



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

*“Caracterización espectroscópica de un suelo
originario de Tamiahua, Estado de Veracruz y
determinación de su poder catalítico”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

MIRIAAM MONCERRAT LINARES FRAUSTO

**ASESOR: DR. RENÉ MIRANDA RUVALCABA.
COASESOR: M. EN C. BERNARDO FRANCISCO TORRES.**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Agradecimientos

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

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**



**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán**

DEPARTAMENTO DE
EXÁMENES PROFESIONALES

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

“Caracterización espectroscópica de un suelo originario de Tamiahua, Estado de Veracruz y determinación de su poder catalítico”

Que presenta la pasante: **Miriaam Moncerrat Linares Frausto**

Con número de cuenta: **40607276-8** para obtener el Título de: **Licenciada en Química Industrial**

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 ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de Octubre de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. René Miranda Ruvalcaba	
VOCAL	Dr. Arturo Aguirre Gómez	
SECRETARIO	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
1er SUPLENTE	M. en C. Cristina Mayela García Ruiz	
2do SUPLENTE	Dr. Fernando Ortega Jiménez	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).

HHA/pm

*Este trabajo se realizó en el Laboratorio **L-122** de la sección de Química Orgánica, en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1 UNAM*

Se agradece al Técnico Académico Draucín Jiménez Celi, del taller de soplado de vidrio, por el apoyo proporcionado en la elaboración del equipo de vidrio.

*Agradezco a la DGAPA-UNAM PROYECTO PAPIIT **IN228010** y a la Cátedra PACIBE CONS-05 por el apoyo económico proporcionado para la realización de este trabajo.*

AGRADECIMIENTOS

*A **Dios**, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy. Por haberme permitido llegar hasta este punto, estar conmigo en cada paso, además de tu infinita bondad y amor, gracias por la sabiduría y sobre todo por la paciencia que me diste para continuar y no desistir a pesar de las dificultades que se presentaron en el camino para lograr mis objetivos.*

*A **mi madre Concepción**, por haberme apoyado en todo momento, por tus consejos, tus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, por esas noches de desvelo, por ser mi mejor amiga, pero más que nada, por tu amor. Este logro también es tuyo.*

*A **mi padre Efrén** (QEPD) por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizaban y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor, se que siempre estarás conmigo.*

A mi hermana Arely, por tu paciencia, tus consejos, tus terapias, por tu amistad, por estar siempre conmigo en los momentos felices pero sobre todo en los difíciles, gracias por tu motivación y el ánimo que me das y por ser un pilar fundamental en mi vida.

A mi hermano Luis y a mi cuñada Génesis por su apoyo brindado. A mis sobrinos Jaser e Ian que aun siendo pequeño, me han enseñado grandes cosas.

Al Dr. René Miranda Ruvalcaba, al M.C. Bernardo Francisco Torres, por su gran apoyo incondicional, dedicación, las enseñanzas y el haberme facilitado siempre los medios suficientes para la elaboración de esta tesis.

Al cDr. Joel, Dr. Gabriel Arroyo, cDr. Olivia, Dr. Ma. Inés, Cony, Edith, Rebeca, Hugo, Miguel y a todos los de la sección de química orgánica por su tiempo compartido y por el ánimo que me dieron para seguir adelante.

A la Dra. Laura Bertha, la Dra, Marina Vargas y el Dr. Juan Manuel Aceves por su apoyo ofrecido en este trabajo.

A mis amigos y compañeros que me apoyaron y me permitieron entrar en su vida durante estos años de convivir dentro y fuera del salón de clase: Jaime, Verónica, Elizabeth, Mónica, Karen, Julieta, gracias.

A la UNAM y a la FESC por haberme abierto las puertas y permitirme conocer a grandes personas, y a la generación 11 de química industrial, por tantas experiencias compartidas.

A Anita, Alan, Jesús, por el apoyo, el ánimo y la amistad que me brindan. Y a todas aquellas que me faltó mencionar que directa o indirectamente fueron y son participes en la realización de este trabajo y de mi vida.

Muchas Gracias a Todos

INDICE

1. ABREVIATURAS	iii
2. INTRODUCCIÓN	1
3. ANTECEDENTES	5
3.1. Suelo	5
3.1.1. <i>Componentes del suelo</i>	5
3.1.2. <i>Textura del suelo</i>	6
3.2. Arcillas	6
3.2.1. <i>Estructura de los aluminosilicatos presentes en las arcillas</i>	7
3.2.2. <i>Filosilicatos</i>	8
3.2.3. <i>Tectosilicatos</i>	11
3.3. Química Verde	13
3.4. Catálisis	15
3.5. Técnicas empleadas en la caracterización de catalizadores	17
3.6. Benciltoluenos	19
3.7. Reacción de Friedel-Crafts	20
3.8. Antecedentes del grupo de trabajo	21
3.9. Descripción del sitio de muestreo F 14-09 Tamiahua, Veracruz	23
4. HIPÓTESIS	26
5. OBJETIVOS	27
5.1. General	27
5.2. Particulares	28

6. EXPERIMENTAL	30
6.1. Equipos empleados en las técnicas de caracterización	30
6.2. Determinación de la función de acidez de Hammett	31
6.3. Evaluación de la actividad catalítica	32
6.4. Condiciones de la reacción de Friedel-Crafts	32
6.4.1. <i>Reacciones activadas mediante tratamiento térmico común</i>	33
6.4.2. <i>Reacciones activadas con radiación Infrarroja</i>	33
6.4.3. <i>Reacciones activadas con energía de microondas</i>	34
6.5. Identificación y cuantificación de la formación de benciltoluenos	34
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
7.1. Difracción de rayos X	36
7.2. Determinación de parámetros superficiales por el método BET	37
7.3. Análisis térmicos	38
7.4. Resonancia magnética nuclear	40
7.5. Microscopía electrónica de barrido	41
7.6. Determinación de la función de acidez de Hammett	43
7.7. Evaluación de la actividad catalítica	44
7.7.1. <i>Eficiencia para cuantificación del porcentaje de formación de benciltoluenos por método de activación</i>	44
7.7.2. <i>Mecanismo de reacción</i>	50
8. CONCLUSIONES	52
9. REFERENCIAS	54

1. ABREVIATURAS

AcOEt	Acetato de etilo
HCl	Ácido clorhídrico
C ₇ H ₈ O	Alcohol bencílico
Al	Aluminio
TGA	Análisis termogravimétrico
θ	Ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos de dispersión
Å	Angstrom
SSA	Área superficial específica (Specific Surface Area)
BET	Brunauer, Emmett y Teller
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
cm	Centímetros
AlCl ₃	Cloruro de aluminio
C ₇ H ₇ Cl	Cloruro de bencilo
Cu	Cobre
<i>ccf</i>	Cromatografía en capa fina
Dp	Diámetro del poro
DRX	Difracción de rayos X
eV	electrón Volts
H ₀	Función de acidez de Hammett
°C	Grados Celsius
g	Gramos
H	Hidrógeno
Fe	Hierro
INEGI	Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática
M ⁺	Ión molecular
MAS	Magic angle spinning (giro con ángulo mágico)
Mg	Magnesio
m ²	Metros cuadrados

meq	Miliequivalentes
mg	Miligramos
ml	Mililitros
mm	Milímetros
min	Minuto
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	<i>n</i> -Hexano
N_2	Nitrógeno
nm	Nanómetros
ppm	Partes por millón
pH	Potencial de hidrógeno
rpm	Revoluciones por minuto
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Segundo
Si	Silicio
CeSO_4	Sulfato cérico
Na_2SO_4	Sulfato de sodio
TAFF	Tonsil actisil FF
C_7H_8	Tolueno
USDA	United States Department Agriculture (departamento de agricultura de los Estados Unidos)
Vp	Volumen de poro

2. INTRODUCCIÓN

Desde principios de 1990, la Química Verde [1, 2] ocasionalmente considerada sinónimo de Química Sostenible, está siendo adoptada por numerosas industrias e instituciones académicas y gubernamentales en Estados Unidos, Europa, Japón, China, Canadá, entre otras.

La Química Verde se enfoca al diseño de productos y procesos para eliminar o en su defecto minimizar el uso y generación de sustancias peligrosas para el humano y el ambiente. Entre las metas principales del programa de Química Verde están el promover la investigación, el desarrollo y la puesta en práctica de tecnologías químicas innovadoras con buenos fundamentos, tanto científicos como económicos, a efecto de disminuir los daños que se producen hacia el medio ambiente.

En 1998, Anastas y Warner inician una difusión intensa, mediante un libro [3] del “Protocolo de la Química Verde”, el cual está fundamentado en sus “Doce Principios”, los cuales tienen la finalidad de contribuir a valorar cuán verde puede ser un producto o proceso químico.

Es importante señalar que en cualquier proceso difícilmente se pueden cubrir los doce principios, sin embargo es recomendable cumplir con el mayor número de éstos en la medida de las posibilidades.

De manera particular la catálisis está considerada [4] como “Un Pilar Fundamental de la Química Verde” al ofrecer amplios beneficios tales como: disminuir los requerimientos energéticos, utilizar cantidades catalíticas contra cantidades estequiométricas, disminuir el uso de procesos y agentes de separación, permitir el uso de materiales no tóxicos y además, en forma sobresaliente, aumentar la selectividad del producto.

Al respecto, el grupo de trabajo de donde surge y con quien se efectúa la asesoría de esta tesis, se ha dedicado desde hace 30 años a la investigación del empleo de materiales arcillosos en la catálisis heterogénea para promover un amplio número de transformaciones [5-7], éstas suelen presentar una mejor actividad catalítica, en comparación a los catalizadores ácidos convencionales [8]; siendo conveniente mencionar que algunos de estos trabajos han recibido reconocimiento especial en la literatura [9-11].

Con relación a lo antes mencionado, en la búsqueda de nuevos materiales arcillosos y, por ende, contribuir incidiendo en uno de los principales pilares de la Química Verde (catálisis) en este trabajo de tesis, se llevó a cabo en una primera etapa la caracterización espectroscópica de un suelo arcilloso con clave F14-09 proporcionado por el INEGI, cabe mencionar que el material edáfico fue tomado y analizado por personal de campo, laboratorio y gabinete del INEGI vertiendo dicha información en una tabla denominada análisis edafológico, la cual se presenta en los antecedentes de este trabajo. La interpretación de los resultados obtenidos para la caracterización, se presentan a continuación.

❖ Empleando la técnica de difracción de rayos X se identificaron los minerales presentes en la muestra estudiada, los cuales son: cuarzo, calcita, deseando resaltar la albita y la montmorillonita debido al carácter ácido del tipo Lewis que estos tienen y que por ende proporcionan a la arcilla en estudio.

❖ Mediante el método BET, se obtuvieron los correspondientes parámetros superficiales específicos; como son: $4.4437 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial, un volumen de poro de $0.009714 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro promedio de 87.4363 \AA . Es importante señalar que a pesar de no presentar un área superficial grande, se considera los valores del volumen de poro y diámetro de poro, le confieren una selectividad a la muestra debido a que se consideran microreactores al llevar a cabo una serie de reacciones en cada poro de ésta.

❖ Los análisis térmicos se realizaron mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC). En el análisis termogravimétrico se observó una pérdida de materia a una temperatura de 120 °C, debido principalmente al agua adsorbida en la superficie de las partículas de la muestra, a su vez en 350 °C se detectó una pérdida de material asignada a la extracción de agua en los espacios entre capas de los minerales aluminosilícicos y a la emisión de gases de combustión de la materia orgánica. Finalmente a una temperatura de 700 °C se tuvo una pérdida de material asociado con la deshidroxilación y consecuente destrucción de la estructura montmorillonítica y la descomposición de otras fases sólidas presentes en la muestra. En cuanto a la DSC, se encontró que la degradación de la muestra se llevo a cabo en un rango de 200 a 300 °C, lo que indica un proceso endotérmico, debido a la combustión de materia orgánica en la muestra.

❖ Con base al estudio de RMN mediante la aplicación del ángulo mágico se determinaron tanto los ambientes químicos que rodean al núcleo de ^{29}Si , encontrándose unidades estructurales de $\text{Si}(4\text{Al})$ y $\text{Si}(1\text{Al})$ y así como los correspondientes ambientes para ^{27}Al , observándose la presencia de un núcleo de aluminio tetraédrico AlO_4 (Al^{IV}), y un núcleo de coordinación octaédrica AlO_6 (Al^{VI}), estructuras que van acorde a la presencia de materiales aluminosilicatos ácidos de Lewis (montmorillonita y albita), reflejados en el patrón de difracción de rayos X.

❖ Con la técnica de microscopia de barrido electrónico se detecta la presencia de un material morfológicamente heterogéneo tanto en forma como en tamaño de las partículas constituyentes.

❖ De acuerdo a los resultados obtenidos en la función de acidez de Hammett. se determinó que la muestra en estudio, además de presentar carácter ácido de Lewis conferido gracias a la presencia de albita y montmorillonita, también se manifiesta carácter ácido del tipo Brønsted-Löwry debido a los grupos silanol presentes en la estructura de la montmorillonita.

Finalmente en una segunda etapa, se llevó a cabo la determinación del poder catalítico de la arcilla en estudio, recurriendo para ello a una reacción de alquilación del tipo Friedel-Crafts, realizándose la obtención de benciltoluenos. Al respecto, se utilizó cloruro de bencilo como sustrato, tolueno como reactivo y disolvente, y como catalizador la muestra de arcilla F 1409 Tamiahua, generando buenos porcentajes de formación (87.93 a 99.99 % de formación) en menores tiempos de reacción (2 a 15 min).

Complementariamente se efectuó un estudio comparativo ante diversas fuentes de activación, térmica-clásica, irradiación de infrarrojo y microondas, siendo esta última la que proporcionó mejores porcentajes de formación de productos (94.89%) en el menor tiempo de reacción (2 min.).

Es conveniente resaltar que este trabajo es una contribución al acervo de la Química Verde debido que se:

- ❖ Previno la formación de desechos, al realizarse las reacciones a microescala (aplicación de principio 1).
- ❖ Procedió con una buena economía atómica (principio 2).
- ❖ Redujo el uso de sustancias auxiliares al utilizar al tolueno como reactivo y disolvente al mismo tiempo y en cantidades mínimas (principio 5).
- ❖ Logró una conveniente eficiencia energética al emplear diferentes fuentes de activación como fue la radiación infrarroja y el uso de microondas (principio 6).
- ❖ Empleo un nuevo catalizador de origen natural y menor impacto ambiental (principio 1).

Además de que ha sido presentado en congresos como:

- *46º Congreso Mexicano de Química / 30º Congreso Nacional de Educación Química*. Celebrado en Querétaro, Qro., del 10 al 14 de Septiembre, 2011.
- *11th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry*. Celebrado en la Rivera Maya, Quintana Roo, del 20 al 24 de Noviembre, 2011.

3. ANTECEDENTES

3.1. Suelo

El término *suelo* se deriva del latín *solum* que significa piso o terreno. En general se refiere a la superficie suelta de la tierra para distinguirlo de la roca sólida [12].

El suelo es el resultado del efecto que tiene el clima sobre el material geológico [13], debido a su ubicación en la geósfera, es un sistema de propiedades muy complejas debido a que contiene componentes sólidos orgánicos e inorgánicos en diversas etapas de descomposición y desintegración, además de elementos en solución acuosa, iones y moléculas, y una fase gaseosa que contiene nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, y metano.

A continuación se presentan dos definiciones de suelo:

- La Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales lo define como: “colección de cuerpos naturales no consolidados, formados por sólidos, minerales u orgánicos, líquidos o gases, que ocurren sobre la superficie de los terrenos, ocupando un espacio en forma de horizontes o capas, que se diferencian del material inicial como resultado de adiciones, pérdidas, migraciones y transformaciones de energía y materia, o por la habilidad de soportar raíces de plantas en un ambiente natural” [14].
- Vageler en su definición menciona que el suelo es la capa superior de la corteza terrestre, producida por disgregación de rocas o por descomposición de restos de organismos [15].

3.1.1. Componentes del suelo

Los componentes del suelo suelen presentarse en tres fases: sólida, líquida y gaseosa [16].

- *Fase sólida:* comprende a los compuestos orgánicos e inorgánicos. Permite la existencia de una cantidad variable de poros de diferentes dimensiones: macroporos, mesoporos y microporos.
- *Fase líquida:* comprendida por agua y disoluciones del suelo, que contienen sales solubles que pueden ser absorbidas a través de las raíces.
- *Fase gaseosa:* corresponde al aire contenido en el espacio poroso, que permite la respiración de los organismos del suelo y de las raíces de las plantas.

3.1.2. Textura del suelo

El término textura, se refiere a la porción de arena, limo y arcilla [17].

