



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS
ÁCIDAS Y SUPERÁCIDAS: ALGUNAS APLICACIONES.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

M. F. YOLANDA MARINA VARGAS RODRÍGUEZ



TUTOR: DR. MANUEL SALMÓN SALAZAR AÑO: 2008

LIC. BALFRED SANTAELLA HINOJOSA
Coordinador de la Unidad de Administración del Posgrado
Presente

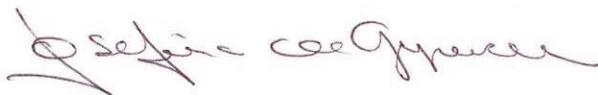
Me es grato informarle que la alumna **YOLANDA MARINA VARGAS RODRÍGUEZ**, con número de cuenta 80547679, presentará su examen para optar por el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Plan 582), de acuerdo al nuevo Reglamento General de Estudios de Posgrado, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **“Preparación y caracterización de arcillas ácidas y superácidas: algunas aplicaciones”**, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. Héctor Eduardo Díaz Torres	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Cecilio Álvarez Toledano	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Arturo García Borquez	ESFM-IPN
Primer suplente	Dra. Elizabeth Chavira Martínez	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Segundo suplente	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Facultad de Química, UNAM

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
Cd. Universitaria, D.F. a 13 de mayo de 2008.
A t e n t a m e n t e.



DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
Coordinadora del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio 1-6 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, con la dirección del Dr. Manuel Salmón Salazar. Es conveniente mencionar que se contó con el apoyo financiero de la *DGAPA-UNAM* mediante los proyectos **IN 500597**, **IN 104900**, **IN 104305** e **IN 104808** así como con los proyectos **20267A** y **59935** del *CONACyT*.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de este trabajo y al Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM por el apoyo financiero para la presentación de este trabajo en cinco foros nacionales e internacionales, los cuales se indican a continuación:

- Manuel Salmón, Marina Vargas, Eloy Vázquez y Marina Morán Pineda. Preparación y caracterización de arcillas bentoníticas ácidas y superácidas. XXXIV Congreso Latinoamericano de Química. Lima, Perú. Octubre del 2000.
- Manuel Salmón, Marina Vargas, Guillermo Aguilar, Héctor Murrieta y Virginia Gómez- Estudio por resonancia paramagnética electrónica de una arcilla bentonítica natural tratada con ácidos y superácidos-XXV Congreso Latinoamericano de Química. Cancún, Quintana Roo, México. Septiembre 22-26, 2002.
- Marina Vargas, Virginia Gómez-Vidales, Guillermo Aguilar, Héctor Murrieta, Alfonso López-Ortega, René Miranda, Manuel Salmón. Iones Mn^{2+} confinados en una esmectita natural mexicana: un estudio por resonancia paramagnética electrónica y rayos X. XL Congreso Mexicano de Química. Morelia, Michoacán. Septiembre 25-29, 2005.
- Marina Vargas, Hiram I. Beltrán, C. Linares-López, Eloy Vázquez, Manuel Salmón. Caracterización de una arcilla montmorillonítica modificada con ácidos y superácidos. 12a Jornada de Química y 10º Aniversario de Centro de

Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
Cuernavaca, Morelos, México. Mayo 11-13, 2006.

- Marina Vargas, Virginia Gómez-Vidales, Eloy Vázquez-Labastida y Manuel Salmón. Caracterización espectroscópica, química, morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo. León, Guanajuato, México. Septiembre 17-21, 2007.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Manuel Salmón Salazar por la confianza y amistad, depositadas en mi persona

Durante el tiempo empleado para cumplir esta meta, me encontré con personas que influyeron en tal manera que siempre les estaré agradecida: Dr. Adolfo Obaya Valdivia, Dra. Suemi Rodríguez Romo, Dr. René Miranda, M. en C. Eloy Vázquez Labastida y Dr. Hiram I. Beltrán.

A los sinodales, por sus valiosos comentarios para el enriquecimiento de este trabajo de tesis.

Hago extensivos mis agradecimientos por el apoyo técnico que me proporcionaron eficiente y desinteresadamente los siguientes profesionales:

M. en C. Virginia Gómez Vidales (Instituto de Química), por los estudios de EPR.

Dr. Arturo García Bórquez (Escuela Superior de Física y Materiales), por la MEB

Dra. María Isabel Chávez (Instituto de Química), por los espectros de RMN-AM ^{29}Si

M. en C. Héctor Ríos (Instituto de Química), por los espectros de RMN-AM ^{27}Al

M. en C. Carmen Márquez (Instituto de Química), por la cromatografía de gases

M. en C. Javier Pérez Flores (Instituto de Química), por la cromatografía de gases masas

M. en C. Rocío Patiño (Instituto de Química), por la espectros de IR y UV

M. en C. Simón Hernández Ortega (Instituto de Química), por la difracción de rayos X

M. en C. José Guzmán (Instituto de Materiales), por la fluorescencia de rayos X

I. Q. Leticia Baños (Instituto de materiales), por la difracción de rayos X

I. Q. Carlos Linares López (Instituto de Geología), por los análisis de EDXS

Q. Jaime Pérez-Huerta (FES-Cuautitlán), por el procesamiento de espectros

DEDICATORIAS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, así como a la Facultad de Química y el Instituto de Química por favorecer mi formación académica.

A mis hijos Alvaro y Suemi.
A mi esposo Enrique

La constancia no está en empezar sino en perseverar.

Leonardo da Vinci

INDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
GLOSARIO	5
INDICE DE FIGURAS	9
INDICE DE TABLAS	12
INTRODUCCIÓN	14
OBJETIVOS	19
1. GENERALIDADES	
1.1. Arcillas	21
1.1.1. Estructura de los filosilicatos	21
1.1.2. Clasificación de los filosilicatos	23
1.1.3. Estructura de las esmectitas	24
1.1.4. Propiedades fisicoquímicas de montmorilonitas	25
1.1.4.1. Capacidad de intercambio catiónico	25
1.1.4.2. Capacidad de absorción	25
1.1.4.3. Hidratación y expansión	26
1.2. Acidez y superacidez	26
1.3. Acidez de arcillas	29
1.4. Caracterización de arcillas montmoriloníticas	30
1.5. Arcillas montmoriloníticas como catalizadores	31
1.6. Reacciones de apertura del anillo de oxirano	31
1.7. Reacción de Diels-Alder	32
2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. Reactivos y disolventes	36
2.2. Caracterización de catalizadores	37
2.3. Datos físicos de los productos de reacción	40
2.4. Métodos cromatográficos	41

2.5. Obtención de montmorillonita natural	42
2.6. Activación ácida y superácida	43
2.7. Determinación de la función de acidez de Hammett	43
2.8. Medición de acidez libre	44
2.9. Estudio de resonancia paramagnética electrónica	45
2.10. Reacción de apertura del anillo de oxirano	45
2.11. Reacción de Diels-Alder	45
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Caracterización de montmorillonita	46
3.1.1. Difracción de rayos X	47
3.1.2. Microscopía electrónica de barrido	48
3.1.3. Espectrofotometría infrarroja	49
3.1.4. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico ^{29}Si	50
3.1.5. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico ^{27}Al	52
3.1.6. Resonancia paramagnética electrónica	53
3.1.7. Análisis térmico	54
3.1.8. Adsorción de nitrógeno	55
3.2. Caracterización de montmorillonita tratada con ácidos y superácidos	57
3.2.1. Difracción de rayos X	57
3.2.2. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico ^{29}Si	60
3.2.3. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico ^{27}Al	63
3.2.4. Espectrofotometría infrarroja	69
3.2.5. Fluorescencia de rayos X	72
3.2.6. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis	72
3.2.7. Adsorción de nitrógeno	75
3.3. Estudio de resonancia paramagnética electrónica	78
3.4. Caracterización de arcilla montmorillonítica tratada con ácido alcanforsulfónico	85
3.4.1. Difracción de rayos X	85
3.4.2. Espectrofotometría infrarroja	86

3.4.3. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico ^{29}Si	87
3.4.4. Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico ^{27}Al	90
3.4.5. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis	91
3.4.6. Resonancia paramagnética electrónica	92
3.4.7. Adsorción de nitrógeno	93
3.5. Acidez de arcillas tratadas con ácidos y superácidos	95
3.5.1. Función de acidez de Hammett	95
3.5.2. Acidez libre	97
3.6. Evaluación catalítica de arcilla montmorilonítica tratada con ácido alcanforsulfónico	98
3.6.1. Reacción de apertura del anillo de oxirano	98
3.6.2. Reacción de Diels-Alder.	105
3.6.2.1. Difracción de rayos X de monocristal	107
CONCLUSIONES	113
REFERENCIAS	118
APÉNDICE A. Cromatogramas y espectros	125
APÉNDICE B. Artículos	135

RESUMEN**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS ÁCIDAS Y SUPERÁCIDAS:
ALGUNAS APLICACIONES.**

La transformación estructural de una arcilla montmorilonítica natural, mediante el tratamiento con diferentes ácidos y superácidos (alcanforsulfónico, CSA; clorhídrico, HCl; sulfúrico, H₂SO₄; fluorhídrico, HF; perclórico, HClO₄; clorosulfónico, HSO₃Cl y trifluorometansulfónico, HSO₃CF₃) es evaluada por diversas técnicas, lo que permite su caracterización. El proceso consiste en la modulación de la disolución de los átomos de silicio y aluminio de la arcilla original, sin la pérdida de la masa original en el material procedente por un cuidadoso secado (la excepción es la muestra tratada con CSA, la cual fue lavada). La técnica de difracción de rayos X, indica que existe intercalación del ácido, pérdida de cristalinidad, deslaminación, disolución parcial y disolución total de la estructura de la arcillas, en función de la fuente ácida. Por resonancia magnética de ²⁷Al y ²⁹Si, también se muestra que todos los átomos de silicio y aluminio fueron eliminados de las capas, formando nuevas componentes, cuando el tratamiento se lleva a cabo con los ácidos: HF, HSO₃Cl, y H₂SO₄. Sin embargo, con el tratamiento de HClO₄, los resultados muestran que sólo se logró la disolución parcial del aluminio. El tratamiento con HCl da lugar a una disolución moderada. Asimismo, el ácido HSO₃CF₃ sólo alcanzó un suave trastorno de la estructura laminar de la arcilla. En tanto que ante el ácido alcanforsulfónico, el material conservó completamente la estructura laminar. Adicionalmente, por espectrofotometría de absorción en el infrarrojo, la desaparición de las bandas de absorción asignadas a Al₂OH, AlMgOH, y Al-O-Si son otra prueba de la disolución completa de los

átomos de silicio y aluminio causados por el medio ácido. Por otra parte, el valor del área superficial mostró incrementos hasta del 800 % respecto a la arcilla original. Las mediciones de porosimetría demuestran la presencia de mesoporos e histéresis como se observa en las isothermas de fisisorción, que de hecho puso de manifiesto una condensación capilar en las estructuras porosas. La presencia de los iones paramagnéticos, Fe^{+3} y Mn^{+2} , en la estructura se determinaron por resonancia paramagnética electrónica, sólo después del tratamiento ácido. Finalmente, se demuestra la actividad catalítica de la arcilla tratada con ácido alcanforsulfónico. Los resultados de esta investigación son la primera caracterización sistemática de comparación estructural entre las arcillas montmoriloníticas ácidas y las parcialmente estudiadas superácidas.

ABSTRACT**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CLAYS ACIDS AND
SUPERÁCIDIS: SOME APPLICATIONS**

The structural transformation of a natural montmorillonitic clay with different acids and superacids (camphorsulfonic, CSA; hydrochloric, HCl; sulfuric, H₂SO₄; hydrofluoric, HF; perchloric, HClO₄; chlorosulfonic, HSO₃Cl; and trifluoromethanesulfonic, HSO₃CF₃ acids) is evaluated, using various analytical techniques, allowing their full characterization. The process involves the modulated dissolution of the aluminum and silicon atoms from the original clay without the loss of the original mass in the material from a careful drying methodology (the exception is the sample with camphorsulfonic acid, which was washed).

The x-ray diffraction technique suggests that the process is disruptive, causing different magnitudes of modification, depending on the acidic source, taking the material with natural lamellar structure as reference. By ²⁷Al and ²⁹Si magnetic resonance, it is also shown that all the silicon and aluminum atoms were removed from the chemical structure when HF, HSO₃Cl, and H₂SO₄ acid treatments were carried out. However, with treatment of HClO₄, the results suggest that only partial dissolution and the treatment with HCl led to a moderate dissolution. Additionally, HSO₃CF₃ acid only achieved a soft disorder of the lamellar structure of the clay. Finally, the camphorsulfonic acid kept completely laminar structure. In addition, by infrared spectrophotometry, the disappearance of the absorption bands assigned to Al₂OH, AlMgOH and Al-O-Si are other evidence of the complete dissolution of silicon and aluminum atoms caused by the acidic medium. On the other hand, the value of the surface area showed increases of up to 800% of the original clay. On the

other hand, the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas analysis showed increases of up to 800% of the original clay. The porosimetry measurements demonstrate the presence of mesopores and hysteresis as observed in the physisorption isotherms, which indeed revealed a capillary condensation into the porous structures. In addition, the presence of the paramagnetic Fe^{+3} and Mn^{+2} ions in the structure were determined by electronic paramagnetic resonance. Finally, in this sense demonstrated the catalytic activity of the sample treated with camphorsulfonic acid. The present results are the first full characterization research and structural comparison between the acidic and the not-extensively-studied superacidic modified clays of this type.

GLOSARIO

θ	Ángulo de contacto
r_c	Radio del poro cilíndrico
γ	Tensión superficial
w_m	Volumen molar
%	Por ciento
μs	Microsegundos
~	Aproximadamente
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
a	Actividad
Å	Angstrom
A	Constante de acoplamiento hiperfino
AH	Protón solvatado
ar	Abundancia relativa
A_s	Área específica
ATG	Análisis termogravimétrico
B	Base débil electro-neutral
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C	Constante
C	Concentración
C	Cristobalita
cc	Centímetro cúbico
CEC	Cation exchange capacity (Siglas en inglés para capacidad de intercambio catiónico)
cm	Centímetros
CSA	Camphor sulfonic acid (siglas en inglés para ácido alcanforsulfónico)
CTV	Ciclotriveratrileno

d_{001}	Distancia del plano 001 (distancia interlaminar)
DRX	D ifracción de r ayos X
DTG	D erivada del análisis t ermogravimétrico
EDXS	E nergy D ispersive X Ray Spectroscopy (siglas en inglés para Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X)
EMIE	E spectrometría de m asas por i mpacto e lectrónico
f	Coefficiente de actividad
FRX	F luorescencia de r ayos X
g	F actor g
g	G ramo
h	H ora
Ho	Función de acidez de H ammett
IR	E spectrofotometría de absorción en el i nfrarrojo
K	K elvin
KBH⁺	C onstante de equilibrio termodinámica de la base protonada
kHz	K ilohertz
kV	K ilovolts
L	Distancia pico-pico
M	M ontmorillonita
m/z	Relación m asa/ c arga
M⁺	I ón molecular
mA	M iliamperes
M-CSA	M ontmorillonita tratada con á cido alcanforsulfónico
MEB	M icroscopía e lectrónica de b arrido
meq	M iliequivalentes
mg	M iligramos
M-H₂SO₄	M ontmorillonita tratada con ácido sulfúrico
M-HCl	M ontmorillonita tratada con ácido clorhídrico
M-HClO₄	M ontmorillonita tratada con ácido perclórico
M-HF	M ontmorillonita tratada con ácido fluorhídrico
M-HSO₃CF₃	M ontmorillonita tratada con ácido trifluorometansulfónico

M-HSO₃Cl	Montmorilonita tratada con ácido clorosulfónico
min	Minutos
mL	Militros
mmol	Milimol
M-nat.	Montmorilonita natural
mT	Militeslas
nm	Nanómetros
P	Presión del gas adsorbido (nitrógeno)
pH	Potencial de hidrógeno
pKa	Menos logaritmo de la constante de equilibrio
Pm	Temperatura del mínimo
ppm	Partes por millón
Po	Presión de saturación del gas adsorbido
Q	Cuarzo
Q²	Cadena de silicatos
Q³	Láminas de silicatos
Q⁴	Estructura de silicatos
RMN ¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN ¹H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
RMN-AM ²⁷Al	Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de aluminio
RMN-AM ²⁹Si	Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico para silicio.
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
STP	Standard temperature and pressure (Siglas en inglés para temperatura y presión estándares)
T_c	Temperatura final
TG	Térmico gravimétrico
TO	Lámina con capas tetraédrica-octaédrica
T_o	Temperatura inicial
TOT	Lámina con capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica
UV	Ultravioleta
V	Volumen

V_a	Volumen del gas adsorbido
<i>Vide supra</i>	Referencia anteriormente dada
V_m	Volumen de una monocapa
\underline{x}	Carga por formula unitaria
θ	Ángulo de contacto

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1** Unión entre tetraedro y octaedro a través de oxígenos comunes. Los octaedros contienen oxígeno y iones hidroxilo mientras que los tetraedros contienen sólo oxígeno. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc. ○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH.
- Figura 1.2.** Estructura dioctaédrica 2:1. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc. ○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH.
- Figura 1.4** Representación esquemática de la estructura de montmorilonita. Dimensiones del cristal: $a=5.28 \text{ \AA}$, $b=9.14 \text{ \AA}$ y $c=\text{variable}$.
- Figura 1.4** Mecanismo concertado de la reacción de Diels Alder.
- Figura 1.5** Formación de los aductos *exo* y *endo* en la reacción de Diels Alder.
- Figura 3.1** Patrón de difracción de rayos X de montmorilonita (M), cristobalita (C) y cuarzo (Q).
- Figura 3.2** Fotomicrografías por MEB de M-nat. a) Una partícula semifacetada y b) detalle de la estructura laminar visible en el canto izquierdo de la partícula a).
- Figura 3.3** Espectro infrarrojo de M-nat.
- Figura 3.4** Espectro de RMN AM ^{29}Si de M-nat
- Figura 3.5** Desconvolución de las señales del espectro de RMN AM ^{29}Si de M-nat.
- Figura 3.6** Espectro de RMN-AM ^{27}Al de M-nat.
- Figura 3.7** Espectro de RPE de M-nat ($g = 4.3$, Fe^{+3} en alto espin; $g = 2$, no asignada).
- Figura 3.8** Análisis térmico gravimétrico (ATG) y la derivada del análisis térmico gravimétrico (DTG) de M-nat.
- Figura 3.9** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para M-nat.
- Figura 3.10** Distribución de tamaño de poro de M-nat, utilizando el método BJH.
- Figura 3.11** Patrones de difracción de rayos X. en polvo, para las muestras de arcilla natural, después de ser soportadas con ácidos.
- Figura 3.12** Espectro de RMN-AM de ^{29}Si para arcillas: natural y soportadas con ácidos.
- Figura 3.13** Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para M-HCl.
- Figura 3.14** Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para M- H_2SO_4 .
- Figura 3.15** Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para M- HSO_3CF_3 .
- Figura 3.16** Espectro de RMN-MAS de ^{27}Al para M- HSO_3Cl .
- Figura 3.17** Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para M-HF.
- Figura 3.18** Espectro de RMN-MAS de ^{27}Al para M- HClO_4 .
- Figura 3.19** Espectro de IR para a) M-nat; b) M-HCl; c)) M- HSO_3CF_3 ; d) M- HClO_4 ; e) M- H_2SO_4 y f) M-HF

- Figura 3.20** Fotomicrografías de montmorilonita después de ser tratada con ácidos. (A) natural; B) tratada con HF; (C y D) tratada con HSO_3CF_3 ; (E y F) tratada con HCl.
- Figura 3.21** Distribución de tamaño de poro de las muestras tratadas con ácidos y superácidos
- Figura 3.22** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para M-nat y las muestras acidificadas.
- Figura 3.23** Espectros de RPE a temperatura ambiente, de las muestras de montmorilonita tratadas con ácidos y superácidos
- Figura 3.24** Ampliación de la señal central del espectro de EPR a temperatura ambiente, para M- SO_3HCF_3 .
- Figura 3.25** Espectros de RPE a -120°C de los extractos acetónicos para a) M-HF; b) M- H_2SO_4 ; c) M- HSO_3Cl y d) HClO_4 .
- Figura 3.26** Esquema de energías y transiciones de del espectro de EPR del extracto acetónico de M- HSO_3CF_3 a -120°C . Se observa una combinación de desdoblamiento fino (5 grupo de picos) y desdoblamiento hiperfino.
- Figura 3.27** Patrón de difracción de rayos X, en polvo para M-CSA. M: motmorilonita, C: cristobalita; Q: cuarzo.
- Figura 3.28** Espectro infrarrojo de M-CSA.
- Figura 3.29** Espectro de RMN AM ^{29}Si de M-CSA.
- Figura 3.30** Desconvolución de las señales del espectro de RMN AM ^{29}Si de M-CSA
- Figura 3.31** Espectro de RMN-AM ^{27}Al de M-CSA.
- Figura 3.32** Fotomicrografía electrónica de barrido para M-CSA
- Figura 3.33** Espectro de RPE de M-CSA.
- Figura 3.34** Distribución de tamaño de poro de M-CSA, determinadas de los datos de adsorción utilizando el método BJH.
- Figura 3.35** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para M-CSA
- Figura 3.36** Productos de la reacción entre óxido de estireno y metanol en presencia de M-CSA
- Figura 3.37** % de Formación de 2-metoxi-2-feniletanol obtenido de la solvólisis de óxido de estireno con metanol en una relación molar 1:20 vs cantidad de catalizador. Tiempo de reacción 15 minutos.
- Figura 3.38** Cantidad de catalizador en función del tiempo del tiempo de obtención del 100% de conversión, para la reacción de óxido de estireno con metanol, en una relación 1:20, utilizando M-CSA como catalizador.
- Figura 3.39** Patrón de fragmentación para 10-oxa-4-azatriciclo [5.2.1.^{02, 6}] dec-8-en-3,5-diona

