



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

***“Análisis fisicoquímico y determinación
del poder catalítico de un suelo
originario del Estado de Sinaloa”***

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUIMICA**

**P R E S E N T A:
DIANA ELIZABETH RIVERO GÓMEZ**

ASESORES:

Dr. GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO

Dr. RENÉ MIRANDA RUVALCABA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DEPARTAMENTO DE

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

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

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

Análisis fisicoquímico y determinación del poder catalítico de
un suelo originario del Estado de Sinaloa.

que presenta la pasante: Diana Elizabeth Rivero Gómez
con número de cuenta: 40402765-2 para obtener el título de :
Ingeniera Química

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 19 de Noviembre de 2008.

PRESIDENTE	<u>Dr. Juan Manuel Aceves Hernández</u>	
VOCAL	<u>Dr. René Miranda Ruvalcaba</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Bernardo Francisco Torres</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>IQ. Paula Alvarez Fernández</u>	

Agradecimientos:

A Dios...

Por permitirme concluir este ciclo, por las bendiciones otorgadas, por las enseñanzas aprendidas, por dejarme seguir adelante, por ayudarme a alcanzar mis metas, por permanecer junto a mí aún pesar del tiempo y el espacio.

A mis padres...

Por enseñarme que para salir poder salir adelante es necesario tener confianza en sí mismo, fe en Dios y olvidar los temores. Por cuidarme, quererme y sobre todo por confiar en mí.

A mis hermanos: Ceci, Sara y Mario...

Por ser sin querer mis segundos padres, mis mejores amigos, mi mejor equipo, mi mayor meta, mi perseverancia, mi coraje y mi fortaleza.

A mis asesores: Dr. René y Dr. Gabriel...

Por su ayuda para realizar el más grande de mis propósitos hasta hoy; por su apoyo incondicional, sus consejos, su asesoría, su amistad, pero sobre todo por creer en mí.

A todos mis compañeros, maestros y amigos de la sección de Química Orgánica especialmente a...

Oli, Cony y Maestro Berna.

Al H. Jurado...

Por el tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo y por la ayuda proporcionada para terminación del mismo.

A todos y cada uno de los integrantes de la generación 31.

A mi maestro Ariel...

Por su paciencia, confianza y enseñanzas; pero sobre todo por su amistad.

A todas las personas contribuyeron a la realización de este proyecto mediante su apoyo técnico.

A Juan...

Por ser mi mejor compañero, mi mejor amigo y por convertirse en la cosa más bonita que llenó y llena mi vida de amor e ilusiones nuevas.

¡MIL GRACIAS A TODOS!

ÍNDICE

1. Introducción	iv
2. Glosario	viii
3. Marco Teórico	1
3.1 Aspectos Generales	1
3.2 Mazatlán	2
3.3 Arcillas	4
3.4 Clasificación de Minerales	17
3.4.1 <i>Primera clasificación</i>	17
a) <i>Clase de los Óxidos</i>	17
b) <i>Clase de los Silicatos</i>	18
3.4.2 <i>Segunda clasificación</i>	20
a) <i>Grupo de los Feldespatos</i>	20
b) <i>Grupo de la Sílice</i>	20
c) <i>Grupo de la Titanita.</i>	21
d) <i>Formaciones ferruginosas</i>	21
3.5 Posibles minerales encontrados en el suelo estudiado	22
3.5.1 <i>Anatasa</i>	22
3.5.2 <i>Anortita</i>	23
3.5.3 <i>Brookita</i>	25
3.5.4 <i>Cianita</i>	26
3.5.5 <i>Cuarzo</i>	28
3.5.6 <i>Lutecite</i>	30
3.5.7 <i>Moganita</i>	30
3.5.8 <i>Sanidina</i>	32
3.5.9 <i>Titanita</i>	35
3.5.10 <i>Ulvospinel</i>	36

3.6	Caracterización	37
3.6.1	<i>Difracción de Rayos X</i>	37
3.6.2	<i>Fluorescencia de Rayos X</i>	39
3.6.3	<i>Isotermas de Adsorción</i>	41
	a) <i>Isotermas de BET</i>	42
3.6.4	<i>Análisis Térmicos</i>	43
	a) <i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	44
	b) <i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</i>	45
3.6.5	<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>	47
3.6.6	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	48
3.6.7	<i>Espectrofotometría de absorción Infrarroja en Presencia de Piridina</i>	50
3.6.8	<i>Reacción de Friedel – Crafts</i>	52
3.6.9	<i>Benciltoluenos</i>	53
4.	Planteamiento del Problema	55
5.	Hipótesis	55
6.	Objetivos	56
6.1	General	56
6.2	Particulares	56
7.	Metodología	57
8.	Resultados y Discusión	60
8.1	Caracterización	60
8.1.1	<i>Difracción de rayos X</i>	60
8.1.2	<i>Fluorescencia de rayos X</i>	62
8.1.3	<i>Isotermas de BET</i>	63

8.1.4	Análisis térmicos	64
	a) <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	64
	b) <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	65
8.1.5	Resonancia Magnética Nuclear	67
8.1.6	Microscopía Electrónica de Barrido	69
8.1.7	Espectrofotometría de Absorción Infrarroja en Presencia de Piridina	71
8.2	Actividad Catalítica	75
	8.2.1 <i>Reacción de Friedel y Crafts para la obtención de Benciltoluenos</i>	75
	8.2.2 <i>Cuantificación</i>	75
9.	Conclusiones	79
10.	Referencias	81

1. Introducción

Hasta hace algunos años, la mayor parte de las investigaciones relacionadas con la caracterización fisicoquímica de las arcillas, se desarrollaba en torno al uso que podrían tener en la industria cerámica y en la industria de 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 y de los reactivos soportados.¹ Por otro lado, es importante señalar que en la actualidad muchas instituciones han hecho hincapié en la importancia de apoyar a la educación y la formación científica, mediante actividades y decisiones que influyan significativamente en la solución de los problemas ambientales presentes y futuros.²⁻⁴

Así, instituciones como la ONU y la UNESCO a partir de 1987 resaltaron la importancia de realizar actividades educativas que influyeran significativamente en los futuros ciudadanos preparándolos para afrontar el reto de responder a los problemas ecológicos presentes y futuros. Uno de esos grandes retos, corresponde, por un lado a la necesidad de formar científicos con una perspectiva ecológica en el desarrollo de la ciencia y, por el otro, conjugar esta actividad formativa con el desarrollo de alternativas en las que se utilicen materiales de origen natural, y que los mismos preferentemente sean originarios del país, para que por medio de ellos se incida en bajos costos, así como en un menor impacto al medio ambiente.

En este sentido México posee una amplia variedad de suelos ricos en diferentes tipos de arcillas, los cuales ofrecen una gran oportunidad de investigación, siendo esto último la razón primordial del presente proyecto. Así, la tarea de coleccionar materiales, estudiarlos y registrarlos en lo que a aspectos geográficos, estadísticos, recursos naturales y humanos se refiere ha sido desarrollada durante más de treinta años por el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática.

Al respecto, el INEGI cuenta con una colección de muestras de suelos que corresponden a la gran diversidad edafológica del territorio nacional; éstas, han sido analizadas en sus aspectos edáficos: descriptivos y analíticos. Sin embargo, no obstante el gran trabajo

realizado por tal Institución, no se cuenta con la respectiva identificación y caracterización química de dichas muestras.

A su vez, en el marco del desarrollo sustentable, es importante conocer las aplicaciones que puede tener un suelo desde el punto de vista productivo como del industrial, y aprovechar así de forma integral los recursos naturales de México.

Para trabajar el recurso suelo, desde esta perspectiva, se deberán emplear diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de sólidos, las que incidirán en un análisis cuya finalidad será identificar la presencia de aluminosilicatos naturales expandibles, los que por su capacidad de intercambio iónico le confieren al suelo propiedades de importancia tanto agrícola, como industrial.

En la actualidad, se realiza una intensa investigación química con inversiones de millones de dólares para sintetizar productos altamente redituables a través de reacciones que requieren de catalizadores para llevarse a cabo con una eficiencia aceptable; así mismo, la importancia de las arcillas empleadas como soporte es que los minerales de las arcillas pueden ser utilizados en síntesis de compuestos orgánicos, donde pueden actuar como catalizador heterogéneo tanto del tipo ácido de Lewis, ó de Brönsted-Löwry; característica que les permite interaccionar con una gran variedad de reactivos que son fisiadsorbidos y/o quimiadsorbidos en su superficie.⁵⁻¹⁰

En complemento a lo anterior, el uso de catalizadores puede resultar favorable ya que muchos de ellos son muy selectos, lo que favorece la formación del producto deseado, además, sus sitios activos suelen conservarse aún después de múltiples usos, como es bien sabido se utilizan para acelerar o inhibir una reacción (esto va muy relacionado con la selectividad); de este modo el conjunto de características antes mencionadas es consistente con el actual concepto de catalizador.

Ahora bien, como ya se mencionó, la República Mexicana presenta una gran diversidad edafológica, así, este trabajo de tesis se centra en el caso del Estado de Sinaloa que tiene suelos con propiedades y características propias que los distinguen, dicha razón hizo necesario el estudio de un suelo de este Estado, con la finalidad de beneficiar a quienes hagan uso del mismo. Este análisis se lleva a cabo a partir de técnicas experimentales

en las se tiene como objetivo encontrar zeolitas naturales que promuevan el intercambio iónico permitiendo así su uso como mejoradores de suelos.

Para realizar este estudio el (INEGI) brindó su apoyo con la recolección y proporción de las muestras. La caracterización se realizó empleando el equipo y el método necesarios para las técnicas siguientes: difracción de rayos-X, fluorescencia de rayos-X, análisis térmico, resonancia magnética nuclear en estado sólido, espectrofotometría de absorción infrarroja por método de la piridina y microscopia electrónica de barrido. Obteniendo como resultados:

- ☆ Por fluorescencia de rayos – X se obtuvo que a partir de un análisis elemental, la composición atómica de la muestra fue la siguiente: $\text{Si}_{1.17}\text{Al}_{0.76}\text{Fe}_{0.14}\text{O}_{2.29}$.
- ☆ A partir del estudio de difracción rayos-X se determinaron los tipos probables minerales contenidos en la muestra estudiada; de este análisis, se estableció que los tres compuestos en mayor abundancia son: la moganita, la sanidina y el cuarzo.
- ☆ A partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 73 K se logró establecer para la muestra los parámetros superficiales específicos como son: el área superficial específica (con un valor de $70\text{ m}^2/\text{g}$), el volumen de poro (de $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$) y el diámetro de poro promedio (de 79 \AA); todos ellos medidos en sus unidades correspondientes.
- ☆ En relación a los experimentos de resonancia magnética nuclear obtenidos mediante la aplicación de ángulo mágico, se pudo resumir la información de la siguiente manera: en la región de -90 a -110 ppm . se manifestó la presencia de señales alusivas a núcleos de ^{29}Si con diversos ambientes magnéticos y en lo referente a la RMN ^{27}Al , los núcleos de aluminio corresponden a la presencia de aluminios tetraédricos (62.685 ppm).
- ☆ Dentro del análisis térmico se realizan dos estudios: por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un análisis termogravimétrico (TGA), ambos, en general, son indicativos de que la muestra contiene material orgánico. De forma

particular, en el DSC se señaló que es posible que exista una descomposición ó combustión de material orgánico; mientras que el TGA detectó a determinadas temperaturas pérdidas de material volátil.

- ☆ Con el estudio de microscopía electrónica de barrido se analizó la textura de la muestra estudiada.
- ☆ De acuerdo con el estudio de espectrofotometría de absorción infrarroja en presencia de piridina se observó que el suelo tiene actividad catalítica del tipo ácido de Lewis y de Brønsted-Löwry.

Por otro lado, con el objeto de ampliar el conocimiento sobre el poder catalítico se estudio su efecto sobre la reacción de Friedel Crafts; para lo anterior se utilizó cloruro de bencilo como sustrato, tolueno como reactivo y disolvente, y como catalizador el material empleado. De esta manera se formaron en muy buen porcentaje los respectivos benciltolenos.

2. Glosario

Al	Aluminio
DTA	Análisis térmico diferencial
TGA	Análisis termogravimétrico
Å	Ángstrom
θ	Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión
Sg	Área específica
Ba	Bario
B-L	Brønsted – Löwry
Ca	Calcio
C. I. C. T.	Capacidad de intercambio catiónico total.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
H_0	Campo magnético aplicado
R^+	Carbocatión
cm	Centímetros
cm^3	Centímetros cúbicos
Cs	Cesio
ρ	Densidad
d	Distancia entre los planos de la red cristalina
D	Diámetro de poro
ΔE	Diferencia de energía
ΔH	Diferencia de entalpía
ΔT	Diferencia de temperatura
DRX	Difracción de rayos X
SiO_2	Dióxido de silicio
eV	Electrovolts
ΔH_c	Entalpía de combustión
IRPy	Espectrofotometría de absorción infrarroja en presencia de piridina
EMIE	Espectrometría de masas por impacto electrónico
Sr	Estroncio
F	Flúor
FRX	Fluorescencia de rayos X

P	Fósforo
°C	Grados centígrados
g	Gramos
Fe	Hierro
IR/P	Infrarrojo en presencia de Piridina
INEGI	Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática
K	Kelvin
keV	Kiloelectro Volts (Voltios)
kg	Kilogramo
kHz	Kilo Hertz (Herzios)
kJ	Kilo Joule
km.	Kilómetros
km ²	Kilómetros cuadrados
kV	Kilo Volts
L	Lewis
λ	Longitud de onda de los rayos X
MAS	Magic angle spinning
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
m	Metro
m ²	Metros cuadrados
MEB	Microscopía electrónica de barrido
meq	Miliequivalentes
mg.	Miligramos
ml.	Mililitro
mm.	Milímetros
mmHg	Milímetros de mercurio
Nb	Niobio
N	Nitrógeno
n	Número entero
n	Número de moléculas adsorbidas
n_0	Número total de centros de adsorción
ONU	Organización de las Naciones Unidas

UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura.
O	Oxígeno
ppm.	Partes por millón.
P.M.	Peso molecular
%	Porcentaje, porciento
K	Potasio
P. Eb.	Punto de ebullición
P. F.	Punto de fusión
PyH ⁺	Ión piridonio sobre los sitios protónicos o de Brønsted-Löwry
PyL	Sitios ácidos de Lewis
rf	Radiofrecuencias
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN-MAS	Resonancia magnética nuclear mediante el empleo del ángulo mágico.
Rb	Rubidio
BET	S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller
s	Segundo
Si	Silicio
Na	Sodio
Σ	Suma
Ts	Temperatura de la muestra
Tr	Temperatura de referencia
Tg	Temperatura de transición del cristal
TG	Termogravimetría
Ti	Titanio
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
V	Vanadio
Vg	Volumen de poro
Zr	Zirconio

3. Marco Teórico

Aspectos Generales

Mazatlán es un municipio perteneciente al Estado de Sinaloa, este último se sitúa al noroeste de la República Mexicana, en la costa del Golfo de California. Limita al norte con Sonora, al Este con Chihuahua y Durango (separados por la Sierra Madre Occidental) y al sur con Nayarit. Es el estado más poblado de la región noroeste de México y cuenta con un área total de 59,000 km². Figura 3.1.



Figura 3.1. Ubicación del Estado de Sinaloa.

La geomorfología de Sinaloa es producto de los desprendimientos del eje montañoso, parte de su geología son las rocas ignimbritas y derrames riolíticos, piroclásticos, andesíticos, basálticos y rocas volcánicas. Por los rasgos, que presenta Sinaloa, el clima, se divide en 3 regiones: cálido en la faja costera; templado cálido en los valles y en las faldas de los declives; templado-frío en las montañas de poca elevación y frío en las más altas. Durante los primeros 8 meses del año la temperatura promedio es de 23 °C y los 4 meses restantes de 29 °C. La temperatura promedio anual es de 25 °C, a su vez, el promedio anual de humedad es de 68% y lo correspondiente la precipitación promedio es de 830 mm.



Figura 3.2. Ubicación de Mazatlán en el Estado de Sinaloa .

Mazatlán

En lo relacionado al municipio de Mazatlán los estudiosos de las lenguas indígenas coinciden en que Mazatlán, es un vocablo Náhuatl que se compone de la voz *maza*, venado, y *tlán*, abundancia. El topónimo significa en consecuencia, "Lugar de venados" o "Lugar donde abundan los venados". Este paraíso mexicano se localiza en la zona noroeste de Sinaloa (Figura 3.2), en donde se encuentra la sierra madre occidental y el mar de Cortés o golfo de California. Es la ciudad más importante del sur de Sinaloa y la segunda a nivel del Estado, alberga numerosos atractivos naturales, artificiales y humanos.

El régimen del clima del municipio de Mazatlán es de tipo tropical lluvioso en verano, con una temporada de sequía muy marcada; sobre las zonas montañosas se presenta un clima semi-cálido-subhúmedo, con temperatura media anual de 24 °C y sobre su planicie costera se manifiesta un clima semi-cálido, semi-seco con temperatura media anual de 25 °C, con una precipitación pluvial media de 686 a 1194 mm por año. Los vientos dominantes son en dirección noroeste a una velocidad promedio de 5 m/s. La orografía la determina las ramificaciones de la sierra madre occidental en la región de la planicie noroccidental teniendo como litoral el Océano Pacífico. Figura 3.3.

La naturaleza geológica del municipio es a base de rocas sedimentarias, características del oriente de la República, que dan lugar por consiguiente al afloramiento de fragmentos de rocas marinas y consolidados continentales, así como rocas volcánicas y metamórficas. Mazatlán se forma por dos tipos de suelo:

*El primero llamado podzólico caracterizado por un horizonte eluvial fuertemente blanquizco con una cubierta exterior en lecho de color café con detritus orgánicos, estos suelos presentan como carácter principal un horizonte espódico, que para su estudio se clasifican en 5 clases:

- a) Humo-férrico: que se identifican por una relación porcentual entre hierro libre y carbono.
- b) Húmicos: que se agrupan por una materia orgánica dispersa y aluminio.
- c) Plácido: que en algunas ocasiones presentan características que indican la saturación con agua en algún período del año.
- d) Férrico: que como su nombre lo indica se compone en su mayor parte por hierro.
- e) Gléyico: que además del horizonte espódico que se presenta en él, observa un panorama de gley, el cual muestra particularmente la saturación con agua en algún período del año.

*Los segundos son los suelos lateríticos, que se localizan en la vertiente sureste del municipio donde las estribaciones de la sierra madre occidental llegan al mar, dichos suelos son propios de las regiones tropicales lluviosas, presentándose en ellos pequeños mosaicos de dos tipos: (rojos y amarillos) propios de zonas templadas húmedas de medio subtropical.^{11,12}

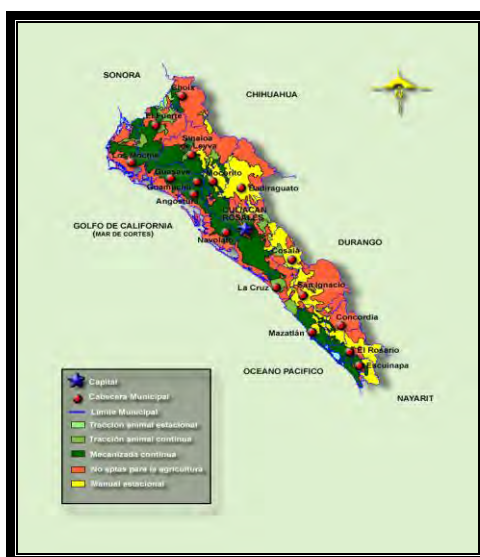


Figura 3.3.

Arcillas

Desde el punto de vista geológico las arcillas son minerales naturales que se formaron hace millones de años y que reúnen las características peculiares de composición y formación relacionadas con el curso de la evolución de la Tierra. Desde un punto de vista utilitario las arcillas han sido los materiales preferidos por el hombre para la manufactura de utensilios. Entre sus aplicaciones se encuentra el utilizarlas como catalizadores; y bajo este nombre se emplean en la refinación del petróleo, en el campo farmacéutico, en los productos de belleza, etc.

Entre las posibles definiciones de “arcilla” encontramos:

- ☆ *Diccionario*: las arcillas son rocas blandas que se hacen plásticas al contacto con el agua, siendo frágiles en seco, y con gran capacidad de adsorción.
- ☆ *Enciclopedia*: la arcilla es un silicato de aluminio hidratado, en forma de roca plástica, impermeable al agua y bajo acción del calor se deshidrata endureciéndose mucho.
- ☆ *Enciclopedia técnica*: las arcillas son cualquier sedimento^a o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y consiste en un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 4 micras, y que se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados.

Por otra parte, el conocimiento que tenemos de la corteza terrestre es muy limitado, y aun con las técnicas disponibles hoy en día, solo se ha explorado una pequeñísima porción, específicamente el 0.062% del diámetro terrestre (12740 km.). Sin embargo, 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: así, hacia el interior de la superficie encontramos la llamada capa SIAL, situada entre los 40 y 100 km de profundidad, rica en sílice (SiO₂) y aluminio, se caracteriza por ser de tipo ácido. Mas hacia el interior se halla la capa SIMA, rica en hierro y magnesio, pero con algunas porciones de sílice, aluminio y otros elementos, es considerada la madre directa de todas las formaciones minerales que afloraron a la superficie; tiene carácter básico, es más caliente y fluida que la capa SIAL.

^a Es aquel mineral natural que se ha depositado en los lechos de lagos y mares por arrastre de los ríos.

Dado que el 95% de la corteza terrestre está formada por silicatos, estos, comprenden la mayor parte de los minerales de la corteza terrestre, incluido el cuarzo. Las arcillas son pues la rama de los silicatos y su formación obedeció a los tres mecanismos principales: 1) por herencia, 2) por neoformación, y 3) por transformación. El primer mecanismo indica que el material arcilloso fue derivado directamente de una roca madre y este tipo de arcillas predomina en los sedimentos de los lagos y los mares. Los otros mecanismos implicaron una reacción química entre varios componentes - o bien a partir de la arcilla original- por otro lado este tipo de formación de mayor energía y de ciertas condiciones hidrotérmicas. A las arcillas que se presentan en la naturaleza como una pasta suave se le llama “lodos”, mientras que las que tienen apariencia de un sólido blancuzco se le denomina piedra lodosa o bien roca laminada (en inglés shale).

Trabajos de investigación indican que el territorio nacional estuvo sujeto a una gran actividad volcánica durante los periodos Oligoceno – Mioceno, lo cual provoco la formación de enormes depósitos de rocas vidriosas que a su vez fueron alteradas y dieron origen a la mayor parte de las arcillas que encontramos en México.

Históricamente, no fue sino hasta el año de 1912 cuando, gracias a los físicos W. L. Bragg y M. Laue, que descubrieron las propiedades de los rayos X, fue posible desentrañar la estructura interna de los minerales. Estos son compuestos cristalinos, es decir, que a escala molecular están formados por planos y caras muy bien definidos, los cuales tienen la propiedad de dispersar los rayos X y producir protones de interferencia, los cuales nos proporcionan información valiosa sobre los arreglos cristalinos de las sustancias minerales. Después con el microscopio electrónico, desarrollado por primera vez por E. Ruska en 1931, fue posible observar directamente los cristales minerales, su forma y su geometría.

Así, mediante las técnicas descritas anteriormente, se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares y si vamos a una escala más pequeña veríamos que estos cristales tienen a su vez una unidad básica, el tetraedro (en griego: “cuatro caras”), tal y como se ilustra en la Figura 3.4, es el tabique elemental con que podemos construir los edificios moleculares que forman a los silicatos.

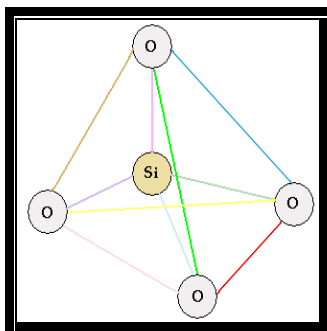


Figura 3.4. Tetraedro elemental o pirámide triangular.

El tetraedro de la figura anterior (3.4) está compuesto por un átomo de central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno (O) en las esquinas. De esta manera, 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 sus cargas para atraer una de las cargas de silicio, quedando saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas tiene todavía una carga negativa para enlazarse a otro átomo de carga positiva. Cuando esto último ocurre, se puede formar una cadena de tetraedros mediante los enlaces del tipo: O-Si- O-Si- O-Si- O-Si- O-Si- O-Si- O-Si- O-. Figura 3.5.

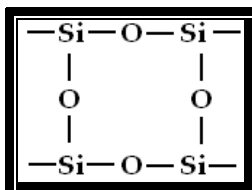


Figura 3.5.

Similarmente, mediante este mecanismo pueden formar cadenas verticales que unen a las cadenas horizontales para formar redes, así, si seguimos armando este "rompecabezas", es posible poner una red sobrepuesta de otra, a manera de formar arreglos tridimensionales. También se sustituir uno de los átomos de silicio por otro, por ejemplo de Al, con lo cual el arreglo quedaría desbalanceado, ya que el aluminio tiene solo tres cargas eléctricas positivas vez de cuatro dejando una carga negativa "extra" en uno de los átomos de oxígeno, por ejemplo la Figura 3.6:

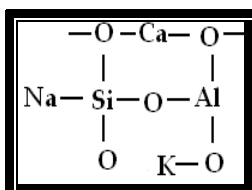


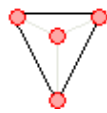
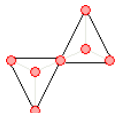
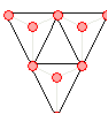
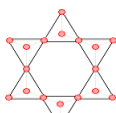
Figura 3.6.

