI se ampliará su acervo de datos de suelos de México.

OBJETIVOS

General

Caracterizar fisicoquímicamente una muestra representativa de un suelo originario del Estado de Campeche, México, empleando diversas técnicas analíticas, a efecto de evaluar su posible uso como catalizador en reacciones químicas.

Particulares

- ⊙ Identificar los minerales presentes por difracción de rayos X.
- ⊙ Obtener datos de análisis elemental cuantitativo por fluorescencia de rayos X.
- ⊙ Determinar el área superficial, volumen y diámetro de poro utilizando la técnica de adsorción de N₂ y los métodos de BET y BJH.
- ⊙ Identificar la textura del suelo por microscopía de barrido electrónico.
- ⊙ Establecer la estabilidad térmica de los materiales con la técnica de análisis térmico gravimétrico.
- ⊙ Analizar la acidez mediante espectrofotometría de absorción infrarroja, empleando la técnica de la piridina.
- ⊙ Evaluar la capacidad catalítica, de la muestra de suelo en reacciones orgánicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. *Técnicas utilizadas en la caracterización fisicoquímica de la muestra de suelo.*

2.1.1. Difracción de rayos X, DRX

La identificación de fases se determinó utilizando un equipo marca Philips modelo Kristalloflex 5000, con radiación de Cu K α , adaptado con un filtro de Níquel, a una longitud de onda de 1.514 ángstrom. El patrón de difracción se obtuvo a un ángulo de 2 θ dentro de un rango inicial-final de 2 a 80 grados a una velocidad de barrido de 2° min⁻¹.

2.1.2. Fluorescencia de rayos-X, FRX

Este análisis de fluorescencia de rayos X se realizó con un equipo marca Nortec, acoplado a un microscopio electrónico, con un voltaje de aceleración de 20 kV; Para dicho análisis, se utilizaron muestras sin pulir y sin recubrimiento con tiempo de exposición de 50 s.

2.1.3. Microscopía de barrido electrónico, SEM

Esta técnica de microscopía de barrido electrónico se realizó en el equipo marca JEOL modelo JSM-25SII Scanning Microscope. La muestra fue adherida a una base de grafito, y posteriormente fue recubierta de oro, esto se realizó en el equipo marca JEOL modelo FINE COAT ION SPUTTER JFC-1100.

2.1.4. Adsorción de N₂

La obtención de las isothermas de adsorción se realizó en un equipo marca Micromeritics modelo 200, mediante adsorción de nitrógeno líquido a 77.3 K.

2.1.5. Espectrofotometría de absorción infrarroja

Los espectros se registraron en un equipo FTIR Magna 760 con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro. La adsorción de piridina se hizo a T_{amb} y después se fue desgasificando en vacío a diversas temperaturas. Previo a la adsorción, se realizó un tratamiento a la muestra en ambiente de oxígeno a $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 18 horas y después en vacío a la misma temperatura durante 1 hora. Pasado este tiempo se enfrió la muestra y se procedió a la adsorción. La pastilla que se hizo con los polvos de la muestra fue de 27 mg.

2.1.6. Análisis térmico

Para este estudio se utilizó un equipo modelo 2010 para el análisis TGA (Thermal Gravimetric Análisis), lo que permite determinar la cantidad de material que se evapora o se transforma con la temperatura.

El análisis térmico de la muestra se llevó a cabo en el equipo marca TA Instruments modelo 2050, para DSC (Differential Scanning Calorimetry).

2.1.7. Resonancia magnética nuclear-MAS de sólidos para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos se obtuvieron, mediante el método de ángulo mágico, a efecto de identificar los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al , usando una sonda de CP-MAS de 4 mm, en un espectrómetro Bruker modelo ASX300 a 78.19 MHz (^{27}Al) y 56.62 MHz (^{29}Si), empleando un campo magnético externo de 7.4 teslas, en un equipo marca Varían modelo Mercury 300. Por otra parte las áreas de las señales se calcularon por integración de las curvas Gaussianas-Lorenzianas.

2.2. Evaluación de la actividad catalítica

2.1.8. Reactivos, disolventes y material

Reactivos

El suelo corresponde a la muestra **E1503**, de acuerdo a la asignación hecha por el INEGI; éste fue recolectado, en la localidad Alfredo V. Bonfil en Campeche, México. Fue levantado por el Ing. José Trejo Mata. El sitio corresponde a una llanura con lomeríos y remanentes de depósitos de lagos, a 44 m.s.n.m. y en ambiente cálido-subhúmedo, con 25° C de temperatura media anual y 1130 mm de precipitación total anual. Se trata de un pastizal cultivado donde domina el zacate jhonson y el típico “chichive”, además de otros pastizales naturales. Sin pedregosidad o afloramientos rocosos, sin obstáculos que limiten la profundidad del perfil (más de 125 cm); estructura moderadamente fuerte, es de color rojo, textura arcillosa y considerable cantidad de nódulos de carbón como se muestra en la **Figura 4**.



Figura 4. Perfil E1503 Campeche.

Los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich Química SA de CV,⁴⁴ el cloruro de bencilo se preparó en una relación de HCl 3:1 con C₆H₁₁OH manteniéndolo a reflujo

durante 1 h, posteriormente se separó la fase orgánica a la que se le agregó sulfato de sodio anhidro como agente secante.

Disolventes

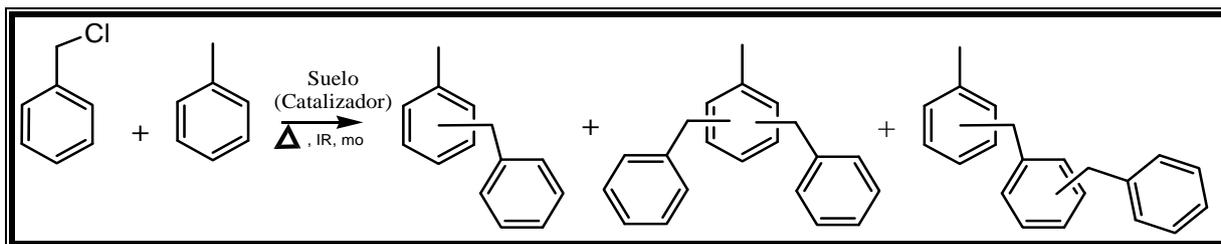
Los disolventes empleados fueron *n*-C₆H₁₄, AcOEt, y Me₂CO, adquiridos en ADIDSA, fueron destilados antes de uso previo, el tolueno fue secado (Na/benzofenona) y destilado antes de utilizarlo.

Material

El desarrollo de las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía de capa fina (*ccf*) con cromatofolios de gel de sílice con revelador fluorescente F₂₅₄, Merck; utilizando un sistema de elución 80/20 de *n*-Hexano/Acetato; como revelador se utilizó una lámpara de luz ultravioleta, vapores de yodo y una solución de CeSO₄ al 1% en una solución de ácido sulfúrico al 10%.

2.3. Método para la reacción catalítica de Friedel-Craft

Se mezclaron 2.3 mL de tolueno con 0.23 mL de cloruro de bencilo, teniendo una relación 1:10 (el tolueno debe estar en mayor proporción ya que es reactivo y disolvente), en seguida se agregaron 50 mg de suelo estudiado (el catalizador fue previamente activado a 120 °C durante tres horas en una estufa), ver **Esquema 3**. La reacción se activo de diversas formas: sistema térmico a reflujo, irradiación infrarrojo y microondas, dichas activaciones se realizaron de forma individual, asimismo, se buscó el tiempo de reacción para cada sistema.⁴⁵ Al término de cada una de las reacciones, el producto de la reacción fue filtrado a gravedad.⁴⁶



Esquema 3, Reacción evaluada para la obtención de benciltoluenos

2.3.1. Sistema de activación Térmico-Clásico

Para el sistema térmico se utilizó un matraz de bola de 25 mL de volumen, al cual se le agregaron las cantidades anteriormente mencionadas, el matraz fue conectado a un sistema de reflujo, este sistema se mantuvo a una agitación constante de 100 RPM por tiempos determinados (2, 3, 5, 10 y 15 min), manteniendo una temperatura constante para todas. El montaje del sistema mencionado de activación se muestra en la **Figura 5**.



Figura 5. Montaje experimental para el sistema térmico

2.3.2. Sistema de activación Infrarrojo

Para el sistema de activación de infrarrojo se colocó la reacción en un matraz de bola (25 mL), el cual fue conectado a reflujo, dicha reacción se llevo a cabo en diversos tiempos (2, 3, 5, 10, 15 y 20 min.) y a temperatura constante, ver **Figura 6**.



Figura 6. Montaje de reacción en un sistema infrarrojo

2.3.3. Sistema de activación Microondas

Para el sistema de microondas se utilizo un vaso Dewar colocando las mismas cantidades que en los sistemas anteriores, este vaso se colocó en el microondas domestico marca LG intelowave con una potencia 90.⁴⁷ El equipo se muestra en la siguiente **Figura 7**.



