



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

*“Caracterización fisicoquímica y determinación de la
actividad catalítica de un suelo del Estado de Veracruz”.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERIO QUÍMICO

P R E S E N T A :

JUAN ALBERTO MONTIEL DIMAS

ASESORES: DR. JUAN MANUEL ACEVES HERNÁNDEZ
M.C. LAURA BERTHA REYES SÁNCHEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

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 y determinación de la actividad catalítica de un suelo del Estado de Veracruz".

que presenta el pasante: Juan Alberto Montiel Dimas
con número de cuenta: 30119695-0 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

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

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 10 de Noviembre de 2008

PRESIDENTE Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

VOCAL Dr. René Miranda Ruvalcaba

SECRETARIO Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

PRIMER SUPLENTE Dr. Gabriel Arroyo Razo

SEGUNDO SUPLENTE MC. Bernardo Francisco Torres

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A DIOS POR LA VIDA Y POR TODO, GRACIAS

A mis Padres:

Les dedico esta tesis como un testimonio de mi infinito aprecio y agradecimiento, por toda una vida de esfuerzos y sacrificios, por su incondicional apoyo y cariño que me brindaron en todo momento de mi vida, mis padres Roberto Montiel Castelán y Benita Dimas Damaso por ser un orgullo y ejemplo para mí.

Hermanos:

Mario, Bertha y Diego; por tantos momentos vividos en familia, por su apoyo y consejos, la conclusión de este trabajo es un logro que comparto con ellos.

Maestros:

Quisiera agradecer a todos y cada uno de mis maestros de la carrera de ingeniería química, por brindarnos su conocimiento, su apoyo, sus críticas y experiencias que en muchas ocasiones nos motivan a ser mejores personas y mejores ingenieros.

Asesores:

Dr. Juan Manuel Aceves Hernández y M.C. Laura Bertha Reyes Sánchez, les agradezco por su cordialidad, apoyo, motivación, tiempo y por su colaboración a lo largo de este trabajo. También quisiera agradecer de manera especial al Dr. René Miranda Ruvalcaba, Dr. Gabriel Arturo Arroyo Razo y M.C. Bernardo Francisco Torres por su apoyo y por permitirme conocer la gran experiencia que de ustedes emana.

Amigos:

A todos mis amigos de la generación I.Q. 31 con quienes compartí mis mejores experiencias, alegrías y desventuras.

A Diana Elizabeth:

Quién me brindo su apoyo incondicional, amor, motivación, su compañía y por el tiempo de felicidad que hemos compartido juntos.

Se agradecer de manera muy especial a todas las personas que de alguna manera contribuyeron al desarrollo de este trabajo, cordialmente a: Drausin Jiménez Celi, Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, Dra. Olivia Nogez Cordova y Rodolfo Robles, etc. Al laboratorio L-122 de la Sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por sus instalaciones, material y equipo para realizar este trabajo. También se agradece al Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) y al proyecto PAPIIT-UNAM IN213007.

Índice

	Pág.
1.- Glosario	iii
2.- Resumen (Abstract)	vii,viii
3.- Introducción	ix
4.- Antecedentes	xi
5.- Generalidades	1
5.1.- Catálisis	1
5.1.1.- Catálisis heterogénea	4
5.1.2.- Tipos de catalizadores	5
5.1.3.- Características de un catalizador	6
5.1.4.- La arcilla como catalizador	7
5.1.5.- Suelo	8
5.2.- Definición de arcilla	11
5.2.1.- Silicatos	12
5.2.2.- Estructura de las arcillas	16
5.2.3.- Posibles minerales encontrados en el suelo estudiado	19
5.2.4.- Cuarzo	19
5.2.5.- Giniíta	21
5.3.- Benciltoluenos	22
5.4.- Reacción de Friedel-Crafts	25
5.5.- Técnicas empleadas para la caracterización	26
6.- Hipótesis	29
7.- Planteamiento del problema	30
8.- Objetivos	31
9.- Experimental	32
9.1.- Descripción del sitio de muestreo	32
9.2.- Equipos utilizados en las técnicas de caracterización	34
9.3.- Materiales y reactivos	37
9.4.- Condiciones de la reacción de Friedel-Crafts	38
9.4.1.- Reacciones activadas con energía térmica	39
9.4.2.- Reacciones activadas con energía infrarroja	39
9.4.3.- Reacciones activadas con energía de microondas	40
9.5.- Identificación de la formación de benciltoluenos	40
9.5.1.- Tipificación de productos mediante ccf	40
9.5.2.- Identificación de benciltoluenos con CG-MAS	42

10.- Resultados y discusión	Pág. 44
10.1.- Análisis morfológico	44
10.2.- Determinación de la composición atómica de la muestra	45
10.3.- Compuestos contenidos en el suelo	46
10.4.- Método de isothermas de adsorción-desorción (BET)	47
10.5.- Cuantificación de sitios ácidos con pivalonitrilo	48
10.6.- Estudio de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{27}Al	49
10.7.- Análisis térmico	52
10.7.1.- Calorimetría diferencial de barrido	52
10.7.2.- Prueba simultanea de TGA-DTA	53
11.- Actividad catalítica	55
11.1.- Evaluación de poder catalítico	55
11.2.- Cuantificación de la reacción de alquilación	56
12.- Conclusiones	59
13.- Bibliografía	61
14.- Apéndice	65
A.- Microscopía electrónica de barrido	65
B.- Fluorescencia de rayos-X	69
C.- Difracción de rayos-X	73
D.- Método de Isothermas de BET (Adsorción-desorción de N_2)	76
E.- Espectrofotometría de infrarrojo	79
F.- Resonancia magnética nuclear	83
G.- Análisis térmicos	86
G.1.- Calorimetría diferencial de barrido	87
G.2.- Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico	89
H.- Bibliografía del apéndice	92

1.- Glosario

A	Amperes
Å	Angstrom
atm	Una atmosfera de presión equivale a 760 torr = 14.695 psi
ATD	Análisis térmico diferencial
Au	Oro
Al	Aluminio
AlCl ₃	Cloruro de aluminio
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
Ag	Plata
BET	Método de Brunauer, Emmett, Teller
BF ₃	Trifluoruro de boro
Bi ₂ O ₃	Trióxido de bismuto
C	Carbono
C ₇ H ₈	Tolueno
Ca	Calcio
CeSO ₄	Sulfato cérico
cm ⁻¹	Inverso de centímetros
cm ³ /g	Centímetro cúbico por gramo
ccf	Cromatografía de capa fina
CO ₂	Dióxido de carbono
CIC	Capacidad de intercambio cationico
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo (III)
Cu	Cobre
Cu ₂ O	Óxido cuproso
DRX	Difracción de rayos-x
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Análisis térmico diferencial
Dp	Diámetro de poro promedio
DTGS	Sulfato de triglicerina deuterado
EA-IR	Espectrofotometría de absorción infrarroja

eV	Electronvolts
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación
Fe	Hierro
FeCl ₃	Cloruro férrico
FRX	Fluorescencia de rayos-x
g	gramos
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
HF	Ácido fluorhídrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
hkl	Índices de Miller
hrs	horas
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
K	Potasio
keV	Kiloelectron volts
KJ/Kg	Kilo juoles por kilogramo
K _{eq}	Constante de equilibrio
km	kilómetros
MAS-NMR	Resonancia magnética nuclear bajo giro en ángulo mágico
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MoO ₃	Óxido de molibdeno
Mg	Magnesio
MgO	Óxido de magnesio
MnO ₂	Dióxido de manganeso
mg	Miligramos
ml	Mililitros
mm	Milímetros
m ² /g	Metros cuadrados por gramos
Mo	Molibdeno
Na	Sodio
N ₂	Nitrógeno
Ni	Níquel

$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	<i>n</i> -hexano
nm	Nanómetros
O	Oxígeno
P _{eb}	Punto de ebullición
PEMEX	Petróleos Mexicanos
ppm	Partes por millón
pH	Potencial de hidrogeno
P.M.	Peso molecular
Pt	Platino
Pd	Paladio
Q ⁿ	Grado de condensación de las unidades de los silicatos
R	Constante de los gases ideales 1.98 cal/°K mol
Rh	Rodio
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
Ru	Rutenio
SEA	Sustitución electrófila aromática
Si	Silicio
SiO ₂	Cuarzo (óxido de silicio)
Sg	Área superficial específica
T	Temperatura
TAFF	Tonsil actisil FF
Ti	Titanio
TOE	Tonsil optimum extra
TRC	Tubo de rayos catódicos
TGA	Análisis termogravimétrico
UV	Ultravioleta
Vg	Volumen de poro
Vm	Volumen de macroporos
W	Wolframio
WRB	Base Mundial de Referencia para los Recursos del suelo
ZnCl ₂	Cloruro de zinc

ZnO	Óxido de zinc
μA	Micro amperes
μm^2	Micrómetros cuadrados
ΔH	Entalpía
ΔG°	Energía libre de Gibbs
$^\circ\text{C}$	Grados centígrados
$^\circ\text{K}$	Grados Kelvin
λ	Longitud de onda
$n\lambda = 2d \sin \theta$	Ley de Bragg

2.- Resumen

En el presente trabajo de tesis se, informa de la caracterización de una muestra de suelo (E 15-07) proporcionada por el INEGI; al respecto se emplearon las técnicas siguientes: la microscopía electrónica de barrido se utilizó para determinar la morfología de la muestra, la fluorescencia de rayos-x sirvió para conocer la composición atómica del suelo, del estudio de difracción de rayos-x se obtuvieron los compuestos contenidos, a su vez mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se establecieron los respectivos parámetros superficiales, la espectrofotometría infrarroja mediante la molécula sonda de pivalonitrilo sirvió para cuantificar los sitios ácidos, en complemento con la resonancia magnética nuclear en estado sólido para los átomos de ²⁹Si y ²⁷Al se conocieron los diferentes ambientes químicos, por ultimo con la calorimetría diferencial de barrido y simultáneamente un análisis térmico diferencial con un análisis termogravimétrico demostraron la cantidad de agua superficial e interlaminar así como también la estabilidad de la muestra. Es conveniente recordar que las anteriores técnicas son comúnmente utilizadas para el estudio de posibles catalizadores.

Una vez concluidos los análisis anteriores se llevo a cabo una evaluación catalítica del suelo mediante una reacción de alquilación del tipo Friedel-Crafts utilizando energía térmica (clásica), microondas e infrarroja como fuentes de activación.

(Abstrac)

In this work thesis, is informed the characterization of a soil sample (E 15-07) provided by the INEGI, on the matter was used the following techniques: scanning electron microscopy were used to determine the morphology of the sample, the x-ray fluorescence was used to determine the atomic composition of the soil, of the study of x-ray diffraction were obtained the compounds contained, in turn by means of the adsorption-desorption isotherms of N₂ were settled down the surface parameters, the infrared spectrophotometry by pivalonitrilo probe molecule was used to quantify the acid sites, in complement with the nuclear magnetic resonance in solid state for atoms ²⁹Si and ²⁷Al were known the different chemical environments, finally with the differential scanning calorimetry and simultaneously a differential thermal analysis with a thermogravimetric analysis showed the amount of surface water and interlaminar as well as the stability of the sample. It is worth recalling that the previous techniques are commonly used for the study of potential catalysts.

Once concluded the previous analysis was carried out an assessment catalytic of the soil through a reaction of alkylation type Friedel-Crafts using thermal energy (classical), microwave and infrared like sources of activation.

3.- Introducción

En México existe una gran diversidad de recursos naturales que ofrecen, además de una posición privilegiada, una excelente oportunidad de estudio, en particular en el aspecto edafológico. Esto si bien constituye un reto, es a la vez una gran oportunidad para profundizar en su conocimiento desde diferentes perspectivas disciplinarias y nuevos enfoques que nos acerquen a su uso y manejo sustentable. Bajo esta perspectiva, en el presente trabajo se busca, a partir del estudio interdisciplinario del recurso suelo, contribuir al estudio de las arcillas presentes en un suelo del Estado de Veracruz, buscando su mejor aprovechamiento agrícola, pecuario, industrial y/o biomédico.

La mayoría de las investigaciones realizadas a los suelos actualmente, se hace desde una perspectiva edafológica, y tiene como objetivo principal conocer la composición y problemática de su manejo; sin embargo, no todos los suelos son igualmente aprovechables para la actividad agropecuaria, y sí en cambio, las arcillas y zeolitas presentes en ellos, se pueden estudiar y aprovechar en otros procesos catalíticos, mineralógicos, etc. económicamente rentables y aportar conocimiento para la generación de procesos sustentables. (Venuto, P. B., *Perspective on Zeolite Catalysis*, Am. Chem. Soc.; Washington, D.C, 101, 261-283,1971). Por ello, la caracterización fisicoquímica de las arcillas presentes en muestras de suelos mexicanos, resulta hoy de gran interés común a diversas áreas de la ciencia, pues el contar con esos datos permitirá abundar, tanto en el conocimiento de nuestros recursos naturales, como en el de sus posibilidades de utilización en muy diversos procesos de interés industrial y económico. Entre los más importantes destacan, su empleo como catalizador heterogéneo y como arcillas expandibles (utilizadas en la perforación de pozos petroleros), entre otras aplicaciones.

Conociendo las distintas aplicaciones que se le pueden acreditar a algunas arcillas, en el presente trabajo se le determinará el poder catalítico a la muestra de suelo, ya que en la actualidad se sabe que aproximadamente el 90% de las industrias que llevan a cabo reacciones químicas dentro de sus procesos de producción son realizadas mediante la ayuda de catalizadores; esto debido esencialmente al realizar un análisis costo-beneficio de las reacciones resulta más redituable el utilizar catalizadores dentro de dichas reacciones ya que el tiempo de reacción puede ser manipulado a conveniencia, obteniéndose una optima producción y generando mayores ganancias a los industriales; que en un momento dando se verá reflejado en un mayor desarrollo económico del país.

Por todo lo anterior es importante determinar las características fisicoquímicas de las arcillas presentes en los suelos, para ello en el presente trabajo se emplearon las siguientes técnicas para la caracterización de la muestra de suelo en estudio (E 15-07) y se resumen de la siguiente manera: mediante la microscopía electrónica de barrido se observó que la muestra de suelo es morfológicamente heterogénea tanto en la distribución como en el tamaño de las partículas constituyentes; con el estudio de fluorescencia de rayos-x se determinó la composición atómica sintetizada con la fórmula $O_{2.1}S_{1.28}Al_{0.5}Fe_{0.21}$; de la difracción de rayos-x se exhibió la presencia de cuarzo y giniita como compuestos contenidos en el suelo; mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 73°K adquiridas para el material estudiado por el método de BET se establecieron los siguientes parámetros superficiales: 54 m²/g de área superficial específica, un volumen de microporos menores a 1260 Å de 0.13cm³/g, un volumen de macroporos de 0.77 cm³/g y finalmente un diámetro de poro promedio de 78 Å; con la espectrofotometría de adsorción infrarroja (empleando como molécula sonda al pivalonitrilo) se determinó la acidez de Lewis mediante dos bandas situadas en 2305 y 2280 cm⁻¹, también se determinó la fuerza de los grupos hidroxilo con la banda situada en 2255 cm⁻¹ y la fisisorción de la muestra con la banda de 2236 cm⁻¹; en relación a los resultados de resonancia magnética nuclear que fueron adquiridos en estado sólido y bajo giro en ángulo mágico, se hicieron presentes diferentes ambientes químicos asignados a el núcleo de ²⁹Si, mismos que se localizan en las señales de -83.306 y -99.155 ppm a los cuáles se les asignó las unidades estructurales de Si₃O₁₀⁻⁸ y Si₈O₂₀⁸⁻ respectivamente, por otro lado los ambientes químicos pertenecientes al núcleo de ²⁷Al se encuentran en la señal de -11.629 ppm revelando así la presencia de núcleos de aluminio de coordinación octaédrica y tetraédrica; finalmente con respecto a los análisis térmicos y en particular con los resultados de la calorimetría diferencial de barrido, se exhibe una curva dentro de la cual se observa una serie de eventos endotérmicos en un rango de 50 a 350 °C: fusión, oxidación, transición vítrea y degradación; el segundo análisis térmico se realizó de manera simultánea entre un análisis termogravimétrico y un análisis térmico diferencial el cual muestra una curva con dos pérdidas significativas de masa, correspondientes a la pérdida de moléculas de agua sorbida e interlamina y a la pérdida de materia orgánica en forma de COx y NOx. En lo referente a la determinación del poder catalítico de la muestra se puede decir que es efectivo y tiene buenos rendimientos utilizando la energía de microondas como fuente de activación.

4.- Antecedentes

Los catalizadores juegan un papel importante en varios procesos químicos relevantes que contribuyen a mejorar la calidad de vida de los seres humanos en nuestro entorno cotidiano. La producción de combustibles limpios para el transporte y la generación de electricidad, la disminución de las emisiones contaminantes de automóviles y la fabricación de plásticos, productos químicos en general y fibras sintéticas son solo algunos de los procesos en los que la catálisis tuvo un papel preponderante durante el siglo XX. Sin duda alguna, el uso de catalizadores en diversas reacciones químicas y procesos industriales proporciona grandes ventajas como una mejor selectividad, una reducción en los costos de energía de activación de las reacciones debido al aumento de la velocidad en que se presentan los productos de reacción, lo que trae consigo y de manera conjunta un aumento de la producción a nivel industrial, así como el hecho de que los catalizadores pueden ser reciclados, es decir que conservan sus sitios activos inclusive después de ser utilizados en varias ocasiones.^[1]

La comprensión del lugar que toman los catalizadores así como la búsqueda de nuevos materiales catalíticos son temas actuales de la investigación científica en el mundo. El avance tecnológico para este siglo requiere de nuevos catalizadores para sustentar el desarrollo de nuevas tecnologías, que satisfagan las necesidades actuales que exigen el diseño de productos y procesos que no dañen el medio ambiente.

Sin lugar a duda, la ingeniería química así como la industria química durante mucho tiempo fueron consideradas proveedoras de confort y de innovaciones, sin embargo han recorrido un complejo camino que las llevó a ser vistas en la actualidad como las principales responsables de ensuciar el planeta. De hecho la industria química es la que libera la mayor cantidad y variedad de sustancias tóxicas al medio ambiente. Es innegable que los ingenieros químicos, químicos y la comunidad científica en general, con sus desarrollos han contribuido sustancialmente a contaminar el mundo. Pero también es cierto que han participado activamente en la búsqueda de soluciones para los problemas ambientales actuales.

Dentro del contexto ambiental un tema de gran interés y que se le está dando cierta relevancia en la opinión internacional en la actualidad es el aumento del efecto invernadero que se cree que es el principal causante del calentamiento global y de acuerdo con el Panel Internacional Sobre Cambio Climático (IPCC), una duplicación de los gases de invernadero incrementaría la temperatura terrestre entre 1 y 3.5 °C; aunque

no parezca mucho, es equivalente a volver a la última glaciación, pero en la dirección inversa. Por otro lado, el aumento de temperatura sería demasiado rápido, haciendo muy difícil que los ecosistemas y los seres vivos del planeta se adapten, además a medida que la temperatura aumente, los casquetes polares se derretirán ocasionando que parte de la energía solar no sea reflejada por los mismos, lo que a su vez originara que algunas ciudades de los E.U.A, India, China y Holanda entre otras queden inundadas, entonces de forma simultánea al incrementarse la superficie de agua en el planeta existirá una mayor cantidad de agua por ser evaporada lo que incrementara la concentración de vapor de agua en la atmósfera y como se sabe el vapor de agua es considerado como gas de efecto invernadero, así pues se provocara un efecto amplificador que acelerara una serie de cambios bruscos en el clima a nivel mundial. En realidad existen una gran diversidad de hipótesis sobre las consecuencias que traería el cambio climático, una de las más importantes es la que predice una pequeña era de hielo, al desequilibrar la circulación termohalina del planeta que es regida por las diferencias en la densidad del agua de mar, producto de diferencias en temperatura y salinidad. ^[2]

Hoy por hoy son cada vez más claras las evidencias de que el clima global está cambiando considerablemente, ya que se han reportado gran cantidad de huracanes, inundaciones, tornados y algunas otras variaciones hidroclimáticas que en otros años no se habían reportado e inclusive se cree que el cambio climático sea el responsable de la desaparición, evolución y migración de algunas especies animales, además del generar diversas enfermedades.

Las principales causas del aumento en el efecto invernadero en las últimas décadas se deben esencialmente a las actividades de origen antropogénico como la quema de combustibles de origen fósil, deforestación y la actividad industrial entre una gran diversidad de actividades, en la actualidad se cree que el gas de efecto invernadero o termoactivo en mayor proporción es el dióxido de carbono seguido del gas metano, según el International Energy Outlook publicado por la EIA (Administración de Información de Energía de los Estados Unidos de América) en el año 2004 se liberaron cerca de 26 mil millones de toneladas de CO₂ a la atmosfera, a través del consumo de combustibles de origen fósil, esto representa que en promedio se estarían emitiendo poco más de 4 toneladas por persona que habita en el planeta. Esto sin contar por supuesto con el CO₂ liberado por las plantas, animales y otras fuentes como parte del ciclo natural del carbono. ^[3]

Aunado al calentamiento global otro problema de interés actual es el creciente incremento exponencial de la contaminación ambiental a nivel mundial que afecta seriamente al aire, suelo, agua, flora, fauna, rompiendo el equilibrio ecológico y desde luego perjudicando la salud humana. Esta es causada por el acelerado crecimiento demográfico y su progresiva concentración en centros urbanos, que demandan una mayor cantidad de combustibles de origen fósil que genera a su vez grandes emisiones de gases contaminantes, así como también la generación de millones de toneladas de basura debida entre otras cosas a una tendencia denominada etimológicamente consumismo y sus vertientes, sin embargo existen muchas fuentes de contaminación ambiental de origen antropogénico presentadas en distintas formas como física, química, biológica, etc. que pueden ser provocadas a su vez por contaminantes en fase sólida, líquida y gaseosa, así como mezclas de ellas, que son resultado de algunas actividades económicas que son parte esencial de las sociedades ya que estas permiten la generación de riquezas, el trabajo de los individuos, la producción de bienes y servicios que garantizan un bienestar social y una cierta comodidad en la vida cotidiana. Dentro de estas actividades económicas destaca la industria y todas sus ramas, contribuyendo al deterioro ambiental y con toda clase de sustancias químicas peligrosas nocivas al medio ambiente, productos no biodegradables o insumos que son el resultado de la invención de nuevas tecnologías que en un principio parecen ser inofensivos y luego se demuestra lo contrario, de esta manera con frecuencia se descubren nuevas formas y fuentes de contaminación. Por otra parte sumado al violento desarrollo industrial, los desastres ecológicos son otra fuente de contaminación, tales como los derrames de petróleo en los mares y océanos; los incendios forestales sumado a contaminación por plaguicidas, fertilizantes y pesticidas acaban con millones de hectáreas de flora; los escapes radiactivos son desastres producidos por el mal manejo de residuos y accidentes dentro de las centrales nucleares que en la actualidad suman más de 424 centrales nucleares dispersadas en 25 países, sin embargo este número no ha aumentado debido a accidentes como la explosión registrada en Chernobyl el 26 de abril de 1986.^[4]

En respuesta a la creciente contaminación a nivel mundial se han tomado algunas medidas que si no son suficientes para erradicar totalmente la contaminación, por lo menos tratar de prevenir o regular de algún modo la creciente contaminación mundial; algunas de estas medidas son el reciclaje, la regulación sobre el uso de fertilizantes, pesticidas, la tala inmoderada de arboles, el uso de sustancias peligrosas en diversos

procesos industriales, el desagüe de desechos industriales y aguas negras incorporadas en ríos, lagos, lagunas e incluso en mares y océanos; en lo que se refiere a la contaminación del aire en casi todos los países se obliga a los fabricantes de autos a implementar un convertidor catalítico para controlar las emisiones contaminantes de los autos, así mismo se exige a las refinerías productoras de combustibles la reducción de azufre, plomo y otros compuestos que deterioren la calidad del aire. ^[5]

Con base a lo anterior, tanto la ONU como la UNESCO, durante las cumbres de Tbilisi del año 1987, Río de 2000 y Johannesburgo del 2002; e instituciones civiles y de interés social como "Greenpeace" han hecho hincapié en la importancia de realizar y apoyar la educación del mismo modo que la formación científica, mediante actividades que influyan significativamente en los futuros ciudadanos, preparándolos para afrontar los nuevos retos de responder a los problemas ambientales. Entre esos grandes retos, por un lado existe la necesidad de formar científicos con una ideología ambiental del desarrollo de la ciencia y por el otro, al conjugar de forma simultánea esta actividad formativa, con el desarrollo de alternativas de origen natural, utilizando materiales originarios del país, de bajo costo y del menor impacto ambiental posible. En complemento con las anteriores cumbres ambientales, también se han firmado tratados internacionales muy importantes que tienen como objetivo principal reducir la emisión de contaminantes, tal es el caso del "Protocolo de Montreal" que en la actualidad tiene más de 180 países suscritos que se han comprometido a cumplir con su principal meta de proteger la capa de ozono a través del control de la producción de sustancias como los gases CFC (clorofluorocarbón), halones y bromuro de metilo, que se cree son responsables del deterioro de la capa de ozono, este entro en vigor el 1 de enero de 1989. Otro tratado de carácter internacional es el "Protocolo de Kyoto" de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático, este acuerdo tiene la finalidad de disminuir el cambio climático de origen antropogénico cuya base es el efecto invernadero provocado esencialmente por la emisión de seis gases: dióxido de carbono (CO_2), gas metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6); dichos gases deben ser reducidos en un porcentaje aproximado al 5% con referencia a las emisiones de gases contaminantes del año de 1990, dentro del periodo que va el año 2008 al 2012. Bajo la misma tendencia actual por frenar el incremento de gases de invernadero, contaminación y claro por conservar el equilibrio ecológico, se ha venido desarrollando durante los últimos años una nueva manera de hacer química, esta se ha

denominado "Química Verde" o química sustentable la cual se basa en doce principios básicos, que tiene como objetivo principal cuidar y preservar el medio ambiente libre de sustancias peligrosas y/o tóxicas que en un momento dado constituyan un riesgo a la salud humana y a nuestro entorno ecológico; dichos principios se explican claramente a continuación:

- 1.- Prevención de desechos. Es mejor prevenir la formación de residuos que buscar métodos adecuados de tratamiento y eliminación una vez que se han formado.
- 2.- Economía atómica. Los métodos de síntesis se deben diseñar de tal manera que todos los reactivos utilizados en el proceso se incorporen al máximo en el producto final.
- 3.- Síntesis químicas menos peligrosas. Siempre que sea posible los métodos de síntesis deben diseñarse para que se utilicen y generen sustancias que presenten la mínima toxicidad para el hombre y para el medio ambiente.
- 4.- Modificación o sustitución de productos tóxicos. Los productos químicos deben ser diseñados, sustituidos o en su defecto modificados de manera que presenten la mínima toxicidad posible, manteniendo al mismo tiempo su eficacia.
- 5.- Menor uso de sustancias auxiliares. Siempre que exista la posibilidad se debe evitar el uso de sustancias auxiliares como son disolventes, agentes de separación entre otros.
- 6.- Eficiencia energética. Los requerimientos energéticos se catalogaran por su impacto ambiental y económico, además deberán reducirse. Se debe intentar que las síntesis se lleven a cabo a temperaturas y presiones ambiente.
- 7.- Uso de materias primas renovables. Se tendrá que utilizar materia prima renovable en lugar de agotables, siempre y cuando esto sea viable.
- 8.- Evitar el uso de derivados. Se evitará en la medida de las posibilidades la derivatización o formación de productos derivados debido al uso de grupos de bloqueo, protección, desprotección y/o a la modificación temporal de procesos físicos y químicos.
- 9.- Uso de catalizadores, preferentemente naturales. Es preferible el uso de catalizadores bastante selectivos, al uso de reactivos estequiométricos.
- 10.- Diseño de productos degradables. Los productos químicos se diseñarán de tal forma que al finalizar sus funciones no persistan en el medio ambiente, sino que se descompongan en productos inocuos.
- 11.- Uso de sustancias químicas que disminuyan el riesgo de accidentes. Las sustancias utilizadas y formadas en los procesos químicos deberán seleccionarse de forma que se minimice el potencial de accidentes, incluyendo fugas, explosiones e incendios.

12.- Análisis de tiempo real del proceso. Las metodologías analíticas se perfilaran de manera que permitan el monitoreo y control de procesos en tiempo real, previo a la formación de sustancias peligrosas.

Es importante señalar que no siempre resulta posible cubrir los doce principios, sin embargo es indispensable tratar de cumplir con el mayor número de estos en la medida de las posibilidades. De tal manera que al efectuar algunos o por lo menos uno de los principios, se puede decir de alguna forma que se hace química verde o sustentable. Mediante este tipo de química verde, se encuentra orientada la filosofía central del presente trabajo de tesis y por otro lado sus principales antecedentes que le dieron origen radican esencialmente en que un gran número de las investigaciones recientes entorno a la caracterización fisicoquímica de las arcillas en suelos, se hacen con un enfoque edafológico que tiene como objetivo principal conocer la composición y problemática de su manejo, además también se centran en torno a su uso en las industrias de la cerámica y la construcción. Sin embargo, durante los últimos veinte años, se ha abierto la perspectiva de su estudio al ser empleadas en el campo de la catálisis química e incluso de los reactivos soportados, algunos de estos ejemplos son los estudios e investigaciones realizadas en torno a los materiales de origen natural como las zeolitas, las kanemitas y en forma muy especial las bentonitas o arcillas montmorilloníticas. Al respecto, es bien sabido que a lo largo del territorio nacional existen grandes yacimientos de bentonitas, en particular entre las cercanías de los Estados de Puebla y Tlaxcala, estos yacimientos por su importancia han sido explotados por la Compañía Tonsil Mexicana S.A. de C.V. desde hace cerca de tres décadas comercializó el Tonsil Optimum Extra (TOE) que en la actualidad ha sido sustituido por el Tonsil Actisil FF (TAFF) ambos productos tienen la peculiaridad de presentar un carácter catalítico y tras diversas investigaciones se hizo patente el comportamiento como ácidos de Lewis y/o de Brönsted-Löwry de dichas bentonitas. Recientemente, aunado al empleo de arcillas de origen natural como catalizadores, surge la necesidad de mejorar las características catalíticas de dichas arcillas para determinados usos, al modificar su superficie natural cambiando su composición química y estructural, soportando, impregnando, pilareando o absorbiendo diversos materiales orgánicos e inorgánicos, mediante diversos procesos a efecto de incrementar su actividad catalítica y ampliar aún más su campo de trabajo en catálisis heterogénea. ^[6]

5.- Generalidades

Este punto contiene una breve reseña del entorno teórico en el cuál se encuentra englobado el tema central del presente trabajo de tesis, además se incluye una serie de conceptos básicos que son de gran utilidad para comprender mejor el contenido de los siguientes puntos a tratar.