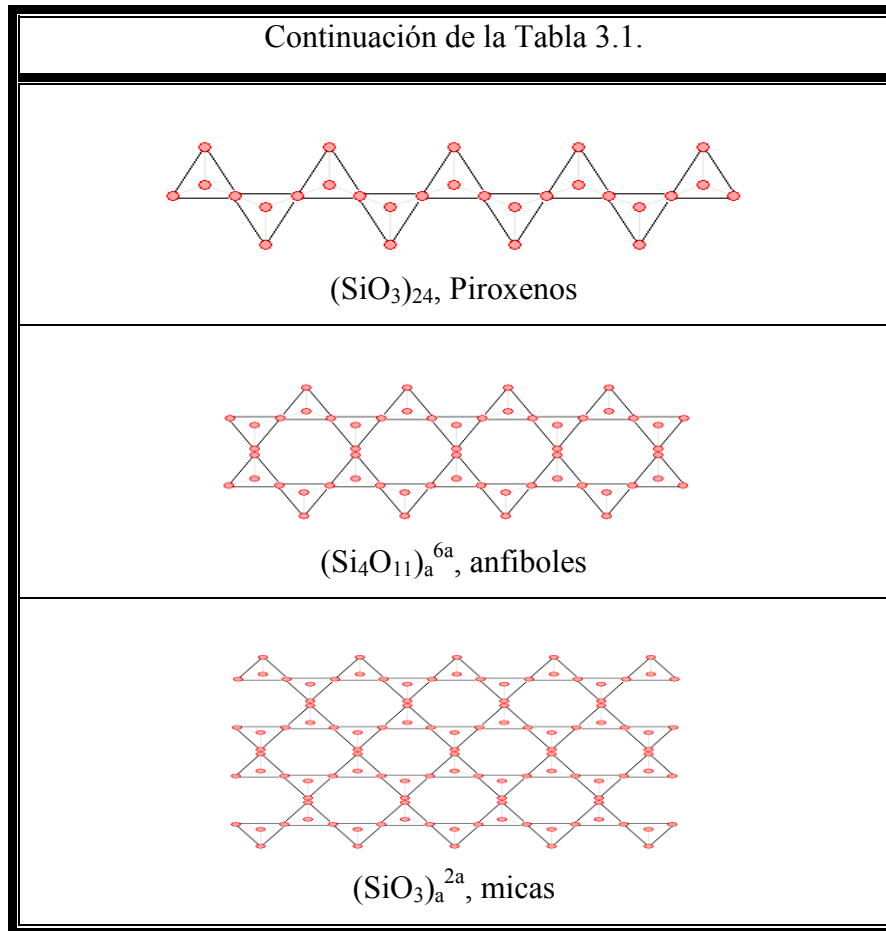
Como se observa en el esquema anterior la carga negativa que no esta balanceada puede ser satisfecha por un catión positivo, por ejemplo el sodio o el potasio con el cual se logra nuevamente una estructura neutra. Existen dos reglas básicas que nos dicen como unir dos o más tetraedros (reglas de Pauling):

- ☆ La suma de las cargas negativas debe ser igual a la suma de las cargas positivas, de manera que la estructura sea eléctricamente neutra.
- ☆ 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 regla conocida como regla de Lowenstein¹³: No es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno. Esto nos indica que el tetraedro de aluminio solo puede enlazarse mediante otro tetraedro intermedio de silicio. Siguiendo estas reglas podemos armar el rompecabezas de manera que un tetraedro (1T) puede unirse a otro para formar un arreglo tipo 2T (dos tetraedros) o bien 3T..., etc.

Así, en la Tabla 3.1 se muestran algunas de las combinaciones posibles de tetraedros que dan origen a una serie de vistosas geometrías, en forma de cadena simple, doble, redes de motivos hexagonales, etc. En particular, las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho, formando hojas completas el grupo de fosfosilicatos, o estructuras laminares, del que forman una parte las arcillas.

Tabla 3.1. La estructura de los silicatos, o el rompecabezas.	
 <p>SiO_4^{4-}, circon Zr SiO_4^{4-}</p>	 <p>$\text{Si}_2\text{O}_7^{8-}$, Therveltita, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$</p>
 <p>$\text{Si}_3\text{O}_9^{8-}$, Benitoita, $\text{BaTiSi}_3\text{O}_8$</p>	 <p>$\text{Si}_6\text{O}_{10}^{12}$</p>



Como ya se ha mencionado, una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su posibilidad de ser capaces de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el aluminio (Al) generando así una diferencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer o otros cationes para compensarse, por ejemplo: Na, K, Ca,..., etc. Este es el mecanismo que permite los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas.

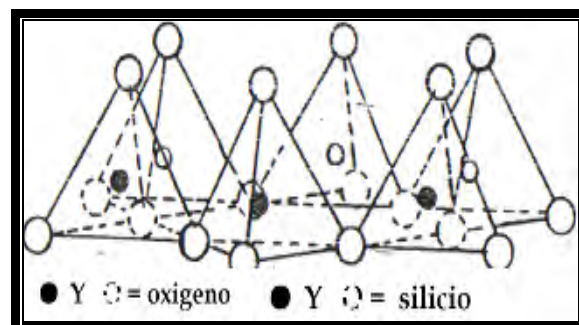


Figura 3.7 (a). Anillode seis tetraedros.

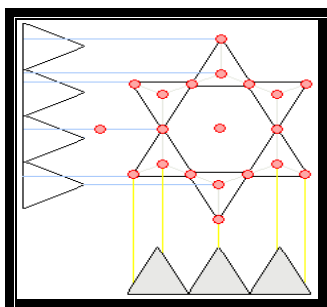


Figura 3.7 (b). Desdoblamiento del anillo de seis tetraedros.

La unión de varios tetraedros nos genera hojas que se extienden a lo largo y a los ancho, dando origen a las estructuras laminares. En la Figura 3.7 se muestran seis tetraedros (6T) donde las puntas se encuentran a la misma altura, formando un plano, de igual manera como ocurre con los átomos de silicio situados en el centro de los tetraedros y con el oxígeno situados en las bases. La articulación de estos tres planos nos conduce a la formación pues de una hoja tetraédrica (tipo T). Al seguir esta secuencia, podemos ahora unir dos hojas para formar una lámina tetraédrica, como se muestra en la Figura siguiente:

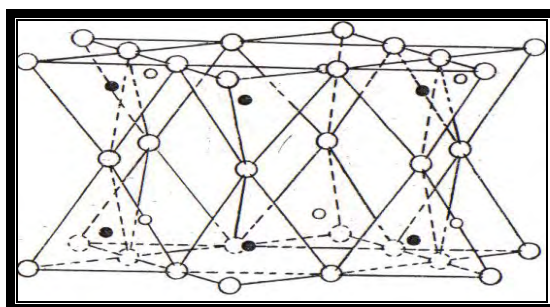


Figura 3.8. Una lamina de tetraedros (T).

Aquí se observa que las dos hojas se encuentran invertidas una con respecto a la otra, compartiendo uno de los vértices. Similarmente existen otros cuerpos poligonales que podemos unir entre si para formar cadenas, tal como ocurre con el octaedro (octa, ocho; edros, cara), representado por la Figura 3.9:

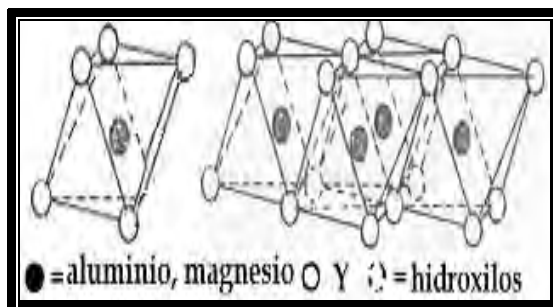


Figura 3.9. Una hoja de octaedros. (Tipo O).

Esta es la formación típica de los compuestos de aluminio, por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_3$ ó el Mg. Este arreglo es una hoja octaédrica (tipo O). Ahora bien, la unión de una hoja del tipo T, con otra del tipo O, genera una lamina 1:1, tal como se ilustra a continuación, donde la coincidencia no es perfecta cuando retrata de hojas formadas por silicio-oxígeno-oxidrilo, lo cual crea un efecto de esfuerzo entre las hojas es de gran importancia para algunas aplicaciones de las arcillas que presentan este tipo de laminas (T-O), por ejemplo el caolín. Figura 3.10.

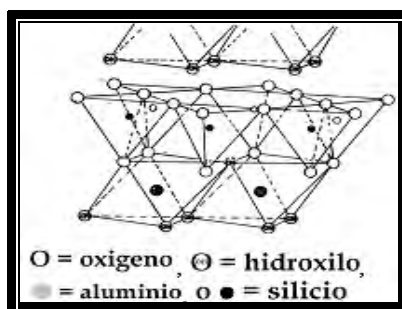


Figura 3.10. Sistema T-O.

Así mismo, al agregarse una tercera hoja tipo T a un sistema T-O mencionado anteriormente, el resultado es el ilustrado a continuación: donde se muestra la lamina T-O-T, o como ha sido llamada “estructura de sándwich”, debido a dos hojas tipo T se asemejan a los panes del sándwich, mientras que el jamón correspondería a la hoja tipo O. Esta lamina tiene pues dos hojas T y una hoja O, o sea la lamina del tipo 2:1; como se muestra en la Figura 3.11(a).

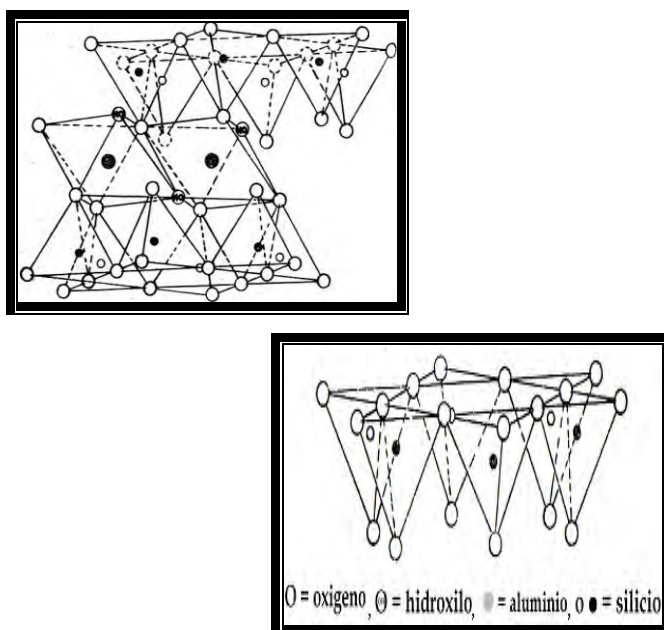


Figura 3.11. (a) Cationes intercambiables y agua ínter laminar. (b) Una lámina.

Hasta aquí termina el rompecabezas, ya que la lámina T-O-T es la más completa y no acepta una nueva adición, debido a la saturación de los enlaces. Una cosa es clara en este punto las estructuras de sándwich son nada menos que la parte esencial de las arcillas.

El interés científico que despiertan los materiales laminares, como las arcillas, se debe principalmente sus propiedades físico-químicas las cuales son únicas entre los minerales naturales. Así mismo, sus aplicaciones tan diversas, provienen de ese mismo conjunto de propiedades, las cuales convierten a la arcilla natural en un material muy versátil. Entre las características principales podemos citar las siguientes: a) las arcillas están formadas por cristales muy pequeños, b) tienen una capacidad de intercambio de iones, c) son capaces de variar su composición química interna, d) pueden alojar moléculas, e) la superficie de las laminas presenta una cantidad considerable y f) los cambios físicos de la estructura laminar, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles. Un breve resumen de las propiedades que adquieren las arcillas al introducirse cambios en ellas es que:

- ☆ Pueden alojar en el interior de la estructura cierta cantidad de agua dependiendo del tipo de elemento químico presente entre las láminas. Se dice que en este caso el material es hidrofílico.
- ☆ El carácter hidrofílico del material puede ser suprimido parcial o totalmente intercambiando los elementos químicos iniciales por otros compuestos y convertirlo en organofílico, o sea que la arcilla adsorbe moléculas de tipo orgánico.
- ☆ Como consecuencia de las manipulaciones de modificación que se realizan, el mineral acepta o rechaza la penetración de moléculas en su interna en función del tamaño de las mismas por lo que se comporta como malla molecular.
- ☆ El “obús químico” utilizando para separa las laminas que puede a su vez producir pilares que hace más rígida la estructura original, impidiendo que se colapse como un castillo de naipes.
- ☆ Por último, estas arcillas son sólidos ácidos, comparables a los inorgánicos como el sulfúrico y el clorhídrico.

Al considerar cada una de las propiedades anteriores puede tener una gama de valores diferentes, es fácil visualizar el número enorme de estructuras con propiedades específicas que pueden ser diseñadas¹. Por ejemplo, de acuerdo con la clasificación y nomenclatura del tamaño de poro aceptada por la IUPAC para los tamices moleculares es la siguiente: microporos (con un intervalo diámetro promedio poro de 1 a 20 ángstrom), mesoporos (con diámetro promedio de poro de 20 a 500 ángstrom), macroporos (con diámetro promedio de poro mayor a 500 ángstrom).^{2,3}

El empleo de catalizadores en la industria de la transformación ha tenido como propósito fundamental realizar la conversión de los reactivos con un máximo de rendimiento hacia productos y abatir los costos. Actualmente se diseñan procesos en los que se trata de invertir en la menor cantidad posible de energía y conocida la problemática que existe alrededor de la degradación ecológica de nuestro planeta, se buscan materiales cada vez más selectivos para orientar la conversión, con mayor precisión, hacia productos más puros, impidiendo las reacciones secundarias indeseables. Figura 3.12.



Figura.3.12.

Así, la catálisis, se define como el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de una reacción química; en el que se implica la presencia de una sustancia que es parte del sistema en reacción, y que sin embargo, la reacción se puede llevar a cabo sin esta sustancia. Ésta sustancia se conoce como catalizador. Además el término catálisis agrupa conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in-situ. Por ello la catálisis es una rama de la cinética química.

Los catalizadores se emplean en general para acelerar las reacciones lentas o que no podrían efectuarse de otro modo; pero también se utilizan para modificar el nivel de temperaturas de operación, o para influir en la distribución de producto, o bien, aunque más raramente, para retardar la reacción. De este modo, los procesos catalíticos se pueden dividir en dos grupos importantes: homogéneos y heterogéneos.

Los procesos catalíticos heterogéneos de mayor importancia industrial son los que emplean principalmente catalizadores sólidos que tienen la ventaja de su mayor estabilidad térmica y su facilidad de separación de los fluidos reactantes. El mecanismo de la catálisis de superficie es muy complejo. Se supone que las reacciones de este tipo en fase fluida transcurren, según estas siete etapas:

- ☆ Transporte de los reactantes del fluido global a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
- ☆ Transporte de los reactantes en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
- ☆ Adsorción de los reactantes en puntos internos de la partícula catalítica.
- ☆ Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
- ☆ Desorción de los productos adsorbidos.
- ☆ Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
- ☆ Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente de fluido global.

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado. Las características generales de los catalizadores son:

- ☆ Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica).
- ☆ En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan con cuando menos un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo y así sucesivamente.
- ☆ Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeñas para formar grandes cantidades del producto.
- ☆ La conversión de equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
- ☆ El catalizador puede afectar radicalmente la selectividad.

Las partes que conforman normalmente a un catalizador son: el soporte o portador (que no son más que sólidos porosos con áreas superficiales totales elevadas tanto interna como externamente), agente activo (responsable de la función catalítica) y promotores (que mejoran la función física o química del catalizador).

Por otro lado, las superficies sólidas presentan diferencias importantes respecto a su estructura; ya que, sería posible pensar en la superficie de un sólido como una estructura homogénea donde los átomos ocupan posiciones bien definidas y por tanto se repiten regularmente; sin embargo, esto corresponde a una situación ideal muy difícil de conseguir en la práctica. La superficie de un sólido puede estar llena de defectos debido al proceso de crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos una vez formado.

Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción; esto es, la molécula adsorbida puede difundirse (moverse) sobre la superficie, quedarse fija, sufrir una reacción química o disolverse en el interior del sólido.

Así, se define como adsorción al proceso de unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie de un sólido y es opuesto a la desorción. Se pueden distinguir

dos comportamientos límites de adsorción, fisisorción^a y quimisorción^b, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

Una de las propiedades de las arcillas que las hace materiales útiles en la catálisis es su comportamiento como sólidos ácidos. La interacción entre un ácido, una base y un disolvente puede ser, por lo tanto, calculada empleando principios químicos bien probados. Por el contrario, la comprensión de las interacciones ácido base en los sólidos es muy difícil, ya que la naturaleza de la superficie no está plenamente definida y muchas veces no se cuenta con datos veraces sobre la composición de los complejos que se forman entre el reactivo y el sólido.^{14,15}

A pesar de las diferencias entre la química de las soluciones y la química de compuestos se usa el mismo tipo de conceptos. Un ácido, tal y como lo describió J. Brønsted (1875-1946) en 1923, es una sustancia capaz de liberar un ión hidrogeno.

Posteriormente, G. N. Lewis (1875-1946) amplió el concepto de acidez superficial y considero como ácido toda aquella molécula provista de un orbital libre que tiende a unirse a otra molécula que posee un par de electrones y que funciona como base. Para Lewis, el ácido más simple es evidentemente el ión de hidrogeno (H^+). La concepción de Lewis se basa por tanto en la regla clásica según la cual el octeto constituye la configuración electrónica más estable; por otra parte, el carácter ácido de una superficie en el sentido de Brønsted depende de la presencia de grupos funcionales susceptibles de liberar iones de hidrógeno.

Las arcillas presentan sitios ácidos de fuerza variable, tanto del tipo Brønsted como Lewis. Es obvio que la manera de identificarlos y contarlos será haciéndolos reaccionar con bases si conocemos la estructura de la base empleada y su fuerza relativa, entonces, podemos con la ayuda de diversas bases, hacer una especie de mapa sobre la distribución y tipo de ácidos presentes.

^a Las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). La adsorción química fue propuesta por Langmuir en 1916.

^b Es la interacción más fuerte que la fisisorción, ya que las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción.

Por otra parte se sabe actualmente que las diversas reacciones catalizadas por sólidos ácidos tienen en muchos casos requerimientos específicos sobre la naturaleza del ácido para llevarse a cabo. Por lo tanto, dependiendo de la forma de preparar el sólido catalítico y de activarlo es posible hacer concordar los requerimientos de acidez con la reactividad.¹³

Dado que a lo largo de nuestro estudio se observan como tipos probables de minerales contenidos en la muestra son: cuarzo, sanidina, moganita, omisteinbergita, anortita, titanita, brookita, anastase, ulvospinel, leucita, cianita; es necesario señalar algunas generalidades de los mismos, algunas de las cuales se describen a continuación:

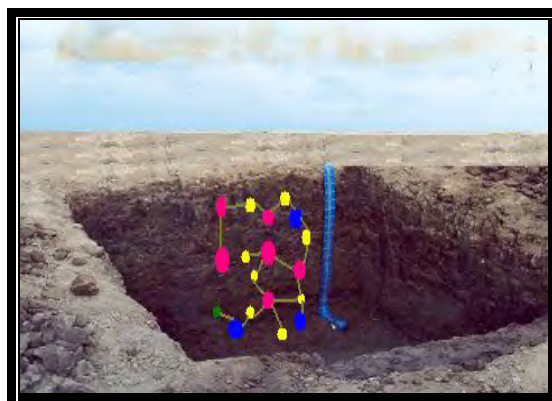


Figura 3.13.

3.4 Clasificación de minerales

Existen muchas maneras en las que los autores han clasificado a los minerales, por ejemplo, para algunos, dentro de la estructura del mineral, habrá algún elemento o conjunto de elementos que tendrán mayor relevancia debido a que probablemente afectara notablemente el comportamiento y estos minerales se agruparan de acuerdo a la coincidencia de estos elementos.

De acuerdo a lo anterior en el presente trabajo se mostraran dos formas en las que dos autores han clasificado a los compuestos encontrados en la muestra, en la primera, solo se agrupan a los minerales de interés como óxidos y silicatos; y en la segunda, se ubica a algunos minerales de interés por grupos y los restantes solo se mencionan sin clasificarlos.

3.4.1 Primera clasificación:

a) Clase de los óxidos

Después de que entre los años 1774 y 1777 Carl Wilhem Scheele y Joseph Priestly descubrieran el elemento Oxígeno (O), Antonie Laurent Lavoisier determinó en 1783 que la combustión consiste en la combinación de una sustancia con Oxígeno. Como resultado de esta oxidación obtenemos a los óxidos. Los óxidos son por lo tanto compuestos entre el oxígeno y otros elementos. Una oxidación puede desarrollarse lenta o rápidamente. El Oxígeno puede hallarse en combinaciones químicas, por ejemplo, unido al elemento Silicio conforma el omnipresente cuarzo: SiO_2 . En los hidróxidos los átomos de Oxígeno pueden estar sustituidos total o parcialmente por un grupo hidróxido. Muchos elementos tienen especial predilección por unirse al Oxígeno y de esta forma resultan una serie de minerales económicamente importantes como la magnetita. Los óxidos suelen acumularse, por naturaleza, allí donde los elementos o las combinaciones entran en contacto con el Oxígeno del aire o del agua.

Las combinaciones de esta clase no tienen propiedades comunes características, sólo en los óxidos de Hierro, de Manganeso y Cromo predominan los colores oscuros a negros y brillo metálico y semimetálico. Además, el punto de fusión de todos los compuestos es relativamente alto, lo que indica también una red cristalina muy consistente. Los átomos de diferente carga vuelven a estar situados uno al lado del otro alternativamente. El átomo de Oxígeno es relativamente grande en comparación con los átomos de metal, mucho más pequeños. Los átomos de oxígeno forman un empaquetamiento esférico compacto, en cuyas juntas se hallan los átomos de metal; dependen del tamaño de estos átomos positivos, si son cuatro, seis, ocho, o doce los átomos de Oxígeno negativos que los rodean.

Los minerales que se encuentran dentro de esta clasificación contenidos dentro de la muestra estudiada son: Cuarzo, Anatase, Brookita, Moganita, Lutecita.

b) Clase de los silicatos

El nombre “silicato” es derivado del latín silex que significa pedernal e indica que nos enfrentamos con compuestos de SiO_2 . Los silicatos son los compuestos más importantes de las rocas de corteza terrestre y también de los demás cuerpos celestes sólidos, como demuestran los meteoritos pétreos. Incluyendo el cuarzo, constituyen aproximadamente el 95% de la corteza terrestre. Los silicatos pueden tener composiciones y estructuras muy complejas, por lo que una clasificación sistemática deberá basarse en las estructuras cristalina. La existencia casi siempre de cristales mixtos, se hace imposible una sistematización química.

El componente más sencillo de los silicatos es el complejo SiO_4 , que consta de cuatro átomos de oxígeno en los extremos y uno de silicio como átomo central. Estos tetraedros adoptan las formas más diversas, como son:

- * Neosilicatos: (del griego naesos que significa isla). Los tetraedros (SiO_4) están aislados en la red cristalina, con simetría pseudo hexagonal o pseudocúbica.
- * Sorosilicatos: (del griego soros que significa grupos). Grupos de dos o tres tetraedros de SiO_4 que comparten un átomo de oxígeno en común formándose complejos (Si_2O_7) y (Si_3O_{10}). Simetría en general monoclinica.
- * Ciclosilicatos: (del griego ciclos que significa anillo). Los tetraedros SiO_4 pueden enlazarse en anillos, un anillo triple forma un complejo (Si_3O_9), uno cuádruple (Si_4O_{12}) uno séxtuple (Si_6O_{18}). La simetría puede ser trigonal o hexagonal.
- * Inosilicatos: (del griego inos que significa fibra). Los tetraedros (SiO_4) se enlazan en cadenas sencilla o dobles (bandas) indefinidamente alargadas.
- * Filosilicatos: (del griego phyllon que significa hoja). Cada tetraedro SiO_4 está enlazado con tres tetraedros vecinos, formándose superficies de capas de tetraedros indefinidamente extensas, teniendo como resultado minerales pseudo hexagonales.
- * Tectosilicatos: (del griego techtoneia que significa armazón). Los tetraedros SiO_4 se enlazan en una estructura tridimensional indefinida.

Los silicatos más frecuentes son componentes de las rocas ígneas, y cuando estos se erosionan pueden desarrollarse en silicatos secundarios hidratados.

Los minerales que se encuentran dentro de esta clasificación contenidos dentro de la muestra estudiada son: Sanidina, Anortita, Cianita y Titanita.¹⁶

3.4.2 Segunda clasificación:

a) Grupo de los Feldespatos

Los principales constituyentes de casi todas las rocas volcánicas son los feldespatos, incluyendo los feldespatos alcalinos y plagioclasas. La composición y estado estructural de los feldespatos, parámetros importantes para clasificar los feldespatos y las rocas, dependen de la composición del magma, de la temperatura de cristalización y de la subsecuente historia térmica. Los feldespatos de alta temperatura retienen una estructura debida a la cristalización a alta temperatura o al rápido enfriamiento durante la erupción del magma. El grado de ordenación de los átomos de Al y Si entre diversas posiciones tetraédricas refleja la diferencia de una estructura de alta o baja temperatura de feldespatos. Así pueden estar clasificados como feldespatos de alta temperatura, desordenados y baja temperatura, ordenados.

Los minerales que se encuentran dentro de esta clasificación contenidos dentro de la muestra estudiada son: Anortita y Sanidina.¹⁷

b) Grupo de la Sílice

Esta formado casi exclusivamente por tetraedros de sílice sin cationes intersticiales. Lo constituyen básicamente polimorfos, donde cada uno de ellos tiene su grupo espacial y su estructura característica

Los minerales que se encuentran dentro de esta clasificación contenidos dentro de la muestra estudiada son: Cuarzo, Moganita, Lutecite.¹⁷

c) *Grupo de la Titanita*

Este grupo se caracteriza por que forman parte de él las piedras preciosas y ornamentales poco conocidas como. Su nombre proviene de su alto contenido en Titanio. Algunos minerales de este grupo son usados para fabricar pigmentos.