Figura 7. Montaje de reacción en un sistema microondas

2.4. Caracterización y cuantificación de los productos de reacción

Los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas Varían Saturn Ad GC/MS/MS (Modelo 3300 GC/Star 3400 CxGC), esto fue determinado por medio de una columna empacada de 30m x 0.53mm de polietilenglicol, la proporción relativa de los productos fue determinada tomando en cuenta que el detector dio la misma respuesta igual para cada compuesto; cada uno de los experimentos se repitieron 3 veces y los resultados proporcionados son un promedio de estos mismos.⁴⁸

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se emplearon diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas, para determinar las características físicas y químicas de la muestra de suelo **E1503**. Posterior a la caracterización, se procedió a la evaluación como catalizador.

3.1. Caracterización del suelo

La muestra proporcionada fue la correspondiente al segundo horizonte del suelo, de 19 a 28 cm de profundidad. Los análisis edafológicos de la muestra se presentan en la **Tabla 4**, cabe destacar que estos datos fueron proporcionados por el INEGI, indicando que es extremadamente arcillosa (82% de arcilla), no presenta salinidad y es ligeramente alcalino (pH 7.8); presenta un valor bajo de C. I. C. T. (inferior a 24 m. e. q./100g). Se trata, entonces, de un suelo con limitaciones para la producción agropecuaria. La clasificación WRB del perfil es Phaeozem Humi-Luvico(Cromico)/3.

Tabla 4. Análisis edafológico de la muestra E15-03 Campeche, proporcionados por el INEGI.

INSTITUTO NACIONAL DE ESTADISTICA GEOGRAFIA E INFORMATICA DIRECCION GENERAL DE GEOGRAFIA DEPARTAMENTO DE SUELOS Y AGUA																							
No. DE CAMPO	HORIZONTAL O CAPA	PROFUNDIDAD EN cm	N.o. DE LABORATORIO	% DE ARCILLA	% DE LIMO	% DE ARENA	CLASIFICACION TEXTUAL	COLOR EN SECO	COLOR EN HUMEDO	CE D _s /M RELACION 1:5	pH EN AGUA RELACION 1:2.5	% DE CARBONO	CIC CARBONO	PSB %	Na cmol/Kg	PSB _{Na} %	K cmol/ KG	Ca cmol/Kg	mg cmol/Kg	P2O6 mg/Kg	Ca cmol/Kg	LATITUD	LONGITUD
Pv007	Ap	0-19	03-2052	MO				5 YR 3/4	5 YR 2.5/4	0.1	7.16	1.75	24.89	100	0.17	0.68	1.72		3.03	16.35	23.2	90° 11' 143"	19° 33'
	Et1	19-28	03-2053	82	12	6	R	2.5 YR 3/6	2.5 YR 2.5/4	0.03	7.08	0.88	19.21	62	0.14	0.73	0.57	9.17	2.07	2.22			
	Et2	28-59	03-2054	56	24	20	R	2.5 YR 3/8	2.5 YR 3/6	0.04	7.15	0.64	17.54	56	0.24	1.37	0.26	7.22	2.12				
	Et3	59-91	03-2055	66	8	26	R	2.5 YR 3/8	2.5 YR 3/6	0.03	6.77	0.24	15.97	61	0.21	1.31	0.25	7.41	1.92				
	Et4	91-128	03-2056	60	12	28	R	5 YR 3/6	2.5 YR 3/6	0.08	6.53	0.08	15.88	81	0.15	0.94	0.27	10.67	1.81				

3.2. Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X en polvos para el suelo proveniente del estado de Campeche, se presenta en la **Figura 8**. En este se observaron diferentes fases con valores de $2\theta = 22, 31, 35, 43, 44.2, 48.7, 55, 57.5, 60, 73.6$ y 75.6 correspondiente a la almandina, siendo este el que se presenta en una cantidad importante, también se pueden ver las señales a $2\theta = 20, 25, 27.3, 29.8, 43.7, 44$ y 54.5 asignadas a aluminosilicatos del tipo $Al_2Si_4O_{10}$; asimismo en $2\theta = 37.5, 41, 42.8, 46.5, 62, 64.5$ y 67 para la relación a AlMg y finalmente las fases correspondientes a cuarzo en $2\theta = 26.7, 39.2, 45.7, 68$ y 68.2 .

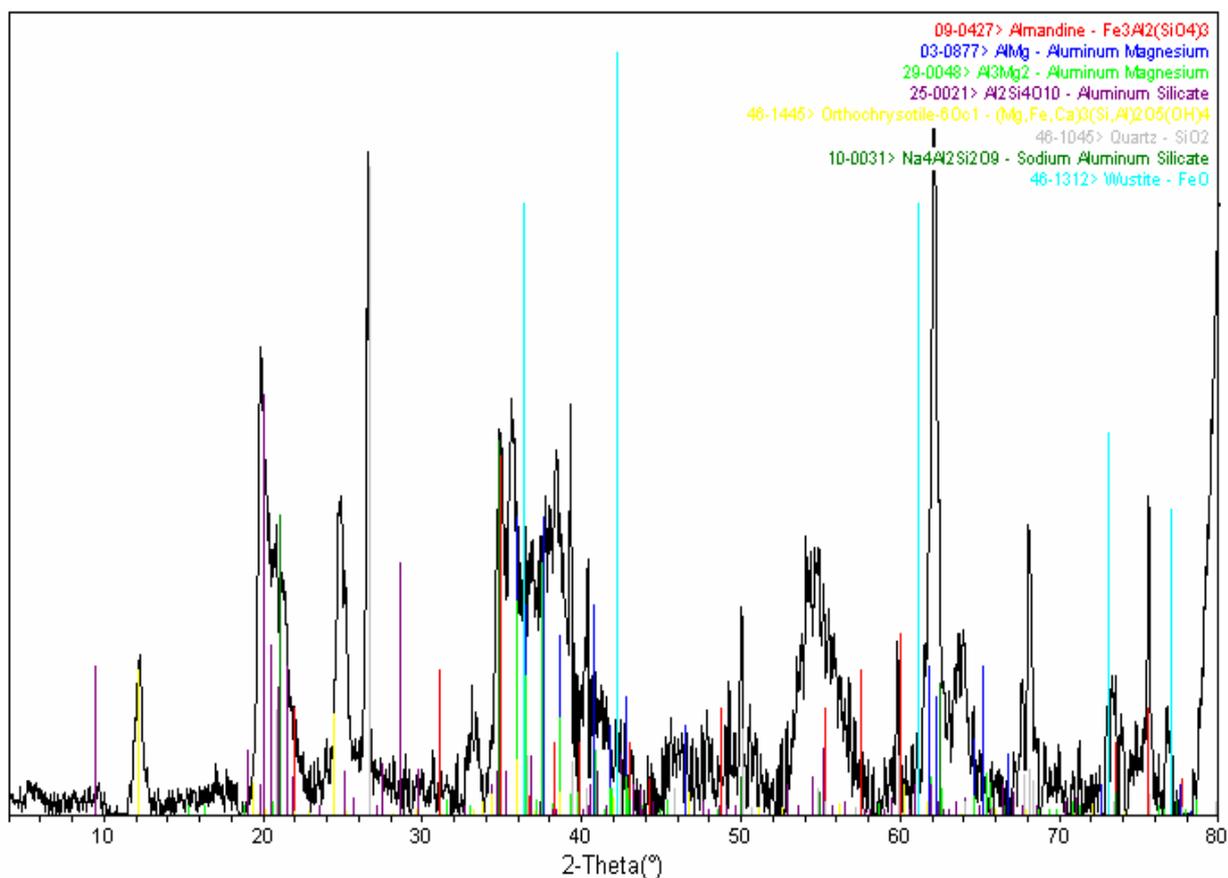


Figura 8. Patrón de difracción de rayos X (DRX) en polvos de la muestra **E15-03** Campeche

Se presentan en cantidades menores los siguientes componentes aluminosilicato de sodio $Na_4Al_2Si_2O_9$, en $2\theta = 21, 34.7, 50$ y 55 , de ortocrisotilo en $2\theta = 12, 24.4$ y 62 y

la presencia $(Mg, Fe Ca)_3 (Si, Al)_2 O_5 (OH)_4$, que se presenta en cantidades más pequeñas.

3.3. Fluorescencia de Rayos–X

La composición atómica de la muestra obtenida por fluorescencia de rayos–X es la que se muestra en la **Tabla 5**. Aquí podemos constatar que el Silicio y el Aluminio están entre los elementos de mayor concentración.

Tabla5. Análisis elemental por Fluorescencia de Rayos-X de la muestra **E15-03** Campeche.

Elemento	Concentración aproximada	Intensidad	% Peso	Desviación. Std % del peso
O K	16.36	0.5836	38.31	0.95
Ca K	0.50	0.8411	0.82	0.26
Mg K	0.85	0.7793	1.48	0.22
Al K	5.70	0.8704	8.95	0.31
Si K	19.34	0.8430	31.35	0.61
K K	1.52	1.0034	2.07	0.19
Ca K	9.17	0.9512	13.17	0.36
Fe K	2.33	0.8273	3.84	0.36
Total			100.00	

Cabe mencionar que el Ca se encuentra en sitios intercambiables, al hacer la correlación con el estudio de DRX, este muestra la presencia de Si y Al en la mayoría de los minerales, por lo que se esperaba un alto porcentaje del Al, así el bajo porcentaje que muestra el Al en comparación del Si en la fluorescencia de rayos X, se debe a que los minerales presentes en el suelo tienen baja concentración de Aluminio, por ejemplo, la almandina que es el que se presenta en mayor concentración apenas tiene 10.84% de Al, lo que confirma la congruencia entre los datos obtenidos de Fluorescencia y Difracción de RX.