Arena: esta fracción del suelo está compuesta por partículas de 2-0.02 mm de diámetro. En términos de química, supone que toda la arena es sílice.

Limo: formado por partículas de 0.02 y 0.002 mm de diámetro. Esta fracción es producida por los mismos procesos físicos como se describe para la formación de arena. El limo es más fino que la sílice, pero la superficie es básicamente igual que la de la arena.

Arcilla: formada principalmente por partículas aluminosilícicas entre otras que presentan un diámetro inferior a los 0.002 mm. Debido al tamaño del diámetro, estas ofrecen una enorme superficie de contacto agua-suelo-aire, implicando una gran capacidad para adsorber agua, nutrientes y gases.

3.2. Arcillas

El término arcilla en acepción edafológica se refiere a “un producto natural, originado a partir de la meteorización de las rocas, cuyas partículas son generalmente inferior a 2μ , constituido principalmente por aluminosilicatos de origen secundario (minerales propios de la arcilla) y componentes accesorios, primarios, secundarios u orgánicos, en el cual radica gran parte de la actividad fisicoquímica del suelo” [18].

3.2.1. Estructura de los aluminosilicatos presentes en las arcillas.

Los silicatos son materiales compuestos principalmente por silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre, por consiguiente, la mayor parte de los suelos, rocas, arcillas y arenas son clasificados como silicatos [19].

Los materiales aluminosilícicos por lo general consisten de dos unidades básicas:

- Tetraédrica, posee cuatro vértices, en cada uno de los cuales se ubica un ion de oxígeno, y en el centro se sitúa un ion de pequeño tamaño como el silicio.
- Octaédrica, compuesta por seis vértices en los cuales se ubican los iones de oxígeno y en el centro se pueden situar un ion de tamaño mediano como puede ser: Al^{+3} , Mg^{+3} , $Fe^{+2,3}$. [20].

Estas unidades básicas se observan en la Figura 3.2.1.1.

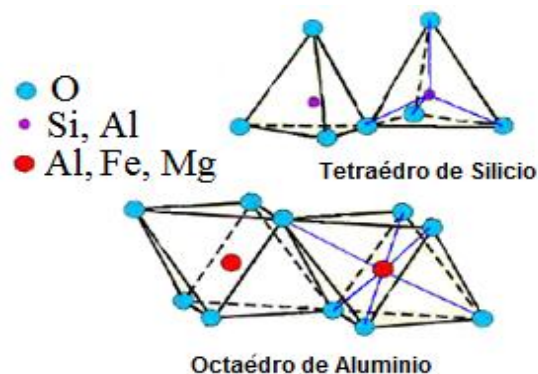


Figura 3.2.1.1. Unidad básicas: tetraédrica y octaédrica de una arcilla

La manera en la que se disponen la unión de los tetraedros, da lugar a las diferentes familias de silicatos (figura 3.2.1.2.) [21].

- 1) *Neosilicatos* (aislados).
- 2) *Sorosilicatos* (parejas)
- 3) *Ciclosilicatos* (anillos)
- 4) *Inosilicatos* (cadenas)
- 5) *Filosilicatos* (láminas)
- 6) *Tectosilicatos* (armazones)

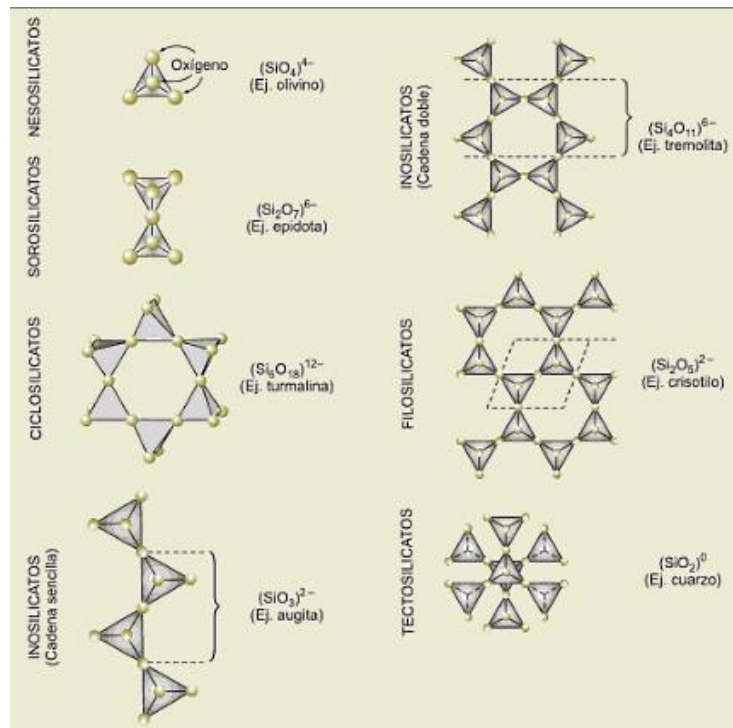


Figura 3.2.1.2. Familia de silicatos

De las familias de los silicatos destacan por sus múltiples aplicaciones los filossilicatos y los tectosilicatos.

3.2.1.1. Filossilicatos:

Los minerales de la arcilla son en su mayoría silicatos hidratados, que pertenecen a la familia de los filossilicatos. En su estructura se pueden diferenciar en un orden creciente de complejidad planos, capas y láminas.

Los planos incluyen átomos o iones, o mejor conocidos como tetraedros.

La unión de varios tetraedros genera capas que se extienden a lo largo y a lo ancho, dando origen a las estructuras laminares, conduciendo a la formación de una *capa tetraédrica* (tipo **T**) (figura 3.2.1.1.1).

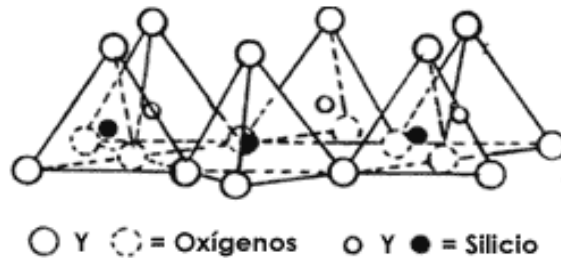


Figura 3.2.1.1.1. Capa tetraédrica (T).

De igual manera, pasa con los octaedros, que se pueden unir entre sí para formar cadenas, este arreglo forma una *capa octaédrica* (tipo **O**) la cual se representa en la Figura 3.2.1.1.2. [22].

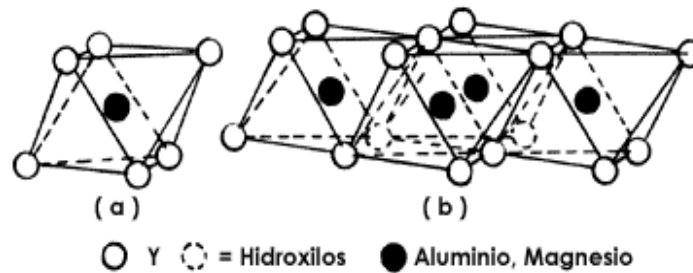


Figura 3.2.1.1.2. Una capa de octaedros (O)

Asimismo de acuerdo con la sucesión de las capas componentes, los filosilicatos forman láminas, las cuales se dividen en [23]:

Filosilicatos o láminas 1:1: aquellos que se forman por la unión de una capa de tetraedros y otra de octaedros (**T-O**). Entre ellos: la caolinita; la haloisita; la nacrita.

Filosilicatos o láminas 2:1: aquellos formados por una capa de tetraedros, octaedros y otra de tetraedros (**T-O-T**). Entre ellos: la vermiculita, la montmorillonita, la beidelita.

Filosilicatos o láminas 2:2: formados por la sucesión de láminas de tetraedros, octaedros, tetraedros y octaedros (**T-O-T-O**) entre ellos: la clorita.

Montmorillonita

A continuación se describen las características de una montmorillonita, lo anterior es obligado dado que se considera que ella es la que proporciona las propiedades catalíticas de la arcilla en cuestión.

La montmorillonita es un mineral de arcilla muy importante. Cada una de sus hojas contiene dos capas tetraédricas y una octaédrica. Las dos primeras se disponen a los lados opuestos de la segunda.

En la montmorillonita (figura 3.2.1.1.3), parte del aluminio puede ser sustituido por hierro o magnesio y parte del silicio, por aluminio. Una cantidad variable de agua es absorbida entre las hojas. La composición real de las hojas de montmorillonita es variable, aunque parecida a $(Mg_{0,2}Al_{1,8})(Al_{0,1}Si_{3,9})O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ [20] Las sustituciones de cationes permite que la estructura presente mayor diversidad en la densidad electrónica, lo anterior permite una conexión más completa entre las capas primarias del aluminosilicato.

Precisamente estos sitios en la superficie de las placas actúan coordinadamente con los centros de acidez de Brønsted-Löwry y con los grupos Si-O-Si vecinos para formar centros activos que actuando en conjunto activan moléculas orgánicas.

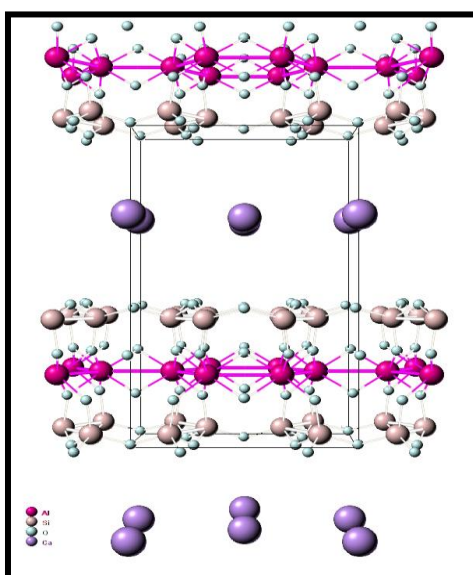


Figura 3.2.1.1.3. Estructura de la montmorillonita.

3.2.1.2. Tectosilicatos:

Estos aluminosilicatos están constituidos por redes tridimensionales de tetraedros de SiO_4 en los cuales parte del silicio se encuentra substituido por aluminio, lo que origina una deficiencia de carga [18].

Entre estos sobre salen los feldespatos, se calcula que un 60% del volumen de la corteza terrestre está constituida por feldespatos, lo que da una idea de la importancia de estos minerales [24].

Su formula general es: $\text{MAl}(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_8$; donde M representa a los cationes que se encuentran fuera del entramado formado: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Rb^{2+} [25].

Químicamente el grupo de los feldespatos se clasifica en 3 subgrupos (Figura 3.2.1.2.1).

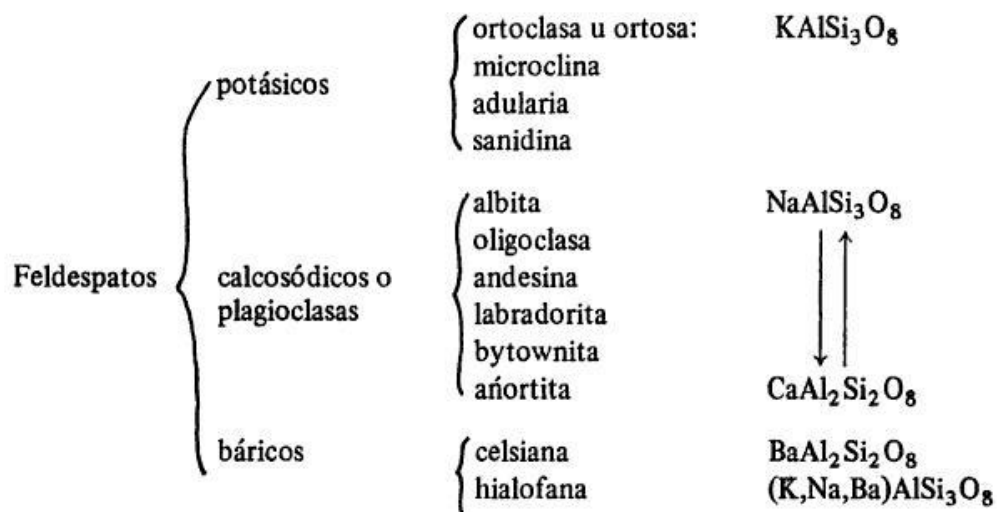


Figura 3.2.1.2.1. Clasificación de los feldespatos.

A su vez los feldespatos plagioclasas se clasifican de acuerdo en el contenido relativo de sílice en plagioclasas ácidas, plagioclasas intermedias y plagioclasas básicas (Tabla 3.2.1.2.1) [24].

Tabla 3.2.1.2.1. Clasificación de las plagioclasas

NOMBRE	COMPOSICIÓN	DIVISION EN GRUPO
Albita	NaAlSi ₃ O ₈ con hasta 10% de CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Plagioclasas ácidas
Oligoclasa	entre 10 y 30% de CaAl ₂ Si ₂ O ₈	
Adesina	entre 30 y 50% de CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Plagioclasas intermedias
Labrador	entre 50 y 70% de CaAl ₂ Si ₂ O ₈	
Bytownita	entre 70 y 90% de CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Plagioclasas básicas
Anortita	entre 90 y 100% de CaAl ₂ Si ₂ O ₈	

Como se puede observar la albita es el término extremo sódico de la serie de las plagioclasas, su simetría cristalina es triclinica. El nombre de albita es de raíz latina y significa blanco, se presenta normalmente en cristallitos tubulares o primaticos-tubulares. Al tomar en consideración la estructura molecular de la albita (figura 3.2.1.2.2), se observa que tiene como componente a el aluminio, lo que le brinda un carácter ácido de Lewis, lo que indica grandes posibilidades catalíticas [26].

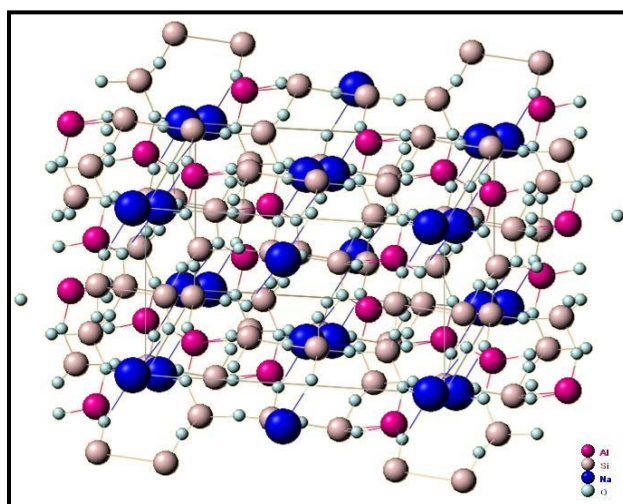


Figura 3.2.1.2.2. Estructura de la albita.

3.3. Química Verde

La industria química que desde hace mucho tiempo está considerada como proveedora de confort y de innovaciones, ha recorrido un complejo camino que la llevó a ser vista actualmente como una de las principales responsables de dañar el planeta. Pero no es menos cierto que también algunos de ellos participan activamente en la búsqueda de soluciones para los problemas ambientales; dentro de este último protocolo a principios de la década de los 90's surgieron en el mundo y casi simultáneamente distintas estrategias preventivas. Las más conocidas son:

- Ecoeficiencia – desarrollado en 1990 por el Consejo Mundial para el Desarrollo Sostenible.
- Prevención de la contaminación- introducido en la legislación de Estados Unidos en 1990 en el “Acta de prevención de la contaminación”

Como consecuencia de la promulgación en 1990 en los Estados Unidos del acta antes mencionada, la cual fue la primer ley ambiental de ese país que se centró en la reducción de la contaminación en la fuente, en lugar de en la remediación o captura de contaminantes, la American Chemical Society desarrolló el concepto de Química Verde (su origen como vocablo proviene del idioma inglés “Green Chemistry”) o Química Sostenible [27].

La Química Verde pretende, en general, diseñar productos o procesos que reduzcan o eliminen el uso o la producción de sustancias peligrosas, ofreciendo alternativas de mayor compatibilidad ambiental, en comparación con los productos o procesos disponibles actualmente cuya peligrosidad es mayor y que son usados en aplicaciones industriales. Entre las metas principales del programa de Química Verde está promover la investigación, el desarrollo y la puesta en práctica de tecnologías químicas innovadoras con buenos fundamentos, tanto científicos como económicos, **a efecto de minimizar la agresividad hacia el ambiente** [28].

Desde su inicio, la Química Verde se ha fundamentado en doce principios, los cuales fueron establecidos por Anastas y Warner (1998), siendo el objetivo principal de éstos, el disminuir el impacto ambiental causado por la industria química; ellos se presentan a continuación resaltando aquellos que a nuestro criterio con los que se incide en este trabajo de tesis.