El mineral que se encuentran dentro de esta clasificación contenidos dentro de la muestra estudiada es: Titanita.

d) *Formaciones ferruginosas*

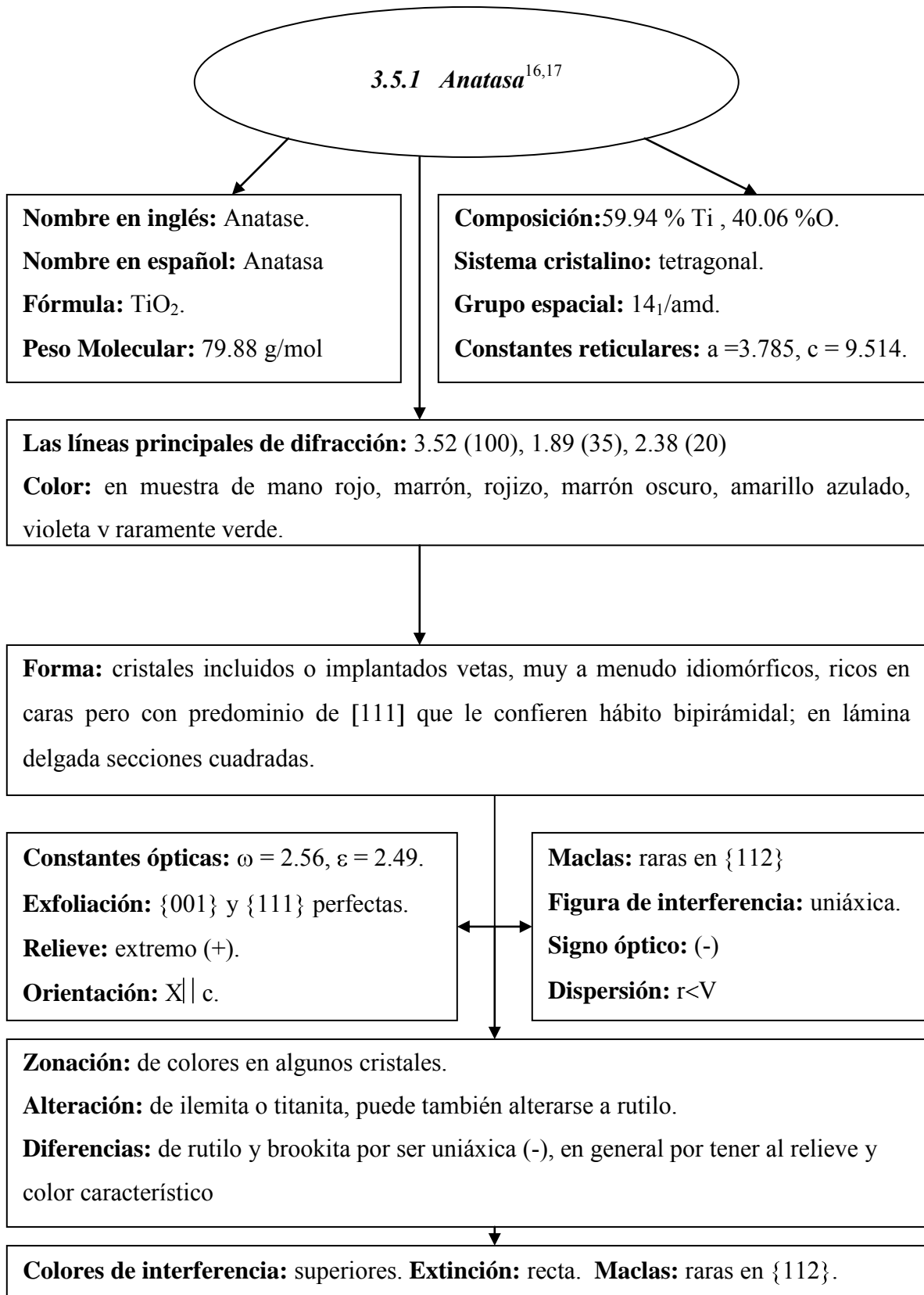
En este punto se definen las formaciones de Hierro (Fe) como unidades estratigráficas constituidas principalmente por rocas sedimentarias de origen químico ricas en Fe (más del 15%).

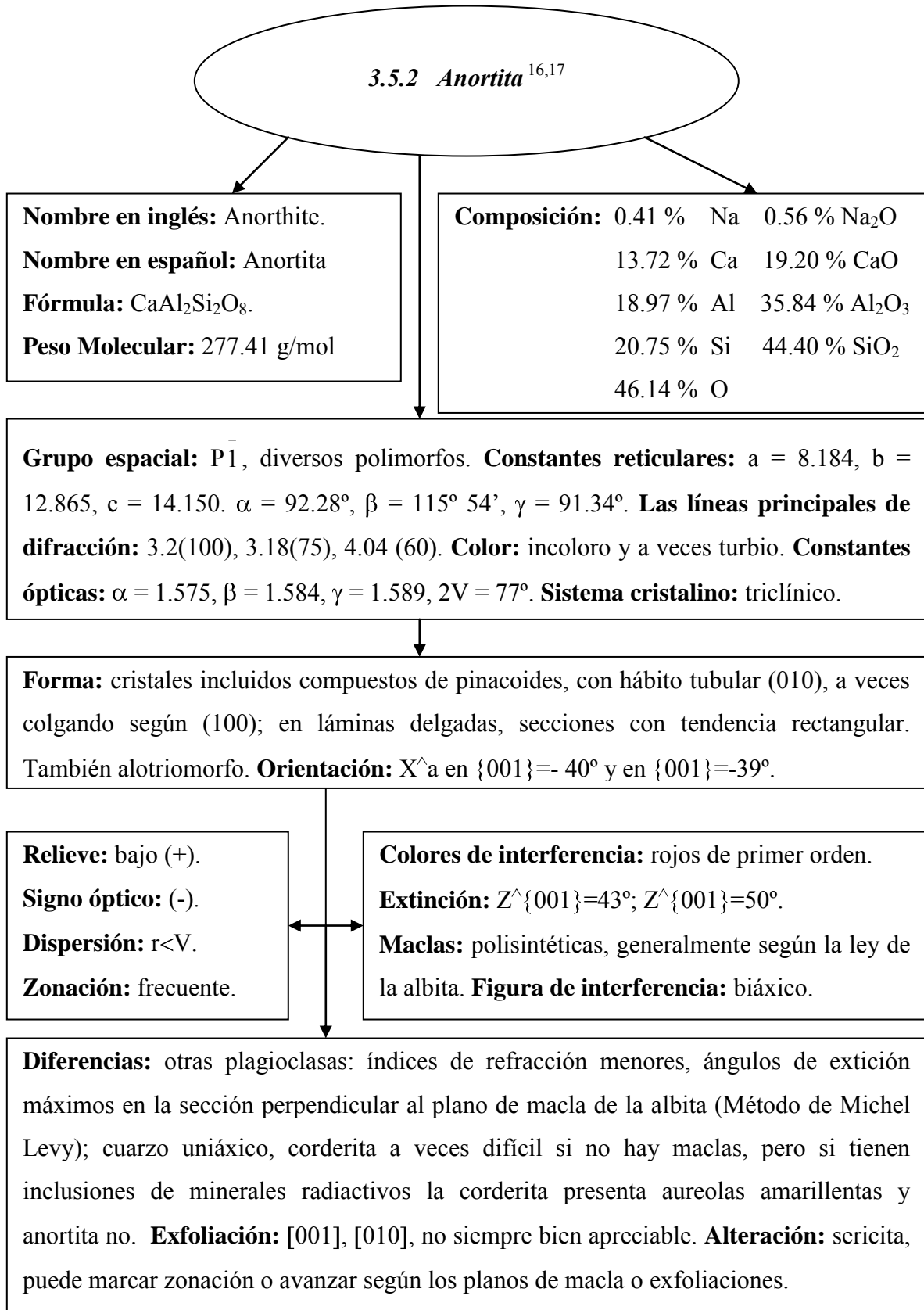
De acuerdo con lo anterior el mineral que se encuentran dentro de esta clasificación se encuentra contenido dentro de la muestra al: Ulvospinel.

Nota:

Los demás minerales mencionados son: Cianita, Anatase, Brookita.¹⁷

3.5 Posibles minerales encontrados en el suelo estudiado





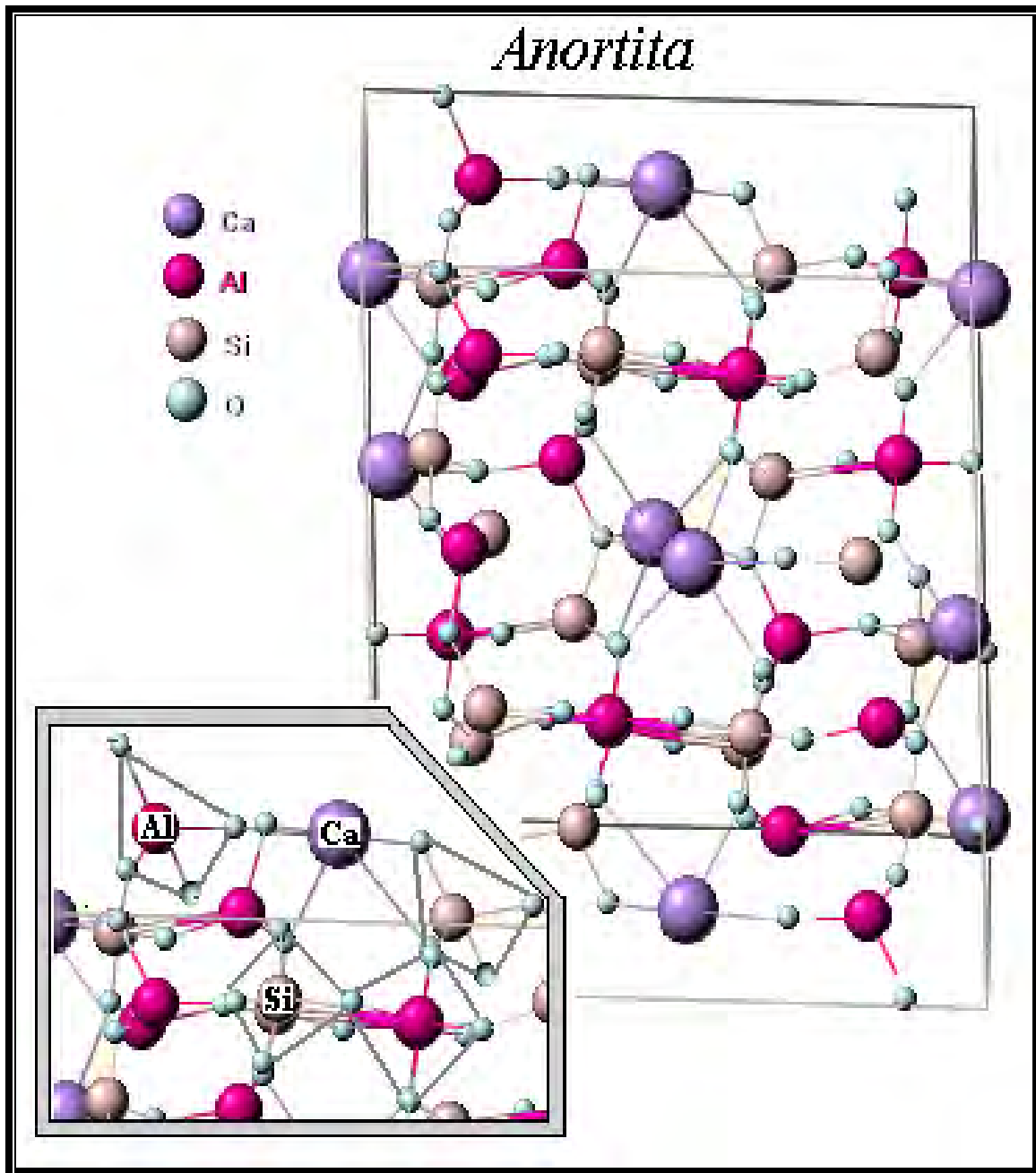
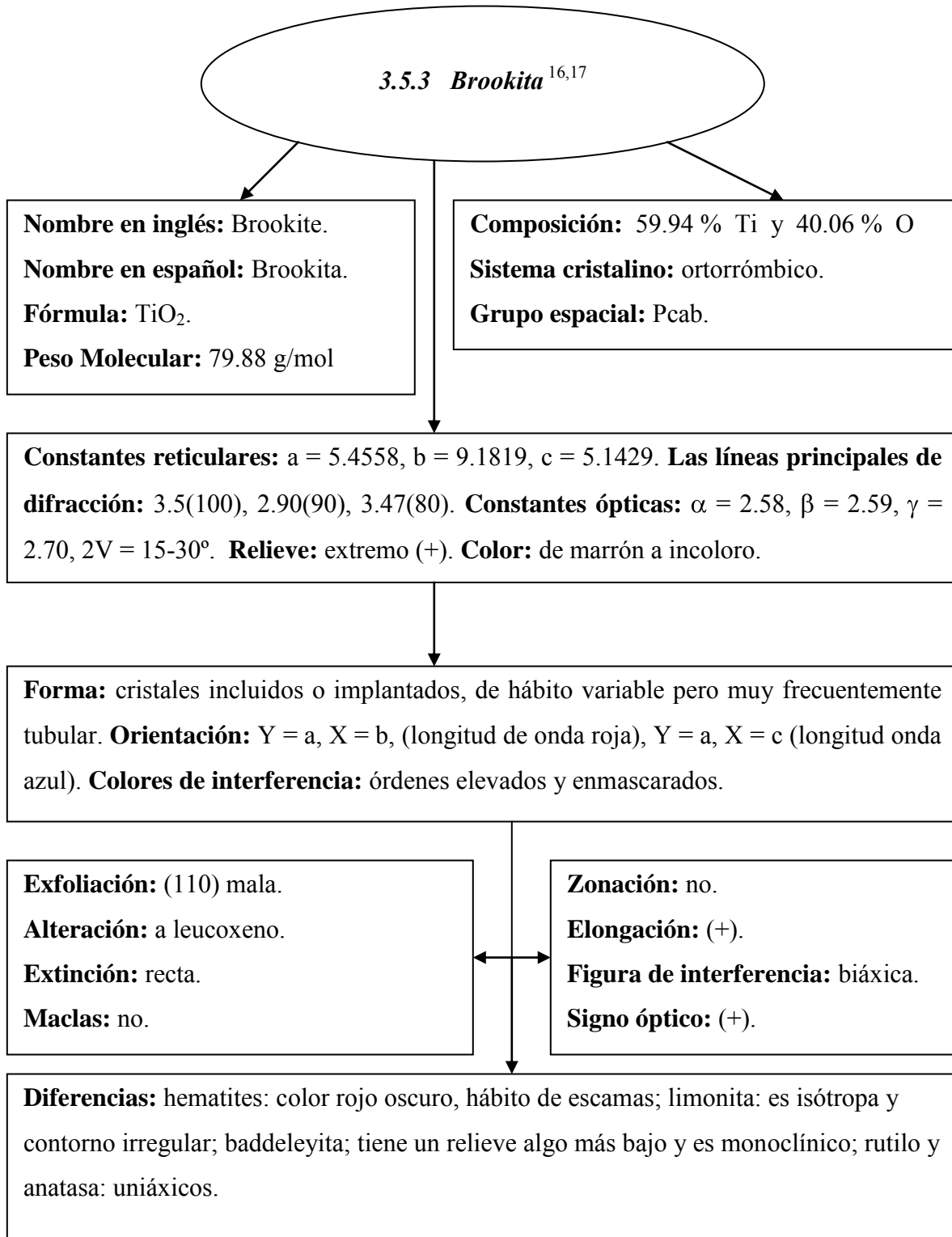
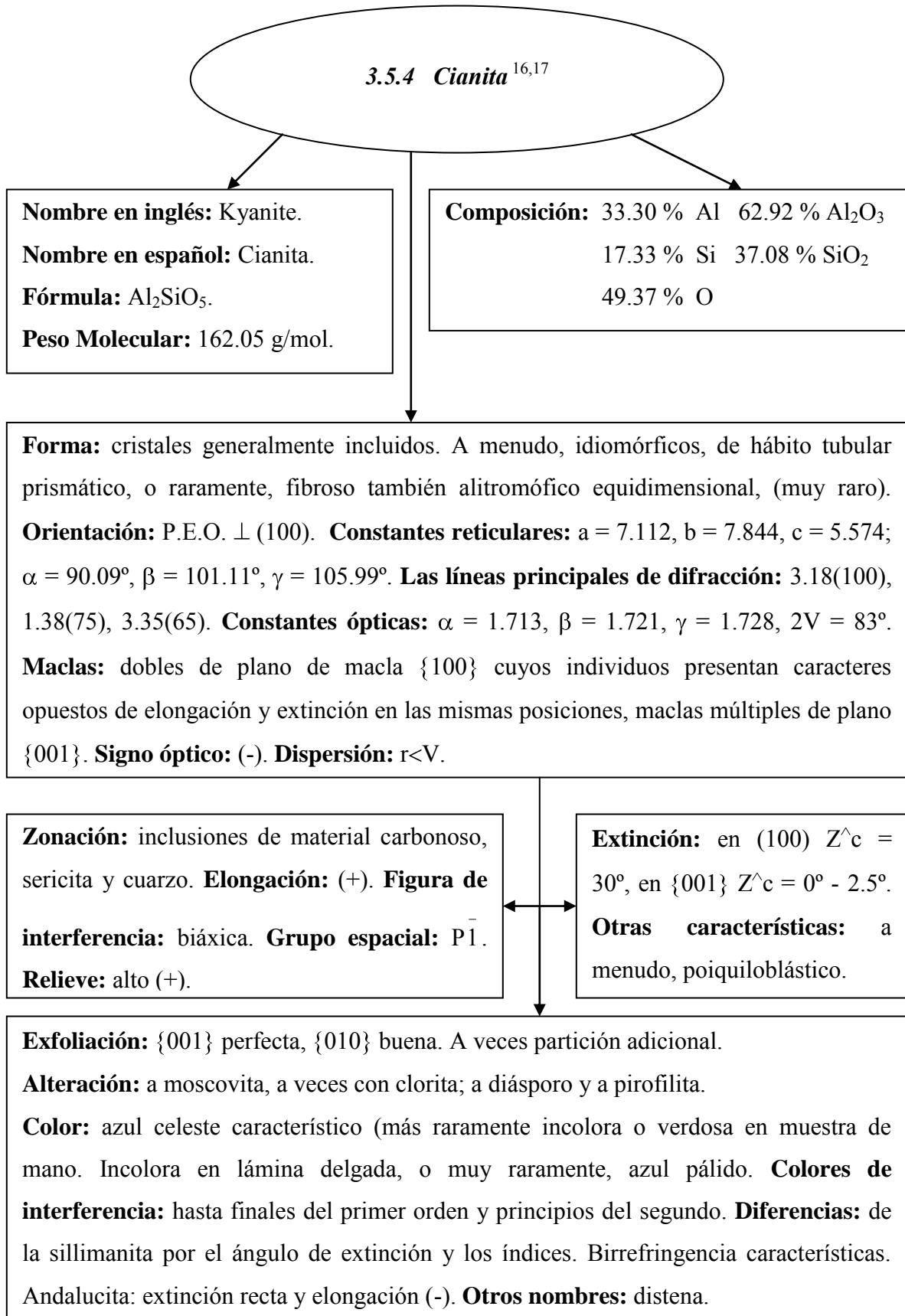


Figura 3.14.





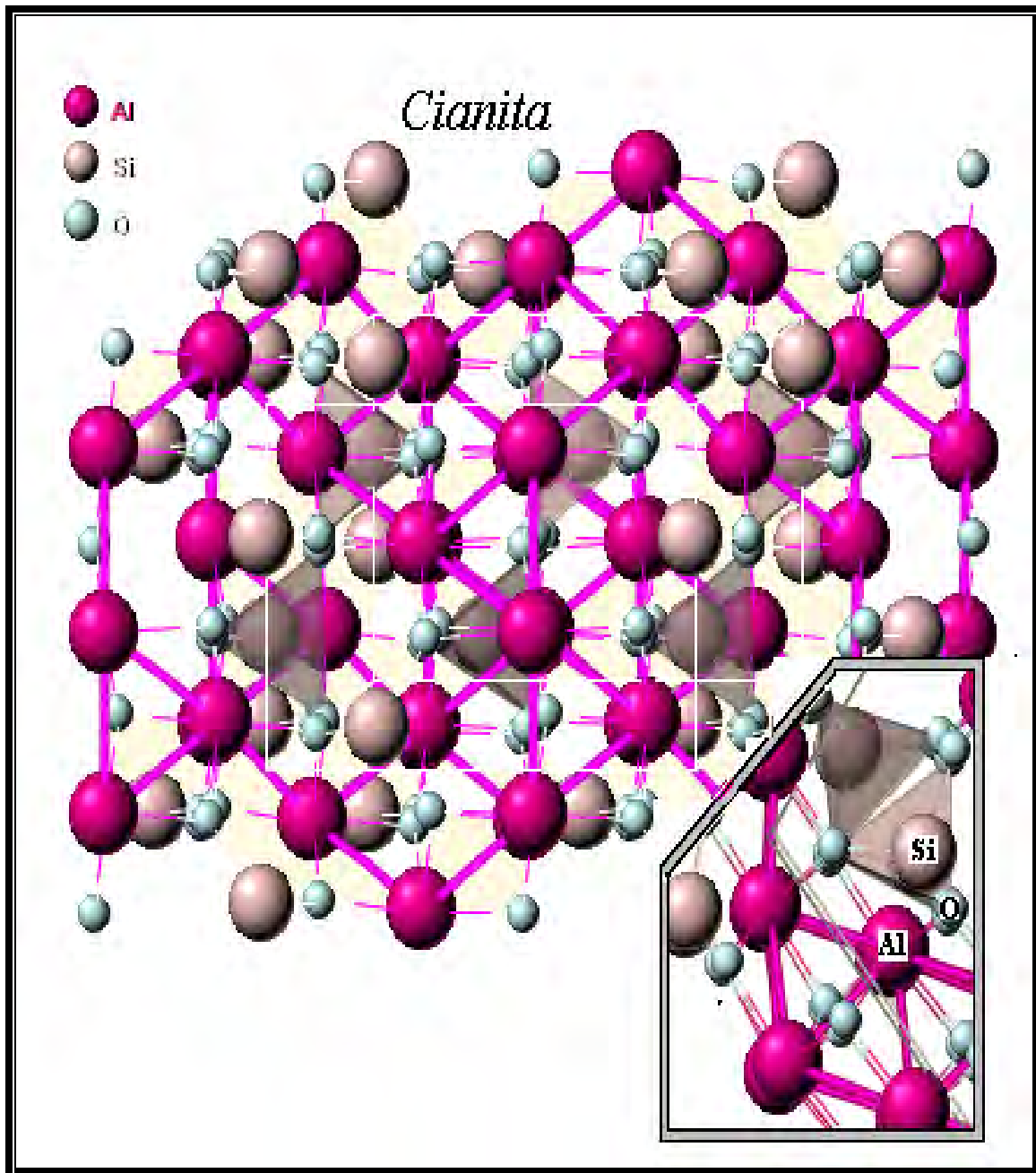
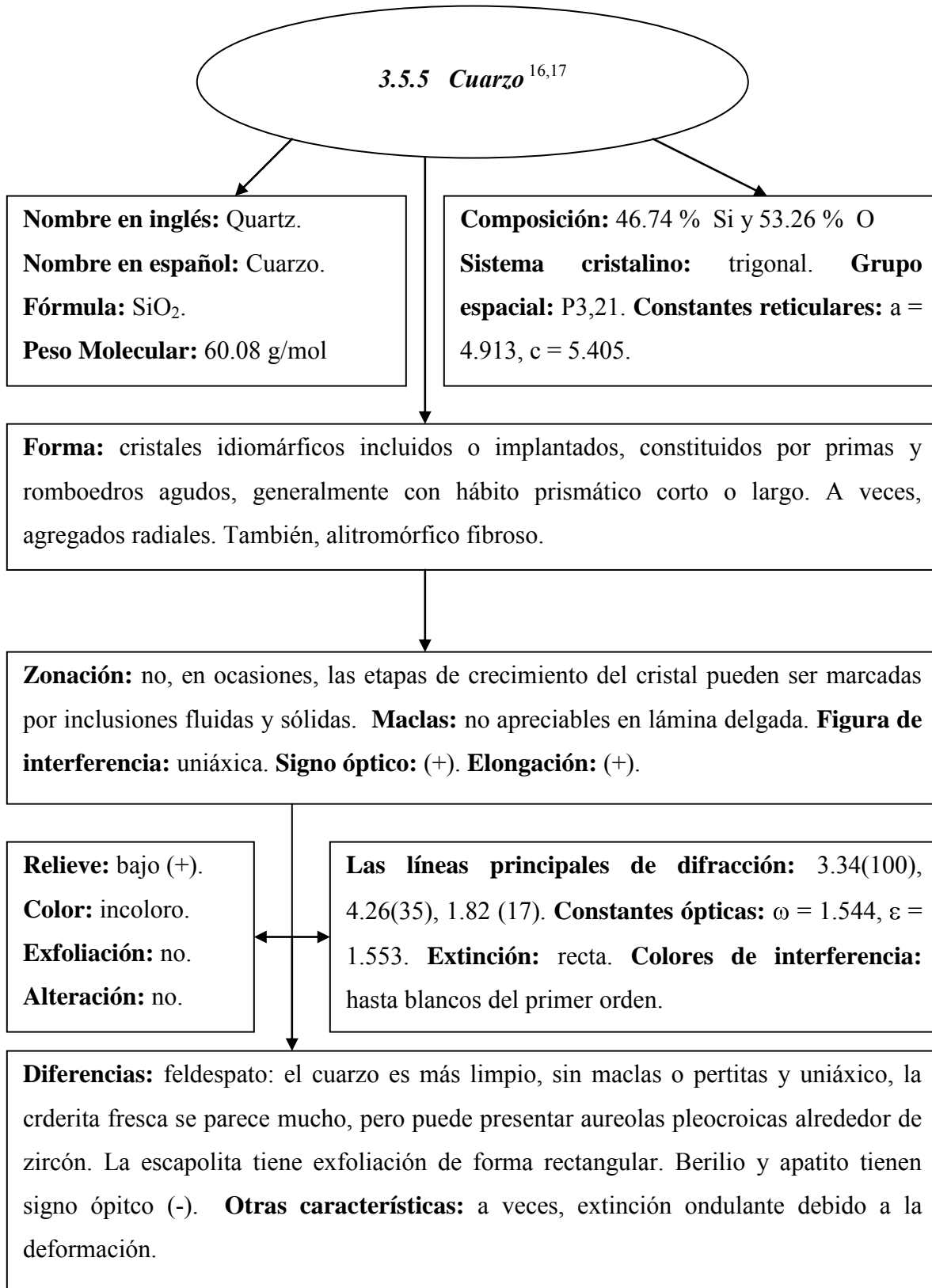


Figura 3.15.