3.4. Adsorción de N₂

El estudio de las propiedades superficiales de los materiales sólidos representa una gran importancia para determinación cuantitativa de ciertas propiedades físicas. Dichas propiedades suele explicarse en función de los resultados generados por la adsorción de gas N₂ sobre la superficie del material, lo anterior mediante el empleo de la teoría y ecuación de isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Al respecto, dado que la ecuación de BET⁴⁹ determina la capacidad de adsorción de la muestra, obteniéndose como resultado las propiedades como son: área superficial específica S_g (proporcional a la actividad catalítica de los procesos químicos), volumen V_g y diámetro de poro D . En la **Tabla 6** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6. Parámetros superficiales de la muestra **E15-03** Campeche.

	S_g (m ² /g)	V_g (cm ³ /g)	D (Å)
E15-03	70	0.18	79

La muestra de suelo **E15-03** fue analizada, de acuerdo a la clasificación de porosidad dada por Leofanti,⁵⁰ donde establece que un material se clasifica como mesoporoso cuando el diámetro de poro se encuentra dentro del intervalo de 20 a 500 Å (2 a 50nm), por lo tanto, la muestra en estudio al tener un valor de 79 Å se considera mesoporoso, además esta tiene un área superficial de 70 m²/g, la cual de acuerdo a estudios que existen el área superficial específica de esta, se acerca a la de la montmorillonita, lo cual es indicativo de un buen catalizador ácido de Lewis,⁵¹ estos datos son importantes ya que del tamaño promedio de poro de un catalizador suele depender la selectividad en una reacción, es decir, de esta manera se controla el diámetro o tamaño de las moléculas (reactivo o producto) que pueden reaccionar en la superficie o dentro del poro.

3.5. Microscopia de barrido electrónico (SEM)

En el estudio del SEM se procedió a investigar tanto el estado de agregación del material como la morfología de su superficie, en la **Figura 9** se muestran las imágenes correspondientes a los diferentes aumentos: en **a** x 45 y **b** x 200 se observa la presencia de un material morfológicamente heterogéneo, tanto en la segregación como en el tamaño, **c** x 450 muestra porosidad y rugosidad, en **d**, **e** x 1000 se puede observar una serie de pliegues con cierta luminosidad y con diversidad en la profundidad en los cantos, en **f**, **g** x 4500, muestra acumulaciones en forma de cordilleras comprobando los pliegues presentes en las ampliación anterior.⁵²

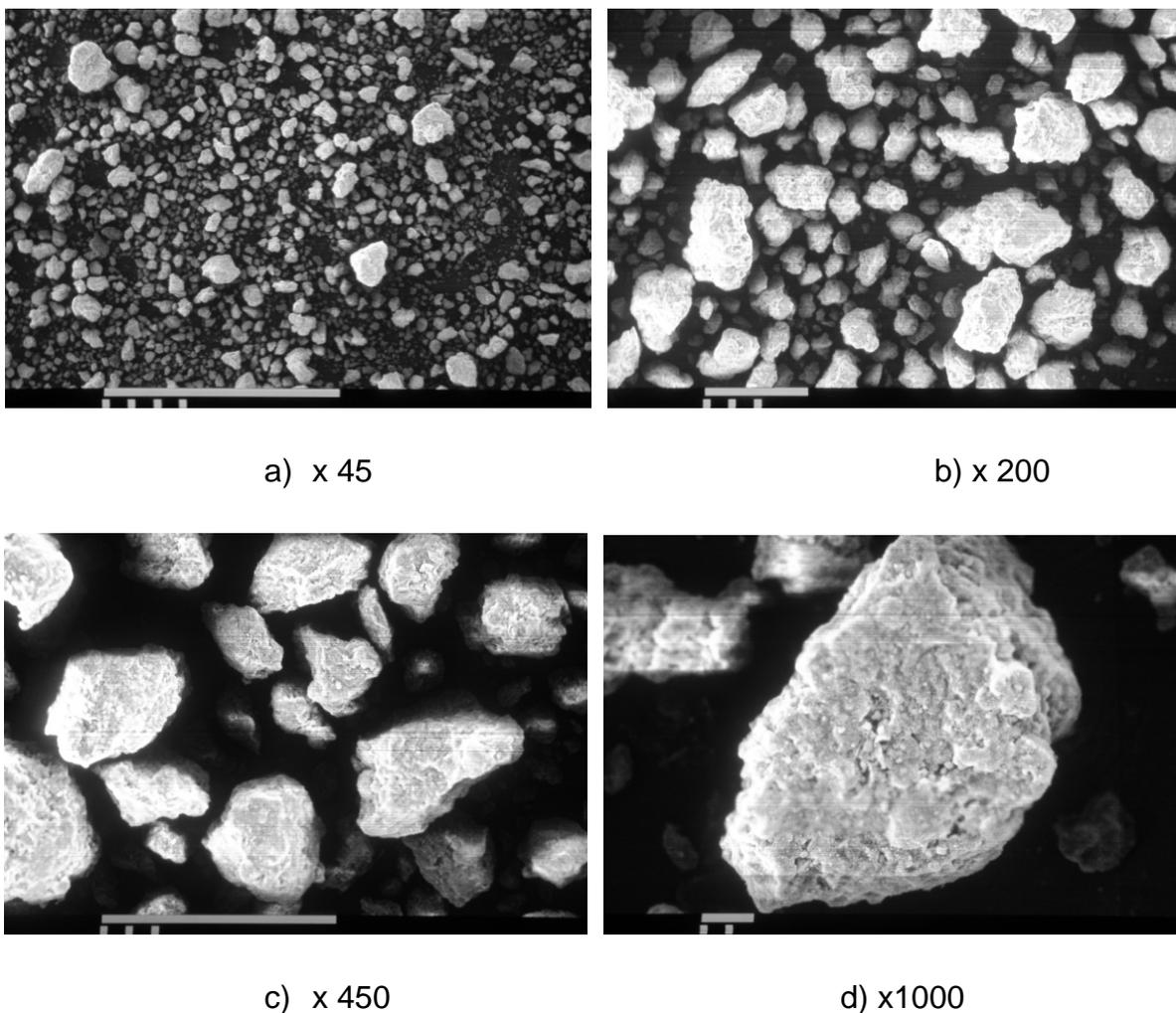
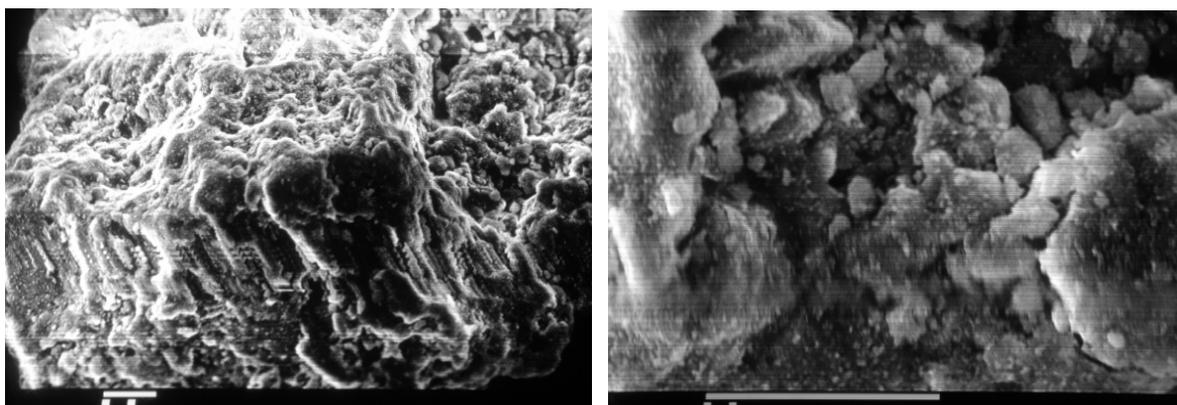
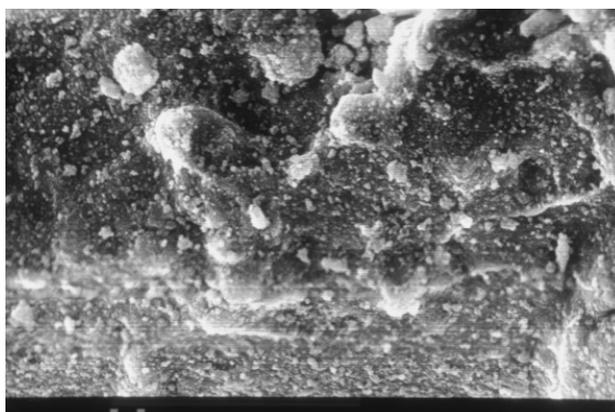


Figura 9. Micrografía de barrido electrónico de la muestra **E15-03**.



e) x1000

f) x4500



g) x4500

Figura 9. Micrografía de barrido electrónico de la muestra **E15-03. (Continuación).**

3.6. Resonancia magnética nuclear

Los datos de resonancia magnética nuclear, que fueron adquiridos en estado sólido mediante la aplicación de un desacoplamiento bipolar y principalmente mediante el empleo del ángulo mágico, se observa una señal a un desplazamiento en -84.094 ppm, asignada a núcleos de ^{29}Si , correspondientes a sistemas tetraédricos (Si-4Al), coincidiendo con la estructura del filosilicato,⁵³ ver **Figura 10**.