1. Prevenir: *Es preferible evitar la producción de un residuo que reciclarlo, tratarlo o disponer de él una vez que se haya formado.*

2. Economía atómica: *Los métodos de síntesis deben diseñarse de manera que se incorporen al máximo, al producto final, todos los materiales empleados durante el proceso*

3. Usar metodología que generen productos con toxicidad reducida: Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

4. Generar productos eficaces pero no tóxicos: los productos químicos se diseñarán de manera su eficiencia y baja toxicidad.

5. Reducir el uso de sustancias auxiliares: *Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos de separación, etc.) y en caso de que se utilicen que sean lo más inocuo posible.*

6. Disminuir el consumo energético: *Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose en todo lo posible.*

7. Utilizar materias primas renovables: Las materias primas han de ser preferiblemente renovables en vez de agotables, siempre que sean técnica y económicamente viables.

8. Evitar la formación de derivados innecesarios: Se evitará, en lo posible, la formación de derivados, como grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos fisicoquímicos.

9. Potencializar la catálisis: *Considerar el empleo de catalizadores lo más selectivos posibles, reutilizables y de preferencia de origen natural.*

10. Generar productos biodegradables: Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, siendo preferentemente productos degradables.

11. Desarrollar metodologías analíticas para el seguimiento en tiempo real: *Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir el monitoreo y control en tiempo real del proceso previo a la formación de sustancias peligrosas.*

12. Minimizar el potencial de accidentes químicos: Elegir las sustancias adecuadas para los procesos con el fin de reducir el riesgo de accidentes químicos, incluyendo emanaciones, explosiones e incendios.

Es importante señalar que con la aplicación en mayor o menor grado de los doce principios de la Química Verde, se contribuye a la reducción de los productos contaminantes generados durante las reacciones químicas, así como para reemplazar reactivos que dañan el medio ambiente, por ejemplo, la sustitución de disolventes por agua, su empleo mínimo o su completa eliminación de las reacciones químicas.

3.4 Catálisis

La rapidez de algunas reacciones químicas aumenta cuando se añade a la reacción otra sustancia que no se consume durante la reacción. Berzelius acuñó, en 1835, el término “catálisis” para este fenómeno [29].

Existen dos tipos de catálisis, la catálisis homogénea, donde el catalizador y el reactivo están en una misma fase, (líquido-líquido) y la catálisis heterogénea, en la cual el catalizador y el reactivo se encuentran en distintas fases, por ejemplo: sólido, líquido, sólido gas, gas-líquido, mencionándose en primera instancia la fase del catalizador.

En este último tipo de catálisis para que el catalizador (generalmente sólido) pueda hacer posible una reacción entre especies que están en una fase distinta de la suya, al menos uno de los reactivos debe estar quimisorbido sobre la superficie del catalizador, pero para facilitar la reacción, la quimisorción no debe ser muy fuerte.

El uso de la catálisis heterogénea en la química industrial y más concretamente al tratamiento de emisiones contaminantes se muestra como una gran opción frente a los problemas de la contaminación ambiental y muestra sus bondades como un medio eficiente para la descontaminación, remediación y reducción de productos contaminantes [30].

Es por eso que la catálisis está considerada como uno de los pilares fundamentales de la Química Verde [4], ésta involucra una serie de interacciones químicas entre los reactivos y el catalizador, generando una nueva trayectoria que a menudo es más compleja, sin embargo, la suma de energías de activación de los pasos elementales de la reacción catalítica es inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada. La Catálisis, tal cual lo resalta apropiadamente Anastas (*vide-supra*) contribuye de manera relevante al Protocolo de la Química Verde, dado que:

- ✓ Disminuye los requerimientos energéticos
- ✓ Cantidades catalíticas contra cantidades estequiométricas
- ✓ Disminuye el uso de procesos y agentes de separación
- ✓ Permite el uso de materiales no tóxicos
- ✓ Aumenta la selectividad

El mecanismo general de la catálisis heterogénea consta de cinco pasos que se mencionan a continuación y se ilustra en la Figura 3.4.1.

1. Difusión de las moléculas reactantes.
2. Adsorción de las moléculas, reactantes, en la superficie del catalizador.
3. Reacción en la superficie catalítica.
4. Desorción de los productos de la superficie catalítica.
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida.



Figura 3.4.1. Mecanismo general de la catálisis heterogénea.

3.5. Técnicas empleadas en la caracterización de catalizadores.

Para obtener un conocimiento pleno de las propiedades (catalíticas, superficiales y estructurales) de un material en estudio, la literatura [31] recomienda la caracterización física-química del mismo, empleando diversas técnicas analíticas, entre las que se encuentran la difracción de rayos X, isoterma de adsorción, análisis térmicos (TGA-DSC), resonancia magnética nuclear, microscopía electrónica de barrido y la función de acidez de Hammett.

A continuación se muestra de manera resumida la información que se obtiene de cada una de ellas.

- La *difracción de rayos X*, por el método de polvos, es una técnica no destructiva que sirve para identificar las fases cristalinas de los compuestos químicos que constituyen a la muestra [32].

- El *método de BET*, es una técnica que sirve para determinar el área superficial específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro de un sólido [33] esto se logra midiendo directamente la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido.
- El *análisis térmico* [34] proporciona información importante sobre las propiedades dependientes de la temperatura de los materiales y los procesos inducidos térmicamente. Este engloba una serie de técnicas entre las cuales está el *análisis termogravimétrico* (TGA) en el cual se registra la pérdida de materia en la muestra en función de la temperatura, y la *calorimetría diferencial de barrido* (DSC) que estudia la entalpía de la muestra, que en conjunto nos indican la estabilidad térmica del material en estudio.
- La *resonancia magnética nuclear en estado sólido* proporciona información útil sobre el número de moléculas en la unidad asimétrica, se puede medir distancias internucleares directamente y permite determinar la presencia de núcleos específicos como ^{27}Al y ^{29}Si en arcillas y minerales [35] y por ende considerar su acidez de Lewis y/o de Brönsted-Löwry.
- La *microscopía electrónica de barrido* es una técnica que permite la observación superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Se basa en la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de eV, y electrones de alta energía dispersada, los cuales se refleja de nuevo al exterior para formar la imagen [36].
- La función de acidez de Hammett [37, 38] (H_0) es una medida de la acidez que se usa para soluciones de ácidos muy fuertes. La acidez de Brönsted es medida a través de una escala de pH (0-14), pero debido a su aplicación limitada, Hammett y Deyrup desarrollaron una escala que expresara la acidez de soluciones más concentradas o no acuosas. El método consiste en medir el grado de protonación de un indicador básico débil, en una solución ácida.

3.6. Benciltoluenos

Los arilmetanos obtenidos a partir de reacciones de sustitución electrofílica aromática, son una clase de compuestos químicos dentro de los cuales se encuentran los regio-isómeros del benciltolueno, que también son conocidos como metildifenilmetanos ó feniltolilmetanos; presentan una composición de $C_{14}H_{14}$, con un peso molecular de 182.27 g/mol, 92.96% C, 7.74%H, éstos se ilustran en la Figura 3.6.1.

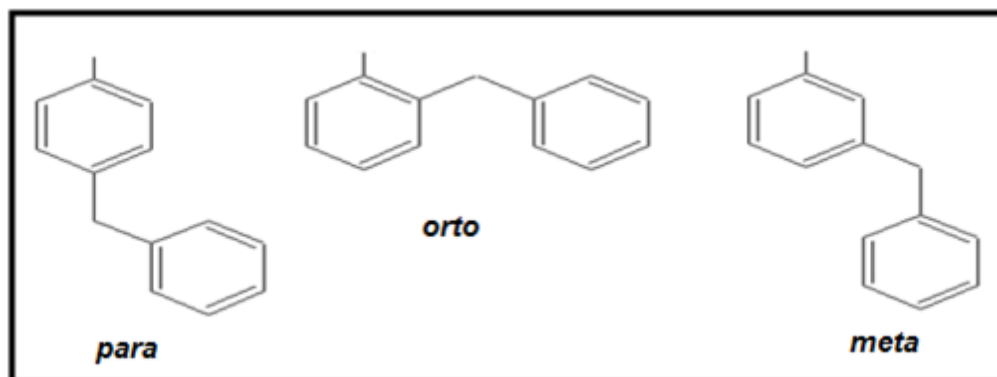


Figura 3.6.1.Regioisómeros del benciltolueno.

Los benciltoluenos son productos de gran valor comercial por sus aplicaciones [39] se usan en la producción de jabones, como aditivos para combustibles de aviones [40] y muy en especial como componentes principales de los aceites aislantes para transformadores de alto voltaje [41]. Cabe mencionar que la reacción (Friedel-Crafts) de formación de los benciltoluenos se lleva de manera muy sencilla y rápida al utilizar algún catalizador que tenga comportamiento ácido de Lewis. En este tipo de reacción las sustituciones más favorecidas se dan en las posiciones *orto* y *para*.

3.7. Reacción de Friedel-Crafts

Una de las reacciones de sustitución electrofílica aromática, más útil, es la alquilación, la cual consiste en la inserción de un grupo alquilo al anillo de benceno. Charles Friedel y James Crafts informaron en 1877 que los compuestos aromáticos pueden alquilarse por medio de un cloruro de alquilo en presencia de cloruro de aluminio como catalizador [42].

Actualmente la reacción de Friedel-Crafts es un tipo de reacción-de sustitución electrofílica aromática- en la que un halogenuro de alquilo con un compuesto aromático en presencia de un ácido de Lewis como catalizador da por resultado el reemplazo de un hidrógeno por un sustituyente alquílico. El mecanismo general de ésta, se presenta de manera resumida en la figura 3.7.1:

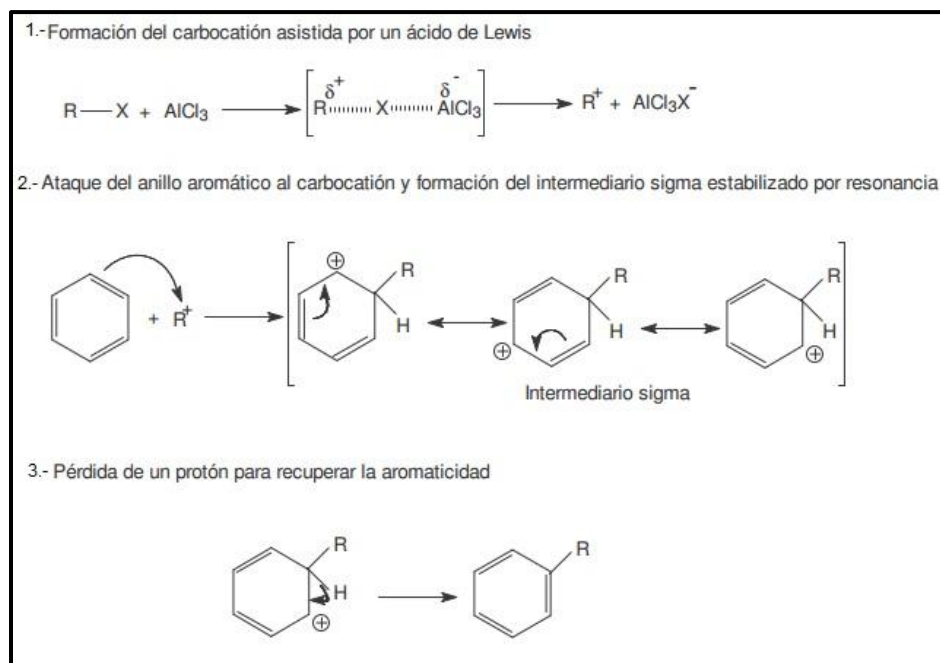


Figura 3.7.1. Mecanismo general de una reacción de alquilación de Friedel-Crafts.

Las alquilaciones de Friedel-Crafts pueden llevarse a través de cualquier sustancia de partida que pueda generar carbocationes que regularmente suelen reorganizarse, ya sean haluros de alquilo, alquenos o a partir de olefinas.

3.8. Antecedentes del grupo de trabajo.

Una propiedad remarcable de algunos suelos arcillosos y por ende con alto contenido de aluminosilicatos; como las zeolitas y las bentonitas, es que actúan como catalizadores ácidos (Lewis / Brönsted-Löwry) en reacciones químicas; además de tener una amplia aplicación en el área de la investigación y en la industria (cerámicos, metal, papel y alimentos); en lo general éstos suelen ser empleados como adsorbentes, agentes de decoloración e intercambiadores de iones.

Asímismo, las arcillas se han empleado en un gran número de reacciones-catalíticas, por ejemplo: Diels-Alder, Friedel-Crafts, la síntesis de sintones de organosulfuros [43-47], entre otras muchas (Tabla 3.8.1); también se sabe que este tipo de materiales pueden llevar a cabo reacciones proporcionando rendimientos altos que por otros catalizadores ácidos conocidos no se tienen.

Tabla 3.8.1. Algunas reacciones importantes a nivel industrial en que se usan aluminosilicatos como catalizadores.

<i>Proceso</i>	<i>Ejemplo</i>
Cracking de hidrocarburos	$C_{12}H_{18} \xrightarrow{\text{arcilla}} C_2H_4 + C_6H_6 + C_4H_8$
Desproporcionamiento de compuestos aromáticos	$2(C_6H_5CH_3) \xrightarrow{\text{ZSM-5}} C_6H_6 + C_8H_{10}$
Reacciones de alquilación	$C_6H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{\text{ZSM-5}} C_6H_5C_2H_5$
Conversión de metanol a gasolina	$MeOH \xrightarrow{\text{ZSM-5}} \text{Gasolina} + H_2O$
Síntesis de metil terbutil éter (MTBE)	$MeOH + \text{ \xrightarrow{\text{arcilla}} t\text{-Bu OMe}$
Formación de acetato de etilo	$C_2H_4 + AcOH \xrightarrow{\text{arcilla}} AcOEt$

En lo particular, desde hace ya más de 30 años, nuestro grupo de trabajo ha venido llevando a cabo diferentes reacciones orgánicas, sobre todo en el ámbito de la catálisis heterogénea al emplear arcillas bentoníticas-mexicanas, como catalizadores y/o medio de reacción, ya sea como ácidos de Brønsted-Löwry o Lewis; éstos son económicos y han resultado en ocasiones ser más selectivos en una reacción, **sobre todo muy importante, es que resultan ser menos agresivos al ambiente en comparación con otros muchos catalizadores que son tóxicos.** Así, sabiendo de antemano que el Tonsil Actisil FF (TAFF) es una arcilla bentonítica que se produce en México en grandes cantidades con un costo bajo y su utilidad es conocida en el ámbito industrial, hace tres décadas se inicio el interés en estudiar a este material como catalizador en reacciones orgánicas.

En 1981 se originó la primera publicación [48] relacionada con el empleo de esta arcilla; a raíz de este trabajo, surgieron grupos de investigación en diversas instituciones y dependencias, que tomaron como una de sus líneas de trabajo al Tonsil: FES-Cuautitlán, Instituto de Química-UNAM, UAM-Iztapalapa y ENCB-IPN. Una década después de haberse iniciado los estudios de la aplicación del Tonsil, en 1991 una de las publicaciones [9], fue seleccionada por su originalidad en “*Recent Topics from the Chemical Literature*”, siendo también citada en un Catálogo de Reactivos-Extranjero [10, 11] en el cual se presenta al Tonsil como ejemplo de un reactivo especial para uso en investigación.

A la fecha, y mediante el empleo del Tonsil en reacciones tales como: oxidaciones [49-54], sustituciones nucleofílicas o electrofílicas aromáticas o alifáticas [55-63] y condensaciones [64-66], se han realizado múltiples investigaciones que han sido objeto de diversos trabajos de tesis de licenciatura, maestría y doctorado, además de casi un centenar de publicaciones internacionales, donde la revista *Trends in Heterocyclic Chemistry* hizo la invitación para recopilar todas estas investigaciones en un review publicado en 2003 [5].

3.9. Descripción del sitio de muestreo F-1409 Tamiahua, Veracruz.

El estado de Veracruz tiene una extensión de 71 826 kilómetros cuadrados (Km²), por ello ocupa el lugar 11 a nivel nacional al ser una de las entidades más grandes de la República Mexicana, representa el 3.7% de la superficie del País. Sus coordenadas geográficas extremas son: al norte 22° 28', al sur 17° 09' de latitud norte; al este 93° 36' y al oeste 98° 39' de longitud oeste, quedando limitado al norte por el estado de Tamaulipas, al oeste por San Luis Potosí, Hidalgo y Puebla, al sur y suroeste por Oaxaca, al sureste por Chiapas y Tabasco y finalmente al este por el Golfo de México (figura 3.9.1).



Figura 3.9.1. Ubicación del estado de Veracruz.