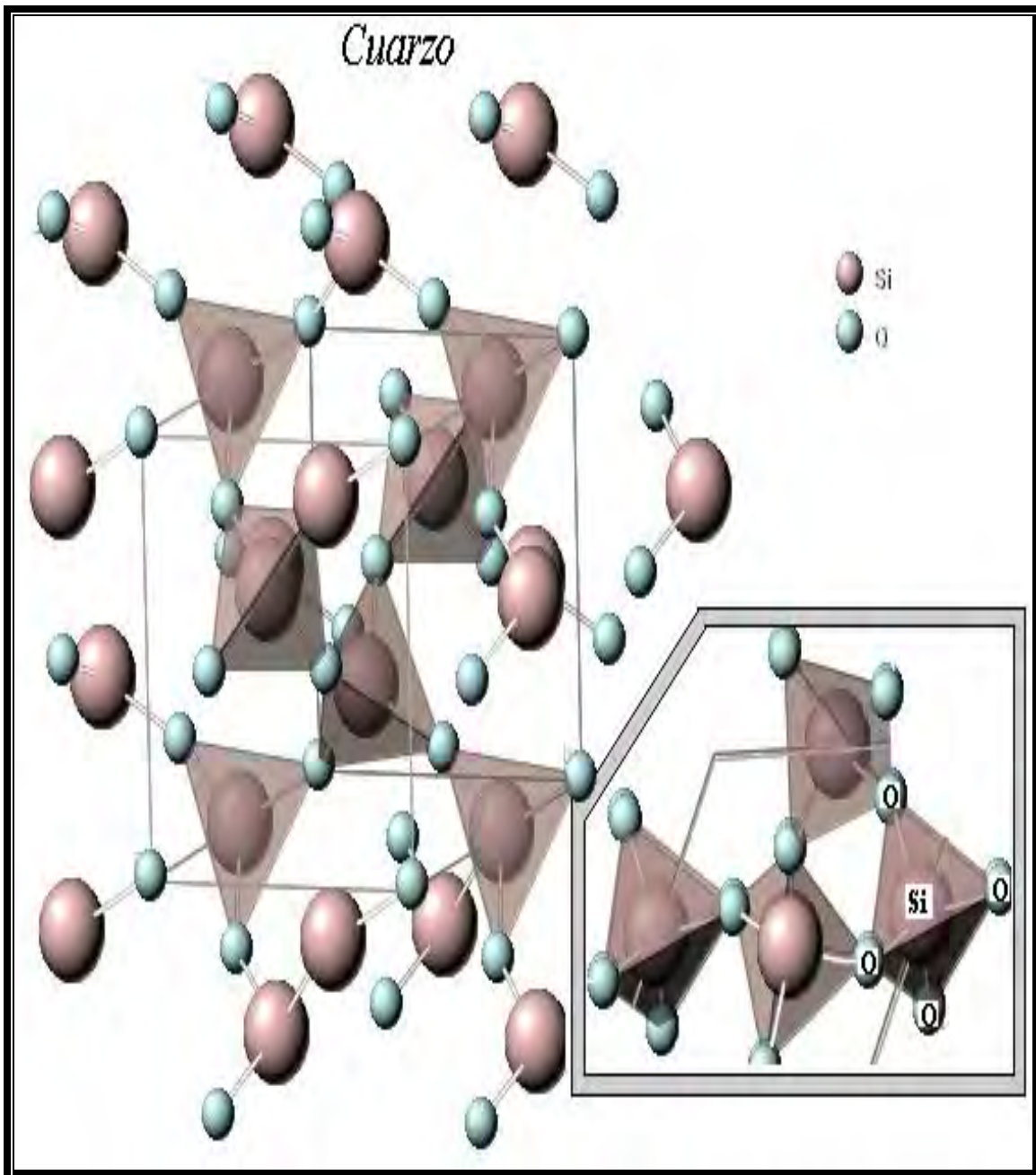
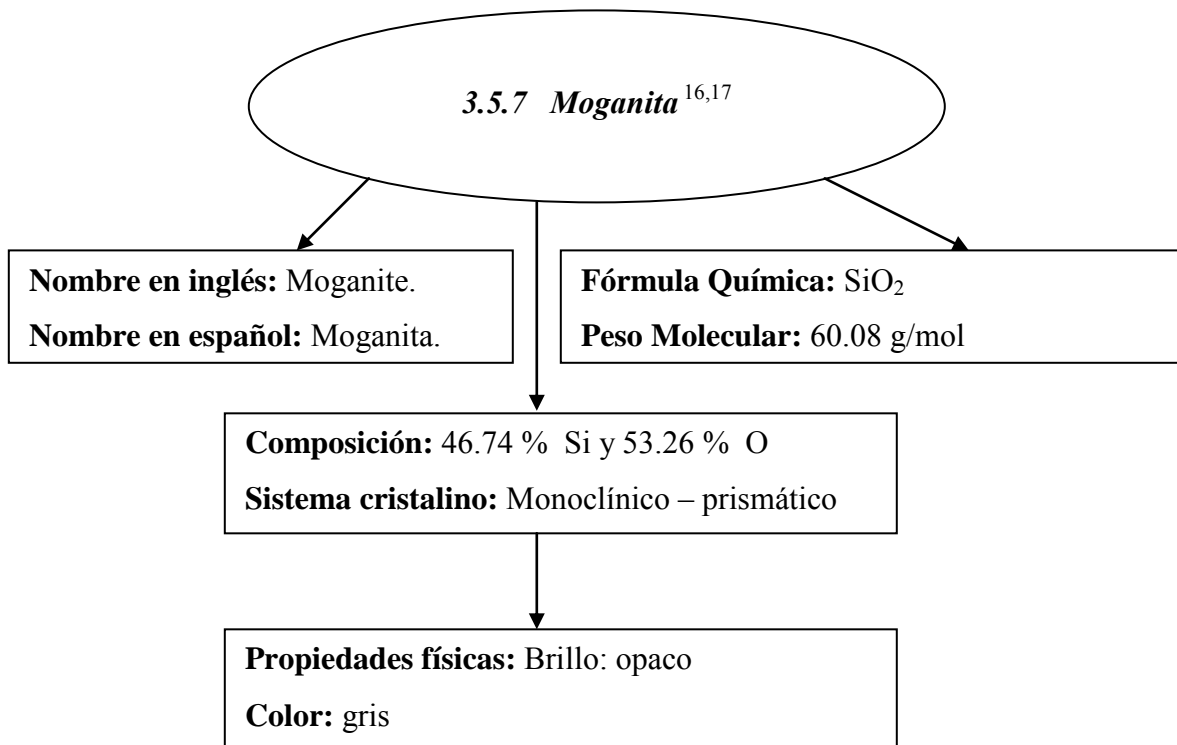
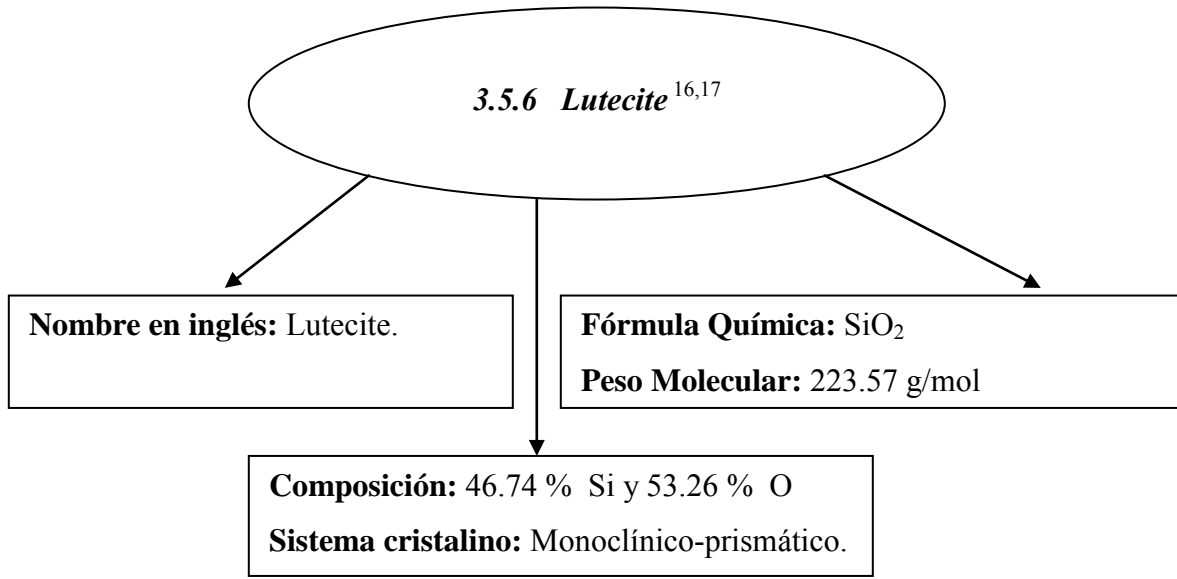


Figura 3.16.



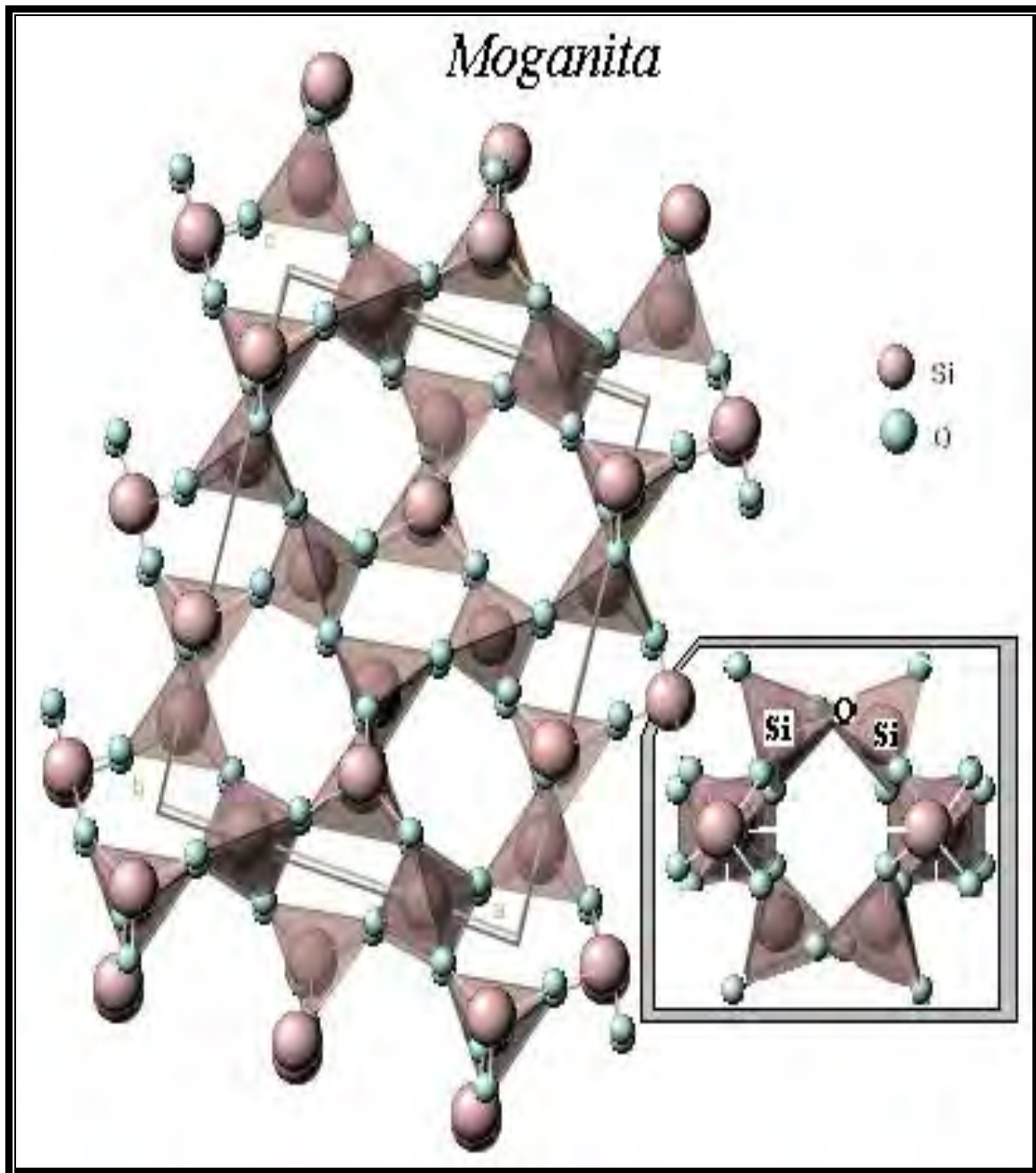
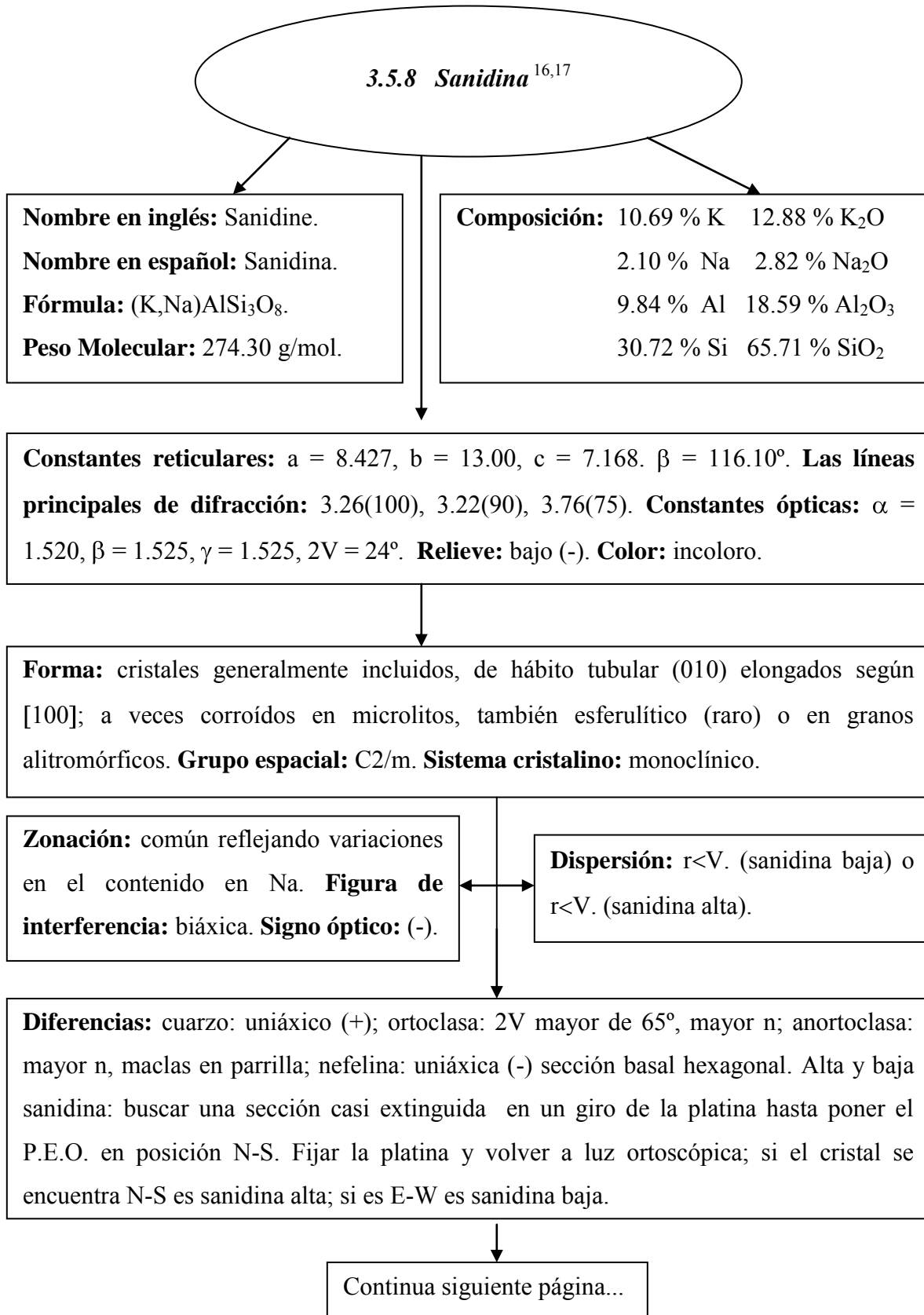


Figura 3.17.



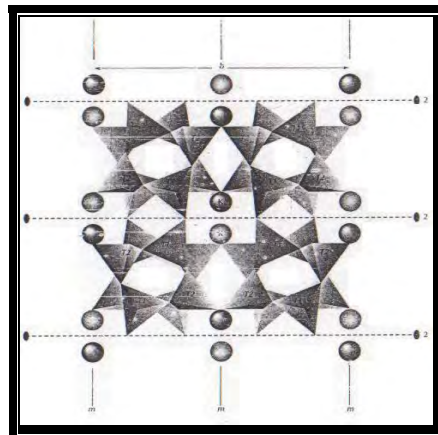
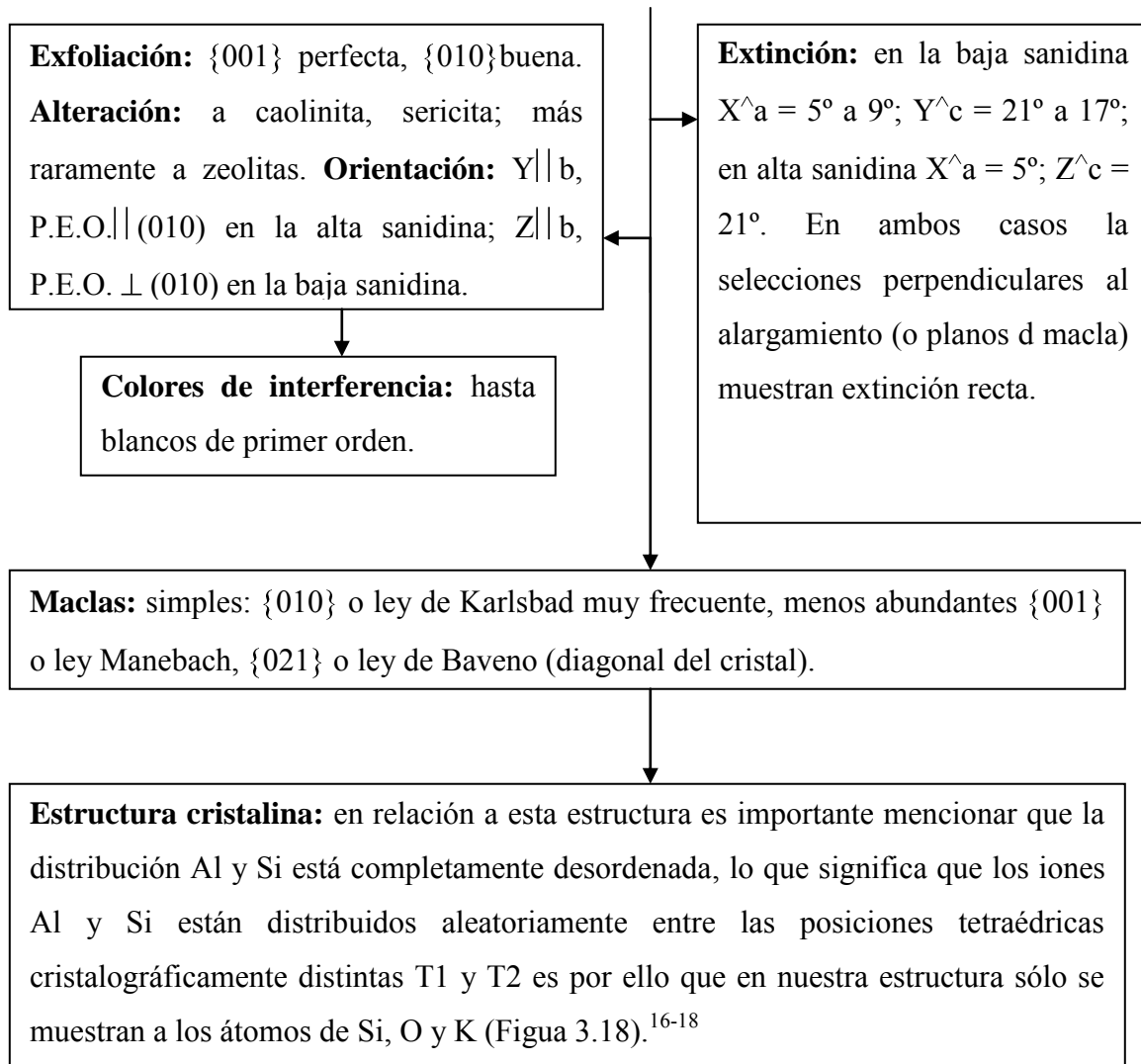


Figura 3.18.

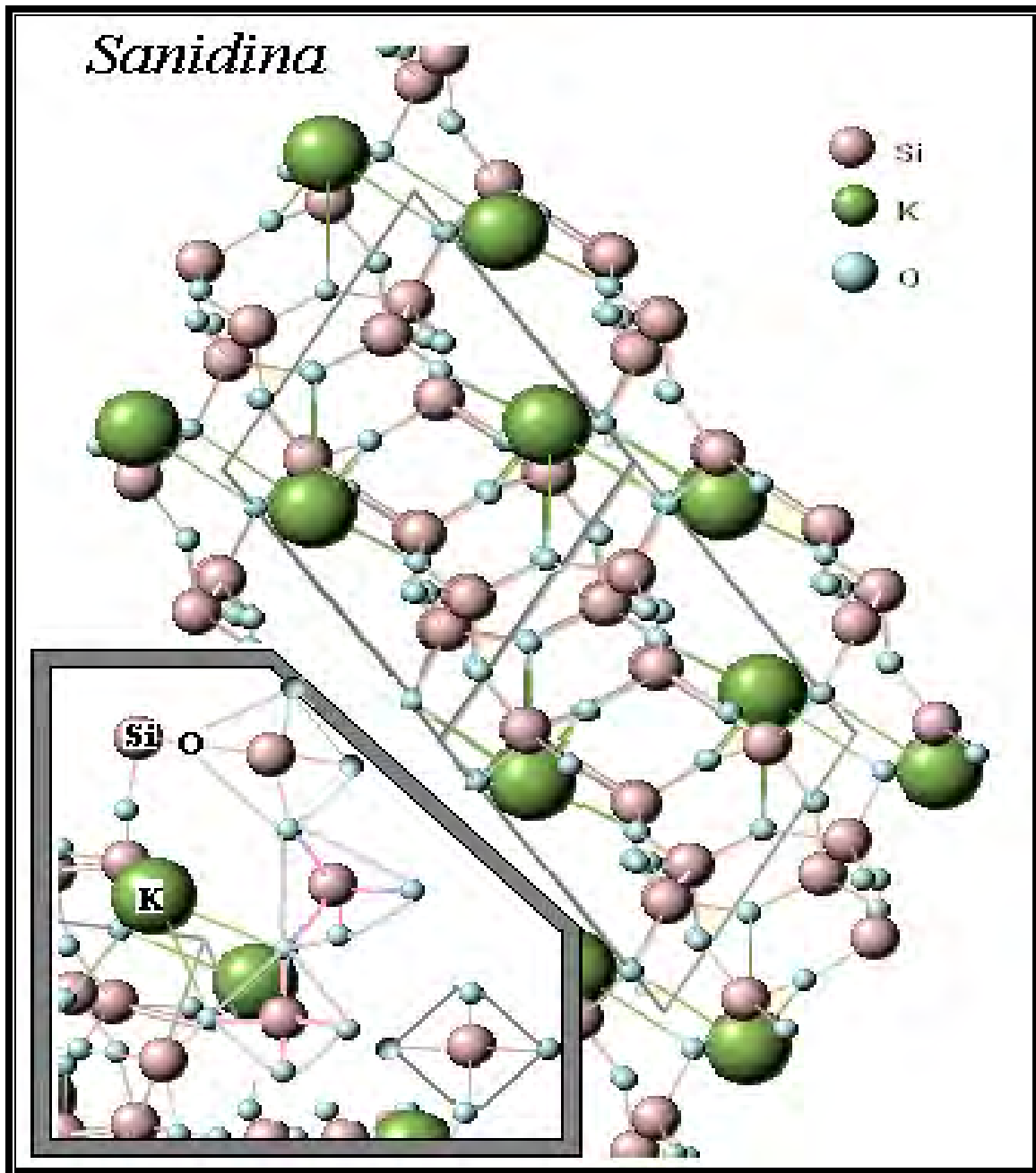
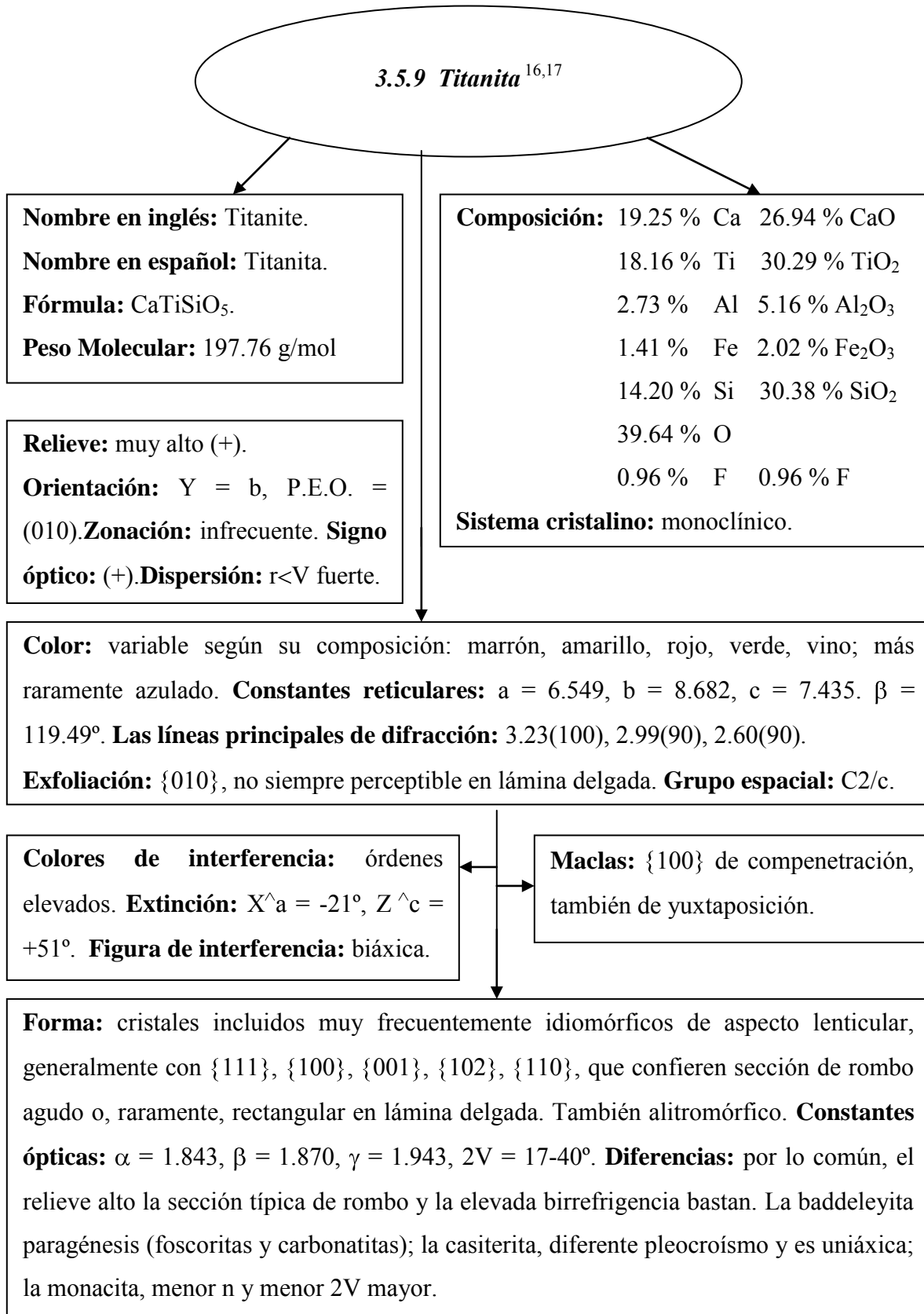
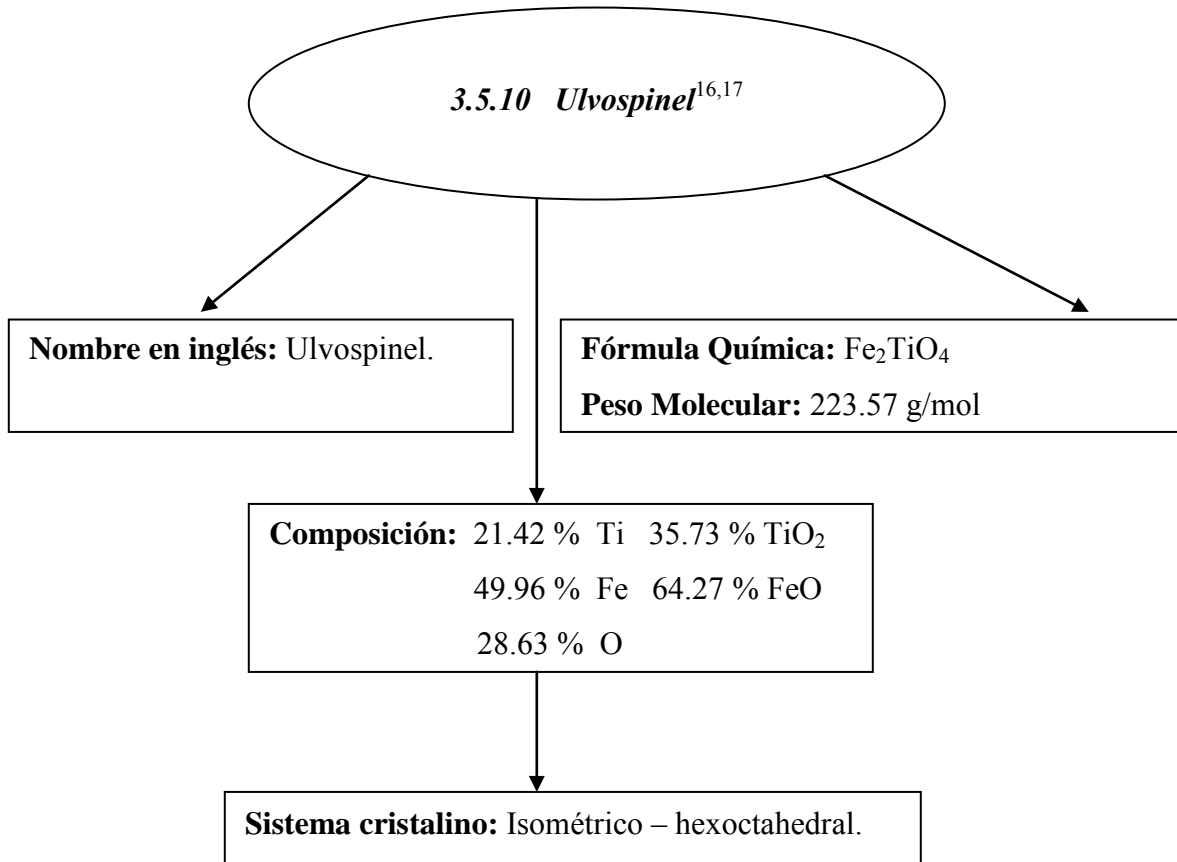


Figura 3.19.