- Figura 3.40** Estructura del aducto *exo* del producto 10-oxa-4-azatriciclo [5.2.1.0^{2,6}] dec-8-en-3,5-diona
- Figura 3.41** Estructura del aducto *exo*, se observa la relación *cis* entre oxígeno y el grupo imida.
- Figura 3.42** Estructura en un plano del aducto *exo* del producto de la reacción de Diels-Alder.
- Figura 3.43** Aducto *exo* de la reacción de Diels-Alder, estabilizado por enlaces de hidrógeno N-H—O=C.
- Figura A.1** Cromatograma de la reacción de óxido de estireno con metanol en una relación molar 1:1.1, a 0 °C, utilizando M-ACS como catalizador.
- Figura A.2** Cromatograma de la reacción de óxido de estireno con metanol en una relación molar 1:1.1, a 20 °C, utilizando M-ACS como catalizador.
- Figura A.3** Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **3**.
- Figura A.4** Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **4**.
- Figura A.5** Espectro de EIME del compuesto **5**.
- Figura A.6** Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **6**.
- Figura A.7** Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **7**.
- Figura A.8** Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **8**.
- Figura A.9** Espectro de masas obtenido por impacto electrónico del compuesto **11**.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Esquema de clasificación para filosilicatos relacionadas con los minerales arcillosos.
Tabla 2.1	Valores de la función de acidez de Hammett (Ho) y concentraciones de las bases de Hammett.
Tabla 3.1	Resultados de la espectrofotometría de absorción infrarroja en KBr, para M-nat.
Tabla 3.2	Abundancia relativa y asignación de las señales de la desconvolución del espectro de RMN-AM ²⁹ Si de M-nat.
Tabla 3.3	Análisis termogravimétrico de M-nat
Tabla 3.4	Área específica de BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de M-nat.
Tabla 3.5	Composición mineral obtenida por difracción de rayos X, para las muestras tratadas con ácidos y superácidos
Tabla 3.6	Datos de RMN-AM ²⁹ Si, para las arcillas acidificadas.
Tabla 3.7	Datos de RMN AM ²⁷ Al de las arcillas acidificadas.
Tabla 3.8	Bandas y asignaciones de los espectros de IR de las muestras activadas con ácidos y superácidos.
Tabla 3.9	Análisis químico por fluorescencia de rayos x (%).
Tabla 3.10	Análisis por EDXS
Tabla 3.11	Identificación de los catalizadores, área específica de BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de la montmorilonita tratada con ácidos y superácidos.
Tabla 3.12	Parámetros experimentales de RPE, para las muestras de arcillas tratadas con ácidos y superácidos (sin lavado previo).
Tabla 3.13	Parámetros experimentales de RPE, para los extractos acetónicos de las muestras de arcillas tratadas con ácidos y superácidos
Tabla 3.14	Abundancia relativa y asignación de las señales de RMN-AM ²⁹ Si para M-CSA.
Tabla 3.15	Composición química obtenida por microscopía de barrido electrónico, de la muestra tratada con ácido alcanforsulfónico comparada con la natural.
Tabla 3.16	Área específica de BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de poro de M-CSA.
Tabla 3.17	Resultados de la función de acidez de Hammett (Ho) para las arcillas.
Tabla 3.18	Acidez de arcillas

- Tabla 3.19** Reactividad de la reacción de óxido de estireno utilizando a M-CSA como catalizador.
- Tabla 3.20** Concentrado de fragmentos y pérdidas asociadas a los productos obtenidos de la apertura de óxido de estireno; m/z (% ar).
- Tabla 3.21** Porcentajes de formación de 2-metoxi-2-feniletanol (**5**) obtenido de la reacción de óxido de estireno utilizando a M-CSA como catalizador.
- Tabla 3.22** Formación de 2-metoxi-2-feniletanol en función de la cantidad de catalizador; mediante la reacción de óxido de estireno utilizando a M-CSA como catalizador, tiempo de reacción 15 min.
- Tabla 3.23** Tiempo de reacción en función de la cantidad de catalizador en la formación de 2-metoxi-2-feniletanol, utilizando a M-CSA como catalizador
- Tabla 3.24** Datos del cristal y estructura de refinamiento de **11**.
- Tabla 3.25** Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **10**. U (eq) es definido como una tercera de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.
- Tabla 3.26** Longitud de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para **11**.
- Tabla 3.27** Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **11**. El factor exponencial de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$
- Tabla 3.28** Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **11**.
- Tabla 3.29** Enlaces hidrógeno de **11** [\AA y $^\circ$].

INTRODUCCION

Los minerales arcillosos son materiales que ocurren en forma natural, son compuestos principalmente de minerales de granos finos, los cuales con cantidades apropiadas de agua son plásticos y adquieren dureza cuando se secan o calcinan. Estos contienen principalmente filosilicatos y otras fases tales como cuarzo, calcita, feldespato, óxidos, hidróxidos, etc. ¹

La estructura de los filosilicatos, está compuesta por capas de unidades tetraédricas de silicato (SiO_4^{4-}) y por capas octaédricas de alúmina (AlO_6), el oxígeno en la capa octaédrica puede estar sustituido por grupos OH. Las láminas pueden estar constituidas por una capa tetraédrica y una octaédrica (TO ó 1:1) o por dos capas tetraédricas y una octaédrica (TOT ó 2:1). Las sustituciones isomórficas de los sitios tetraédricos y octaédricos generan carga en las celdas unitarias. ²

Los filosilicatos se clasifican de acuerdo al tipo de lámina y carga de la celda unitaria en: caolinita-serpentina, pirofilosilicato-talco, esmectita, vermiculita, mica, mica quebradiza y clorita. ³ Dentro de las esmectitas, se encuentran las montmorilonitas, constituidas por dos láminas TOT paralelas que presentan una carga de celda unitaria entre 0.2-0.6, debido a la sustitución en la capa tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} y en la capa octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+} , lo que genera exceso de cargas negativas, entonces el balance de carga se mantiene por la presencia de cationes hidratados o de moléculas polares en el espacio interlaminar, generando la expansión de la red estructural. ²

Es importante mencionar que las montmorilonitas, después de ser tratadas con ácidos minerales, son utilizadas industrialmente como decolorantes de aceites, adsorbentes de pesticidas y metales pesados de aguas residuales. Adicionalmente, son utilizadas como catalizadores heterogéneos, para promover reacciones químicas.

Las arcillas son considerados como sólidos ácidos⁴ y su acidez es medida utilizando una serie de indicadores para la función de acidez de Hammett (Ho)⁵, al respecto, es importante mencionar que cuando los valores de Ho > -12 se considera un sólido ácido, mientras que cuando Ho ≤ -12 es un sólido superácido⁶. Las montmorilonitas naturales presentan valores de Ho entre +1.5-3.0 cuando tienen como cationes intersticiales a Na⁺ o NH₃. Sin embargo el lavado de arcillas con ácidos minerales tales como CLH eleva a Ho entre -6 a -8, con HNO₃ a -5, con H₂SO₄ a -12 y con Ho = -12.7 cuando es tratada con HSO₃CF₃.^{7,8}

La función de acidez de Hammett de las arcillas activadas con ácidos se ve incrementada debido a el ácido libre y a la remoción de iones de la capa octaédrica (Mg²⁺ y Al³⁺) por efecto del ácido. Es importante mencionar que el tratamiento de montmorilonitas con ácidos ha sido estudiado por algunas técnicas analíticas, principalmente con el propósito de maximizar la actividad catalítica hacia las reacciones del cracking del petróleo y otras operaciones relacionadas.⁹⁻¹⁷ Sin embargo no existe un estudio completo de los cambios estructurales de arcillas montmorilonitas por diferentes ácidos y superácidos.

Con respecto a todo lo anteriormente mencionado, en este trabajo se presenta un estudio de caracterización espectroscópica, química y textural de una arcilla montmorilonítica, obtenida de la región Cuencamé, Durango, México, antes y después de ser activada con una serie de ácidos (alcanforsulfónico, CSA; clorhídrico, HCl, sulfúrico, H₂SO₄; y fluorhídrico, HF) y superácidos (perclórico, HClO₄; clorosulfónico, HSO₃Cl; y trifluorometanfónico, HSO₃CF₃). El proceso de activación involucró una modulada digestión de los átomos de silicio y aluminio de la arcilla natural sin pérdida de la masa original ya que se realizó un cuidadoso secado a vacío a la temperatura de 80 °C. Por lo tanto, los átomos de silicio y aluminio removidos químicamente, que formaron diferentes subfases de silicatos, aluminosilicatos y alúminas, fueron mantenidas en el material resultante, el cual es secado en lugar de ser separado por filtración para determinar los cambios en la composición química. En comparación con otras metodologías en donde el filtrado es utilizado para realizar la caracterización y obtener las transformaciones químicas, aquí se presenta todo el contenido de los minerales, entonces la comparación directa entre los ácidos utilizados es representativa de la incorporación de iones y los aniones correspondientes en la estructura

del material, (la excepción fue la muestra tratada con CSA, la cual fue lavada después de la activación). La caracterización de todas las muestras se realizó mediante diversas técnicas analíticas encontrándose los siguientes resultados:

- Por espectrofotometría de UV, se determinó la función de acidez de Hammett de cada uno de los materiales obtenidos. Encontrándose nuevos materiales ácidos y superácidos: M-CSA, M-HClO₄, y M-HSO₃Cl.
- Por difracción de rayos-X, se determinaron los componentes en la muestra original, así como la estructura laminar de la montmorilonita. Después del tratamiento ácido y superácido se observaron los cambios en la estructura de la montmorilonita (intercalación de moléculas polares, pérdida de cristalinidad, incremento en la distancia interlaminar, deslaminación, disolución parcial o total, dependiendo del ácido utilizado).
- Por fluorescencia de rayos X, se observó la composición de cada una de las muestras, que revelaron la presencia de los ácidos o superácidos en el material.
- A través de la resonancia magnética nuclear de ²⁷Al, después de una desconvolución se obtuvieron diferentes abundancias relativas entre aluminio tetraédrico (sustituyendo a los átomos de silicio en la capa tetraédrica) y de aluminato, resultados que indicaron la pérdida de las capas octaédricas de la montmorilonita y en consecuencia la disolución parcial o total de la misma.
- Mediante la resonancia magnética nuclear, de ²⁹Si aplicando una desconvolución, se establecieron diversos ambientes químicos del silicio (en la estructura de filosilicato, sílice amorfa, SiO₅, *etc.*) resultados que muestran la destrucción modulable de la capa tetraédrica.
- Con la espectrofotometría de absorción infrarroja, se observó la presencia de las vibraciones de la montmorilonita natural, así como la ausencia de algunas de ellas,

en las muestras preparadas, encontrándose diferentes niveles de despoblamiento del aluminio de la capa octaédrica.

- Por resonancia paramagnética electrónica (RPE) se estableció la presencia de los núcleos paramagnéticos Fe^{3+} y Mn^{2+} .
- Se determinaron las propiedades texturales mediante la técnica de adsorción de nitrógeno, observándose incrementos tanto en el área como en el tamaño de poro

Es importante mencionar que las arcillas activadas con ácidos o con intercambio catiónico, promueven reacciones debido a su carácter ácido, tales como la síntesis de ciclotriveratrilenos (CTV)^{18,19} la producción de tioacetales S-S y oxatolanos²⁰⁻²² así como la formación de éteres,²³ la promoción de alquilación de Friedel-Crafts,^{24,25} reacciones de deshidratación, de adición y diversas reacciones de la clase de Diels-Alder Heck y Suzuki.²⁶⁻³³

En esta investigación se evaluó la actividad catalítica de la muestra de montmorilonita tratada con ácido alcanforsulfónico (M-CSA), en reacciones características promovidas por ácidos de Brønsted-Lowry y de Lewis.

- La apertura del anillo del feniloxirano en presencia de metanol, generó los siguientes productos: fenilacetaldehído, 2-hidroxi-2-feniletanol, 2-metoxi-2-feniletanol, 1,2-dimetoxietilbenceno, 2,5-difenil-1,4-dioxano e hidroxiéter. Las condiciones de reacción se optimizaron para dirigir la reacción mayoritariamente hacia el 2-metoxi-2-feniletanol.
- Adicionalmente la reacción entre furano y maleimida, en diclorometano a temperatura ambiente, promovió la reacción de Diels-Alder, induciendo la formación del aducto *exo*.

Finalmente, la importancia de los resultados obtenidos de este trabajo se ha puesto de manifiesto en la publicación de los artículos siguientes:

Characterization of a few Mexican clays. H. Arriola, M. Salmón, M. Vargas, J. Soberón, N. Nava y O. L. Ruiz. *J. Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **250**, 165, (2001).

Synthesis and characterization of montmorillonite clays with modulable porosity induced with acids and superacids. Marina Vargas-Rodríguez, Hiram I. Beltrán, Eloy Vázquez-Labastida, Carlos Linares-López and Manuel Salmón. *Journal Materials Research*. **22**, 788, (2007).

Caracterización espectroscópica, química, morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita Mexicana. Yolanda Marina Vargas-Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, Eloy Vázquez-Labastida, Arturo García-Bórquez, Guillermo Aguilar Sahagún, Héctor Murrieta Sánchez y Manuel Salmón. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **25**, 135, (2008).

OBJETIVOS

Objetivo General

El objetivo de esta investigación es encontrar las condiciones específicas utilizadas en la activación de montmorilonita con ácidos (alcanforsulfónico, HCl, M-HF, M-H₂SO₄) y superácidos (HSO₃Cl, HClO₄ y HSO₃CF₃), para obtener arcillas modificadas con porosidad modulada. Realizando una evaluación sistemática de las transformaciones causadas por los ácidos y superácidos que conducen a diferentes materiales porosos a través de técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría de absorción infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (RMN-AM) de ²⁹Si y ²⁷Al, resonancia paramagnética electrónica (RPE), microscopía de barrido electrónico (MBE), fluorescencia de rayos X y adsorción de N₂.

Objetivos Específicos

- Caracterizar una arcilla montmorilonítica, de la región de Cuecamé, Durango, México.
- Soportar ácidos y superácidos en la arcilla natural y con espectrofotometría de UV determinar la función de acidez de Hammett de cada uno de los materiales obtenidos (H₀).
- Por medio de difracción de rayos X. identificar las fases asociadas a las muestras de arcilla montmorilonítica para establecer los cambios en la estructura de la arcilla posterior al tratamiento ácido.
- Determinar la composición y morfología de las muestras preparadas mediante microscopía de barrido electrónico.
- Por fluorescencia de rayos X, establecer la composición química de los materiales.

- Con resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{29}Si , definir los diversos ambientes químicos de aluminio y silicio respectivamente, así como las nuevas fases formadas
- Comparar el desdoblamiento del aluminio de la capa octaédrica de las láminas de montmorilonita por efecto del ácido o superácido, por medio de espectrofotometría de absorción infrarroja.
- A partir de las isothermas de adsorción de N_2 , determinar las propiedades texturales tales como: área específica, tipo de poro y distribución de tamaño de poro.
- Utilizando resonancia paramagnética electrónica, determinar los núcleos paramagnéticos presentes en las muestras.
- Estudiar algunas aplicaciones catalíticas de la arcilla activada con ácido alcanforsulfónico.

1. GENERALIDADES

1.1 Arcillas

Los minerales arcillosos son materiales que ocurren en forma natural, y se componen principalmente de minerales de granos finos, los cuales con cantidades apropiadas de agua se tornan plásticos y adquieren dureza cuando se secan o calcinan. Contienen filosilicatos, pero también puede contener otros materiales que le imparten plasticidad o dureza. Las fases asociadas en las arcillas pueden incluir material orgánico y algún material que no imparta plasticidad. Estas fases pueden ser minerales como cuarzo, calcita, dolomita, feldespato, óxidos, hidróxidos, fases orgánicas o fases no cristalinas.¹

1.1.1 Estructura de los filosilicatos

La estructura de los filosilicatos, esta determinada esencialmente por unidades tetraédricas de $(\text{SiO})_4^{4-}$ que se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas de extensión infinita, en donde los átomos se entrelazan entre sí se denominan basales, los oxígenos que se encuentra en el extremo opuesto se denominan apicales.³⁴ Los oxígenos apicales de los tetraedros, al mismo tiempo forman parte de una capa octaédrica adyacente de alúmina (AlO_6), en la que cada octaedro individual está unido lateralmente por oxígenos compartidos (**Figura 1.1**).

El oxígeno en ocasiones, puede ser sustituido por grupos OH. Los cationes octaédricos usualmente pueden estar representados por, Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} , pero también pueden existir en combinación con otros cationes de tamaño medio, tales como Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu y Zn.³

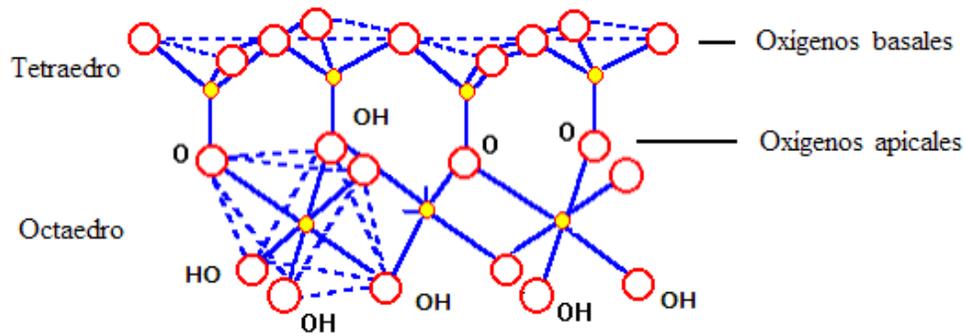


Figura 1.1. Unión entre tetraedro y octaedro a través de oxígenos comunes. Los octaedros contienen oxígeno e iones hidroxilo mientras que los tetraedros contienen sólo oxígeno. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc. ○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica (**T**) y una octaédrica (**O**) y se denominan 1:1, o **T:O**; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose 2:1 o **T:O:T**. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina (**Figura 1.2**).³⁴

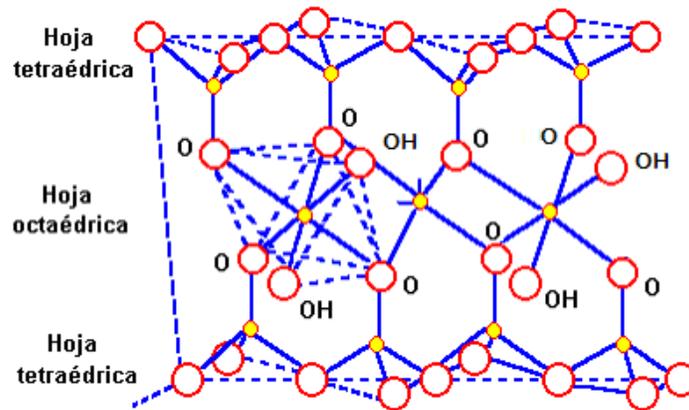


Figura 1.2. Lámina TOT o 2:1. ● Átomo de aluminio, magnesio, hierro, etc. ○ Átomo de oxígeno y/o grupo -OH.

La unidad estructural más pequeña contiene tres octaedros. Si los tres octaedros están ocupados, es decir que tiene cationes en sus centros, la capa es clasificada como trioctaédrica; mientras que cuando dos de los octaedros están ocupados y el tercer octaédrico está vacante, la capa es clasificada como dioctaédrica

1.1.2 Clasificación de los filosilicatos

Los sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura de los filosilicatos, ocupados por Si^{4+} , Al^{3+} respectivamente (*vide supra*), presentan sustituciones isomórficas por átomos de menor carga. El catión tetraédrico por Si^{4+} por átomos de Al^{3+} o Fe^{3+} y los cationes octaédricos por Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} , pero pueden ocurrir otros cationes de tamaño medio, tales como Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu y Zn, estas sustituciones generan una carga en la estructura. En la **Tabla 1.1** se encuentra la clasificación de los filosilicatos, en función del tipo de lámina, (1:1 ó 2:1), en grupos en función de la carga, subgrupos en función del número de sustituciones de los octaedros y en especies, en función del tipo de catión en la sustitución isomórfica.²

Tabla 1.1 Esquema de clasificación para filosilicatos relacionadas con los minerales arcillosos.