La muestra F 14-09 corresponde a un perfil que se encuentra en el Rancho “Los Naranjos” en Ozuluama, Municipio de Tamiahua, Estado de Veracruz, México; ubicado en un lomerío dentro de la Provincia fisiográfica de la llanura costera del Golfo Norte (figura 3.9.2) y que corresponde a la Subprovincia de la llanura costera Tamaulipeca; latitud geográfica: 21° 40.024 y longitud geográfica: 97° 53.028, a una altitud de 40 m.s.n.m., con temperatura media de 25°C y 1,350 mm. de precipitación anual.

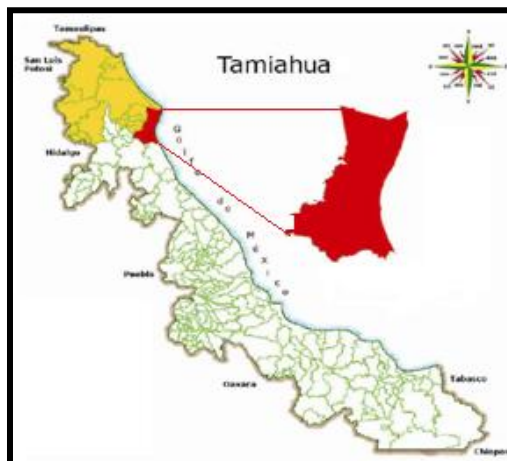


Figura 3.9.2. Ubicación del municipio Tamiahua en el estado de Veracruz

El material edáfico fue tomado y caracterizado por personal de campo, laboratorio y gabinete del INEGI, Institución que nos proporcionó la muestra para la realización de este estudio. A la toma de la muestra INEGI reporta que el terreno estaba drenado y presentaba huellas de erosión hídrica laminar. La vegetación que se encontraba presente era de pasto cultivado y cultivo de café (figura 3.9.3). El perfil tuvo 125 cm. de profundidad y su clasificación WRB de acuerdo al INEGI es Vertisol calci-endosódico.

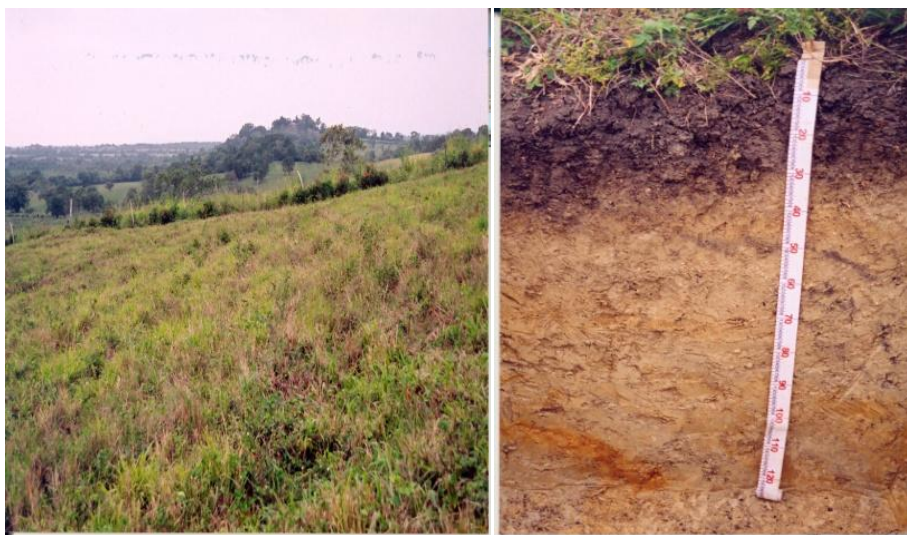


Figura 3.9.3. Sitio en donde fue levantada la muestra en estudio F 1409.

El análisis edafológico de la muestra F 14-09 proporcionado por el INEGI se muestra en la Tabla 3.9.1. La muestra en estudio corresponde al segundo horizonte del suelo, el cual se encontraba entre los 34 y 63 cm de profundidad; se trata de un suelo de textura migajón arcillo arenosa, con bajo contenido de carbono orgánico, con efectos de la salinidad casi nulos: 0.1 dS/m conforme a Richards (1962), con pH de 8.6, que de acuerdo a Moreno (1980), se clasifica como fuertemente alcalino y presenta un valor de C.I.C de 25.3 meq/100 g de suelo, lo cual conforme a De la Teja (1982) se considera bajo.

Tabla 3.9.1. Análisis edafológico de la muestra F 14-09 Tamiahua.

INSTITUTO DE ESTADISTICA GEOGRAFIA E INFORMATICA DIRECCION GENERAL DE GEOGRAFIA DEPARTAMENTO DE ANALISIS DE MATERIALES				
Horizonte o Capa	Apks	Ck	Ctkn	Cck
Profundidad (cm)	0-34	34-63	63-92	92-125
No. de Laboratorio	03-31	03-31	03-31	03-31
% de arcilla	34	31	26	16
% de limo	31	12	24	24
% de arena	35	57	50	60
Clasificación textural	Cr	Cra	Cra	Ca
Color en seco	2.5Y 4.5/1	2.5Y 6/2	2.5Y 7/2	2.5Y 7.5/3.5
Color en húmedo	2.5Y 3/1	2.5Y 5/2	2.5Y 6/3	2.5Y 7/4
C.E. dS/m	0.2	0.1	0	0.1
pH en agua	8.3	8.6	8.9	8.4
% CO	2.5	1.1	0.6	0.4
CIC meq/100 g	27.7	25.3	25.7	18.1
PSB %	100	100	100	100
Na cmol/kg	0.2	0.3	0.4	0.3
PSNa %	0.7	1.2	1.6	1.7
K cmol/kg	1.8	0.4	0.2	1.8
Ca cmol/kg	43.9	52	46	45
Mg cmol/kg	4	3	2	1
% CaCO ₃	27.6	31	39	46

Fuente: INEGI

4. HIPÓTESIS

Algunos suelos arcillosos mexicanos han demostrado poseer poder catalítico, en diversas transformaciones químicas, por lo que si se caracteriza adecuadamente un material arcilloso (INEGI clave **F 14-09**), que pertenece a un suelo de Tamiahua, Estado de Veracruz, y además si se evalúa éste para la promoción de reacciones de tipo Friedel-Crafts se dará a conocer un nuevo catalizador de menor impacto con el ambiente. Así mismo se colaborará con el INEGI al ampliar el acervo de información sobre los suelos arcillosos de México.

5. OBJETIVOS

GENERAL

Interpretar los resultados proporcionados de las diversas técnicas analíticas que se utilizaron para caracterizar espectroscópicamente una muestra de suelo originaria de Tamiahua, Estado de Veracruz, además de determinar en forma complementaria su posible poder catalítico mediante la producción de una reacción de Friedel-Crafts de benciltoluenos. Todo lo anterior para proponer un nuevo catalizador menos agresivo con el ambiente para la producción de las moléculas objetivo; además de contribuir al acervo informativo del INEGI.

PARTICULARES

- ◆ Interpretar los resultados obtenidos de las diversas técnicas analíticas que se utilizaron para la caracterización espectroscópicamente del material en estudio que fueron proporcionados, esto con la finalidad de poder:
 - Identificar los minerales presentes en la muestra INEGI **F 14-09**, con la técnica de difracción de rayos X, y predeterminar el posible carácter catalítico.
 - Establecer, los parámetros superficiales de la muestra en estudio como son: el área superficial específica, el volumen de poro y el diámetro de poro promedio, por medio del método BET.
 - Conocer a través de los análisis térmicos TGA y DSC, la estabilidad térmica del material objetivo.
 - Analizar los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al en base a un estudio de RMN mediante la aplicación del ángulo mágico, con el fin de establecer qué tipo de ambientes químicos rodean a los silicios y aluminios presentes para confirmar los aluminosilicatos presentes y por ende la acidez factible.
 - Observar la morfología del suelo a través de microscopía electrónica de barrido.
 - Hacer reaccionar las bases de Hammett con la muestra en estudio, para construir una escala donde se ubique la misma con respecto a su acidez de Brönsted-Löwry.

- ◆ Evaluar el poder catalítico de la muestra de suelo mediante una reacción de alquilación de Friedel-Crafts, aplicando de esta manera los principios 5 y 9 de Química Verde.

- ◆ Comparar los resultados obtenidos de las diversas fuentes de activación (térmica-clásica, irradiación de infrarrojo y microondas), para saber cual proporciona mejores porcentajes de formación de productos en el menor tiempo de reacción y por ende incidir en el menor impacto energético y en consecuencia tener un acercamiento con el principio número 6 de la Química Verde.

6. EXPERIMENTAL

6.1. Condiciones de trabajo y equipos empleados en las técnicas de caracterización.

Es importante mencionar que las técnicas de caracterización de difracción de rayos X fue realizado por la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna, la determinación de los parámetros superficiales, mediante el método BET y los análisis térmicos y la técnica de RMN de sólidos las realizo el Dr. Jorge Balmaseda y finalmente la microscopia electrónica de barrido fue realizado por el Tec. Rodolfo Roblez, a quienes se agradece su colaboración para la realización del presente trabajo.

La caracterización espectroscópica de la muestra de suelo en estudio, se llevo a cabo de la siguiente manera.

- ❖ La difracción de rayos X; se realizó por el método de polvos para la identificación de compuestos policristalinos. La muestra se analizo en un difractómetro SIEMENS D5000, utilizando radiación $K\alpha$ de Cu, a una longitud de onda de 1.514 Å durante 65 min. El patrón de difracción se obtuvo a un ángulo 2θ en un intervalo de 3 a 90 grados.

- ❖ La determinación de los parámetros superficiales, mediante el método BET; se realizó en un analizador de área superficial y porosidad ASAP 2020 de la firma Micromeritics, equipado con dos sistemas de alto vacio libre de aceite e independientes que permiten realizar la preparación y el análisis en forma concurrente. Cabe mencionar que antes de realizar los análisis de adsorción de nitrógeno, la muestra fue desgasificada calentándola a 1°C por min hasta 200°C manteniendo esta última temperatura durante 12 horas; posteriormente la muestra de mantuvo al vacio otras 12 horas.

- ❖ Los espectros de resonancia magnética nuclear para sólidos se obtuvieron mediante el método de ángulo mágico, a efecto de determinar la presencia de los núcleos de ^{29}Si y ^{27}Al , para lo cual se empleo un equipo Varian Mercury 300 con una sonda CP-MAS de 4 mm en un espectrómetro Bruker modelo ASX300 operando a 78.2 MHz para el caso de ^{27}Al y a 56.6 MHz para el ^{29}Si , aplicando un campo magnético externo de 7.4 teslas.
- ❖ Para el análisis térmico se utilizó un analizador simultaneo TGA/DSC, STD Q600 de la firma TA Instruments. Este análisis se realizo en atmosfera de nitrógeno, a una razón de calentamiento de 10°C/min, hasta 900°C.
- ❖ La microscopia electrónica de barrido; se llevo a cabo en un microscopio Germany Modelo DMS 960, acoplado con un espectrofotómetro de rayos X.

6.2. Determinación de la función de acidez de Hammett.

Este análisis fue realizado por la Dra. Yolanda Vargas. Para determinar si la muestra en estudio presenta carácter ácido de Brønsted-Löwry se realizo una prueba de colorimetría por medio de la función de acidez de Hammett. A continuación (tabla 6.2.1) se presentan las bases de Hammett empleadas con sus respectivos valores H_0 .

Tabla 6.2.1. Bases de Hammett empleadas para la determinación de acidez

Base de Hammett	H_0
6-Bromo-2,4-dinitroanilina	-6.6
4-Nitrozobenceno (anaranjado de metilo)	-3.3
Violeta de genciana	-3.2
Cristal violeta	0.8
Rojo neutro	6.8

La muestra se colocó en viales de 10 mL dentro de una estufa a 80 °C durante 30 min. Posteriormente a cada vial se le agregaron 5 mL de la solución de las bases de Hammett. Para cada evento, se esperó un tiempo aproximado de 24 hrs para detectar cambios de coloración en las soluciones.

6.3. Evaluación de la actividad catalítica.

Para llevar a cabo las reacciones de Friedel-Crafts, y por ende establecer el carácter catalítico de la arcilla estudiada, se utilizaron, tolueno (C_7H_8) y cloruro de bencilo (C_7H_7Cl) como reactivo y sustrato respectivamente. Cabe señalar que este último fue preparado mediante la reacción del ácido clorhídrico (HCl) y el alcohol bencílico (C_7H_8O) con una relación 3:1 respectivamente. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 1 hora, acto seguido, la mezcla se colocó en un embudo de separación para obtener la fase orgánica, a la que se le agregó sulfato de sodio anhidro.

El tolueno utilizado se secó mediante sodio metálico, empleando benzofenona como indicador, para después ser destilado y almacenado en atmósfera inerte.

Dado el interés principal de este trabajo, se empleó como agente catalítico la arcilla en estudio (**F 14-09** Tamiahua, Veracruz), ésta fue colocada previamente a su uso, en la estufa a una temperatura de $90^\circ C$.

El seguimiento de las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts, fueron realizadas por medio de cromatografía en capa fina (*ccf*), para lo cual se emplearon rotafolios de gel de sílice F_{254} marca Merck; el sistema eluyente fue 80/20 de *n*-hexano/AcOEt; y como revelador se utilizó: una lámpara de luz ultravioleta, vapores de yodo y una solución de $CeSO_4 \cdot H_2SO_4$ 1%.

6.4. Condiciones de la reacción de Friedel-Crafts.

Las mezclas de reacción requirieron cloruro de bencilo (0.25 mL) y tolueno (2.5 mL), éstas cantidades se complementaron con 50 mg del catalizador en estudio. Es necesario resaltar que para los diferentes casos evaluados se modificaron dos parámetros: tiempo de reacción y fuente de activación: (térmica-clásica, así como irradiaciones infrarroja y microondas).

6.4.1. Reacciones activadas mediante tratamiento térmico-común.

Para las reacciones efectuadas en el sistema térmico-común se utilizó un matraz de bola con volumen de 50 mL, en el cual se mezclaron, sustrato, reactivos y catalizador, la mezcla resultante fue sometida a temperatura de reflujo del tolueno (figura 6.4.1.1), cada reacción particular se mantuvo en agitación constante de 100 rpm por diferentes tiempos determinados.



Figura 6.4.1.1. Montaje experimental para el sistema térmico

6.4.2. Reacciones activadas con radiación infrarroja.

Para la activación por radiación Infrarroja se utilizó un equipo que se muestra en la Figura 6.4.2.1., éste se armó a partir de un microondas descompuesto, al cual se le reemplazó el magnetrón por una lámpara de radiación Infrarroja (de la región media). Al igual que en el método anterior se emplearon las mismas cantidades de sustrato, reactivo y catalizador a condiciones de reflujo para efectuar cada reacción.

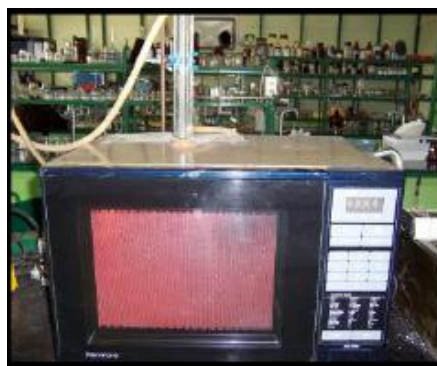


Figura 6.4.2.1. Equipo utilizado para las reacciones activadas por Infrarrojo

6.4.3. Reacciones activadas con energía de microondas.

Para la activación con microondas se utilizó un horno reactor de microondas marca SEV, que posee una cavidad diseñada para una sola onda que permite calentar muestras pequeñas de manera muy eficiente, como se muestra en la Figura 6.4.3.1. Al igual que los sistemas anteriores se utilizaron las mismas cantidades de reactivo, sustrato y catalizador a reflujo, aplicando una potencia de 90.



Figura 6.4.3.1. Equipo utilizado para las reacciones activadas con microondas

6.5. Identificación y cuantificación de la formación de benciltoluenos

Es importante mencionar que el resultado de cada reacción de alquilación mediante las distintas fuentes de activación, así como de los diferentes tiempos corresponde al promedio de tres ocasiones para cada tiempo de reacción, esto con el fin de obtener resultados confiables.

Como consecuencia de lo anterior fue requerido identificar y cuantificar los benciltoluenos formados, para ello se empleó como guía primaria la cromatografía en capa fina, combinada con mayor profundidad por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H , siguiendo la desaparición de la señal del metileno base del cloro en el cloruro de bencilo en combinación con la aparición de la señal correspondiente al metileno doblemente bencílico de los benciltoluenos.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó anteriormente, para obtener un conocimiento pleno de las propiedades (catalíticas, superficiales y estructurales) de un material en estudio, la literatura [30] recomienda la caracterización espectroscópica del mismo a través de diversas técnicas analíticas, en consecuencia, en este apartado se muestran los resultados proporcionados y la discusión de estos para cada una de las técnicas empleadas en la correspondiente caracterización.