Así, a partir de lo anterior es posible señalar que los grupos cristalográficos están compuestos de 32 clases simetrías derivadas de observaciones de las externas formas de cristal. De estas 32 clases, es posible distinguir 230 grupos espaciales usando análisis de rayos X.¹⁶

3.8 Caracterización

A continuación se mencionan las características de las técnicas empleadas para la caracterización de sólidos, éstas comprenden: difracción, microscopía, análisis térmico, mediciones de las propiedades físicas, etc.

3.8.1 Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X, también conocida como Cristalografía de Rayos X, es básicamente un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio; por tanto, las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

La DRX es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio, el haz se dirige en varias direcciones lo que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, Figura 3.20. En la comunidad científica este tipo de técnica tiene prestigio para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos, a sistemas amorfos o a gases. Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos.

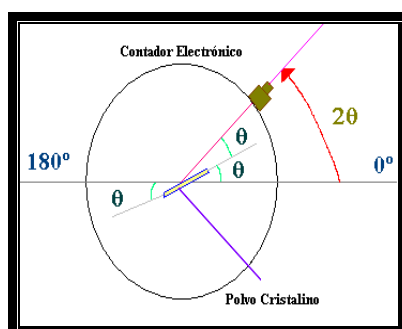


Figura 3.20.

Así la difracción por rayos X es el método más importante, de tipo no destructivo para analizar materiales más variados; dado que este análisis permite determinar parámetros como el temple, la homogeneidad, la pasivación y la pureza o presencia de contaminantes en la muestra. Cabe señalar que los diferentes métodos de difracción de rayos X se aplican para el estudio de polvos para identificar las fases cristalinas presentes en una muestra en forma cualitativa, para estudiar orientaciones preferenciales para identificar polimorfismo cristalino.

En la investigación, el suministro de materias primas y la producción, la DRX es una tecnología muy útil para la determinación de materiales y el control de calidad. Cuando se trata de desarrollar nuevos compuestos, materiales u optimizar procesos de fabricación, realizar este análisis no destructivo utilizando rayos X ofrece varias posibilidades; esto se debe a que con la difracción de rayos X es posible determinar una variedad de características de los materiales: macroscópicas y microscópicas; así como la estructura de compuestos que conforman a los materiales.

Las áreas de mayor aplicación de esta técnica son: Investigación de materiales, control de calidad de cementos, mineralogía y geología, farmacéutica, química y catálisis, polímeros, arqueología, etc.^{18,19}

3.8.2 Fluorescencia de Rayos X

Para hablar acerca de la Fluorescencia de Rayos X es necesario recordar que en un átomo los electrones se encuentran distribuidos en los distintos niveles de energía, acomodándose en éstos de menor a mayor energía. Al estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental. Ahora bien, si bombardeamos estos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada; y el proceso es el siguiente:

1. Excitación: el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado excitado. Figura 3.21.

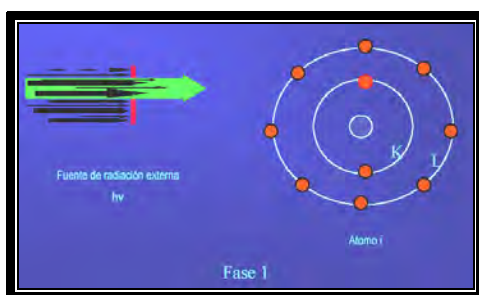


Figura 3.21.

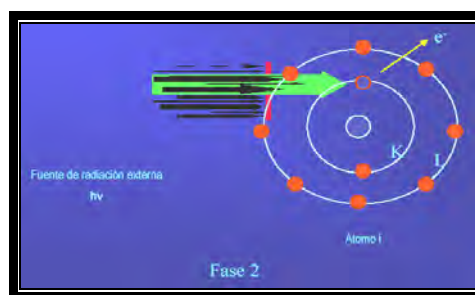


Figura 3.22.

2. Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X. Figura 3.22.

A la excitación producida por bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria y se obtiene por medio de los tubos de rayos X. Por otra parte, al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria y la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia y es característica al realizar un análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.²⁰

Dado que las energías de los distintos niveles electrónicos son distintas para cada tipo de átomo, la radiación X emitida será característica para cada elemento y en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente. Figura 3.23.

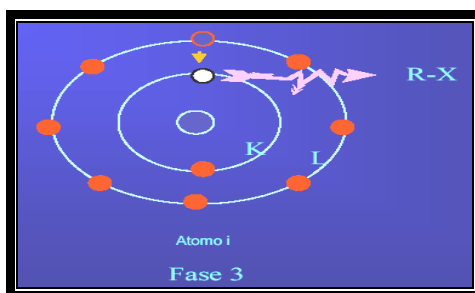


Figura 3.23.

Este método se caracteriza por ser aplicable, en forma general, a cualquier elemento químico, es no destructivo; además, puede ser aplicado en condiciones críticas, es aplicable en un intervalo extremadamente amplio de concentración (100% a 0.0001%), y sólo es suficiente la construcción de una única recta de calibración para todo el intervalo de concentraciones sin necesidad de dividirlo en zonas.^{18,21}

3.8.3 *Isotermas de Adsorción*

En relación a este punto es posible decir que en el caso de los líquidos, la adsorción de una sustancia en la interfase se estudia a través de la variación de la tensión superficial con la concentración de tensoactivo.

En el caso de los sólidos la tensión superficial no es una magnitud fácil de determinar. De este modo, resulta mucho más sencillo medir directamente la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido, para ello es necesario que la superficie del sólido se encuentre limpia, para lo cual se calienta el sólido en alto vacío. Así, con la cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio a una misma temperatura constituye la Isoterma de adsorción. En las isotermas de adsorción de un sólido se representa la presión de gas en equilibrio (P) en el eje “ x ”, mientras que en el eje “ y ” se representa la cantidad adsorbida. Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer:

- ☆ Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa.
- ☆ Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa.
- ☆ Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).
- ☆ Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos.

Estos tipos se muestran en la Figura 3.24.

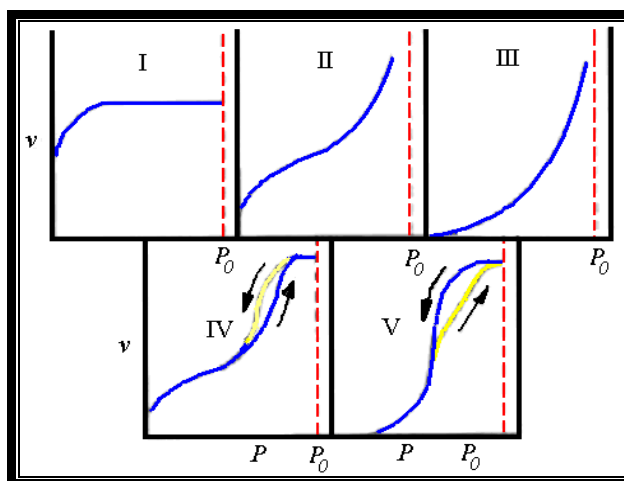


Figura 3.24. Tipos de isothermas de adsorción.

a) *Isoterma BET*

La isoterma más usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (1938) denominada isoterma BET. Para su deducción se parte de tres supuestos:

- ☆ Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- ☆ La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- ☆ Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas (n) y el número total de centros de adsorción (n_0). A diferencia de la isoterma de Langmuir, el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula. El grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito. Para su cálculo, de forma equivalente a la deducción de la isoterma de Langmuir, se establece la condición de equilibrio para cada una de las capas formadas, definiendo el número.^{14,22}

3.8.4 Análisis Térmico

El Análisis Térmico engloba un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Esto se debe a que cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios que pueden ser importantes, como son: fusión, sublimación, solidificación, cristalización^a, amorfización^b, transición^c, reacciones, expansión ó compresión, cambios texturales^d, etc. 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 atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura controlado. Éste puede consistir en calentar o enfriar a una determinada velocidad o mantener la temperatura constante o una combinación de ambas. Entre las técnicas de Análisis Térmico más comunes y clasificadas de acuerdo a la propiedad que evalúan, destacan las señaladas en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Principales Técnicas de Análisis Térmico.		
Propiedad	Técnica	Sigla
Masa	Termogravimetría	TG
Entalpía	Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC ^e
Temperatura	Análisis Térmico Diferencial	DTA
Dimensiones	Termodilimetría	
Propiedades ópticas	Termomicroscopía	
Propiedades eléctricas	Termoelectrometría	
Propiedades acústicas	Termosonometría	TS
Propiedades mecánicas	Análisis Termomecánico	TMA
Propiedades magnéticas	Termomagnétometría	TM
Evaluación de partículas	Análisis de Termopartículas	TPA
Evaluación de gas radioactivo	Análisis Térmico de Emanación	ETA

^a Paso al estado sólido ordenado.

^b Paso al estado sólido desordenado.

^c Cambio en su estructura cristalina.

^d Como son la interización, recristalización, etc.

^e Del inglés Diferencial Scanning Calorimetry.

a) *Termogravimetría*

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos dará información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. Y puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo DTA o DSC, ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra. Por otro lado, para la interpretación de las curvas se puede tomar en cuenta el tipo de curva obtenida de acuerdo con los siguientes criterios²³; mismos mostrados en la Figura 3.25:

- ☆ Tipo(i). La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el intervalo de temperatura mostrado. Pudiendo ocurrir reacciones de tipo: transición de fase, fundido, polimerización.
- ☆ Tipo(ii). Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.
- ☆ Tipo(iii). Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La cual se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.
- ☆ Tipo(iv). 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(v). También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.
- ☆ Tipo(vi). Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.
- ☆ Tipo(vii). El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

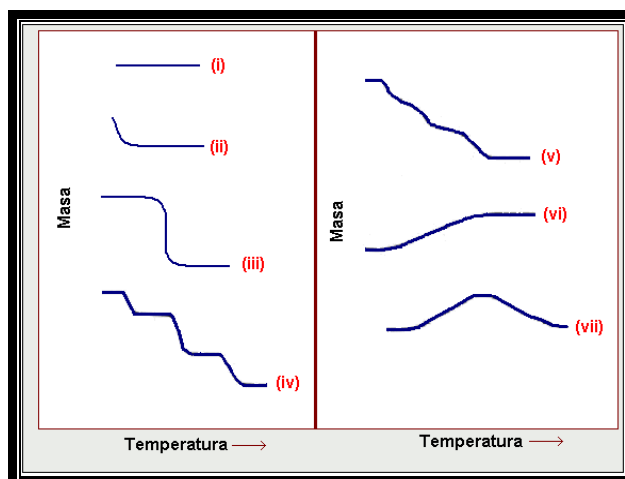


Figura 3.25. Principales tipos de curvas termogravimétricas.

b) *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un porta muestras vacío, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento, mismo que se mantiene a la misma temperatura de la muestra (T_s) y la temperatura referencia (T_r), $\Delta T = T_r - T_s$, mediante un controlador de temperatura.

Figura 3.26.

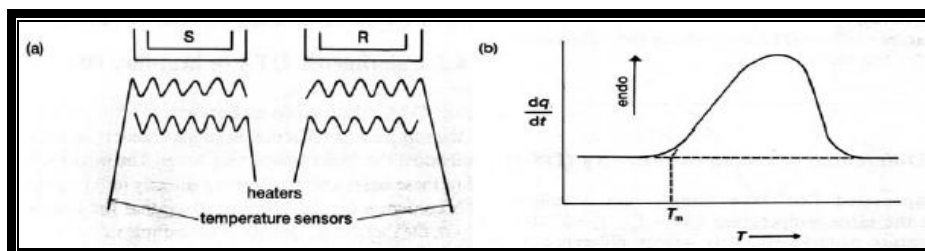


Figura 3.26. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

(a) Aparato (S = muestra, R = Referencia); (b) curva típica DSC.

Dado que los análisis térmicos involucran el estudio del comportamiento que tienen los materiales frente al cambio de temperatura, es importante señalar que las arcillas minerales son altamente susceptibles a cambios en composición como respuesta a variaciones sutiles en las condiciones de trabajo; por ello, es muy importante definir con precisión las restricciones experimentales. En relación con lo anterior, en estudios de análisis térmicos realizados en arcillas minerales, diferentes laboratorios frecuentemente han mostrando (en sus resultados) importantes variaciones en las propiedades de desorción y deshidratación de estos materiales. Así, en las curvas de DSC se involucran

cambios en peso y entalpía; tales como la desorción, la deshidratación, y reacciones de deshidroxilación. Por ejemplo, en la Figura 3.27 se analiza que la pérdida en peso se ve afectada por la presencia de amoníaco en la mica de montmorillonita sintética; aquí se muestra una lenta y continua pérdida de peso de 200 a 400 °C y una pérdida en peso significativa de 400 a 600 °C.⁴¹

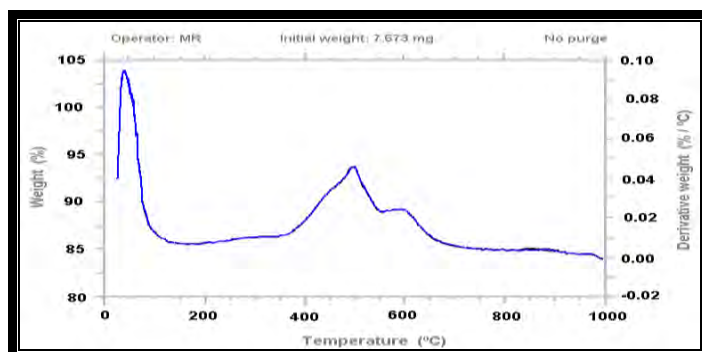


Figura 3.27. Curva DSC para montmorillonita sintética.

Por otro lado, los análisis térmicos también han sido empleados para el estudio de los polímeros. Una curva típica de DSC para polímeros se muestra en la Figura 3.28. La mayoría de los polímeros sólidos han sido formados por enfriamientos rápidos a bajas temperaturas y se presentan inicialmente en su estado cristalino. En la transición de cristal a goma, se puede observar la transición del cristal; en tales transiciones se observa un cambio en capacidad calorífica, pero no un cambio en entalpía ($\Delta H=0$). La transición de esta manera aparece sobre la curva de DSC como una discontinuidad en la línea base a la Tg. Cuando la temperatura es incrementada lentamente el polímero podría recristalizarse dando una curva exotérmica, la cual se puede ver antes de que ocurra la fusión. A temperaturas altas el polímero puede descomponerse (degradarse) u oxidarse dependiendo de las condiciones atmosféricas. La degradación u oxidación de polímeros puede ser estudiada usando el DSC en el modo isotérmico.²³

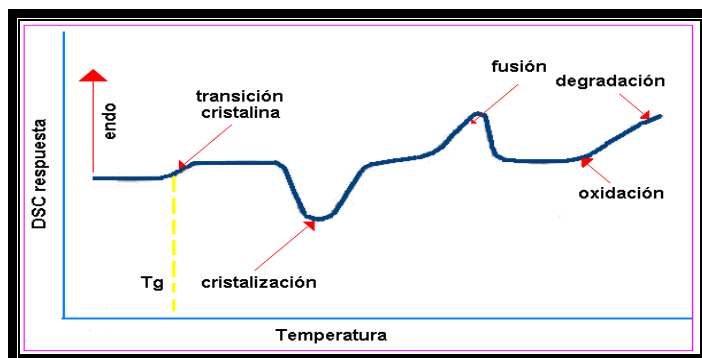


Figura 3.28. Curva DSC de un polímero orgánico típico.

3.8.5 Resonancia magnética nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear se desarrolló en los primeros años de la década de 1960 y se caracteriza por ser una técnica útil para identificar y analizar los compuestos orgánicos. Se basa en la propiedad magnética de espín nuclear mostrada en múltiples núcleos atómicos como: ^1H , ^{15}N , ^{13}C , ^{19}F , ^{17}O , ^{31}P que son magnéticamente activos lo que permite que cuando una muestra se coloque en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orienten en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orienten en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza de H_0 .

Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la ΔE entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos.

La RMN puede utilizarse para el estudio de muestras en estado sólido; dado que en el estado sólido las moléculas están estáticas y no existe, como ocurre con las moléculas en disolución, un promediado de la señal de RMN por el efecto de la rotación térmica de la molécula respecto a la dirección del campo magnético. Las moléculas de un sólido están prácticamente inmóviles, y cada una de ellas experimenta un entorno electrónico ligeramente diferente, dando lugar a una señal diferente; esta variación del entorno electrónico disminuye la resolución de las señales y dificulta su interpretación.

Por ello fue necesario el desarrollo de métodos de alta resolución para resonancia magnética nuclear en estado sólido, en los que más tarde se introdujo la técnica de la rotación en el ángulo mágico (magic angle spinning – MAS-) que permitió incrementar la resolución de los espectros de sólidos varios ordenes de magnitud. En MAS, las interacciones se promedian rotando la muestra a una velocidad de varios kHz.^{24,25}

3.8.6 Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido se utiliza para analizar la morfología y textura de los sólidos bajo diferentes condiciones de síntesis. En ella se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, hay dos realmente fundamentales: los electrones secundarios (son electrones de baja energía -decenas de eV- que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra -los más cercanos a la superficie- debido a la colisión con el haz incidente) y los electrones retrodispersados (son electrones del haz incidente que han interactuado -colisionado- con los átomos de la muestra y han sido reflejados). La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

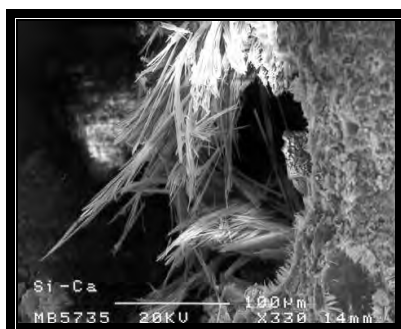


Figura 3.29.

Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, de esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. Figura 3.29.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Este microscopio tiene un intervalo de aumentos que varía desde 10 hasta 200000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro

de la sonda con un número de electrones mínimo. Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada. Figura 3.30.

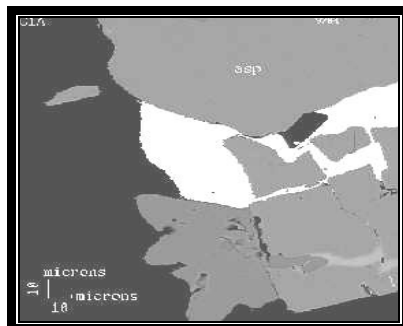


Figura 3.30.

Finalmente, con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.¹⁸⁻²⁶

3.8.7 Espectrofotometría de Absorción Infrarroja en Presencia de Piridina

Para describir de forma general a la acidez superficial de un sólido se requiere la determinación de la naturaleza, la fuerza, y el número de sitios ácidos; debido a que éste es capaz de transformar una molécula básica adsorbida en su forma de ácido conjugado.

Un sólido ácido usualmente no tiene un solo tipo de sitios ácidos, pero normalmente muestra una gran distribución de fuerzas en dichos sitios. Esto puede ser resultado de su falta de homogeneidad en cuanto a composición, o la existencia de interacciones de corto enlace o estructuras superficiales.

Un buen método de análisis debe permitir hacer todas estas distinciones y caracterizar en términos de naturaleza, número, tipo y fuerza de sitios ácidos.

La espectroscopia de adsorción infrarroja se basa en la medida de radiación infrarroja por la muestra, esta radiación absorbida corresponderá a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra, a los cuales esté asociada una variación en el momento dipolar. Cuando se adquiere el espectro infrarrojo de muestras que contienen las moléculas básicas adsorbidas, se puede obtener información acerca de la naturaleza de sus centros ácidos.²⁷

Al respecto los posibles sitios ácidos presentes en los catalizadores estudiados pueden ser de dos tipos: sitios ácidos tipo Brønsted – Löwry (B) y sitios ácidos tipo Lewis (L); y dado que la mayoría de las veces ambos sitios se encuentran presentes en el mismo sólido. El uso de piridina permite distinguirlos, debido a que la molécula de piridina adsorbida sobre un sitio B puede diferenciarse de la molécula adsorbida sobre sitios L mediante el uso de un espectrómetro de adsorción en el infrarrojo; dando bandas específicas de adsorción en el infrarrojo. Figura 3.31.

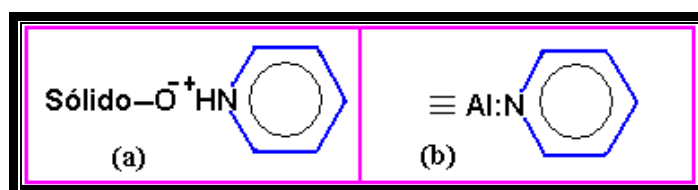


Figura 3.31. Piridina retenida por (a) un sitio de Lewis y (b) un sitio de Brønsted-Löwry.

Debido al par de electrones libre de Hidrógeno, la piridina debe interactuar en sitios ácidos de una manera específica para formar especies coordinadas PyL sobre sitios ácidos de Lewis y el ión piridonio sobre los sitios protónicos o de Brönsted-Löwry. Figura 3.32.

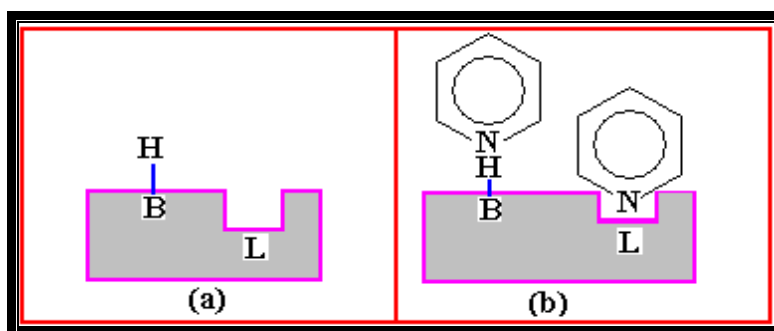


Figura 3.32. Estructura de los sitios ácido de Brönsted-Löwry y Lewis de la muestra (a) sola, y (b) con piridina adsorbida.

Los espectros de Infrarrojo de compuestos coordinados con la piridina (Nakamoto, 1963; Yarwood, 1973), son distintos de los del ión piridonio (Cook, 1961), tanto que las especies superficiales correspondientes pueden distinguirse completa y fácilmente. Se observan bandas a 1535-1550 y alrededor de 1640 cm^{-1} para PyH^+ , y a 1447-1464 y 1600-1634 cm^{-1} para compuestos coordinados $\text{PyL}^{20,28}$. Donde las bandas que generalmente caracterizan a estos sitios ácidos son: para B-L se encuentran aproximadamente a una frecuencia de 1540 cm^{-1} y las correspondientes a los sitios de L a una frecuencia aproximada de 1450 cm^{-1} .²⁹

Por otro lado, los vocablos ácido y base han sido definidos en varias formas ya que estos conceptos estarán en función de las propiedades que se estén analizando. De acuerdo con la definición de Brönsted – Löwry, un ácido es una sustancia que entrega un protón y una base una sustancia que lo acepta. Según la definición de Lewis, una base es una sustancia que puede suministrar un par de electrones para formar un enlace covalente y un ácido una sustancia que puede recibir un par electrónico para formar un enlace covalente; de este modo un ácido es un aceptor de pares electrónicos y una base donante de pares electrónicos. Este es el más fundamental de los conceptos ácido – base.²⁷

3.8.8 Reacción de Friedel – Craft

La reacción de Friedel Crafts es una de las reacciones de sustitución electrofílica aromática más útiles en la alquilación, la cual consiste en la unión de un grupo alquilo al anillo de benceno. Charles Friedel y James Crafts reportaron en 1877 que los anillos de benceno pueden alquilarse por medio de una reacción en presencia de cloruro de aluminio como catalizador.