Tipo de lámina	Grupo (\underline{x} = carga por formula unitaria)	Subgrupo	Especies
1:1	Caolinita-serpentina	Caolinita	Caolinita, dickita, haloisita
	$\underline{x} \sim 0$	Serpentina	Crisotila, lizardita, amesita
2:1	Pirofilosilicato-talco	Pirofilita	Pirofilita
	$\underline{x} \sim 0$	Talco	Talco
	<i>Esmectita</i>	<i>Esmectita dioctaédrica</i>	<i>Montmorilonita</i> , beidelita
	$\underline{x} \sim 0.2-0.6$	Esmectita trioctaédrica	Saponita, hectorita, sauconita
	Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
	$\underline{x} \sim 0.6-0.9$	Vermiculita trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
	Mica	Mica dioctaédrica	Muscovita, paragonita
	$\underline{x} \sim 1$	Mica trioctaédrica	Phlogopita, biotita, lepidolita
	Mica quebradiza	Mica brillante dioctaédrica	Margarita
	$\underline{x} \sim 2$	Mica brillante trioctaédrica	Clintonita, anandita
	Clorita	Clorita dioctaédrica	Donbassita
	\underline{x} variable	Clorita di, trioctaédrica	Cookeita, sudoita
	Clorita trioctaédrica	Clinoclora, camosita, nimita	

1.1.3 Estructura de las esmectitas

Las esmectitas son minerales arcillosos dioctaédricos o trioctaédricos de estructura laminar 2:1 con una carga por fórmula unitaria (x) $\sim 0.2-0.6$. Es importante mencionar que los minerales arcillosos que predominantemente tienen esmectitas se les denomina bentonitas. La especie montmorilonita es el componente principal de muchas bentonitas (entre 80-90% en peso), el remanente consiste de una mezcla de impurezas minerales incluyendo cuarzo, cristobalita, feldspatos y otros minerales arcillosos, dependiendo de su origen geológico. La montmorilonita se encuentra sustituida isomórficamente en la capa tetraédrica por Al^{3+} y en la capa octaédrica por Mg^{2+} , esto genera exceso de cargas negativas, de manera que el balance de carga se mantiene por la presencia de cationes hidratados tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc., o de moléculas polares en el espacio interlaminar, generando la expansión de la red estructural. La fórmula general de este mineral arcilloso es $Ca_{0.2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ (Figura 1.3).

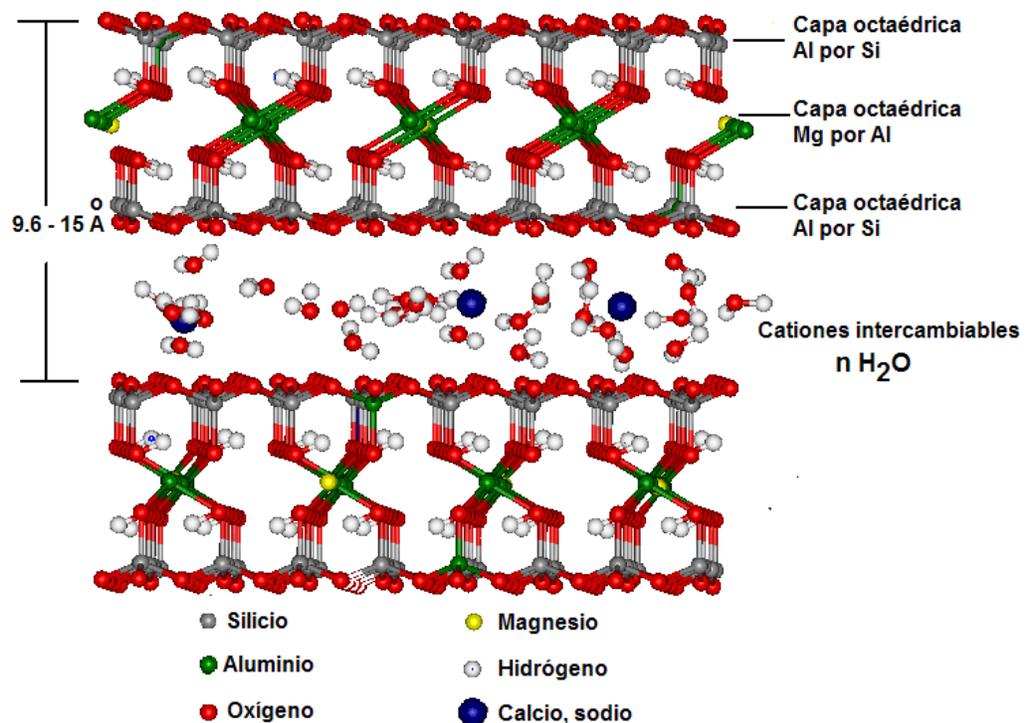


Figura 1.3 Representación esquemática de la estructura de montmorillonita. Dimensiones del cristal: $a= 5.28 \text{ \AA}$, $b=9.14 \text{ \AA}$ y $c=$ variable.

1.1.4 Propiedades fisicoquímicas de las montmorilonitas

Las montmorilonitas tienen gran interés industrial, esto es debido a sus aplicaciones potenciales, bajo costo y propiedades fisicoquímicas, entre las que se cuentan la expansión^{35,36} por absorción de agua³⁷ y moléculas específicas,³⁸ actividad catalítica³⁹⁻⁴⁰ en la formación de nuevos catalizadores estructurados,^{40,41} intercambio catiónico^{40,42} formación de compositos,^{43,44} y formación de ribonucleótidos regioespecíficos⁴⁵ en aplicaciones biomédicas.⁴⁶

1.1.4.1 Capacidad de intercambio catiónico (CEC)

Los cationes del espacio interlamilar se encuentran débilmente ligados y con estado variable de hidratación y pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada de otros cationes. A esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico (CEC). La montmorilonita presenta valores de CEC entre 66-123 en meq/100 g.⁴⁷

1.1.4.2. Capacidad de absorción

En las montmorilonitas la capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad). Se consideran dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción que depende del área específica de la arcilla. La absorción de agua de arcillas como montmorilonita es mayor del 100% con respecto al peso de la misma.

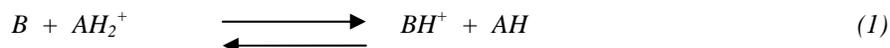
1.1.4.3. Hidratación y expansión

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmectitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar a la expansión. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de expansión pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de expansión, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio su capacidad de expansión será mucho más reducida.

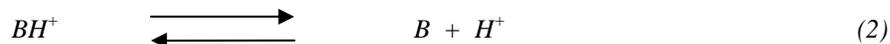
1.2. Acidez y superacidez

Un ácido se define como una sustancia que al disociarse en agua produce iones hidrógeno.⁴⁸ Brönsted generalizó este concepto relacionándolo a otros disolventes⁴⁹ y posteriormente G. N. Lewis extendió el concepto ácido-base a sistemas no próticos. Y definió una como una sustancia que puede aceptar electrones y una base es una sustancia que puede donar electrones.⁵⁰ En particular la acidez de Brönsted es medida a través de una escala de pH, que va desde 0 hasta 14. Considerando la aplicación limitada de la escala de pH, Hammett y Deyrup desarrollaron una escala que expresara la acidez de soluciones más concentradas o no acuosas.⁵¹ El método consiste en medir el grado de protonación de un indicador básico débil, en una solución ácida.

El equilibrio de transferencia de protones en solución ácida entre una base débil electro-neutral (B) y el protón solvatado (AH) se da en la **ecuación 1**.



Entonces la disociación de la base protonada queda de la forma siguiente:



Por lo tanto la constante de equilibrio termodinámica (K_{BH^+}), es expresada como:

$$K_{BH^+} = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = a_{H^+} \left(\frac{C_{B^+}}{C_{BH^+}} \right) \left(\frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) \quad (3)$$

En la cual a es la actividad, C la concentración y f el coeficiente de actividad. De la ecuación (3) se deduce que:

$$\left(\frac{1}{a_{H^+}} \right) \left(\frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = \left(\frac{1}{K_{BH^+}} \right) \left(\frac{C_B}{C_{BH^+}} \right) \quad (4)$$

Aplicando logaritmo de base 10 a ambos lados de la expresión (4)

$$-\log a_{H^+} \left(\frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = -\log K_{BH^+} + \log \frac{C_B}{C_{BH^+}} \quad (5)$$

El término de la derecha Hammett y Deyrup lo definieron como la función de acidez (**Ho**),³ por lo tanto:

$$Ho = -\log a_{H^+} \left(\frac{f_B}{f_{BH^+}} \right) = pH + \log \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad (6)$$

Es importante hacer notar que en soluciones diluidas los coeficientes de actividad tienden a la unidad, por lo tanto la función de acidez de Hammett es igual al pH.

$$H_o = pH = pK_{BH^+} - \log \frac{C_{B^+}}{C_{BH^+}} \quad (7)$$

Guillespie propuso una escala arbitraria, que es aceptada actualmente, definiendo un superácido como aquel sistema que es más fuerte que el ácido sulfúrico al 100%, y que presenta una función de acidez $H_o < -12.0$.⁶ Los superácidos, de forma similar a los sistemas ácidos convencionales, incluyen tanto ácidos de Brønsted como de Lewis, superácidos próticos conteniendo derivados que pueden incrementar su acidez por varias combinaciones con ácidos de Lewis (ácidos conjugados). Al respecto a continuación se presenta la clasificación de ellos:⁵²

Superácidos Brønsted y conjugados Brønsted-Lewis

- Acido perclórico y ácidos halosulfónicos perfluoroalcano sulfónicos: $HClO_4$, $ClSO_3H$, HSO_3F , CF_3SO_3H , etc.,
- Ácidos de Brønsted oxigenados: H_2SO_4 , HSO_3F y CF_3SO_3H en combinación con ácidos de Lewis tales como: SO_3H , SbF_5 , AsF_5 , TaF_5 y NbF_5 .
- Acido fluorhídrico en combinación con ácidos de Lewis fluorados tales como: SbF_5 , NbF_5 y BF_3 .
- Ácidos de Friedel-Crafts: $HBr-AlBr_3$, $HCl-AlCl_3$, etc.

Superácidos de Lewis

- SbF_5 , AsF_5 , TaF_5 y NbF_5 . etc.

Superácidos sólidos

Los superácidos sólidos se obtienen por deposición sobre la superficie o intercalación en un soporte inerte de baja acidez.

- Ácidos sólidos, en los cuales la acidez puede ser incrementada:
 - ❖ Óxidos-metálicos tratados con ácidos, mezclas de óxido, zeolitas

- ❖ Resinas perfluoradas y resinas de intercambio catiónico (complejadas con ácidos de Lewis)
- Ácidos soportados y superácidos intercalados.
 - ❖ Ácidos de Lewis o Brønsted intercalada sobre grafito o fluorografito.
 - ❖ Superácidos de Lewis o Brønsted soportados de Lewis o Brønsted intercalada sobre grafito o fluorografito.

Los indicadores básicos que se emplean regularmente para determinar la función de de acidez en sólidos, son aminas tales como 4-nitroanilina, 4-nitrodifenilamina, 4-nitrozobenceno, 6-bromo-2,4-dinitroanilina, antraquinona, 1-cloro-4-nitrobenceno, 2,4-dinitrotolueno, 3-nitrotolueno, 2,4-dinitrofluorobenceno, etc.⁵³

1.3. Acidez de arcillas

Las montmorilonitas naturales son sólidos ácidos,⁴ presentan valores de H_o entre +1.5-3.0 cuando tienen como cationes intersticiales a Na^+ o NH_3 . Sin embargo el lavado de arcillas con ácidos minerales tales como HCl eleva el valor de H_o a -6 a -8, con HNO_3 a -5, con H_2SO_4 a -12 y con HSO_3CF_3 se reportó una arcilla montmorilonítica superácida ($H_o = -12.7$).^{7,8}

La acidez en las arcillas activadas con ácidos se ve incrementada debido a el ácido libre y a la remoción de iones de la capa octaédrica (Mg^{2+} y Al^{3+}) por efecto del ácido, provocando un cambio en el área específica, porosidad, tipo y concentración de iones en el espacio interlamina así como modificaciones estructurales. Es importante mencionar que el tratamiento de montmorilonitas con ácidos ha sido estudiado por algunas técnicas analíticas, principalmente con el propósito de maximizar la actividad catalítica hacia las reacciones del cracking del petróleo y otras operaciones relacionadas.⁹⁻¹⁷

1.4 Caracterización

La difracción de rayos X de polvos, se considera como una técnica importante para la identificación y caracterización de arcillas. Al respecto, para una montmorilonita, además de la cristalinidad, el espaciamiento d_{001} , esta técnica establece el catión interlamilar y la humedad relativa.⁵⁴

La espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (IR), es otra técnica analítica complementaria de difracción de rayos X, considerando que un espectro de IR puede servir como huella digital para identificar un mineral. Adicionalmente, se logra adquirir información importante de su estructura, incluyendo la naturaleza de los sustituyentes isomórficos, la familia del mismo, distingue hidroxilos estructurales de los del agua molecular y reconoce las impurezas cristalinas y amorfas.⁵⁵

Durante las tres últimas décadas, la resonancia magnética nuclear del estado sólido, se ha acreditado, como una de las primeras aproximaciones para examinar la estructura y dinámica de materiales orgánicos, inorgánicos, biológicos, contaminantes ocluidos o soportados en diferentes materiales. El método más aceptado y útil para conocer las estructuras de las arcillas es la resonancia magnética nuclear con ángulo mágico (RMN-AM) que permite diferenciar el ambiente químico local y puntual de los átomos que componen la estructura del aluminosilicato a través del estudio de ^{29}Si y ^{27}Al .⁵⁶

La resonancia paramagnética electrónica (RPE), es una técnica importante en la caracterización de arcillas, su uso es rutinario para los materiales sólidos que contienen cantidades mínimas (1×10^{-8} mol) de sales de metales de transición paramagnéticas, tales como iones de Fe^{+3} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , V^{+4} , etc.^{57,58} La RPE, es útil para encontrar centros de imperfecciones sobre las redes de aluminosilicatos o sobre la superficie externa de la montmorilonita⁵⁹ y para elucidar la estructura, movilidad de los iones interlaminares o intercambiables entre ellos Cu^{+2} y Mn^{+2} .⁶⁰⁻⁶⁵

El análisis térmico, es otro de los métodos utilizados para caracterizar montmorilonitas, e involucra una aproximación fenomenológica dinámica, para el estudio de minerales por la observación de la respuesta a cambios de temperatura. Este enfoque difiere fundamentalmente de los métodos estáticos de análisis químicos y estructurales. Las arcillas minerales son altamente susceptibles a cambios significativos, en respuesta a cambios sutiles de temperatura y de la fugacidad del agua que afecta la estabilidad de la arcilla.⁶⁶

El conocimiento de la adsorción de gas por los materiales, es importante para determinar el área específica y la distribución de tamaño de poro en materiales utilizados como catalizadores, adsorbentes industriales (bentonitas), pigmentos cerámicos y materiales de construcción. La medición de adsorción de la interfase sólido-gas usualmente forma parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas, que determinan la naturaleza y comportamiento de las superficies.⁶⁷

1.5 Arcillas montmoriloníticas como catalizadores

Es importante mencionar que las arcillas montmoriloníticas modificadas con ácidos o por intercambio catiónico promueven diversas reacciones químicas,^{28-30, 40,41} tales como oligomerización^{17, 18} la producción de tioacetales y oxatolanos²⁰⁻²² así como la formación de éteres,²³ la promoción de alquilación de Friedel-Crafts,^{24,25} reacciones de deshidratación, de adición y diversas reacciones del tipo de Diels-Alder, Heck y Suzuki.²⁶⁻³³

1.6 Reacciones de apertura del anillo de oxirano

Los oxiranos comprenden un grupo extremadamente versátil de intermediarios y como tales han atraído considerable atención,⁶⁸ debido a su fácil disponibilidad y reactividad excepcional, los oxiranos han encontrado diversas aplicaciones en la química orgánica sintética.⁶⁹

El anillo de oxirano puede abrirse en condiciones ácidas. Al respecto las montmorilonitas con intercambio de cationes por Al^{3+} y algunas bentonitas han sido utilizadas como catalizadores en la transformación de anillos de oxirano en dioxanos, dioxolanos y éteres corona; todas estas reacciones proceden con buenos rendimientos bajo diferentes condiciones.^{8, 70-72} La apertura del anillo de oxirano, cuando se cataliza con montmorilonitas- Al^{3+} , ocurre a 100°C obteniéndose como productos principales al 1,4-dioxano (65%) y 2-metil-dioxolano (13%), resultado que se invierte cuando la reacción se lleva a cabo en un tiempo mayor.⁷⁰ Con una arcilla bentonítica, a 150°C , se produce principalmente 1,4-dioxano,⁷¹ en tanto que con arcilla montmorilonítica sulfónica, se obtiene una mezcla de dioxanos y dioxolanos.⁸

En presencia de alcoholes como reactivos y arcilla bentonítica, se generan vic-dioles o alquilcelosolves cuando el alcohol esta libre de humedad.⁷² En tanto que se forman hidroxieteres, dímeros y éteres corona, con alcoholes y arcilla superácida.⁸ Con bentonita pilareada con Fe^{3+} , a temperatura ambiente el óxido de estireno produce 2-metoxi-2-feniletanol.⁷³

1.7 Reacción de Diels-Alder

La reacción de Diels Alder es un herramienta versátil en química orgánica y es ampliamente utilizada en la síntesis de productos naturales.^{74,75} Esta reacción es la adición de un alqueno a un dieno para formar ciclohexeno. La mayoría de las reacciones de Diels Alder se llevan a cabo mediante un proceso concertado en el que se cambia la hibridación de los enlaces al mismo tiempo que se forman otros nuevos y la reacción se efectúa en una sola etapa concertada (**Figura 1.4**).

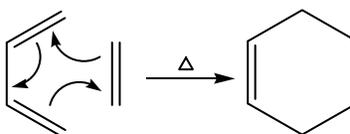


Figura 1.4. Mecanismo concertado de la reacción de Diels Alder.

La reacción puede proceder con notable regio y estereoselectividad. Al respecto, la estereoselectividad puede predecirse por la regla *endo*. La regla establece que se obtiene el producto cinético y este proviene de un estado de transición en el cual el residuo del dienófilo es “endo” respecto al del dieno (**Figura 1.5**).

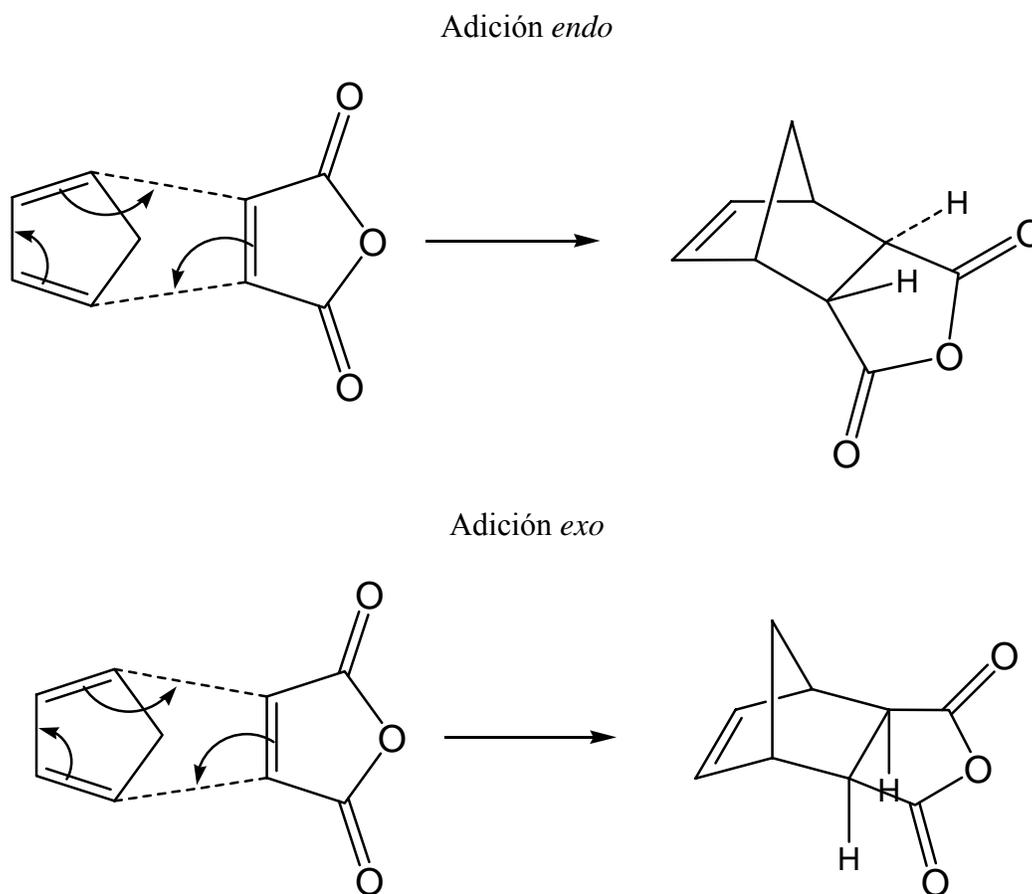
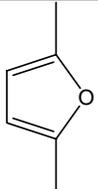
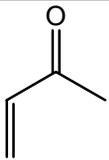
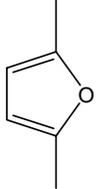
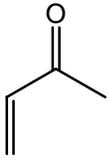
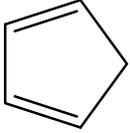
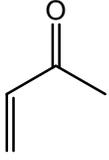
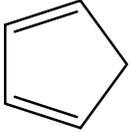
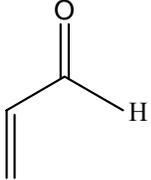
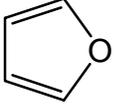
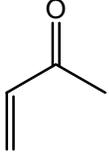
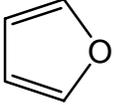
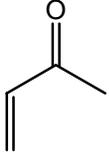


Figura 1.5 Formación de los aductos *exo* y *endo* en la reacción de Diels Alder.

Aunque muchas reacciones de Diels-Alder proceden a temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente elevadas, cuando la reacción involucra reactantes o productos inestables térmicamente, los métodos catalíticos son utilizados para permitir que las reacciones se lleven a cabo en condiciones más suaves.⁷⁶

Estos catalizadores también pueden incrementar la selectividad de la reacción. Los ácidos de Lewis tradicionales tales como AlCl_3 y éterato de BF_3 utilizados comúnmente en cantidades estequiométricas para acelerar la reacción, haciendo que los procedimientos de laboratorio sean más laboriosos y que los residuos sean peligrosos al medio ambiente. En contraste, la utilización de catalizadores sólidos ácidos, facilitan la recuperación y reciclamiento del catalizador.