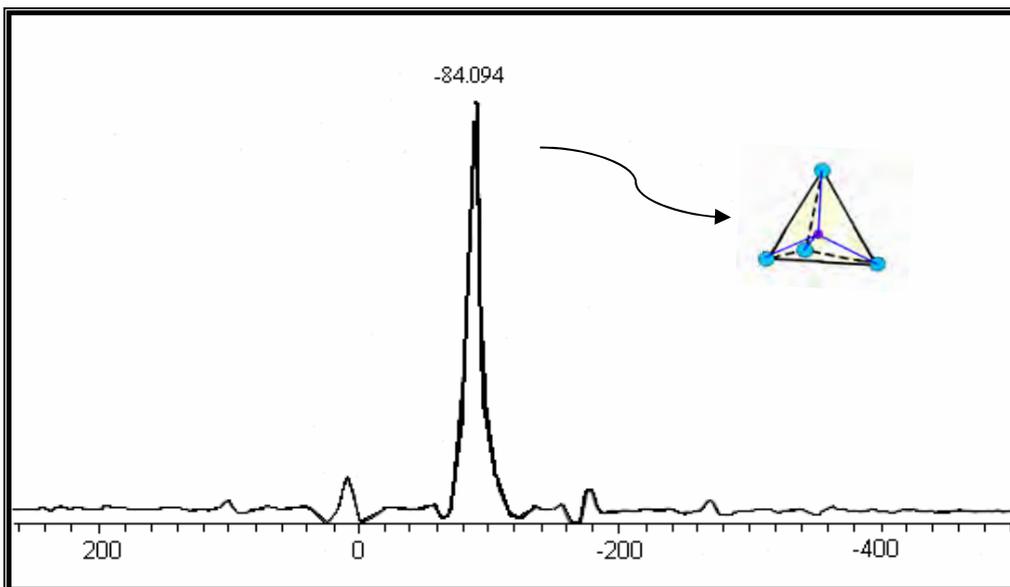


Figura 10. Espectro de RMN-MAS ^{29}Si

A su vez, en lo concerniente a RMN-MAS de ^{27}Al se observa la señal en -1.415 ppm, lo cual es indicativo de la presencia de núcleos de aluminios octaédricos AlO_6 (Al^{VI}), correspondiente a los átomos de las fases que contienen aluminio, y esto se observó por difracción de rayos X, dichas señales corresponden al tipo de silicatos, ver Figura 11.

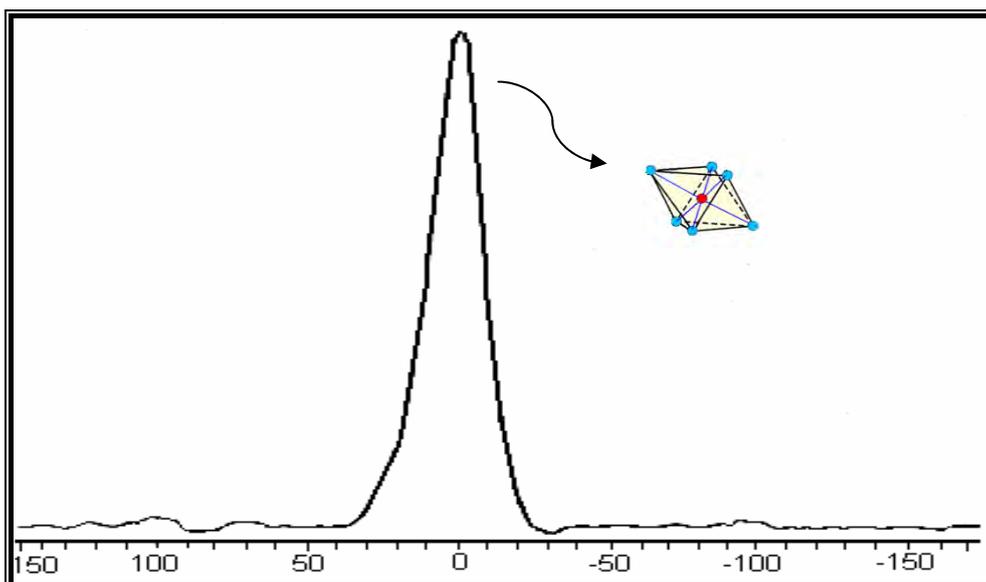


Figura 11. Espectro de RMN-MAS ^{27}Al

3.7. Análisis térmico

Con respecto a la calorimetría diferencial de barrido DSC, en la **Figura 12**, se observa un pico empezando desde 150° C muy ancho cerca de los 355° C se muestra el punto más alto, esto es debido a la combustión de materia orgánica que se manifiesta como desprendimiento de CO₂ y NO_x.⁵⁴

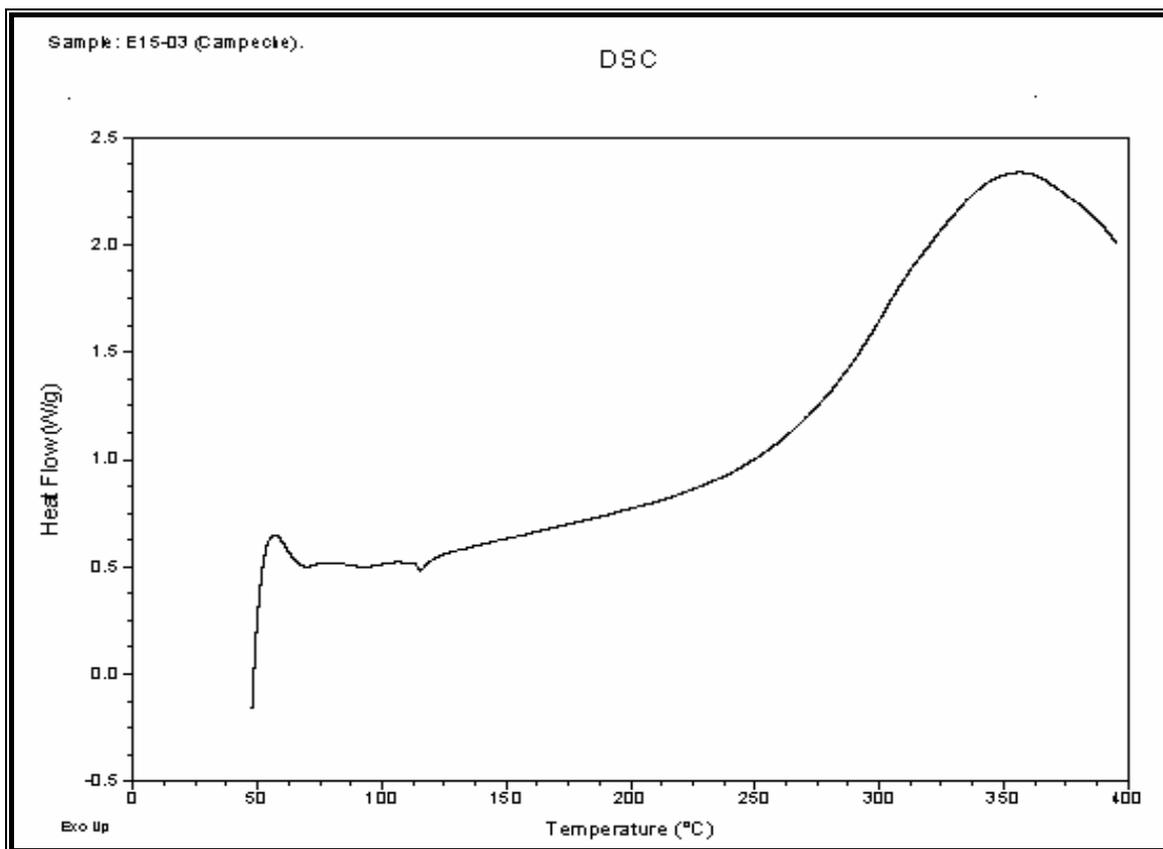


Figura 12. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra **E15-03**;
Campeche

Lo anterior se comprueba con el análisis termogravimétrico (TGA-DTA), en donde la temperatura de la muestra varía en forma continua, la cual es programada linealmente.