7.1. Difracción de rayos X

En el patrón de difracción de rayos X correspondiente a **INEGI F 1409**, que se muestra en la Figura 7.1.1, se observan las fases de los minerales presentes, con valores de 2θ en: 5.8, 19.7, 25.3, 34.8/22, 23.6, 24.3, 27.9, 29.9 que corresponden a una montmorillonita ($\text{CaO} \cdot 2(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) respectivamente.

También se presentan valores de 2θ en 23, 29.4, 31.4, 36, 43.1, 47.1, 47.5, 48.5, 56.6, 57.4, 60.7, 63.1, 64.7, 65.7, 69.3, 70.4, 72.9, 77.1, 83.7, 84.8, congruentes para calcita (CaCO_3); y 20.8, 26.6, 36.5, 40.3, 45.8, 50.1, 54.8, 59.9, 67.7, 68.1, 75.6, 79.8, 81.4, pertenecientes a cuarzo (SiO_2).

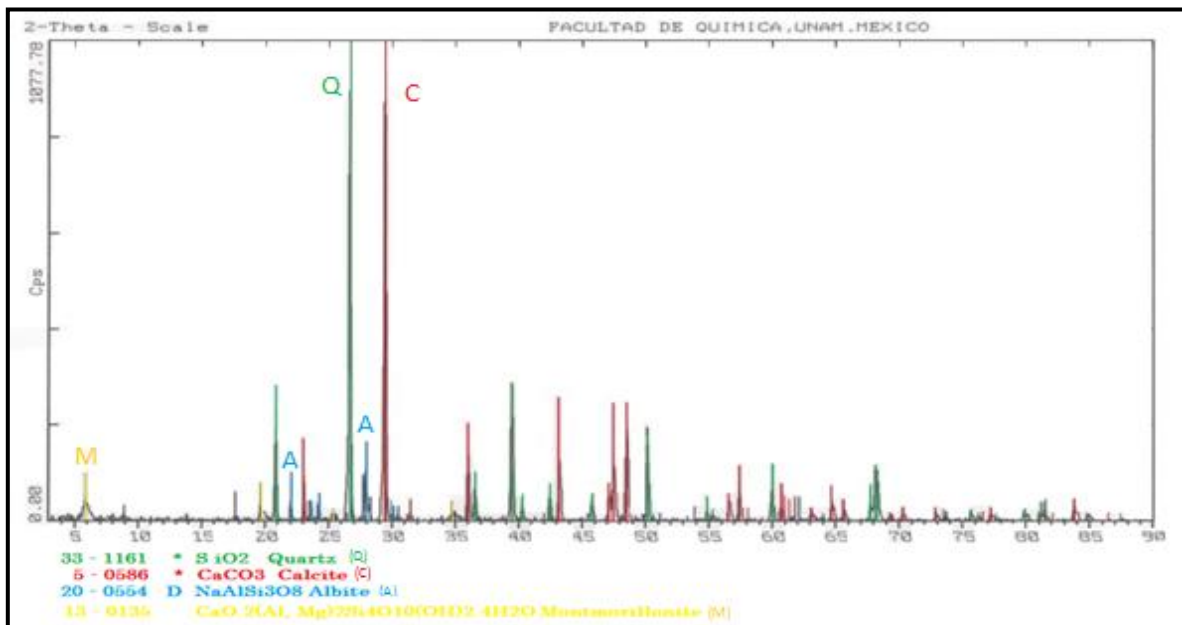


Figura 7.1.1. Patrón de difracción de rayos X.

Considerando las estructuras moleculares de los minerales determinados (Fig. 3.2.1.1.3 y 3.2.3.2), tanto la montmorillonita como la albita tienen como uno de sus elementos principales al aluminio, lo que les brinda un carácter ácido de Lewis, lo que en consecuencia sugiere actividad catalítica en este contexto. Adicionalmente los grupos silanoles presentes en la estructura de la montmorillonita le confieren carácter ácido del tipo Brönsted-Löwry.

7.2. Determinación del SSA, Vp y Dp por el método de BET.

Aplicando el método de BET, se adquirieron los correspondientes parámetros superficiales para la muestra: un área superficial específica (SSA) de 4.44 m²/g; un volumen de poro (Vp) de 9.71x10⁻³ cm³/g y un diámetro de poro promedio (Dp) de 87.43 Å.

De acuerdo a la clasificación de porosidad dada por Leofanti [67], donde se establece que un material se clasifica como mesoporoso cuando el diámetro de poro se encuentra dentro del intervalo de 2 nm a 50 nm (20 a 500 Å), se considera que la muestra en estudio pertenece al grupo de los mesoporosos al tener un diámetro promedio de poro de 87.43 Å.

Es importante mencionar que el SSA [68] de un suelo es la suma de las SSA de la arena, limo y arcillas, que componen al mismo y que el valor del SSA depende del método de obtención, (BET-N₂, EGME, MB-titration, ó MB-spot). Debido al menor tamaño de partícula de las arcillas, la mayor contribución al SSA corresponde a las arcillas presentes en el suelo. Cabe mencionar que las bentonitas (cuyo componente principal es montmorillonita) presentan áreas superficiales específicas entre 2 y 150 m²g⁻¹ en función del tipo de catión y microestructura [69], en tanto que la albita es un mineral que presenta menor área superficial específica entre 8 y 10 m²g⁻¹, en función del tamaño del grano [70].

En el caso de los suelos el SSA es proporcional al contenido de arcilla en la muestra de suelo [71]. Valores de SSA-BET alrededor de 5 m²g⁻¹ son coincidentes con suelos con un contenido de arcilla menor al 10%, en consecuencia el suelo utilizado en esta investigación presenta un contenido bajo de arcilla.

A pesar de no presentar un área superficial grande como la mayoría de los materiales montmorilloníticos conocidos (Tabla 7.2.1.), los valores del volumen de poro y diámetro de poro, se consideran adecuados para conferirle a la arcilla una alta selectividad debido a que los poros en general se consideran microreactores para llevar a cabo diversas reacciones dentro de los mismos.

Tabla 7.2.1. Propiedades superficiales para diversos materiales montmorilloníticos.

Catalizador	SSA (m²/g)	Vp (cm³/g)	Dp (Å)
Bentonita Húngara	31	0.040	51
Bentonita Bávara	88	0.197	44
KIO	229	0.320	56
KO	268	0.380	57
KPIO	169	0.300	71
KS	322	0.465	58
KSF	9	0.011	50
KSF/O	117	0.215	74
TAFF	198	0.032	77.8
Montmorillonita Mexicana [72]	23	-	220

7.3. Análisis térmico

Las curvas experimentales del análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la muestra **F 1409 Tamiahua**, se presentan en la Figura 7.3.1. El análisis TGA muestra una curva correspondiente, en lo general, a la descomposición térmica de los materiales heterogéneos con la formación de productos de reacción volátiles, al respecto, se observa una pérdida de materia a una temperatura de 120 °C, que corresponde principalmente al agua adsorbida en la superficie de las partículas de la muestra, a su vez en 350° C se detecta una pérdida de material asignada a la extracción de agua en los espacios entre capas de los minerales aluminosilícicos y a la emisión de gases de combustión de la materia orgánica.

Del mismo modo a una temperatura de 700 °C se tiene una pérdida de material asociado con la deshidroxilación y consecuente destrucción de la estructura montmorillonítica y la descomposición de otras fases sólidas presentes en la muestra.

Por otra parte, respecto a la caída en la curva principal TGA a 650 °C, es apropiado considerar que es debida a la calcinación del carbonato de calcio y su consecuente transformación en óxido de calcio, ya que existen cantidades significativas del compuesto anterior en la muestra en estudio.

En cuanto a la DSC muestra la degradación del material en estudio, lo que indica un proceso endotérmico, en un rango de 200 a 300 °C, esto se debe a la combustión de materia orgánica. A medida que la muestra contiene diferentes compuestos inorgánicos y es heterogéneo en tamaño y composición, las curvas resultantes DSC y TGA son también difíciles de analizar, ya que existen diferentes compuestos con un comportamiento térmico diferente.

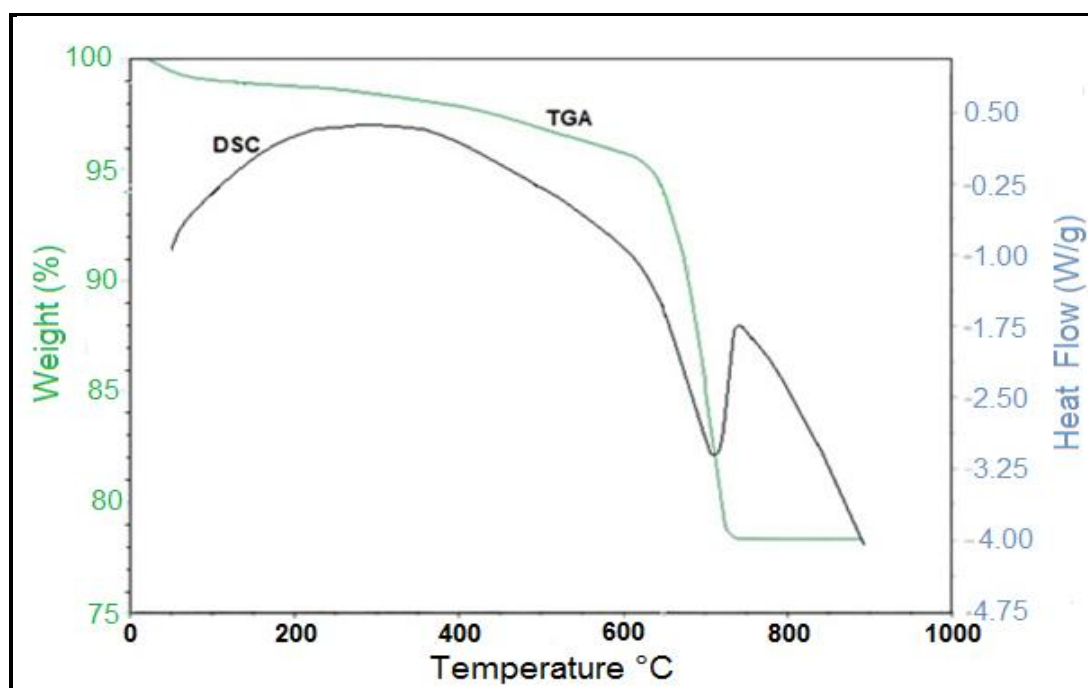


Figura 7.3.1. Análisis térmico simultáneo de TGA/DSC de la muestra F 1409.

7.4. Resonancia magnética nuclear

En el espectro de ^{29}Si , obtenido a partir de la resonancia magnética nuclear mediante la aplicación de ángulo mágico, se manifestaron diferentes ambientes químicos, encontrándose una señal en -93.601 ppm asignada a unidades estructurales de $\text{Si}(4\text{Al})$ detectadas para montmorillonita y la otra con un desplazamiento químico de -110.041 ppm correspondiente a estructuras de $\text{Si}(1\text{Al})$, este desplazamiento ha sido observado para albita alta [73] (Figura 7.4.1.).

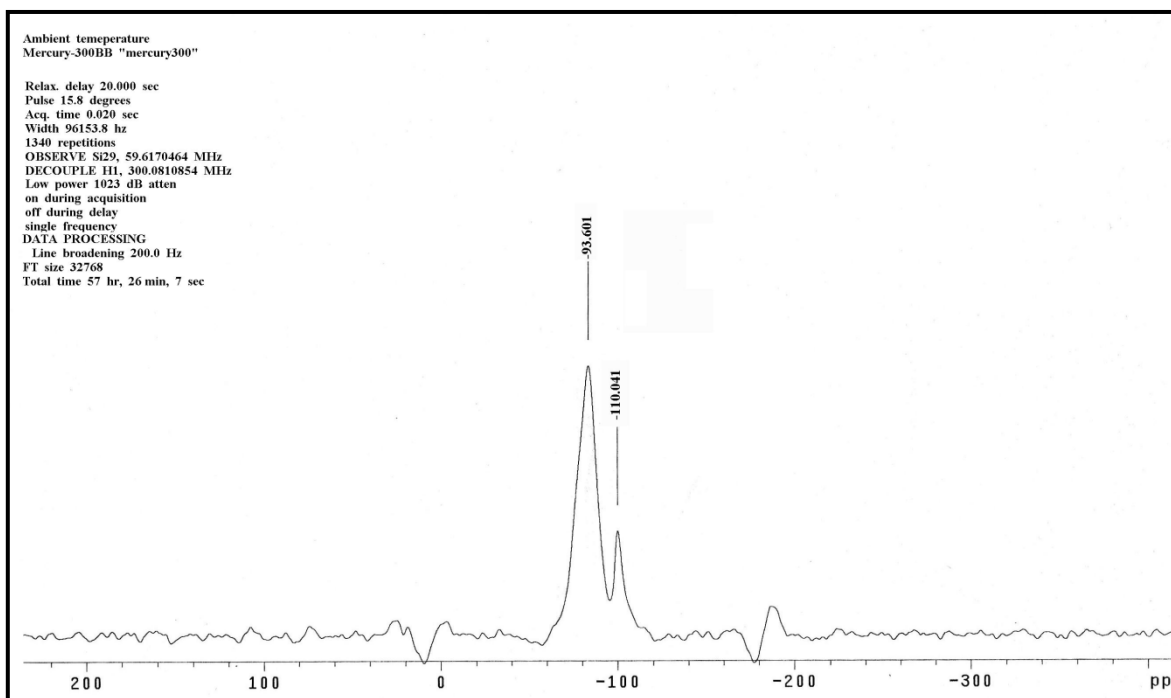


Figura 7.4.1. Espectro de MAS-RMN para el núcleo de ^{29}Si

Concerniente al espectro de MAS-RNM de ^{27}Al , se observa una señal de 61.751 ppm, la cual representa la presencia de un núcleo de aluminio tetraédrico AlO_4 (Al^{IV}), desplazamiento típico para el feldespato albita [74-75], mientras que la señal de -2.040 ppm indica la presencia de un núcleo de aluminio de coordinación octaédrica AlO_6 (Al^{VI}) asignado a aluminio octaédrico de montmorillonita [76] (Figura 7.4.2.).

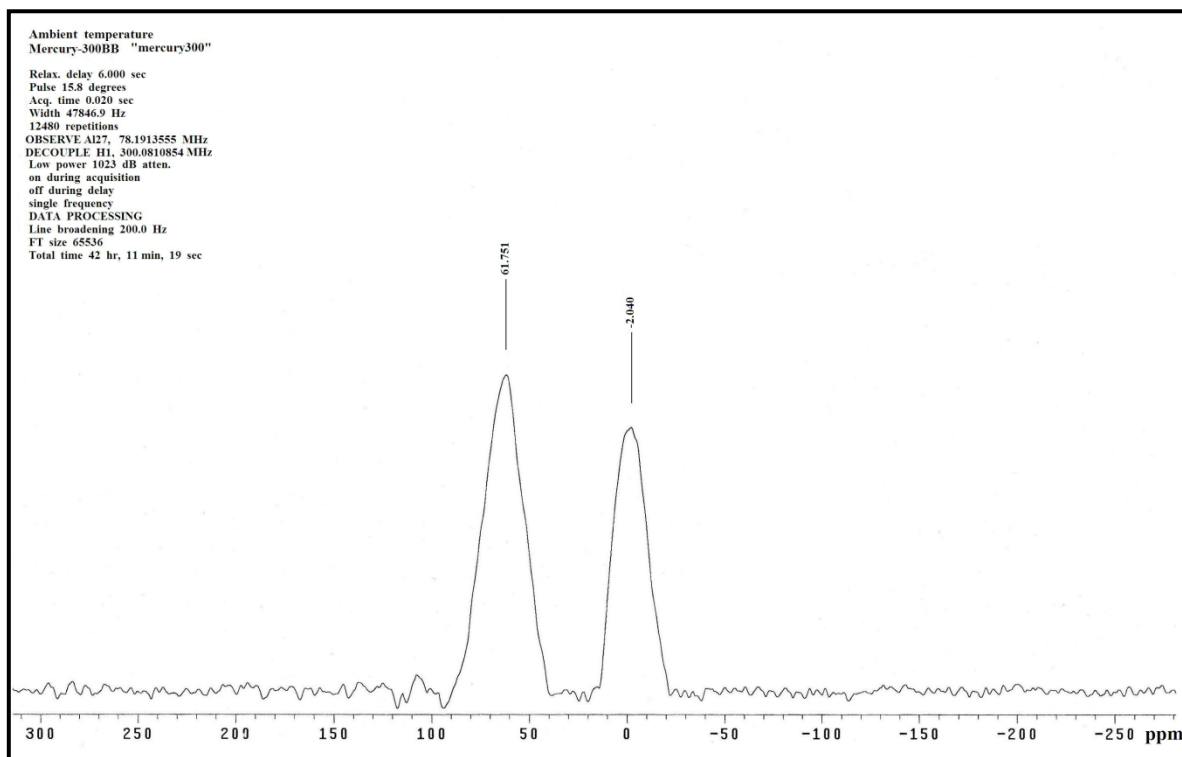


Figura 7.4.2. Espectro de MAS-RMN para el núcleo de ^{27}Al .