Varios sólidos inorgánicos han sido utilizados como catalizadores en reacciones de Diels-Alder, entre ellos gel de sílice,⁷⁷⁻⁷⁹ alúmina,^{80,81} zeolitas,^{82,83} ácidos de Lewis soportados sobre gel de sílice tales como ZnCl_2 , ZnI_2 , TiCl_4 , AlEt_2Cl ,^{84,96} ácidos de Lewis soportados sobre polímeros.⁹⁵⁻⁹⁶ Arcillas montmoriloníticas intercambiadas con diferentes cationes de metales de transición han sido estudiadas como catalizadores en reacciones realizadas en condiciones suaves, en diversos disolventes, al respecto algunos resultados se presentan en la **Tabla 1.2**
97-98

Tabla 1.2 Reacciones de Diels Alder catalizadas con arcillas de tipo montmorilonítico							
Dieno	Dienófilo	Catalizador	T (°C)	Rendimiento, (%)	Tiempo (min)	Relación (endo/exo)	Referencia
		Fe (III)- K10	20	65	300	0.6	77
		Fe (III)- K10	20	40	300	1.0	77
		Fe (III)- K10	20	97	18	9	78
		Fe (III)- K10	0	98	120	21	78
		Fe (III)- K10	20	24	360	10	77
		Fe (III)- K10	20	60	300	2.2	77

<i>n</i> -hexano	Se filtró a través de la arcilla Tonsil Actisil FF, se destiló a presión atmosférica, eliminado el 5% del destilado inicial, se reflujo con CaO durante dos horas y se destiló.
Acetona	Se purificó por filtración en una columna de Tonsil Actisil FF y una destilación posterior.

2.2 Caracterización de catalizadores

Difracción de rayos X (DRX):

Los patrones de difracción de rayos X fueron adquiridos con un difractómetro Philips PW-1730 a 35 kV y 30 mA utilizando radiación de CuK α y filtro de Ni, con monocromador secundario de grafito a una velocidad de barrido de 1° min en 2 θ .

Fluorescencia de rayos X (FRX):

La cuantificación química fue lograda a través de dos técnicas diferentes. El análisis del contenido de metales fue obtenido por fluorescencia de rayos X con un espectrómetro Siemens SRS-303 (software Spectra AT version 2.1 Siemens-Socabim).

Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microanálisis (EDXS):

Los microanálisis de elementos fueron realizados utilizando un Espectrómetro de Dispersión de Energía de Rayos X (EDXS), con un voltaje de aceleración de 20 kV, un tiempo de adquisición de 30 s y corriente de sonda de 1.5×10^{-8} (A). Las imágenes y los microanálisis se realizaron con haz de 20 keV. La digitalización posterior de dichas imágenes se realizó con una definición de 1024 x 1024 pixeles.

Resonancia Magnética Nuclear de Angulo Mágico (RMN AM):

Los espectros de RMN-AM de sólido para los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si fueron obtenidos con un espectrómetro Bruker 300. Un pulso de $4.5 \mu\text{s}$ (correspondiendo a 90°) fue utilizado con tiempos de repetición de 5 s entre los pulsos, con el objetivo de evitar efectos de saturación; fue utilizada una frecuencia de giro en el intervalo de 4-4.5 kHz. Con un número de 500 acumulaciones. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente con $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ y tetrametilsilano como referencias para aluminio y silicio respectivamente.

Espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (IR):

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un equipo Perkin Elmer 283, empleando pastillas de KBr.

Resonancia paramagnética electrónica (RPE):

El estudio de RPE fue realizado en un espectrómetro Jeol JES-TE300, en onda continua y banda X, con una cavidad cilíndrica en modo TE011. La calibración externa del campo magnético se realizó con un gaussmetro de precisión Jeol-ES-FC5.

Análisis termogravimétrico (ATG):

El análisis térmico gravimétrico se adquirió con un equipo TA Instruments Modelo 2160. En el intervalo de 10 a 810°C y con una rapidez de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Adsorción de nitrógeno:

El área superficial y distribución de tamaño de poro de los catalizadores fueron obtenidos utilizando las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un aparato Micromeritics modelo ASAP-205. Las muestras fueron desgasadas a vacío a 473 K durante 12 h previamente a las mediciones de la adsorción. Las isotermas fueron obtenidas por la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido por los catalizadores en un intervalo de presiones menor a una atmósfera. Bajo estas condiciones se adsorben varias multicapas, y mediante la aplicación de la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET), se determinó el volumen de una monocapa y con este dato, el área específica (A_s). La ecuación correspondiente a la isoterma de adsorción de BET es la ecuación 8.

$$(P/P_o)/V_a(1-p/p_s) = (1/V_m C) + ((C-1)P/CV_m P_o) \quad \text{(ecuación 8)}$$

Donde:

P = Presión del gas adsorbido (nitrógeno)

P_o = Presión de saturación del gas adsorbido

V_a = Volumen del gas adsorbido en condiciones estándar de temperatura y presión (STP = 1 atm y 20 °C).

V_m = Volumen de gas adsorbido, correspondiente a la formación de una monocapa

C = Constante

Para determinar el volumen de poro (V_p) y tamaño del mismo, se utilizó el método de Barret-Joiner-Halenda (BJH), el cual se encuentra integrado al equipo. Al respecto, el método se aplica en la región de la condensación capilar (P/P_o > 0.4), asumiendo que los poros son cilíndricos y se basa en la ecuación de Kelvin (ecuación 9).

$$\ln \frac{P}{P_o} = - \frac{(2\gamma w_m \cos \theta)}{RT r_c} \quad \text{(ecuación 9)}$$

Donde:

P = Presión del gas adsorbido (nitrógeno)

P_o = Presión de saturación del gas adsorbido

γ = Tensión superficial

w_m = Volumen molar

r_c = Radio del poro

θ = Ángulo de contacto

Espectrofotometría de absorción ultravioleta (UV):

Para la obtención de la función de acidez de Hammett, se adquirieron los espectros de ultravioleta con un espectrofotómetro Shimadzu UV 160U, en un intervalo de 100 a 500 nm.

Potencial de Hidrógeno (pH):

Se utilizó un potenciómetro marca CORNING 430, con un electrodo doble de pH, para la valoración de la acidez libre.

2.3 Determinación de datos físicos de los productos de reacción:

Difracción de Rayos X de monocristal:

Un espécimen de dimensiones 40 x 20 x 20 mm fue seleccionado y montado en un difractómetro Siemens P4/PC de cuatro círculos con radiación de cobre ($K\alpha = 1.54178\text{Å}$). Los parámetros de celda se determinaron con base en 40 reflexiones ($5.2^\circ \leq 2\theta \leq 27.8^\circ$). Se utilizaron tres reflexiones cada 97 de la colección de datos a manera de verificación de decaimiento. Se colectaron 1039 reflexiones, de las cuales 966 fueron únicas ($R_{\text{int}} = 3.68\%$).

Las correcciones por Lorentz, por efectos de polarización por absorción semi-empírica fueron aplicadas (máx./min. Transmisión 0.825/0.689). La estructura del compuesto se determinó por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97. El refinamiento de los datos se realizó por mínimos cuadrados totales basados en F^2 , con el programa de SHELXTL-97 refinando 113 parámetros como parámetros de posición y factores térmicos anisotrópicos para los átomos diferentes a hidrógeno.

Los átomos de hidrógeno se refinaron con posiciones calculadas y fijas de acuerdo al átomo precedente, utilizando factor isotrópico ($U = 10.0600$). El átomo H1 sobre N1 se localizó en el mapa de densidades electrónicas y se refinó isotrópicamente. Los valores finales de refinamiento $R = 3.77\%$, $wR = 9.48\%$, $S = 1.109$. Los factores de dispersión fueron tomados de las tablas internacionales de cristalografía (1983, Vol. IV).

Espectrometría de masas de impacto electrónico (EMIE):

Los espectros de masas por la técnica de impacto electrónico, fueron obtenidos en un espectrómetro de masas JEOL JMS AX505AH.

2.4 Métodos cromatográficos:

Cromatografía en capa fina

Para el seguimiento del desarrollo de las reacciones se emplearon cromatofolios de aluminio cubiertos de gel de sílice 60 F254 con 0.25 mm de espesor con revelador, Merck Co., utilizando como reveladores, solución de CeSO_4 1 % en H_2SO_4 2N, vapores de yodo o luz ultravioleta (lámpara Cole Parmer 9815 series Lamps: 365, 254 nm).

Cromatografía en columna:

Las separaciones por cromatografía en columna se efectuaron utilizando gel de sílice 60 Merck 70-230 Mesh ASTM como soporte y como sistema de elución mezclas de *n*-hexano:acetato de etilo.

Cromatografía de gases:

La cuantificación de las reacciones se realizó con un cromatógrafo de gases Varian 3800, equipado con un sistema de inyección manual y un detector por ionización de flama (FID), con control de presión mecánica. La columna utilizada fue CP-Sil 5 (100% metilsilicona).

Cromatografía de Gases-Masas:

Los compuestos fueron analizados y separados en un cromatógrafo de gases (CG) acoplado a un espectrómetro de Masas modelo JEOL JMS AX505AH.

2.5. Obtención de montmorilonita natural

La arcilla obtenida de la mina: 50 g de la arcilla bentonítica de la región de Cuencamé, Durango (México) se molió en un mortero y se suspendió en 1000 mL de agua desionizada. La mezcla se agitó por tres días y por decantación se separó la arcilla suspendida de los sólidos insolubles (el proceso se repitió cuatro veces). La suspensión resultante se centrifugó, eliminándose el líquido sobrenadante. La arcilla húmeda se secó a 80 °C en vacío, hasta obtener un sólido que se pulverizó y con este material (arcilla montmorilonita natural purificada, **M-nat**) se realizaron todos los análisis y experimentos descritos en este trabajo.

2.6. Activación ácida y superácida.

La arcilla natural purificada (10g) fue suspendida en 300 mL de agua desionizada y fue agitada por 72 h; subsecuentemente 0.18 moles del ácido fueron adicionados y la mezcla fue agitada por 24 h. La mezcla fue secada a 80 °C en vacío. La muestra tratada con CSA, fue lavada con agua desionizada después de la agitación. Para propósitos de nomenclatura estos materiales se denominarán: M-CSA, M-HCl, M-H₂SO₄, M-HF, M-HSO₃Cl, M-HClO₄, M-HClO₄, M-HSO₃CF₃.

2.7. Determinación de acidez de Hammett

Para determinar la función de acidez de Hammett, de las arcillas activadas, se prepararon una serie de soluciones denominadas blanco, con cada una de las bases de Hammett a diversas concentraciones (M) en *n*-heptano, como se indica en la **tabla 2.1**.

Tabla 2.1. Valores de la función de acidez de Hammett (Ho) y concentraciones de las bases de Hammett.

Solución	Base de Hammett	Ho	Volumen de base (mL)	Concentración de la Base (M)
1	4-nitroanilina	1.1	0.5	2.5 x 10 ⁻³
2	2-nitroanilina	-0.20	0.5	2.5 x 10 ⁻³
3	4-nitrodifenilamina	-2.4	0.05	1.0 x 10 ⁻³
4	4-nitrozobenceno	-3.3	0.5	1.0 x 10 ⁻³
5	6-bromo-2,4-dinitroanilina	-6.6	0.5	2.5 x 10 ⁻³
6	antraquinona	-8.1	0.5	2.5 x 10 ⁻³
7	3-nitrotolueno	-11.35	0.02	2.5 x 10 ⁻³
8	4-nitrotolueno	-11.99	0.5	2.5 x 10 ⁻³
9	1-cloro-4-nitrobenceno	-12.7	0.5	1.0 x 10 ⁻³
10	2,4-dinitrotolueno	-13.75	0.5	2.5 x 10 ⁻³
11	2,4-dinitrofluorobenceno	-14.52	0.5	1.0 x 10 ⁻⁶

Sistemas de referencia

Procedimiento típico.-En un vial de 10 ml se adicionaron 5 mL de *n*-heptano y el volumen de base de Hammett indicado en la **Tabla 2.1**. A este sistema se le determinó el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda entre 200 y 500 nm.

Sistemas con muestras ácidas y superácidas en presencia de base de Hammett

Procedimiento típico.- En un tubo con salida al vacío, se depositaron 100 mg de arcilla ácida y se secó en vacío a 80 °C por espacio de 3 h. El medio de evaluación se saturó en atmósfera de nitrógeno, a continuación se adicionaron 5 mL de *n*-heptano y el volumen de base de Hammett indicado en la **tabla 2.1**. Se agitó la suspensión y después de sedimentar la arcilla, se decantó el disolvente, adquiriéndose el espectro de absorbancia de la solución en función de la longitud de onda (200-500 nm), el cual se comparó con el sistema de referencia respectivo.

2.8. Medición de acidez libre

Procedimiento típico.- En un vaso de precipitado con un agitador magnético se suspendieron 100 mg de arcilla ácida, en 50 mL de agua destilada y se valoraron con NaOH (0.1M), adicionándose alícuotas de 0.1 mL, siguiéndose los cambios de pH con un potenciómetro. Se trazó el gráfico de pH en función del volumen agregado y se determinó el punto de equivalencia.

2.9 Estudio de resonancia paramagnética electrónica

Procedimiento típico.- 1 g de muestra activada se colocó en una columna de vidrio y se eluyó con 40 mL de acetona. Después de evaporar el disolvente, se obtuvo un extracto líquido que se colocó en un tubo de cuarzo y se analizó por RPE a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.10 Reacción de apertura del anillo de oxirano.

Procedimiento típico.- En un matraz de 100 mL, con una chaqueta de recirculación, un sistema de reflujo y agitador magnético, se colocó el óxido de estireno (1 mmol), se le adicionaron 20 mL de CH_2Cl_2 y posteriormente metanol (1.1 mmol), se mantuvo el baño de recirculación a la temperatura de 0°C . Cuando la temperatura fue constante se le adicionó M-CSA (100 mg). La reacción se siguió por cromatografía en capa fina y/o cromatografía de gases, el porcentaje de conversión e identificación de cada uno de los productos se realizó mediante CG-EM.

2.11 Reacción del Diels Alder

En un matraz de bola adaptado con un sistema de reflujo y agitación magnética se colocó furano (10 mmol), maleimida (10 mmol) y 20 mL de CH_2Cl_2 , se adicionaron 100 mg de M-CSA y se agitó a temperatura ambiente por tres h. La mezcla de reacción se evaporó al vacío y se purificó por cromatografía en columna. Se obtuvo un producto sólido incoloro el cual fue identificado por EMIE y por difracción de rayos X de monocristal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta tanto la caracterización de la arcilla natural (M-nat) como de las muestras de arcilla tratadas con los ácidos: alcanforsulfónico (M-CSA), clorhídrico (M-HCl), sulfúrico (M-H₂SO₄), fluorhídrico (M-HF), clorosulfónico (M-HSO₃Cl), perclórico (M-HClO₄) y trifluorometansulfónico (M-HSO₃CF₃). Así como la determinación de la función de acidez de Hammett (H₀) de cada una de las muestras. Finalmente se describen algunas reacciones promovidas con la muestra de arcilla tratada con ácido alcanforsulfónico.

3.1. Caracterización de la montmorilonita natural.

En esta sección se describen y discuten los resultados de la caracterización espectroscópica, química, morfológica y propiedades superficiales de una montmorilonita, obtenida de la purificación de una arcilla bentonítica de la región de Cuencamé, Durango (México), utilizando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría de absorción infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear de ángulo mágico (RMN-AM) de ²⁹Si y ²⁷Al, resonancia paramagnética electrónica (RPE), microscopía electrónica de barrido (MEB). Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) y adsorción de N₂, aplicando los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para el análisis de las isotermas.

3.1.1 Difracción de rayos X, en polvo (DRX)

El patrón de DRX de la montmorilonita (**Figura 3.1**) exhibe la presencia de tres fases cristalinas que son: montmorilonita (M), cristobalita (C) y cuarzo (Q). Los datos indican un alto grado de cristalinidad para la montmorilonita identificada con la tarjeta JCPDS 29-1498. La primera reflexión con intensidad del 100%, se asigna para d_{001} con un valor de 12.30 Å típico de montmorilonitas que presentan una capa molecular de agua adsorbida entre sus láminas². La cristobalita, se identificó con las reflexiones d_{101} (4.044 Å), d_{111} (3.121 Å), d_{102} (2.855 Å) y d_{112} (2.481 Å) y para cuarzo con las reflexiones en d_{100} (4.296 Å), d_{101} (3.346 Å), d_{110} (2.481 Å), d_{112} (1.819 Å), d_{211} (1.544 Å), que corresponden a las tarjetas JCPDS: 39-1425 y 46-1045 respectivamente.

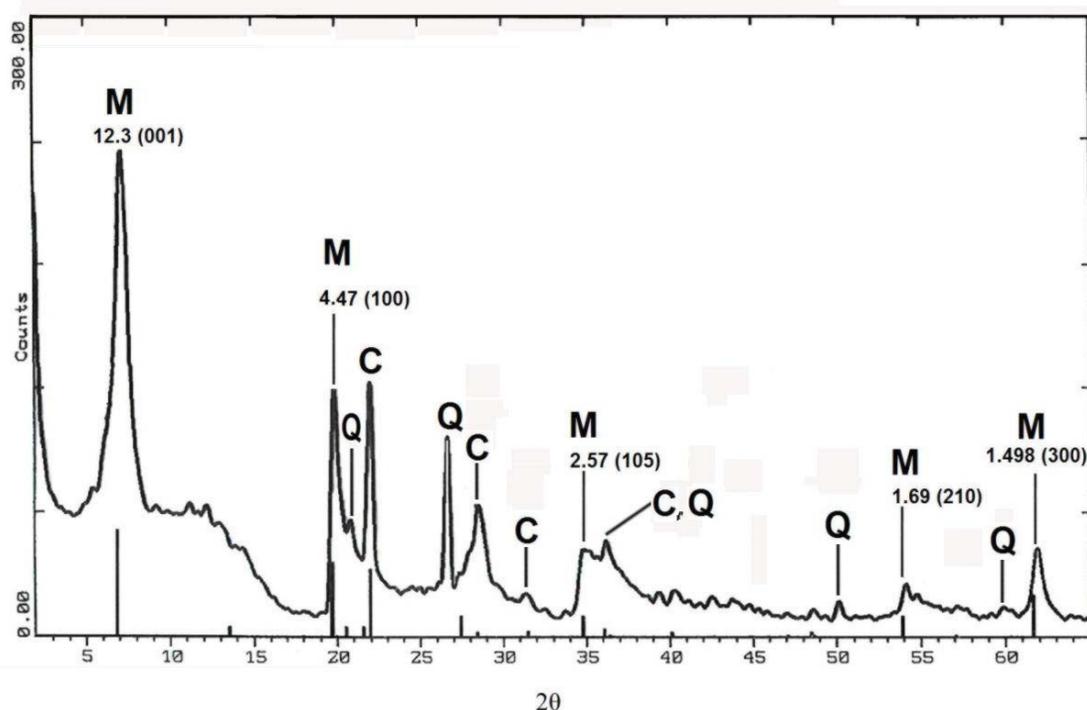
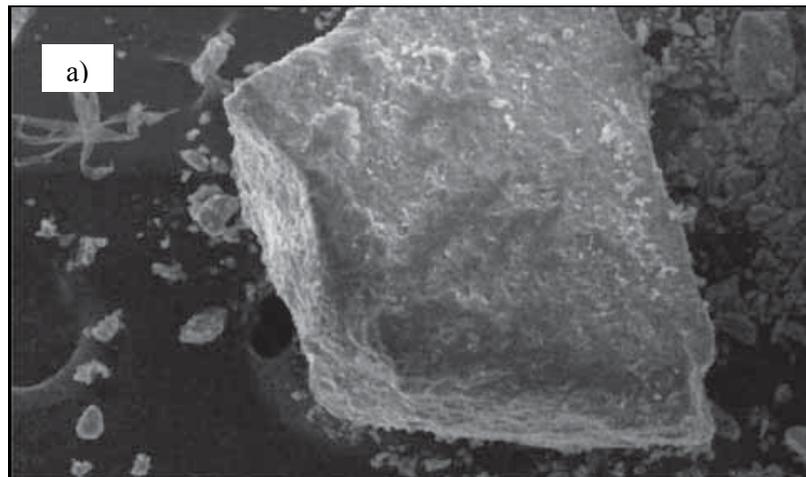


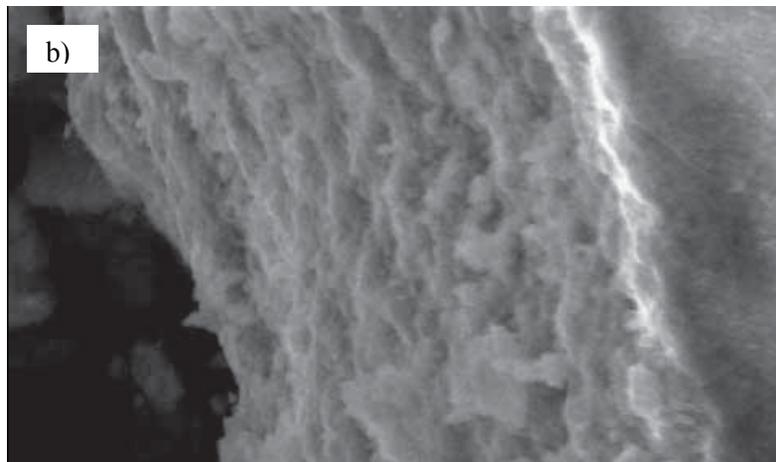
Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X de montmorilonita (M), cristobalita (C) y cuarzo (Q).