La reacción de alquilación de Friedel-Crafts es una sustitución electrofílica aromática en la cual el electrófilo es un carbocatión, R^+ . Y aunque la alquilación de Friedel-Crafts es muy utilizada para la síntesis de alquilbencenos, esta tiene limitaciones estrictas; entre ellas se encuentran:

Sólo se pueden utilizar halogenuros de alquilo. Los fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros reaccionan bien, 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.

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 (como: $-NR_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COCH_3$, $-CO_2H$, $-COCH_3$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$).

La alquilación de Friedel Crafts con frecuencia se 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.

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 temperaturas más bajas de reacción siendo usual obtener mezclas de productos.^{25,30,31}

3.8.9 Benciltoluenos

Los benciltoluenos son productos obtenidos a partir de reacciones de síntesis electrofílica aromática y manifiestan las propiedades que a continuación se señalan:

- ☆ El benciltolueno tiene como forma condensada $C_{14}H_{14}$, su peso molecular es 182.27 g/mol, y su composición es: 92.96% C, 7.74% H.
- ☆ La forma estructural del benciltolueno es la siguiente, Figura 3.33:

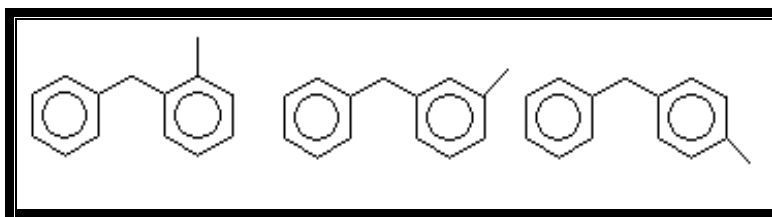


Figura 3.33. Orientaciones posibles para los benciltoluenos.

- ☆ Los benciltoluenos son compuestos químicos pertenecientes al grupo de los arilmetanos; dentro de sus propiedades físicas se encuentra que forman agujas prismáticas incoloras, con un olor herbáceo de hojas de geranio, es soluble en alcohol éter y cloroformo, pero es insoluble en agua.
- ☆ Además dependiendo de su orientación puede poseer diferentes propiedades como las mostradas en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3. Propiedades Físicas				
Isómeros	P. F. (° C)	P. Eb. (° C)	ρ (g/ml.)	ΔH_c (KJ/Kg)
<i>orto</i>	6.61	280.5	1.0019	1735
<i>meta</i>	-27.83	279.4	0.9914	1750
<i>para</i>	4.58	281.96	0.9874	1745

- ☆ La reacción por la cual se obtienen se conoce como: alquilación de Friedel Crafts, y se considera como una reacción de síntesis dado que se produce un compuesto aromático cuya condensación en carbono es mayor que la del hidrocarburo presente inicialmente. Por lo general esta reacción es lenta, pero su tiempo duración está en función del tipo de catalizador empleado. Es importante

señalar que los reactivos empleados deben estar perfectamente secos. Por otro lado, las sustituciones más favorecidas se dan en las posiciones *orto* y *para*.³⁰

- ☆ Por otra parte, los benciltoluenos son compuestos de gran importancia ya que presentan gran actividad biológica como bactericidas, herbicidas, insecticidas, pesticidas, entre otras propiedades; así mismo, tiene una amplia utilidad como aditivos en diversas industrias, combustibles, etc.³²⁻³⁷. Como se muestra en la Figura 3.34.



Figura 3.34. Usos de los benciltoluenos.

4. Planteamiento del problema.

El INEGI cuenta con una vasta colección de muestras de suelos que corresponden a la gran diversidad edafológica del territorio nacional, dichas muestras, han sido analizadas en sus aspectos edáficos (descriptivos y analíticos), sin embargo, y no obstante el gran trabajo realizado por esta Institución, en la actualidad no se cuenta con la correspondiente identificación y caracterización fisicoquímica de las arcillas presentes en dichas muestras. Por ello, a partir de una serie de diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de sólidos y con un estudio apropiado de una reacción de alquilación de Friedel Crafts se evaluará si el suelo en cuestión tiene propiedades catalíticas o no; todo esto se realizará con la finalidad de contribuir, tanto en el conocimiento de nuestros recursos naturales, como en el de sus posibilidades de aplicación en muy diversos aspectos.

5. Hipótesis

Se ha podido constatar que un suelo con estructura de aluminosilicato le confiere propiedades catalíticas del tipo ácido a los materiales. Por lo tanto, a partir de una serie de diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de sólidos, se evaluará la composición estructural del suelo esperando que tenga dicha estructura y se evaluará si esta posee las propiedades del tipo ácido de Lewis por medio de un estudio de la reacción de alquilación de Friedel Crafts.

6. Objetivos

6.1 General

Llevar a cabo la caracterización de un suelo colectado en el Estado de Sinaloa, mediante una serie de métodos analíticos a efecto de contribuir el acervo respectivo del INEGI, además de poder establecer su posible poder catalítico.

6.2 Particulares

- ☆ Encontrar a través de un estudio de DRX en polvo, los posibles compuestos existentes en el material estudiado.
- ☆ Obtener por medio del estudio de FRX la composición atómica del suelo en cuestión.
- ☆ Establecer por medio de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 73 K los parámetros superficiales específicos de la muestra, como son el área superficial específica, el volumen de poro y el diámetro de poro promedio.
- ☆ Analizar en base a un estudio de RMN de sólidos mediante ángulo mágico, los núcleos de ²⁹Si y ²⁷Al, a efecto de establecer qué tipo de ambientes químicos rodean a los silicios y aluminios presentes.
- ☆ Determinar mediante los análisis térmicos TGA y DSC, la volatilidad y estabilidad de los componentes del material (orgánico/ inorgánico).
- ☆ Establecer con un estudio de MEB la textura del suelo analizado.
- ☆ Determinar del grado y tipo de acidez por el método de la piridina, mediante espectrofotometría de infrarrojo.
- ☆ Evaluar la propiedad catalítica del suelo por medio de un estudio de la reacción de alquilación de Friedel Crafts.

7. Metodología

En este punto se señalan la ubicación de donde se encontraba la muestra y las características del entorno que la rodeaba; además de las condiciones experimentales para las diferentes técnicas utilizadas en su caracterización.

En lo referente al perfil correspondiente a la muestra trabajada, se encuentra a 6 km. al sur del Walamo, Sinaloa. Se ubicó en una llanura inundable costera a 50 m. de altitud sobre el nivel del mar y en un clima cálido con lluvias en verano, con 900 mm. de precipitación total anual y 24 °C de temperatura media anual. La zona no presenta pedregosidad ni afloramientos rocosos en el sitio. La vegetación presente es básicamente halófila y de manglar en la zona aledaña. El suelo es profundo (más de 100 cm), arcilloso y salino. La muestra proporcionada fue tomada de 8 a 30 cm de profundidad, tiene 62% de arcilla, y presenta una C. I. C. T. de 51.4 meq/100g. El suelo es de color negro, presenta salinidad media (7.1 dS/m), y es ligeramente alcalina (pH 8.3), presenta terrones extremadamente duros a la ruptura, tanto en estado seco como en húmedo. La clasificación WRB de este suelo es Vertisol hipersodi-hiposálico (alcálico)/3. Y fue levantado por el Ing. Omar Cruz Gaistardo. Figura 7.1.

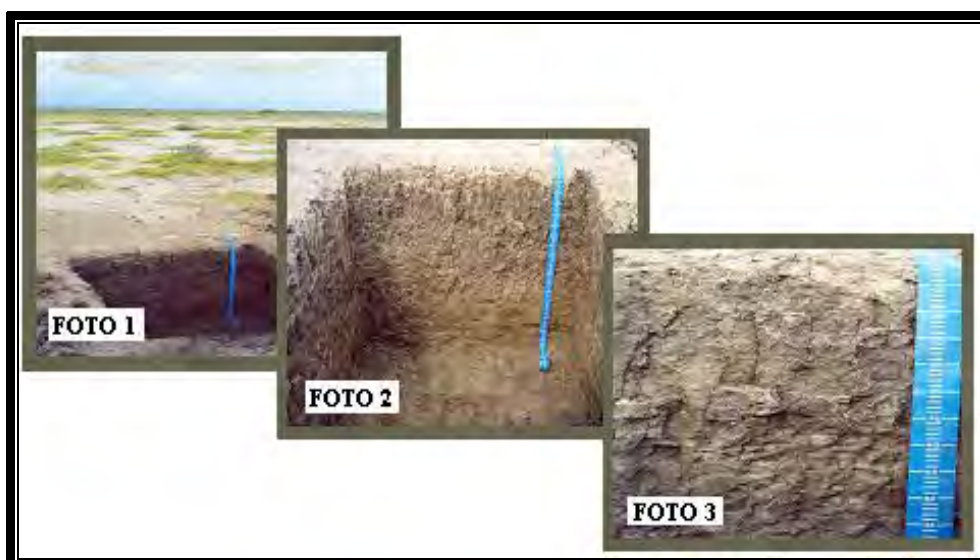


Figura 7.1. Fotos del lugar donde fue levantada la muestra.

La metodología empleada para el estudio de la muestra es la siguiente:

- ☆ La composición de materiales de la muestra se determinó por medio de la Difracción de Rayos-X para polvos, utilizando un equipo marca Philips modelo Kristalloflex 5000, con radiación de Cu K α , con filtro de níquel, a una longitud de onda de 1.514 Å.
- ☆ La composición elemental se estableció mediante el respectivo análisis de Fluorescencia de Rayos X, se usó un equipo marca Nortec, acoplado a un microscopio electrónico, con un voltaje de aceleración de 20 kV; se utilizaron muestras sin pulir y sin recubrimiento con un tiempo de exposición de 50 s.
- ☆ El análisis térmico (DSC y DTA) que se llevó a cabo en un equipo marca TA Instruments modelo 2050, para DSC (Differential Scanning Calorimetry) y un modelo 2010 para el análisis simultáneo de DTA (Differential Thermal Analysis) y TGA (Thermal Gravimetric Analysis).
- ☆ Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K se realizó empleando un equipo marca Micromeritics modelo 200.
- ☆ Para la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear para identificar los núcleos de ²⁷Al y ²⁹Si, se usó un equipo marca Varian modelo Mercury 300; así mismo se usó una sonda de CP-MAS de 4 mm en un espectrómetro Bruker modelos ASX300 a 78.19 MHz (²⁷Al) y 56.6 MHz (²⁹Si), empleando un campo magnético externo de 7.4 teslas. Señalando también que las áreas de las señales se calcularon por integración de las curvas Gaussianas – Lorentzianas.
- ☆ La microscopía electrónica de barrido se efectuó en el equipo marca JEOL modelo JSM-25SII Scanning Microscope y el recubrimiento de la muestra fue realizada con el equipo marca JEOL modelo FINE COAT ION SPUTTER JFC-1100.

☆ Así mismo, para determinar los posibles sitios ácidos (de Lewis y/o de Brønsted-Löwry) en la muestra se realizó un estudio de espectrofotometría de absorción infrarroja en presencia de piridina. Así, los espectros se registraron mediante un equipo FTIR Magna 760 con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro. La adsorción de piridina se hizo a temperatura ambiente y después se fue desgasificando en vacío a diversas temperaturas. Previo a la adsorción se realizó un tratamiento a la muestra en atmósfera de Oxígeno a una temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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.

Evaluación Catalítica:

Se mezclan en el matraz de 50 ml. de cloruro de bencilo con el tolueno en una proporción de 1:10 respectivamente, en cantidades de 0.23 ml. y 2.3 ml., (debido a que el tolueno interviene como reactivo y disolvente); con 50 mg de arcilla y se monta el sistema de la Figura 7.2. Se siguió la formación del producto por medio de la técnica de cromatografía en capa fina empleando un sistema: hexano / acetato de etilo (en una proporción: 80/20), se utilizó una lámpara de ultravioleta y Sulfato de Cerio (CeSO_4) como revelador, al concluir la reacción se separó la arcilla del producto mediante una filtración por gravedad.

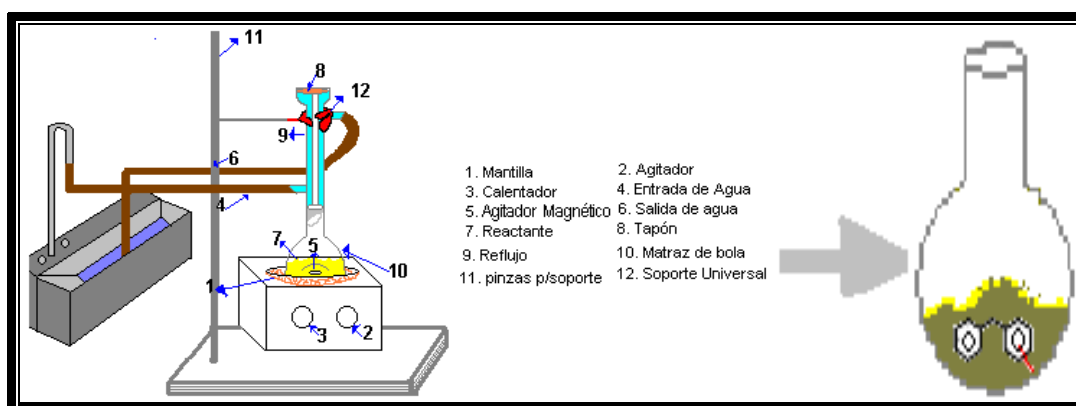


Figura 7.2. Montaje de la reacción.

8. Resultados y Discusión

Caracterización

La caracterización de la muestra se basó en el uso de métodos analíticos propios del estudio de sólidos; al respecto es importante mencionar que ninguna técnica empleada individualmente basta para brindar un análisis completo de los materiales estudiados, en este sentido, a continuación se hace un análisis de los resultados obtenidos con cada una de ellas. Dicha información, ésta en conjunto y proporciona la información mínima de la arcilla empleada.

Difracción de rayos X

El estudio de difracción de rayos X en la muestra de polvo se describió en función de la posición de las líneas de difracción en ángulo 2θ y la intensidad relativa de las mismas, por tanto, en la Figura 8.1, se muestra el difractograma de Rayos-X en polvo, en donde se observan los siguientes minerales: Cuarzo (SiO_2), Sanidina ($\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$), Moganita ($[\text{NR}]\text{SiO}_2$), Cianita (Al_2SiO_5), Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Ulvospinel (Fe_2TiO_4), Titanita ($\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$), Brookita (TiO_2), Anatase (TiO_2), Lutecita ($[\text{NR}]\text{SiO}_2$). Siendo los tres compuestos en mayor abundancia: la Moganita, la Sanidina y el Cuarzo. Estos últimos presentan sus valores correspondientes a las diferentes fases en: $2\theta = 36.8, 39.6, 40.6, 45.9, 50, 54.9, 60, 64, 67.9, 68.2, 73.7, \text{ y } 75.7$, asignado al Cuarzo; $2\theta = 13.2, 13.6, 13.8, 15.2, 19.6, 20.9, 22.6, 23, 23.5, 24.6, 25, 25.7, 27, 27.2, 29.9, 30.8, 32.4, 34.2, 34.8, 37.6, 39.3, 41.7, 42.2, 43.8, 45.9, 47.2, 49, 50.2, 50.9, 51.1, 52.3, \text{ y } 56.3$, asignado a la Sanidina; $2\theta = 19.9, 20.2, 20.8, 26.1, 26.6, 28.8, 34.5, 35.6, 37.6, 38.9, 41.7, 42.4, 43.8, 49.8, 50.4, 50.8, 51.2, 51.4, 59.9, 60.2, 66.4, 67.6, 68.2, 73.7, \text{ y } 75.8$, asignado a Moganita.

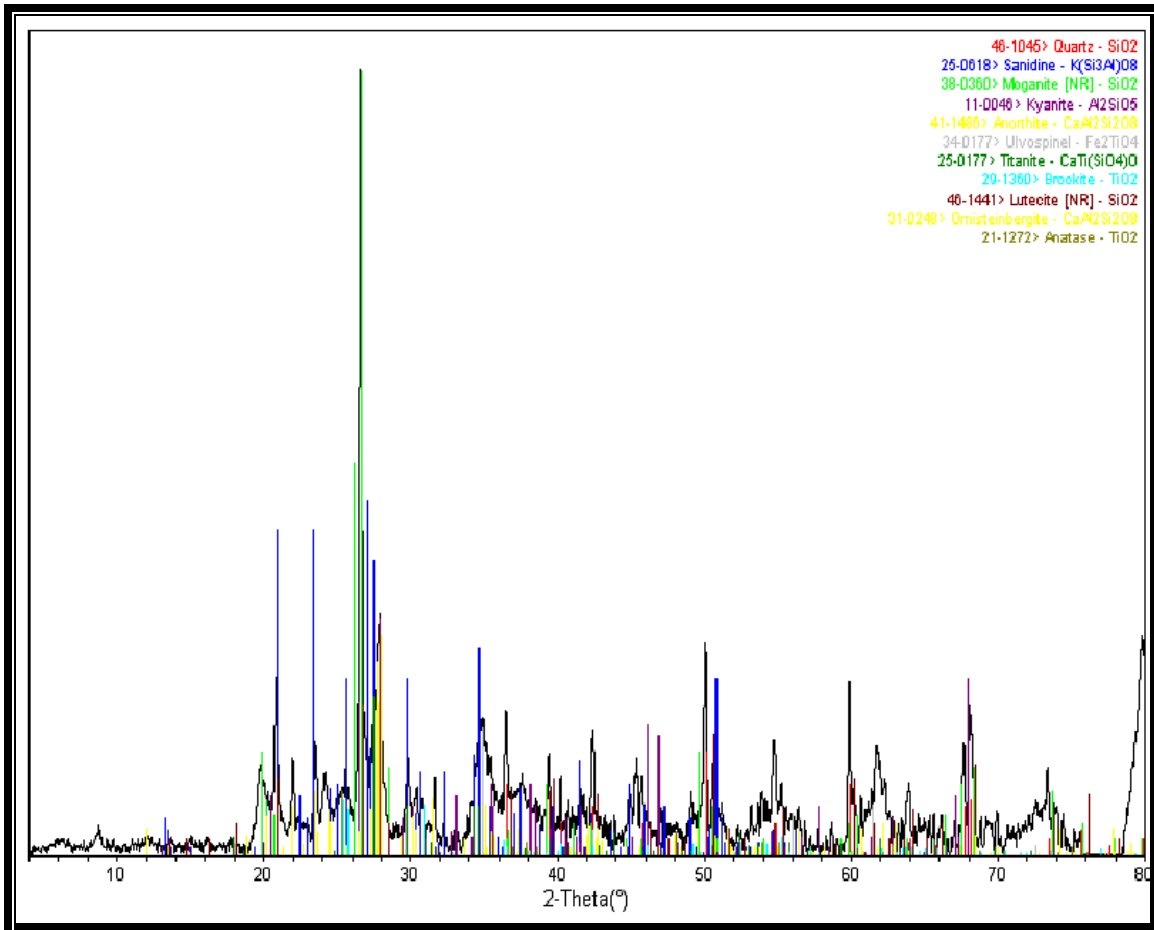


Figura 8.1. Difractograma de Rayos X.

En relación a las fases detectadas en el difractograma de rayos X se hace posible decir que dentro de muestra de arcilla se presentan las formas alotrópicas de Cuarzo (Figura 3.16), Moganita (Figura 3.17) y Lutecite caracterizadas por constituirse por Silicio y Oxígeno principalmente.

Se destaca también la presencia de 3 aluminosilicatos de estructura sencilla conocidos como Sanidina, Cianita (en $2\theta = 12.8, 20.4, 26.3, 29.6, 32.7, 33.1, 35.7, 38.1, 38.5, 39.4, 40.1, 40.6, 41.6, 41.9, 45.2, 46.1, 46.8, 48.2, 48.8, 50.7, 50.2, 56.6, 57.9, 58.5, 62.7, 67,$ y 67.9) y Anortita (en $2\theta = 13.2, 18.9, 19.2, 23.6, 30.2, 42.1, 44.7, 49.8, 50.8, 52, 52.8, 57.6, 60.7$ y 70). Atendiendo a la estructura de estos (Figuras 3.19, 3.15 y 3.14; respectivamente) se desprende que el Aluminio, es uno de los principales compuestos del suelo lo que permite validar el carácter amplio de ácido de Lewis, aspecto relevante para ser

considerado un buen catalizador; consecuencia de que la muestra estudiada posee alto contenido en Silicio y de Aluminio.

Fluorescencia de rayos X

Los datos de composición atómica de la muestra ($O_{2.29} Si_{1.17} Al_{0.76} Fe_{0.14} K_{0.03} Ti_{0.016} Ca_{0.014}$) estudiada por fluorescencia de rayos X se presentan de manera resumida en la Tabla 8.1:

Elemento	Concentración Aproximada	Intensidad	% Peso	% σ	% Atómico
O	21.18	0.8282	36.67	0.94	51.92
Al	13.25	0.9244	20.55	0.45	17.25
Si	17.34	0.7568	32.84	0.63	26.49
K	0.65	0.9621	0.97	0.18	0.56
Ca	0.37	0.9396	0.57	0.17	0.32
Ti	0.43	0.8190	0.75	0.22	0.36
Fe	4.49	0.8408	7.65	0.43	3.10
Total			100.00		100.00

De la anterior tabla se puede observar claramente que entre los átomos de mayor porcentaje se encuentran el Oxígeno, el Aluminio y el Silicio, esto es congruente con los resultados obtenidos por DRX en donde se muestra que la mayoría de los materiales presentes tienen en su estructura estos elementos, además de acuerdo a la cantidad de Aluminio y Hierro presentes, el suelo se proyecta como un buen catalizador tipo ácido de Lewis.

Isotermas de BET

En base a las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 73 K se lograron establecer para la muestra los parámetros superficiales específicos: el área superficial específica (Sg) 70 m²/g; el volumen de poro (Vg) 0.18 cm³/g y el diámetro de poro promedio (D) 79 Å.

Así, de acuerdo con la clasificación y nomenclatura de los materiales basada en el tamaño del diámetro promedio de poro, podemos decir que la muestra en cuestión pertenece al grupo de “los mesoporosos”, debido a que posee un diámetro promedio de poro de 70 Å, el cual se encuentra dentro del intervalo de 20 a 500 Å marcado para ellos.

Por otro lado, en lo relacionado con el área superficial y el volumen poro se obtuvieron los valores de 70 m²/g y 1.8x10⁻⁷ m³/g respectivamente, al comparar estos datos con los obtenidos para la “montmorillonita mexicana³⁸” (material caracterizado por ser mesoporoso, de origen mexicano, con propiedades catalíticas) con una área superficial de 23 m²/g (considerado como valor intermedio en relación a otras arcillas de este tipo con áreas superficiales de 41 m²/g), volumen de poro de 0.0438 cm³/g y diámetro promedio de poro de 220 Å; es posible decir que nuestra muestra tiene un área superficial relativamente grande, ya que en relación a la “montmorillonita mexicana” tiene una mayor superficie de reacción. Ahora bien, ya que el volumen y tamaño de poro influyen en la selectividad, se puede considerar que nuestra arcilla es bastante selectiva, dado que las dimensiones registradas arrojan un diámetro relativamente pequeño para que no cualquier molécula entre y volumen de poro lo suficientemente grande como para que puedan ingresar a él más partículas del mismo tipo.

Al relacionar estos datos con los obtenidos por DRX y FRX, podemos decir que el suelo objetivo tiene un área activa bastante grande con posibles características del tipo de ácido de Lewis.

Análisis térmicos

a) Análisis termogravimétrico (TGA)

El resultado de los análisis térmicos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termo-gravimétrico (TGA) respectivamente, es el siguiente:

Como ya se mencionó, la termogravimetría se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada; considerando también que esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos da la información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. Así, el análisis de TGA detectó que a una temperatura de 120.21 °C hubo una pérdida de 1.728 % del material inicial que corresponde al agua superficial, pudiendo ocurrir de acuerdo a la forma mostrada en la Figura 8.2:

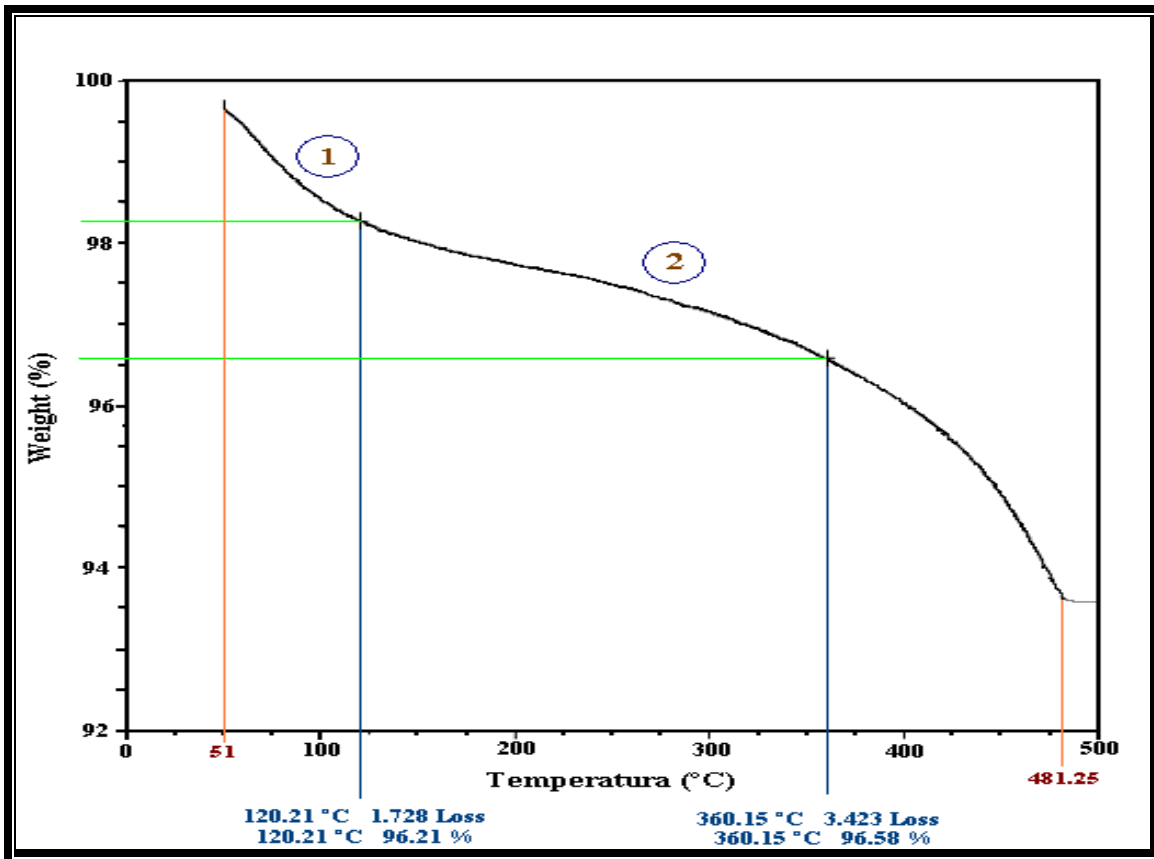


Figura 8.2. Análisis termo-gravimétrico (TGA) de la muestra F13-01, Mazatlán, Sinaloa.