5.1.- Catálisis

En la actualidad se conocen un gran número de definiciones sobre catálisis, ya que a lo largo de la historia se han clasificado algunos periodos o etapas marcadas por distintos acontecimientos que sobresalen para cada una de estas etapas. Por otro lado, una de las primeras definiciones de catálisis fue sugerida por Wilhelm Ostwald (1853-1932), en 1895 propuso que un catalizador es "cualquier sustancia que altere la velocidad de una reacción química sin modificar los factores energéticos de la reacción". Aunque antes de conocer esta definición en 1836 el químico sueco Jons Jakob Berzelius (1779-1848) clasificó algunas reacciones bajo el título de catálisis, notando que las velocidades de diversas reacciones se ven influidas por la presencia de una sustancia que permanece sin cambiar al final del proceso; algunas de estas reacciones fueron la transformación de almidón en azúcares, cuya velocidad depende de los ácidos; la descomposición de peróxido de hidrógeno, influida por iones férricos y la formación de amoníaco en presencia de platino.

Sin embargo probablemente la definición más satisfactoria sobre catálisis e intrínsecamente la de un catalizador, sea la que establece que la catálisis es el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de una reacción química. El proceso de catálisis implica la presencia de una entidad catalítica o catalizador si bien es cierto, es parte importante del sistema en reacción, pero en algunos casos dicha reacción puede llevarse a cabo sin el catalizador. Un catalizador es considerado como una entidad (sustancia, compuesto o elemento) que aumenta la velocidad de una reacción sin modificar el cambio de energía de Gibbs estándar total de dicha reacción, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto, generalmente después de reaccionar se regenera y en muchos casos puede ser recuperado al final de la reacción para ser reutilizado. En caso contrario, en que dicha sustancia retarde la velocidad de la reacción entonces se le considera inhibidor.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos. En la práctica industrial, un catalizador se utiliza para aumentar la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado. De acuerdo con los anteriores conceptos de catálisis y catalizador, es conveniente englobar de una manera apropiada el término de velocidad de una reacción química ya que este, puede considerarse como el producto de una constante K_{eq} , debida a una función de las concentraciones de reactantes y productos.

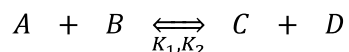
La constante K_{eq} varía exponencialmente con la temperatura de reacción, siendo la ecuación de Arrhenius: $K_{eq} = A e^{(-E/RT)}$. Donde A es una constante conocida como factor de frecuencia de la reacción considerada (o factor preexponencial), E es la energía de activación del proceso, e la base de los logaritmos neperianos, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura del sistema. La introducción de un catalizador adecuado en el sistema debe afectar favorablemente el par de valores correspondientes a E y A y por tanto aumentar la velocidad de la reacción, frecuentemente la función catalítica se concreta en una variación de los valores de selectividad de un proceso. Las variables que afectan la velocidad de reacción de cualquier sistema en general son:

- ✓ Concentración.
- ✓ Temperatura.
- ✓ Presión.
- ✓ Características funcionales del catalizador.

La presencia de un catalizador en un medio de reacción, se limita a aumentar la velocidad de la transformación, pero en modo alguno, modifica las variables termodinámicas, de este hecho pueden derivarse las siguientes consecuencias:

a).- Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles donde el ΔG° o energía de Gibbs estándar posee un valor positivo, entonces para que una reacción sea favorable debe tener un ΔG° negativo lo que significa que reacción se considera espontánea. Dos parámetros que miden cuándo se favorece una reacción, son la constante de equilibrio K_{eq} y el cambio de energía ΔG° ; estas se relacionan en la siguiente ecuación: $\Delta G^\circ = nRT \ln K_{eq}$ donde $R=1.98 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$, $\ln$ =es el logaritmo natural, n =el número de moles y T =es la temperatura absoluta en grados Kelvin.

b).- El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico. Considerando el sistema reversible elemental:



En el equilibrio se tendrá lo siguiente:

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[productos]}{[reactivos]} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Dado que el valor de la constante de equilibrio K_{eq} , no se altera por la presencia de un catalizador, éste debe aumentar la constante de velocidad K_1 y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa K_2 . Evidentemente una reacción catalizada presentará mayores valores de conversión respecto al sistema no catalizado para tiempos inferiores al necesario, a fin de alcanzar el equilibrio termodinámico.

c).- El calor de reacción de un sistema catalítico es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada. Es decir, la cantidad de energía que desprende o absorbe una reacción química depende exclusivamente de la naturaleza de los reactantes y productos además de la temperatura y presión a la que se encuentra el sistema. En general, el cambio de entalpía o calor de reacción de un sistema realizado a presión y temperatura constante puede expresarse de la forma:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H(productos) - \sum \Delta H(reactantes)$$

Si la variación global de entalpía es negativa, la reacción será exotérmica lo que nos dice que la reacción libera energía hacia los alrededores; por el contrario cuando el valor resulta positivo, el sistema absorbe energía y se considera como una reacción endotérmica. La termodinámica estudia las condiciones estáticas o de equilibrio del proceso, sin poder predecir el mecanismo de la reacción o la velocidad a que tiene lugar la transformación, sin embargo la cinética química si puede predecir o mejor dicho estudiar la velocidad de reacción, así como determinar los factores que influyen sobre la rapidez o velocidad de una reacción.^[7] Por otro lado actualmente, la catálisis tiene gran relevancia dentro de los procesos industriales, esto se ve reflejado directamente en la amplia variedad de procesos donde se emplea; en la gran mayoría de ellos se utilizan catalizadores sólidos, englobando entonces la llamada catálisis heterogénea.

5.1.1.- Catálisis heterogénea

Se considera que la catálisis es heterogénea cuando el catalizador se encuentra en un estado físico diferente al de los elementos reaccionantes (las diferentes interacciones entre catalizadores y reactivos pueden ser gas-sólido, líquido-sólido y gas-liquido), aun que es importante señalar que la mayoría de la veces los catalizadores son sólidos (la mayor parte de estos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales como los silicatos, fosfatos y sulfatos) en este caso la reacción ocurre en la superficie del catalizador, la cual proporciona una alta cantidad de sitios activos, sobre lo que se quimisorben las especies, y por lo tanto favorece la reacción. La característica más sobresaliente de las reacciones heterogéneas es la especificidad química de la fase sólida del catalizador, los diferentes sólidos no sólo producen velocidades de reacción que difieren en muchos órdenes de magnitud entre sí, sino que pueden dar origen a distintos productos. La formación de los distintos productos con ciertos catalizadores demuestra que los átomos superficiales del sólido intervienen en el mecanismo de la reacción, por medio de un fenómeno de adsorción-desorción que ocurre en siete etapas:

- 1.- Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.*
- 2.- Difusión de los reactantes a través de los poros.*
- 3.- Adsorción de reactantes sobre la superficie.*
- 4.- Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie.*
- 5.- Desorción de los productos.*
- 6.- Difusión de los productos a través de los poros.*
- 7.- Difusión de los productos desde la superficie del catalizador al seno del fluido.*

Se ha considerado que las anteriores etapas propuestas se producen en serie, de tal forma que cualquiera de ellas puede controlar la velocidad del proceso. De tal suerte, que cuando se alcanza el estado estacionario, la velocidad de la etapa más lenta será la que determine la velocidad del sistema.^[8]

Para comprender claramente el comportamiento de los catalizadores sólidos es necesario conocer la estructura química de la especie adsorbida, hasta ahora, esto constituye un problema en muchos casos, sin embargo algunos adelantos recientes en el desarrollo y mejora de diversas técnicas como DRX, FRX, RMN, MEB, entre otras nos ayudan a comprender un poco los comportamientos catalíticos de algunos procesos.

5.1.2.- Tipos de Catalizadores

La comprensión del mecanismo de funcionamiento de los catalizadores ha sido un problema desafiante, anteriormente se creía que la actividad catalítica de una superficie sólida dependía exclusivamente de las propiedades químicas, superficiales y geométricas como la separación entre los átomos, que facilita la adsorción de las moléculas reactantes, sin embargo hoy en día se cree que el funcionamiento de los catalizadores sólidos también se debe a las propiedades electrónicas. Dowden propuso que los catalizadores se clasifican, en base a su movilidad de electrones, como conductores, semiconductores y aislantes.^[9] En la tabla 5.1.2.1 se encuentra una clasificación de catalizadores actual.

Los catalizadores conductores son los metales (Plata, platino, vanadio, hierro, etc.) y exhiben la propiedad de quimisorción por transferencia de electrones. Los catalizadores semiconductores son los óxidos, tales como NiO, Cu₂O y ZnO. Estos materiales pueden intercambiar electrones de las bandas de valencia completas de un compuesto, cuando se les suministra suficiente energía, por ejemplo, mediante un calentamiento (como consecuencia de esta transferencia electrónica, el semiconductor se transforma en un conductor. Los catalizadores aislantes incluyen algunas sustancias de uso muy común como el gel sílice, alúmina, cuarzo (SiO₂) y sus combinaciones. Aun a temperaturas elevadas, se supone que los electrones no pueden moverse a través de estos sólidos con la suficiente libertad como para que puedan actuar como conductores, estas sustancias son también ácidos fuertes, su actividad en muchas reacciones de hidrocarburos que cataliza, se debe probablemente a la formación de iones carbonio en los centros ácidos, no obstante la teoría electrónica tiene incertidumbres, y en la actualidad se considera como un concepto transitorio que proporciona un método conveniente y probablemente útil para la comprensión del funcionamiento de los catalizadores sólidos y su clasificación.

Tabla 5.1.2.1 Clasificación de catalizadores

TIPOS DE SÓLIDOS	REACCIONES	CATALIZADORES
Conductores	Hidrogenación, deshidrogenación, hidrólisis (oxidación-reducción)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru...
Semiconductores	Oxidación, deshidrogenación, desulfuración y hidrogenación	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ ...
Aislantes	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO...
Ácidos	Cracking de hidrocarburos, isomerización, polimerización y alquilación	Zeolitas, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄

5.1.3.- Características de un catalizador

Antes de realizar la caracterización de un catalizador se deben tener bien definidas cuales son las principales propiedades que debe reunir un posible compuesto o muestra a ser utilizado como catalizador con el fin de realizar distintas pruebas de factibilidad de la muestra, un buen catalizador para ser de interés en un proceso debe presentar por lo menos tres principales características:

a).- *Actividad.* Es la propiedad que permite aumentar la velocidad de una reacción con respecto a la que se manifiesta sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión y concentración. En términos generales, es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad comercialmente importante de producto por unidad de masa del catalizador, resultando con una buena factibilidad al realizar un análisis costo-beneficio.

b).- *Selectividad.* La selectividad es la propiedad que tiene un catalizador para favorecer el mayor rendimiento de una determinada especie o producto entre un conjunto de productos de reacción, ya que algunos reactivos como los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que nos dan una mezcla de productos cuya separación en muchas ocasiones no es fácil o económicamente rentable. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias, por lo cual es deseable que un catalizador siempre tenga buena selectividad.

c).- *Estabilidad.* Es la propiedad del catalizador de conservar sus cualidades originales, en especial la actividad y selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

Los catalizadores además de cubrir las anteriores características deben presentar buena resistencia a la abrasión, ya que los fluidos reactivos o diluyentes pasan a través de la masa catalítica a elevadas velocidades y elevadas temperaturas, lo que ocasiona su deterioro durante la reacción, entonces se dice que el catalizador sufre un envenenamiento o desactivación por lo cual se requiere que el catalizador sea estable, lo que consigue cuando su actividad y selectividad se mantienen constantes a lo largo del tiempo de reacción, la estabilidad depende de factores como la resistencia a los venenos presentes en la corriente de reactivos y productos.

Por ejemplo en el caso de los catalizadores de sílice o alúmina son muy usados para alcoholaciones, isomerizaciones, polimerizaciones y especialmente cracking de hidrocarburos, en estos casos, se cree que el mecanismo se basa en iones carbonio formados en los centros ácidos del catalizador, se cree que estos pueden sufrir envenenamiento del tipo de quimisorción o deposición por la acumulación de bases orgánicas o carbón e hidrocarburos respectivamente. El concepto de acidez superficial se acuñó originalmente para explicar la acción de superficies ácidas en reacciones catalíticas, la catálisis ácida es importante en procesos de reformación cracking, hidrocracking, isomerización, hidrodessparafinado, alquilación y desalquilación catalíticas, por nombrar las más importantes. El éxito de la teoría del carbocatión en la interpretación de las reacciones de hidrocarburos sobre óxidos ha proporcionado una fuerte evidencia para la existencia de los sitios ácidos en las superficies. Una descripción de acidez, en general y acidez superficial, más específicamente, requeriría la determinación de la naturaleza, la fuerza y el número de sitios ácidos. Un sólido es capaz de transformar una molécula básica adsorbida en su forma de ácido conjugado. Los sitios ácidos superficiales se consideran ser de dos tipos, sitios ácidos de Lewis, capaces de aceptar un par de electrones de las moléculas adsorbidas y sitios ácidos de Brönsted, los cuales pueden donar un protón a la molécula adsorbida.

5.1.4.- La arcilla como catalizador

Las arcillas son materiales naturales muy abundantes en nuestro país y pueden separarse fácilmente de impurezas mediante procesos simples, lo cual los convierte en materiales económicamente accesibles, cuando se comparan con otros catalizadores de origen natural. Las arcillas son relativamente estables, reaccionan solo con ácidos minerales fuertes o algunos hidróxidos y a diferencia de la mayoría de los catalizadores no son tóxicos; el sitio de ataque de los ácidos mencionados anteriormente es en el borde de su capa octaédrica, donde están expuestos los iones de aluminio y posiblemente de iones de hierro u otros. Los protones suelen sustituir los iones de Al^{+3} de la capa octaédrica, con lo cual se genera un colapso de la capa de la estructura del aluminosilicato, la pérdida de la estructura continua hasta un deterioro completo de las capas, dejando únicamente la sílice en forma amorfa.^[10] Los catalizadores derivados de los minerales del grupo de las arcillas han mostrado excelentes propiedades asociadas con la selectividad, y además la

mayor parte de estos pueden catalizar una gran variedad de reacciones con un mínimo de pretratamientos.^a Las arcillas pueden catalizar reacciones químicas vía ácido de Brønsted o Lewis, sobre los sitios de su superficie. La actividad de estos sitios está profundamente influenciada por el contenido de agua. La acidez de Brønsted surge de los iones hidrogeno situados en la superficie, o más comúnmente por disociación del agua que se encuentra con cationes metálicos intercambiables que también puede funcionar como sitios ácidos de Lewis, si ellos son electroaceptores.

5.1.5.- Suelo

La palabra suelo se deriva del latín solum, que significa suelo, tierra o parcela; en la actualidad la ciencia del suelo es la rama de la ciencia que estudia el suelo como recurso natural en la superficie de la Tierra incluyendo su formación (pedogénesis), su clasificación y cartografía, sus características, su composición química, su biología, su fertilidad y todo lo relacionado con el uso y a la gestión del suelo. Esta ciencia agrupa a la pedología que se encarga de estudiar al suelo en su estado natural (formación, química, morfología y clasificación del suelo) y la edafología enfocada al estudio del suelo en lo referente a su uso (influencia del suelo en organismos, especialmente las plantas). Ambas ramas aplican una combinación de física, química, y biología del suelo. Las numerosas interacciones entre biosfera, atmósfera y hidrosfera le dan un carácter excepcionalmente multidisciplinar a esta ciencia. Se tiene conocimiento que el suelo ocupa la pedosfera, la capa más externa de la Tierra sólida y la mayoría del conocimiento del suelo en naturaleza proviene de cartografías del suelo. Los datos primarios de estos estudios son adquiridos por el muestreo en el campo y apoyados por teledetección. Sin embargo, los últimos avances en la investigación del suelo están relacionados con la necesidad de entender el papel del suelo en el contexto del cambio climático, los gases de efecto invernadero, el uso como catalizadores y el secuestro de carbón, entre otros. Los suelos cambian mucho de un lugar a otro. La composición química y la estructura física del suelo en un lugar dado, están determinadas por el tipo de material geológico del que se origina, por la cubierta vegetal, por la cantidad de tiempo en que ha actuado la meteorización, por la topografía y por los cambios artificiales resultantes de las actividades humanas.

^a La selectividad es una característica que permite que ciertas moléculas alcancen los sitios activos, por lo que se reduce enormemente la propagación de reacciones indeseadas.

El suelo puede ser definido desde diferentes perspectivas o ramas de la ciencia, sin embargo de forma global se puede decir que es la capa más superficial de la corteza terrestre, resultante de la descomposición de las rocas por los cambios bruscos de temperatura y por la acción del agua, del viento y de los seres vivos. El proceso mediante el cual los fragmentos de roca se hacen cada vez más pequeños, se disuelven o van a formar nuevos compuestos, se conoce con el nombre de meteorización. Los productos rocosos de la meteorización se mezclan con el aire, agua y restos orgánicos provenientes de plantas y animales para formar suelos. Luego el suelo puede ser considerado como el producto de la interacción entre la litosfera, la atmósfera, la hidrosfera y la biosfera. Este proceso tarda muchos años, razón por la cual los suelos son considerados recursos naturales no renovables.

La formación del suelo es resultado de la interacción de cinco factores: El material parental, el relieve, el tiempo, el clima, y los seres vivos. Los tres primeros factores desempeñan un rol pasivo, mientras que el clima y los seres vivos participan activamente en la formación del suelo. El material parental o roca madre es el sustrato a partir del cual se desarrolla el suelo. De éste se deriva directamente la fracción mineral del suelo y ejerce una fuerte influencia sobre todo en la textura del suelo. El clima influye en la formación del suelo a través de la temperatura y la precipitación, los cuales determinan la velocidad de descomposición de los minerales y la redistribución de los elementos; así como a través de su influencia sobre la vida animal y vegetal. Los seres vivos (plantas, animales, bacterias y hongos) son el origen de la materia orgánica del suelo, y facilitan su mezcla con la materia mineral. El relieve afecta a la cantidad de agua que penetra en el suelo y a la cantidad de material que es arrastrado, sea por el agua o el viento. El tiempo es necesario para un completo desarrollo del suelo. El tiempo de formación de un pequeño volumen de suelo es muy largo (1 cm^3 de suelo puede tardar entre 100 y 1000 años en formarse) pero su destrucción es muy rápida, razón por la cuál es importante tomar conciencia sobre su uso o contaminación.^[11]

De forma resumida el suelo consta de cuatro grandes componentes: materia mineral, materia orgánica, agua y aire; la composición volumétrica aproximada es de 45, 5, 25 y 25%, respectivamente. Uno de los componentes orgánicos de los suelos es el humus, que se encuentra en las capas superiores de los suelos y constituye el producto final de la descomposición de los restos de plantas y animales, junto con algunos minerales; tiene un color de amarillento a negro, y confiere un alto grado de fertilidad a los suelos.

Los constituyentes minerales (inorgánicos) de los suelos normalmente están compuestos de pequeños fragmentos de roca y minerales de varias clases. Las cuatro clases más importantes de partículas inorgánicas son: grava, arena, limo y arcilla. La materia orgánica del suelo representa la acumulación de las plantas destruidas y resintetizadas parcialmente y de los residuos animales. Para darse una idea general de la importancia que tiene el agua para el suelo es necesario resaltar los conceptos: El agua es retenida dentro de los poros con grados variables de intensidad, según la cantidad de agua presente; junto con sus sales disueltas el agua del suelo forma la llamada solución del suelo; ésta es esencial para abastecer de nutrimentos a las plantas que en él se desarrollan.

Entre las propiedades más importantes del suelo se encuentran: el color, distribución del tamaño de las partículas, consistencia, textura, estructura, porosidad, atmósfera, humedad, densidad, pH, materia orgánica, capacidad de intercambio iónico, sales solubles y óxidos amorfos-sílice alúmina y óxidos de fierro libres.

Las propiedades físicas de los suelos dependen de la composición mineralógica, de la forma y del tamaño de las partículas que lo forman y del ambiente que los rodea. El tamaño, la forma y la composición química de las partículas determinan la permeabilidad, la capilaridad, la tenacidad, la cohesión y otras propiedades resultantes de la combinación de todos los integrantes del suelo.

En forma complementaria, un perfil de suelo es la exposición vertical, de horizontes o capas horizontales, de una porción superficial de la corteza terrestre. Los perfiles de los suelos difieren ampliamente de región a región, en general los suelos tienen de tres a cinco horizontes y se clasifican en horizontes orgánicos (designados con la letra O) y horizontes minerales (con las letras A, B, C).

Los suelos son clasificados de acuerdo con su estructura y composición en órdenes, subórdenes, grandes grupos, subgrupos, familias y series. Se ha visto que las características del suelo varían enormemente de un lugar a otro; los científicos han reconocido estas variaciones en los diferentes lugares y han establecido distintos sistemas de clasificación. Desde el año 2006, el World Reference Base for Soil Resources, "WRB" (Base Mundial de Referencia para los Recursos del Suelo) es el sistema que rige la clasificación del suelo, substituyendo a la clasificación de la FAO.

5.2.- Definición de arcilla

Desde una perspectiva utilitaria las arcillas se han empleado como materiales preferidos por el hombre para la manufactura de utensilios que sirven en la cocción y el consumo de su alimentos, vasijas de barro para almacenar y añejar el vino, de piezas finas de porcelana, así como pisos de mosaico y diversos materiales para la construcción de edificios. En la época moderna se han incrementado las aplicaciones de las arcillas en numerosos productos de uso cotidiano a través de las nuevas tecnologías de modo que, aunque no lo percibamos, las arcillas forman parte importante de nuestras vidas, un ejemplo son los nuevos materiales poliméricos que incluyen en su composición las arcillas minerales con el fin de lograr superficies suaves al tacto y propiedades mecánicas mejoradas, como en los juguetes, en las partes de automóvil de entre las cuales destacan los productos de alta tecnología que incorporan a las arcillas en alta proporción, como los convertidores catalíticos utilizados en el control de emisiones contaminantes de los vehículos de motor o bien en el papel incombustible. Existen otras aplicaciones masivas de las arcillas minerales como los lodos de perforación de los pozos petroleros, los moldes de fundición y los catalizadores empleados en la refinación del petróleo. También se pueden encontrar aplicaciones en el campo farmacéutico y en los productos de belleza, ya que las arcillas forman parte importante de los talcos desodorantes, jabones y cremas, pastas de dientes, etc.

El termino arcilla desde el punto de vista geológico se refiere a minerales naturales que se formaron hace varios millones de años y que reúnen las características peculiares de composición y formación relacionadas con el curso de la evolución de la tierra; por otro lado una definición más exacta podría considerar que una arcilla es un silicato de aluminio hidratado, en forma de sedimento o deposito mineral que es plástico cuando se humedece y bajo la acción del calor se deshidrata, endureciéndose en gran medida.

La mayoría de las arcillas consisten en un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuya granulometría es menor a 256-1 mm (aproximadamente de 4 μ m) de una roca detrítica, esto según la petrología, independientemente de cuál sea su composición, aunque comúnmente se componen de silicatos de aluminio hidratos con una estructura cristalina integrada por capas, formados de láminas o capas de átomos de Al-Si coordinados tetraédricamente y uno o más capas de cationes coordinados octaédricamente.

En algunos casos, presentan sustitución del Al por elementos como el Mn, Fe o Mg y álcalis. Algunas 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. Se menciona en las definiciones precedentes que la arcilla es un silicoaluminato hidratado, es decir que desde un punto de vista químico está compuesta de silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno. Por dicha razón resulta importante introducir el concepto de los silicatos, que forman el árbol genealógico de las arcillas.

Aún con las técnicas modernas disponibles hoy en día, el conocimiento que se tiene sobre la corteza terrestre es muy limitado, sin embargo mediante métodos indirectos como los sismológicos, se ha logrado poner en evidencia que la estructura interna de la tierra, está formada por capas que tienen una composición más o menos definida, hacia el interior de la superficie encontramos la capa llamada "SIAL", situada entre los 40 y 100 km de profundidad, que es rica en sílice (SiO_2) y aluminio, es de tipo ácido y con una densidad media de 2.7. Más hacia el interior se encuentra la denominada SIMA, rica en hierro y magnesio pero con algunas porciones de sílice, aluminio y otros elementos de carácter básico, esta capa es considerada la madre directa de todas las formaciones minerales que afloraron a la superficie. Por lo anterior, es fácil aceptar que el 95 % de la corteza terrestre está formada por silicatos.

5.2.1.- Silicatos

La familia de los silicatos comprende la mayoría de los minerales de la corteza terrestre, incluido el cuarzo y como se sabe su composición y estructura están relacionados directamente con la historia geológica de la Tierra, es decir que dependen de la naturaleza de la roca madre que les dio origen, así como del ambiente a que fueron sometidos durante la etapa de arrastre o deposición. Las arcillas son pues, una rama de los silicatos y su formación obedeció a tres mecanismos principales: por herencia, neoformación y por transformación. El primer mecanismo indica que el material arcilloso fue derivado de una roca madre y es este tipo de arcillas las que predominan en los sedimentos de lagos y mares. Los otros dos mecanismos implicaron una reacción química entre varios componentes o bien a partir de la arcilla original, por lo que este tipo de formación requirió de mayor energía y de ciertas condiciones hidrotérmicas.

Algunas investigaciones realizadas indican que el territorio nacional estuvo sujeto a una gran actividad volcánica, lo cual provocó la formación de enormes depósitos de rocas vidriosas y piroclásticas que a su vez fueron alteradas y dieron origen a la mayor parte de las arcillas que encontramos en México. Estas por lo regular, son del tipo montmorillonita y zeolitas, sus formaciones más abundantes se localizan al norte del país, en el estado de Durango, aunque también existen depósitos importantes en Puebla, Zacatecas, Guanajuato, Veracruz, Tlaxcala, Oaxaca y numerosas formaciones menores localizadas en las antiguas zonas lacustres como el valle de México. Mediante técnicas como la difracción de rayos-x, se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares que tienen como unidad básica el tetraedro mostrado en la figura 5.2.1.1, está compuesto por un átomo central de silicio y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas.

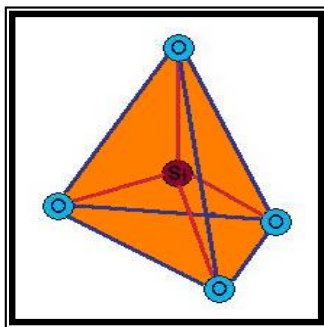


Figura 5.2.1.1 Unidad estructural de los silicatos.

Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del Si, quedando así saturado el átomo central de Si, manteniendo una carga negativa en cada esquina libre para enlazarse a otro átomo con carga positiva; cuando esto último ocurre, entonces se puede formar una cadena de tetraedros con en la figura 5.2.1.2.

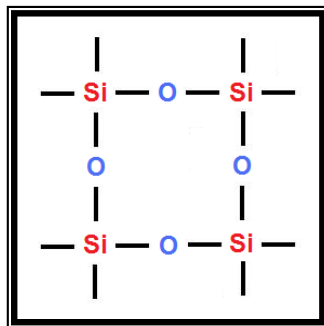


Figura 5.2.1.2 Cadena de tetraedros.

De forma similar, mediante este mecanismo se pueden formar cadenas verticales que se unen a las cadenas horizontales para formar redes, de la siguiente manera: si se sigue armando este tipo de redes, se superponen las redes una encima de otra, a manera de constituir arreglos tridimensionales; también se puede sustituir uno de los átomos de silicio por otro, por ejemplo en la figura 5.2.1.3 se observa la sustitución por un aluminio (Al), con lo cual el arreglo queda desbalanceado, ya que el aluminio sólo tiene tres cargas eléctricas positivas en vez de cuatro, dejando una carga negativa extra en uno de los átomos de oxígeno.

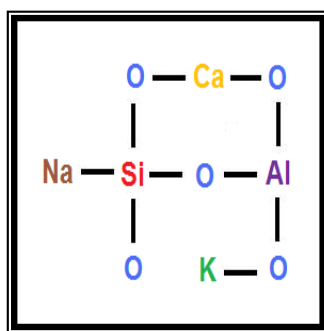


Figura 5.2.1.3 Esquema general de un arreglo en red.

Como se muestra en el esquema de la figura 5.2.1.3, la carga negativa desbalanceada puede ser satisfecha por un catión positivo, por ejemplo el sodio (Na) o el potasio (K), con lo cual se logra nuevamente una estructura neutra. Existen dos reglas básicas que dicen como unir dos o más tetraedros (Reglas de Pauling):

- 1).- La suma de las cargas negativas debe igual a las positivas, de manera que la estructura sea eléctricamente neutra.
- 2).- Todos los elementos con carga positiva (cationes) pueden enlazarse o rodearse de elementos cargados negativamente, coordinándose con ellos de modo que los arreglos coordinados dependen únicamente de los tamaños entre el catión y el anión respectivo.

Existe una tercera norma conocida con el nombre de Lowenstein, la cual dice que no es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno. Esto indica que dos tetraedros de aluminio sólo pueden enlazarse mediante otro tetraedro intermedio a base de silicio. Siguiendo estas sencillas reglas se pueden construir distintas estructuras, de manera que un tetraedro (1T) pueda unirse a otro para formar un arreglo tipo 2T (dos tetraedros unidos) o bien 3T, 4T, ..., etc. Así, en la figura 5.2.1.4 se reúnen las posibles combinaciones de tetraedros que dan origen a una serie de geometrías, en forma de cadena simple, doble, redes hexagonales, etc.

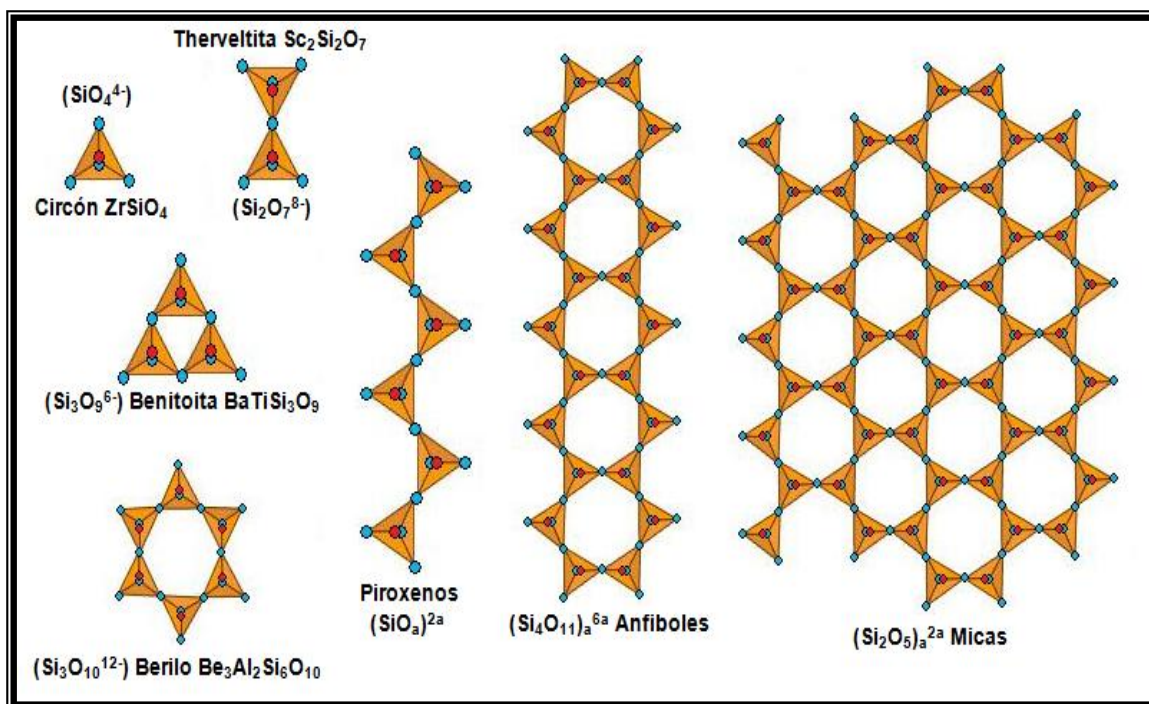


Figura 5.2.1.4 Estructuras de algunos silicatos típicos.