3.1.2. Microscopía de barrido electrónico

La composición química elemental de la montmorilonita obtenida por EDXS fue 70.09 % SiO₂, 17.67 % Al₂O₃, 4.17 % MgO, 0.63 % CaO, 2.72 % Fe₂O₃, 0.62 % K₂O, 4.06 % Na₂O y 0.03 % MnO. Las microfotografías por MEB mostradas en la **Figura 3.2**, fueron realizadas con magnificaciones de 137x y 1093x, para mostrar una partícula típica (a) medianamente facetada con cantos agudos y el detalle de estructura laminar observado en su canto izquierdo, cuya ampliación se presenta en (b).



Acc V Spot Magn Det WD Exp |-----| 0.2 μm
25.0 kV 3.0 137x SE 5.0 6 ArcCuencDgoLavNat06 AGB



Acc V Spot Magn Det WD Exp |-----| 0.02 μm
25.0 kV 3.0 1093x SE 5.0 7 ArcCuencDgoLavNat07 AGB

Figura 3.2 Fotomicrografías por MEB de M-nat. a) Una partícula semifacetada y b) detalle de la estructura laminar visible en el canto izquierdo de la partícula a).

3.1.3 Espectrofotometría infrarroja

Las señales observadas en la **Figura 3.3**, son característica de los grupos hidroxilos de silicato aniónico y los cationes octaédricos de la estructura de la montmorilonita. La señal más intensa a 1038 cm^{-1} , es atribuida a las vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O de la capa tetraédrica y la banda en 519 cm^{-1} a Si-O-Al. La vibración de flexión del grupo OH coordinado a los cationes octaédricos, en 910 cm^{-1} es establecida para AlAlOH y 844 cm^{-1} a AlMgOH respectivamente. La asignación de cada una de las señales, se muestra en la **Tabla 3.1** y coinciden con los reportados.⁵⁵ La señal en 791 cm^{-1} corresponde a Si-O y es característica de sílice en cualquier forma alotrópica y en este caso particular, se asigna a impurezas de cuarzo y cristobalita, que coinciden con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

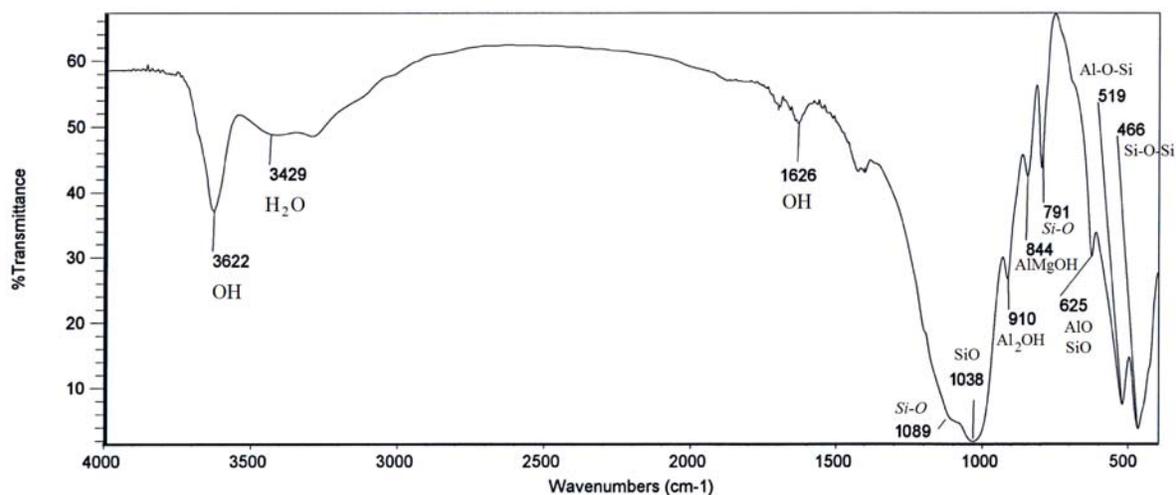


Figura 3.3 Espectro infrarrojo de M-nat.

Tabla 3.1 Resultados de espectrofotometría de absorción infrarroja en KBr, para M-nat.

Absorción (cm ⁻¹)	Asignación
3622	alargamiento de grupos hidroxilo estructurales
3429	alargamiento OH de agua
1626	OH, deformación de agua
1089	<i>Si-O alargamiento de cristobalita y cuarzo</i>
1038	SiO, alargamiento
910	Al ₂ OH, deformación
844	AlMgOH, deformación
791	<i>Si-O alargamiento de cuarzo y sílice</i>
625	acoplamiento fuera del plano entre AlO y SiO
519	Al-O-Si deformación
466	Si-O-Si deformación

3.1.4 Resonancia magnética nuclear con ángulo mágico para el núcleo de silicio.

En el espectro de RMN-AM ²⁹Si de M-nat (**Figura 3.4**), se observa una señal ancha en -93.191 ppm, esta señal es asignada a silicio con estructura de filosilicato Q³.⁹⁹ Existen además, dos pequeñas señales en -107.737 y -108.864 ppm asignadas a silicio Si(OSi)₄, con un desplazamiento característico para una estructura Q⁴.¹⁰⁰ Después de realizar la desconvolución de las señales anteriores (**Figura 3.5**), se distinguen 5 señales en -84.81, -87.98, -93.18, -107.45 y -108.86 ppm, cuyas abundancias relativas y asignación se resumen en la **Tabla 3.2**. La señal centrada en -84.5 ppm corresponde a dipside Q² (CaMgSiO₆), la de -87.98 se asigna para wallastromita Q² (Ca₃Si₃O₉)¹⁰¹ y la de -93.2 corresponde a (Si-2-Al) con estructura de filosilicatos.^{102,103} Las señales en -107.45 y -108.86 ppm se asignan para sílice y son característica para sus formas polimórficas de cuarzo y cristobalita respectivamente.¹⁰⁰

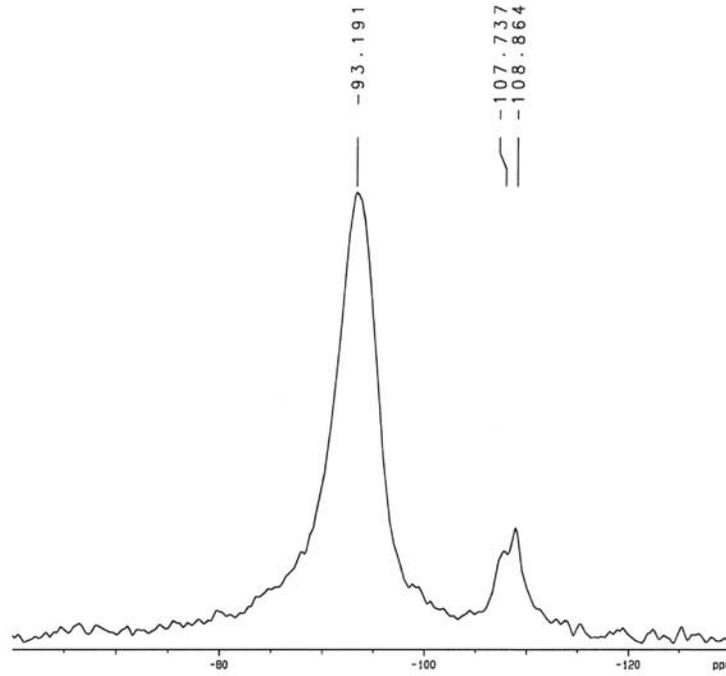


Figura 3.4 Espectro de RMN AM ²⁹Si de M-nat.

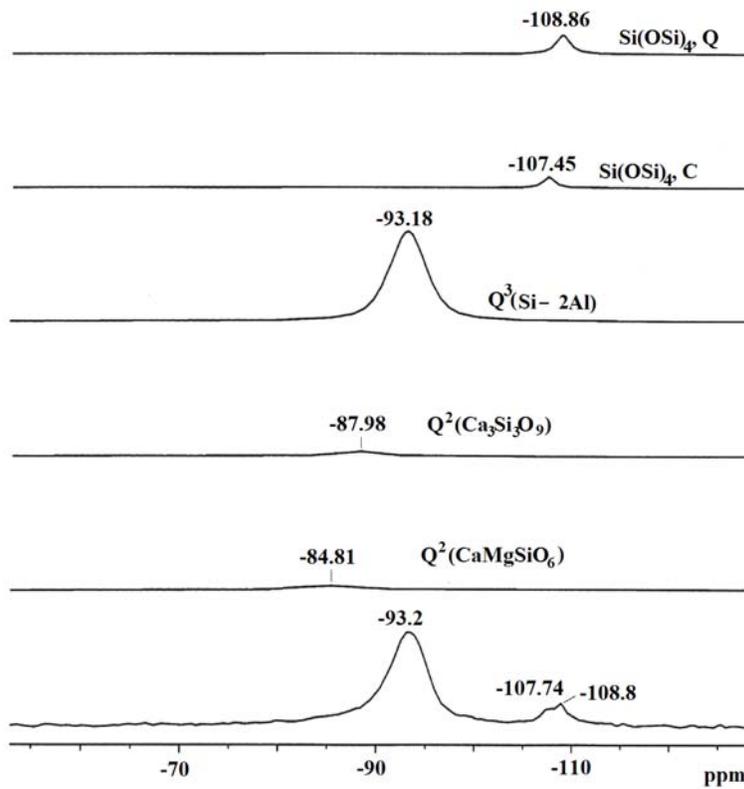


Figura 3.5 Desconvolución de las señales del espectro de RMN AM ²⁹Si de M-nat.

Tabla 3.2 Abundancia relativa y asignación de las señales de la desconvolución del espectro de RMN-AM ^{29}Si de M-nat.

Desplazamiento (ppm)	Asignación	Abundancia relativa (%)
-84.81	Q^2 (CaMgSiO_6)	6.4
-87.98	Q^2 ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$)	5.1
-93.18	Q^3 (2Al)	78.1
-107.45	(Si (OSi) $_4$), cuarzo	3.3
-108.86	(Si (OSi) $_4$), cristobalita	7.1

3.1.5 Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico para el núcleo de aluminio

En el espectro de RMN-AM ^{27}Al de M-nat (**Figura 3.6**), hay una señal en -3.8 ppm, típica para el aluminio octaédrico del filosilicato y una en +55.0 ppm asignada para aluminio tetraédrico,^{102,104-105} es importante mencionar que en montmorilonitas la presencia de señales característica de aluminio tetraédrico son debidas a los átomos de aluminio que estas sustituyendo a los átomos de silicio en la capa tetraédrica.^{106,107} La abundancia relativa de las señales corresponde al 96.7% y 3.3 % respectivamente y una relación Al octaédrico/Al tetraédrico de 29.3.

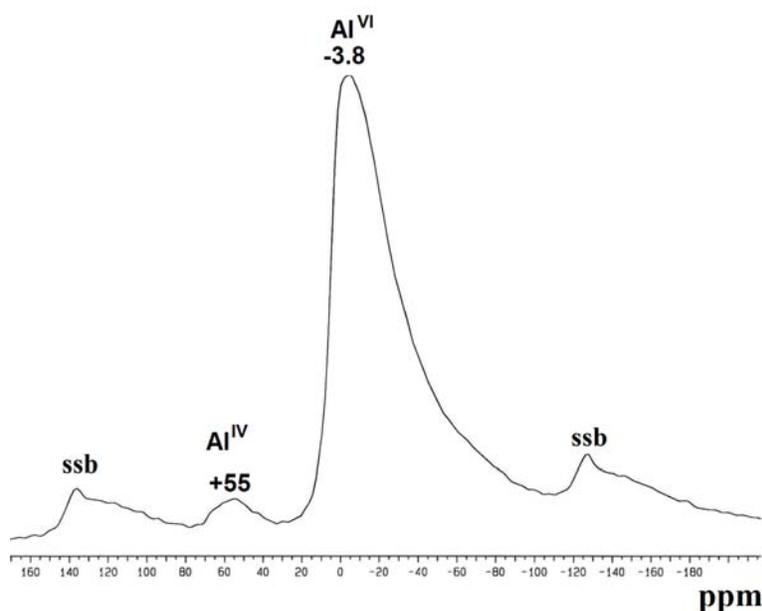


Figura 3.6. Espectro de RMN-AM ^{27}Al de M-nat.

3.1.6 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

El espectro de resonancia paramagnética electrónica de la montmorilonita (**Figura 3.7**), exhibe dos señales en $g = 4.3$ y $g \approx 2.0$. El trazo ancho que se encuentra a campo bajo es característico de iones Fe^{3+} (d^5) en alto espín $S = 5/2$.⁵⁷ La señal pequeña que aparece en el campo central, puede ser atribuida a diferentes causas, entre ellas a la resonancia del Fe^{3+} en bajo espín $S = 1/2$; a defectos estructurales de la red cristalina, impurezas de origen orgánico como semiquinonas, a manganeso o al traslape de estas señales.¹⁰⁸ La muestra de montmorilonita analizada por RPE, no indica la presencia de manganeso, probablemente debido a que se encuentra en una forma diamagnética.

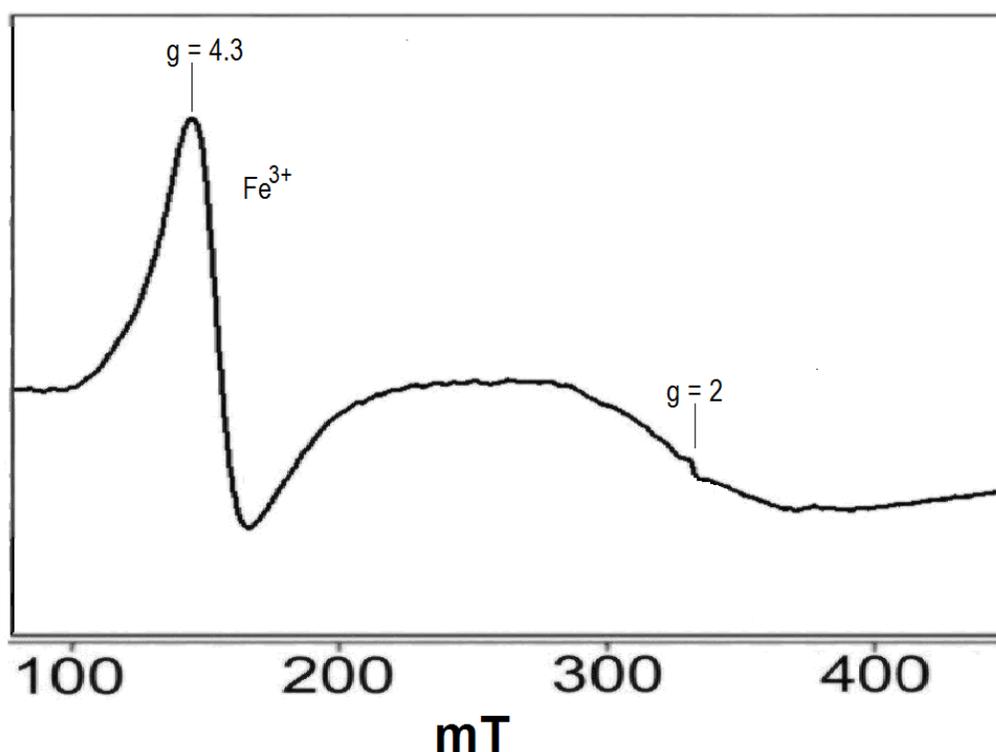


Figura 3.7 Espectro de RPE de M-nat ($g = 4.3$, Fe^{3+} en alto espín; $g = 2$, no asignada).

3.1.7 Análisis térmico

Las curvas experimentales del análisis termogravimétrico (ATG) y de la derivada del análisis térmico gravimétrico (DTG) para M-nat en el intervalo de 20 a 800 °C, se representan en la **Figura 3.8**. Analizando la curva del ATG, se deducen dos pérdidas de peso (Δ_{peso}): de 6.67 y 2.44 %, que corresponden a los procesos de deshidratación y deshidroxilación de la capa respectivamente, las temperaturas de inicio (T_o) y del final (T_c) del proceso se presentan en la **tabla 3.3**.⁶⁶ En la curva DTG se observan dos picos bien definidos con mínimos en la temperatura (P_m) en 81 y 721°C que corresponden a los procesos anteriormente mencionados. Es importante notar que en la curva DTG, se observa una pérdida de peso adicional del 0.24 %, con P_m en 329 °C, ocasionada por la eliminación de agua de los espacios interlaminares.¹⁰⁹

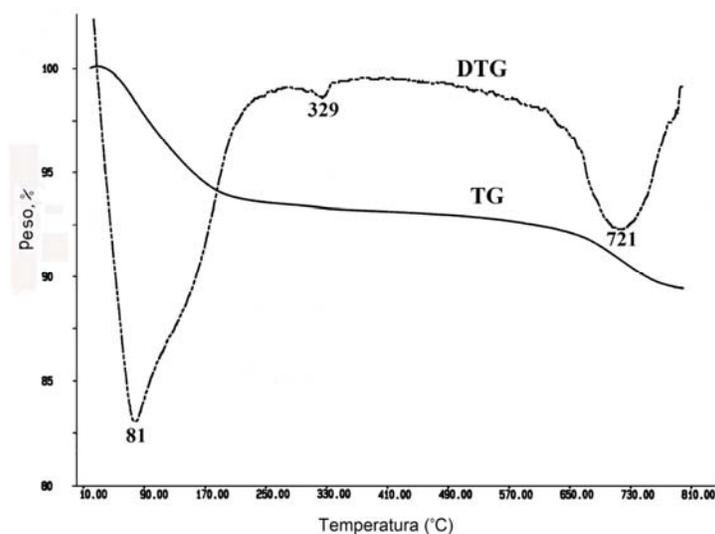


Figura 3.8 Análisis termogravimétrico (ATG) y la derivada del análisis termogravimétrico (DTG) de M-nat.

Tabla 3.3 Análisis termogravimétrico de M-nat			
Proceso	T_o , °C	T_c , °C	Δ_{peso} , %
Desorción de agua	< 20	197	6.67
Deshidroxilación	650	744	2.44
Deshidratación	314	353	0.24

T_o : Temperatura inicial del proceso
 T_c : Temperatura final del proceso
 Δ_{peso} % : Pérdida de peso

3.1.8 Adsorción de nitrógeno

Las propiedades superficiales de la arcilla montmorilonítica natural, fueron determinadas mediante la fisisorción de nitrógeno; la isoterma de adsorción y la curva de histéresis representadas en la **Figura 3.9**, muestra una isoterma de tipo IV atribuida a materiales mesoporosos, mientras que la histéresis que presenta es del tipo H3, asociada a aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija, en donde ocurre condensación capilar.¹¹⁰

Empleando el método de BET,⁶⁷ se estableció que la montmorilonita tiene un área específica de $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, siendo un valor intermedio comparado con otras montmorilonitas descritas en la literatura.⁹

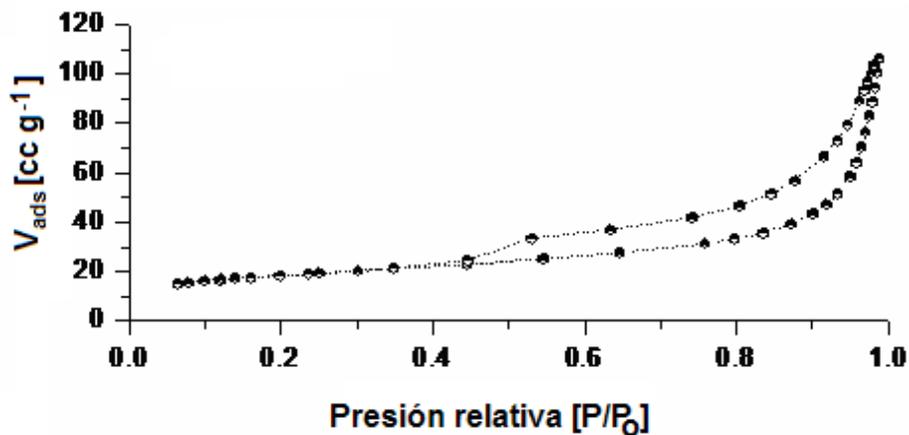


Figura 3.9 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para M-nat.

Tabla 3.4 Área específica de BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de M-nat.

Muestra	Area BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de Poro (cc g ⁻¹)	Diámetro de Poro (Å)	Distribución de tamaño de poro (Å)
M-Nat	23	0.14	23	20-1000

Con el método BJH, se determinó una distribución porosa monomodal (**Figura 3.10**), con un intervalo de diámetro amplio, encontrándose la mayor distribución porosa entre 20-1000 Å y con un máximo en 220 Å, los valores del máximo indican la presencia de material mesoporoso.

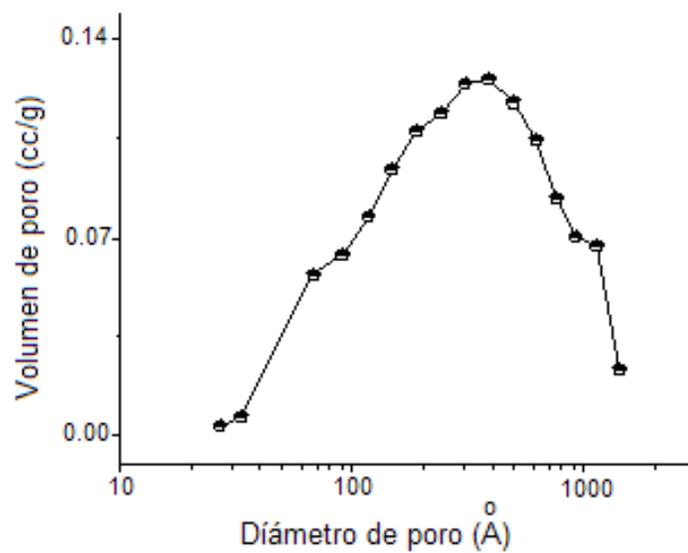


Figura 3.10 Distribución de tamaño de poro de M-nat, utilizando el método BJH.