De acuerdo con la interpretación de las curvas de TGA se ve lo siguiente: el intervalo de la curva comprendido por el número [1] corresponde a una curva tipo (ii), lo que significa que hay una rápida pérdida de masa inicial que generalmente es característica de procesos de desorción o secado. El siguiente intervalo comprendido por el número [2] corresponde al tipo (vi) pero en sentido opuesto, lo que significa que se observa una pérdida de masa. Esta se inicia a 120.21 °C y concluye a unos 481.25 °C, esto corresponde a una pérdida de 3.423% de la masa total, esta estaría producida por la desestabilización de la estructura de la fase analizada.

b) *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

El análisis de la curva obtenida mediante el método de DSC presenta tres zonas que muestran los posibles cambios ocurridos en la muestra a lo largo del estudio, la primera [1] muestra un proceso exotérmico, en la segunda [2] aparece la oxidación en la muestra y en la tercera [3] se señala la descomposición de la misma, Figura 8.3.

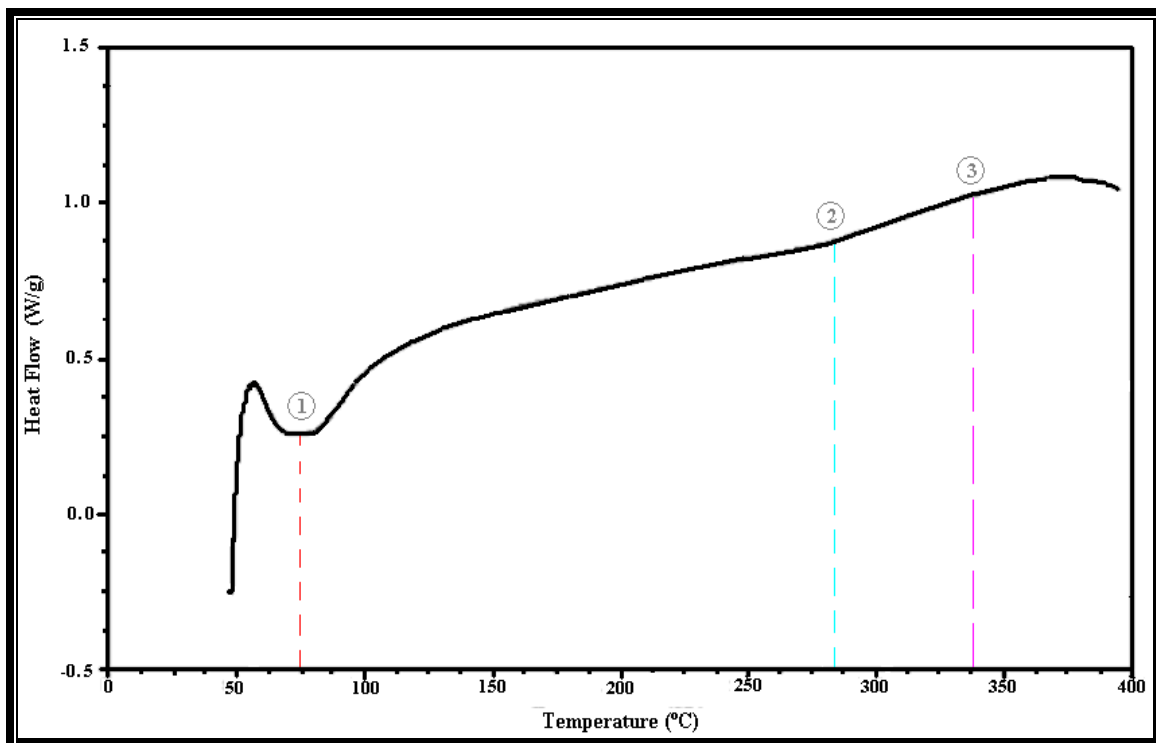


Figura 8.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la muestra F13-01, Mazatlán Sinaloa

De acuerdo con la literatura dentro de este primer intervalo se manifiesta en una liberación de calor de la muestra, lo que significa que se está llevando a cabo un proceso exotérmico (Figura 8.4 (b)).

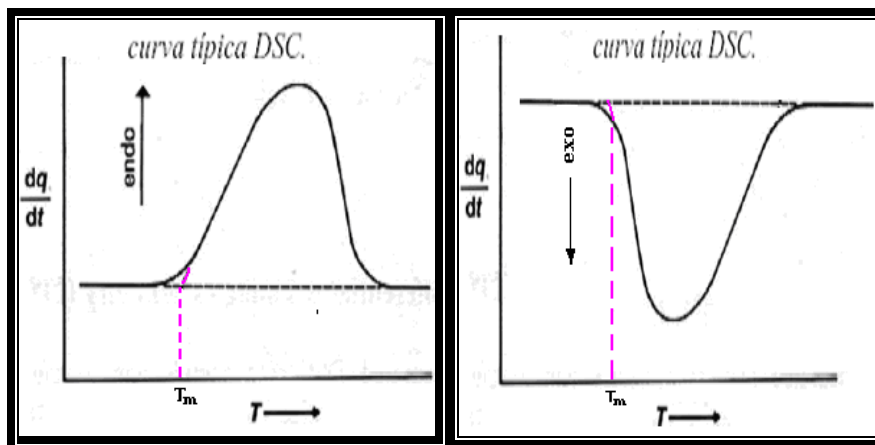


Figura 8.4. Curvas típicas de DSC para la reacción (a) endotérmica, (b) exotérmica.

Por otra parte, en la segunda parte se muestra que conforme avanza el programa de temperatura se recupera la cantidad de calor perdido y aumenta hasta lograr una oxidación del material en estudio; posteriormente en el tercer intervalo se observa el inicio de la descomposición del mismo, en este punto es posible que exista la descomposición de material orgánico en forma de NO_x y CO_x .

Así, al conjuntar la información de las otras técnicas con la obtenida está, podemos observar que al haber muy poca agua superficial, se podrá favorecer la catálisis ácida del tipo de Lewis, que como es del conocimiento, el agua inhibe los catalizadores de esta índole.

8.1.5 Resonancia Magnética Nuclear

En la resonancia magnética nuclear RMN del núcleo de ^{29}Si mediante la aplicación de ángulo mágico del suelo en cuestión, Figura 8.6, se manifestó la presencia de dos distintos ambientes químicos localizados en -85.176, -98.858 ppm los cuales se les asignaron las unidades estructurales de Si(4Al), Si(2Al) respectivamente, esto indica que cada átomo de Silicio esta unido a través de Oxígeno a 4, 3, 2, 1 ó 0 átomos de Aluminio; de acuerdo con la Figura siguiente, 8.5; y las señales en 8.244, -177.514 ppm son señales satélite³⁹ propias de los átomos de silicio.

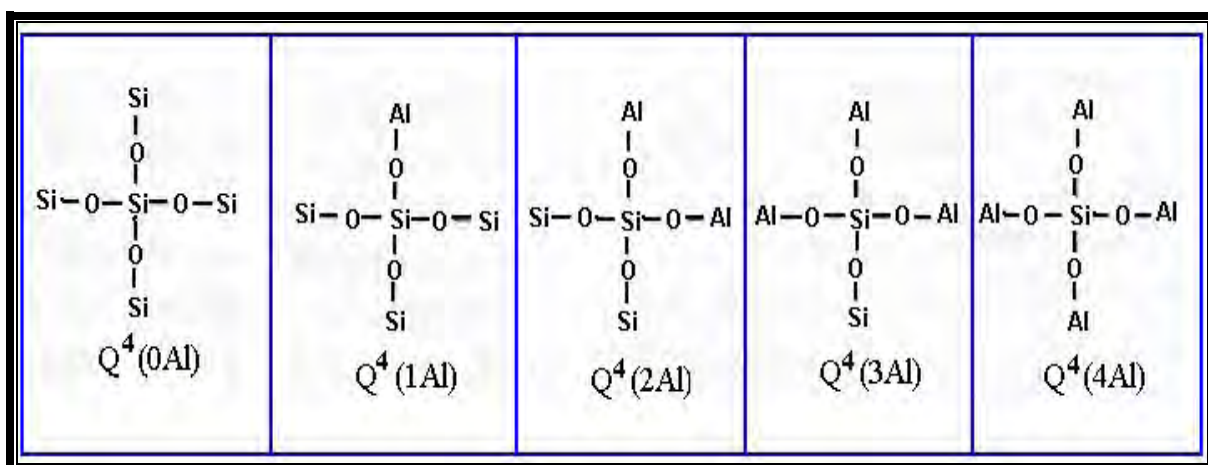


Figura 8.5. Asignación de unidades estructurales.

Por otra parte, en lo referente a los resultados del experimento de RMN ^{27}Al - MAS, de la Figura 8.7 muestra un solo desplazamiento en 62.685 ppm, este se debe a la presencia de unidades estructurales tetraédricas de aluminio como Al (4O).

Finalmente, cuando se correlaciona la geometría del Silicio y del Aluminio obtenida por RMN de ^{29}Si y ^{27}Al , con la geometría de estos encontrada en la estructura de los minerales encontrados por DRX se observa una concordancia total.

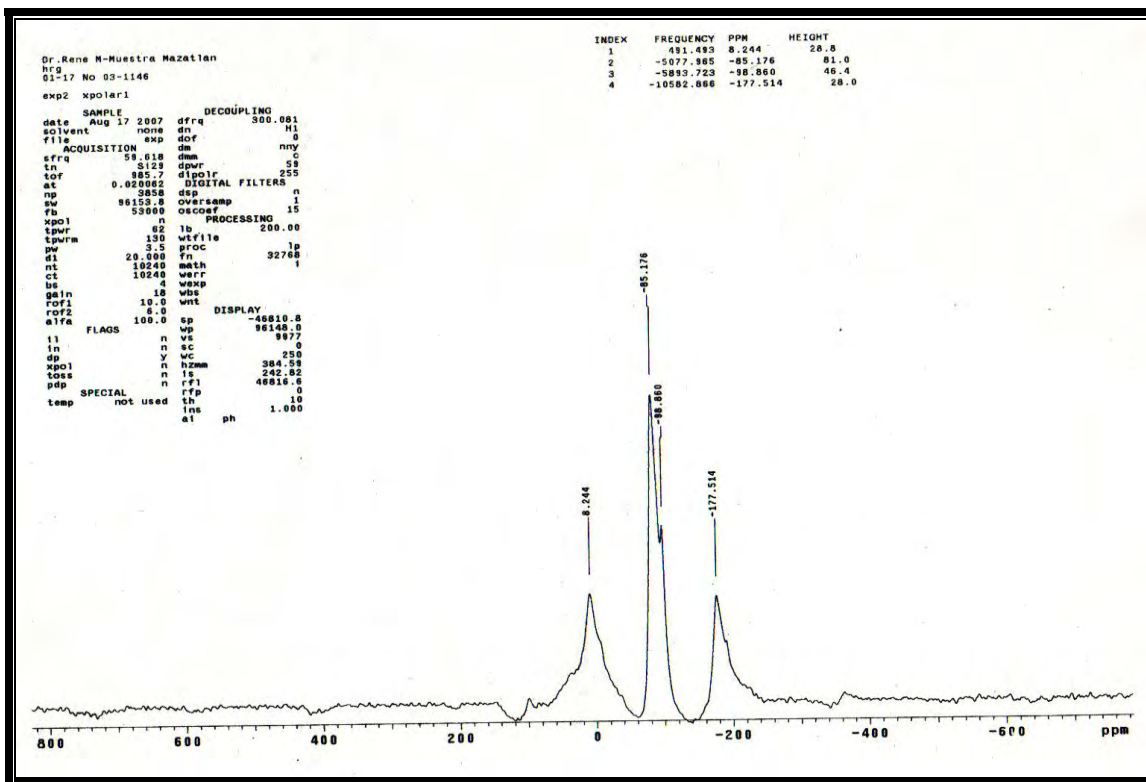


Figura 8.6. RMN ^{29}Si

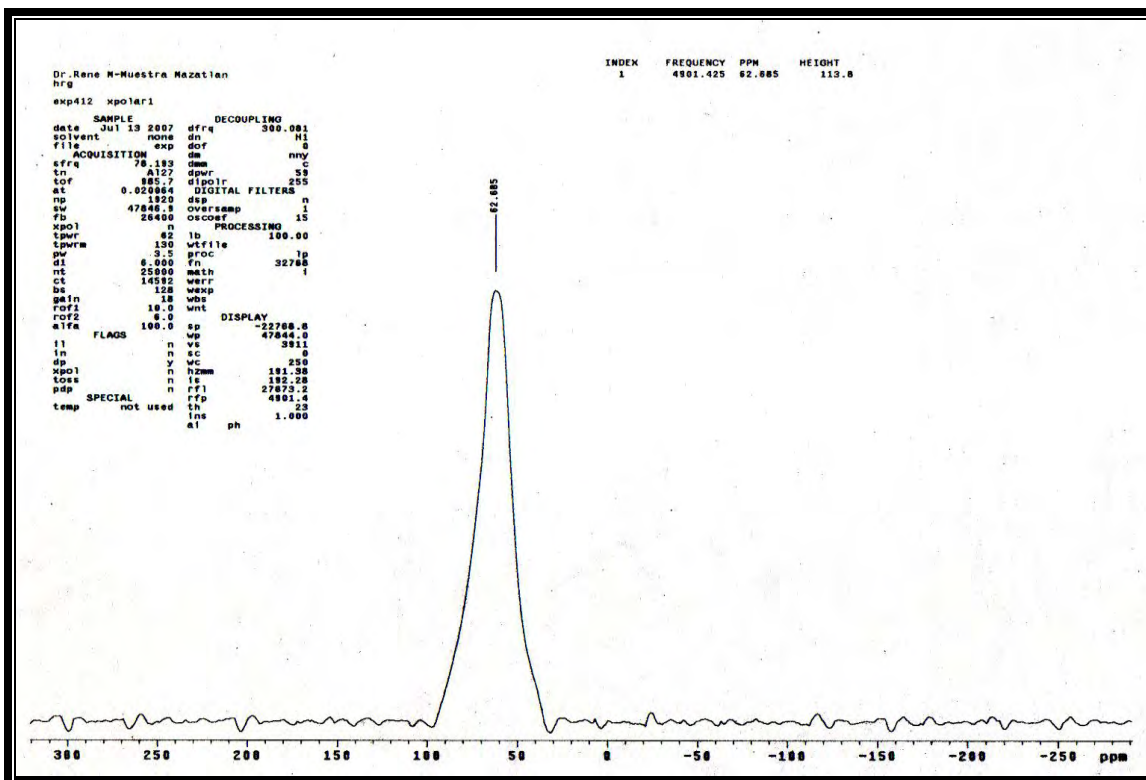


Figura 8.7. RMN ^{27}Al

8.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido

Mediante el estudio de microscopía electrónica de barrido fue posible analizar la textura de la muestra estudiada. Al respecto, con un aumento de 10 veces el tamaño de la muestra (Figura 8.8), se apreció que se trata de una mezcla muy heterogénea con diferentes formas y tamaños de partículas que pueden corresponder a formas específicas de minerales, al hacer aumento de 300 veces el tamaño original, se observa en la Figura 8.9, que efectivamente la muestra es una mezcla muy heterogénea que además de ser distinta en formas y tamaños, se empezó a ver que las partículas presentaban muchas irregularidades superficiales.

Cabe señalar, que tanto en las Figuras 8.8 y 8.9 las partículas de la muestra tienen ángulos agudos que corresponden a estructuras poliédricas mismas que caracterizan a los materiales de origen inorgánico. En la Figura 8.10, se observa un aumento de 4500 veces el tamaño original de la muestra; con lo cual se logra un acercamiento a una sola partícula en la que se observa con mayor detalle que su estructura tiene bastantes oquedades, formada por aglomerados de material inorgánico. Por último se muestra la micrografía de una sola partícula a 100,000 aumentos, mostrado en la Figura 8.11, se evidencia con mayor claridad la aseveración anterior.

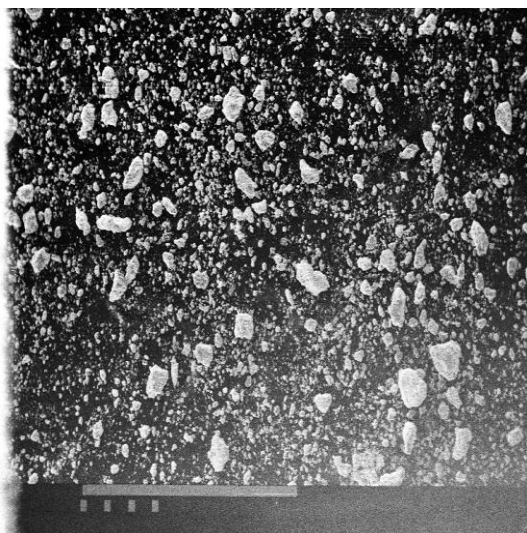


Figura 8.8. Muestra: F-13-01 (1-10X)

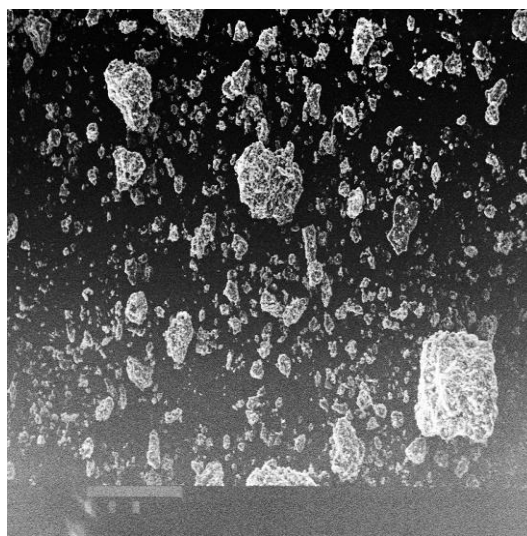


Figura 8.9. Muestra: F-13-01 (1-300X)

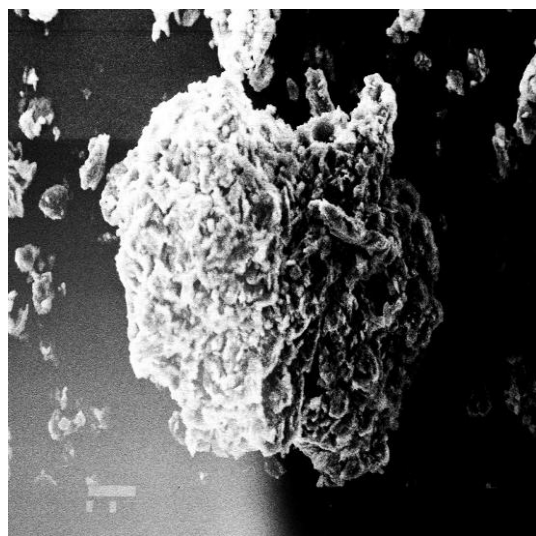


Figura 8.10. Muestra: F-13-01 (1-4500X).

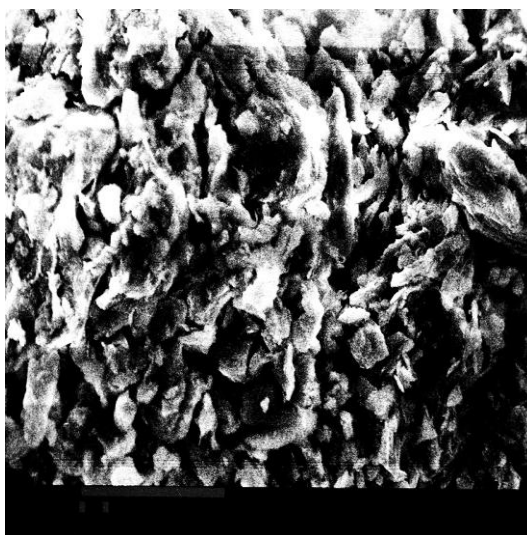


Figura 8.11. Muestra: F-13-01 (1-100,000x).

8.1.7 Espectrofotometría de Absorción Infrarroja en Presencia de Piridina

El estudio espectrofotometría de absorción infrarroja empleando la técnica de coordinación con piridina permitió determinar el grado y tipo de acidez de la muestra estudiada. Los resultados obtenidos de este análisis son los siguientes, mostrados en la Figura 8.12:

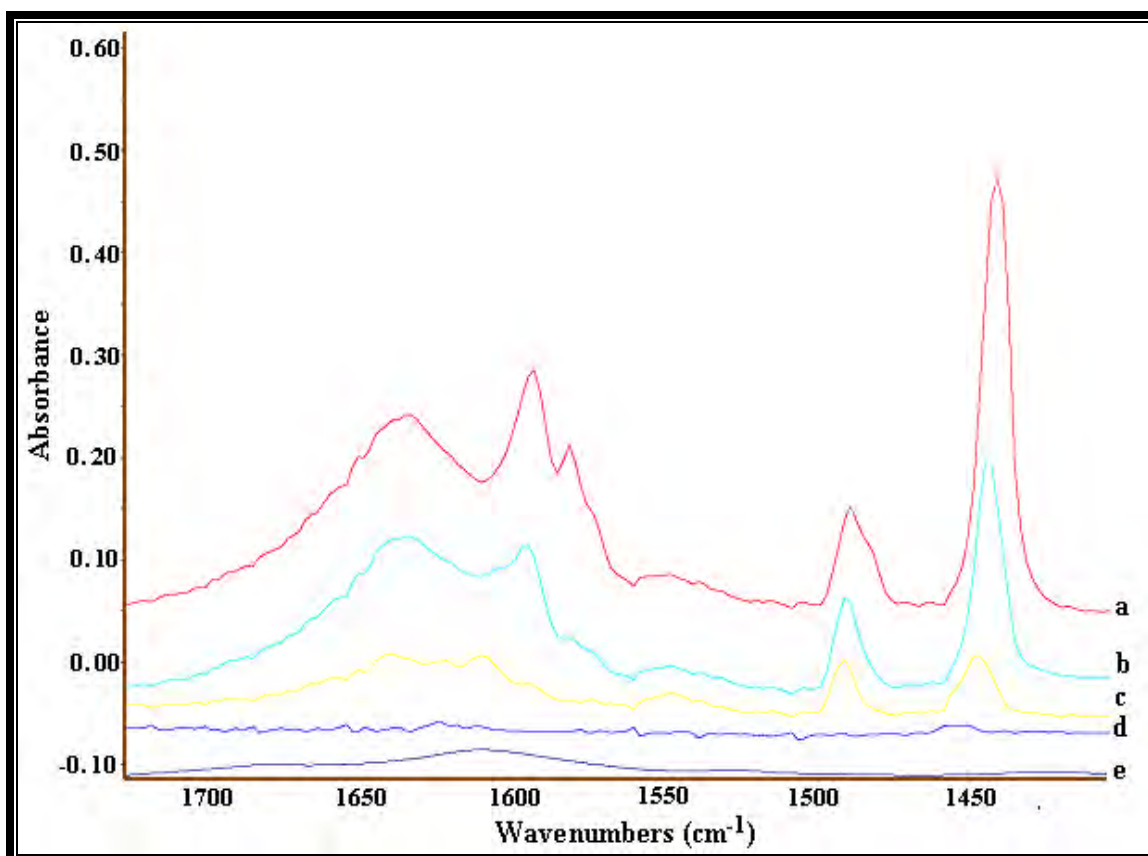


Figura 8.12. Estudio de espectrofotometría de absorción infrarroja en presencia de piridina; en donde la banda (a) corresponde al estudio realizado a la temperatura a ambiente sin evacuar, la banda (b) pertenece a la temperatura a ambiente evacuada, la (c) corresponde a la temperatura de 100 °C, la (d) corresponde a la temperatura de 200 °C y la (e) corresponde a la temperatura de 300 °C.

El espectro indica que las bandas presentes en 1450, 1489, 1581, 1593 y 1633 son consistentes con los datos de la literatura⁴⁰ para el complejo donador-aceptor de la piridina con los sitios ácidos de Lewis (Py→L)^a. Cabe señalar por una parte que las bandas en 1489

^a Por conveniencia se identifica a las especies Py→L como centros de Lewis, excluyendo así a cualquier otros sitios deficientes en electrones.

no pueden ser asignadas a un solo ácido debido a que de acuerdo con lo registrado en la literatura en estas frecuencias se encuentra una combinación de ácido de Lewis y de Brönsted-Löwry. Figura 8.13.