En la figura 5.2.1.4 se muestran arreglos típicos de algunos de los silicatos minerales más conocidos, así se observa que por ejemplo el mineral circón está compuesto de tetraedros aislados (1T), mientras que los piroxenos por cadenas simples de un número infinito de miembros (nT); en particular las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho, formando hojas completas, constituyen el grupo de filosilicatos, o estructuras laminares del que forman parte las arcillas.

Una propiedad importante de estas estructuras es su posibilidad de ser capaces de sustituir al átomo de silicio, situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el aluminio, generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na, K, Ca,..., etc. Éste es el mecanismo que permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas. Esto es un ejemplo típico de lo que ocurre a menudo en la química, es decir que los arreglos cristalinos, las sustituciones, etc., representan aspectos físicos, que ocurren a escala molecular, estableciendo o modificando las propiedades químicas de los materiales; fundamento de las propiedades químicas de las sustancias es la física que ocurre a escala molecular.^[12]

5.2.2.- Estructura de las arcillas

Con la unión de varios tetraedros se generan hojas que se extienden a lo largo y a lo ancho, dando origen a las estructuras laminares, Por ejemplo al unir los vértices para formar anillos tipo 6T (seis tetraedros), como se muestra en la figura 5.2.2.1. Las puntas de los tetraedros se encuentran a la misma altura, formando un plano, de igual manera ocurre con los átomos de silicio situados en el centro de los tetraedros y con los de oxígeno situados en las bases. La articulación de esos tres planos nos conduce pues a la formación de una hoja tetraédrica (Tipo T).

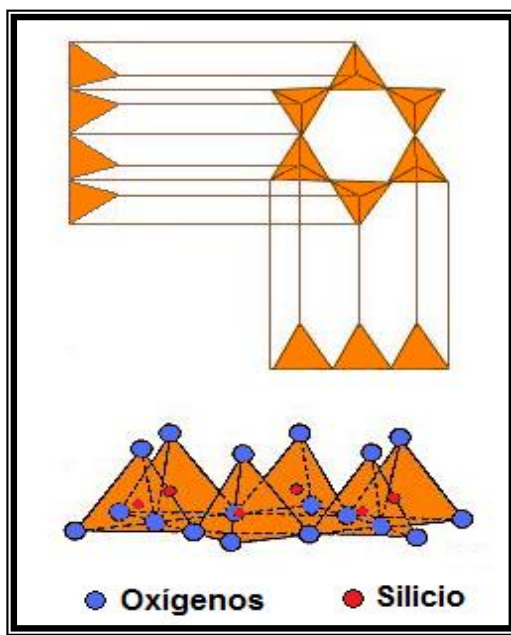


Figura 5.2.2.1 Anillo de seis tetraedros.

Siguiendo la misma secuencia, se pueden unir dos hojas para formar una lámina tetraédrica, tal y como se ilustra en la figura 5.2.2.2, que dos hojas se encuentran invertidas, una con respecto a la otra, compartiendo uno de sus vértices.

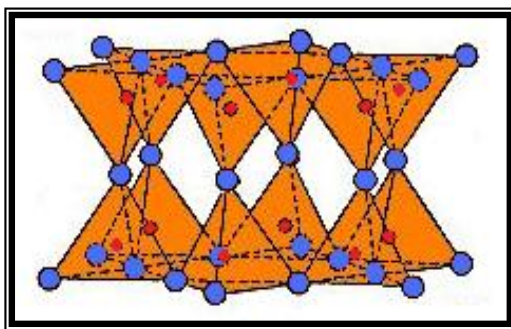


Figura 5.2.2.2 Lámina de tetraedros (T).

De forma similar, existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre sí para formar cadenas, tal y como ocurre en el octaedro, representado en la figura 5.2.2.3, en donde la formación típica de los compuestos de aluminio, por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_6$, o del magnesio. Este arreglo es una hoja octaédrica (tipo O), estos octaedros se encuentran también descompensados eléctricamente (dos cargas positivas si el catión octaédrico es el Mg o tres si se trata de Al, frente a las 12 posibles cargas negativas que pueden aportar los seis vértices). Para neutralizarse se comparten entre sí sus vértices formando una capa de octaedros (además se unirán a los silicios de la capa tetraédrica).

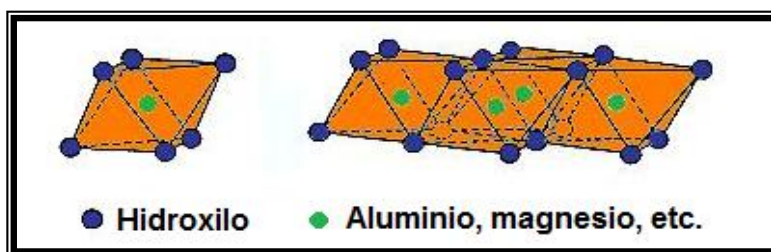


Figura 5.2.2.3 Hoja de octaedros (O).

Entonces, la unión de una hoja del tipo T, con otra del tipo O, genera una lámina T-O, o lámina 1:1, tal y como se ilustra en la figura 5.2.2.4. La coincidencia de los vértices, sin embargo, no es perfecta cuando se trata de hojas T formadas por silicio-oxígeno y de hojas tipo O constituidas por aluminio-oxígeno-oxhidrilo, lo cual crea un efecto de esfuerzo entre las hojas que es de gran importancia para algunas de las aplicaciones de las arcillas que presentan este tipo de láminas (T-O), como por ejemplo el caolín.

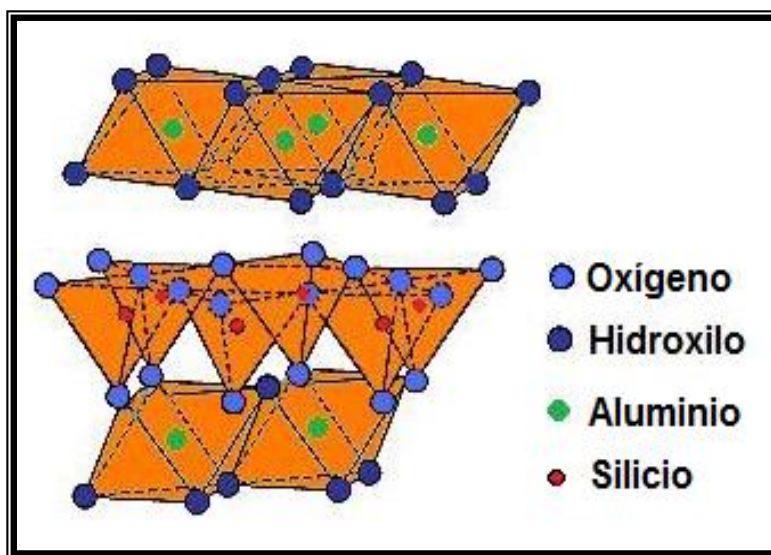


Figura 5.2.2.4 Unión de una lámina T-O.

Si se agrega una tercera hoja tipo T a la lámina T-O mencionada arriba y el resultado es la llamada "estructura sándwich", que algunos autores denominan debido a que dos hojas tipo T se asemejan a los panes del sándwich, mientras que el jamón correspondería a la hoja tipo O; esta lámina tiene pues dos hojas T y una hoja O, de tal forma que la lámina es del tipo 2:1 (T-O-T) y no acepta una nueva adición, debido a la saturación de los enlaces.

Los minerales arcillosos presentan características comunes, sus estructuras con pocas excepciones, implican capas estructurales con cationes octaédricamente ó tetraédricamente coordinados,^[13] debido a esto han surgido una gran diversidad de clasificaciones, sin embargo en la actualidad la más importante es en donde se tiene una nomenclatura sistemática para los filosilicatos atendiendo a que sean bilaminares, trilaminares, dioctaédricos y trioctaédricos, como se muestra en la tabla 5.2.2.1.

Tabla 5.2.2.1 Clasificación de algunos silicatos.

Tabla 5.2.2.1 Clasificación de algunos silicatos.				
	Dioctaédricos		Trioctaédricos	
Bilaminares T:O 1:1	Canditas	Caolinita $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Serpentinas	Antigorita $\text{Si}_4\text{Mg}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
		Nacrita		Crisolito
		Dickita		Lizardita
		Halloysita		Bertierina
T:OT 2:1	Pirofilita		Talco	
	Esmectitas	Montmorillonita $\text{Ca}_{0.25}\text{Si}_4^{\text{IV}}(\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Esmectitas	Saponita
		Beidellita $\text{Ca}_{0.25}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})^{\text{IV}}\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		Hectorita $\text{Ca}_{0.25}\text{Si}_4^{\text{IV}}(\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Nontronita		
	Vermiculitas		Vermiculitas $\text{Ca}_{0.65}(\text{Si}_{2.86}\text{Al}_{1.14})^{\text{IV}}(\text{Mg}_{2.83}\text{Al}_{0.15}\text{Fe}_{0.01})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	
	Illitas		Micas	Biotita $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Micas	Moscovita $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		Flogopita $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}\text{Mg}_3^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Paragonita $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})^{\text{IV}}\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		Lepidolita $\text{K}(\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5})^{\text{IV}}(\text{Al}_{1.25}\text{Li}_{1.75})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	T:O:T:O 2:1:1	Cloritas $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$		
Fibrosos	Paligorskita $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) - 4\text{H}_2\text{O}$		Sepiolita	

5.2.3.- Posibles minerales encontrados en el suelo estudiado

Dentro de los posibles minerales contenidos en la muestra de suelo (E 15-07) se encuentra el cuarzo, un mineral como bien se sabe muy abundante dentro de la corteza terrestre y uno de los principales componentes de los suelos en México; por otro lado la giniíta es un mineral poco abundante en la corteza terrestre y posiblemente se encuentre en el material estudiado.

5.2.4.- Cuarzo

El cuarzo es un mineral común y abundante que se presenta en una gran variedad de condiciones geológicas. Se encuentra presente en muchas rocas ígneas y rocas metamórficas y es un constituyente principal de pegmatitas graníticas. El cuarzo también es conocido como sílice y este se forma primariamente durante la cristalización lenta de los magmas terminales muy ácidos. Son los que permanecen de forma residual cuando, durante el ascenso, se van segregando en regiones profundas los silicatos ferromagnésicos, de color oscuro. Como resultado, el cuarzo es uno de los minerales que caracterizan la composición de las rocas magmáticas plutónicas que forman el zócalo o basamento de los continentes, especialmente el granito. El cuarzo es el último de los minerales en solidificarse durante la formación de estas rocas, así que su forma se adapta a la de los cristales preexistentes de los otros componentes, y sus caras no reflejan su estructura cristalina. El cuarzo es químicamente muy inerte y resistente a la meteorización química que provoca la intemperie, a la vez que sus granos son muy duros y difíciles de erosionar en su superficie. Como consecuencia, el cuarzo del granito permanece entero, mientras que los otros minerales (micas y feldespatos) se convierten en arcillas a la vez que se disgregan. Las arcillas son esenciales en los procesos sedimentarios, mientras que los granos de cuarzo son los que forman la mayor parte de las arenas.

Etimológicamente el cuarzo se deriva del alemán "Quartz" que es la antigua denominación de este mineral, pertenece al grupo de la sílice, a la clase de los silicatos y a la subclase tectosilicatos; su composición elemental es 46.7 % de silicio y 53.3 % de oxígeno. El sistema cristalino al cual pertenece el cuarzo es el trigonal, el cual es representado por la figura 5.2.4.1, sin embargo, su cristalografía puede variar debido a la gran cantidad de variantes que tiene el cuarzo las más comunes son: el cristal de roca, amatista, cuarzo rosado, cuarzo ahumado, citrino, cuarzo rutilado, calcedonia, etc.

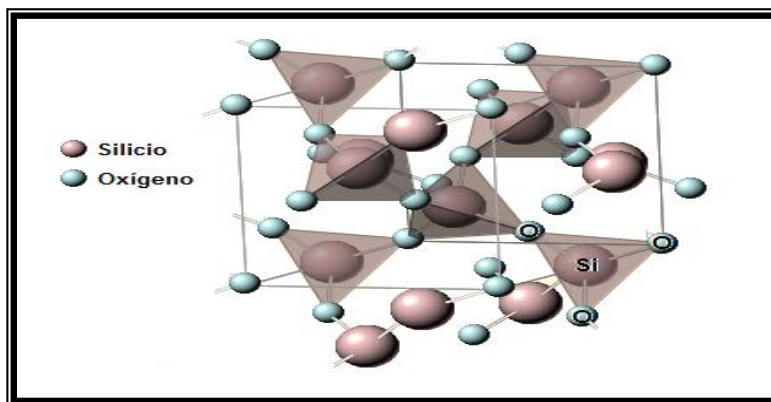


Figura 5.2.4.1 Sistema trigonal de cuarzo.

El cuarzo es ampliamente utilizado por sus diversos colores como material de adorno, como amatista, cuarzo rosado, cuarzo ahumado, cornalina, ágata y ónice. Como arena, se usa en morteros, hormigón; como fundente, como abrasivo y en la manufactura del vidrio y de ladrillos de sílice. Como polvo, en la fabricación de porcelanas, pinturas, papel de esmeril, pastillas abrasivas y como relleno de la madera. Como cuarcita, areniscas y otras formas de roca, como una piedra de construcción y pavimentación. El cuarzo se emplea en aparatos ópticos y científicos; tanto en lentes y prismas se utiliza debido a su transparencia para las regiones infrarroja y ultravioleta del espectro. La actividad óptica del cuarzo, o sea la facultad que posee éste de hacer girar el plano de polarización de la luz, es utilizada en la fabricación de un instrumento para producir luz monocromática de diferentes longitudes de onda. Las cuñas de cuarzo, se emplean como accesorios del microscopio polarizante. Debido a su propiedad piezoeléctrica, el cuarzo tiene aplicaciones especiales. Cortado en pequeñas placas orientadas, éstas se emplean como osciladores de radio que permiten la transmisión y recepción a una frecuencia fija.^[14] Dentro de las características principales del cuarzo se encuentran las mostradas en la tabla 5.2.4.1.

Tabla 5.2.4.1 Principales características de cuarzo

Peso molecular	60.08 g/mol
Fórmula química	SiO ₂
Densidad	2.65 a 2.53 g/cm ³
Líneas de difracción	3.34(100), 4.26(35), 1.82 (17)
Constantes reticulares	a = 4.913, c = 5.405.
Constantes ópticas	ω = 1.544, ϵ = 1.553.
Color	incoloro
Brillo	Vítreo intenso especialmente en cristal de roca, mate en calcedonias
Relieve	Bajo (+)

5.2.5.- Giniíta

Este mineral fue nombrado así por Paul Keller en honor a su esposa Adelheid Gini Keller, generalmente este se encuentra en el medio ambiente rodeado de pegmatitas que son rocas ígneas que tiene un tamaño de grano que ronda los 20 mm. Las rocas con este tamaño de grano son denominadas pegmatíticas. La mayoría de las pegmatitas están compuestas por granito, que contiene cuarzo, feldespato y mica. Los principales yacimientos del mineral giniíta se encuentran en Sandamab cerca de Usakos, Namibia, descubierto en el año de 1980 y aceptado por la Asociación Internacional de Mineralogía (International Mineralogical Association "IMA") el mismo año, debido a ser un mineral relativamente nuevo y escaso la información recopilada es limitada, dentro de este trabajo. La fórmula empírica de este mineral es $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, y su composición se encuentra en la tabla 5.2.5.1.

Tabla 5.2.5.1 Composición elemental de la giniíta

Elemento	Composición	Óxido	Composición
Fe	38.30 %	FeO	9.85 %
P	16.99 %	Fe ₂ O	43.80 %
H	0.83 %	P ₂ O ₅	38.93 %
O	43.88%	H ₂ O	7.41 %
Total:	100 %		99.99 %

El color de la giniíta es entre negro, pardo verdusco, verde negruzco; algunas de las características principales de este mineral se encuentran resumidas en la tabla 5.2.5.2.^[15]

Tabla 5.2.5.2 Características principales de la giniíta.

<i>Peso molecular</i>	729.17 g/mol
<i>Fórmula química</i>	$\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
<i>Densidad</i>	3.41 g/mol
<i>Líneas de difracción</i>	4.07(40), 3.36(100), 3.20(70), 2.80(50), 2.28(60), 2.04(70), 1.679(60), 1.604(70)
<i>Dimensiones de celda</i>	a=14, b=5, c=10
<i>Grupo de espacio</i>	P2/a
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico, pseudo-orto rómico
<i>Grupo ó clase</i>	Fosfatos
<i>Radioactividad</i>	nula

5.3.- Benciltoluenos

Los arilmetanos obtenidos a partir de reacciones de síntesis electrófila aromática, son una familia de compuestos químicos dentro de los cuales se encuentra el benciltolueno, que también es conocido como metildifenilmetano ó feniltolilmetano, presenta una composición de $C_{14}H_{14}$, con un peso molecular de 182.27 g/mol, 92.96% C, 7.74% H; con tensiones superficiales de 36.8 ± 3.0 dinas/cm y constantes dieléctricas de 2.65 ± 0.01 . Dentro de sus propiedades físicas podemos incluir que estos compuestos forman agujas prismáticas incoloras, con un olor herbáceo reminiscente a hojas de geranio, es soluble en cloroformo, acetona, éter y alcohol e insoluble en agua. Las formas estructurales de los isómeros del benciltolueno se ilustran en la figura 5.3.1.

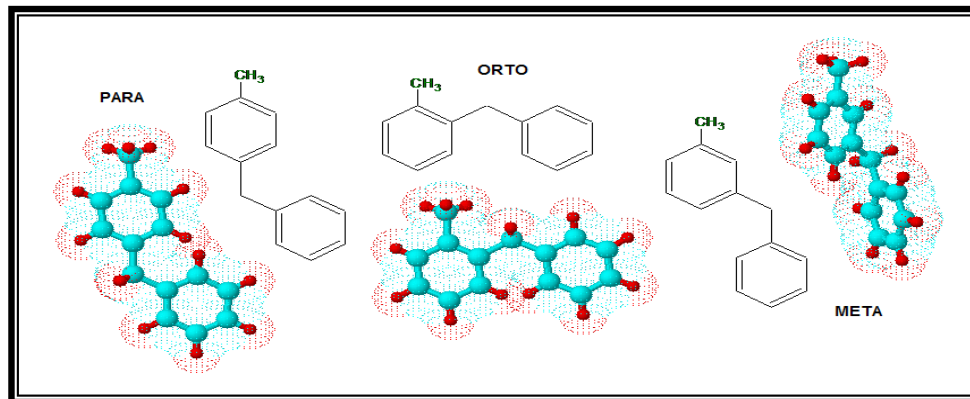


Figura 5.3.1 Isómeros del benciltolueno (Sus características difieren de acuerdo a su orientación).

La reacción por la cual se lleva a cabo la síntesis de difenilmetanos es en base a la reacción denominada proceso de alquilación de Friedel-Crafts, ésta es una reacción de condensación, vía cloración de fenilmetanos, por radicales libres en presencia de cloruro de aluminio anhidro, donde debe estar presente necesariamente un hidrocarburo aromático. Dicha reacción se considera de síntesis debido a que en la reacción anterior, se produce un compuesto aromático cuya condensación en carbono es mayor que la del hidrocarburo presente inicialmente. La alquilación tiene características muy particulares, es lenta por lo cual requiere de varias horas de reacción y sólo en ciertos casos es reversible, empleándose temperaturas ordinarias o moderadas. El cloruro debe emplearse en cantidades estequiométricas de un equivalente por mol de hidrocarburo, en nuestro caso se utilizó tolueno como hidrocarburo y cloruro de bencilo en lugar de cloruro de aluminio, los productos empleados, al igual que el material, deben estar perfectamente secos, libres de agua esto con el fin de evitar reacciones simultaneas.

Otra característica consiste en que no necesariamente se detiene en la monosustitución, pudiendo dar una mezcla del derivado monosustituido y de especies polisustituidas, entre las cuál se encuentra la presencia de los oligómeros de tolueno representados por la figura 5.3.2 (el radical alquilo cuando es de cadena recta experimenta una trasposición que la ramifica) y posiblemente se destaca la existencia de tribenciltolueno ($C_{28}H_{26}$), P.M. 362 g/mol; 92.81% C, 7.18% H. y el tetrabenciltolueno ($C_{35}H_{34}$), P.M. 454 g/mol; 92.51% C, 7.49 % H. Ambos productos son líquidos viscosos, solubles en acetona, cloroformo e insolubles en agua, presentando la isomería *orto*, *meta* y *para*; la determinación de otras propiedades físicas y químicas no fueron posibles debido a que se encuentran respaldadas por sus respectivas patentes.

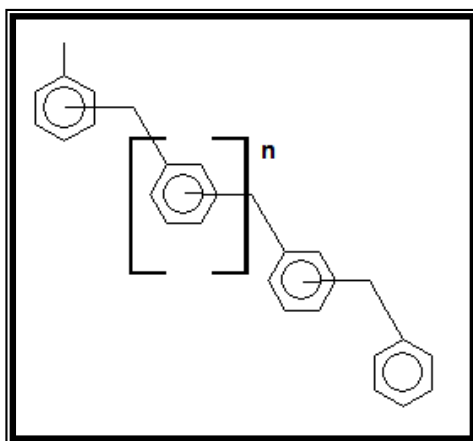


Figura 5.3.2 Estructura general de los oligómeros de tolueno.

Las sustituciones más favorecidas en la reacción de Friedel-Crafts se dan en las posiciones *orto* y *para*, requiriéndose para aumentar la sustitución en *meta*, mayor proporción del cloruro de aluminio. En la tabla 5.3.1 se encuentran algunas de las propiedades físicas de los benciltoluenos dependiendo de su posición.

Tabla 5.3.1 Características físicas de los isómeros del benciltolueno.

Propiedades Físicas	Isómeros		
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
Punto de fusión (°C)	6.61	-27.83	4.58
Punto de Ebullición (°C)	280.5	279.24	281.96
Densidad (g/mol)	1.0019	0.9914	0.9874
Entalpía de Combustión(KJ/Kg)	1735	1750	1745

La obtención de arilmetanos generalmente exige la existencia de un ácido de Lewis, a continuación en la tabla 5.3.2 se enlista una serie de métodos para la obtención de benciltoluenos en los cuáles se pone de manifiesto la existencia de un catalizador de Lewis y su respectivo rendimiento.

Tabla 5.3.2 Métodos de obtención de los benciltoluenos.

REACTIVOS	CATALIZADOR	RENDIMIENTO (%)	TIEMPO(hrs)	REFERENCIA
Cloruro de bencilo/tolueno	Al-Hg	50.6	-	[16]
Cloruro de bencilo/tolueno	BeCl ₂	76	2	[17]
Cloruro de bencilo/tolueno	AlCl ₃	50.5	1	[18]
Cloruro de bencilo/tolueno	ZnCl ₂	60.4	6	[25]
Cloruro de bencilo/tolueno	Cobre	-	16	[19]
Cloruro de bencilo/tolueno/HBr	ZnBr ₂	57	-	[20]
Cloruro de bencilo/nitrometano/tolueno	AlCl ₃	-	-	[21]
Cloruro de bencilo/tolueno	CuCl ₂	-	-	[22]
Bromuro de bencilo/tolueno	KCN/Al ₂ O ₃	60	-	[23]
Cloruro de <i>p</i> -xileno/tolueno	ZnCl ₂	-	-	[24]
Tolueno	MoO ₃	-	5 min	[25]
Tolueno/CS ₂ /Br ₂	Bentonita	85	4	[26]
Alcohol bencílico/tolueno	H ₂ SO ₄	-	4	[27]
Clorometiltolueno/tolueno	Aluminosilicato	-	-	[28]
Alcohol bencílico/tolueno	FeCl ₃	-	1	[29]
N-bencilacetamida/tolueno	P ₂ O ₅	-	-	[30]

. Los isómeros del benciltolueno y algunos de sus derivados son importantes debido a su amplio uso como materia prima para la producción de jabones ^[31], insecticidas ^[32], bactericidas ^[33], antroquinonas ^[34], poliuretanos ^[35], benzofenonas ^[30], pesticidas y herbicidas ^[36]; desde una perspectiva de revisión bibliográfica destaca el hecho de que las especies en estudio o de interés particular por su obtención en este trabajo, se encuentran sujetas a patentes vigentes para su uso. Resultando de esto que la aplicación principal de los benciltoluenos es como aceite aislante para equipo sujeto a alto voltaje, mediante una combinación de los isómeros de benciltolueno mezclando con otros compuestos aromáticos generando una mezcla con alto punto de ebullición y una constante dieléctrica optima para el dicho funcionamiento.^[37] Otros usos no menos importantes son el empleo como aditivo para combustibles de aviones ^[38], aditivo para extinguidores^[39], y utilizado aceite esencial para fragancias o como fijador de estas.^[40]

5.4.- Reacción de Friedel-Crafts

La reacción de Friedel-Crafts es un tipo de reacción de sustitución electrófila aromática, en la que un halogenuro de alquilo con un compuesto aromático en presencia de un ácido de Lewis como catalizador da por resultado el reemplazo de un hidrógeno por un sustituyente alquílico, esta reacción con formación neta de enlaces carbono-carbono se conoce como alquilación de Friedel-Crafts, en reconocimiento a los químicos, Charles Friedel, francés y James Crafts, estadounidense, quienes descubrieron dicha reacción en el año de 1877. El mecanismo es muy sencillo empieza con la generación del electrófilo que es un carbocatión, formado por la disociación asistida por un ácido de Lewis de un halogenuro de alquilo, posteriormente un par de electrones del anillo aromático ataca al carbocatión, con lo que forma un enlace C-C y un nuevo carbocatión intermediario, al final la pérdida de un protón da el producto de alquilación neutro de sustitución. ^[37]

Aunque la alquilación de Friedel-Crafts es muy utilizada para la síntesis de alquilbencenos y benciltoluenos, esta tiene limitaciones estrictas, principalmente:

- 1.- Los fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros reaccionan de forma correcta, pero no reaccionan los halogenuros de arilo y los vinílicos. La energía de los carbocationes arilo y vinílicos es demasiado alta para que puedan formarse bajo las condiciones de Friedel-Crafts por lo tanto sólo se pueden utilizar halogenuros de alquilo.
- 2.- La reacción de Friedel-Crafts no ocurre en un anillo aromático sustituido por un grupo amino o por un grupo que atraiga fuertemente los electrones.^b
- 3.- La alquilación de Friedel-Crafts con frecuencia presenta dificultad para detener la reacción después de una primera sustitución. Una vez que el primer grupo alquilo está unido a un anillo aromático, se facilita una segunda reacción de sustitución. Así generalmente se observa una polialquilación. En el caso de la reacción propuesta en este trabajo (figura 5.4.1) se tienen como reactivo principal al cloruro de bencilo (halogenuro de arilo) y como disolvente al tolueno, la reacción es asistida por una muestra de suelo, es posible que en dicha reacción además del benciltolueno y sus isómeros, se encuentren algunos oligómeros de tolueno o benciltoluenos polisustituídos.

^b Algunos de los grupos que atraen fuertemente los electrones son -NR₃, -NO₂, -CN, -SO₃H, -CHO, -COCH₃, -CO₂H, -COCH₃, -NH₂, -NHR, -NR₂.

4.- Una limitación final a la Reacción de Friedel-Crafts es la transposición del grupo alquilo que ocurre algunas veces durante la reacción, en particular cuando se emplea el halogenuro de alquilo. La magnitud de la transposición depende del catalizador, la temperatura de reacción y el disolvente de la reacción. Por lo general se presenta una transposición a transposición a temperaturas más bajas de reacción siendo usual obtener mezclas de productos. ^[41]

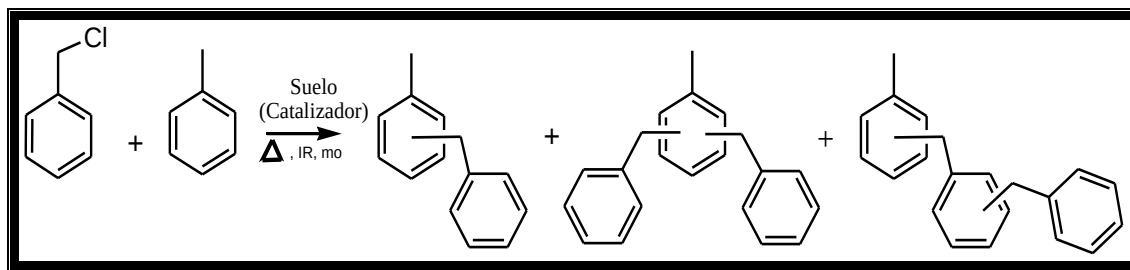


Figura 5.4.1 Reacción de Friedel-Crafts para la obtención de benciltoluenos.

5.5.- Técnicas empleadas para la caracterización

Dentro de los aspectos de interés en la catálisis heterogénea para comprender los procesos de transformación ocurridos, se deben tener en cuenta los llevados a cabo en el seno del sólido que desempeñara las funciones de catalizador. Entre los fenómenos que se presentan, se deben estudiar los siguientes, de tal forma que se tenga el conocimiento adecuado y control de estos:

- La forma en que está constituido en su interior y en la superficie, así como las transformaciones que sucedan ya sea reacciones químicas, intercambio de átomos entre la superficie y todo el volumen.
- La manera en que los reactivos (sólidos, líquidos o gases) se están modificando y actuando a lo largo de la reacción.
- La naturaleza de la interface (especies adsorbentes y vínculos entre estas especies y la superficie del catalizador).