Es importante señalar que este tipo de ambientes químicos van acorde a la presencia de materiales aluminosilicatos como la montmorillonita y la albita, observados en el patrón de difracción de rayos X, reafirmando en consecuencia el carácter ácido de Lewis del material estudiado.

7.5. Microscopia electrónica de barrido

En la micrografía con aumento de 45 veces el tamaño original de la muestra que se presenta en la Figura 7.5.1 se observa un material morfológicamente heterogéneo tanto en forma como en tamaño de partículas constituyentes, al hacer un aumento de 100 veces el tamaño original, se corrobora lo mencionado anteriormente, como se muestra en la Figura 7.5.2. Al realizar una ampliación con aumento de 1 500 veces el tamaño real de la muestra, (figura 7.5.3) se logra un acercamiento a una partícula aislada, se observan irregularidades en la superficie las cuales le confieren una apariencia rugosa.

En las micrografías expuestas en las Figuras 7.5.4 y 7.5.5 con aumentos de 4 500 y 7 000 veces el tamaño original de la muestra, respectivamente, se observan que las irregularidades mostradas en la superficie se deben a la porosidad del material, esto concuerda con los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción-desorción los cuales indican la presencia de material mesoporoso.

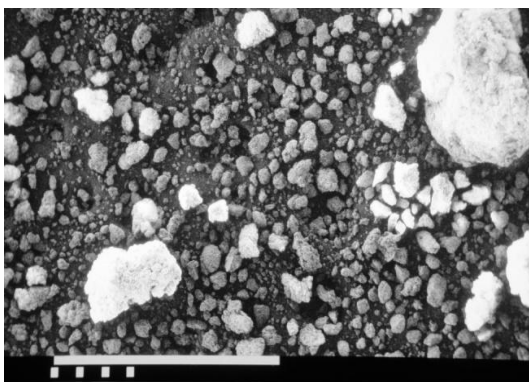


Figura 7.5.1. Micrografía con aumento 45x

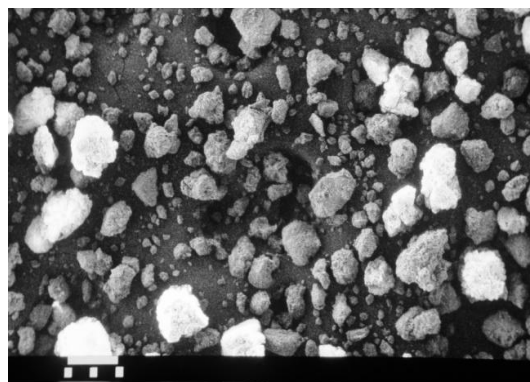


Figura 7.5.2. Micrografía con aumento 100x

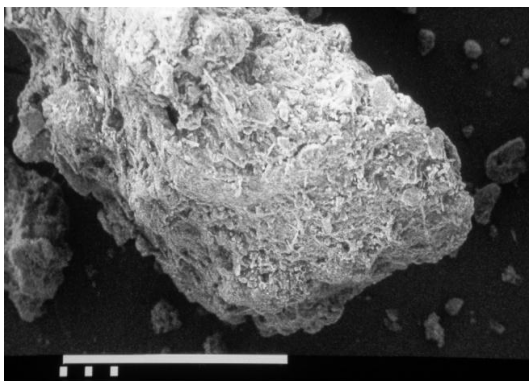


Figura 7.5.3. Micrografía con aumento 1500x

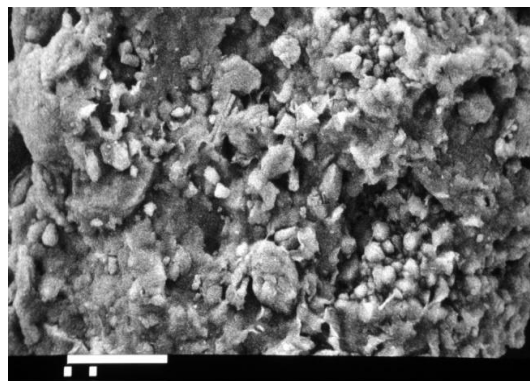


Figura 7.5.4. Micrografía con aumento 4500x

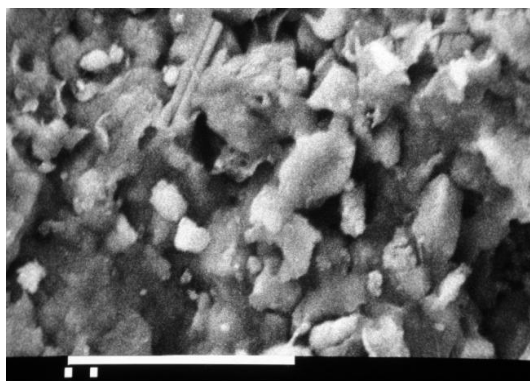


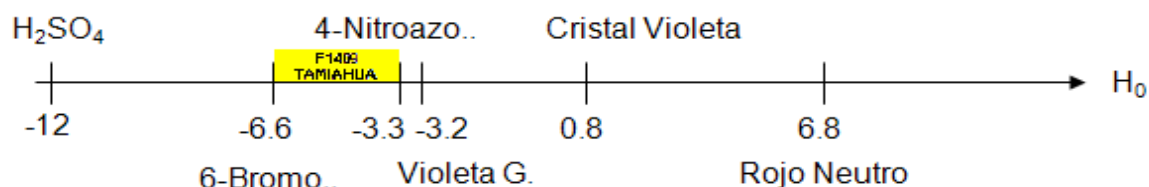
Figura 7.5.5. Micrografía con aumento 7000x

7.6. Determinación de la función de acidez de Hammett.

Para obtener una medida comparativa de la acidez en soluciones fuertemente ácidas, Hammett definió la acidez en función del grado de ionización de una serie de indicadores que son bases orgánicas débiles. Para fijar la escala de acidez, escogió un grupo de indicadores las nitroanilinas, que son del mismo tipo de carga y cuyas estructuras moleculares son también estrechamente parecidas unas a otras.

Por lo anterior, la acidez complementaria de la arcilla fue realizada por la función de la acidez de Hammett. Colocando el material bentonítico con un conjunto de cinco bases de Hammett y se observó un cambio de coloración en todas las bases, excepto con 6-bromo-2,4-dinitroanilina.

De acuerdo con los valores de H_0 de las bases, se estableció la siguiente escala para posicionar a la muestra dentro de un valor de acidez o superacidez.



La escala anterior indica que la muestra en estudio es más ácida que el 4-nitroazobenceno ($H_0 = -3.3$), pero menos que 6-bromo-2,4-dinitroanilina ($H_0 = -6.6$), lo que es congruente con el valor de H_0 que se ha reportado [77] para montmorillonitas y otras arcillas naturales el cual se encuentra entre $3.3 < H_0 < 4.8$, con lo que se afirma que la arcilla además de tener carácter ácido de Lewis, también presenta carácter ácido de Bönsted-Löwry debido a los grupos silanoles de la montmorillonita presente en la muestra.

7.7. Evaluación de la actividad catalítica

Debido a que los resultados obtenidos anteriormente reportan que el material en estudio presenta materiales aluminosilícicos, que es estable a altas temperaturas, es mesoporoso y además presenta acidez tanto de Lewis como de Brønsted-Löwry se consideró viable evaluar su uso como catalizador y en consecuencia establecer uno de los objetivos primordiales de este trabajo que es contribuir con uno de los pilares fundamentales de la Química Verde, específicamente la catálisis; lo anterior mediante la búsqueda de nuevos y en su caso mejores catalizadores no agresivos al medio ambiente, que en conjunto con varias condiciones adecuadas de reacción logran mejores acercamientos verdes.

Por ende, en esta parte del trabajo se evaluó el poder catalítico de la arcilla en estudio, mediante reacciones de Friedel-Crafts para la obtención de benciltoluenos (*orto*, y *para*, Figura 7.7.1), utilizando cloruro de bencilo como reactivo, tolueno como sustrato y disolvente y como catalizador el suelo-arcilloso **F 1409**.

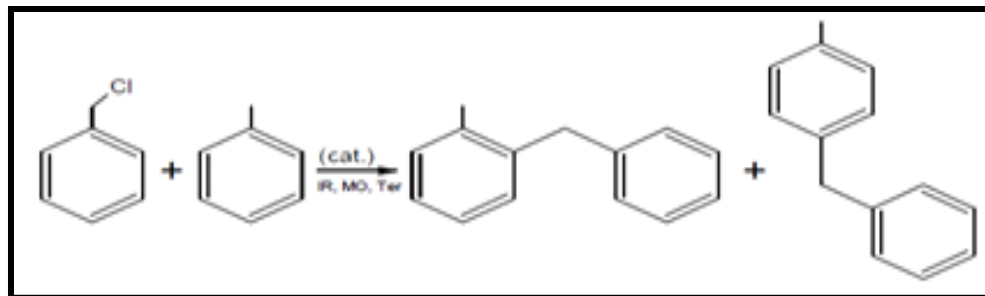


Figura 7.7.1. Reacción de Friedel-Crafts para la obtención de benciltoluenos.

7.7.1. Eficiencia para cuantificación del porcentaje de formación de benciltoluenos por método de activación

La actividad catalítica del material en estudio se determinó por medio de la obtención de benciltoluenos a través de varias reacciones de Friedel-Crafts, es importante mencionar que estas reacciones no solo se llevaron a cabo por medio de tratamiento térmico clásico, sino que se emplearon otras fuentes de activación como son infrarrojo y microondas.

Al mismo tiempo se realizó una comparación entre las fuentes de activación al efectuar las reacciones en varios intervalos de tiempo en cada una para conocer cuál es la más eficiente.

A continuación se presentan los porcentajes de formación de benciltoluenos, en función del tiempo para cada método de activación (tablas 7.7.1., 7.7.1.2 y 7.7.1.3).

Tabla 7.7.1.1. Porcentajes de formación de los productos con su respectivo tiempo de reacción, utilizando microondas

Tiempo de reacción	% de Formación de benciltoluenos *		
	Min	para	orto
2	50.81	44.08	94.89
3	53.50	41.81	95.31
5	60.57	35.05	95.62
7	59.32	38.61	97.93
9	55.99	44.00	99.99
10	60.00	33.99	99.99

*cada resultado es el promedio de tres eventos.

Tabla 7.7.1.2. Porcentajes de formación de los productos con su respectivo tiempo de reacción, utilizando infrarrojo

Tiempo de reacción	% de Formación de benciltoluenos *		
	Min	para	orto
2	49.61	37.55	87.16
5	53.53	39.54	93.07
7	53.81	40.54	94.35
10	54.19	41.89	96.08
15	65.34	34.65	99.99

*cada resultado es el promedio de tres eventos.

Tabla 7.7.1.3. Porcentajes de formación de los productos con su respectivo tiempo de reacción, utilizando tratamiento térmico tradicional

Tiempo de reacción	% de Formación de benciltoluenos*		
	<i>para</i>	<i>orto</i>	Total
2	52.66	37.36	90.02
5	54.41	39.47	93.88
7	52.84	42.00	94.84
10	53.27	42.71	95.98
15	61.96	38.03	99.99

cada resultado es el promedio de tres eventos.

En la Figura 7.7.1.1. se hace una comparación de los datos anteriores, mediante lo cual se logró establecer el medio más eficiente.

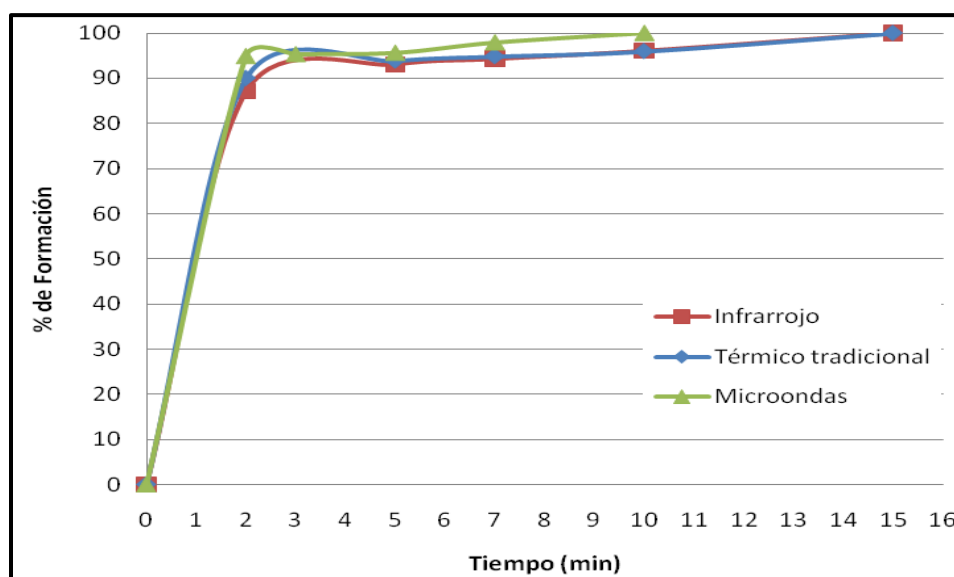


Figura 7.7.1.1. Comparación de los porcentajes de formación empleando diversas fuentes de activación

En la figura 7.7.1.2. se presenta una apertura de la “ventana de formación” para una comparación más precisa de los porcentajes de formación de cada fuente de activación.

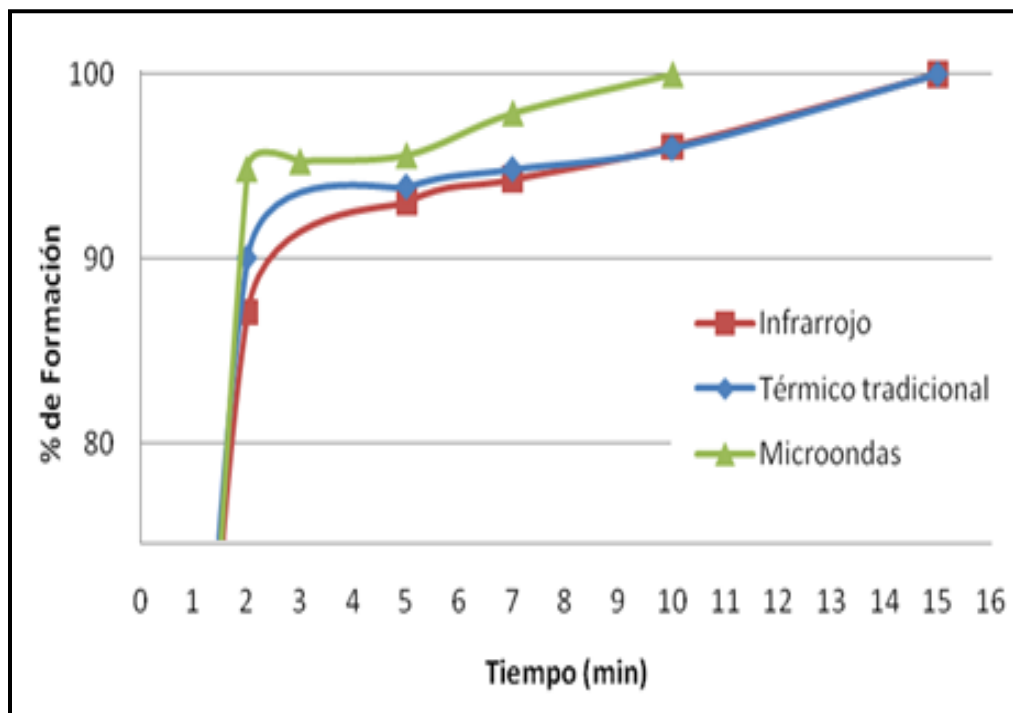


Figura 7.7.1.2. Apertura de la ventana de formación

Con base a los resultados obtenidos anteriormente, es posible decir que el suelo-arcilloso **F 14-09**, presenta buenas propiedades catalíticas al obtenerse en lo general porcentajes de formación por encima del 90%, resaltando el caso del sistema donde se empleó la activación de irradiación de microondas, debido a que a los 2 minutos se obtiene el 94.89% de formación, convirtiendo a este método de activación como el más benéfico.