3.2 Caracterización de montmorilonitas tratadas con ácidos y superácidos.

En esta sección se presentan y discuten los resultados de las muestras de arcilla tratadas con HCl, H₂SO₄, HF, HClO₄, HSO₃Cl y HSO₃CF₃. Las muestras después del tratamiento ácido, fueron analizadas sin lavado previo por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), resonancia paramagnética electrónica nuclear de ángulo mágico para los núcleos de silicio y aluminio (RMN-AM ²⁹Si y ²⁷Al), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando el método de dispersión de energía de rayos X (EDXS), espectrofotometría de absorción infrarroja (IR) y adsorción de nitrógeno. Adicionalmente se realizó un estudio por resonancia paramagnética electrónica (RPE).

El proceso involucró una digestión modulada de los átomos de silicio y aluminio de la arcilla natural sin pérdida de la masa original ya que se realizó un cuidadoso secado a vacío a la temperatura de 80 °C. Por lo tanto, los átomos de silicio y aluminio removidos químicamente, que formaron diferentes subfases de silicatos, aluminosilicatos y alúminas fueron mantenidas en el material resultante, el cual es secado en lugar de ser separado por filtración para determinar los cambios en la composición química. En comparación con otras metodologías en donde el filtrado es utilizado para realizar la caracterización y obtener las transformaciones químicas, aquí se presenta el análisis de todo el contenido de los minerales, la comparación directa entre los ácidos utilizados es representativa de la incorporación de protones y los aniones correspondientes en la estructura del material como se determinará posteriormente.

3.2.1 Difracción de rayos X

En los patrones de difracción de rayos X (**Figura 3.11**) se observan los cambios en las fases dependiendo del ácido con el cual se trató a la arcilla. El patrón de la arcilla montmorilonítica tratada con HCl (M-HCl), presenta las mismas fases observadas para M-Nat, sin embargo se observa una reducción en la intensidad en la reflexión correspondiente a la distancia interlamina, así como un ligero desplazamiento de 12.30 a 12.41 Å. La disminución en la intensidad de la señal muestra una pérdida de cristalinidad en la

estructura de la montmorilonita y el incremento en la distancia interlaminar una intercalación de agua o de un catión en los espacios interlaminares.¹⁰⁹

Los patrones de difracción de las muestras tratadas con los superácidos trifluorometansulfónico y perclórico (M-HSO₃F₃C, y M-HClO₄) conservan las reflexiones características de montmorilonita a excepción de la reflexión d_{001} , indicando que estos superácidos en las condiciones experimentales previamente descritas provocan el desorden de la estructura laminar de la montmorilonita, resultados similares han sido obtenidos para montmorilonitas tratadas con ácidos en condiciones suaves.^{13, 15}

Finalmente los patrones de las muestras tratadas con los ácidos fluorhídrico y sulfúrico (**M-HF**, **M-H₂SO₄**) y con el superácido clorosulfónico (**M-HSO₃Cl**) carecen de las reflexiones típicas de montmorilonitas, que indica que estos ácidos después de generar el desleimiento de las láminas, promueven la disolución total de la estructura **TOT**.¹³ En la **Tabla 3.5** se resumen los resultados, obtenidos por difracción de rayos x.

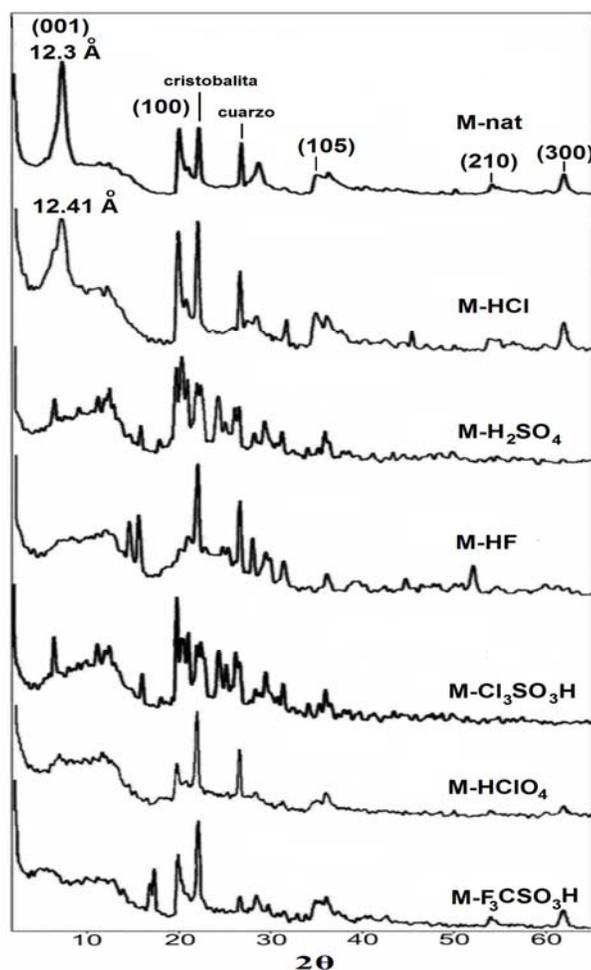


Figura 3.11 Patrones de difracción de rayos X. en polvo, para las muestras de arcilla natural, después de ser soportadas con ácidos

Tabla 3.5 Composición mineral obtenida por difracción de rayos X, para las muestras de montmorilonita tratadas con ácidos y superácidos

Muestra	Minerales presentes	Resultado
M-nat	Montmorilonita, cristobalita y cuarzo	
M-HCl	Montmorilonita, cristobalita y cuarzo	Intercalación de agua o cationes
M-H ₂ SO ₄	Cristobalita	Disolución de la montmorilonita
M-HF	Cristobalita	Disolución de la montmorilonita
M- HSO ₃ Cl	Cristobalita	Disolución de la montmorilonita
M-HClO ₄	Montmorilonita, cristobalita y cuarzo	Deslaminación
M-HSO ₃ CF ₃	Montmorilonita, cristobalita	Deslaminación

3.2.2 Resonancia magnética nuclear para el núcleo de silicio, mediante el empleo de ángulo mágico

Los espectros de RMN-AM ^{29}Si de las muestras son mostradas en la **Figura 3.12**, los desplazamientos químicos, las proporciones relativas y las asignaciones se resumen en la **Tabla 3.6** Después del tratamiento ácido y superácido, la resonancia alrededor de -93.191 ppm es tomada como indicador de la estructura de filosilicato remanente.

El tratamiento ácido de la muestra que contiene montmorilonita laminar M-HCl y las que contienen montmorilonita desleída M-HClO₄ y M-HSO₃CF₃, de acuerdo a los resultados de DRX, presentan la señal correspondiente a filosilicatos Q³ (*nAl*), sin embargo se observa una disminución de la abundancia relativa de la estructura de filosilicato de 88.6% de M-nat a 61.84, 86.17 y 29.51% respectivamente. Es conveniente mencionar, la presencia de una señal alrededor de -112 ppm, que se asigna a sílice amorfa, resultado que hace evidente que el tratamiento con estos ácidos disuelven en diferentes proporciones la estructura del filosilicato en sílice.

Un comportamiento diferente se presenta para las muestras de arcilla tratadas con los ácidos H₂SO₄, HSO₃Cl y HF, toda vez que no presentan ninguna reflexión para estructura de filosilicatos, generando una disolución total de las láminas de la montmorilonita, cabe hacer notar que el mismo resultado fue observado por difracción de rayos X, *vide supra*.

Para estas muestras también se observa la señal alrededor de -112 ppm, asignada anteriormente a sílice amorfa. Además para la muestra **M-H₂SO₄**, se observa una señal en -103 ppm típica de una estructura (SiO)₃SiOH. Mientras que para las muestras, **M-HSO₃Cl** y **M-HF**, se exhibe señales de resonancia a bajas frecuencias, en -146 y -149.2 ppm, ambas señales atribuidas a átomos de silicio pentacoordinado.^{112, 113} Los resultados indican que posteriormente a la disolución total de la estructura del filosilicato en sílice amorfa, esta puede formar otras especies química con números de coordinación superiores.

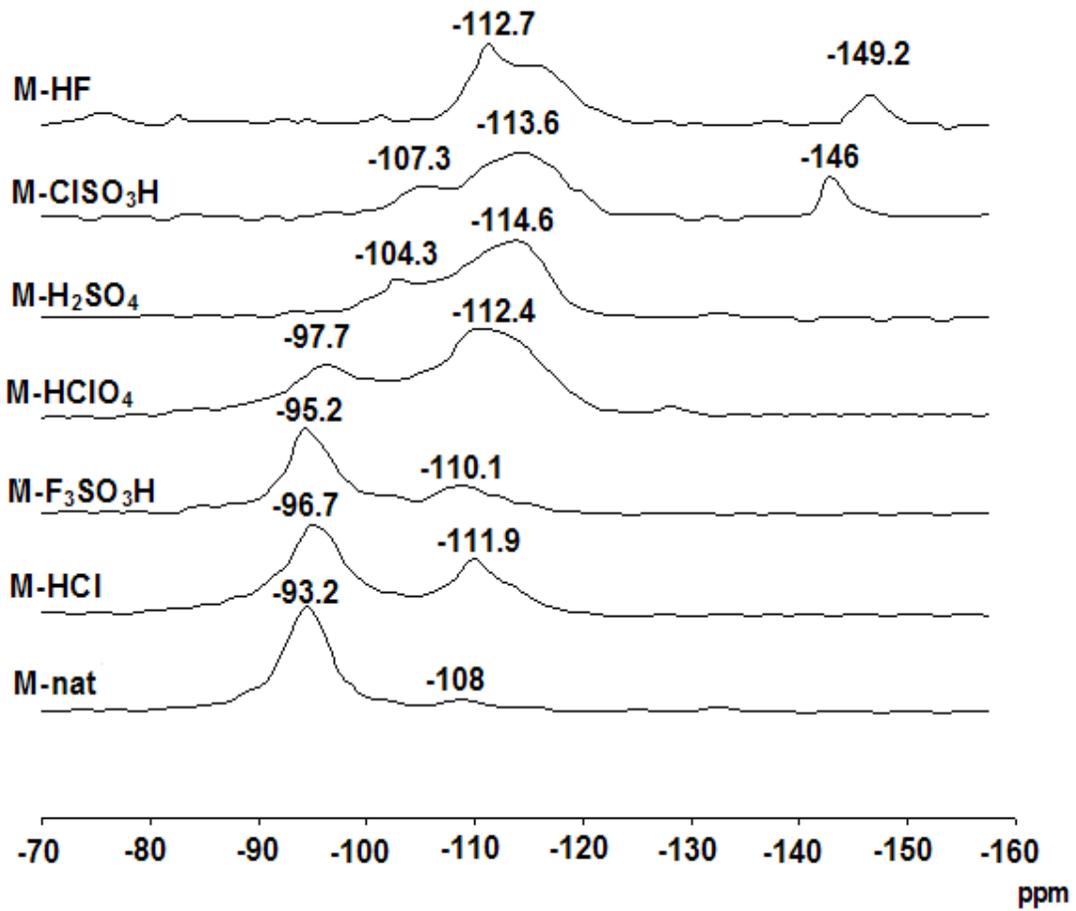


Figura 3.12 Espectro de RMN-AM de ^{29}Si para arcillas: natural y soportadas con ácidos

Tabla 3.6 Datos de RMN-AM ^{29}Si , para las arcillas acidificadas

Muestra	Filosilicatos Q^3 (nAl)	$(\text{SiO})_3\text{SiOH}$	Cuarzo y cristobalita 107-109	Silice amorfa Q^4 (0Al)	116-117	SiO_5
M-nat	-93.2 (88.96%)		-108.9 (7.12%) -107.5 (3.34%)			
M-HCl	-96.7 (61.84%)			-111.9 (31.79%)	-116.2 (6.37%)	
M- HSO_3CF_3	-95.2 (86.17%)	-101.0 (0.75%)		-110.1 (13.07%)		
M- HClO_4	-97.7 (29.51%)			-112.4 (67.21%)		
M- H_2SO_4		-104.3 (20.88%)		-114.6 (46.17%)	-117.5 (21.28%)	
M- HSO_3Cl			-107.3 (10.81%)	113.56 (27.54%)	-117.2 (46.71%)	-146.0 (10.41%)
M-HF				-112.7 (32.74%)	-117.5 (51.22%)	-149.2 (10.10%)

3.2.3 Resonancia magnética nuclear para núcleo de aluminio, mediante el empleo del ángulo mágico.

Los espectros de RMN-AM ^{27}Al , se adquirieron con muestras que fueron previamente secadas, obteniendo en algunos casos señales muy anchas o sobrepuestas, que son indicativas de un compuesto con ambientes químicos muy diversos para los núcleos de Al. En consecuencia se realizó una desconvolución de las señales, mediante la aplicación de la función de Gauss-Lorentz. Los valores de los desplazamientos químicos y las asignaciones son presentados en la tabla 3.6. Los reportes de la asignación de las señales de aluminio son: entre +55 y +100 ppm para aluminio tetraédrico, alrededor de +30 a +41 ppm para Al pentacoordinado y entre 0 a -25 ppm para Al con coordinación octaédrica.^{102, 104, 105}

La señal alrededor de -3.8 ppm en la arcilla natural, asignada para aluminio octaédrico *vide supra*, es tomado como referencia de los cambios alrededor de los átomos de aluminio en los muestras de arcilla soportada con ácidos.

Los espectros de RMN-AM ^{27}Al de las muestras M-HCl (**Figura 3.13**), M-H₂SO₄ (**Figura 3.14**) y M-HSO₃CF₃ (**Figura 3.15**), presentan una señal principal con los siguientes desplazamientos químicos -5.4, -4.4 y -1.6 ppm, con las proporciones relativas de 77.8, 92.12 y 91.72 % respectivamente, estos desplazamientos denotan el ambiente octaédrico de los átomos de aluminio. De acuerdo a los resultados de DRX y RMN-MAS ^{29}Si , la muestra M-HCl se disolvió parcialmente en sílice y la montmorilonita remanente conserva su estructura laminar y M-HSO₃CF₃ presenta una ligera disolución, pero la montmorilonita no disuelta queda deslaminada, entonces los resultados muestran que el aluminio octaédrico de M-HCl y M-HSO₃CF₃ de ambas muestras es de la estructura de aluminosilicato. Mientras que para M-H₂SO₄, los resultados de DRX y RMN-AM ^{29}Si indican que esta muestra se encuentra totalmente disuelta, entonces la señal en -4.4 es asignada a aluminio octaédrico, que sugiere que el aluminio extraído de la capa octaédrica forma nuevas estructuras octaédricas.

Para la muestra M-HSO₃Cl, **Figura 3.16**, el espectro exhibe cuatro señales finas en el intervalo de los átomos de aluminio octaédrico, con desplazamiento químico en -2.9, -3.8, -5.4 y -8.5 ppm. La presencia de cuatro señales diferentes muestran una amplia modificación de la esmectita natural, en donde la ruptura de los enlaces Si-O-Al, por el tratamiento ácido, conserva el número de coordinación alrededor del átomo de aluminio.

Mientras que el espectro correspondiente a la muestra tratada con HF (**Figura 3.17**), presenta una señal ancha no simétrica con desplazamiento químicos de -32.1 ppm, revelando la presencia de átomos de aluminio con ambiente químico diferente. Para poder definir las señales involucradas en la señal ancha se realizó una de convolución, obteniéndose seis señales en +55.1, +50.0, -22.2, -49.0, -83.7 y -130.2 ppm respectivamente. Los resultados de la desconvolución se muestran en la **Tabla 3.7**. Las señales en +55.1 y +50.05 ppm son asignadas a Al tetraédrico. La señal en -22.2 ppm es asignada a AlF₆.¹¹⁴ Los cambios exagerados observados por RMN ²⁷Al, indican una disolución total de la arcilla por efecto del tratamiento con HF, en acuerdo con los datos RMN ²⁹Si y DRX.

Finalmente, un comportamiento diferente es obtenido para M-HClO₄ (**Figura 3.18**), que presenta tres señales anchas correspondientes a Al de aluminato tetraédrico (+99.9), Al de aluminosilicato tetraédrico (+53.7) y Al en un ambiente hexacoordinado (-25.5). Esta última señal es asimétrica y después de la desconvolución presenta cuatro señales que indican modos de coordinación distintos, las señales en +1.3 y -2.1 ppm. son asignadas a estructuras de filosilicatos, mismas que fueron determinadas, tanto por RMN-MAS ²⁹Si, como por difracción de rayos X. Asimismo las señal en +22.0 ppm. indican un ambiente químico local de aluminio-clorato hexacoordinado, similar a aquellos obtenidos por AlF₆.¹¹⁵

Es importante notar que al igual que la muestra M-HClO₄, las muestras M-H₂SO₄, M-HSO₃CF₃, M-HSO₃Cl y HF, revelan una mínima abundancia relativa de las señales en +99.6, +103.7, +99.6, +102.2 y +99.9 ppm respectivamente, que son características de aluminato tetraédrico.

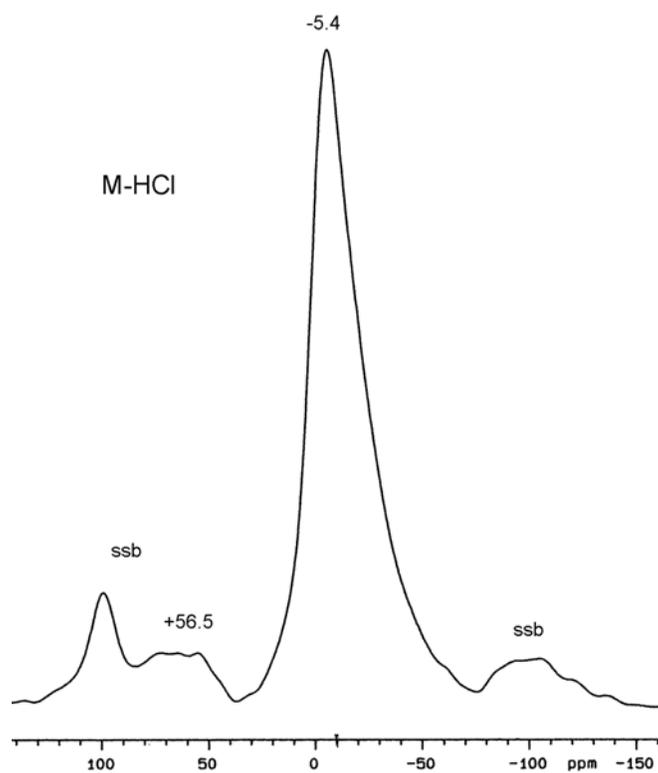


Figura 3.13 Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para M-HCl.

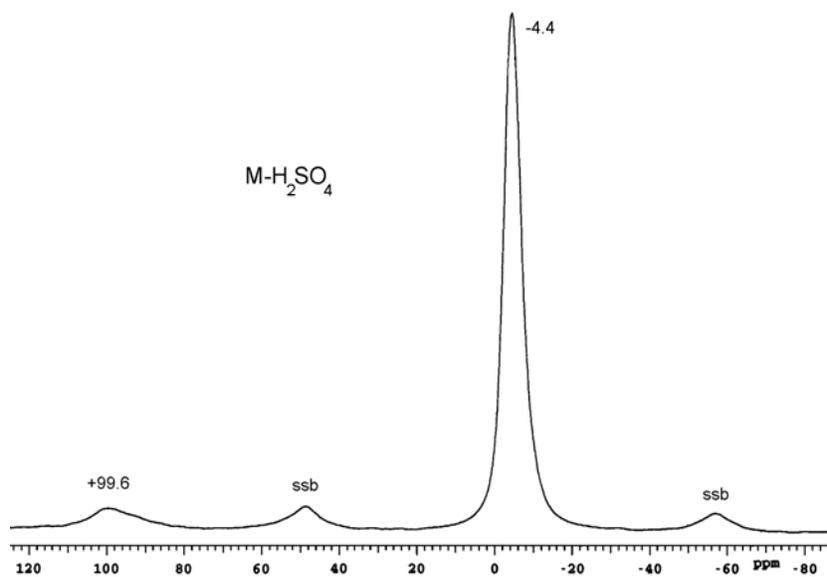


Figura 3.14 Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para M-H₂SO₄.