La relación existente entre los puntos anteriores está estrechamente vinculada y con frecuencia se llevan a cabo estudios e investigaciones simultáneas sobre la interrelación de las mismas dentro de la catálisis específicamente en el área de la Ciencia de los Materiales.

En la figura 5.5.1 se encuentran resumidas las características esenciales y se indican los caminos sobre los cuales se encuentran dirigidos algunos estudios de caracterización en sólidos.

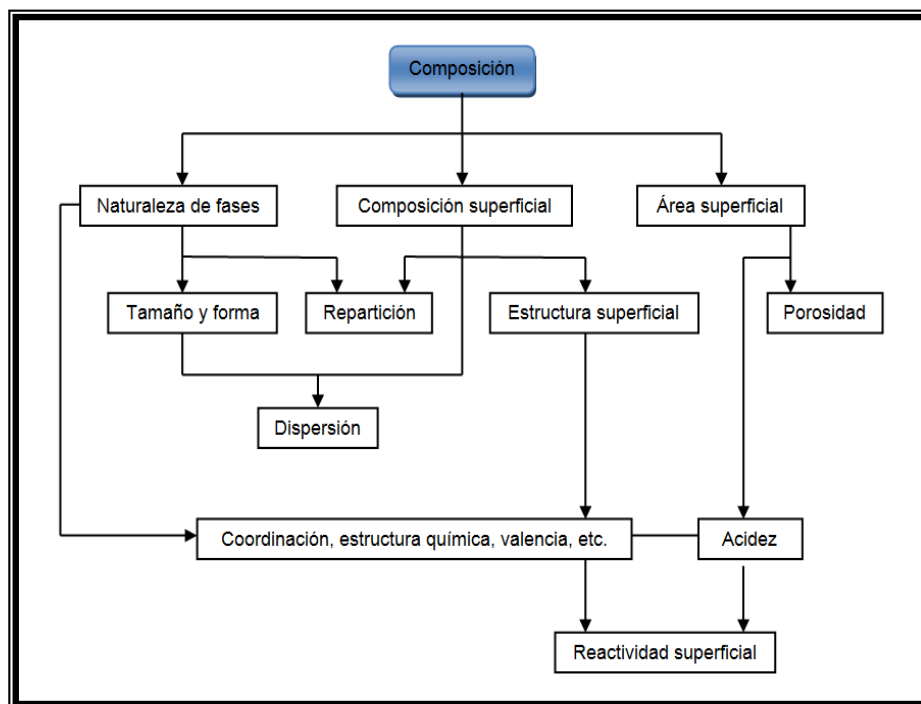


Figura 5.5.1 Procedimiento para la evaluación de las propiedades de un material.

La caracterización de un material catalítico es muy importante debido a las diversas aplicaciones tecnológicas, además si se observa una actividad catalítica en el mismo, la determinación de las propiedades fisicoquímicas ayudara al diseño y manufactura a escala industrial así como para la optimización de los procesos catalíticos industriales; comúnmente los muestras con poder catalítico se presentan como materiales policristalinos y multifásicos, se encuentran íntimamente relacionados con sus características estructurales.

Por todo lo anterior, el propósito esencial de la caracterización consiste en entender la interrelación entre la actividad y la selectividad del catalizador mediante ciertos parámetros tales como su composición química, estructura y distribución de fases, así como la estructura de grano, correlación de orientación, microestructura al interior de los granos, efectos individuales dentro de la red y estabilidad del material al ser sometido a técnicas en función de la temperatura, la cuantificación de sitio ácidos, entre otras peculiaridades, que proporcionaran un mejor aprovechamiento del material en estudio.

Aunque existen muchas técnicas para determinar las características físicas y químicas de los materiales sólidos, únicamente han sido algunas estandarizadas para este propósito. Las técnicas empleadas en este trabajo se enlistan en la tabla 5.5.1, dichos estudios han sido utilizados en varias investigaciones relacionadas con el objetivo principal de esta tesis, razón primordial por la cual fueron seleccionadas.

Tabla 5.5.1 Técnicas recomendadas para la caracterización de arcillas.

<i>Técnicas</i>	<i>Información obtenida</i>
Difracción de rayos-x en polvos.	Identificación de compuestos y minerales.
Fluorescencia de rayos-x	Composición atómica de una muestra.
Espectrofotometría de absorción infrarroja (pivalonitrilo).	Acidez de Lewis y/o fuerza de grupos hidroxilo.
Microscopía de barrido electrónico.	Textura, tamaño y forma de la muestra.
Isotermas de adsorción-desorción(BET-N ₂)	Área superficial específica, diámetro y volumen de poro.
Análisis térmicos (DSC, ATG-ATD)	Perdida de materiales volátiles por medio de temperatura y estabilidad de la estructura.

Si el lector desea ampliar sobre el conocimiento de las técnicas de caracterización de las arcillas, se puede consultar el apéndice de este trabajo, en donde se encuentra una explicación detallada de cada estudio expuesto en la tabla anterior.

6.- Hipótesis

En la actualidad es de gran relevancia el desarrollo nuevas tecnologías químicamente sustentables que tengan el menor impacto ambiental posible y dado que algunos suelos mexicanos ya estudiados, han demostrado poseer características de tipo catalítico; se considera entonces pertinente el estudio de la muestra de suelo E 15-07 con una serie de técnicas utilizadas comúnmente para la caracterización de sólidos, con la finalidad de conocer la composición estructural, así como las principales propiedades fisicoquímicas de dicha muestra y en consecuencia si dicha caracterización corresponde a la de un material de tipo aluminosilicato con peculiaridades catalíticas. Entonces se le puede conferir el posible uso como catalizador, el cuál será evaluado con una reacción de alquilación de Friedel-Crafts que demostrara el poder catalítico de la muestra. De este modo se colaborara con el INEGI ampliando el acervo de información sobre suelos y se dará una opción de un catalizador económicamente rentable y químicamente viable.

7.- Planteamiento del problema

Actualmente el INEGI cuenta con una gran cantidad de muestras de suelos que corresponden a la diversidad edafológica del país, desafortunadamente no se cuenta con una caracterización fisicoquímica, ni una identificación de los elementos y compuestos que componen a dichas muestras. Sin embargo se tiene como antecedente que algunos de los pocos suelos mexicanos ya estudiados han demostrado poseer propiedades catalíticas, como por ejemplo el Tonsil Actisil FF (TAFF) que es un material del tipo bentonítico o de las arcillas montmorilloníticas, extraído de grandes yacimientos ubicados en las cercanías de los estados de Puebla y Tlaxcala, es comercializado a un bajo costo, esto debido a su carácter catalítico dentro de la catálisis en fase heterogénea utilizado usualmente como ácido de Lewis y/o Brönsted-Löwry.^[42]

Respecto a lo anterior en el presente trabajo resulto apropiado realizar un estudio que contemple la aplicación de las técnicas analíticas necesarias para determinar las propiedades superficiales y estructurales de todo catalizador, para que de manera simultánea se demuestre el poder catalítico de la muestra de suelo correspondiente al Estado de Veracruz. Dicho análisis fisicoquímico permitirá profundizar en su conocimiento y a la vez, ubicar aquellos materiales que por sus capacidades superficiales, composición química, comportamiento térmico, acidez y su naturaleza pueden ser utilizados en muy diversas áreas de la ciencia.

Es por tanto nuestro principal interés, el conocimiento de los componentes presentes en la muestra de suelo, buscando desde la colaboración interdisciplinaria y su diversificación, incrementando el acervo de información sobre suelos en el INEGI, que posiblemente servirá para un mejor aprovechamiento de los recursos naturales de México desde un punto de vista agrícola así como también industrial, biomédico, etc. En este sentido se pretende establecer el posible uso como catalizador de dicho suelo, de ser empleado como catalizador traerá como consecuencia un menor costo en los procesos de producción, lo que generara a su vez mayores ganancias a los industriales y de alguna forma contribuirá a incrementar la actividad económica del país, con un menor impacto ecológico y con la gran ventaja de desarrollar nuevas tecnologías químicamente sustentables o desde un punto de vista ambiental químicamente verdes.

8.- Objetivos

Objetivo general

- Determinar mediante métodos analíticos las características físicas y químicas de una muestra de suelo proveniente del Estado de Veracruz, además de evaluar su capacidad catalítica.

Objetivos particulares

- Conocer la textura y morfología de la muestra de suelo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Identificar las fases cristalinas y compuestos presentes en la muestra, empleando la técnica de difracción de rayos-x.
- Determinar la composición atómica de los elementos contenidos en el suelo por fluorescencia de rayos-x.
- Conocer algunos de los parámetros superficiales de la muestra, como son área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro promedio; con ayuda del método de BET por isothermas de adsorción de nitrógeno.
- Cuantificar los sitios ácidos de Lewis y Brønsted-Löwry a través de espectrofotometría infrarroja en el suelo estudiado.
- Establecer el tipo de ambiente químico en las estructuras del suelo en base a resonancia magnética nuclear para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si , utilizando el método del ángulo mágico.
- Identificar los posibles componentes orgánicos e inorgánicos y cambios de fase por medio de algunos análisis térmicos que constan de una calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un análisis térmico diferencial (DTA) realizado de manera simultánea con un análisis termogravimétrico (TGA).
- Determinar el poder catalítico de la muestra de suelo mediante una reacción de alquilación de Friedel-Crafts.

9.- Experimental

En este capítulo se hace una descripción general de las condiciones de operación y/o experimentales y de los equipos empleados para la caracterización del suelo estudiado, además se explica el procedimiento experimental de la reacción de alquilación con detalle en tiempo y forma para cada energía de activación utilizada.

9.1.- Descripción del sitio de muestreo

La muestra en estudio E 15-07 corresponde al perfil de un suelo de la selva de los Chimalapas, ubicado específicamente en el predio escolar de la localidad denominada Colonia Cuauhtémoc perteneciente al Municipio de Minatitlán^a (foto 9.1.1) situado en la zona del istmo del Estado de Veracruz, en las coordenadas 17° 59' latitud norte y 94° 33' longitud oeste, a una altura de 20 metros sobre el nivel del mar.

Minatitlán dentro de sus aspectos culturales, preserva la lengua zapoteca una de las más importantes del país, por otra parte, limita al norte con Coatzacoalcos, al este con Moloacán, al sur con el Estado de Oaxaca, al suroeste con Hidalgotitlán, al noroeste con Cosoleacaque. La distancia aproximada de Minatitlán con el sureste de la capital del Estado, por carretera es de 400 km; la superficie total del municipio es de 4,123.91 km², cifra que representa el 5.66% del total del Estado, donde existe una población de 109,791 habitantes (2005), con una economía sustentada esencialmente en la industria química y petrolera controlada principalmente por PEMEX, destacando la refinería "Lázaro Cárdenas" además de sostenerse también del turismo y las actividades agrícolas-ganaderas.



Foto 9.1.1 Sitio en donde fue levantada la muestra de suelo E15-07 Minatitlán, Veracruz.

^a Su toponimia es un hibridismo español-náhuatl que quiso significar "Lugar dedicado a Mina", es decir a Don Francisco Javier Mina.

Los recursos naturales del Municipio de Minatitlán están representados por minerales como el azufre, bancos de arena y de grava, el tipo de suelo característico de la región es el vertisol, nitosol y acrisol, sus características son acumulación de arcilla en el subsuelo, son ácidos; tienen vegetación de selva y son susceptibles a la erosión.

Los vertisoles son suelos color negro o pardo con altos contenidos de arcilla, en las clasificaciones de suelos de FAO y del Soil Taxonomy, un vertisol es aquel suelo en donde hay un alto contenido de arcilla expansiva conocida como montmorillonita que forma profundas grietas a menos de 50 cm, en las estaciones del año secas. El nitosol por su parte es considerado como un suelo muy fértil, característico por su brillo y su localización un poco profunda, además de ser muy arcilloso en todo su perfil, generalmente se encuentra en zonas muy lluviosas y por ende en zonas con amplia vegetación. En cuanto al acrisol podemos señalar que es un suelo ácido característico de climas húmedos, con un subsuelo arcilloso y en términos generales se puede decir que es pobre en nutrientes.

La muestra de suelo se levantó en un lomerío situado dentro de la llanura costera veracruzana, donde el clima de la zona es cálido húmedo con lluvias todo el año, registrando 2450 mm de precipitación y 23° C de temperatura media anual. A su levantamiento, se observó vegetación secundaria arbustiva y pastizal cultivado.

Como se puede observar en la siguiente fotografía, se trata de un pozo profundo, con suelo de color rojo, arcilloso y que presentó una gran dureza; al momento de abrirlo, se encontraba en un estado aún ligeramente húmedo.



Foto 9.1.2 Perfil E1507 Minatitlán, Veracruz.

La muestra proporcionada se obtuvo de 28 a 48 cm como se ilustra en la foto 9.1.2, en un horizonte de clara iluviación de argílica y que es arcilloso (42% de arcilla), ligeramente ácido (pH 5.2) sin salinidad ni sodicidad, sin problemas de pedregosidad, aún cuando sí existen afloramientos rocosos escasos en la zona de influencia. Estos afloramientos corresponden a calizas del cretácico inferior.

El valor de carbono orgánico es moderadamente bajo y su CIC promedio es 28.7 m.e.q./ 100 gr. (apenas por arriba del valor 24.0 que diferencia a las arcillas de alta y baja actividad). Los análisis edafológicos proporcionados por el INEGI se presentan de forma resumida en la tabla 9.1.1.

Tabla 9.1.1 Análisis edafológico de la muestra E1507 Minatitlán, Veracruz.

INSTITUTO DE ESTADISTICA GEOGRAFIA E INFORMATICA DIRECCION GENERAL DE GEOGRAFIA DEPARTAMENTO DE ANALISIS DE MATERIALES					
<i>N. de Campo</i>	2	2	2	2	2
<i>Horizonte o capa</i>	A	AB	B21t	B22t	B23t
<i>Profundidad (cm)</i>	0-10	10-28	28-48	48-65	65-100
<i>N. de Laboratorio</i>	04-134	04-135	04-136	04-137	04-138
<i>% de arcilla</i>	34	40	42	50	50
<i>% de limo</i>	28	26	28	24	28
<i>% de arena</i>	38	34	30	26	22
<i>Clasificación textural</i>	Cr	R	R	R	R
<i>Color en seco</i>	10 YR 4/4	10 YR 5/4	10 YR 5.5/6	10 YR 6/6	7.5 YR 5/6
<i>Color en húmedo</i>	10 YR 3/3	10 YR 3/4	7.5 YR 4/6	10 YR 4/6	7.5 YR 4/4
<i>CE dS/cm relación 1:5</i>	0.04	0.02	0.0	0.03	0.04
<i>pH en agua relación 1:2.5</i>	5.4	5.43	5.16	5.14	5.0
<i>% de carbono</i>	1.85	0.93	0.62	0.36	0.21
<i>CIC cmol/kg</i>	15.8	14.0	13.6	21.0	32.0
<i>PSB %</i>	45	27	25	18	13
<i>Na cmol/kg</i>	0.18	0.17	0.2	0.16	0.18
<i>PSNa %</i>	1.14	1.21	1.32	0.76	0.56
<i>K cmol/kg</i>	0.19	0.13	0.09	0.07	0.07
<i>Ca cmol/kg</i>	4.97	2.5	2.4	2.543	2.7
<i>Mg cmol/kg</i>	1.8	0.9	0.77	0.96	1.2
<i>P₂O₅ mol/kg</i>	1.28	0.59			
<i>Coordenadas (Latitud)</i>	17° 04' 55.02"	17° 04' 55.02"	17° 04' 55.02"	17° 04' 55.02"	17° 04' 55.02"
<i>Coordenadas (Longitud)</i>	94° 52' 18.98"	94° 52' 18.98"	94° 52' 18.98"	94° 52' 18.98"	94° 52' 18.98"

9.2.- Equipos utilizados en las técnicas de caracterización

La caracterización de la muestra de suelo perteneciente al Estado de Veracruz específicamente de Minatitlán (E15-07), consintió básicamente en la realización de siete distintas técnicas de caracterización utilizadas comúnmente para muestras con posibilidades de uso catalítico.

Cabe aclarar que la muestra de suelo no fue soportada bajo ningunas condiciones y no recibió ningún tipo de tratamiento físico o químico, la caracterización se llevo a cabo en su estado natural.

➤ Microscopía electrónica de barrido. El estudio de la morfología del suelo se llevo a cabo en un microscopio electrónico de barrido expuesto en la foto 9.2.1, de la marca JEOL modelo JSM-25SII (SCANNING MICROSCOPE) en el cual se tomaron varias imágenes al azar de distintos lugares de la muestra y con diferentes ampliaciones todo esto, con el fin de asegurar que el análisis fuese representativo y para conocer la homogeneidad del suelo.



Foto 9.2.1 Microscopio electrónico de barrido.

Es importante señalar que la muestra antes de ser introducida al microscopio electrónico de barrido, fue recubierta con una fina y delgada capa de oro, para lo cual se utilizó un equipo marca JEOL modelo FINE COAT ION SPUTTER JFC-1100, en la foto 9.2.2 se puede observar este equipo.



Foto 9.2.2 Equipo empleado para recubrir la muestra con una capa delgada de oro.

➤ Fluorescencia de rayos-x. Para el análisis de fluorescencia de rayos-x, se uso un equipo marca Nortec, acoplado a un microscopio electrónico, con un voltaje de aceleración de 20 kV, muestra fue introducida al equipo sin pulir y sin recubrimiento con tiempo de exposición de 50 segundos, lo que proporciona la composición puntual de las muestras a las que se aplica rayos x.

➤ Difracción de rayos-x. La identificación de fases cristalinas se determinó en un difractómetro de rayos-x marca SIEMENS modelo Kristalloflex D5000, el cual es mostrado en la foto 9.2.3, para dicho análisis se empleó una radiación de Cu K α 1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) de 30 kVolts y 20 mAmps, adaptado con un filtro de níquel. Es importante señalar que para emplear esta técnica únicamente se requirió triturar la muestra, hasta conseguir un polvo fino y homogéneo, lo cual se consiguió con la ayuda de un mortero.



Foto 9.2.3 Difractómetro de rayos-x marca SIEMENS.

➤ Isotermas de adsorción-desorción de N $_2$. La obtención de las isotermas de adsorción-desorción para la obtención de los parámetros superficiales se efectuó en un equipo marca Micromeritics modelo 200, mediante adsorción de nitrógeno líquido a 77 °K; lo que permite medir algunos parámetros superficiales activos de la muestra como: Sg = área superficial específica (m 2 /g); Vg = volumen de microporos menores a 1260 $\text{\AA}$ en cm 3 /g; Vm = volumen de macroporos (cm 3 /g) obtenidos por penetración de H $_2$ O y D = diámetro de poro promedio ($\text{\AA}$).

➤ Espectrofotometría de infrarrojo. Los espectros se registraron mediante un equipo FTIR Magna 760 con una resolución de 4 cm $^{-1}$ y 100 barridos por espectro. La adsorción del pivalonitrilo se hizo a temperatura ambiente y después se fue desgasificando en vacío a diversas temperaturas, introduciendo la cantidad de 100 Torr del pivalonitrilo. Previo a la adsorción se realizó un tratamiento a la muestra en atmósfera de oxígeno a una temperatura de 350° C. Durante 18 horas y después en vacío a la misma temperatura durante una 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. Con la ayuda de esta técnica se cuantificó los sitios ácidos de la muestra de suelo y también se determinó el tipo de acidez.

➤ Resonancia magnética nuclear. Los espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos obtenidos para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si , se realizaron en un equipo marca Varian modelo OXFORD de 300 y se analizaron en base al método del ángulo mágico. En la foto 9.2.4 se muestra el equipo empleado para la MAS-RMN.



Foto 9.2.4 Equipo de resonancia magnética nuclear.

➤ Análisis térmicos. Dentro de los análisis térmicos realizados se encuentra la calorimetría de barrido diferencial (DSC), la cual se realizó en un rango de temperaturas de 0 a 400 °C en un equipo marca TA Instruments modelo 2050.

El análisis térmico diferencial DTA y el análisis termogravimétrico TGA se realizaron de manera simultánea en un rango de temperaturas de 0 a 500 °C, para lo cual se usó un módulo 2010 montado en el mismo utilizado para el DSC.

9.3.- Materiales y reactivos

Los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción de Friedel-Crafts fueron adquiridos en la empresa Sigma-Aldrich, cabe señalar que el cloruro de bencilo ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$; P.M. 126.583 g/mol; C-66.42%, H-5.57%, Cl-28.01%; $T_b=179^\circ\text{C}$; líquido incoloro) fue preparado mediante la mezcla de ácido clorhídrico (HCl ; P.M. 36.461 g/mol; H-2.76%, Cl-97.24%; $T_b=48^\circ\text{C}$) y alcohol bencílico ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$; P.M. 108.138 g/mol; C-77.75%, H-7.46, O-14.80%; $T_b=205^\circ\text{C}$) con una relación de 3:1 respectivamente, esta mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 hora, posteriormente esta mezcla se colocó en un embudo de separación para obtener la fase orgánica, a la que se le agregó sulfato de sodio (Na_2SO_4 ; P.M. 142.048 g/mol) como agente secante y eliminar por completo el agua que pudiese estar presente.

Los disolventes empleados fueron: el *n*-hexano ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$), acetato de etilo-AcOEt y cloroformo (CHCl_3 ; P.M. 119.39 g/mol; C-10.05, H-0.84, Cl-89.10%), este último fue empleado como disolvente para introducir la muestra de benciltoluenos al cromatografía de gases-masas, todos estos disolventes fueron destilados previamente antes de su uso.

Las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts fueron monitoreadas cromatografía de capa fina (ccf), para lo que se empleo cromatofolios de gel con sílice F_{254} marca Merck y se utilizo un sistema eluyente de 80/20 de Hexano y Acetato de etilo depositado en una cámara de ccf; como revelador utilizamos una lámpara de luz ultravioleta (UV), vapores de yodo y/o una disolución de sulfato cérico (CeSO_4) al 1% en ácido sulfúrico.



Foto 9.3.1 Equipo de luz ultravioleta.

9.4.- Condiciones de la reacción de Friedel-Crafts

Para llevar a cabo la reacción de Friedel-Crafts se utilizó cloruro de bencilo y tolueno como disolvente, se empleo como agente catalítico a la muestra de suelo en estudio, las cantidades utilizadas manejan una relación 1:10; de cloruro de bencilo se agregó 0.23 ml y 2.3 ml de tolueno, (el tolueno utilizado se destiló previamente antes de ser agregado como disolvente y/o reactivo ya que es una sustancia muy higroscópica y además de que la reacción de alquilación se ve afectada por la presencia de agua) estas cantidades se mezclaron en presencia de 50 mg de muestra de suelo (E 15-07) como agente catalizador, a esta mezcla se le variaron algunos parámetros como fueron tiempo de reacción y fuente de activación de la reacción. Las fuentes de activación empleadas para dicha reacción fueron: la energía térmica, de radiación infrarroja y de microondas, esto debido a que en la actualidad existe una gran tendencia por utilizar nuevas fuentes de activación químicamente sustentables (la energía infrarroja y de microondas) y sustituir gradualmente a las energías altamente contaminantes como la térmica (clásica).

9.4.1.- Reacciones activadas con energía térmica

Para el sistema térmico se utilizó un matraz de bola con un volumen de 25 ml, al cual se le agregaron las cantidades anteriormente ya mencionadas, el matraz fue conectado a un sistema de reflujo, este sistema estuvo a una agitación constante de 100 rpm por tiempos determinados, manteniendo una temperatura constante para todas aunque en realidad, no es posible controlar totalmente el calor suministrado, en la foto 9.4.1.1 se encuentra el sistema empleado para la reacción activada con energía térmica.



Foto 9.4.1.1. Montaje experimental para el sistema térmico.

9.4.2.- Reacciones activadas con energía infrarroja

Para la activación por radiación infrarroja se utilizó un equipo adaptado en el Laboratorio de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, el cual se encuentra mostrado en la figura 9.4.2.1; a partir de un microondas descompuesto se remplazó el magnetrón por un foco de radiación infrarroja y se le colocó un sistema de enfriamiento al igual que en el anterior sistema.



Foto 9.4.2.1 Equipo utilizado para las reacciones con activación de infrarrojo.

9.4.3.- Reacciones activadas con energía de microondas

Para la activación por microondas se utilizó un equipo ordinario de uso domestico a una potencia de 90 según el equipo usado y un reactor acondicionado con un depósito para hielo seco, esto con el fin de evitar la evaporación de las sustancias empleadas; en la siguiente foto de la derecha se puede apreciar el microondas utilizado. 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 Modelo MS-0742AG-120V, 60Hz.,1000 Watts,8.5 A, el cual se puede observar en la foto 9.4.3.1.



Foto 9.4.3.1 Equipo utilizado para las reacciones con activación de microondas.

9.5.- Identificación de la formación de benciltoluenos

Es importante mencionar que la reacción de alquilación empleada en este trabajo, bajo las distintas fuentes de activación fue repetida en tres ocasiones para cada tiempo de reacción a prueba, esto con el fin de obtener resultados confiables, sin embargo solo fueron reportados los tiempos de reacción más representativos. Como se mencionó anteriormente se realizaron varias reacciones por lo cual fue necesario emplear un método rápido y confiable para comprobar la existencia de benciltoluenos, este método fue la cromatografía de capa fina y como complemento para la cuantificación de los productos de reacción se empleo la CG-MAS

9.5.1.- Tipificación de benciltoluenos mediante ccf

Es importante señalar que se utilizó la cromatografía de capa fina para comprobar la formación del producto, en este caso los benciltoluenos (en distintas posiciones *orto*, *meta* y *para*), de tal forma que al terminar cada reacción a diferente tiempo y con distinta fuente

de activación, se filtraba por gravedad y se depositaba en pequeños frascos (viales) en donde se etiquetaban y se tomaba un poco de muestra de reacción por medio de una pipeta elaborada a partir de un tubo a capilar, tal muestra se colocaba en una placa de silicio en donde junto con el cloruro de bencilo como referencia se colocan dentro de una celda que contiene una dilución de hexano / acetato de etilo, esta dilución se preparó en distintas proporciones: 90/10, 80/20 y 70,30 respectivamente; resultando de estas con mayor eficacia en la comprobación de resultados la de 80/20. Por lo cual la dilución optima fue 80/20 y se utilizó para casi todas las pruebas realizadas.

En la foto 9.5.1.1 se puede observar la celda que se utilizó para la cromatografía de capa fina; una vez que el nivel de solución estaba casi por cubrir completamente la placa, esta se secaba y posteriormente se colocaba contra los rayos ultravioleta en donde se podía distinguir la formación de producto según fuera el caso, de la siguiente manera.

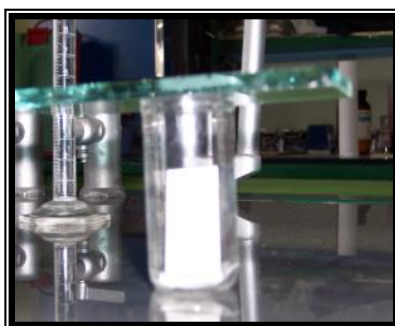


Foto 9.5.1.1 Cámara de cromatografía.

Si la celda registraba los puntos de muestreo tanto de la referencia y de la muestra del reactor, a un mismo nivel se consideraba que la muestra tomada no había reaccionado; pero si por ejemplo el punto de la muestra tomada se encontraba ligeramente arriba del nivel de la referencia, se consideraba que si existía reacción, esto se puede observar en la figura 9.5.1.1.

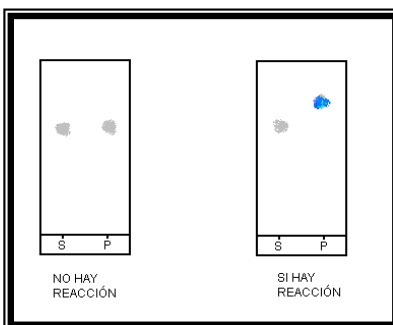


Figura 9.5.1.1 Representación del resultado de una placa de silicio.

Por lo cual para fines prácticos durante la experimentación al hacer la distinción sobre la formación del producto mediante la colocación de la muestra contra los rayos ultravioleta (en la foto 9.3.1 se puede observar el equipo empleado para obtener la luz UV); si se observaba un color con tendencia azul, esto nos indicaba la formación de producto según la literatura, posteriormente se marcaban los puntos con lápiz, para después revelar con sulfato de cerio (CeSO_4) y con ayuda de una parrilla eléctrica evaporaba el exceso de sulfato de cerio.

Una vez revelado se hacían las anotaciones correspondientes o la bitácora del experimento. De lo contrario se consideraba otro tiempo u otra fuente de activación. En la tabla 9.5.1.1 se encuentran resumidos los datos obtenidos en base a la experimentación realizada por cromatografía de capa fina.

Tabla 9.5.1.1 Resultados mediante tres diferentes fuentes de activación.

FUENTE DE ACTIVACIÓN	NO HAY REACCIÓN (minutos)	TIEMPO MÍNIMO (minutos)	SI HAY REACCIÓN (minutos)					
MICROONDAS	1	2	3	4	5	6	7	10
INFRARROJO	3	4	5	6	9	10	20	
TÉRMICA	2	3	4	5	10	15	20	

Es necesario señalar que durante la experimentación, se probó inicialmente la reacción de alquilación sin la muestra de suelo de Minatitlán y no se obtuvo resultado; esto se realizó con el fin de comprobar la función de catalizador que brinda la muestra.

Por otro lado también se usó sílice como catalizador de reacción (sílice utilizado generalmente para realizar cromatografía), este se utilizó ya que tras hacer la fluorescencia y difracción de rayos-x se obtuvo que la muestra de suelo contiene una gran abundancia de silicio este en su forma de cuarzo, es por esta razón, se realizó una prueba en donde se agregaron 50 mg sílice y las mismas cantidades de cloruro de bencilo y de tolueno esto para comprobar si la reacción de Friedel-Crafts era catalizada por únicamente por silicio; sin embargo no se llevó a cabo dicha reacción.

9.5.2.- Identificación de benciltoluenos mediante CG-MAS

Cabe mencionar que otra forma de corroborar si hay reacción entre las sustancias y cuantificar el porcentaje de formación del producto, es por cromatografía de masas-gases, la cuál es más exacta que la ccf, por lo cual se empleo un cromatógrafo de gases

acoplado a un espectrómetro de masas Varían Saturn GC/MS/MS (Modelo 3300 GC/Star 3400 CxGC), en la foto 9.5.2.1 se puede apreciar el equipo, además este contaba con una columna empacada de 30m x 0.53mm de poli-etilenglicol. 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.



Foto 9.5.2.1 Equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

10.- Resultados y discusión

Los resultados del análisis morfológico, difracción de rayos-x, fluorescencia de rayos-x, adsorción-desorción de nitrógeno por el método de BET, espectrofotometría de adsorción infrarroja con pivalonitrilo, resonancia magnética nuclear para los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al , bajo el giro en ángulo mágico y así como diversos análisis térmicos, son analizados y discutidos en este punto.