El análisis por TGA y DTA muestra la pérdida de peso del material en estudio. En la **Figura 13**, a temperatura de 123 °C, se indica la pérdida del 1.7% de material inicial, correspondiente a un componente volátil, lo que indica la presencia de moléculas de

agua adsorbida en la superficie, siendo esto de gran importancia, porque al tener poca retención de agua superficial favorece la catálisis, ya que se ha podido observar que la presencia de agua suele interferir con la catálisis tipo ácido de Lewis. Asimismo, se ve una pérdida de material de 9.38% a una temperatura de 360.15° C que corresponde al desprendimiento de CO₂, y NO_x lo cual confirma la descomposición de material orgánico en la muestra.⁵⁵

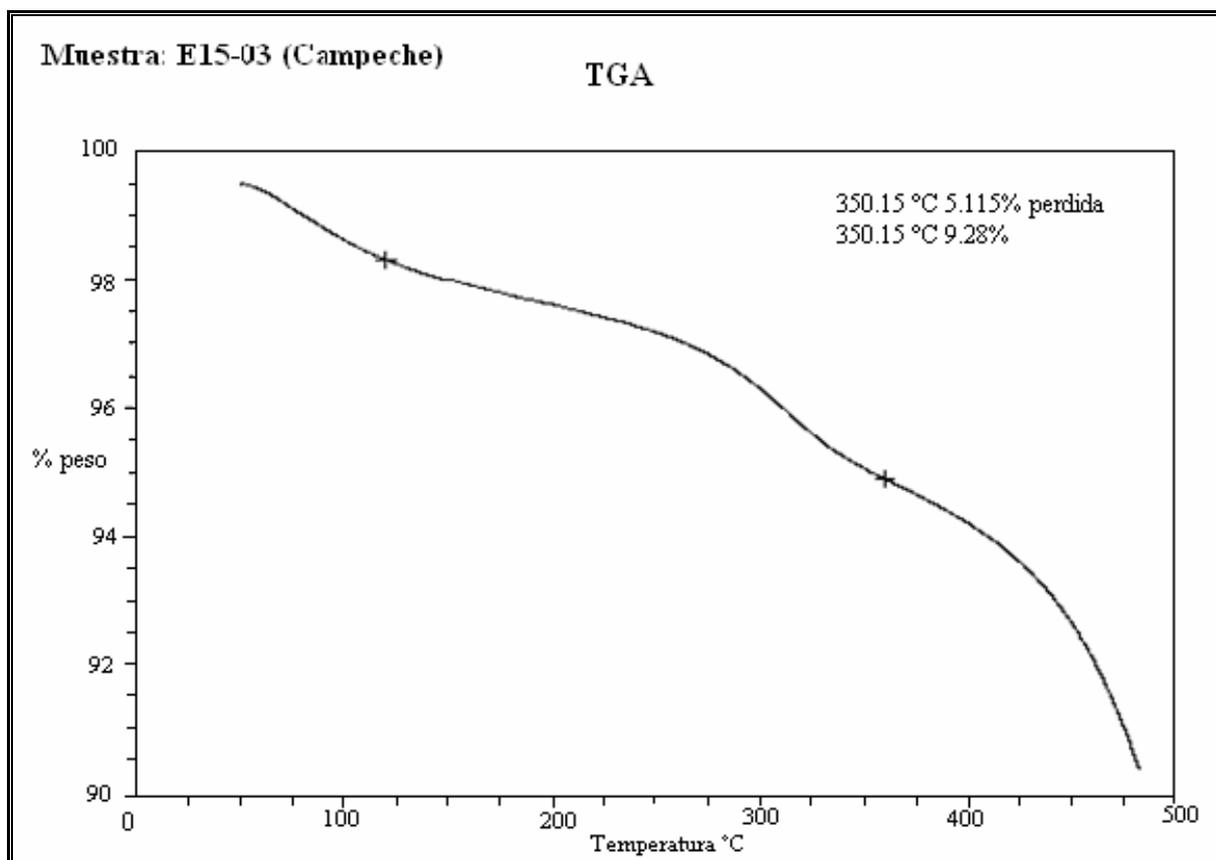


Figura 13. Análisis termogravimétrico

3.8. Espectrofotometría de absorción infrarroja

Se realizó el estudio de acidez de Lewis así como la de Brønsted-Löwry, empleándose la técnica de la piridina.

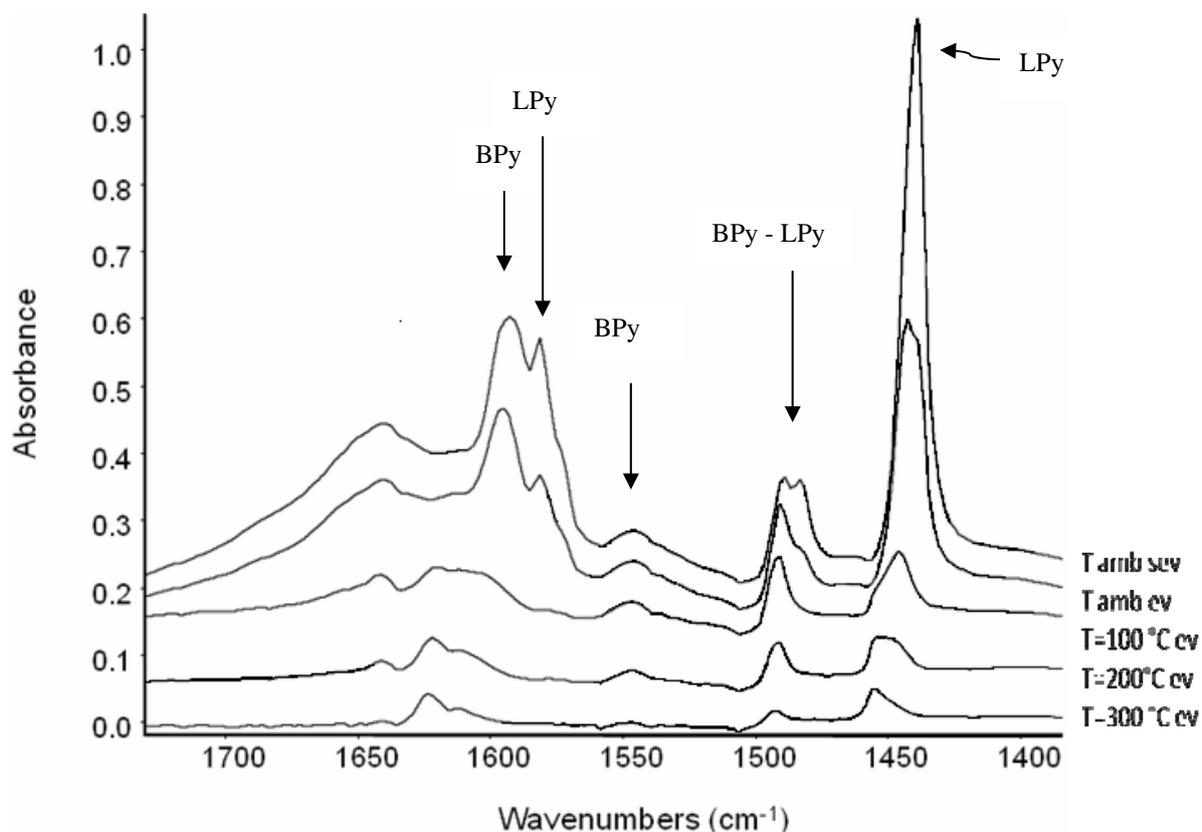


Figura 14. Espectro de absorción infrarroja empleando piridina.

En la **Figura 14** se observan las bandas de absorción propias de la coordinación de la azina con diferentes metales y en particular con el aluminio, en 1445, 1493 y 1580 cm^{-1} , mediante las cuales se explica el carácter ácido de Lewis (LPy) correspondientes a la piridina como especie adsorbente; y en 1482, 1548, 1595 cm^{-1} las cuales son atribuidas para sitios ácidos de Brønsted-Löwry (BPy), por que son característicos por el ion piridonio, el cual destacan la de Lewis, cabe resaltar que las bandas disminuyen conforme se incrementa la temperatura en sistema y por lo tanto la acidez va disminuyendo. De acuerdo a este estudio se realizó un análisis cuantitativo de la acidez para cada temperatura, esto se muestra en la **Tabla 7**, en donde se observo que entre menor temperatura presenta mayor acidez, lo que está con relación a lo anteriormente mencionado, asimismo, es conveniente resaltar que los sitios ácidos de Lewis se presentan en mayor proporción, por lo que a temperatura ambiente y con la muestra sin evacuar tiene una acidez de Lewis 312.93 $\mu\text{mol/g}$ y a temperatura ambiente evacuado baja considerablemente un 44%

de la acidez inicial, en comparación en otros suelos con propiedades catalíticas este a 300°C tiene presencia de sitios ácidos activos.

Tabla 7. Estudio cuantitativo de para los sitios ácidos de Lewis y Brönsted-Löwry

Sitio	μmol/g				
	T _{amb} sin evacuar	T _{amb} evacuado	100 °C	200 °C	300 °C
Lewis	312.93	176.37	60.82	23.62	18.14
Brönsted-Löwry	83.68	66.75	23.26	11.54	1.38

3.9. Evaluación de la actividad catalítica

Se realizó una evaluación catalítica como ácido de Lewis de un suelo de Campeche **E15-03**, al que previamente se le realizó una caracterización fisicoquímica, de lo anterior se constato la presencia de materiales aluminosilicatos como la almandina, así al poner a interaccionar a este con tolueno en diferentes sistemas de activación: Térmico-Clásico, Infrarrojo y Microondas, a diferentes tiempos de reacción se obtuvieron como producto oligómeros de benciltolueno, los cuales fueron cuantificados por medio de CG-EM, **Tabla 8**.