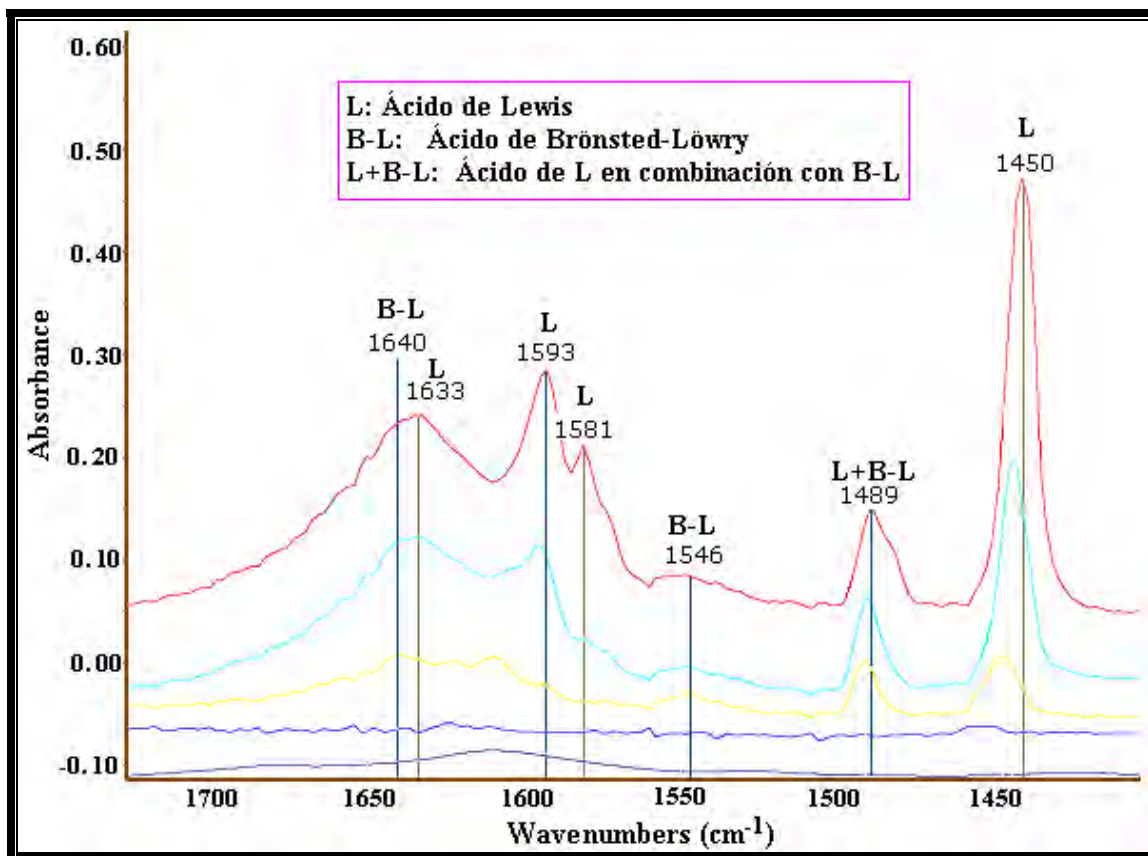


Figura 8.13. Asignación de sitios ácidos de acuerdo a “Discrepancy between TPD-and FRTI-based measurements of Brönsted and Lewis acidity”.

En lo relacionado a la presencia de los centros ácidos de Brönsted-Löwry, se justificó por la absorción generada en 1546 y 1640 cm⁻¹ que son características de la especie piridonio. Cabe señalar que a 1640 cm⁻¹ es evidente que hay un fuerte traslape de señales dado que la banda mostrada es muy ancha y en ella podemos encontrar un sitio ácido de Lewis a 1633 cm⁻¹. Figura 8.13.

En adición a lo anterior, cuando se analizan los valores correspondientes a la acidez de Brönsted-Löwry y de Lewis; Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Absorción de piridina en los sitios ácidos de Lewis y Brönsted-Löwry		
Sitios:	Lewis	Brönsted-Löwry
Temperatura	Absorción de Piridina	
(°C)	µmol/g	µmol/g
25 ^a	115.89	15.13
25 ^b	59.77	11.67
100	17.04	8.06
200	4.41	0
300	0	0

Se observa que a temperatura ambiente la acidez de Brönsted-Löwry solo representa alrededor del 10% del valor de la correspondiente a la de Lewis, ésta última al ser evacuada se reduce casi a la mitad y presenta el mismo comportamiento conforme la temperatura va en aumento hasta desaparecer por completo a 300 °C, es importante mencionar que lo mismo sucede con la trayectoria que siguen los sitios ácidos de Brönsted-Löwry, a diferencia de que esta se pierde mas lentamente y desaparece a partir de los 200 °C.

En la Figura 8.14, se observa la tendencia que siguen los sitios tipo Brönsted-Löwry y de Lewis con respecto a la temperatura, aquí se hace más evidente que estos se ven desfavorecidos con el incremento de temperatura y que es recomendable llevar a cabo las reacciones entre 25 y 100 °C.

^a Temperatura ambiente sin evacuar.

^b Temperatura ambiente evacuada.

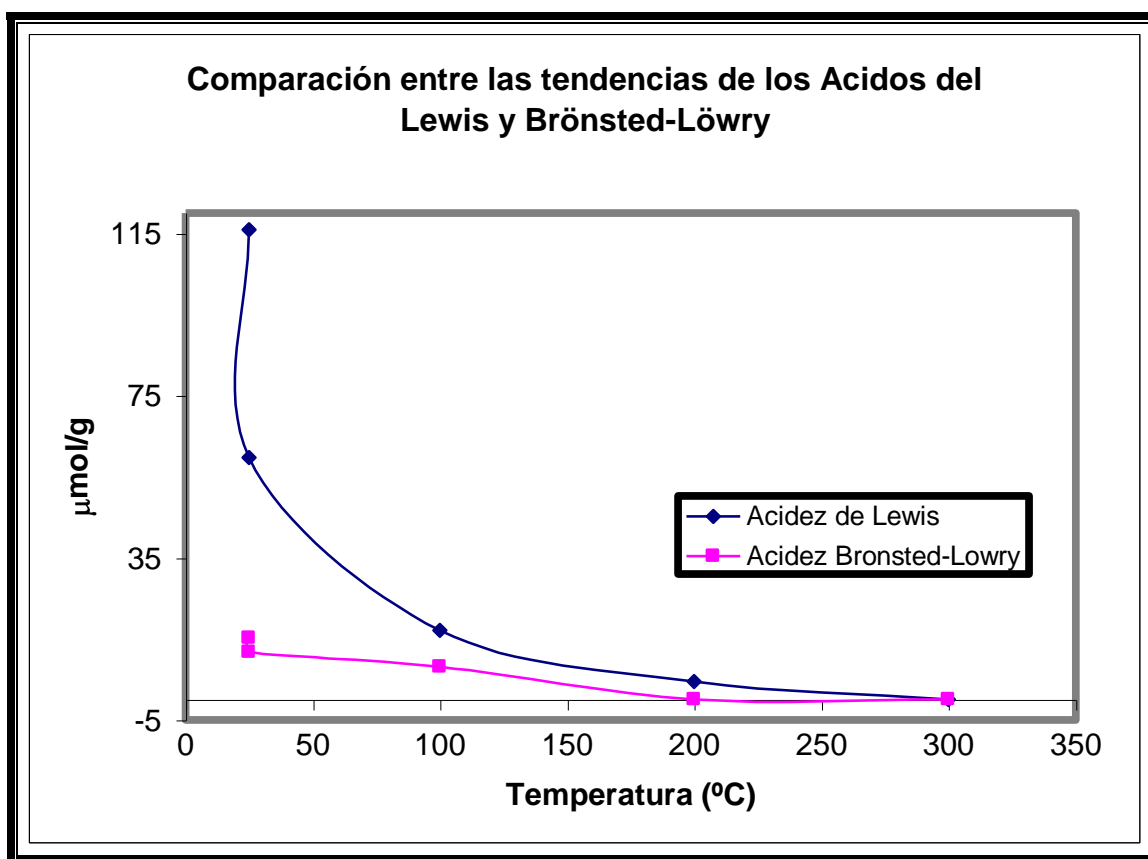


Figura 8.14. Tendencia de los sitios ácidos Lewis y de Brønsted-Löwry

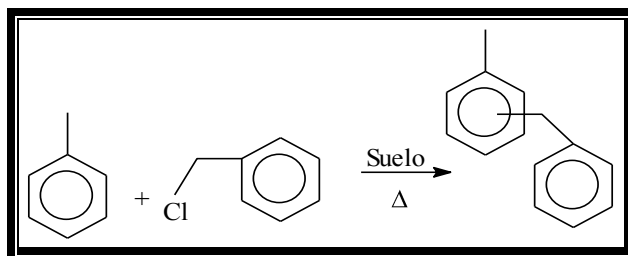
Finalmente al hacer una correlación con toda la información obtenida mediante las diversas técnicas utilizadas, se puede constatar que hay una estrecha relación entre la estructura de aluminosilicato con geometría tetraédrica, compuesta principalmente por Al, Si, O y Fe sus parámetros superficiales (área, volumen y diámetro de poro), su estabilidad térmica (mínima cantidad de agua), lo que conlleva a tener excelentes sitios ácidos de Lewis lo que fue corroborado por IRPy.

8.2 Actividad Catalítica

A continuación, se presenta la evaluación de la muestra como catalizador, lo que permitirá correlacionar las propiedades texturales y estructurales con la actividad catalítica de la misma.

8.2.1 Reacción de Friedel y Crafts para la Obtención de Benciltoluenos

Como se ha mencionado a lo largo del presente trabajo, uno de los objetivos es evaluar el poder catalítico de la muestra estudiada para ello se llevó a cabo una reacción de Friedel y Crafts mediante cloruro de bencilo como sustrato, tolueno como reactivo y disolvente y como catalizador el suelo de Mazatlán. Así la reacción química que se lleva a cabo es la siguiente, Esquema 1:



Esquema 1. Obtención de Benciltolueno. Sustitución favorecida en las posiciones orto y para

De acuerdo con la reacción expresada, los productos obtenidos son los benciltoluenos, en los cuales las posiciones más favorecidas son: *orto* y *para*; además del hecho de que por lo general esta reacción es lenta, pero su tiempo de duración está en función del tipo de catalizador empleado.

8.2.2 Cuantificación

Con relación a la experimentación, es importante notar que el seguimiento del desarrollo de la reacción se efectuó mediante una cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas. Figura 8.15.

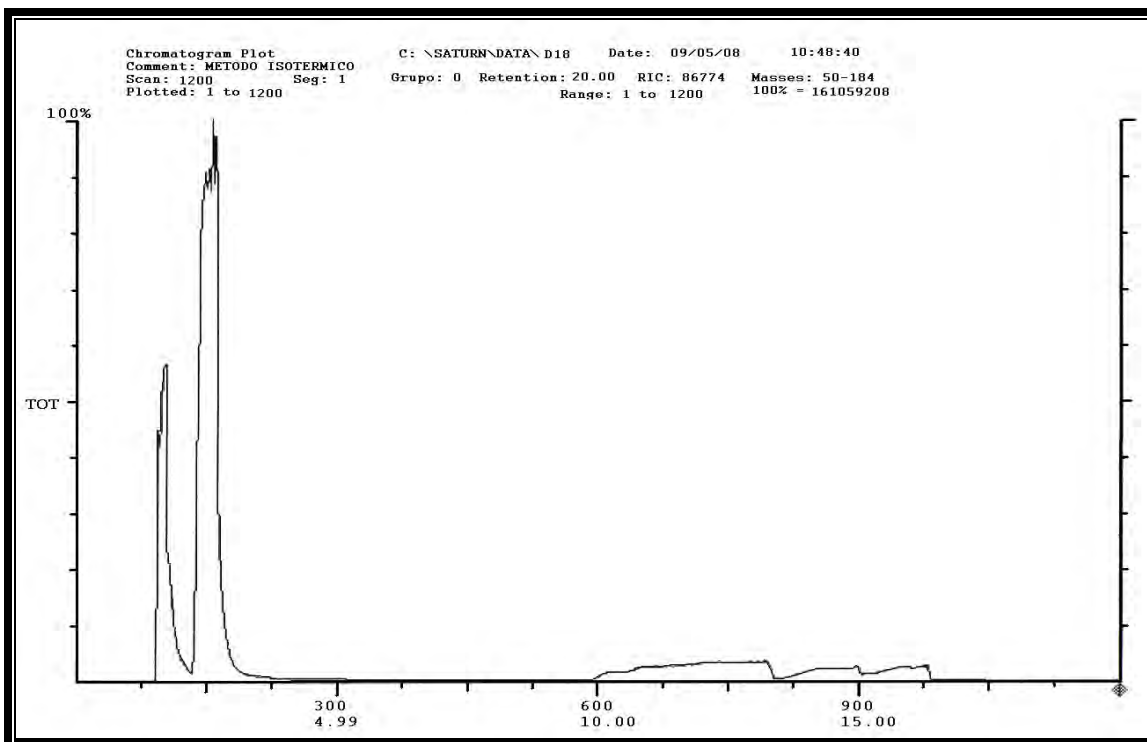


Figura 8.15. Cromatograma correspondiente al producto obtenido a 20 min. de reacción.

Los resultados obtenidos de una serie de experimentos en los que se varió el tiempo de reacción (esto para conocer el tiempo mínimo necesario para la formación del producto) se presentan en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3. Porcentaje de producto formado de acuerdo con el tiempo de reacción.	
Tiempo de Reacción (min.)	Formación (%)
2	9.5588
3	83.0877
4	84.2748
5	92.4596
10	94.0808
15	94.1587
20	95.9548

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tabla anterior es posible decir que el suelo tiene un poder catalítico bastante bueno debido a que para obtener un porcentaje de conversión considerable sólo deben pasar 3 minutos (83% de formación). La transformación mínima fue del 9.5% a los dos minutos y en este caso la cantidad máxima convertida alcanzada a los 20 minutos y fue de casi el 96%; Cabe señalar que el tiempo óptimo para obtener un buen porcentaje de producto es 5 min. ya que a partir de este tiempo el porcentaje de formación aumenta aproximadamente 1% cada 5 min, Figura 8.16.

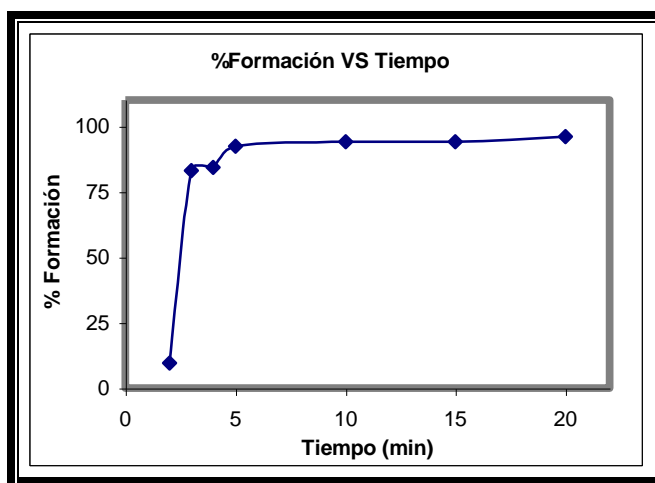


Figura 8.16.

Por otro lado, como ya se mencionó a través de un estudio espectrometría de masas fue posible corroborar la formación del dímero^a a los distintos tiempos de reacción, lo anterior se puede constatar mediante el pico en m/z 182 que corresponde al peso molecular de este, también es conveniente mencionar que se observan picos en m/z 167, 105, 91, 77, que corresponden a fragmentos característicos de este tipo de compuestos.

^a Así se le conoce también al benciltolueno.

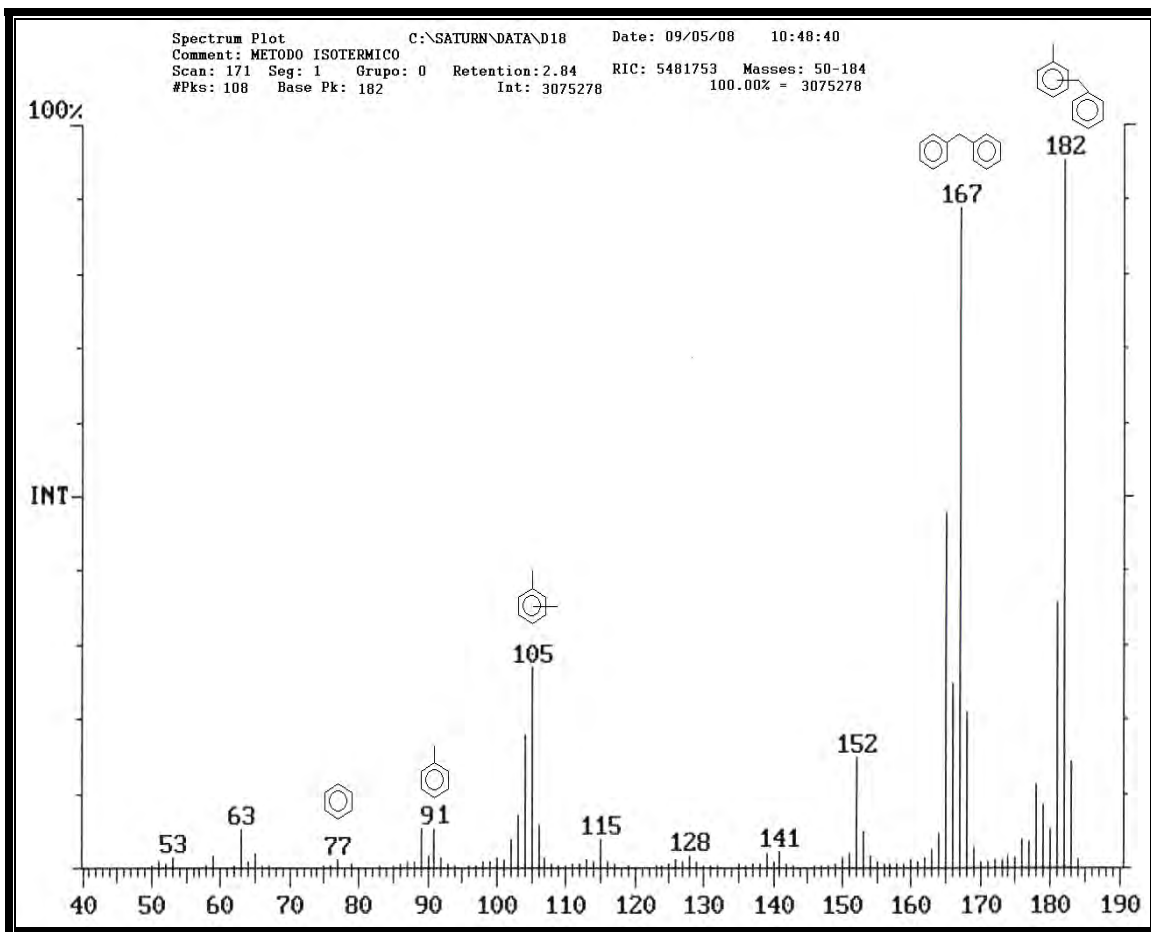


Figura 8.17. EMIE correspondiente al producto obtenido a 20 min. de reacción.

8. Conclusiones

En este punto es posible señalar que en el presente trabajo se cumplió con el objetivo planteado inicialmente: ampliar el conocimiento sobre los componentes minerales de un suelo del Estado de Sinaloa, a partir de un análisis fisicoquímico a través de las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización de sólidos.

* En la Difracción de Rayos X en polvo, se encontró que hay tres materiales en mayor abundancia, cuarzo, moganita, sanidina y que este último en conjunto con la Cianita y la Anortita le confieren propiedades catalíticas al suelo en cuestión.

* En el estudio por Fluorescencia de Rayos X se constató que los átomos de mayor abundancia son el Al, Si, Fe y O.

* Gracias a las isothermas de adsorción-desorción se estableció que tiene una superficie considerable para reaccionar.

* En lo referente a los análisis térmicos (TGA Y DSC), se determinó mediante el TGA que el suelo posee una mínima cantidad de agua lo cual favorece la catálisis del tipo de Lewis.

* Los datos obtenidos por resonancia magnética nuclear RMN, mediante la aplicación de ángulo mágico, manifestó la presencia de señales alusivas a núcleos de ^{29}Si con diversos ambientes magnéticos unidos al aluminio, por otro lado en lo referente a la RMN ^{27}Al , es adecuado mencionar que los núcleos de aluminio corresponden a la presencia de aluminios tetraédricos.

* Con el estudio de microscopía electrónica de barrido se apreció que la muestra se compone por una mezcla muy heterogénea de partículas en formas y tamaños; lo que nos da pauta a pensar en ella como un catalizador.

* En lo relacionado al estudio espectrofotometría de absorción infrarroja empleando la técnica de coordinación con piridina permitió determinar el grado y tipo de acidez de la muestra estudiada predominando claramente la de Lewis.

Con relación a la experimentación, es posible decir que el suelo tiene un poder catalítico bastante bueno debido a que para obtener un porcentaje de conversión considerable sólo deben pasar 3 minutos.

Y a través de un estudio por espectrometría de masas fue posible corroborar la formación del dímero a los distintos tiempos de reacción.

Finalmente, en base al conjunto de estudios realizados a la muestra de suelo perteneciente a Mazatlán es posible decir que éste tiene poder catalítico, ya que su composición, estructura, textura y comportamiento validan esta afirmación y se sugiere que se realicen otro tipo de reacciones utilizándolo como catalizador.

9. Referencias

- 1.- Miranda, R., Osnaya, R., Garduño, R., Delgado, F. Álvarez, C. y Salmón, M., *Synthetic Communications*, **31**(10), (2001), 1587-1597.
- 2.- 23.- Miranda, R., Ríos, H., Delgado, F., Castro, M., Cogordán, M. y Salmón, M., *Journal of Applied Catalysis A: General* **244**, (2003), 217-233.
- 3.- Miranda, R., Arroyo, G., Penieres, G., Delgado, F., Cabrera, A., Álvarez, C. y Salmón, M. 1981 TO 2003, *Trends in Heterocyclic Chemistry* **9**, (2003), 196-235.
- 4.- Delgado, F., Ríos, H., Aceves, J. M., Penieres, G., Arroyo, G., Velasco, B., Miranda, R., *ARQUIVOC*, XI, (2003), 118-123.
- 5.- R. S. Varma, *Green Chem.*, **1** (1), (1999), 43-55.
- 6.- Mark, . *Acoust. Soc. Am.*, **J16**, 183.
- 7.- Special edition covering The R. S. C. Sonochemistry symposium, Warwick (1986); *Ultrasonics*, **25**, (1987).
- 8.- F. O. Escobar, Optimización de la obtención del trímico de benciltolueno, Escuela militar de Ingenieros, Univ. del Ejército y Fuerza Aérea, SEDENA; Tesis profesional, México D. F., (1994), 22 – 25.
- 9.- S. García, Sinergismo: Ultrasonido $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ / Bentonita para un proceso Desoximativo. Valorización en la desprotección de la oxima de la fluorenona, Tesis, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Cuautitlán Izcalli Edo. De Méx., 33 – 47, (1994).
- 10.- L. Reyes, Obtención de derivados del ácido tiobarbitúrico mediante la promoción de I. R. Como nueva fuente de energía, Tesis, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Cuautitlán Izcalli Edo. De Méx., (2000), 27 – 36.
- 11.- “World reference base for soil resources”. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, 1998. ©FAO, ISRIC and ISSS 1998.
- 12.- Heredia, T., “Sinaloa: Un estudio monográfico”. Ed. U. Texas. USA (1990).
- 13.- Domínguez, José Manuel, Schifter Isaac, “Las Arcillas: El barro noble”. Ed. La ciencia desde México. México (1992).
- 14.- J.M. Smith., *Chemical Engineering*, Mc Graw-Hill, (1981).
- 15.- Garvey, G., Moffat, J., *J. Catal.* **130**, (1991), 480-485.

- 16.- Medenbach, Olaf y Sussieck-Forneled Cornelia. “Minerales”. Ed. Blume, S.A. Barcelona (1996).
- 17.- Joan-Carles Melgarejo, “Atlas de Asociaciones Minerales en Lámina Delgada”. Ed. Universitat de Barcelona. España (1997). Y citas mencionadas.
- 18.- Rutley, F., “Elementos de Mineralogía”. Ed. Gustavo Gili S.A. 3ª ed. México (1992).
- 19.- B.D. Cullinity, “Elements of X-ray Diffraction”, Ed. Addison Wesley. 2ª ed., (1978), cap. 14.
- 20.- Little, L. H., “Infrared Spectra of Adsorbed Species”. Ed. Academic Press. London (1996), 180-199.
- 21.- J.H. Yoe, Koch, Jr., “Trace Analysis”; Ed. Jonh Wiley and Sons. N.Y, (1957), cap. 17.
- 22.- Bruner, S., Emmet, P., and Teller, E., “The Adsorption of gases in Multimolecular Layer.” *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, (1938), 309-919.
- 23.- Hatakeyama, T., y Quinn, F.X., “Termal Analisis, fundamentals and applications to polymer science”. Ed. John Wiley y Sons. 2ª edición. USA (1999).
- 24.- Wingrove, and Caret., “Química Orgánica”. Ed. Oxford University Press. USA (2001), cap. 15.
- 25.- 41.- John McMurry., “Química Orgánica”. Ed. International Thomson Editores. 5ta. ed. México (2001). 604, 605, 475-501.
- 26.- Ibid., cap. 15., V. E. Robertson, *Introduction to the Principles of Operation and Application of the Scanning Electron Microscope and Electron Microprobe*; Jeol U.S.A. Inc. Peabody, M.A.
- 27.- Eiser, R., and Pliky, A. *Adv. Catal.*, (1985), 1-5.
- 28.- Paukshtis, E. A., y Yurchenko, E. N., *Russian Chemical Reviews*, (1993), 52, 242-258.
- 29.- *Técnicas Experimentales de Caracterización de Catalizadores. Series Científicas IMP*, (1986), cap. 3.
- 30.- Smith, Michael B., March, Jerry, “March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure”. Ed. Wiley. 5ªed. USA (2001).
- 31.- Yurkanis, Paula., “Química Orgánica”. Ed. Pearson Pretince Hall. 5ª. ed. México (2008), 661 y 662.
- 32.- Gunter, R. C., Blinn, G. E., Carmman, and Pappas. J.L. *J. Econ. Entomol.* **51**, (1958), 385-390.

- 33.- Floresteno, J. J. *Pharmacol. Exptl. Therap.* **96**, (1949), 238-249.
- 34.- Beck, J. S., Chu, C. T. and Johnson, I. D.; Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J. *J. Chem. Soc.*, **91**, 11390-11394, 1991.
- 35.- Berger. N.; Jay p. I. *Trans Electr. Insul*; (1986), EJ-21 59, (1986).
- 36.- Lamneck J. H. and Jr Wise. P. H. *Naatl. Advis. Comm. Aerounaut. Tech. Notes*, **17**. (1950), 2230.
- 37.- Khalaf. Friedel – Crafts. *Alkilation Chemistry* Marcel Dkeer; NY. (1984)
- 38.- Vargas, R., Gómez, V., Vázquez, L., García, B., Aguilar, S., Murrieta, S., Salmón, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **25**(1), (2008), 135-144.
- 39.- Puntnis, Andrew., “Introduction to Mineral Sciences”. Ed. Cambridge University Press. USA (1992). 47-50 y 84-87.
- 40.- Gyanani, Anil and Muggli, S. Darrin.. *Applied Catalysis B. Environmental*, **84**, (2008), 591-597.
- 41.- Guggenheim, S., and Koster A., *Clays and Clay Minerals*, **49**(5), (2001), 433-443.