10.1.- Análisis morfológico

Los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido, permitieron conocer la morfología y textura superficial de la muestra de suelo evaluado (E15-07), al respecto se puede destacar que en los aumentos de 45X y 200X (mostrados en las figuras 10.1.1 y 10.1.2 respectivamente), se observa en ambas microfotografías que el material en estudio es morfológicamente heterogéneo, tanto en la distribución como en el tamaño de partículas constituyentes, éstas a su vez presentan formas granulares de tipo esferoide y muy porosas. Al realizar una ampliación con aumento de 450X, representada por la figura 10.1.3 en donde una partícula seleccionada al azar, de aproximadamente 1000 μm también se observa la presencia de cavidades y una gran cantidad de espacios intersticiales, los cuales le confieren una apariencia uniformemente porosa, situación corroborada en la figura 10.1.4 al analizar la misma partícula con un aumento de 1000X, que demuestra una apariencia superficial porosa e incluso se puede adjudicar la existencia de aluminosilicatos amorfos condensados que forman las paredes de los poros, los cuales son representados por el área de contraste negro entre los puntos blancos de la estructura de la partícula.^[43]

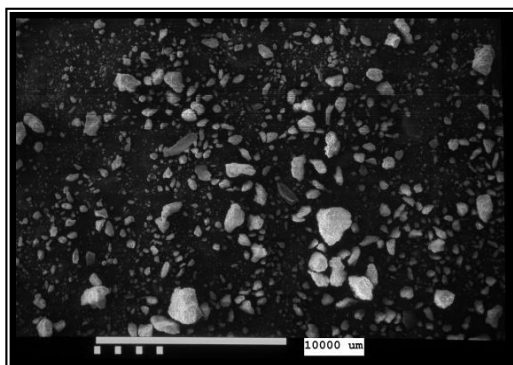


Figura 10.1.1 Microfotografía con aumentos de 45X.

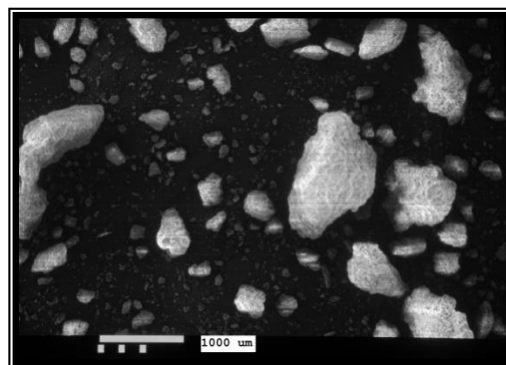


Figura 10.1.2 Microfotografía con aumentos de 200X.

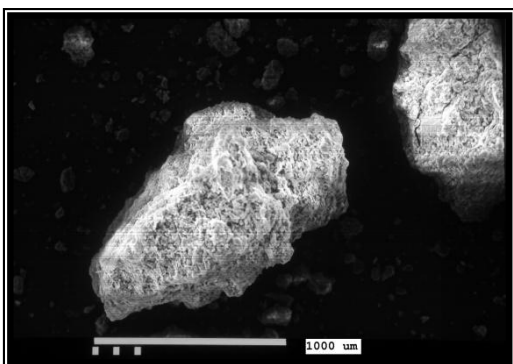


Figura 10.1.3 Microfotografía con aumentos de 450X.

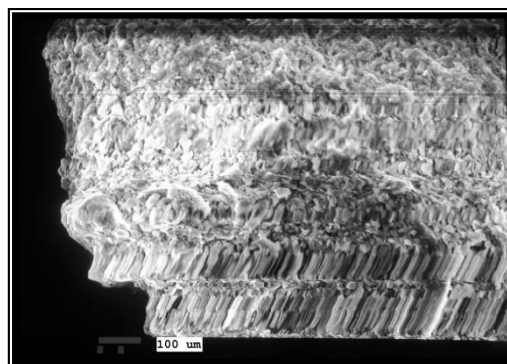


Figura 10.1.4 Microfotografía con aumentos de 1000X.

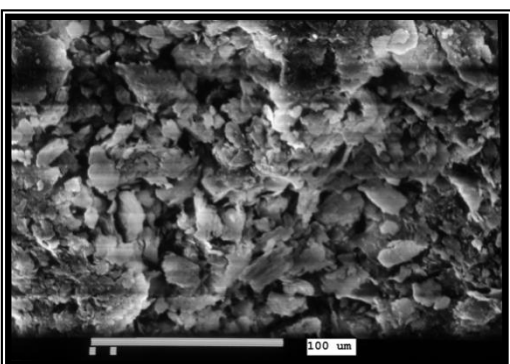


Figura 10.1.5 Microfotografía con aumentos de 4500X.

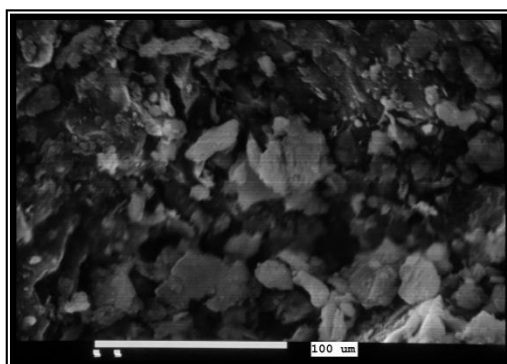


Figura 10.1.6 Microfotografía con aumentos de 4500X.

Las microfotografías expuestas en las figuras 10.1.5 y 10.1.6 con aumentos de 4500X se aprecia una similitud morfológica ya que en ambas tomas se observa una superficie con carácter esponjoso-rugoso con una distribución de partículas totalmente aleatoria, además de presentar una gran diversidad de tamaños en las partículas, mismas que demuestran una apariencia quebradiza. En general, se puede decir que la muestra estudiada tiene una textura con apariencia porosa-esponjosa, lo cual nos indica que posiblemente la muestra de suelo tiene una amplia área superficial^a, con una gran cantidad de espacios vacíos, los cuales muestran un tamaño de abertura regular según las magnificaciones realizadas.

10.2 Determinación de la composición atómica de la muestra

Los datos correspondientes a la composición química elemental, mediante el método de fluorescencia de rayos-x, se presentan en la tabla 10.2.1, mostrada a continuación.

^a Los catalizadores dependen para su actividad catalítica, de la extensión de su área superficial y de la separación entre los átomos y a su vez de los poros ya que estos facilitan la adsorción de las moléculas.

Tabla 10.2.1 Composición química de la muestra E15-07 Minatitlán, Veracruz.

ELEMENTO	[] APROX.	INTENSIDAD	% PESO	% PESO σ	% ATÓMICO
OK	18.69	0.7767	33.42	0.97	49.47
MgK	0.69	0.7731	1.24	0.21	1.21
AlK	8.47	0.8682	13.53	0.37	11.88
SiK	20.13	0.7960	35.08	0.64	29.59
KK	2.09	0.9740	2.98	0.22	1.81
CaK	0.64	0.9412	0.94	0.18	0.55
TiK	0.51	0.8238	0.86	0.21	0.43
FeK	7.28	0.8461	11.94	0.47	5.07
TOTAL:			100.00		

Es importante resaltar, que con la información presentada en la tabla anterior, desprende los elementos contenidos en la muestra estudiada^b, en la cual resalta el contenido principalmente de silicio, aluminio, hierro y oxígeno. Los valores de la determinación de la composición atómica de la muestra obtenida por fluorescencia de rayos-x, se puede sintetizar con la siguiente fórmula:



Dicho de otra manera los elementos en mayor proporción son oxígeno y silicio, información que es congruente con el difractograma de rayos-x que muestra una abundancia de cuarzo; aunque también se tiene la presencia de un mineral férrico. Los elementos en concentración menor al 10% en peso se ignoran^c, debido a que son átomos que se encuentran en sitios interlaminares y que son fácilmente intercambiables, sin embargo son particularmente importantes para mantener la neutralidad eléctrica en el material, tales elementos son el Mg, K, Ca y Fe.

10.3.- Compuestos contenidos en el suelo

De acuerdo a la composición atómica de la muestra por fluorescencia de rayos-x se observa que existe una mayor cantidad de silicio, abundancia que se corrobora mediante el estudio de difracción de rayos-x con el método de polvos, en donde la distribución de los máximos de difracción, como función de la variación angular (2θ grados) corresponde a una distribución de intensidades.^[44]

^b Sin embargo no podemos determinar los posibles compuestos que puedan estar contenidos en la muestra, ya que estos se determinan por difracción de rayos-x.

^c La determinación de la composición elemental se obtuvo mediante el producto del % en peso entre el peso molecular del elemento.

El resultado del análisis de difracción de rayos-x representado por la figura 10.3.1 nos muestra un difractograma, el cual exhibe la presencia de un compuesto predominante en la muestra, el cuarzo una forma alotrópica de la sílice, con fases cristalinas correspondientes a $2\theta = 18.4, 27.9, 34.6, 39.5, 44.3, 44.8, 48.8, 49.8, 52.2, 55.1, 55.5, 64$.

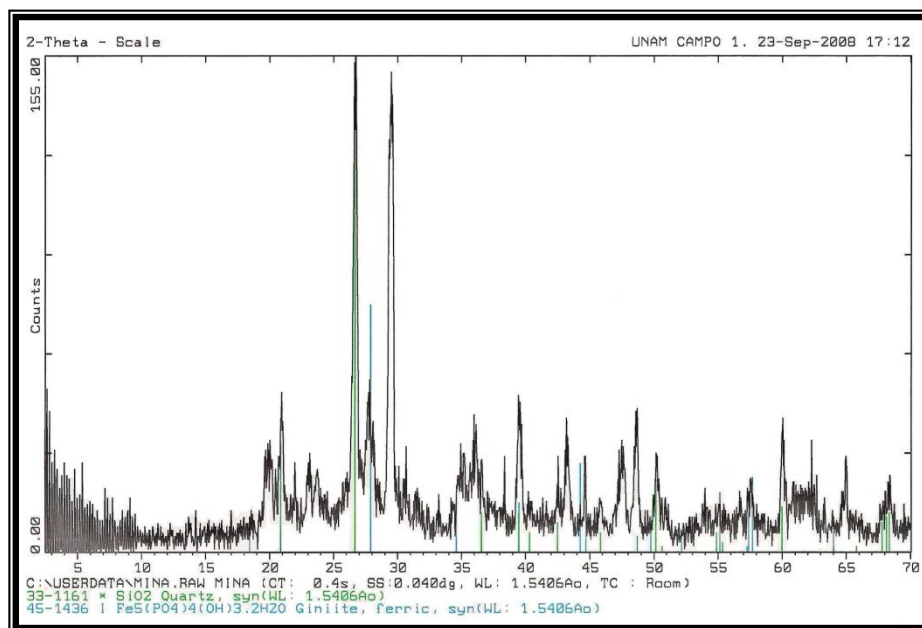


Figura 10.3.1 Difractograma resultado del estudio de difracción de rayos-x.

También se encuentra, presente en proporción considerable, un mineral denominado giniíta el cual se identifica con las fases $2\theta = 20.9, 26.8, 36.5, 39.4, 40.3, 42.5, 45.9, 50.1, 60, 67.8, 68.2$ y 68.4 . Por otro lado, es necesario señalar que en el difractograma existe una fase con gran intensidad, a la cual no se le asignó un compuesto, esto posiblemente se debe a que se encuentre desfasada ó a algún elemento químicamente estable en forma metálica que se encuentra en gran proporción dentro de la muestra de suelo.

10.4.- Método de isoterma de adsorción-desorción (BET)

Mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $73^\circ K$ adquiridas para el material estudiado por el método de BET, se establecieron los respectivos parámetros superficiales; mismos que se muestran de manera resumida en la tabla 10.4.1, en la que: S_g = área superficial específica (m^2/g); V_g = volumen de microporos menores a $1260 \text{ \AA}$ (cm^3/g); V_m = volumen de macroporos (cm^3/g); D_p = diámetro promedio de poro ($\text{\AA}$).

Tabla 10.4.1 Parámetros superficiales de la muestra E 15-07, Minatitlán.

Parámetro	Sg	Vg	Vm	Dp
E15-07	54	0.13	0.77	78

En base a los resultados obtenidos, se destaca que la muestra de suelo evaluada tiene un área superficial grande comparada con un catalizador de origen natural, tal como es el HUNG^[45] (bentonita Húngara) que es un material montmorillonítico con un área superficial específica de 31 m²/g; pero por otro lado, si se compara con una arcilla bentonítica empleada como catalizador del tipo ácido de Lewis y/o de Brönsted Löwry como es el Tonsil Actisil FF (TAFF) con 198.7 m²/g, resulta que el suelo en estudio no tiene un área superficial tan grande; sin embargo como es bien sabido, un catalizador no depende estrictamente del área superficial, sino también de otros parámetros como el volumen de microporos, macroporos y particularmente el tamaño o diámetro promedio de poro ya que este último, le suele conferir la selectividad en una reacción específica. Es decir, de esta manera se controla el diámetro o tamaño de las moléculas (reactivos o productos) que se pueden distribuir a través del catalizador.

La muestra de suelo E 15-07 es homologada como un material mesoporoso debido a su diámetro de poro entre 20 y 100 Å y si se compara el diámetro promedio de poro de la muestra clasificado con los dos anteriores catalizadores, resulta que el suelo en estudio tiene un diámetro de poro mucho mayor que el HUNG ya que este tiene un Dp de 51 Å y al compararlo con el TAFF de un Dp de 77.8 Å el diámetro de poro es ligeramente mayor. Como consecuencia del análisis de estos resultados y reafirmados con lo observado en las micrografías obtenidas por MEB, se determinó que la muestra de suelo es un material con poros grandes en comparación con otros catalizadores de su tipo, lo cual le atribuye la posibilidad de una marcada selectividad, sin embargo en cuanto a su valor mediano de Sg se le confiere una ligera restrictiva en su acción catalítica.

10.5.- Cuantificación de sitios ácidos con pivalonitrilo

El estudio cualitativo por de espectrofotometría de adsorción infrarroja empleando como molécula sonda al pivalonitrilo permitió determinar la acidez de Lewis y la fuerza de los grupos hidroxilo en la superficie de la muestra de suelo en estudio (E 15-07), los resultados obtenidos de este estudio se pueden observar en la figura 10.5.1.

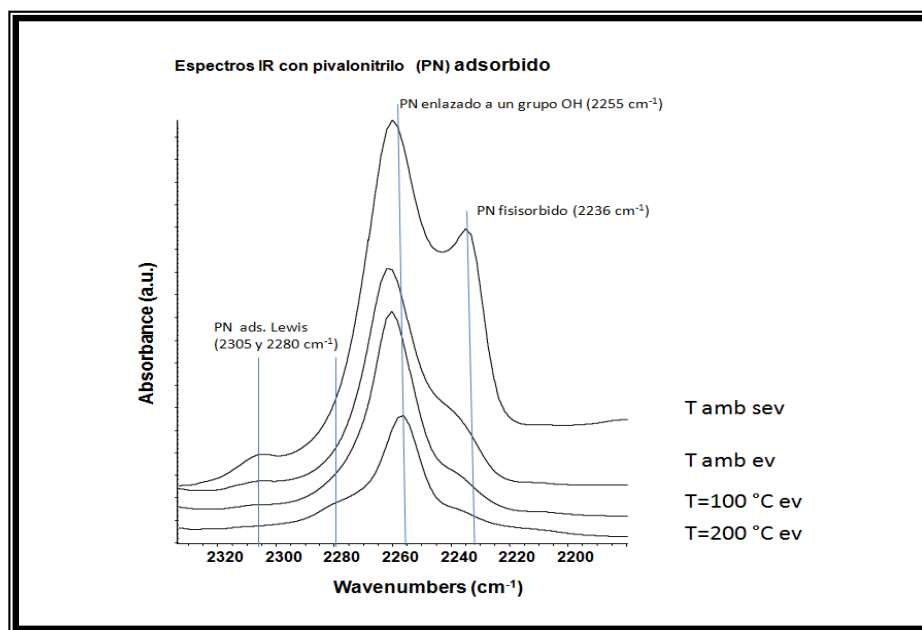


Figura 10.5.1 Estudio de espectrofotometría de infrarrojo en presencia de pivalonitrilo.

El espectro nos indica la existencia de dos bandas correspondientes al complejo donador-aceptor del pivalonitrilo en 2305 y 2280 cm^{-1} asociadas de acuerdo con la literatura a la acidez de Lewis. Por otro lado, es importante mencionar que con la molécula sonda de pivalonitrilo^d no se puede determinar directamente la acidez de Brönsted debido a que esta no se protona, sin embargo en el espectro anterior se puede observar la banda más intensa en 2255 cm^{-1} , la cual se relaciona a el enlace con grupos hidroxilo que pueden en principio ser los responsables de la acidez de Brönsted al igual que las interacciones dipolares, es decir las fuerzas de Van der Waals ligadas a la fisisorción que en este caso se encuentran representadas por la banda 2236 cm^{-1} .^[46]

10.6.- Estudio de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{27}Al

En relación a los resultados de resonancia magnética nuclear que fueron adquiridos en estado sólido por medio de un desacoplamiento dipolar y bajo giro en ángulo mágico MAS-RMN, en la figura 10.6.2 se hicieron presentes diferentes ambientes químicos asignados a núcleos de ^{29}Si ; mismos que se pueden observar en las señales localizadas a -83.306 y -99.155 ppm a las cuales se les asigna un desplazamiento químico correspondiente a las señales características de silicio con coordinación tetraédrica.

^d El pivalonitrilo es considerada como una molécula sonda con tendencia básica.

Resultando de esto, que el desplazamiento químico de ^{29}Si en función de las unidades estructurales para los tetraedros de SiO_4 , en el caso de la señal de -83.306 ppm concierne a un tetraedro que comparte dos de sus vértices con otros tetraedros ($\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$) y la señal o banda de -99.155 ppm pertenece a un tetraedro que comparte tres vértices ($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$), lo anterior se ilustra en la figura 10.6.1.

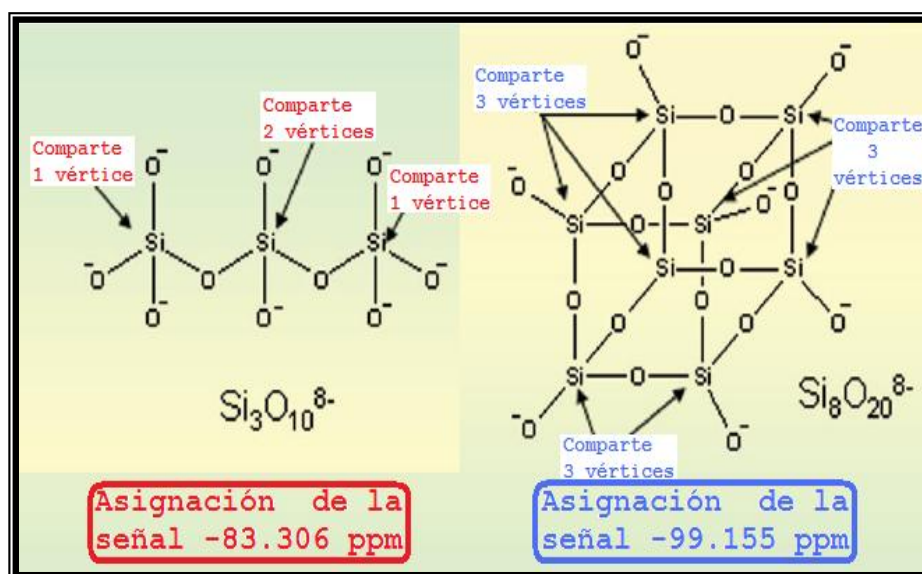


Figura 10.6.1 Unidades estructurales de tetraedros de silicio asignados a las señales del espectro de MAS-RMN para ^{29}Si .

En lo referente a las sustituciones isomórficas de silicio por aluminio, se observa un desplazamiento hacia campos más bajos al aumentar el número de átomos de aluminio que rodean a un tetraedro de silicio, en el caso de la muestra E 15-07 se trata de aluminosilicatos con entornos de silicio $\text{SiO}_4(4\text{Al})$ para la primera señal y $\text{SiO}_4(2\text{Al})$ para la segunda señal. Es importante indicar la presencia de dos señales con una amplitud similar referentes a los valores de 9.032 ppm y -176.136 ppm; estas señales son propias de los entornos de silicio y se denominan comúnmente "bandas secundarias" ocasionadas por las interacciones anisotrópicas no anuladas bajo el giro en ángulo mágico debido a su magnitud y muy posiblemente la velocidad de giro^e utilizada ya que esta es la responsable de la resolución del espectro.^[47]

Con base en los resultados obtenidos por MAS-RMN para el núcleo de ^{29}Si se puede decir que existe una correlación estructural de acuerdo con la geometría del cuarzo vertida en alusión a los resultados obtenidos por DRX.

^e Un efecto secundario del giro utilizado en MAS-RMN se ve reflejado en una modulación de la señal de radio frecuencia que produce una especie de "latidos" que aparecen en el espectro como pequeñas bandas de similar amplitud situadas en ambos lados de la banda de resonancia propia del poliedro de silicio.

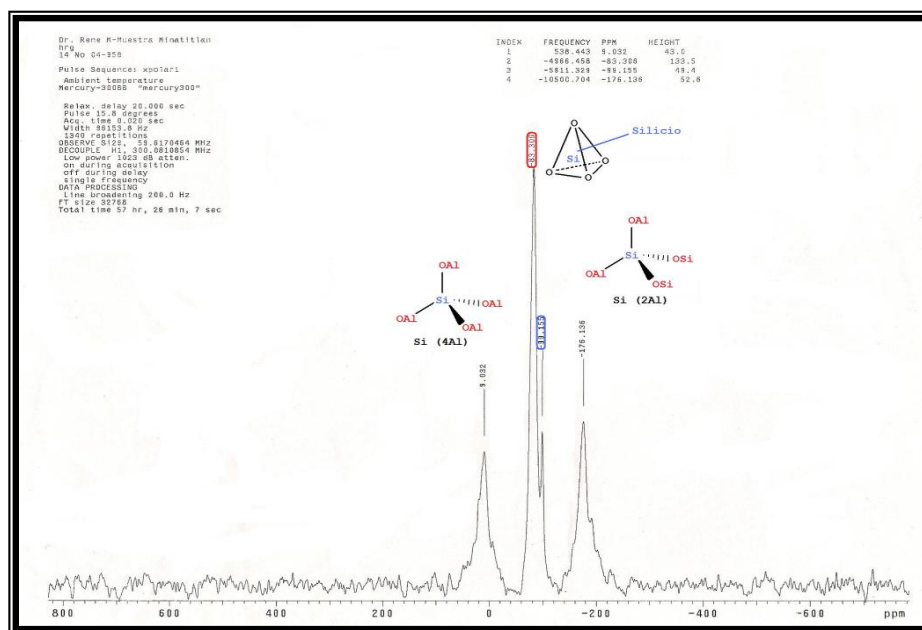


Figura 10.6.2 Espectro de MAS-RMN para el núcleo de ^{29}Si .

En tanto, que para el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al representado por la figura 10.6.3, los resultados fueron indicativos de un desplazamiento químico hacia un campo muy alto situado en una señal de -11.629 ppm revelando la presencia de núcleos de aluminio de coordinación octaédrica con configuraciones sp^3d^2 , sin embargo también se observa la interacción de aluminios tetraédricos (sp^3) aproximadamente en la señal de 50 ppm.

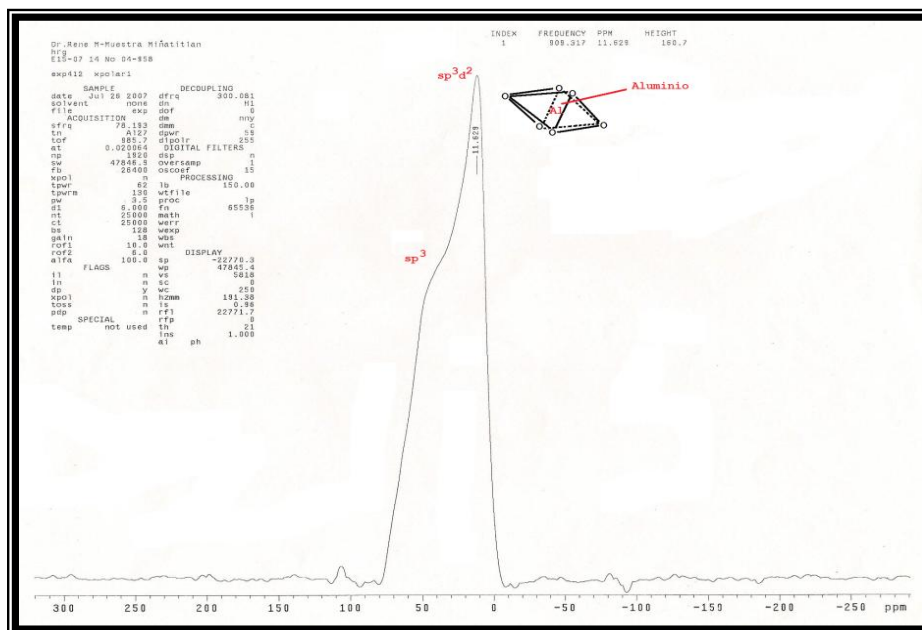


Figura 10.6.3 Espectro de MAS-RMN para el núcleo de ^{27}Al .

10.7.- Análisis térmico

Los análisis térmicos realizados demuestran la estabilidad de la muestra E 15-07 de suelo a similares intervalos de temperatura para el caso del DSC se registro la curva en un rango de 50 a 400 °C y para el (TGA-DTA) de 50 a 490 °C, además de la estabilidad los análisis térmicos aportan una idea sobre la cantidad de agua superficial o interlaminar contenida en dicha muestra, esto realizado a una atmosfera determinada, en función de la temperatura, cuando la muestra se somete a un programa de temperatura controlada.

10.7.1.- Calorimetría diferencial de barrido

Con respecto a la calorimetría diferencial de barrido mostrada en la figura 10.7.1.1, se puede observa una curva con una serie de eventos endotérmicos, el primero de ellos es la fusión marcada en aproximadamente 50 y 70 °C debida al desprendimiento de agua situada posiblemente en la giniña y en la superficie interlaminar de la muestra, así mismo se observa la oxidación del material en un intervalo 125 a 195 °C seguida de la transición vítrea^f entre 275 a 305 °C.

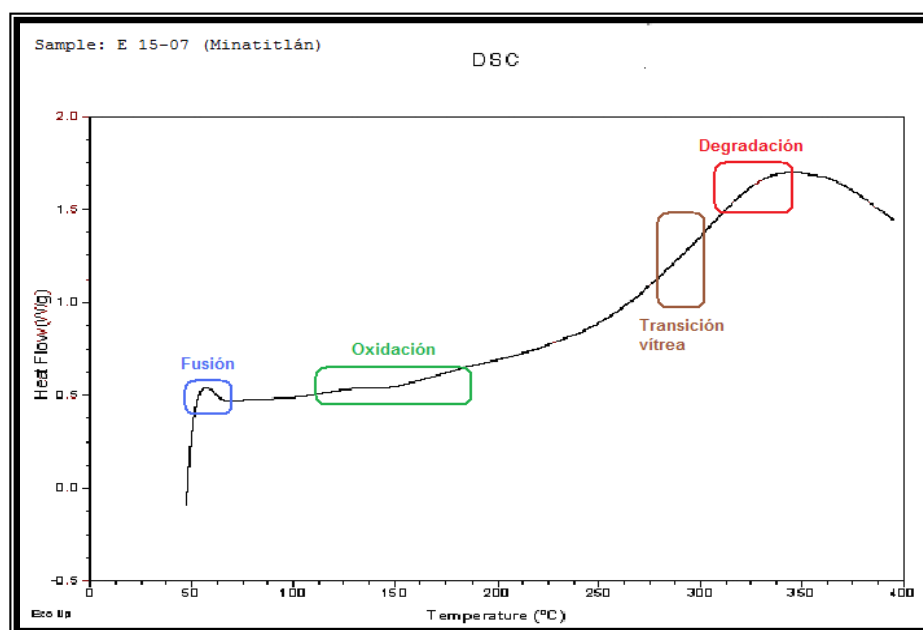


Figura 10.7.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra E 15-07, Minatitlán, Veracruz.

^f La Temperatura de transición vítrea es cuando se da una pseudo-transición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Esto quiere decir que, termodinámicamente hablando, no es propiamente una transición y se puede entender de forma bastante simple cuando un material deja de ser rígido y comienza a ser blando.

Por último se tiene a la degradación empezando desde 300°C hasta el punto más alto situada cerca de los 350 °C, que se debe a la combustión de materia orgánica desprendiéndose como COx y NOx.

Lo anterior nos revela que la muestra presenta una gran estabilidad en cuanto a su temperatura de degradación localizada en 350 °C, lo que la hace factible para emplearse en reacciones de hidrogenación y alquilación de hidrocarburos además otras reacciones que requieran medianas temperaturas.

10.7.2.- Prueba simultanea de ATG-DTA

El Análisis termogravimétrico realizado de manera simultánea con el análisis térmico diferencial mostrado en la figura 10.7.2.1, muestra una curva con dos pérdidas significativas de masa, la primera de estas registra a una temperatura de 120.80° C indicando la pérdida del 0.844% de material inicial, correspondiente a un componente volátil, que revela la pérdida de moléculas de agua sorbidas en la superficie y en sitios interlaminares o también conocida como agua de entrecapas y/o canales, lo cual concuerda con la calorimetría diferencial de barrido que también exhibe la presencia de agua superficial.

Así mismo, se observa una pérdida de material de 5.627% a una temperatura de 360.15° C que concierne a agua hidroxílica⁹ desprendida de los filosilicatos, que en este caso se puede tratar de la giniíta encontrada por difracción de rayos-x y al desprendimiento de óxidos de nitrógeno, sales volátiles, sulfuros, hierro ferroso y CO₂, lo cual confirma la descomposición de material orgánico en la muestra.^[48]

Es necesario remarcar la existencia de una curva de descomposición multi-etapa localizada al centro de las dos pérdidas de masa del TGA-DTA, dicha curva muestra pequeñas descomposiciones con productos intermedios no estables. Si correlacionamos la calorimetría diferencial de barrido con el TGA-DTA encontramos una afinidad entre ambos análisis ya que nos muestran la estabilidad estructural de la muestra, así como la cantidad de agua superficial e hidroxílica además de los compuestos orgánicos contenidos.

⁹ El agua hidroxílica parte del agua retenida por adsorción que se encuentra formando parte de la red cristalina en forma de OH y al aumentar la temperatura el movimiento térmico de los hidroxilos hace que se desprendan de la red cristalina como moléculas de agua y genera una ligera fragmentación de la estructura del cristal.