Es importante mencionar que para poder cuantificar y caracterizar, previamente se realizaron pruebas utilizando C₇H₈/cloruro de bencilo/**E15-03**; manteniendo las mismas cantidades y con ello buscar los mejores tiempos de reacción en las diferentes fuentes de activación. Cabe destacar que se utilizaron las mismas cantidades para los tres sistemas de activación.

Estos resultados señalan que la evaluación del suelo de Campeche, Campeche **E15-03**, tiene propiedades catalíticas, encontrando que la formación de los benciltoluenos dependió del tiempo y fuente de activación, es necesario mencionar que dicha formación no se lleva a cabo sin presencia de un catalizador, para comprobarlo se realizó previamente dicho análisis.

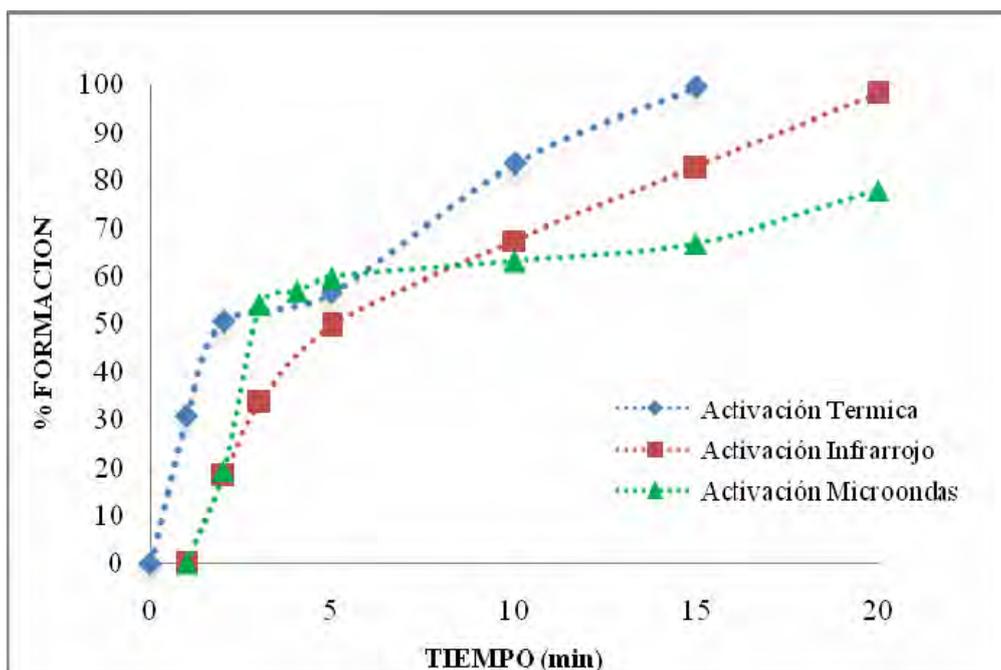
Tabla 8.- Obtención de oligómeros de benciltolueno.

Campeche, Campeche. E15-03		
Sistema de Activación	Tiempo(min)	%
Térmico-Clásico	1	31
	2	50
	5	57
	10	83
	15	98
Infrarrojo	2	18
	3	33
	5	50
	10	67
	20	98
Microondas	2	19
	3	57
	5	59
	10	63
	20	77

La valoración del sistema térmico-clásico, demostró ser bastante bueno, ya que desde el primer minuto tuvo un 31 % de conversión y 57 % a los cinco minutos de reacción llegando al 99 % en tan solo 15 minutos. Es este sistema en especial, se obtuvo, como productos finales dímeros y trímeros.

En el sistema con infrarrojo, se encontró que al minuto 2 se alcanzó un 18 % de formación y al minuto cinco se obtiene un 50 %, para finalmente a los 20 minutos obtener el 98 % de rendimiento, al compararlo con el sistema térmico-clásico se observa que son muy similares, con la diferencia que en este último se obtiene el 99 % en 15 min, como se muestra en la **Tabla 4**, cabe mencionar que esta reacción se realiza en poco tiempo y esto es indicativo de un gran ahorro económico.

En el sistema de microondas al inicio parecía que iba a resultar el mejor método, ya que al minuto 3 de reacción ya se había obtenido el 57% de rendimiento, pero no hubo un aumento significativo posteriormente, ya que a los 10 minutos tan solo se obtuvo el 63% y a los 20 minutos el 77%, por lo que el rendimiento de la reacción es bajo en comparación con los otros dos sistemas.



Grafica 1. Influencia del tiempo de reacción para la formación de benciltoluenosutilizando el suelo del Estado de Campeche, México, con diferentes medios de activación ◆ Térmico-clásico, ▲ Microondas, ■ Infrarrojo.

En la **Grafica 1**, se muestra el avance de los tres sistemas diferentes, el cual nos ilustra que el sistema más eficiente fue el térmico-clásico, teniendo un menor tiempo de reacción y una alto porcentaje de transformación.

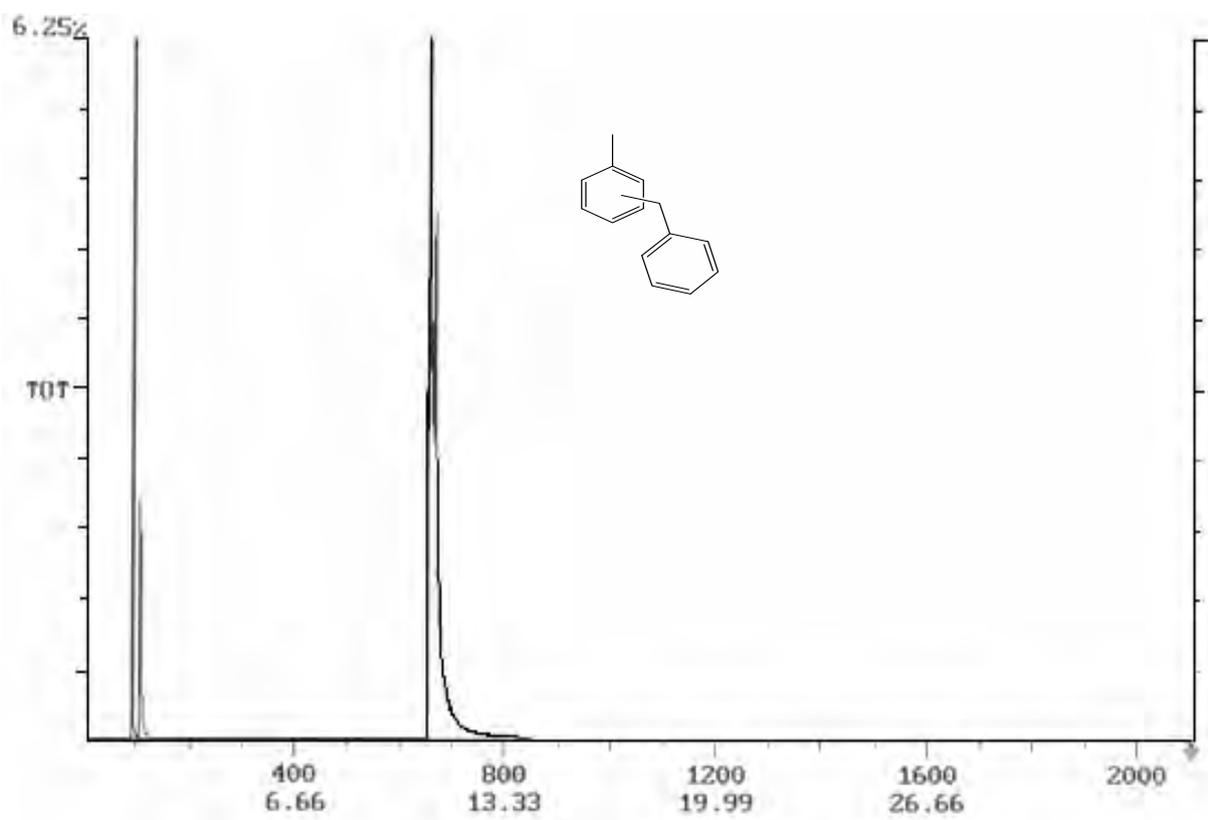


Figura 15. Cromatograma del sistema de microondas a 2 min.

Dichos análisis como se mencionaba anteriormente se hizo por medio de la cromatografía de gases-espectroscopia de masas. En la **Figura 15** se muestra el cromatograma en donde se muestra la formación de dicha reacción, el producto de esta reacción se presenta en tiempo de retención de 11.29, correspondiente al dímero.