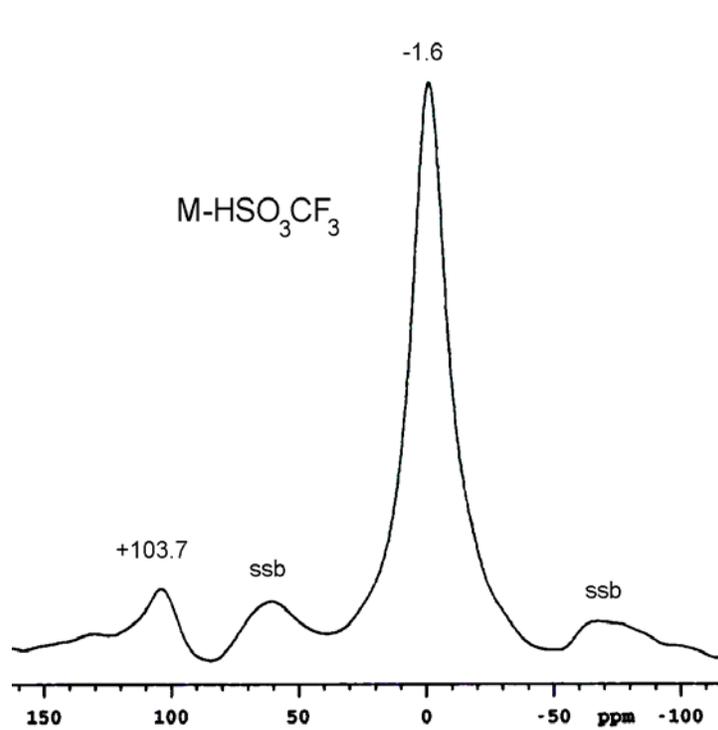


Figura 3.15 Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para $\text{M-HSO}_3\text{CF}_3$.

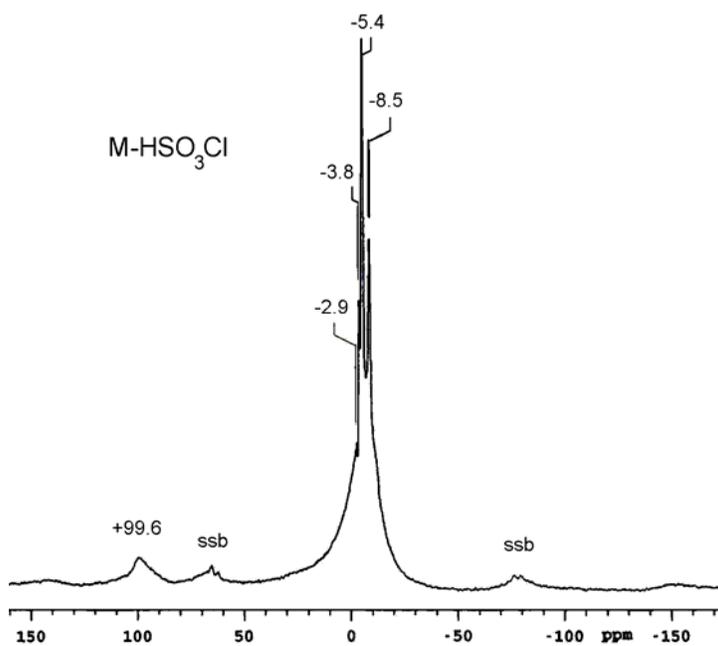


Figura 3.16 Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para $\text{M-HSO}_3\text{Cl}$.

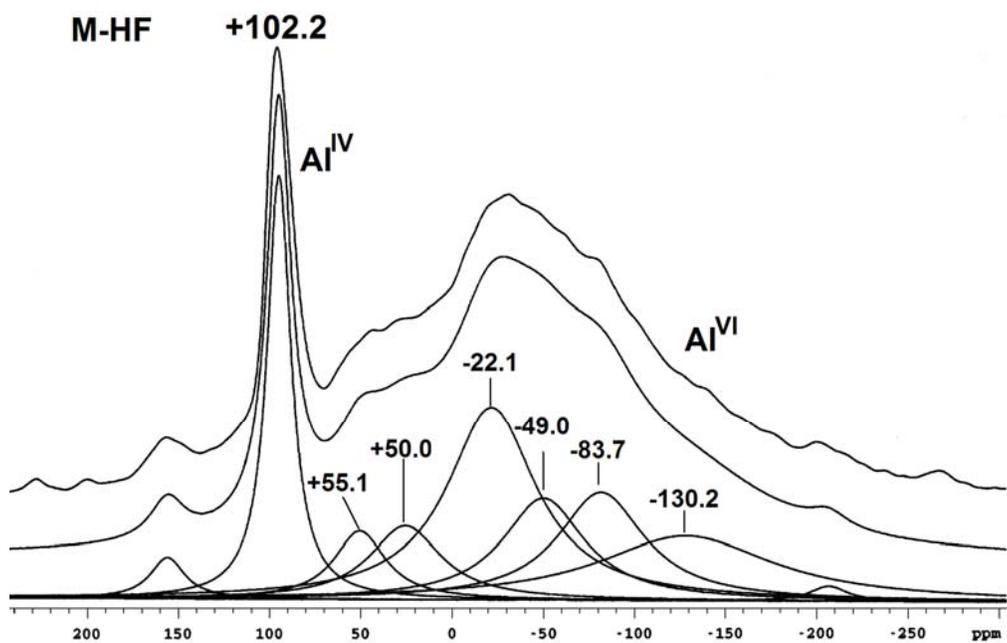


Figura 3.17 Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para M-HF

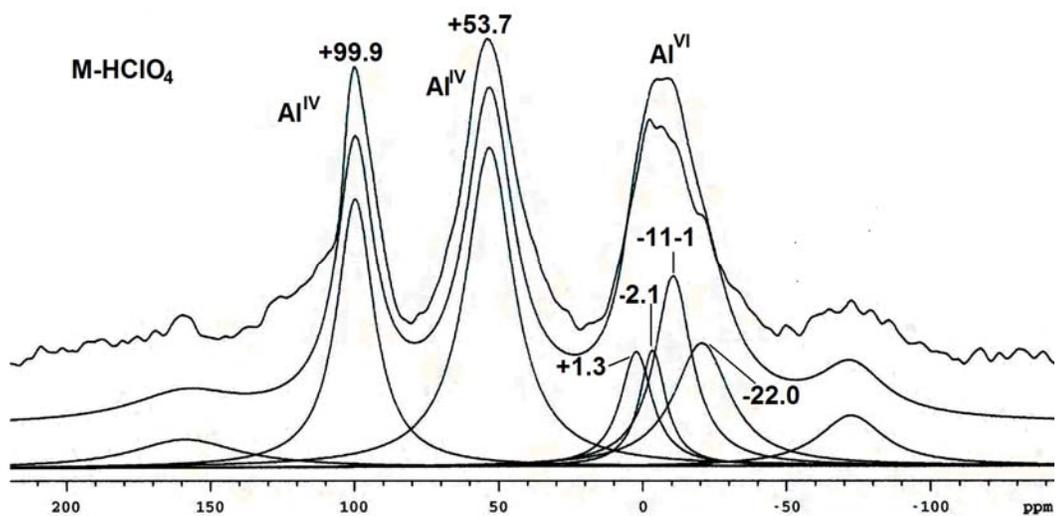


Figura 3.18 Espectro de RMN-AM de ^{27}Al para M- HClO_4 .

Tabla 3.7 Datos de RMN AM 27 Al de las arcillas acidificadas

Muestra	Al ^{IV} (aluminato)	Al ^{IV} (aluminosilicato, Q ³ SiO ₄)	Al ^{VI}
M-nat	-	+55 (3.3 %)	-3.8 (96.7 %)
M-HCl	-	+ 56.5 (22.2 %)	- 5.4 (77.8 %)
M-H ₂ SO ₄	+ 99.6 (7.88 %)	-	- 4.4 (92.12 %)
M-HSO ₃ CF ₃	+ 103.7 (8.27 %)	-	- 1.6 (91.72%)
			-2.9
			-3.8
M-HSO ₃ Cl	+ 99.6 (8.55 %)	-	-5.4
			-8.5
M-HF ^a	+ 102.2 (15.13 %)	-	-32.1 (84.87%)
			-22-1
		+ 55.1 (5.26 %)	-49.0
M-HF ^b	+ 102.2 (15.13 %)	+ 50.0 (7.84 %)	-83.7
			-130.2
M-HClO ₄ ^a	+ 99.9 (22.25 %)	+53.7 (34.01 %)	- 25.5 (46.06 %)
			-1.3 (7.98 %)
			- 2.1 (6.67 %)
M-HClO ₄ ^b	+ 99.9 (22.25 %)	+53.7 (34.01 %)	- 11.1 (15.38 %)
			- 22.0 (14.98 %)

^aAntes de la desconvolución^bDespués de la desconvolución

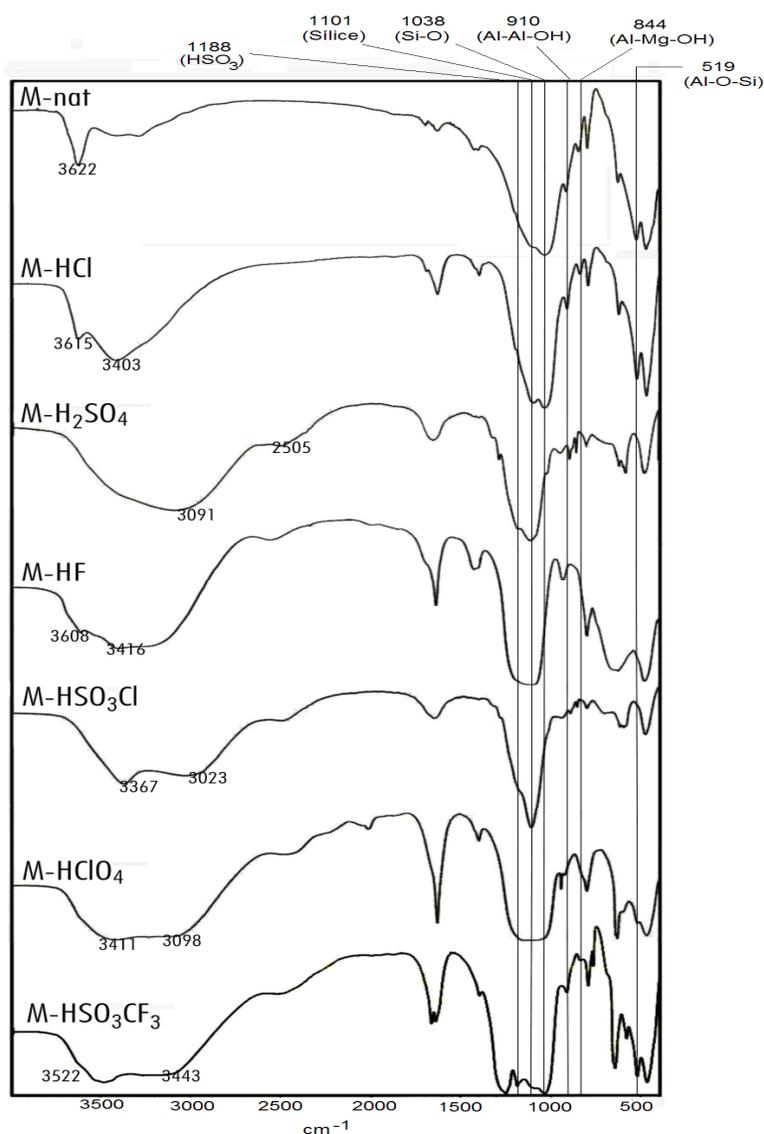
3.2.4 Espectrofotometría de absorción infrarroja

En la **Figura 3.19** se presentan los espectros de absorción infrarroja para las muestras de montmorilonita después de ser tratadas los ácidos y los superácidos. Las vibraciones de cada una de las muestras se resumen en la **Tabla 3.8**. Es importante mencionar que previamente los resultados de DRX, RMN-AM ^{27}Al y ^{29}Si , se observó una disolución modulada de las muestras de montmorilonita, observándose una disminución o desaparición de las bandas típicas de la estructura de la montmorilonita que fueron descritas en la sección 3.1.2, en 1038 cm^{-1} para vibraciones de alargamiento de Si-O de la capa tetraédrica, las bandas en 522 y 468 cm^{-1} y las bandas de deformación de Si-O en esmectitas, así como las vibraciones de deformación de los grupos OH coordinados a los cationes octaédricos cerca de 918 cm^{-1} (AlAlOH) y 840 cm^{-1} (AlMgOH) y el incremento en la vibración de sílica libre que esta presente cerca de 1100 cm^{-1} , dan información directa de la disolución del material original.

Las bandas de absorción típicas de montmorilonitas están presentes en los espectro de las muestras tratadas con HCl y con HSO_3CF_3 , que sugiere que la estructura no es afectada por estos ácidos; sin embargo es importante notar que en el espectro de $\text{M-HSO}_3\text{CF}_3$ no presenta la vibraciones de deformación de los grupos OH coordinados a los cationes octaédricos (AlMgOH) cerca de 840 cm^{-1} , y la banda de acoplamiento fuera del plano entre AlO y SiO cerca de 625 cm^{-1} , resultado que indica la posible extracción del catión magnesio por la acción del tratamiento con este ácido. Finalmente se observan una serie de vibraciones de los enlaces del ácido trifluorometansulfónico 1248 (CF_3); 1188 (SO_3H); 645 (CS), que demuestra claramente la adsorción de ácido tríflico sobre la estructura deslaminada de la montmorilonita.

La disminución en la intensidad en la banda de absorción de 1038 cm^{-1} relacionada y con la vibración de la capa tetraédrica indica la disolución las láminas de montmorilonita y un incremento progresivo en el contenido de sílice amorfa en las muestras (M-HClO_4 , $\text{M-H}_2\text{SO}_4$, $\text{M-HSO}_3\text{Cl}$ y M-HF) fue reflejando en el incremento en la intensidad de la banda cerca de 1100 cm^{-1} .

Las muestras M-H₂SO₄, M-HSO₃Cl and M-HF carecen de todas las bandas características de absorción de la montmorilonita, estos resultados demuestran que los ácidos penetran en la arcilla y atacan a los grupos OH, resultando en una deshidratación con concomitante disolución de la capa octaédrica de la lámina. Adicionalmente la banda de absorción cerca de 1188 cm⁻¹, corresponde a HSO₃, e indica la presencia los ácidos HSO₃CF₃, H₂SO₄, HSO₃Cl, lo cual conduce a la obtención de arcillas ácidas sulfonados.



.....
Figura 3.19 Espectro IR para a) M-nat; b) M-HCl; c) M-HSO₃CF₃; d) M-HClO₄; e) M-H₂SO₄ y f) M-HF

Tabla 3.8 Bandas y asignaciones de los espectros de IR de las muestras activadas con ácidos y superácidos (cm^{-1}).

M- nat	M- HCl	M-HSO ₃ CF ₃	M- HClO ₄	M-H ₂ SO ₄	M- ClSO ₃ H	M-HF	Asignación
				Banda ancha 3003- 3400			
3622	3615	-	-		-	3608	alargamiento de grupos hidroxilo estructurales
3429	3403	3443 3522	3411	-	-	3416 a	alargamiento de agua
1626	1633	1639 d	1631	-	1645 m	1639 d	OH, deformación de agua
-	-	1188	-	1180	1175	-	SO ₃ H
1089	1089	1089	1081 señal ancha	1105	1101 m	1080- 1220 Señal ancha	Si-O alargamiento de cristobalita y cuarzo
1038	1036	1036	1038	-	-	-	SiO, alargamiento
910	917	917	921	-	-	-	Al ₂ OH, deformación,
844	844	-	-	-	-	-	AlMgOH, deformación
791	797	797 d	797 d	797	797	797 d	Si-O alargamiento de cuarzo y sílice
625	625	-	626	625	626 d	625	acoplamiento fuera del plano entre AlO y SiO
519	512	519	516	-	-	-	Al-O-Si deformación
466	466	466	466	-	-	-	Si-O-Si deformación

3.2.5 Fluorescencia de rayos X

La composición química obtenida por FRX se encuentra resumida en las **Tablas 3.9**. Las muestras acidificadas contienen los elementos de M-Nat: Na, Cl, K, Al, Si, Ca, Ti, Mn y Fe. Adicionalmente contienen F, Cl y S que proviene de los ácidos utilizados. La relación Si/Al observada, no fue utilizada para especificar cambios estructurales como es común en la especificación de zeolitas, en este trabajo son consideradas como rastreadores de apoyo a la incorporación de las especies aniónicas soportadas (ver **Tabla 3.8** para detalles de tendencia). En este sentido solo la muestra M-HF permanece en la misma cantidad, con una relación Si/Al de 14.35, en comparación con el valor de 19.8 para la montmorilonita natural, a pesar de que el tratamiento con este ácido fue duro. En los materiales acidificados restantes, la relación Si/Al original no fue alcanzada.

3.2.6 Microscopia electrónica de barrido y microanálisis

Los resultados del microanálisis obtenido por EDXS se presentan en la **Tabla 3.10** y provee la información remanente que se relaciona con las muestras que contienen flúor (M-HF y M-HSO₃CF₃). Por MEB queda clara la importante modificación química y morfológica de las muestras de arcilla.^{13, 116} La muestra M-HSO₃CF₃, presenta partículas con cantos más suaves (**Figura 3.20 C**) y sin estructura laminar o muy escasa, en contraste, lo que presenta notoriamente es una abundancia de poros (**Figura 3.20 D**). La montmorilonita tratada con HCl exhibe escasas partículas y todas ellas muy deterioradas (**Figura 3.20 E**), además de material amorfo muy homogéneo, como se observa en detalle de alta resolución (**Figura 3.20 F**). Es factible comparar la digestión, tamaño de partícula y formación parcial de cristalitos, particularmente en la muestra M-HF (**Figura 3.20 B**), el cambio drástico con el resto de los materiales, es fácilmente observable al comparar las escalas en las micrografías. El tamaño de grano implica una disolución de los centros de aluminio y silicio y después del secado, el material fue cristalizado en granos pequeños en comparación con el tamaño de partícula original.

Tabla 3.9 Análisis químico por fluorescencia de rayos x (%)

Elemento	M-nat	M-HCl	M-H ₂ SO ₄	M-HF	M-HSO ₃ Cl	M-HClO ₄	M-HSO ₃ CF ₃
O	67.13	56.18	65.45	48.83	66.38	67.99	38.61
Na	4.62	0.33	-	0.36	0.63	0.61	0.81
Mg	-	2.45	0.86	3.50	0.82	1.66	1.08
Al	1.35	8.72	3.62	2.48	6.36	4.47	4.04
Si	26.77	29.77	14.34	35.60	4.83	14.69	14.65
Cl	-	0.83	-	-	*	9.54	-
Fe	-	1.56	0.80	1.16	1.42	0.88	1.12
S	-	-	14.82	-	19.22	-	8.65
F	-	-	-	5.48	-	-	31.04
Si/Al	19.8	3.4	3.96	14.35	1.32	3.29	3.63
O/Si	2.51	1.89	4.56	1.37	13.74	4.63	2.64
O/Al	49.73	6.44	18.08	19.69	10.44	15.21	9.56
O/(Si+Al)	2.39	1.46	3.64	1.28	5.93	3.55	2.06

*) El contenido de cloro no fue determinado

Tabla 3.10 Análisis por EDXS

Componente	M-nat	M-HF	M-HSO ₃ CF ₃	Elemento	M-nat ^A
Na ₂ O	4.54	0.653	0.138	Si	63.88
K ₂ O	0.336	0.157	-	Al	23.35
MgO	-	2.903	2.067	Mg	3.40
Al ₂ O ₃	12.611	14.921	12.597	Ca	0.73
SiO ₂	61.843	74.143	74.642	Fe	8.50
CaO	1.053	1.405	1.679	K	0.14
P ₂ O ₅	-	-	0.943	-	-
SO ₃	-	-	2.309	-	-
TiO ₂	0.336	0.441	0.272	-	-
MnO	0.316	0.175	-	-	-
FeO	4.474	3.876	5.356	-	-
Cl	14.46	-	-	-	-
F	-	1.258	-	-	-

A) Para propósitos de comparación

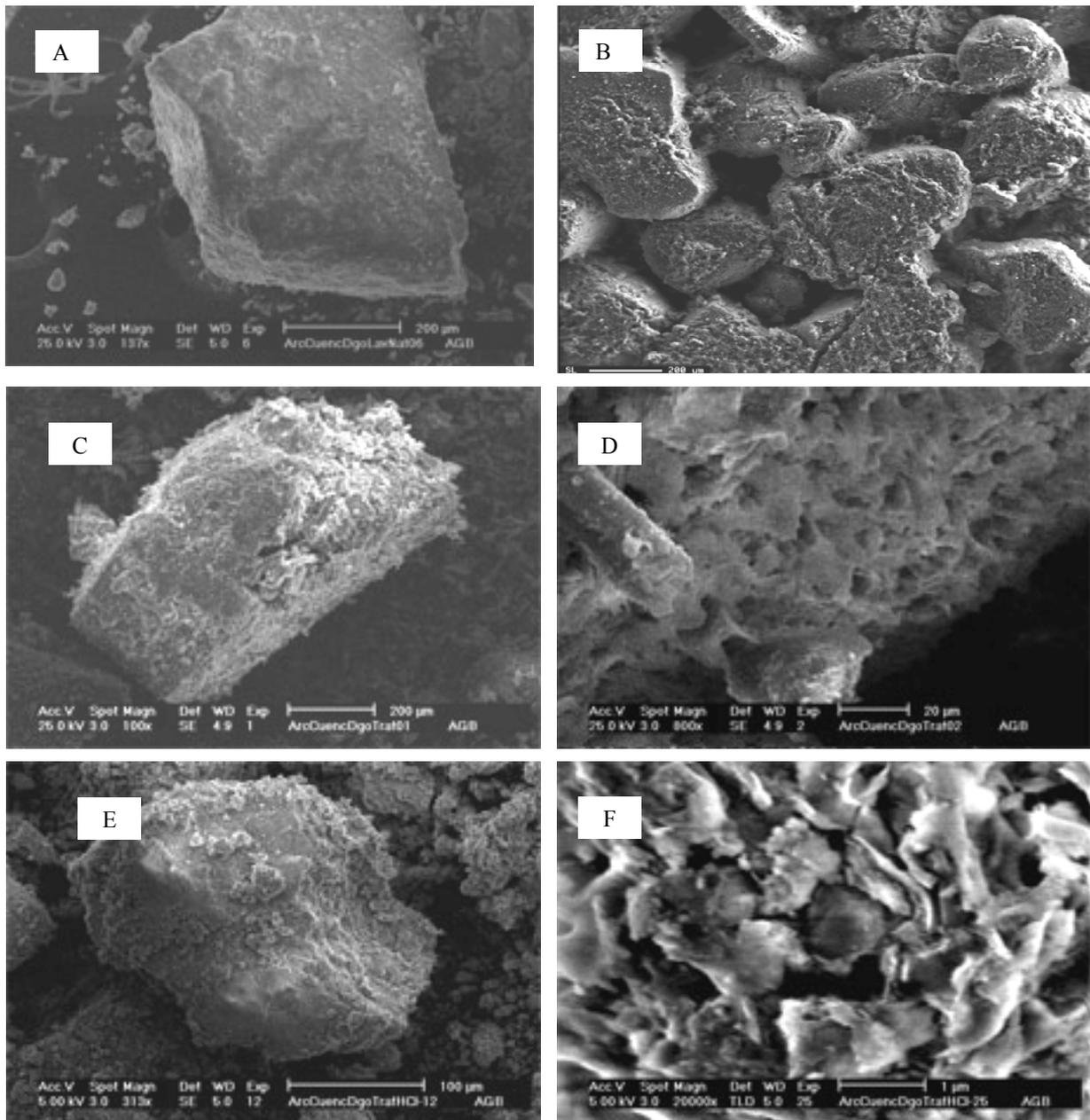


Figura 3.20 Fotomicrografías obtenidas por MEB de montmorilonita después de ser tratada con ácidos. (A) natural; B) tratada con HF; (C y D) tratada con HSO₃CF₃; (E y F) tratada con HCl.