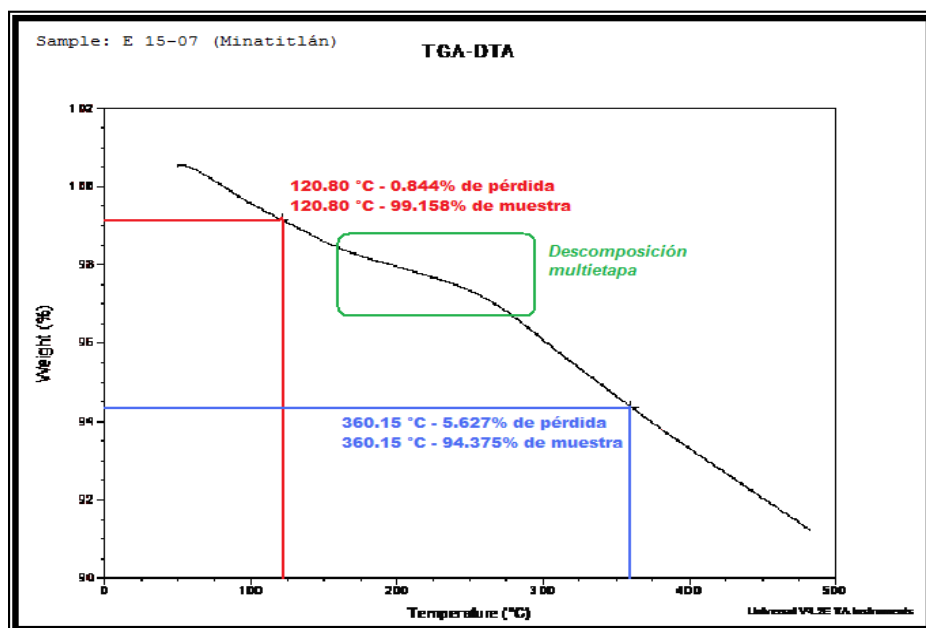


Figura 10.7.2.1 Análisis térmico simultáneo de TGA-DTA de la muestra E 15-07, Minatitlán, Veracruz.

11.- Actividad catalítica

En esta sección se evalúa la actividad catalítica de la muestra (E 15-07) de suelo en estudio perteneciente al Estado de Veracruz, Minatitlán. En lo referente, es importante mencionar que la determinación del poder catalítico se llevo a cabo mediante la utilización del material como agente catalítico en una reacción de alquilación de tipo Friedel-Crafts, obteniéndose de manera particular compuestos de la clase de los benciltoluenos.

11.1.- Evaluación del poder catalítico

En la actualidad existe una gran diversidad de reactivos empleados en la preparación de productos Friedel-Crafts, así como para la obtención de los benciltoluenos. Al respecto, los catalizadores utilizados son del tipo ácido de Lewis (AlCl_3 , HF, FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , etc.). Sin embargo es conveniente mencionar que la mayoría de estos catalizadores presentan severas restricciones debido tanto a su toxicidad como a su alto costo. Por esta razón, los aluminosilicatos sólidos de origen natural (zeolitas, bentonitas, montmorillonitas, etc.) que muestran propiedades ácidas de Lewis representan una excelente alternativa, dada su alta efectividad e integridad ambiental, como catalizadores en síntesis orgánica.

Con respecto a lo antes mencionado, durante el desarrollo experimental del presente trabajo, uno de los objetivos fue el determinar el poder catalítico de la muestra de suelo, lo anterior fue factible de realizar mediante la obtención de los benciltoluenos que son una familia de compuestos químicos pertenecientes al grupo de los arilmetanos, al igual que este grupo son sintetizados mediante reacciones de sustitución electrófila aromática (SEA). Para este caso específico se empleo una alquilación de Friedel-Crafts mediante cloruro de bencilo como sustrato, tolueno como disolvente así mismo también como reactivo y como catalizador la muestra de suelo correspondiente al Estado de Veracruz, de este modo la reacción que se lleva a cabo se muestra en la figura 11.1.1.

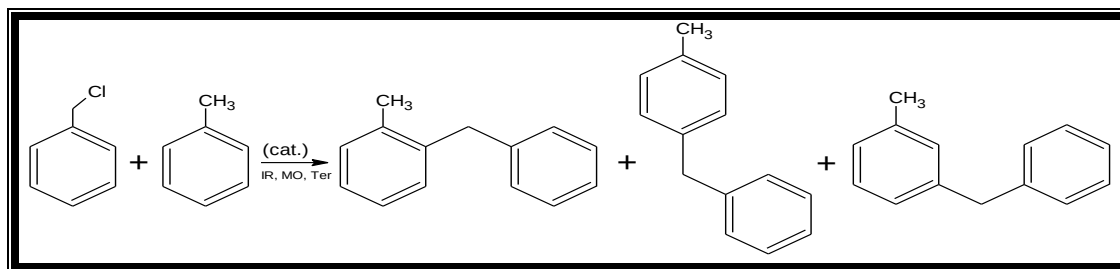


Figura 11.1.1 Reacción de Friedel-Crafts para la obtención de benciltoluenos.

De acuerdo con la reacción expresada, los productos obtenidos son los benciltoluenos, en los cuales las posiciones más favorecidas son: *orto* y *para*. Es relevante señalar que por lo general esta reacción es lenta, pero sin embargo la duración está en función entre algunas variantes del tipo de catalizador empleado.

11.2.- Cuantificación de la reacción de alquilación

La actividad catalítica de la muestra de suelo (E 15-07) como catalizador de tipo ácido de Lewis, se determinó por medio de la obtención de benciltoluenos, una reacción SEA típica de Friedel-Crafts, por otro lado es importante señalar que previamente se realizó una caracterización fisicoquímica del material en estudio, de lo cual se comprobó la existencia de materiales del tipo de los aluminosilicatos como el cuarzo.

La filosofía en la cual se sustentan las bases de este trabajo, se encuentran dentro del entorno de la química verde que tiene como objetivo principal la conservación y preservación del medio ambiente, por lo anterior, durante la preparación de los benciltoluenos por medio de la reacción de Friedel-Crafts se emplearon distintas fuentes de activación entre las cuales se hacen notar la energía de infrarrojo y la energía de microondas como las energías químicamente limpias, las cuales fueron comparadas frente a la energía térmica que es una de las energías más utilizadas y que se podría creer que genera una mayor contaminación.

Es importante mencionar que para poder cuantificar y caracterizar, previamente se realizaron pruebas utilizando C_7H_8 , cloruro de bencilo y la muestra de suelo como agente catalizador; manteniendo las mismas cantidades y con ello buscar los mejores tiempos de reacción con las fuentes de activación de microondas, térmica e infrarrojo.

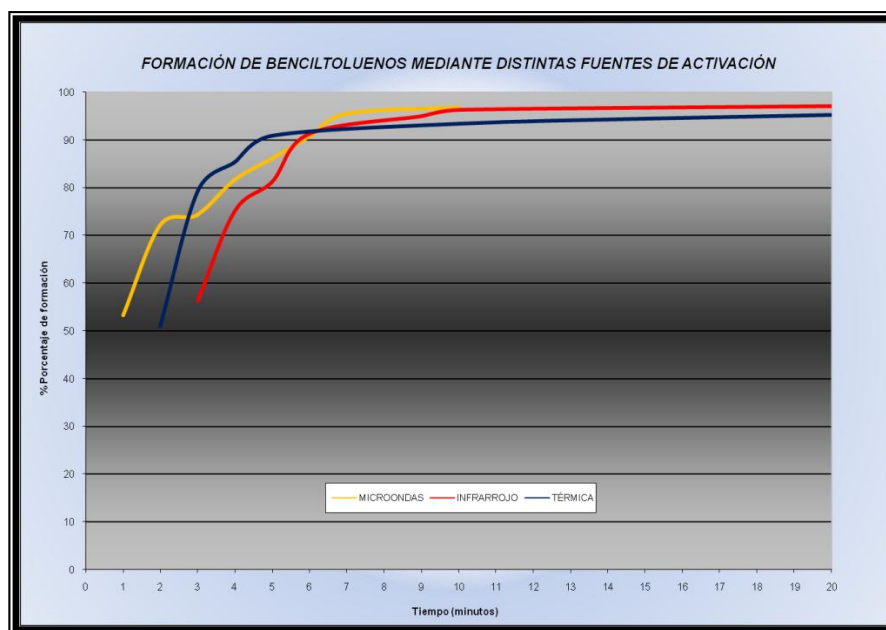
La valoración de las distintas fuentes de activación empleadas mostrada en la tabla 11.2.1 arrojó como resultado un mejor desempeño para en el sistema donde se empleó la energía de microondas, demostrando ser bastante bueno, ya que al primer minuto de reacción se obtuvo un porcentaje 53.33 % de formación del producto y 96.85 % de conversión a los 10 minutos.

En lo referente a la energía de infrarrojo se obtuvo la mayor conversión ya que el porcentaje es de 97.14 % a los 20 minutos empezando de 3 minutos con 56.25 %. Por último se encuentra la energía térmica al registrar en dos minutos con 50.9 % de formación y en 20 minutos 95.2 %.

Tabla 11.2.1 Porcentaje de formación de los benciltoluenos de acuerdo con el tiempo de reacción.

ENERGÍA DE MICROONDAS		ENERGÍA DE INFRARROJO		ENERGÍA TÉRMICA	
Tiempo (minutos)	% Porcentaje de formación	Tiempo (minutos)	% Porcentaje de formación	Tiempo (minutos)	% Porcentaje de formación
1	53.33	3	56.25	2	50.9
2	72.19	4	75.1	3	79.27
3	74.35	5	81.26	4	85.39
4	81.65	6	91.32	5	90.9
5	86.09	9	94.93	10	93.4
6	90.69	10	96.25	15	94.39
7	95.55	20	97.14	20	95.23
10	96.85	-	-	-	-

En la gráfica 11.2.1 se muestra el avance de los tres sistemas diferentes, el cual nos ilustra que el sistema más eficiente fue el sistema activado con energía de microondas, teniendo el menor tiempo de reacción comparado las otras fuentes de activación y reflejando un alto porcentaje de transformación del producto deseado.



Gráfica 11.2.1 Representación de la formación de benciltoluenos mediante distintas fuentes de activación.

Con relación a la experimentación realizada, es importante remarcar que el seguimiento del desarrollo de la reacción se efectuó mediante una cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas, de esto se obtuvo un cromatograma el cual es representado por la figura 11.2.1.

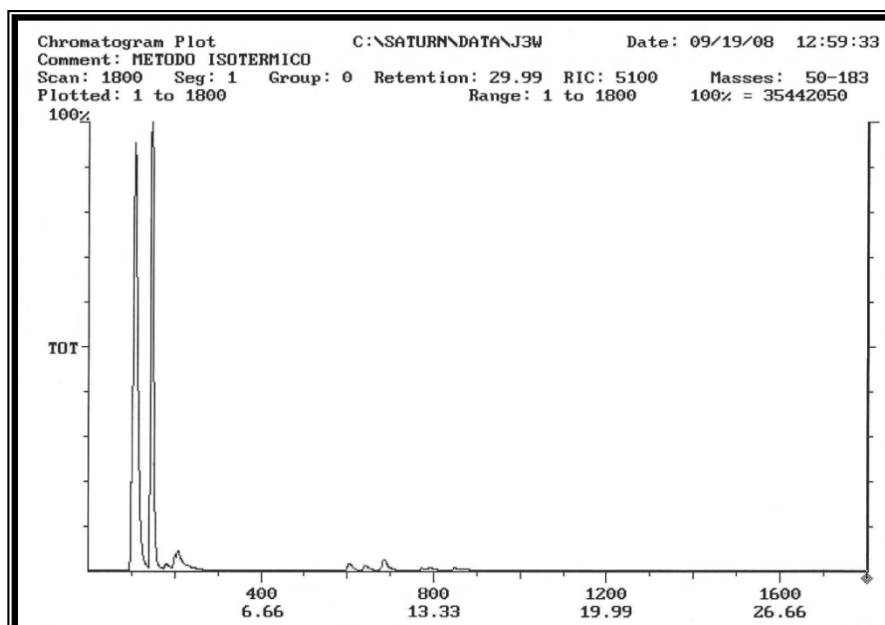


Figura 11.2.1 Cromatograma correspondiente a la reacción térmica con 20 minutos de reacción.

Como se mencionaba anteriormente la identificación de los productos de reacción se hizo por medio de la cromatografía de gases-espectroscopía de masas, en la figura 11.2.2 se puede observar el espectro de masas, en el cual se muestra como pico base el de m/z 182, congruente con el peso molecular de los isómeros del bencitolueno, así como también se encuentran presentes fragmentos característicos para este tipo de moléculas como lo son los de m/z 167, 105, 91 y 77.

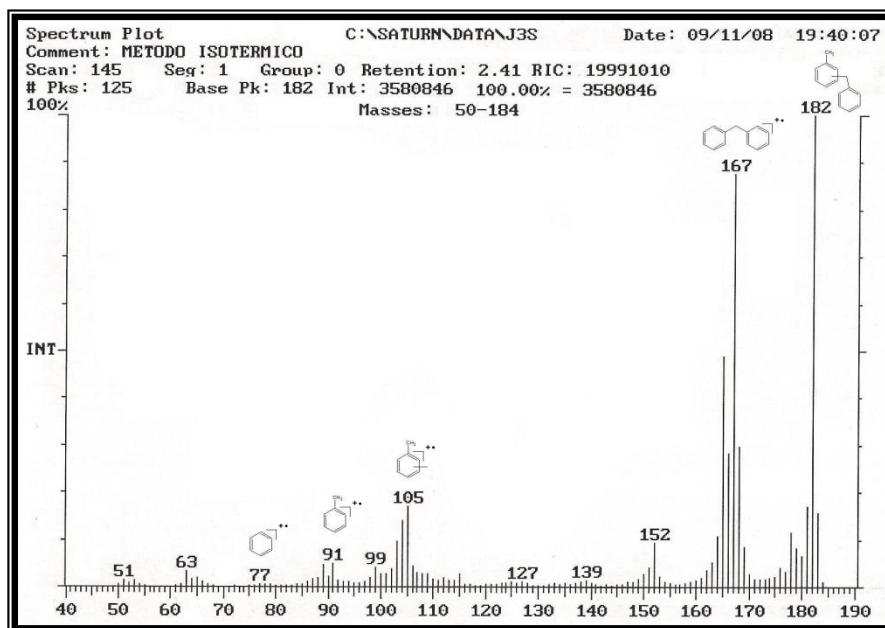


Figura 11.2.2 Espectro de masas del sistema térmico en 20 minutos.

12.- Conclusiones

Dentro del trabajo de tesis desarrollado se cumplieron con las expectativas planteadas desde su inicio, sobre la caracterización de un suelo de Minatitlán, Veracruz ya que se obtuvo la información necesaria para determinar la posibilidad de usar dicho suelo como catalizador, de tal forma que los objetivos iniciales se cubrieron en su totalidad ya que se llevaron a cabo las técnicas experimentales necesarias para determinar las características físicas y químicas de la muestra, de este modo se amplió en gran medida el conocimiento sobre dicha muestra, lo que contribuirá en forma complementaria con la base de datos del INEGI, ampliando en gran medida las alternativas de uso tanto desde un punto de vista edafológico y agrícola como también catalítico e industrial. Las técnicas analíticas empleadas para la caracterización arrojaron como conclusión lo siguiente:

- 1.- De acuerdo con la microscopía electrónica de barrido se determinó que el material estudiado tiene una textura en apariencia rugosa o granular, con morfología heterogénea, tanto en la segregación como en el tamaño de partículas, a su vez se observa la presencia de diversas cavidades que le confieren una apariencia esponjosa-quebradiza.
- 2.- Respecto a la fluorescencia de rayos-x, se obtuvo la composición atómica de la muestra lo que a su vez reflejo la abundancia de silicio, aluminio, hierro y oxígeno.
- 3.- En el estudio de difracción de rayos-x se constató la presencia de dos minerales, el cuarzo en forma alotrópica y la giniíta, lo cual resultó congruente con el análisis de fluorescencia de rayos-x ya que en este último se comprobó la abundancia de silicio, hierro y oxígeno componentes principales de los minerales ya mencionados.
- 4.- Mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 73 °K adquiridas para el material estudiado por el método de BET, se determinó un área específica limitada comparada con otros catalizadores de su tipo, sin embargo la muestra cuenta con valores intermedios de volumen poros y diámetro de poros, lo que también de alguna forma se observó en la microscopía electrónica de barrido.
- 5.- Con la espectrofotometría de infrarrojo empleando como molécula sonda al pivalonitrilo se determinó una gran fuerza de los grupos hidroxilo y una ligera acidez de Lewis.

6.- Los resultados de resonancia magnética nuclear presentaron diferentes ambientes químicos asignados a núcleos de ^{29}Si , correspondientes a sistemas tetraédricos que comparten dos y tres tetraedros con otros tetraedros. En tanto, que para la MAS- RMN de ^{27}Al , los resultados fueron indicativos de la presencia de núcleos de aluminios octaédricos con configuración sp^3d^2 y tetraédricos con configuración sp^3 , lo anterior nos brinda una idea sobre el ordenamiento especial de la muestra que en un momento dado nos ayudaría a desarrollar un modelo con fines catalíticos.

7.- En lo referente a los análisis térmicos (DSC y TGA-DTA) se corroboró la existencia de agua superficial e interlaminar, además se confirmó la descomposición de material orgánico, así mismo se determinó la estabilidad de la muestra

La muestra de suelo estudiada funciona de forma efectiva como catalizador del tipo ácido de Lewis y en forma selectiva ya que mediante la CG-MAS se observa la formación de los isómeros del benciltolueno y no de especies polisustituidas. Además es importante señalar que de las energías de activación empleadas, la energía de microondas resultó ser la energía óptima para el tipo de condiciones propuestas en este trabajo.

Con base al conjunto de análisis realizados con anterioridad se llegó a la conclusión de que el suelo estudiado puede emplearse como catalizador y se contribuyó al estudio de los recursos naturales del país, esto con la finalidad de aprovechar mejor este recurso y para desarrollar nuevas tecnologías químicamente sustentables.

13.- Bibliografía

- 1.- Centi G., Siglinda Perathoner, "*Catalysis, a driver for sustainability and societal challenges*", *Catalysis Today*, Vol. **138**, (1-2), (2008), p.69-76.
- 2.- Sargent, N.E., "*Redistribution of the Canadian boreal forest under a war med climate*", *Climatological Bulletin*, Vol. **22**, (3), (1988), pp. 23-34.
- 3.- Houghton, J.T., Callander, B.A. y Varney, S.K., 1990. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*. Cambridge University Press. pp. 365.
- 4.- Chaux, Wilches. *La Vulnerabilidad Global. "Los Desastres No Son Naturales. Red de Estudios Sociales en Prevención de Desastres en América Latina"*. Editores Tercer Mundo. 2ª edición, (1993).
- 5.- Moran, J.M. y M.D. Moran. *Meteorology: The atmosphere and the science of weather*. Macmillan College Publishing Co., New York, E.U.A., (1994).
- 6.- Hernández, G. E, "*Preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de una arcilla superácida sulfónica*", Tesis de Maestría en Ciencias, FES-Cuautitlán. UNAM. Edo. de México, México, (1999), p.12-15.
- 7.- Levenspiel, Octave, "*Ingeniería de las reacciones químicas*", Editorial Revereté, 2ª edición, México, D.F., (1987), p.2-31.
- 8.- Smith, J.M., "*Ingeniería de la cinética química*", McGraw-Hill, 6ª ed. México, D.F., (1991), p.21-62.
- 9.- Dowden, D.A. y Reynolds, P.W., *Disc. Faraday Soc.*, **8**, (1950), p.187.
- 10.- G. R., Alther, *Appl. Clay. Sci.*, **1**, (3), (1986), p.84-373.
- 11.- Bornemisza, E., *Química del Suelo*, Ed. IICA, San José, Costa Rica (1994), p. 404.

- 12.- Domínguez, José Manuel y Schifter, Isaac, "Las Arcillas: El barro noble". Ed. La ciencia desde México., México, (1992).
- 13.- R.F., Giese, Jr. *Clays and Clay Minerals*, **23**, (1975), p.165.
- 14.- Melgarejo, J. Carles, "Atlas de Asociaciones Minerales en Lámina Delgada". Ed. Universidad de Barcelona. España (1997).
- 15.- Lias, N.C., "*J. Cryst. Growth*", **18**, (1), p.1-6.
- 16.- Hartman, W.W., Ross P., *Organic Synthesis*, **14**, (1943), p.34.
- 17.- *Chemical abstracts*, **33**, (1939), p.7745.
- 18.- *Chemical abstracts*, **49**, (1955), p.1239d.
- 19.- *Chemical abstracts*, **52**, (1958), p.3743g.
- 20.- Vingiello, F.A., Quo Shin-Gwan, *Journal Organic Chemistry*, **26**, (1961), p.3202.
- 21.- Diehl J., Gilman H., *Journal Organic Chemistry*, **26**, (1961), p.4817.
- 22.- *Chemical abstracts*, **76**, (1972), p.24790c.
- 23.- Ando, T., Kawate, T., Ichichara, J., Hanafusa, T., *Chemistry Lett*, (1984), p.725.
- 24.- Olah J. A., *Journal Organic Chemistry*, **32**, (1967), p.1612.
- 25.- *Chemical abstracts*, **109**, (1988), p.109990t.
- 26.- Salmón M., Angeles E., Miranda R., *Journal Chemical Society*, **17**, (1990), p.1188.
- 27.- *Chemical abstracts*, **96**, (1982), p.51956f.

- 28.- *Chemical abstracts*, **84**, (1976), p.58221y.
- 29.- *Chemical abstracts*, **44**, (1950), p.2461a.
- 30.- *Chemical abstracts*, **53**, (1959), p.10122h.
- 31.- *Chemical abstracts*, **39**, (1945), p.2418.
- 32.- *Chemical abstracts*, **55**, (1961), p.20299e.
- 33.- *Chemical abstracts*, **43**, (1949), p.8614h.
- 34.- *Chemical abstracts*, **93**, (1980), p.239093q.
- 35.- *Chemical abstracts*, **56**, (1962), p.4966.
- 36.- *Chemical abstracts*, **102**, (1985), p.196287.
- 37.- Cruz, G, "*Estudio de oligómeros a partir de metildifenilmetanos para la obtención de aceites en el empleo de equipo eléctrico sujeto a alto voltaje*", Tesis Profesional, Escuela Militar de Ingenieros; SDN, México, D.F., (1994), p.16-23.
- 38.- Hulliman's, *Enciclopedia of Industrial Chemistry*, **11**, (1989), p.260.
- 39.- *Chemical abstracts*, **101**, (1984), p.210749f.
- 40.- *Chemical abstracts*, **95**, (1981), p.44097c.
- 41.- McMurry, J., *Química Orgánica*, Ed.Thomson, 5ª ed, México, D.F., (2001) p. 534-537.
- 42.- Miranda, R., "*Aportaciones a la química orgánica empleando tonsil, una arcilla bentonítica, como catalizador*". Tesis Doctoral. Facultad de Química. UNAM. México. D.F., (2000) p.10-35.

- 43.- "Methods for Preparation of Catalytic Materials", *Chem. Rev.*, (1995), p. 477-510.
- 44.- Aiginger, H. y Wobrauschek, P. *Anal. Chem*, **47**, (1975), p.852.
- 45.- Miranda, R., Osnaya, R., Garduño, R., Delgado, F. Álvarez, C. y Salmón, M., *Synthetic Communications*, **31**, (10), (2001), p.1587-1597.
- 46.- Trombetta, M., G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, *Appl. Catal. A*, **182**, (1999), p.225.
- 47.- Belmonte, E. A., *Resonancia magnética nuclear aplicada al estado sólido*, Anales de la Real Sociedad Española de Química, Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, España, (2004).
- 48.- Douglas, A. S. y F. H. James., *"Principios de análisis instrumental"*, McGraw-Hill Interamericana, 5ª edición, España, (2001).

14.- Apéndice

En el presente apéndice se encuentra resumida una revisión bibliográfica de los conceptos y fundamentos de todas las técnicas utilizadas para la caracterización de la muestra de suelo, además se explican brevemente la reacción de Friedel-Crafts y las fuentes de activación empleadas para dicha reacción.

A.- Microscopía electrónica de barrido

Sin lugar a duda muchas de las propiedades catalíticas de los materiales, dependen directamente de su estructura así como de sus propiedades superficiales, la microscopía electrónica de barrido que también es conocida como SEM (Scanning Electron Microscopy), sirve para conocer la textura y morfología de algunos materiales sólidos, mediante imágenes de muy buena resolución que dependerán del modo de operación del microscopio, además cabe mencionar que la preparación de las muestras es relativamente fácil pues solo se requiere que estas sean conductoras de electrones.

El fundamento de la MEB se puede explicar de modo muy simple ya que éste utiliza un fino haz de electrones con una energía entre 1 y 50 keV para explorar la muestra en un vacío de 10^{-7} bars^a (con la ayuda de una bomba mecánica rotatoria que logra un vacío de 10^{-2} Torr y otra bomba de tipo difusora que alcanza el vacío óptimo en conjunto), este haz electrónico se focaliza sobre la superficie de una muestra y mediante un detector apropiado se registra el resultado de dicha interacción y se transmite una imagen a través de una cámara tipo televisión, en donde vemos la superficie de la muestra con profundidad de campo. Los distintos tipos de imágenes que podemos obtener son variados y dependen, esencialmente de las señales que se producen por la interacción entre los electrones y la muestra.

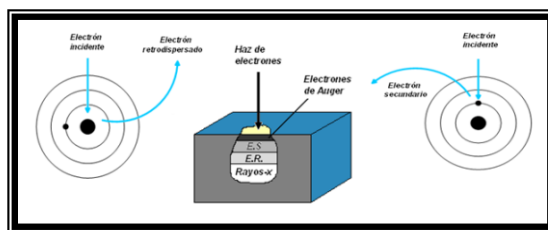


Fig. A.1 Corte a través de la muestra para mostrar el aspecto piriforme del volumen de excitación primaria.

^a Si en la columna existiese aire a presión atmosférica los electrones solo podrían recorrer algunas micras antes de chocar con una molécula de gas, ocasionando descargas eléctricas y reduciría la vida del filamento ya que este se oxidaría.

Cuando un haz de electrones choca con una muestra penetra en ella (figura A.1); la profundidad a la que penetran los electrones es directamente proporcional al número atómico de los átomos que constituyen a dicha muestra.^[1]

De modo que conforme los electrones incidentes (de energías entre 255 eV a 35000eV ó más) penetran la muestra van perdiendo su energía, dando origen a siete tipos de señales fundamentales: electrones transmitidos, electrones retrodispersados^b, electrones secundarios (con una energías bajas menores a 50 eV, formados cuando los electrones incidentes chocan con los electrones de un átomo de la muestra, estos se liberan de su órbita), fotones, electrones de Auger, rayos-x (con longitudes de onda entre 0.01 y 10 nm y frecuencias muy altas) y finalmente una corriente de espécimen. El microscopio electrónico de barrido de la figura A.2, es un aparato con un haz fino de electrones (diámetro entre 20 y 50 μm) proveniente de un cañón electrónico con filamento (en forma de "V", proporciona una corriente de hasta 250 μA con energías ajustables de entre 1 a 50 keV) de hexaboruro de lantano (LaB_6), wolframio o en muchos casos de tungsteno, dicho haz es reducido de 20 a 100 veces al pasar por dos lentes magnéticas (condensadora y objetivo) que tienen diafragmas colocados por debajo de ellas (ó dentro de las lentes) y un sistema generador de barrido colocando en medio de ambas lentes magnéticas, este se encuentra controlado por un oscilador que tiene la función de modular distintas frecuencias del haz para así lograr una optima exploración o barrido de la muestra en observación, la platina es el sistema que facilita el cambio de muestras.^[2] El haz incidente al chocar directamente con la muestra produce electrones secundarios que una vez recogidos por un detector que es normalmente del tipo escintilador-fotomultiplicador de Everhart y Thornley, este a su vez está constituido por un intercambiador de energía el cuál convierte la energía cinética de los electrones secundarios en energía luminosa (fotones), un colector formado por una especie de caja de Faraday que está cargada positivamente para atraer a los electrones secundarios e impedir el paso a los electrones retrodispersados, un conductor de fotones que está diseñado con un material transparente capaz de transportar sin ningún problema a los fotones colectados en la caja de Faraday hacia un fotomultiplicador que genera una señal electrónica amplificada, cuando los fotones llegan al fotomultiplicador producen fotoelectrones, cada fotoelectrón desencadena una cascada de electrones, esta señal

^b Cuando un electrón incidente choca con el núcleo de un átomo de la muestra pierde parte de su energía cambiando de dirección y transformándose en un electrón retrodispersado.

forma una imagen tridimensional aumentada de la superficie de la muestra, pero en realidad se trata de una pseudovisión ya que al ser mandada la señal, al tubo de rayos catódicos (TRC) donde se modula su brillo, la imagen que se obtiene en la pantalla es bidimensional; el barrido del haz electrónico y el TRC^c están sincronizados, por lo que se produce una representación clara y punto a punto del área explorada.^[3]

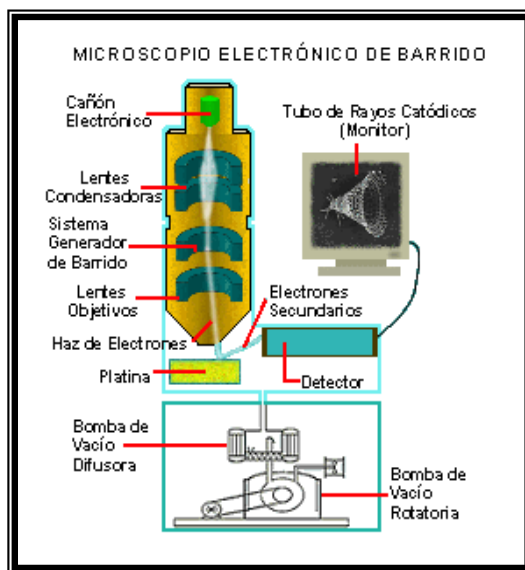


Figura A.2 Elementos esenciales de un microscopio electrónico de barrido.

El Principio básico de la formación de una imagen a partir de los electrones secundarios se puede sintetizar de tal forma que el barrido de la muestra por el haz de electrones está sincronizado con el barrido de la pantalla por el haz de rayos catódicos, de modo que existe una correspondencia punto a punto entre la posición del haz sobre la muestra y la posición del haz catódico sobre la pantalla, existiendo entonces una operación de mapeo electrónico. La intensidad del haz de rayos catódicos (el brillo) en cada punto de la pantalla es controlada por la intensidad de la señal del detector, lo que a su vez depende del número de electrones liberados en cada punto de la muestra; de esta manera, los puntos de la muestra donde se liberan pocos electrones secundarios aparecen negros en la pantalla, por el contrario mientras que los puntos en los que se liberan un gran número de electrones aparecen blancos. De este modo, puede graduarse una escala de grises que construye la imagen bien definida en la pantalla, es decir con un óptimo contraste.^[4]

^c El TRC opera de forma similar a la televisión de nuestros hogares, la diferencia esencial es que el tubo de rayos catódicos del microscopio electrónico tiene mayor definición debido a que tiene mayor número de píxeles; aunque en la actualidad el TRC en los equipos de microscopía electrónica de barrido ha sido sustituido por pantallas de plasma o LCD (que utilizan una mezcla de neón y xenón) de mayor número de píxeles que ofrecen una mayor definición.