En los espectros de masas de los *o* y *p*-benciltoluenos que se muestra en la **Figura 16**, se puede observar un pico m/z 182, congruente con el peso molecular de los dímeros del benciltolueno, así como, fragmentos característicos para este tipo de moléculas como son los de m/z 167, 105, 91, 77 y 65.⁴⁴

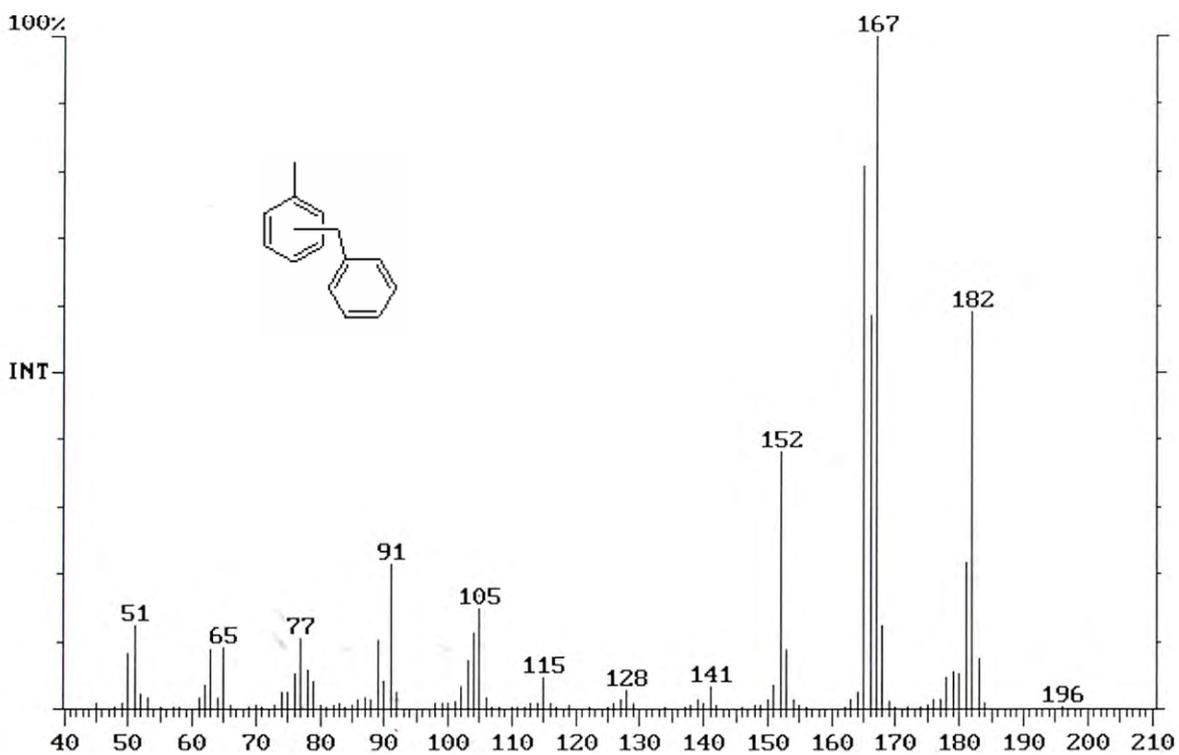


Figura 15. Espectro de masas del Sistema microondas 2 min.

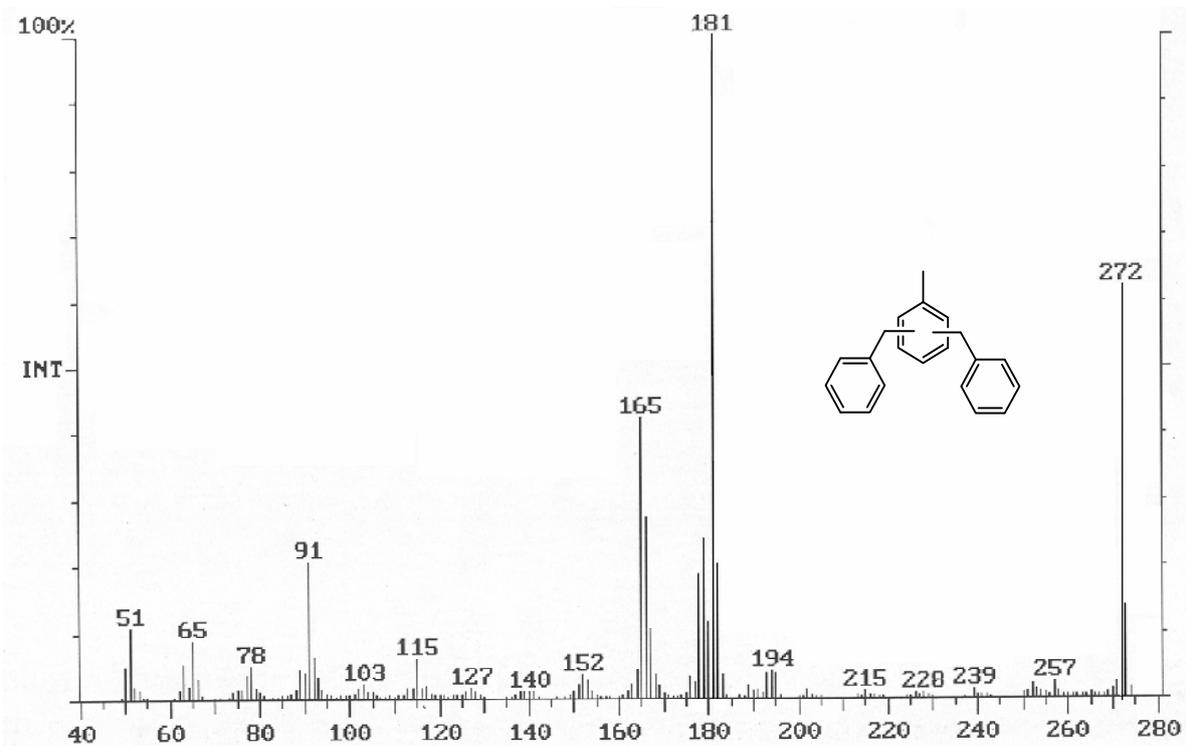


Figura 16. Espectro de masas del Sistema térmico-clásico 15 min.

De acuerdo al espectro de masas en el sistema térmico-clásico se determinó la presencia de trímeros, cabe señalar que solo en esta fuente de activación genera dicha formación, en la **Figura 16**, lo cual resulta evidente al observar el pico con 272 m/z correspondiente al peso molecular de los trímeros.

En la **Figura 17**, corresponde a la cromatografía de gases, donde en dicho análisis se observo a un tiempo de retención de 28.23 un pico correspondiente a la presencia de trímeros, en complemento a esto se hace mención que dicha formación solo se presenta en el sistema de activación térmico, esto se debe a las condiciones que se efectuaron y a que este sistema tiene a favorecer el medio por radicales libres, debido a esto se obtiene la formación de estos fragmentos.

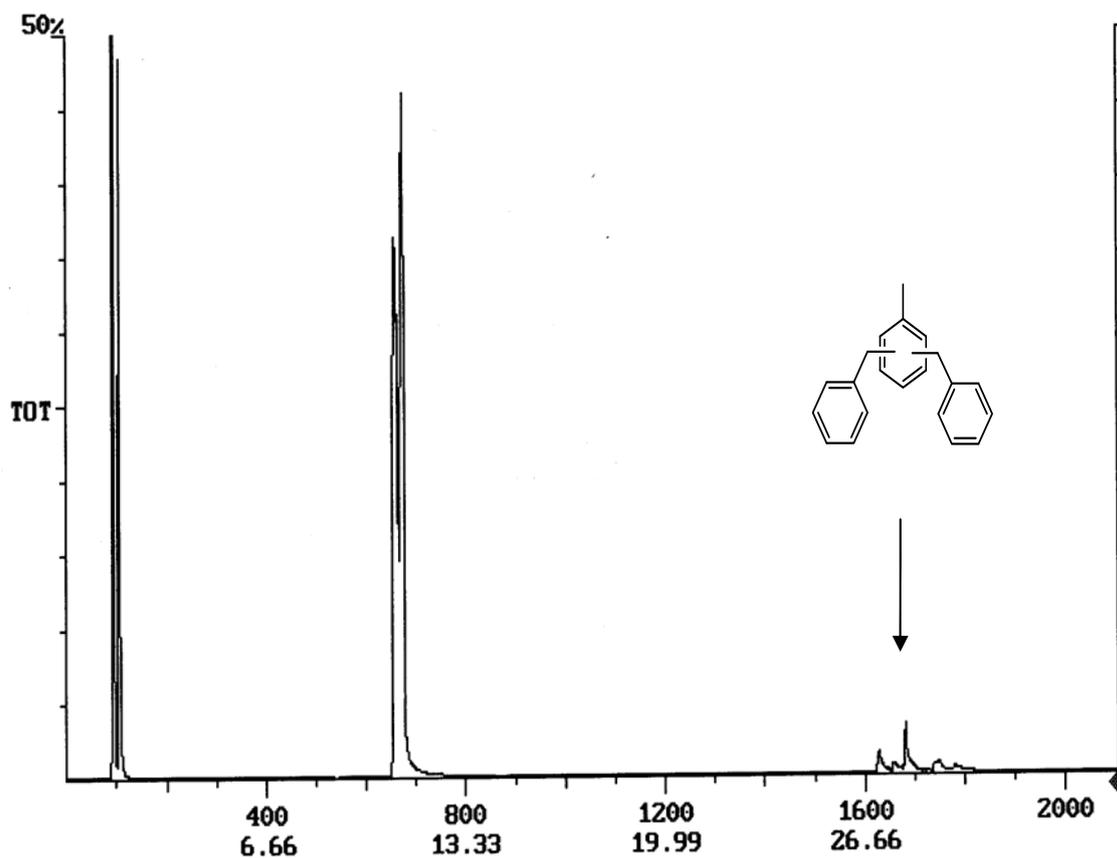


Figura 17. Cromatograma del sistema termico-clasico a 15 min.