Es importante mencionar que la actividad catalítica de un suelo puede adjudicarse a diferentes aspectos, como son: la cantidad de materia orgánica y/o a la cantidad de arcilla, los carbonatos presentes, entre otros. Lo que da lugar a realizar investigaciones futuras para saber con seguridad a cual o cuales de estos aspectos se debe la actividad catalítica de la muestra en estudio, para reforzar este u otros trabajos venideros.

La cuantificación de los porcentajes de formación se realizó mediante resonancia magnética nuclear de ^1H . En las Figuras 7.7.1.3 y 7.7.1.4, se muestran los espectros de resonancia obtenidos para la energía de activación de microondas a 2 y 10 min. respectivamente, las cuales fueron las más representativas al generar altos porcentajes de formación en menor tiempo de reacción en comparación con las otras fuentes de activación. En estos se observan la señal del metileno base del cloro en el cloruro de bencilo a 4.59 ppm en combinación con la aparición de la señal correspondiente al metileno doblemente bencílico de los benciltoluenos en 3.94 y 3.98 ppm.

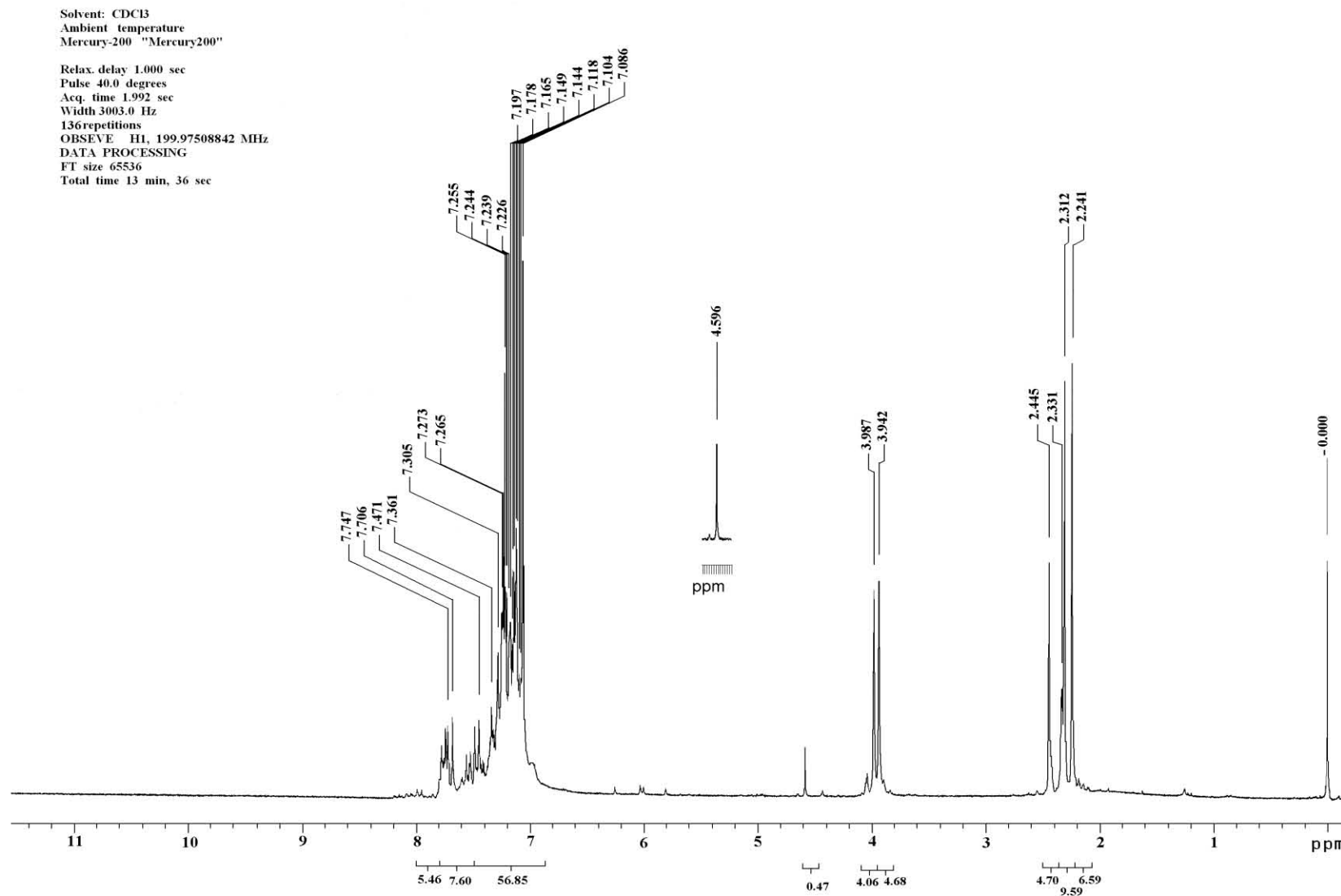


Figura 7.7.1.3. Espectro de RMN H¹ de bencitoluenos para la energía de activación microondas a 2 min

Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Mercury-200 "Mercury200"

Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 40.0 degrees
 Acq. time 1.992 sec
 Width 3003.0 Hz
 250 repetitions
 OBSERVE H1, 199.97508006 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 65536
 Total time 13 min, 36 sec

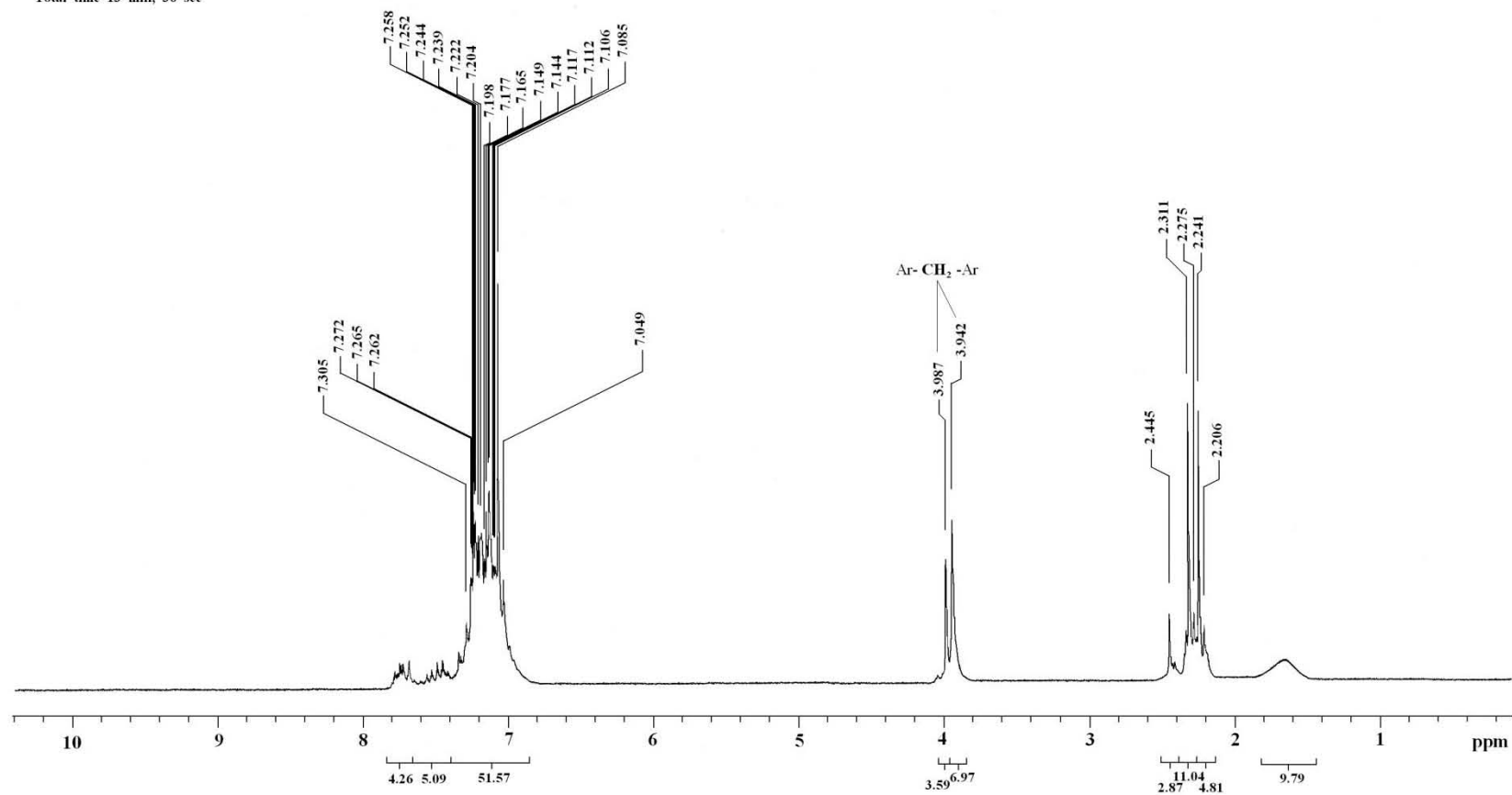


Figura 7.7.1.4. Espectro de RMN H¹ de benciltoluenos para la energía de activación microondas a 10 min.

7.7.2. Mecanismo de reacción

Con base en los resultados obtenidos para la evaluación catalítica del material en estudio, se hacen dos propuestas del mecanismo de reacción mediante la actividad de la montmorillonita y de la albita, la primera basada en la catálisis ácida de Lewis (figura 7.7.2.1) y la segunda en la catálisis ácida de Brønsted-Löwry (figura 7.7.2.2).

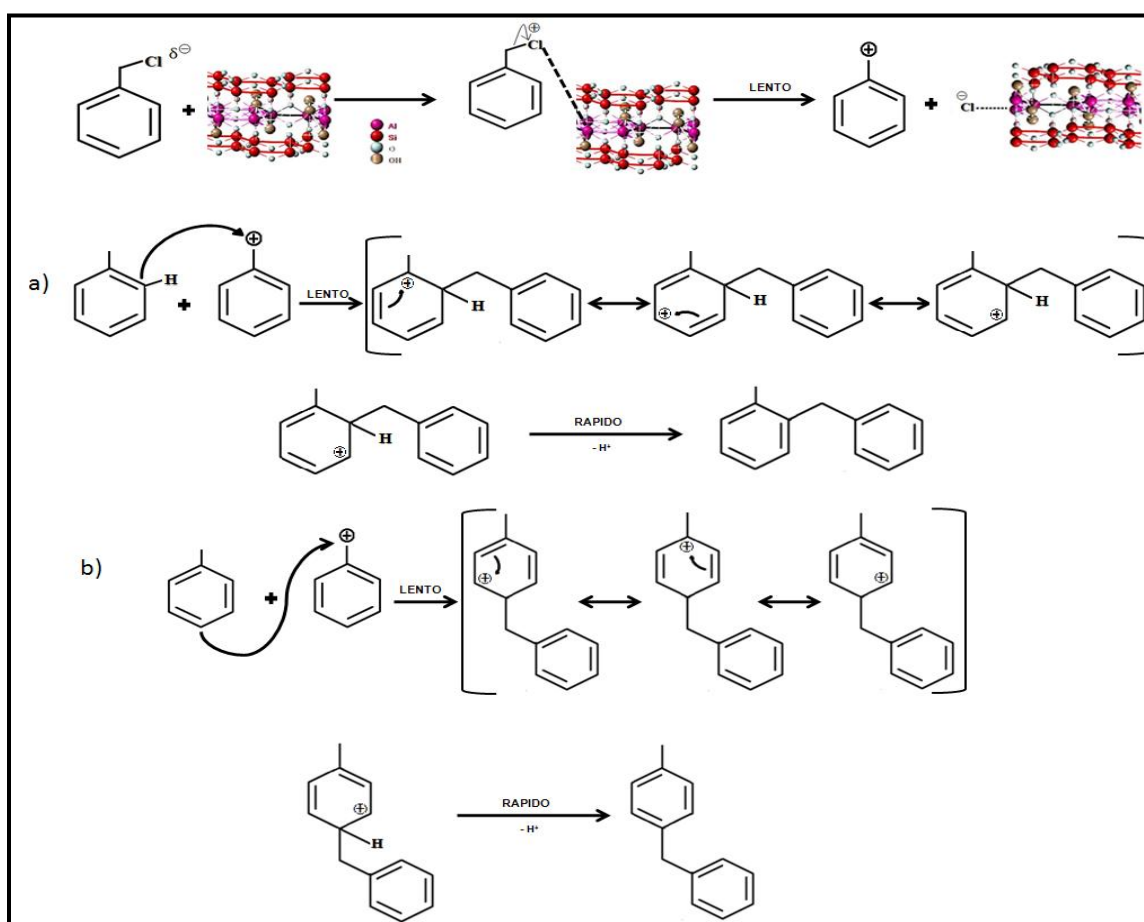


Figura 7.7.2.1. Propuesta de mecanismo de reacción mediante la actividad de la montmorillonita y la albita vía catálisis ácida de Lewis de la arcilla estudiada a) *orto*, b) *para*.

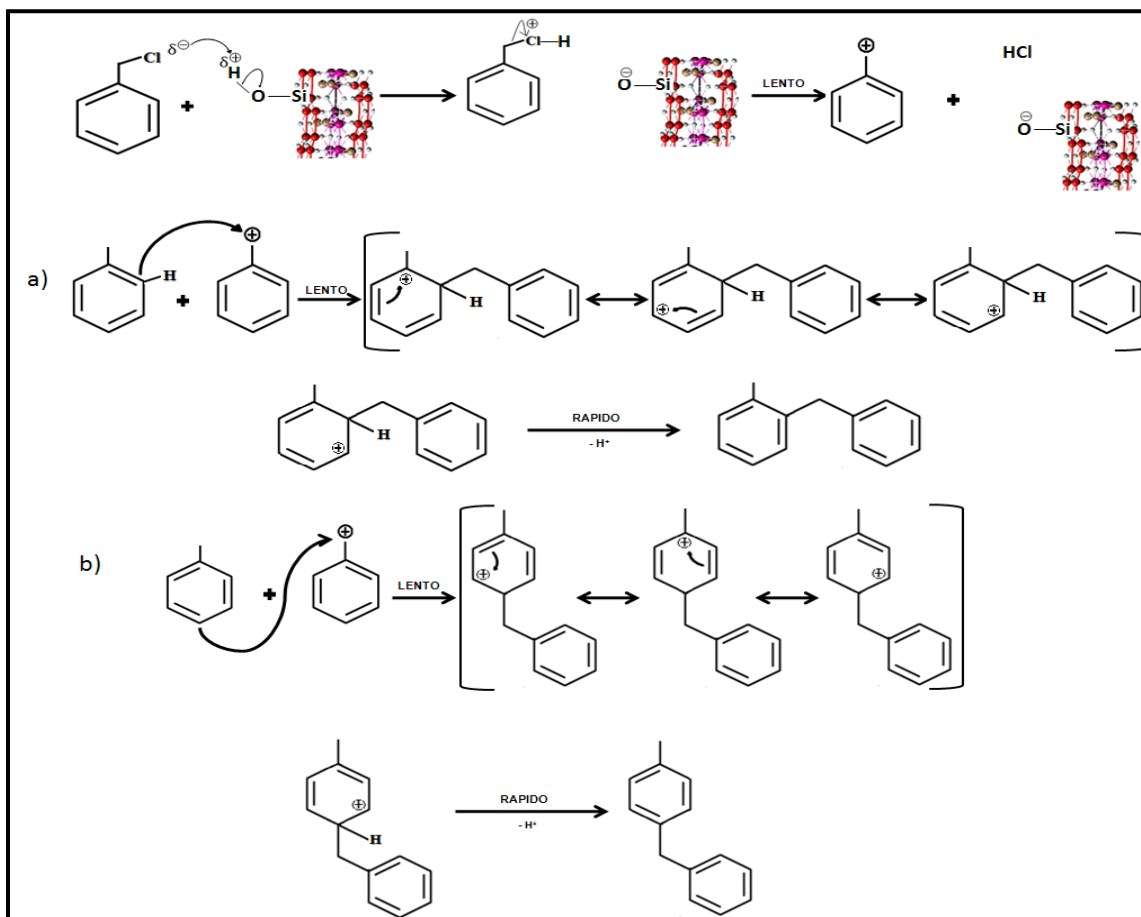


Figura 7.7.2.2. Propuesta de mecanismo de reacción mediante la actividad de la montmorillonita vía catálisis ácida de Brønsted-Lowry de la arcilla estudiada a) *orto*, b) *para*

8. CONCLUSIONES

En lo general en el presente trabajo se logró cubrir los objetivos planteados al interpretar los resultados proporcionados, que se obtuvieron de las diversas técnicas analíticas para caracterizar espectroscópicamente una muestra de suelo originario de Tamiahua, Estado de Veracruz y al determinar el poder catalítico de dicha muestra.