Los parámetros fundamentales que intervienen en las cualidades de una imagen en un microscopio de barrido electrónico son: los aumentos que están dados por la relación entre la longitud de la pantalla de rayos catódicos y la longitud del área de la muestra barrida por el haz de electrones; la resolución (situada por encima de 10 nm) es la distancia que debe existir entre dos puntos para que puedan verse como dos entidades distintas; la profundidad de foco es la zona en altura de una muestra rugosa (es decir con diferentes distancias de trabajo) en las que las estructuras aparecen en foco.^[5] Decimos que una imagen está bien enfocada, o simplemente que está en foco, cuando el área de la muestra sobre la que incide el haz es menor que el tamaño de la imagen de elemento.

Otros parámetros que intervienen en la formación de la imagen son desde luego son el contraste y la relación señal/ruido.

Para observar una muestra del tipo arcilloso en el microscopio electrónico, con frecuencia se requiere cubrirle con una fina capa metálica, ya que algunos materiales arcillosos, biológicos, etc. tienen una baja capacidad de emisión de electrones secundarios indispensables para la formación de la imagen, es deseable que el metal con el que se recubre la muestra sea buen conductor de electrones secundarios, estable al bombardeo de electrones, que no sufra oxidación al contacto con el aire y que permita que la capa sea lo más homogénea posible y sin generar granulación. En la práctica se emplean platino, oro y paladio así como la combinación oro-paladio, la elección del metal depende, entre otras cosas, del nivel de resolución que se desea obtener. Para poder producir una fina capa metálica de aproximadamente 100 Å se requiere arrancar pequeñas cantidades de átomos de la superficie del metal y depositarlas sobre la muestra^d. Algunas muestras que pudieran contener agua, en el MEB al igual que en el microscopio electrónico de transmisión (MET) se deshidratan con alcoholes ascendentes o solventes a punto crítico o si la muestra no contiene agua simplemente se coloca en un porta muestra metálico, que generalmente es de cobre, pegándola con una cinta electroconductiva, pintura de plata, cinta de carbono, etc., con la finalidad de que la emisión de electrones sea continua dentro del microscopio electrónico de barrido y como ya se menciono anteriormente se cubre con una ligera capa de algún metal que generalmente es oro para hacerla más electroconductiva y al mismo tiempo ofrecer mayor resolución y protección.^[6]

^d Dicho proceso consiste en un bombardeo iónico mediante una fuente de energía y para lograr que el fenómeno se lleve a cabo es necesaria una cámara de vacío de alrededor de 0.05 torr.

B.- Fluorescencia de rayos-x

La fluorescencia de rayos-x (FRX) permite determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos (no compuestos químicos) que constituyen una muestra o sustancia, obteniendo de los resultados proporcionados en tiempo real la composición atómica de dicha muestra estudiada mostrando el porcentaje en peso de cada elemento presente, logrando alcanzar unos límites de detección de hasta 0.002 % (20 ppm).

Esta técnica analítica, también es llamada espectrografía de emisión por rayos-x, constituye un método moderno, rápido, versátil y no destructivo que se utiliza en la mayoría de los laboratorios de investigación que estudian la química de las sustancias orgánicas e inorgánicas, en el campo geológico y edafológico, pero también se emplea rutinariamente en un amplio sector de la industria química en aplicaciones como el control de calidad del producto destinado al consumidor como de la recepción de materias primas, en la industria minera, del vidrio, cementera, cerámica, la industria manufacturera de metales, aleaciones, en aplicaciones de control de la polución y de protección al medio ambiente. Los elementos que pueden ser analizados a través de este estudio van desde el boro (con número atómico 5) hasta los transuránicos ya sea como elementos puros o combinados, en estado sólido (cristalino o amorfo) o en algunos casos en solución. La preparación de la muestra para esta técnica es relativamente sencilla ya que solo se requiere la trituración en polvo fino y este es comprimido en forma de píldora esférica o disco con ayuda de un aglutinante en algunos casos, salvo en raras ocasiones cuando la penetración de los rayos-x no fuera suficiente se requerirán cortes o pulidos especiales dependiendo de la uniformidad de la muestra. La muestra en forma de disco o esferita se irradia por un periodo corto de tiempo con rayos-x de energía apropiada^e, mismos que tienen longitudes de onda que fluctúan entre 10 nanómetros (1×10^{-9} metros) y 10 picómetros (1×10^{-12} m), situándose entre la luz ultravioleta y los rayos gamma dentro del espectro electromagnético, como se muestra en la figura B.1. En la física moderna, el fotón es una partícula elemental que no tiene masa y viaja a una velocidad constante en el vacío presentando propiedades corpusculares como ondulatorias, responsable de las manifestaciones cuánticas del fenómeno electromagnético y portadora de todas las formas de radiación electromagnética, incluyendo a los rayos gamma, los rayos-x, la luz ultravioleta, la luz visible, la luz infrarroja, las microondas y las ondas de radio.^[7]

^e La frecuencia de los rayos-x oscila de 30 petahertz (PHz ó 10^{15} Hertz) hasta 30 exahertz (EHz ó 10^{18} Hertz).

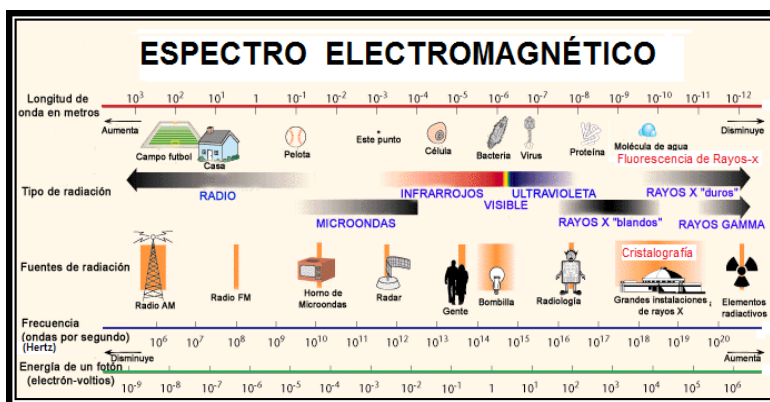


Figura B.1 Espectro electromagnético.

Los fotones de los rayos-x tienen energías dentro del rango de 0.1 a 100 keV, siendo su energía y frecuencia directamente proporcional una o la otra y su energía y longitud de onda son inversamente proporcionales de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde h es la constante de Planck ($h = 4.1357 \times 10^{-18}$ keV*s; $c = 2.9979 \times 10^8$ m/s) y la conversión de energía y longitud de onda puede estar dada por la siguiente relación:

$$E[\text{keV}] = \frac{1.2397}{\lambda[\text{nm}]}$$

Los rayos-x^f que bombardean una muestra para el análisis de fluorescencia son generados en un tubo de rayos-x de alta intensidad, que proporciona gran pureza espectral, alta estabilidad y energía, hoy en día se disponen de diversos tubos: Cr, Mo, W, Pt, Au y su elección depende del propósito del análisis ya que el tubo ideal debe tener un anticátodo que tuviese una $K\alpha^g$ ligeramente más corta que la discontinuidad de absorción del elemento a ser analizado, es decir, el anticátodo debiera ser un elemento de dos números atómicos más elevados que el elemento en referencia. Habitualmente, es frecuente que la determinación de elementos ligeros (como Si, Al, K, Ca entre otros) se efectúe con un tubo de Cr y la de elementos pesados (Ti, Fe) con un tubo de Au.

^f Los rayos-x tienen longitudes de ondas mucho más cortas que la luz visible, por lo que los fotones de dichos rayos tienen mucha mayor energía que los fotones de luz visible.

^g La letra K representa la capa o nivel más cercano al núcleo de un átomo y por lo tanto la distancia existente, mientras que la letra griega α indica que si el electrón fuese expulsado del nivel donde se encuentre, la vacante será llenada con un electrón que se origina en la siguiente capa de mayor energía

Particularmente para el análisis de suelos el tubo de Cr parece ser el más útil para la determinación de elementos ligeros y se recomienda el tubo de Volframio (W) para los elementos contenidos en trazas dentro del suelo.^[8] Los rayos-x (radiación primaria) que se producen en el tubo de rayos-x son absorbidos por la muestra a analizar siguiendo fundamentalmente la ley de Beer:

$$\log \frac{I_o}{I} = K_d \Delta d$$

En donde I_o es la intensidad de los rayos-x incidentes, I la intensidad del haz no absorbido por la muestra, K_d es una constante de proporcionalidad y Δd es el espesor de la muestra. La energía de los rayos-x que se absorbe en la muestra da lugar a la generación de un espectro de emisión de rayos-x característico de cada elemento de la muestra, en el proceso de absorción de la energía de rayos-x en la muestra, los electrones se desalojan de las capas más internas (llamadas K, L, M, N). Cuando un electrón expulsado (por ejemplo de la capa K) debe reemplazarse y es muy probable que la vacante sea cubierta por un electrón procedente de la capa siguiente más externa (capa L) y no de otra capa más alejada, como se puede observar en la figura B.2. Este proceso crea una nueva vacante que es cubierta por otro electrón de la capa siguiente y así sucesivamente. Estos electrones que pasan a capas internas se desplazan de altos a bajos niveles energéticos y como resultado de ello emiten energía en forma de radiación x característica. Los agrupamientos de líneas espectrales se clasifican en espectros K, L, M o N según las capas de menor nivel energético que los electrones más externos pasan a ocupar; dicha acción produce rayos-x característicos denominados rayos-x secundarios, y el fenómeno de emisión se conoce como fluorescencia de rayos-x.^[9]

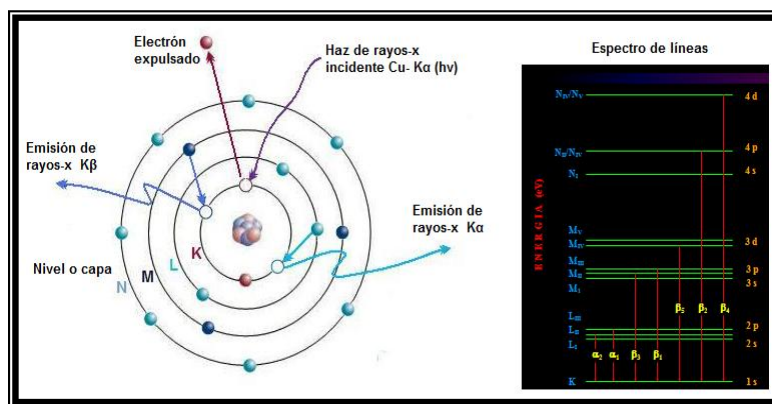


Figura B.2 Representación esquemática de la interacción de los rayos-x con un átomo de la muestra.

Cada elemento en la tabla periódica posee su propio espectro característico, cuya longitud de onda varía regularmente a medida que el número atómico del elemento aumenta, la longitud de onda disminuye y por tal motivo los elementos existentes pueden ser determinados al conocer e identificar longitudes de onda conocidas obteniéndose así un análisis cualitativo de la muestra, para el análisis cuantitativo se debe encontrar una relación entre la intensidad de radiación característica de un elemento particular y la concentración en la muestra de ese elemento, debida a la intensidad y a la posición de cada línea espectral. El espectro de rayos-x generado por radiación secundaria o fluorescente puede estar formado por un gran número de líneas espectrales en una muestra de más de uno o dos elementos; tal espectro puede resolverse en sus componentes espectrales, de modo que las rayas sean identificadas por longitudes de onda específicas de los elementos responsables de su producción, esto se consigue mediante un espectrómetro de rayos-x representado por la figura B.3, formado por un cristal de difracción (con un espaciado conocido entre planos atómicos adyacentes) y un detector de rayos-x. El cristal difractará los distintos valores de longitud de onda λ de los rayos incidentes según la ecuación de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$. En donde n es el "orden de difracción", λ es la longitud de onda de una línea espectral específica, d es la distancia entre una serie específica de planos atómicos en el cristal difractor y θ el ángulo según el cual se refleja el rayo-x en el cristal. Las intensidades y posiciones de las líneas espectrales difractadas por el cristal en el espectrómetro son registradas por un dispositivo electrónico de recuento de rayos-x que generalmente consiste en un contador de centello que tiene un rango de aplicación del elemento 19 (potasio) en adelante y un contador proporcional de flujo de gas P10 (90% Ar + 10% Metano) que es adecuado para el análisis de elementos de número atómico bajo e intermedio. ^[10]

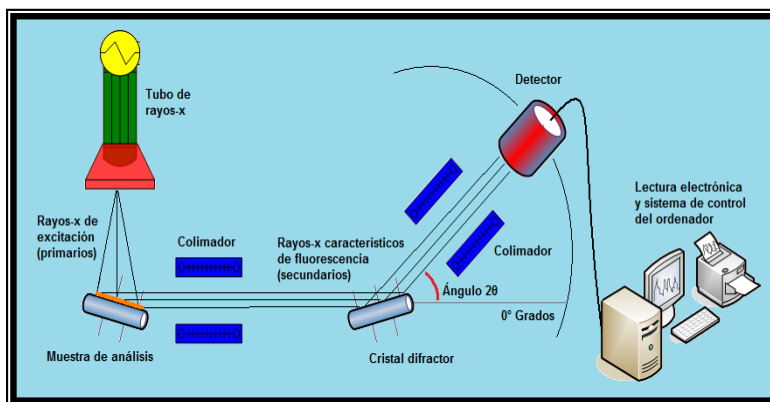


Figura B.3 Ilustración esquemática de los componentes principales de un analizador de fluorescencia de rayos-x.

C.- Difracción de rayos-x

Mediante la técnica de difracción de rayos-x (DRX) por el método de polvos se pueden identificar las fases cristalinas de los compuestos químicos que constituyen a una muestra y en algunas ocasiones es posible determinar intrínsecamente las distancias interatómicas de las redes cristalinas, este estudio tiene un amplio campo de aplicación debido a que es del tipo no destructivo, las principales aplicaciones se encuentran en la cristalografía, cristalografía, catálisis, metalurgia, investigación, polímeros y para el control de calidad de algunas industrias como la cementera, la farmacéutica, entre otras. La preparación para el estudio de muestras por medio de este tipo de técnica es sumamente sencilla ya que únicamente se requiere que la muestra sea finamente pulverizada no excediendo 10μ y distribuido al azar sobre un portamuestras de gota colgante (Koch) de modo que la superficie del polvo quede plana y tangente a las paredes del portamuestras por lo cual es necesario comprimir levemente el polvo muestra, de este modo la muestra está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación. Para asegurar la orientación totalmente al azar de estas pequeñas partículas con respecto al haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos-x durante la exposición.^[11]

Al igual que en la fluorescencia de rayos-x en esta técnica utiliza un tubo de rayos-x^h el cuál es del tipo "Coolidge" frecuentemente, que se encuentra cerrado herméticamente en un vacío de 10^{-6} mmHg, constan de un cátodo de tungsteno y un ánodo o anticátodo hecho de un metal (Cu, $K_{\alpha 1,2}$ 1.542; Cr, $K_{\alpha 1,2}$ 2.291; Mo, $K_{\alpha 1,2}$ 0.710; Fe, $K_{\alpha 1,2}$ 1.937) acuerdo a la calidad de la radiación que se desea obtener y la diferencia de potencial necesaria para acelerar a los electrones es del orden de 30 a 60 kV; la transformación de electrones en rayos-x es un proceso ineficiente ya que más del 98 % de la energía de los electrones se transforma en calor por este motivo se utiliza agua de enfriamiento para este equipo. Para registrar los difractogramas de polvo en forma automática el difractómetro usa un detector de gran sensibilidad para los rayos-x, el detector recorre la superficie externa de la muestra plana buscando las direcciones de difracción del haz incidente. Cuando el haz monocromático de rayos-x incide en la muestra, se producen simultáneamente todas las difracciones posibles, si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos con

^h El tubo de rayos-x fue descubierto por primera vez por el científico alemán Wilhelm Conrad Röntgen en 1895, en la actualidad obviamente el tubo utilizado para la generación de rayos-x por el método de polvo ha evolucionado considerablemente ya que este debe producir una fuente estable de radiación.

su característico espaciado (d), existen muchas partículas cuya orientación es tal que forman el ángulo apropiado θ con el rayo incidente, de tal manera que se satisface la ley de reflexión de Bragg representada en la figura C.1, donde n es el orden de las reflexiones; el uso de la ley de Bragg en fluorescencia de rayos-x es diferente que en difracción ya que en esta se usa un valor constante de λ y para cada valor de ángulo (θ) sólo refleja el sistema de planos cuyo (d) verifica la formula; entonces los valores medidos de los ángulos θ ó el de los factores $\sin \theta$, aportan información sobre el espaciado entre planos que contienen los centros de difracción de que consta el cristal, considerando a las reflexiones en los planos con espaciados d_{hkl} , de esta forma cada reflexión se puede describir mediante una serie de números hkl , que corresponden a los índices de Miller (hkl) de los planos en los que se produce la reflexión, además cada espaciado d_{hkl} se puede asociar con cada reflexión hkl .

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{donde } n = 1; \text{ considerando que las reflexiones sean de orden uno.}$$

Esta ecuación es el fundamento de difracción de rayos-x, muestra como se puede evaluar las distancias interreticulares de los cristales haciendo las medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada.

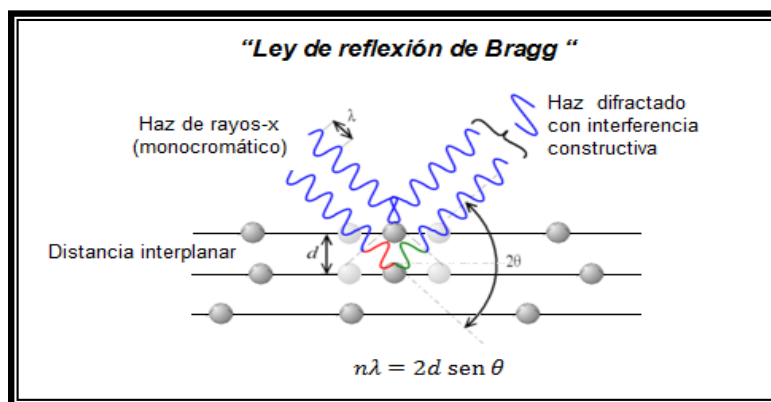


Figura C.1 Espectro electromagnético.

Los planos reticulares no están formados por puntos sin estructura que solo tienen la capacidad de dispersar los rayos-x, sino que en realidad se trata de átomos individuales o lo que es más probable moléculas o grupos de moléculas de estructura algo compleja.^[12] Son los electrones de estas moléculas los que causan la dispersión de los rayos-x y la eficiencia de esta dispersión y por consiguiente la intensidad del difractograma depende del número y de la distribución de los electrones en los puntos de la red cristalina.

La distribución electrónica está determinada por la estructura de las moléculas que ocupan los puntos de la red, de modo que analizando los ángulos en donde se difractan los rayos-x y la intensidad de la radiación difractada, es posible determinar la estructura de las moléculas que están en los puntos de la red y así se identifican los compuestos que pudieran constituir cualquier tipo de muestra cristalina.^[13]

El principio del difractómetro ó espectrómetro ilustrado por la figura C.2, es que el movimiento del detector se efectúa a un ángulo θ respecto a los planos que difractan y a un ángulo 2θ respecto a los rayos incidentes. El detector y la muestra se montan en un goniómetro de precisión y los detectores pueden ser contadores de centello, contadores proporcionales o contadores Geiger-Müller. El funcionamiento se reduce a usar una muestra plana que es irradiada con un haz de rayos-x que emerge de una ranura a la muestra, puede advertirse que los rayos reflejados con cierto ángulo θ desde todos los puntos de la muestra, convergen en una línea simple inerte a la cual se sitúa el detector. La muestra gira lentamente alrededor de su eje y el detector gira en torno al mismo eje pero a velocidad doble, como el detector va montado en un goniómetro provisto de un vernier, la posición puede apreciarse a centésimas de grado. La geometría del sistema de difracción se conoce con el nombre de focalización de Bragg y Brentano, está se caracteriza por un haz divergente emitido por la fuente de rayos-x que incide sobre una muestra plana, el rayo difractado pasa atreves de un colimador y de ahí al detector que posteriormente manda una señal al sistema operativo del difractómetro de rayos-x que busca un diagrama de difracción de rayos-x de un compuesto que coincida con los datos obtenidos, el cuál será buscado en una base de datos o un conjunto de tarjetas clasificadas del Joint Committee of Powder Diffraction (J.C.P.D.S.) y de este modo se podrá saber que compuesto o compuestos contiene la muestra que se analice.^[14]

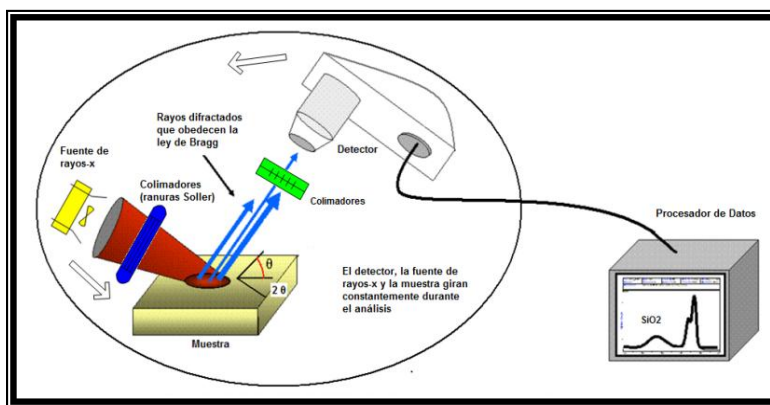


Figura C.2 Esquema de los principales componentes de un difractor de rayos-x.

D.- Método de isothermas de BET (Adsorción-desorción de N₂)

Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área superficial y de otras propiedades texturales, para que resulten efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas superficiales del orden de 5 hasta 1000 m²/g, por consiguiente los catalizadores sólidos casi siempre son porosos, en este tipo de materiales, las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de reacción. La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa por un método directo es difícil, por lo que generalmente se realiza mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido, la utilización de un gas para estas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción, que da lugar al método de Brunauer, Emmett y Teller (1937) conocido comúnmente como método de BET, sin embargo no es en realidad un método, sino la forma de interpretar los datos generados por una isoterma de adsorción, la manera más común de obtener estas isothermas y a su vez medir las áreas superficiales de una muestra se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida, es necesario determinar la cantidad de nitrógeno gaseoso (N₂) adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal del gas (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm, bajo estas condiciones, se puede adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie, sin embargo para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Cabe aclarar que el área superficial medida mediante esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis, debido a que sólo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorciónⁱ de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor.^[15]

Para obtener las isothermas de adsorción y poder determinar las áreas superficiales se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra de material sólido, el aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atm, la temperatura de operación es del orden de el P_{eb} normal del N₂.

ⁱ La quimisorción es particularmente importante en la catálisis heterogénea, la forma más común en la industria, donde un catalizador sólido interacciona con un flujo gaseoso, el reactante o los reactantes, en lo que se denomina reacción en lecho fluido. La adsorción del reactante por la superficie del catalizador crea un enlace químico, alterando la densidad electrónica alrededor de la molécula reactante y permitiendo reacciones que normalmente no se producirían en otras circunstancias, la corrosión es un ejemplo de ello.

Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones dentro de una cámara de adsorción, los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (temperatura y presión normal) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre presión y la presión de vapor a la temperatura de operación. Los resultados típicos de las isothermas de adsorción^j se dividen en seis tipos ilustrados en la figura D.1, el primero de estos se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas, característica de los sólidos microporosos, el segundo tipo tiene características de sólidos macroporosos o no porosos, el tercer tipo de isothermas ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.

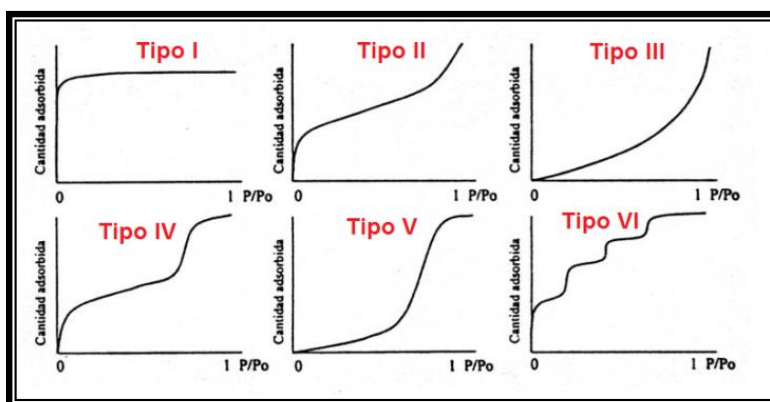


Figura D.1 Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

El cuarto tipo de isothermas es característico de sólidos mesoporosos, esta presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. El quinto tipo al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.^[16] El procedimiento clásico del BET se puede explicar de manera sencilla ya que se ha desarrollado un método de flujo en el cuál se hace pasar continuamente sobre la muestra del sólido, una mezcla de helio (u otro gas no adsorbido) y del gas adsorbible; la presión total de operación es constante y la presión de parcial del gas se hace variar cambiando la composición de la mezcla. El procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de composición conocida sobre la muestra sólida hasta lograr el

^j La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se llama como isoterma de adsorción.

equilibrio, esto es, hasta que el sólido haya adsorbido una cantidad del componente adsorbible correspondiente al equilibrio a su presión parcial en la mezcla. Después se desorbe el gas calentando la muestra mientras se hace pasar una corriente de helio puro, la cantidad desorbida se mide con una celda de conductividad térmica u otro tipo de detector. Esto proporciona un punto en una isoterma, entonces se repite el proceso con composiciones sucesivamente diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma de adsorción.^[17] Las curvas de las isotermas de adsorción para materiales arcillosos son similares en cuanto a que a bajas presiones aumentan más o menos rápido, aplanándose en una sección lineal a presiones intermedias y por ultimo aumentan su pendiente a mayores niveles, después de diversos análisis, se concluyo que la parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción monomolecular completa (figura D.2). Si este punto pudiera localizarse con precisión, el volumen de una monocapa de gas n_m , podría leerse de la curva y evaluarse la superficie. El método de BET localiza este punto a partir de una ecuación obtenida extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples, llegando a la siguiente ecuación que nos da una estimación de la cantidad de gas adsorbido necesaria para la formación de una monocapa:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{(c - 1)P}{c n_m P_0}$$

Donde P_0 es la presión de vapor o de saturación y c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido. De acuerdo con la anterior ecuación una grafica de presión contra volumen adsorbido del tipo de las isotermas de adsorción $P/V(P_0 - P)$ en función de P/P_0 dará una línea recta y dichas líneas se podrán extrapolar hasta $P/P_0 = 0$, con lo que junto con la pendiente de la línea recta nos proporcionara el volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, lo que puede convertirse fácilmente al número de molecular adsorbidas de tal manera que se obtendría el área superficial específica.^[18]

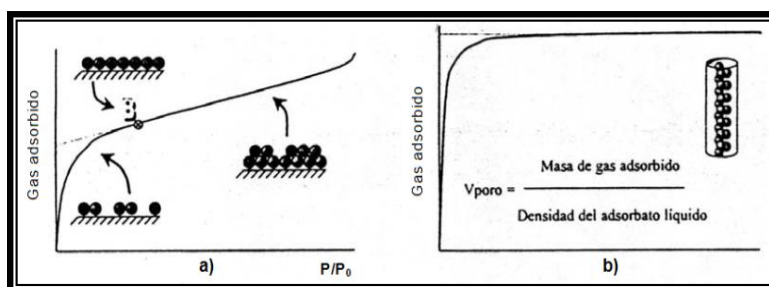


Figura D.2 a) Isotherma en la que se muestran la zona de llenado de la monocapa, la multicapa y el punto B; y b) Isotherma tipo I en la que se señala cómo calcular el volumen de poro a partir de la cantidad máxima de gas adsorbido.

Por otro lado, el volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se pueden estimar hirviendo una muestra previamente pesada sumergida en un líquido que en este caso fue agua, después de que se ha desplazado el aire de los poros, la muestra se seca perfectamente y se pesa. El aumento de peso dividido entre la densidad del líquido, es igual al volumen de los poros, otro método que se utiliza fuera del adsorción^k-desorción de nitrógeno es el método de helio-mercurio. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) reconoce la existencia de tres tipos de poros expuestos en la tabla D.1, los cuáles son clasificados respecto a su tamaño, dicha clasificación de poros da una idea general sobre la naturaleza de la partícula con respecto a sus volúmenes de poros o fracciones de espacios vacíos; ya que la efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas puede depender no solo de la cantidad de espacios vacíos o porosidad, sino también del tamaño de las aberturas.^[19]

Tabla D.1 Clasificación de los tipos de poros existentes en un material.

CLASIFICACIÓN	TAMAÑO DE PORO (DIÁMETRO)
Macroporos	Mayores a 100 Å
Mesoporos	Entre 20 y 100 Å
Microporos	Menores de 20 Å

E.- Espectrofotometría de infrarrojo.