CONCLUSIONES

La caracterización se realizó por diversas técnicas analíticas, fisicoquímicas y espectroscópicas, obteniendo la composición mineral, química, estructural y morfológica de un suelo proveniente del Estado de Campeche, México. De los cuales se destaca lo siguiente:

La Difracción de rayos X en polvos, determinó que el suelo **E15-03** contiene una mezcla de silicatos como la almandina, aluminosilicatos del tipo esméctica (pirofilita), asimismo, aluminosilicato de sodio.

Por RMN-MAS de ^{29}Si y ^{27}Al , se pudo constatar que el Silicio posee estructura tetraédrica, mientras que la del Aluminio es octaédrica, coincidiendo con lo obtenido por DRX.

En fluorescencia de rayos X muestra la presencia del silicio en mayor proporción que el aluminio, lo cual también concuerda con porcentaje de estos elementos en los minerales identificados.

Con los análisis térmicos, se pudo determinar que el suelo tiene una mínima cantidad de agua superficial, lo cual es benéfico en su desempeño como catalizador del tipo ácido de Lewis.

La adsorción de N_2 indicó que los parámetros superficiales específicos como: área superficial específica, diámetro promedio y volumen de poro de la muestra son los adecuados para ser considerado como un buen catalizador, clasificándolo como mesoporoso.

El estudio de microscopía de barrido electrónico demostró que el suelo es un material heterogéneo con diversidad en el tamaño de las partículas, así como en el poro y la rugosidad.

El análisis de espectrofotometría de absorción infrarroja, comprobó la presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted–Löwry, siendo los sitios de Lewis los de mayor relevancia en este suelo.

La evaluación catalítica demostró que la muestra **E15-03** actúa como ácido de Lewis, probado en la reacción de alquilación de Friedel-Crafts con excelentes resultados y con un menor impacto ambiental.

Comparado con otros suelos naturales, utilizados en la misma reacción, nos lleva a concluir que el uso de este suelo natural es bueno, ya que los productos se obtienen con excelentes rendimientos en menor tiempo de reacción.

REFERENCIAS

1. Miranda R., Osnaya R., Garduño R., Delgado F. Álvarez, C. y Salmón M. A., *Synthetic Communications* **31**, (2001), 1587.
2. Delgado F., Ríos H., Aceves J. M., Penieres G., Arroyo G., Velasco B., y Miranda R., *Arkivoc* **X**, (2003), 118. Vogels R., Kloprogge J., Geus J., *Journal of Catalysis* **231**, (2005), 443.
3. Houdry E., Burt W. F., Pew A.E., Peter W., *Nat. Pet. News*, 48, (1938) R570.
4. Marshall S., *Pet. Refiner.* **31**, (1952), 263.
5. Milliken T. H., Oblad A. G., Mills G. A., *Clay and Clay Miner* **1**, (1955), 314.
6. Barrer R. M., *Zeolites and Clay Minerals as Molecular Sieves*, Editorial Academic Press, New York, (1978).
7. Hettinger W. P., *Appl. Clay Sci.* **5**, (1991), 445.
8. Miranda R., Arroyo G., Penieres G., Delgado F., Cabrera A., Álvarez C. y Salmón M., *Trends in Heterocyclic Chemistry* **9**, (2003), 196.
9. Armengol E., Cano M.L., Corma A., Garcia H., Navarro M.T., *Chem. Commun.* (1995), 519.
10. Bornemisza E., Fassbender H. W., *Química del Suelo*, San José Costa Rica, Ed. IICA, (1994), 404.
11. Searlle A.B., *Refractory Materials*, Griffin. London, (1924).
12. Domínguez J. M., Guzmán O., Montoya A., Del Angel P., Schifter I., *M.R.S. Proc. Fall Meet, U.S.A.*, Boston, (1990).
13. Ralph E., *Clay Mineralogy*, Chapter 4, Mc. Graw Hill (1953).
14. De Pablo - Galán L., *Clays and Clay Minerals* **38**, (1990), 426.
15. Van Olphen H., *Introduction to Clay Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons (1977), 57.
16. Giese R., *Clays and Clay Minerals* **23**, (1975), 165.
17. Kloprogge J.T., *J. Porous Mater.* **5**, (1998), 5.
18. Gil A., Gandia L.M. and Vicente M.A., *Catal. Rev. Sci., Eng.* **42**, (2000), 145.
19. Kloprogge J.T., Jansen J.B. and Geus J.W., *Clays and Clay Minerals* **38**, (1990), 409.
20. Ding, Z., Kloprogge, J.T. and Frost, R.L., *Journal of Porous Materials* **8**, (2001), 273.

21. Moore D., Robert C. Reynolds., *X-rays Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.*, Oxford University Press, (1997).
22. Jones W., *Catalysis Today*, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, (1988).
23. Smith J.M., *Ingeniería de la Cinética Química*, Ed. Continental, México, D.F. (1991), 771.
24. Corma A. *Chem. Rev.* **95**, (1995), 559.
25. Tanabe K. *Catalysis: Science and Technology*; Eds. Anderson, J.R.; Boudart, M., Springer-Verlag, Berlin, chapter 5, (1981), 2.
26. Tanabe, K. *Solid Acid and Solid: Synthesis, Structure and Reactivity*; Derounane, E.G.; Lemos, F.; Naccache, C.; F.R. Ribeiro, (Eds). NATO ASI Ser. New York, (1991), 352.
27. Alther G. R., *Appl. Clay. Sci.* **1, 3**, (1986), 373.
28. William P., Hettinger J., *Applied Clay Science* **5**, (1991), 445.
29. Lazlo P., *J. Phys. Org. Chem.* **11**, (1998), 36.
30. Vaccari A., Clays and catalysis, *Applied Clay Science* **14**, (1999), 161.
31. Shephard D. S.; Sankar G.; Thomas J. M.; Ozkaya D.; Johnson B. F. G.; Raja R.; Oldroyd R. D.; Bell R. G.; *Eur. Chem. J.* **4**, (1998), 1214.
32. Vogels R.J.M.J., Kloprogge J.T., Geus J.W., *Appl. Catal. A.* **25**, (2004), 458.
33. Sato T., Brown D., Johnson B. F. G., *Chem. Commun.* (1997), 1007.
34. Mingos D.M.P., *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University, Oxford, (1998). Mingos D.M.P., *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, New York, (1990).
35. Zhou W., Shephard D. S., Thomas J. M., Maschmeyer T., Johnson B. F. G., Bell R. G., *Science* **280**, (1998), 705.
36. Gates B.C., *Chem Rev.*, 95, (1995), 511; Okuhara T., *Chem. Rev.* **102**, (2002), 3641.
37. Willar H.H., *Instrumental methods of analysis*, 7a ed., U.S.A., (1992).
38. Friedel C., Crafts J., *Ann. Chim.* **1**, (1984), 449.
39. Kantam M.L., Kavita B. and Figueras F., *Catal. Lett.* **51**, (1998), 113.
40. Koltunov K., Walspurger S. and Sommer J., *Tetrahedrom Lett.* **45**, (2004), 3547.
41. Adams B., *Fieser Organic Reactions III*, John Wiley & New York, (1998).

42. Chitnis S.R., Sharma M.M., *J. Catal.* **160**, (1996), 84.
43. Yamagisawa, Shimizu T., Kuroda C. and Kato C. Bull; *Chem. Soc. Jpn*, **63** (1990), 988.
44. Aldrich, Manual de Productos Químicos Finos y Equipos de Laboratorio (2008-2009).
45. Miranda R., Ríos H., Delgado F., Castro M., Cogordán M. y Salmón M., *Applied Catalysis A: General* **244**, (2003), 217.
46. Mishra T. and Parida K.M., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **121**, (1997), 91.
47. Kooli F., and Jones W., *J. Mater Chem.* **8**, (1998), 2119.
48. Miranda R., Delgado F., Velasco L., Perez J., Salmon M, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**, (2000), 188.
49. Beiker A., *Int. Chem. Eng.* **25**, (1985), 16.
50. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. and Venturelli B., *Catalysis Today* **41**, (1998), 207.
51. Hino M., Ph D. Thesis, Hokkaido University (1982); Matsushashi H., Hino M., Arata K., *Chem. Letter* **1027**, (1988); Arata K., Hino M., *Appl. Catal.* **59**, (1990), 197.
52. Groundy P. J., Jones G. A., *Electron Micoscopy in the Study on Materials*, Edward Arnold, London, (1976).
53. Weiss C., Altane S., Kirkpatrick R., *American Mineralogist* **72**, (1987), 935.
54. Daniels T., *Thermal Analysis*, Kogan, London, (1973).
55. Sarikaya Y., Önal M., Baran B., Alemdaroglu T., *Clays and Clay Minerals* **48**, (2000), 557.