- Para las técnicas analíticas empleadas para la caracterización se concluyó lo siguiente:
 - ✓ En la técnica de difracción de rayos X se identificaron los minerales presentes en la muestra, los cuales resultaron ser: montmorillonita, albita, cuarzo y calcita, resaltando la montmorillonita y la albita las cuales brindaron un carácter ácido de Lewis y de Brönsted-Löwry a la muestra.
 - ✓ Mediante el método BET se clasificó a la muestra como material mesoporoso, aunque se determinó que el área superficial de la muestra es muy pequeña en comparación de otros catalizadores, pero al presentar un volumen y diámetro de poro pequeño se favorece la selectividad del mismo considerándolo como un buen catalizador.
 - ✓ Con los análisis térmicos TGA y DSC se determinó que la muestra presenta buena estabilidad térmica ya que hasta 200 °C, se presenta una combustión de materia orgánica.
 - ✓ Con base al estudio de RMN-MAS de ^{29}Si y ^{27}Al se establecieron los ambientes químicos que rodean al núcleo de ^{29}Si , encontrándose unidades estructurales de Si(4Al) y Si(1Al) detectadas para montmorillonita y albita alta, así mismo como los ambientes correspondientes para ^{27}Al , observándose la presencia de núcleos de aluminio tetraédrico AlO_4 (Al^{IV}), correspondientes de albita y un núcleo de coordinación octaédrica AlO_6 (Al^{VI}) de montmorillonita.

- ✓ En la microscopia electrónica de barrido se observó que la muestra es un material morfológicamente heterogéneo tanto en forma como en tamaño de partículas constituyentes, lo que corrobora que dicha muestra es mesoporosa.
- ✓ Al hacer reaccionar las bases de Hammett con la muestra en estudio, se determinó que la muestra en estudio, además de presentar carácter ácido de Lewis conferido a la presencia de albita y montmorillonita, también presenta un carácter ácido del tipo Brønsted-Löwry debido a los grupos silanoles presentes en la estructura de la montmorillonita.
- En cuanto a la evaluación catalítica del material en estudio, se concluye que:
 - ✓ Éste funciona de forma efectiva como catalizador del tipo ácido de Lewis, al favorecer la reacción de alquilación de Friedel-Crafts con buenos porcentajes de formación.
 - ✓ Se estableció que las microondas son la mejor energía de activación, al proporcionar altos porcentajes de formación de producto en menor tiempo de reacción, contribuyendo así a la aplicación de uno de los principios de la Química Verde (principio 6).
- Finalmente se puede concluir que en este trabajo se fomentó la aplicación de los principios de la Química verde, confirmando así que esta es un enfoque muy efectivo para la prevención de la contaminación, debido a que se aplican soluciones innovadoras a niveles industriales y académicos.

9. REFERENCIAS

1. Anastas, P. T., Williamson, T. C. Green Chemistry An Overview. Designing Chemistry for Environment. American Chemical Society Symposium Series, **626**, (1996), 1-17.
2. Collins, T. J. *Green Chemistry. Macmillan Encyclopedia of Chemistry*. Ed. McMillan Inc, USA, (1997).
3. Anastas, P. T., Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press. New York, (1998).
4. Anastas, P. T. Kirchoff, M. M., Williamson, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. *Applied Catalysis A: General* **221**, (2001), 3-13.
5. Miranda, R., Arroyo, G., Penieres, G., Delgado, F., Cabrera, A., Álvarez, C. and Aceves, J. M. Preparative heterocyclic chemistry using Tonsil a bentonitic clay, 1981 to 2003. Research Trends, *Trends in Heterocyclic Chemistry*, **9**, (2003), 195-235.
6. Delgado, F., Ríos, H., Aceves, J. M., Penieres, G., Arroyo, G., Velasco, B., Miranda, R. Characterization and application of a new natural catalyst. *Arkivoc*, **6**, (2003), 118-131.
7. Miranda, R., Ríos, H., Delgado, F., Castro, M., Cogordán, A., Salmón, M. Characterization of a bentonitic clay and its application as catalyst in the preparation of benzyltoluenes and oligotolunes. *Applied Catalysis A: General* **244**, (2003), 217-233.
8. Conklin, A. *Introduction to soil Chemistry: analysis and Instrumentation*. Wiley-interscience. New Jersey, (2005), 1-447.
9. Salmón, M., Ángeles, E., Miranda, R., Bromine/bentonite earth system, promoter of phenylmethanes from toluene, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **17**, (1990), 1188-1190.
10. *Recent Topics from the Chemical Literature the Applied High Lights of Chemistry and Industry*, **26**, (1991).
11. *The Janssen Chemical Catalog and Hand Book of fine Chemicals for Research and Industry*, **23**, (1993-1997), 317.37.

12. Ortiz, V. B., Ortiz, S. C. *Edafología*. 4ta edición. Universidad Autónoma Chapingo, México, (1984), 8.
13. Mariaca, M. R. *¿Qué es la agricultura?*, UACH-UAEM, México, (1997), 57.
14. Diario Oficial. NOM-023-SEMARNAT-2001.
15. Scharrer, K. *Química Agrícola. Tomo 1, Nutrición de las plantas. Suelos. Fertilizantes*, UTEHA, México, (1993), 63.
16. Honorato, R., *Manual de Edafología*, Alfaomega, México, D. F., (2000).
17. Sánchez V. J. *Fertilidad del suelo y nutrición mineral de plantas. Conceptos básicos*. Fertitec. Papadakis, J., *El suelo*, Albatros, Argentina, (1980), 23.
18. Besoain E. *Mineralogía de arcillas de suelos*. IICA, Costa Rica, (1985), 8-265.
19. Callister, W., *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Reverté, España, (1995), 399.
20. Thompson, L., *Los suelos y su fertilidad*, Reverté, España, (1988), 174-183.
21. Pozo, M., Carretero, I., *Mineralogía aplicada: Salud y medio ambiente*, Thomson, España, (2007), 119-128.
22. Domínguez, J. M., Schifter, I. *Las arcillas: El barro noble*. Ed. Fondo de Cultura Económica. México, D.F. (1995).
23. Fassbender, H., *Química de suelos: con énfasis en suelos de América Latina*, IICA, Costa Rica, (1975), 22.
24. Ford I. N. *Dinámica mineral en el suelo: Algunos puntos de referencia para su estudio*. Universidad Autónoma Chapingo, México, (1984), 211-227.
25. Manutchech M. D. *Dictionary of Gems and Gemology*. 3a ed., Springer, New York, (2009), 301.
26. Trejo, Y., *Estudio fisicoquímico y determinación del poder catalítico de un suelo originario de Ciudad Delicias, Chihuahua. Una contribución al acervo de la Química Verde*. Tesis Licenciatura, UNAM, FESC, (2009).
27. Varsavky, A., *Química Verde y prevención de la contaminación*, Buenos aires, Argentina. <http://www.aqa.org.ar/iyq1.htm>
28. Miranda, R. Obaya, A., Vargas, Y., Arroyo, G., Noguez, M., Martínez, J., Penieres, G., Velasco, B. Reyes, L., *Química Verde experimental*. Universidad Nacional Autónoma de México, FESC, México, (2011).

29. Vitoria, P. E. *La catálisis química: sus teorías y aplicaciones en el laboratorio y en la industria*, Facsimil-Universidad, Barcelona, (2008).
30. Carballo, L., *Introducción a la catálisis heterogénea*, Universidad Nacional de Colombia, Fac. Ing. (2000), 1-10.
31. Hernández, L. M. *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. Universidad Nacional Autónoma de México, (1983), 166-167.
32. Pansu, M., Gautheyrou, J., *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer-Verlag. New York, (2006), 83-131.
33. Tomás, F., Ruiz, J., *Catálisis heterogénea*, Uni.de Murcia, (1996), 28.
34. Karge, H.G., *Characterization II. Molecular sieves: Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlín, (2005), 67-101.
35. Duer, J. M. *Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*. Ed. Blackwell Science, USA, (2002).
36. Putnis, A. *Introduction to mineral sciences*. Ed. Cambridge University Press. USA, (1992), 76-80.
37. Gillespie, R. J., Peel, T. E., Robinson, E. A. *The Hammett acidity function for some super acid systems*. Organic and biological Chemistry, **16**, (1970), 5083.
38. Hammett, L., Deyrup, J. *A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water*, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932), 2721-2739.
39. Markett, J., Hagen, H., *Ger. Offen.*, (1984), DE 3.241.449; *Chem. Abstr.*, **101**, 191403v.
40. Lamneck, J. H. and Jr. Wise. P. H. *Matl. Advis. Comm. Aeronaut. Tech. Notes*, **17**. (1950), 2230.
41. Berger, N., Jay, P. I. *IEE Trans Electr. Insul*; **59** (1986), EJ-21.
42. McMurry, J. *Química Orgánica*, Ed. Thomson, 5ª ed., México, D.F., (2001), 534-537
43. Grasselli, R., Sleight, A., *Structure-Activity and selectivity relationships in heterogeneous catalysis*, Elsevier Publishers, Amsterdam, (1991).

-
44. Adams, J. M., Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts – A review. *Appl. Clay Sc.*, **2**, (1987), 309-342.
 45. Labial, B., Villemin, D., Clay Catalysis: Synthesis of Organosulphur Synthons, *Synth. Commun.*, **19**, (1989), 31-38.
 46. Laszlo, P., Mathy, A. Catalysis of Friedel-Crafts Alkylation by a Montmorillonite Doped with Transition-Metal Cations *Helv. Chim. Acta.*, **70**, (1987), 577-586
 47. Ghosh, S., Bauld, N. L. Hole-catalyzed and photoassisted hole-catalyzed pericyclic reactions on zeolites *J. Catal.* **95**, (1985), 300-304
 48. Salmón, M., Penieres, G., Miranda, R., Alvarez, C. The Action of Bentonitic Earth on Natural Product Epoxides *J. Heterocyclic Chem.* **18**, (1981), 1475-1476
 49. Miranda, R., Trejo, E., Cano, A., Oxidacion de Anilinas con Carbonato de Plata Soportado en Bentonita. *Rev. Latinoamer. Quim.*, **21**, (1990), 144.
 50. Miranda, R., Velasco, B., Mejía, J. J., Azoderivatives obtained from aniline oxidation using claycop as a support, and temperature and ultrasound as energy sources *American Lab.*, **30**, (1998), 25.
 51. Martínez, L. A., García, O., Delgado, F., Álvarez, C., and Patiño, R., Oxydation d'alcools benzyliques et allyliques par le système MnO₂/bentonite sous irradiation aux micro-ondes ou ultrasons en absence de advant. *Tetrahedron. Lett.*, **34**, (1993), 5293-5294.
 52. Gómez, J., Gutiérrez, R., Penieres, G., López, J., Escudero, A., Álvarez, C., Reaction of Hydroquinones with Supported Oxidizing Reagents in Solvent-Free Conditions, *Synth. Commun.*, **30**, (2000), 2713-2720
 53. Salmón, M., Ángeles, E., Miranda, R., Oxidative Cleavage of Aldo and Keto Oximes with Chromyl Chloride Adsorbed on Silica and Bentonite Earth, *Synth. Commun.*, **16**, (1986), 1827-1832.
 54. Sanabria, R., Miranda, R., Lara, V., Delgado, F., Oxidative Deoxygenation with Bentonite-Supported Silver Carbonate, *Synth. Commun.*, **24**, (1994), 2805-2808.
-

-
55. Miranda, R., Aceves, J. M., Corona, H., Domínguez, J. M., Cabrera, A., Salmón, M., One-Pot Synthesis of Phenylmethanes Using Al³⁺Doped and Natural Clays, *Synth. Commun.*, **24**, (1994), 727-732.
 56. Ángeles, E., Ramírez, A., Martínez, I., Moreno, E., Electrophilic Aromatic Substitution, Promoted by Bentonitic Clay, *J. Chem. Educ.*, **71**, (1994), 533.
 57. Salmón, M., Zavala, N., Cabrera, A., Cárdenas, J., Gaviño, R., Miranda, R., Martínez, M., Aromatic substitution reactions of benzyl derivatives with a bentonite clay, *J. Mol. Cat.*, **104**, (1995), L127-L129.
 58. Jiménez, M., García, M. O., Navarro, A. O., Eusebio, J. L., Álvarez, C., Penieres, G., Gutiérrez, R., Allylic nitration of 3 β -sitosterol and cholesterol acetate: Preparation of 7-nitro derivatives, *Steroids.*, **62**, (1997), 500-503
 59. Salmón, M., Zavala, N., Martínez, M., Miranda, R., Cruz, R., Cárdenas, J., Gaviño, R., Cabrera, A., Cyclic and linear oligomerization reaction of 3,4,5-trimethoxybenzyl alcohol with a bentonite-clay, *Tetrahedron. Lett.*, **35**, (1994), 5797-5800.
 60. Cruz, R., Shiba, L., Martínez, M., Cabrera, A., Cárdenas, J., Salmón, M., Oligomerization of benzylic alcohols and its mechanism, *J. Mol. Cat.*, **126**, (1997), 161-168.
 61. Salmón, M., Moreno, E., Ángeles, E., Ramírez, A., García de la Mora, G., In situ free radical and carbocation reactions between alkylbenzenes promoted by a bentonite clay, *J. Mol. Cat.*, **109**, (1996), L85-L89.
 62. López, J., Penieres, G., Ortega, M. C., Gutiérrez, R., Toscano, R., Espinosa, G., Álvarez, C., Oxidative coupling-type mechanism of *N,N*-dialkylanilines in solvent-free conditions forming crystal violet derivatives. A clay-mediated and microwave-promoted approach, *Can. J. Chem.*, **78**, (2000), 1299-1304.
 63. Álvarez, C., Aguilar, R., Baldomino, O., Gutiérrez, R., Miranda, R., Penieres, G., Unusual nucleophilic versus electrophilic aromatic substitution on nitroanilines, *J. Mol. Cat A. Chemical.*, **164**, (2000), L85-L89.
 64. Domínguez, F., Pieza, G., Pérez, S., Pérez, C., Pérez, R. M., Condensación Cetoenólica Catalizada por Arcillas Modificadas. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **36**, (1992), 226.
-

-
65. Delgado, F., Tamariz, J., Zepeda, G., Landa, M., Miranda, R., García, J., Knoevenagel Condensation Catalyzed by a Mexican Bentonite Using Infrared Irradiation, *Synth. Commun.*, **25**, (1995), 753-759.
 66. Obrador, E., Castro, M., Tamariz, J., Zepeda, G., Miranda, R., Delgado, F., Knoevenagel Condensation in Heterogeneous phase Catalyzed by IR Radiation and Tonsil Actisil FF, *Synth. Commun.*, **28**, (1998), 4649-4663.
 67. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., Surface area and pore texture of catalysis: *Catalysis Today*, **41**, (1998), 207-219.
 68. Brunauer, S., Emmett P.H., Teller, E. Adsorption of gases in multi-molecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, (1938), 309-319.
 69. Kaufhold, S., Dohrmann, R, Klinkenberg, M., Siegesmund, S., Ufer, K. N₂-BET specific surface area of bentonites. *J. Colloids Interface Sci.* **349**, (2010), 275-282.
 70. Aldahan, H., Haiping, Ye., Possner, G., Distribution of beryllium between solution and minerals (biotite and albite) under atmospheric conditions and variable pH. *Chem. Geology.* **156**, (1999), 209-229.
 71. Yukselen-Aksoy, Y., Kaya, A. Method dependency of relationships between specific surface area and soil physicochemical properties. *Applied Clay Science.* **50**, (2010), 182-190.
 72. Vargas, R., Gómez, V., Vázquez, L., García, B., Aguilar, S., Murrieta, S., Salmón, M. Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **25**(1), (2008), 135-144.
 73. Yang, W. H., Kirkpatrick, R. J. Anderson, H. High-resolution ²⁹Si, ²⁷Al, and ²³Na NMR spectroscopic study of Al-Si disordering in annealed albite and oligoclase. *Am. Mineral.* **71**, (1986), 712-726.
 74. Lippmaa, E., Samoson, Magi, M. High resolution aluminium-27 NMR of aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, (1986), 1730-1735.
 75. Phillips, B. L., Kirkpatrick, R. J. Hovis, G. L. ²⁷Al, ²⁹Si, and ²³Na MAS NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series. *Phys. Chem. Minerals.* **16**, (1988), 262-275.
-

76. Müller, D., Gessner, W., Behrens, H., Scheler, G. Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution ^{27}Al NMR. *Chem. Phys. Lett.* **79**, (1981), 59-62.
77. Don, L., Peng, Y., Hogmei, L., Jingong, C., Zonghua, Q., Doyong, T., Qing, Z., Hongping, H., Jianxi, Z. Influence of heating on the solid acidity of montmorillonite: A combined study by DRIFT and Hammett indicators. *Applied Clay Science.* **52**, (2011), 358-363.