La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada más allá de la parte roja de la región visible, con longitudes de onda que van de 700 nanómetros hasta 1 milímetro y frecuencias muy grandes del orden de 10^{12} a 10^{14} Hertz, por lo que, en vez de la frecuencia, para caracterizar la radiación infrarroja, se utiliza normalmente el llamado número de ondas, que se expresa en cm^{-1} , que en realidad solo es el inverso de la longitud de onda.^[20]

Como es bien sabido, una molécula no es una estructura rígida, sino que a la temperatura ordinaria, los átomos que la forman oscilan (rotan) o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio, la amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña, entre 0.01 a 0.1 Å y su frecuencia es elevada ya que es de la misma magnitud

^k La adsorción es la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie debida a las "Fuerzas de Van Der Waals", es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen. La desorción solo es el proceso reversible de la adsorción.

de la radiación infrarroja, por lo que cabe esperar que haya interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula, llamadas comúnmente vibraciones moleculares, en efecto al iluminar un conjunto de moléculas con radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre una absorción por las moléculas de la energía de la radiación.¹ El instrumento utilizado para medir la absorción infrarroja se conoce con el nombre de espectrofotómetro de infrarrojo (figura E.1), este está constituido por una fuente de emisión de radiación infrarroja que normalmente consiste en un filamento blanco incandescente de Nernst (dióxido de circonio con adición de tierras raras), una barra de cerámica caliente o el llamado "Globar" de carburo de silicio, la radiación infrarroja de la fuente se divide en dos haces por medio de un sistema óptico compuesto por espejos.^[21]

Un haz pasa por una celda de referencia que contiene el disolvente si la muestra está disuelta o bien nada, si la muestra se pone sin disolvente (para el presente trabajo se utilizo como disolvente a la pivalonitrilo), el otro haz atraviesa una celda que contiene la muestra disuelta, ambos haces se dirigen después hacia un interruptor rotatorio que es un dispositivo que permite el pase alternativamente de un haz y luego del otro y finalmente ambos haces se combinan en otro sistema de espejos, el haz resultante se dirige luego hacia una rejilla o red de difracción, donde se separan en las longitudes de onda que lo componen, para lo que se emplea un monocromador que contiene un elemento dispersante, que difunde la emisión continua, por lo que solo estrechas regiones del espectro pasan a través de la rendija de salida hacia el detector, el elemento dispersante puede ser un prisma o red, esta determina la resolución de la zona espectral del instrumento. (En la actualidad los espectrómetros convencionales han sido desplazados por espectrómetros de transformada de Fourier FT-IR que tienen un mayor rango de detección dentro del espectro infrarrojo ya que detectan la región del lejano infrarrojo^m).

Aunque hoy en día se utilizan mucho más las redes que obedecen la ley de Bragg, los prismas de cloruro sódico, BrK, BrCs, FLi, etc. no dejan de ser utilizados por su alta resolución a longitudes de onda inferiores que las redes.^[22]

¹ Los fotones que transporta la radiación infrarroja no tienen energía suficiente para provocar transiciones electrónicas pero si pueden conseguir vibraciones de los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos.

^m La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, y el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

Finalmente, la emisión separada en diferentes longitudes de onda que proveniente de la red cristalina o prisma pasa a un detector que tiene la misión de transformar la radiación electromagnética en energía eléctrica, los detectores más usuales son el termopar, bobina y la célula neumática de Golay que funciona con una pequeña célula de gas que aumenta la presión cuando se le incide una radiación, a su vez el detector pasa la señal a un sistema óptico sensible de DTGS (sulfato de triglicerina deuterado u otro); de esta forma el sistema de detección compara las señales de la absorción por la celda de referencia y la celda de la muestra, como la absorción del disolvente es la misma se puede restar y el registrador solo recibe las señales debidas a la absorción por la muestra, obteniendo así el llamado espectro de infrarrojo que contiene el número de longitud de onda (abscisa) y el % de trasmittancia o trasmisión.^[23]

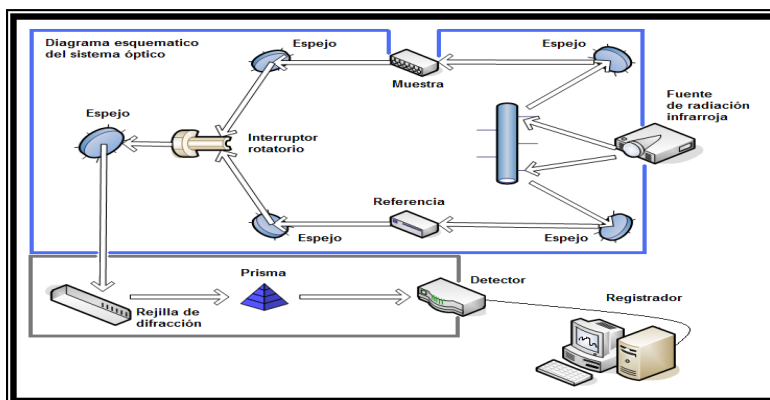


Figura E.1 Esquema general de un espectrofotómetro de infrarrojo.

Entre los métodos espectroscópicos usados para la caracterización de la naturaleza química de especies quimisorbidas, la espectroscopía de infrarrojo ha sido la más frecuente aplicación debido a la vasta información que puede obtenerse si se compara con la relativa simplicidad experimental de muchas de sus variantes, la información que proporciona es sobre la composición y estructura de los compuestos superficiales, la naturaleza de los enlaces formados entre las moléculas absorbidas y la superficie, además de la existencia de varios tipos de compuestos superficiales y los centros activos.^[24] Cuando una molécula se sitúa en un campo electromagnético hay una transferencia de energía entre el campo y los niveles de energía cuantizada de la molécula.

La gráfica de energía transmitida contra la frecuencia de la radiación produce un espectro único de la molécula excitada.

Si la frecuencia de la radiación esta en el rango de infrarrojo, el espectro que se obtiene se debe a transiciones en los niveles energéticos vibracionales y rotacionales. Regularmente, se detectan los cambios de frecuencia de las vibraciones internas de especies molecularmente adsorbidas o la ocurrencia de nuevas vibraciones debido a la formación de nuevos compuestos superficiales. Esta información permite una caracterización de la naturaleza química de las especies superficiales por comparación de su espectro de infrarrojo con el de compuestos conocidos.

La espectroscopía de infrarrojo de adsorción de moléculas sonda es una herramienta para el estudio de cationes metálicos coordinadamente insaturados sobre la superficie de los sólidos. La quimisorción de bases tales como piridina, pivalonitrilo, piperidina, amoniaco, quinolina y aminas alifáticas se usa frecuentemente para caracterizar catalizadores ácidos sólidos y para correlacionar su actividad catalítica con la concentración de un tipo particular de sitio ácido.

La determinación de sitios de Lewis y Brönsted requiere la aplicación de espectroscopía infrarroja cuantitativa, sin embargo la molécula sonda seleccionada para realizar el estudio de la muestra en estudio (E 15-07) fue el pivalonitriloⁿ que comúnmente sirve para determinar la acidez de Lewis y la fuerza de los grupos hidroxilo, así como también la fisisorción presente en la superficie de la muestra, dicha molécula se ilustra en la figura E.2 y tiene un carácter básico que generalmente se emplea en estudios cualitativos, además es importante señalar que con la molécula de pivalonitrilo no se puede determinar directamente la acidez de Brönsted, sin embargo como se menciono anteriormente se puede medir la fuerza de los grupos hidroxilo al igual que la fisisorción, que están ligadas a las interacciones dipolares, es decir a las fuerzas de Van Der Waals del sólido en estudio, ambas características en principio son responsables de la acidez de Brönsted.

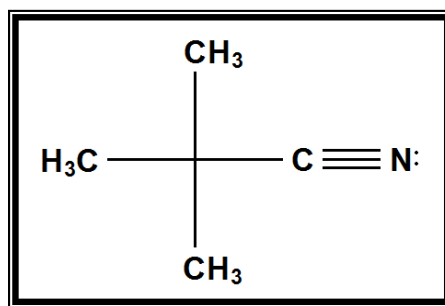


Figura E.2 Estructura del pivalonitrilo.

ⁿ El pivalonitrilo también es conocido como trimetilacetoneitrilo ó ter-butil cianido, con un peso molecular de 83.13 g/mol y una formula lineal de (CH₃)₃CCN.

F.- Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear es el método espectroscópico más poderoso y utilizado desarrollado desde la década de 1960, para determinar la estructura molecular en una disolución, en líquidos puros y en gases, también es cada vez más usada en la química de estado sólido, esta se basa en la absorción de ondas de radio por parte de ciertos núcleos de las moléculas, cuando están dentro de un campo magnético intenso y solamente es posible aplicarse a compuestos que contengan elementos con núcleos magnéticamente activos, aquellos cuyo espín nuclear sea distinto de cero^o, aunque la sensibilidad depende de varios parámetros, entre ellos la abundancia del isótopo y la magnitud de su momento magnético nuclear. Con la RMN se pueden observar espectros de aproximadamente 20 núcleos diferentes como el ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{199}Hg , entre otros; estos núcleos se comportan como si giraran en torno a un eje y por tanto tienen momento angular, puesto que el núcleo tiene carga positiva, este movimiento de rotación sobre un eje hace que se comporte como si fuera un imán diminuto. De acuerdo con las exigencias de la mecánica cuántica, cuando un núcleo con un espín neto se coloca en un campo magnético grande, su orientación con respecto al campo magnético externo define estados de energía cuantizados para el núcleo, en algunos casos la alineación del espín nuclear puede estar a favor o en contra del campo magnético obviamente de distintas energías, en consecuencia las transiciones entre estos dos estados de espín proporcionan información acerca del ambiente que rodea a los núcleos de las moléculas.^[25] Los núcleos se pueden inducir a saltar de un estado de espín de baja energía a uno de mayor energía por medio de energía electromagnética de una frecuencia tal que coincida con la diferencia de energía entre los dos estados, a la inversa, cuando un núcleo en el estado de mayor energía cae al estado de más baja energía, se emite energía electromagnética de esa frecuencia, esto obedece a la ley de Boltzmann. El espín que da origen a ambos estados es una propiedad del núcleo del átomo y la técnica se llama RMN. Cuando los núcleos de una muestra están saltando rápidamente entre ambos estados, se dice que está en resonancia con la radiación electromagnética aplicada y se puede detectar la estructura de la muestra. Todas las interacciones que se dan en RMN poseen un componente isotrópico que no depende de la orientación del campo magnético y otro anisotrópico, que sí depende de la orientación.

^o Al igual que los electrones, los protones y los neutrones tienen espín. Un núcleo que contiene un número impar de protones o de neutrones (o de ambos) tiene espín y es magnéticamente activo.

Muchas de las partes anisotrópicas, en dichas interacciones dependen de la expresión " $3 \cos^2 \theta - 1$ " y si igualamos a cero tenemos que el ángulo es $\theta = 54^\circ 44'$, entonces todas las interacciones que dependen de la expresión se anulan; este ángulo es conocido como ángulo mágico y es el que da nombre a este tipo de resonancia, MAS-NMR (Resonancia magnética nuclear bajo giro en ángulo mágico).^[26]

La aplicación de la RMN a los compuestos de silicio tiene la desventaja, de que la abundancia natural del núcleo magnéticamente activo ^{29}Si es de 4.7%, sin embargo su espectro de MAS-RMN queda perfectamente caracterizado por tres parámetros: posición, anchura e intensidad. El desplazamiento químico está determinado por la posición de la señal en el espectro de dominio de frecuencia.^p Las unidades de silicio hexacoordinado SiO_6 producen señales que suelen aparecer entre -180 y -221 ppm, pero los mayores estudios se han realizado sobre silicio de coordinación tetraédrica. Las estructuras de silicatos se pueden explicar a partir de tetraedros que comparten desde cero hasta cuatro vértices tal como se muestra en la figura F.1. La notación Q es estándar para un átomo de silicio enlazado a cuatro átomos de oxígeno, formando tetraedros de SiO_4 , el superíndice n indica el grado de condensación del tetraedro, es decir, el número de tetraedros al cual se une, a través de vértices que comparten. Se describen así unidades Q^0 , en el caso de tetraedros aislados, Q^1 para aquellos que comparten un vértice con otro tetraedro, Q^2 si la unión es a otros dos tetraedros, Q^3 para tres y Q^4 para cuatro.^[27]

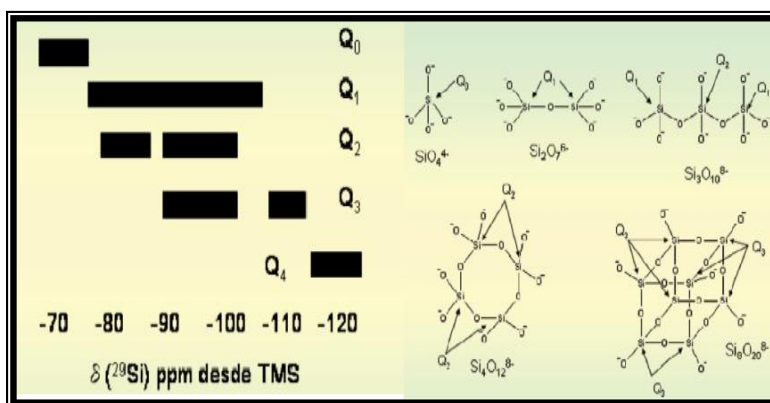


Figura F.1 Desplazamiento químico de ^{29}Si en función del grado de condensación de los tetraedros de SiO_4 .

Debe señalarse que las regiones de silicio no son exclusivas para cada tipo de condensación de tetraedros, generalmente solapan unas con otras, aunque la tendencia es que a mayor condensación de tetraedros (cuando se pasa de Q^1 a Q^2 , Q^3 y Q^4) la señal

^p Este parámetro es el que proporciona mayor información en el estudio estructural de aluminosilicatos, porque refleja sensiblemente el entorno inmediato del núcleo de silicio.

se desplaza a campos más altos, esto es a ppm más negativas. Otra aplicación se refiere al estudio de los aluminosilicatos, cuando se producen sustituciones isomórficas de silicio por aluminio ilustradas en la figura F.2. Para una unidad determinada Q^n se observa un desplazamiento hacia campos más bajos al aumentar el número de átomos de aluminio que rodean a un tetraedro de silicio. En el caso de los aluminosilicatos laminares Q^3 , los posibles entornos de silicio, siguiendo la misma nomenclatura, se denominan $Q^3(1Al)$ cuando se habla de un silicio rodeado por un aluminio y dos silicios, $Q^3(2Al)$ en el caso de un silicio rodeado por dos aluminios y un silicio, y $Q^3(3Al)$ cuando hay un silicio rodeado por tres aluminios.^[28]

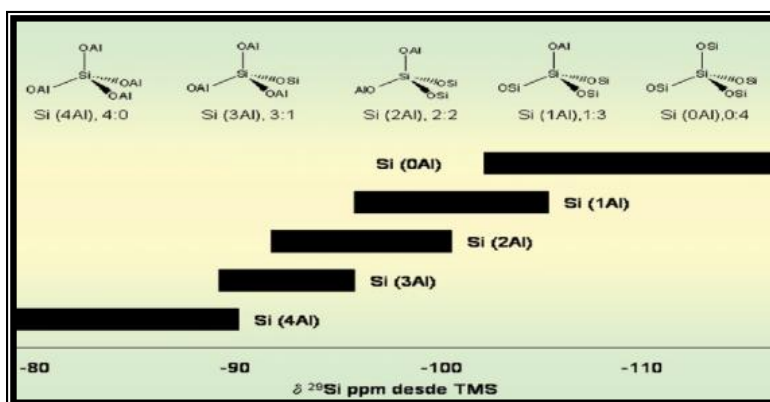


Figura F.2 Desplazamientos químicos de ^{29}Si MAS-NMR en aluminosilicatos en función del número de Al.

El núcleo de ^{27}Al posee un número cuántico de espín igual a 5/2, a pesar de las desventajas que conlleva ser un núcleo cuadrupolar, posee dos características que lo hacen un núcleo muy favorable para su estudio por MAS-RMN, su tiempo de relajación es muy corto y su abundancia natural es del 100%. Los espectros de ^{27}Al proporcionan la siguiente información estructural de las especies de aluminosilicatos cristalinos: el desplazamiento químico en el ^{27}Al viene determinado por los siguientes factores estructurales: 1.- Número de coordinación del aluminio en poliedros AlO_n , desplazándose a campos más altos la señal conforme aumenta el número de coordinación del poliedro.

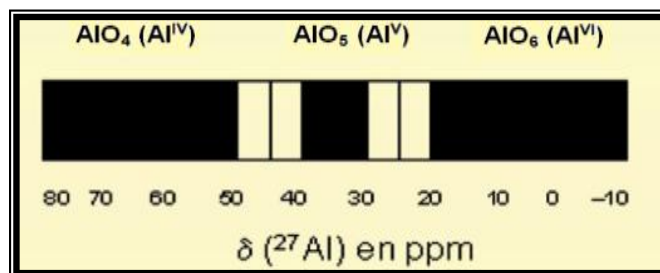


Figura F.3 Desplazamiento químico del ^{27}Al en función del número de coordinación.

2.- El grado de polimerización del aluminio en entornos tetraédricos por analogía con los silicios se puede observar en la figura F.3, las unidades $q^4(4Si)$ y $q^3(3Si)$ son las principales unidades estructurales que aparecen en estructuras tipo zeolitas y silicatos laminares, respectivamente. Los grupos $q^3(3Si)$ en silicatos laminares es aproximadamente de 10 ppm hacia campo más alto (δ más bajo) que el desplazamiento químico encontrado para estructuras con unidades $q^4(4Si)$.^[29]

G.- Análisis térmicos

Con bien se sabe, bajo la denominación de análisis térmicos se engloban un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico y las variables de los materiales en observación.

Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios importantes como la fusión (paso de estado sólido a líquido), sublimación (de estado sólido a gas), solidificación (de estado líquido a sólido), cristalización (paso al estado sólido ordenado), amorfización (paso al estado sólido desordenado), transición (cambio en su estructura cristalina), reacciones (de oxidación, alteración, descomposición, etc.), cambios texturales (sinterización, recristalización, etc.) expansión y compresiones en su volumen, entre otros cambios.

La mayor parte de estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura. Así, bajo la denominación de análisis térmico se agrupan una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmosfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura controlado o de referencia. Este puede consistir en calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas.

En resumen el análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas.

Entre las técnicas para análisis térmicos, más utilizadas para la caracterización de catalizadores destacan las presentadas en la tabla G.1, clasificadas de acuerdo a la propiedad física o química que se evalúa en dicha técnica.

Tabla G.1 Principales técnicas de análisis térmico.

PROPIEDAD	TÉCNICA	ABREVIACIÓN
Masa	Termogravimetría	TG
Temperatura	Análisis térmico diferencial	DTA
Entalpía	Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Dimensiones	Termodilatometría	
Propiedades mecánicas	Análisis termomecánico	TMA
Propiedades ópticas	Termomicroscopia	
Propiedades magnéticas	Termomagnetometría	TM
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	
Propiedades acústicas	Termosonometría	TS
Evolución de gas radiactivo	Análisis térmico de emanación	ETA
Evolución de partículas	Análisis de temperatura	TPA

G.1.- Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) o por sus siglas en inglés DSC (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica generalmente utilizada en la industria farmacéutica, alimentaria y especialmente en la industria química, en particular en la de los polímeros, sin embargo también es utilizada para la investigación de nuevos materiales y desde luego en la caracterización de catalizadores esto con el fin de, entre otras cosas de conocer la estabilidad de la muestra y sus componentes.^[30]

El DSC es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.^q El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

^q El material de referencia para las aplicaciones de DSC es simplemente un portamuestras vacío.

Por ejemplo, en tanto que una muestra sólida funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones.^[31]

La calorimetría diferencial de barrido puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas. La DSC es utilizada ampliamente en la Industria como instrumento de control de calidad debido a su aplicabilidad en valorar la pureza de las muestras y para estudiar el curado de los polímeros.

Una técnica alternativa a la DSC es el análisis térmico diferencial (DTA). En esta técnica la magnitud constante no es la temperatura sino el flujo calorífico que se comunica a muestra y referencia. Cuando muestra y referencia son calentadas de modo idéntico, los cambios de fase y otros procesos térmicos producen una diferencia de temperatura entre muestra y referencia.^[32]

Por otro lado, el resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico contra temperatura o tiempo; en la figura G.1.1 se pueden observar algunos tipos de curvas característicos del experimento de DSC. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo entonces, del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento.

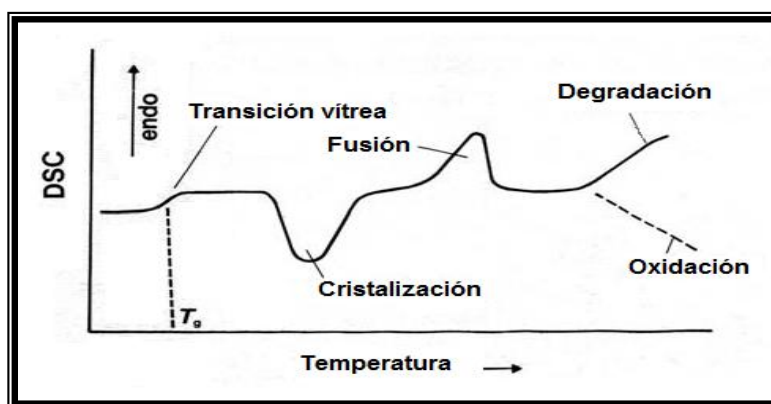


Figura G.1.1 Curva DSC de un material común o típico.

Con la calorimetría diferencial de barrido se puede obtener información relacionada con las temperaturas y cambios de entalpía a los que ocurren los fenómenos térmicos, además con la forma del pico endotérmico de fusión se puede utilizar para estimar la pureza de la muestra, también es posible detectar las transiciones sólido-sólido y la medida del cambio de entalpía de las mismas, por tal motivo en muchas ocasiones podemos obtener la capacidad calorífica (cp) de un material determinado.^[33]

G.2.- Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en la observación y medida del calor absorbido o desprendido cuando un material experimenta cambios físicos o químicos al ser calentado o enfriado. En general la técnica de ATD mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento. La técnica se puede explicar sencillamente, si en un horno se calientan dos sustancias bajo las mismas condiciones, una capaz de experimentar cambios con la temperatura y otra térmicamente inerte, en tanto se produzca alguna reacción se establecerá una diferencia de temperatura entre ellas. Tal diferencia (dT) se mide como una función de la elevación de temperatura (T) del portamuestras, a medida que la temperatura se eleva uniformemente desde 0 °C a 1000 °C o mas, de este modo se tiene: $dT=f(T)$. También es posible que la temperatura diferencial se registre como una función del tiempo (dT/dt) si el horno se calienta a una velocidad constante. La diferencia de temperatura entre la muestra de prueba que experimenta cambios físicos o químicos y el material inerte (o el horno), se deben esencialmente a:

a).- Reacciones endotérmicas, en los que se absorbe calor durante la reacción, en las arcillas tales reacciones se deben a la evaporación del agua por deshidratación o a la deshidroxilación de los grupos OH estructurales o simplemente a cambios de fases o transformaciones polimórficas. (En este proceso la temperatura de la muestra sufrirá un retraso respecto a la referencia, mientras continua el programa de calentamiento.)

b).- Reacciones exotérmicas en las que se cede calor en la reacción. Tales efectos se producen en la combustión de compuestos orgánicos, oxidación de sulfuros, desarrollo de nuevas fases cristalinas, nucleación, recristalizaciones y otros.^[34]

El ATD es un método simple, rápido y de costo relativamente bajo, generalmente es realizado simultáneamente con un análisis termogravimétrico. El ATD proporciona información sobre la estabilidad estructural de acuerdo a la magnitud de la substitución isomórfica, situándose así en una posición intermedia entre el análisis de rayos-x y el análisis químico.

Por otra parte el análisis de termogravimetría (ATG) se basa en la medida de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada, la variación de la masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. Como es sabido en los minerales de arcilla y en los óxidos hidratados o hidróxidos existe agua adsorbida en las superficies externas o internas y grupos OH estructural, estos últimos provienen principalmente de la hidroxilación que experimentan los materiales parentales durante los procesos de hidrólisis. La suma total de la pérdida de peso de una arcilla o suelo por calentamiento, en equilibrio frente a una temperatura dada, es una medida analítica útil debido a que los minerales tienen temperaturas de deshidratación o deshidroxilación diferentes. En una forma simple cuando se encuentra una pérdida de peso que fluctúe entre 100 °C a 110 °C en una muestra de suelo, esto se conoce como contenido de humedad aunque alguna humedad se retiene aun a mayores temperaturas.

El ATG puede expresarse como la diferencia de peso en función de la temperatura, a lo largo de una reacción, las variaciones de peso causadas por la temperatura pueden evaluarse con un sistema dinámico o estático.

Las curvas termogravimétricas se representan con figuras o gráficas en las que el porcentaje de pérdida de peso es el eje de las ordenadas y la temperatura es el eje de las abscisas.

En ausencia de materia orgánica, sales volátiles, carbonatos, sulfatos y hierro ferroso, la pérdida de peso total por calentamiento entre 110 °C y 300 °C se considera como agua sorbida, mientras que la pérdida entre 300 °C y 950 °C se adscribe a agua hidroxílica. El agua que se pierde bajo 110 °C, se considera como particularmente sorbida, agua libre o agua de entrecapas y canales. Las curvas termogravimétricas se designan como curvas de deshidratación, los siete principales tipos de curvas son las expuestas en la figura G.2.1. y son explicados de manera resumida a continuación:

(Tipo 1) La muestra no sufre descomposición con la pérdida de productos volátiles en ese intervalo. Pudiera ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.

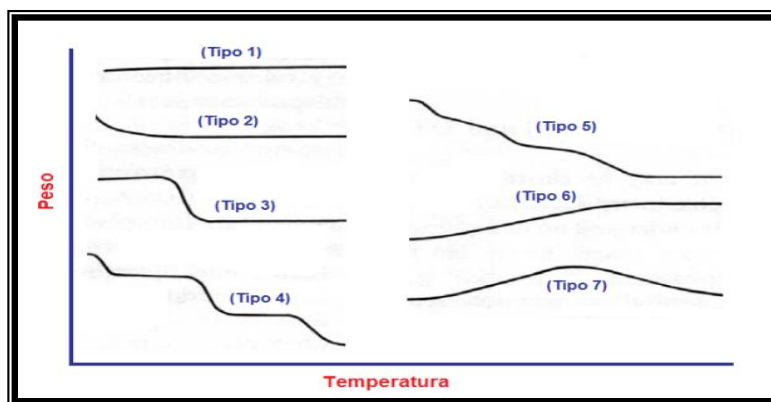


Figura G.2.1 Principales tipos de curvas termogravimétricas.

(Tipo 2) Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

(Tipo 3) Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

(Tipo 4) Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios y de forma más compleja la estequiometría de la reacción.

(Tipo 5) También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

(Tipo 6) Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

(Tipo 7) El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

H.- Bibliografía del Apéndice

- 1.- Locquin, M., Langeron, M., *Manual de Microscopía*, Editorial Labor, España, Madrid, (1985), p.101-109.
- 2.- Ojeda Sahagún, J.L., *Métodos de microscopía electrónica en biología*, Universidad de Cantabria, D.L. (1997), p.21-52.
- 3.- González, R., *Microscopía electrónica*, Ed. EUEMA, S.A., España, (1991), p. 70-87.
- 4.- Aballe, M., López, R. J., *Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos x*, Editorial Rueda, Consejo Superior de Investigaciones científicas, Madrid, España, (2006).
- 5.- Bargalló, R., *El microscopio electrónico en biología*, Ediciones Omega, Barcelona, España, (1981) p.1-14.
- 6.- Pérez Saavedra, J., *Guía de microscopía electrónica*, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios superiores Cuautitlán, Estado de México, México, (2003).
- 7.- Rutley, F., *Elementos de mineralogía*, Editorial Gustavo Gili, 3ª edición., Barcelona, España, (1989) p.249-251.
- 8.- Klockenkämper, R., *Total-reflection x-ray fluorescence analysis*, John Wiley and Sons, United States of America, **140**, (1997), p.1-23.
- 9.- Cornelis, K., *Manual de mineralogía*, Editorial reverté, 4ª edición, México, p.1049-1071.
- 10.- Tertian, R. y Claisse, F. *Principles of Quantitative x-ray fluorescence Analysis*, Editorial Plenum Press, 2ª ed., New York. (1975).
- 11.- Cullity, B.D., *Elements of x-ray diffraction*, Editorial Addison-Wesley Reading, 2ª ed., U.S.A., (1978), p.555.
- 12.- Azaroff, L.V., *Introduction to solids*, Ed. McGraw-Hill, Nueva York, EUA, (1960).

- 13.- Klug, H.P., *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Editorial John Wiley and Sons, 2^a ed., New York, EUA, (1974), p.402.
- 14.- Bish, D. L. y Post, J.E., *Rietveld refinement of crystal structures using x-ray powder diffraction data, in modern powder diffraction*, Editorial Reviews in Mineralogy, U.S.A., (1989), p. 277-308.
- 15.- Rouffignac, E. "Técnicas Experimentales de Caracterización de Catalizadores". *Series Científicas, IMP*, (1986), cap.3.
- 16.- Brunauer, S. y P.H. Emmett, J. *Am. Chem. Soc.*, **59**, (1937), p. 2682.
- 17.- Para una descripción completa del aparato y las técnicas véase L. G. Joyner, *"Scientific and Industrial Glass Blowing and Laboratory Techniques"*, Instruments Publishing Company, Pittsburgh, 1949; véase también S. Brunauer, *"The Adsorption of Gases nad Vapors"*, vol.1, Princenton University Press, Princenton, N. J., 1943.
- 18.- Nelson, F. M. y Eggertsen, F.T., *Anal. Chem.*, **30**, (1958), p. 1387.
- 19.- Francisco, T. B., *"Catalizadores mesoporosos y microporosos para la obtención de benciltoluenos"*, Tesis de Maestría en Ciencias, FES-Cuautitlán. UNAM. Edo. De México, (2001), p.35-38.
- 20.- Morcillo, R. J., *Espectroscopía infrarroja*, Ed. Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, España, (1974), p. 1-23.
- 21.- Banyard, F. P., Horsfield, A., Lothian, G.F., *"SPECTROSCOPY"*, McGraw-Hill, España, (1971), p. 37-51.
- 22.- Fox, M.a., *Química orgánica*, Editorial Addison Wesley Longman, 2^a ed., México, (2000), p. 191-207.

- 23.- Barrera, B.L., *"Caracterización de catalizadores para hidrotratamiento por espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida"*, Tesis Profesional, FES-Cuautitlán. UNAM. Edo. de México, (1998), p. 13-43.
- 24.- Stuart, B., *Modern Infrared Spectroscopy*, Editorial John Wiley & Sons. Ltd. Universidad de Greenwich, UK. (1996).
- 25.- Hesse, M., *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*, Ed. Síntesis, (1995).
- 26.- Horst, F., *Basic one and two-dimensional NMR Spectroscopy*, Editorial VCH, 2ª ed., U.S.A., (1993).
- 27.- Laws et al: *Solid-State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry, Angew Chem.*, **41**, (2002), p. 3096-3129.
- 28.- Engelhardt y D, Michel., *High-resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Ed Wiley, E.U.A., (1987).
- 29.- Loewestein, *"The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminosilicates"*, *American Mineralogy*, **39**, (1954).
- 30.- Pungor, Erno. *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. Editorial Boca Raton, Florida, EUA. (1995), pp. 181–191.
- 31.- Sanchez, M., *DSC study of a metabolic pathway (biosynthesis of pineal indoles)*. *Thermochim. Acta*, **195**, (1992), p. 251-259.
- 32.- Charsley, S.B., *Thermal Analysis-Techniques and Applications*, Editorial Warrington, Cambridge, EUA, (1992).
- 33.- Wiedemann, J., *Thermal Anal.*, **40**, (1993), p. 1031.
- 34.- Wunderlich, B. *Thermal Analysis*. Academic Press, Cambridge, (1999).