3.2.7 Adsorción de N₂

Las áreas específicas de BET, volumen, diámetro y distribución de tamaño de poro de las muestras estudiadas son enlistadas en la **Tabla 3.11** Aquellas muestras tratadas específicamente con HCl y HSO₃F₃C presentan áreas muy grandes, de 142 y 185 m² g⁻¹ respectivamente, cuando son comparadas con la arcilla natural (23 m² g⁻¹) y con las otras muestras acidificadas. Es importante notar que estos valores son comparables con otros materiales mesoporosos utilizados como catalizadores.^{40,41,116} La **Figura 3.21** exhibe las distribuciones de tamaño de poro, obtenidas por el método BJH, el intervalo de la distribución del diámetro de poro para todas las arcillas modificadas se encontró entre 20-1000 Å, valores mayores que los reportados para Na-montmorilonita y montmorilonita K10.²¹ Se observa que las muestras M-HSO₃CF₃ y M-H₂SO₄ son de tipo monomodal al igual que la natural, M-HClO₄, presenta un volumen de poro prácticamente independiente del diámetro de poro, y las muestras M-HCl, M-HF y M-ClSO₃H son multimodales. Cabe hacer notar que la distribución del diámetro de poro se modificó respecto a la muestra de arcilla natural, después del tratamiento ácido; aunado al enorme incremento en el volumen de los poros. La muestra ácida con el mayor volumen de poro fue la tratada con HSO₃F₃C, que incremento en una relación de 4.3 respecto a la natural; sin embargo este material no posee las cavidades más anchas, pero si las más profundas.

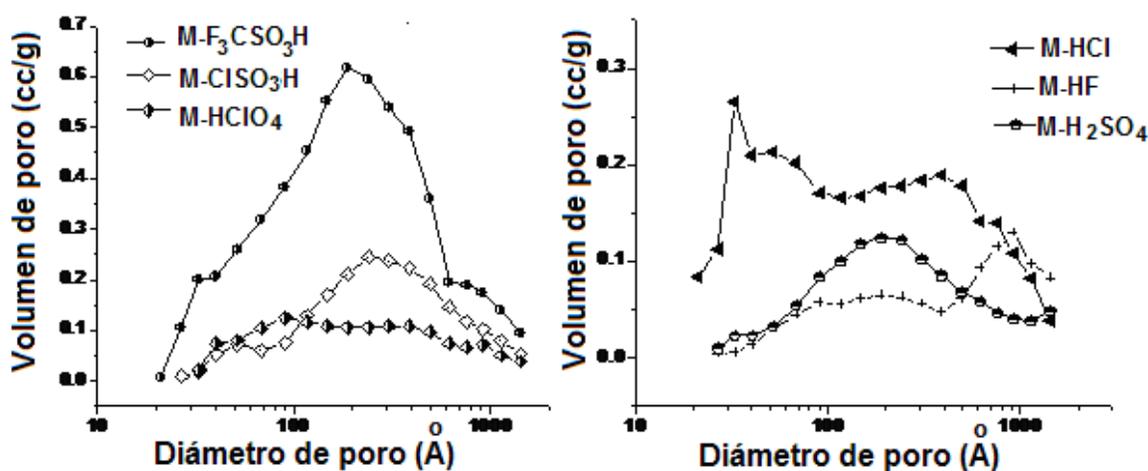


Figura 3.21 Distribución de tamaño de poro de las muestras tratadas con ácidos y superácidos

Tabla 3.11 Identificación de los catalizadores, área específica de BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de la montmorilonita tratada con ácidos y superácidos.

Muestra	Area BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cc g ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)	Distribución de tamaño de poro (Å)
M-Nat	23	0.14	23.000	20-1000
M-HCl	142	0.299213	81.403	20-1000
M-H ₂ SO ₄	52	0.208543	147.993	20-1000
M-HF	26	0.106890	151.797	20-1000
M-ClSO ₃ H	61	0.233804	142.571	20-1000
M-HClO ₄	43.	0.157461	106.812	20-1000
M- HSO ₃ CF ₃	185	0.603311	107.790	20-1000

En la **Figura 3.22** se presentan las isotermas de las muestras acidificadas. Todas las muestras tienen un ciclo o lazo de histéresis tipo H3,¹¹⁰ similar al de M-nat, típico de agregados sólidos o aglomerados consistentes de partículas que presentan poros en forma de rendija, teniendo internamente forma amorfa y diámetros amplios, los cuales son adicionalmente asociados con la condensación capilar que ocurre en los nuevos mesoporos formados por la acción de los ácidos. Este tipo de morfología resultante sugiere que durante el tratamiento ácido ocurrieron cambios diferentes en la estructura en dos dimensiones. Una característica importante de los resultados obtenidos es la disolución modulada del material, favoreciendo el acceso del ácido en las capas TOT. En este sentido, para las muestras tratadas con los superácidos, existe una correlación entre la disolución gradual del material de origen, con el tamaño del anión del ácido y el tamaño del poro obtenido, indicando que el uso de ácidos que poseen aniones de volumen alto, conduce a la formación de poros de mayor tamaño, manteniéndose la siguiente tendencia, SO₃CF₃⁻ (V≅318.7 Å³) > SO₃Cl⁻ (V≅282.6 Å³) > ClO₄⁻ (V≅249.3 Å³).

Para el caso de la arcilla modificada con los ácidos HCl y HF, tiene un comportamiento inverso, en donde la muestra tratada con HCl presenta una estructura química similar que aquella observada para la arcilla natural, que consiste de mesoporos estrechos y profundos. Mientras tanto, la muestra tratada con HF produce mesoporos con poca profundidad. Esta conducta es indicativa de la penetrabilidad del halógeno.

Por otro lado, el tratamiento con diferentes tipos de ácidos y superácidos puede conducir a la desaparición del espacio interlaminar, que puede ser inaccesible para muchos tipos de moléculas debido a sus dimensiones. Entonces los nuevos mesoporos formados pueden causar un cambio drástico e incremento ajustable en el área específica, que es una de las propiedades más importantes de los catalizadores.

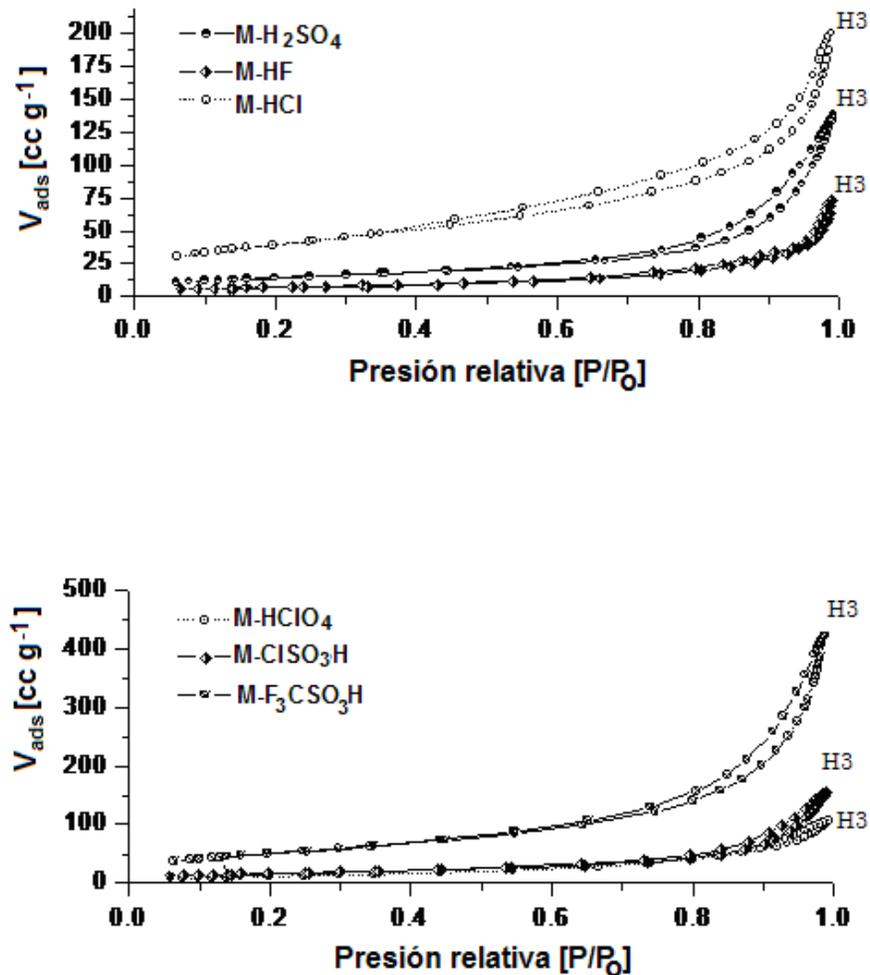


Figura 3.22 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para M-nat y las muestras acidificadas.

3.3 Resonancia paramagnética electrónica de las arcillas tratadas con ácidos y superácidos

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica para las muestras en polvo de la arcilla tratada con ácidos y superácidos, son presentados en la **Figura 3.23**. Los espectros correspondientes, exhiben cambios importantes tanto en la señal alrededor de $g=4.3$ que presenta M-nat, asignada a Fe^{+3} en alto espín *vide supra*, como en la línea alrededor de $g = 2$, para esta señal es importante notar que se observa un tipo de comportamiento para las muestras ácidas que conservan total o parcialmente estructura de filosilicato (M-HCl, M- HSO_3CF_3 y M- HClO_4) y otro para las muestras ácidas que presentan disolución total de la arcilla (M-HF, M- HClSO_3 y M- H_2SO_4). Los resultados de los parámetros de RPE son resumidos en la **Tabla 3.12**.

Todos los espectros de las muestras que conservan en parte la estructura de filosilicatos, presentan un sexteto con diferente nivel de definición característico de iones manganeso. El espectro de RPE de la muestra laminar M-HCl revela seis líneas poco definidas, con $g=2.0066$ y la constante de acoplamiento hiperfino (**A**) es de 9.14 mT, típica de iones manganeso, esta señal es similar a la observada cuando se intercala iones manganeso en los espacios interlaminares de esmectitas naturales,⁶⁴ lo que sugiere que durante el tratamiento con ácido clorhídrico parte de manganeso y probablemente otros iones que contiene la arcilla son disueltos e intercalados entre las láminas de aluminosilicato, resultado congruente con la DRX, en donde se presenta un incremento en la distancia interlaminar.

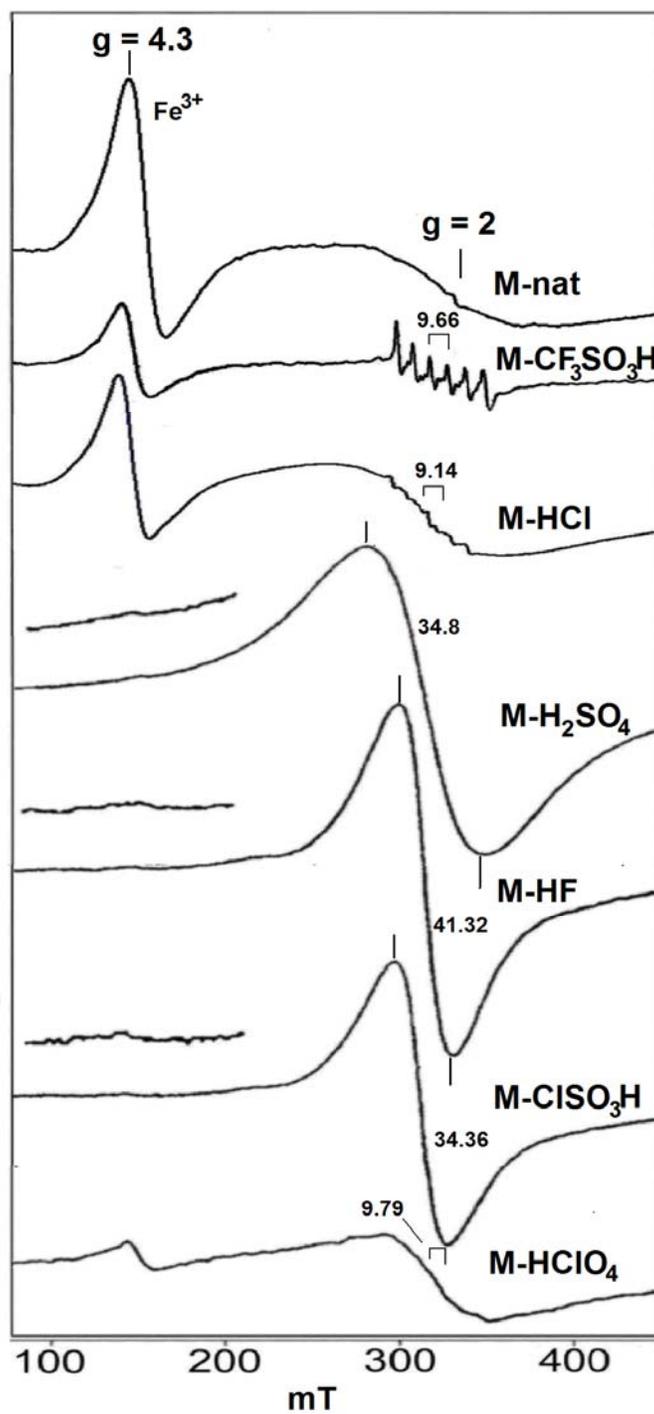


Figura 3.23 Espectros de RPE a temperatura ambiente, de las muestras de montmorilonita tratadas con ácidos y superácidos

Tabla 3.12 Parámetros experimentales de RPE, para las muestras de arcillas tratadas con ácidos y superácidos (sin lavado previo).

Muestra	g	A (mT)	L (mT)
M-nat	2.0080		
M-HSO ₃ CF ₃	2.0125	9.66	
M-HCl	2.066	9.14	
M-HClO ₄	2.0179	9.79	
M-HF	2.0080		41.32
M-H ₂ SO ₄	2.0030		34.08
M-HSO ₃ Cl	2.0017		34.39

g = Factor-g

A = Constante de acoplamiento hiperfino

L = Distancia pico a pico

Mientras que el espectro de M-HSO₃CF₃ muestra seis líneas anisotrópicas bien definidas, con $g = 2.0125$ y constante de acoplamiento hiperfino $A = 9.66$, típicas de iones Mn^{+2} , debida a la transición central $+1/2 \rightarrow -1/2$, en adición exhibe dobletes débiles (**Figura 3.24**) entre los componente hiperfinos principales que son asignados a transiciones prohibidas, causadas por distorsión axial de el campo cristalino en ausencia de acoplamiento dipolar.^{63,}

⁶⁴ La excelente definición de las señales indica además que los iones manganeso se encuentran diluidos magnéticamente. De acuerdo a los resultados de DRX, IR y RMN AM ²⁹Si, esta muestra se encuentra totalmente deslaminada y presenta disolución de iones de la capa octaédrica, que sugiere que el manganeso extraído por el tratamiento con HSO₃CF₃, queda disperso sobre las láminas TOT.

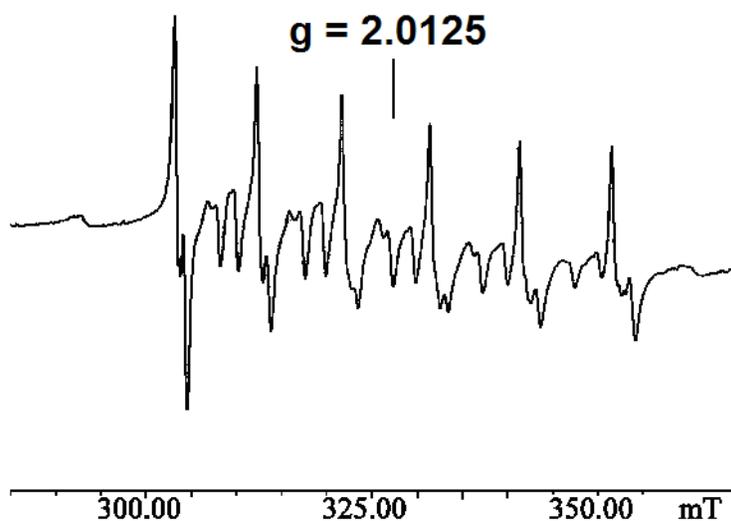


Figura 3.24 Ampliación de la señal central del espectro de EPR a temperatura ambiente, para M-HSO₃CF₃.

Adicionalmente, la muestra M-HClO₄ presenta un sexteto con señales de menor definición respecto a la muestra M-HCl con $g = 2.0179$ y $A = 9.79$ mT, de acuerdo a los resultados de rayos X y RMN MAS ²⁹Si, la arcilla después del tratamiento con HClO₄, se encuentra deslaminada y parte de estas láminas se encuentran disueltas, que implica una mayor extracción de iones manganeso con el HClO₄ que con el HCF₃SO₃, permitiendo entonces una mayor concentración de iones manganeso adsorbida sobre la superficie del material, lo que genera la baja definición del sexteto.

Asimismo, los espectros de RPE correspondientes a las muestras M-HF, M- H₂SO₄ y M-HSO₃Cl, exhiben líneas largas y anchas con valores de g en 2.0080, 2.0030, 2.0017 respectivamente, espectros similares han sido previamente descritos para montmorilonitas en donde los iones manganeso presentan acoplamiento dipolar, debido a que se encuentran concentrados magnéticamente.⁶⁴

La señal en $g = 4.3$ asignada a Fe⁺³ en alto espín, decrece en el siguiente orden: M-HCl, M-HSO₃CF₃, M-HClO₄ respecto a M-nat sugiriendo un cambio de alto a bajo espín de parte del Fe⁺³. Mientras que para las M-CISO₃H, M-HF y M-H₂SO₄ esta señal prácticamente

desaparece, indicando que en las muestras de arcilla que se disuelven completamente por la acción del tratamiento ácido, todos los iones de hierro cambian a bajo espín. Entonces la señal ancha en $g = 2$ es debida tanto a iones Mn^{+2} como a iones Fe^{+3} .

Con el objetivo de comprobar la hipótesis de la presencia de manganeso interlaminar o adsorbido en las superficie de la arcilla después del tratamiento ácido, se procedió a lavar una muestra de cada una de las arcillas ácidas, de acuerdo a la metodología descrita en la parte experimental, obteniéndose arcillas ácidas en polvo lavadas y sus extractos. Los extractos acetónicos se evaporaron y se adquirieron para ambos tipos de muestras los espectros de RPE correspondientes.

Los espectros de RPE de los extractos (**Figuras 3.25 y 3.26**) exhiben una señal con diferente forma alrededor de $g = 2.0$. El espectro correspondiente al extracto líquido de M-HF presenta una señal ancha en $g = 2.0080$, que indica interacciones dipolares fuertes, generada por una concentración alta de iones metálicos extraídos, debido a la disolución total de la montmorilonita de acuerdo con los resultados obtenidos por XRD, FTIR, ^{27}Al y ^{29}Si RMN AM y adsorción de nitrógeno. Asimismo, los espectros de RPE correspondientes a los extractos de las muestras M- $HClO_4$ (parcialmente disuelta, con presencia de sílice amorfa) y M- H_2SO_4 , y M- $ClSO_3H$ (muestras totalmente disueltas, con presencia de sílice amorfa), presentan una señal múltiple en lugar de la señal ancha que exhiben las arcillas ácidas de origen con $g = 2.0017$, 2.0470 y 2.0134 y con valores de constante de acoplamiento $A = 9.94$, 9.69 y 9.43 mT respectivamente asignadas a iones Mn^{+2} . Esto confirma la hipótesis de la extracción de Fe y Mn de la estructura de la arcilla y su fisisorción sobre el material resultante y que el son desorbidos por la acción del disolvente.

Complementariamente, el extracto de acetona de M- H_2SO_4 (**Figura 3.25 b**) muestra una línea fina e isotrópica con $g_{\parallel} = 2.0765$, superpuesta al sextuplete, la cual es asignada a un radical orgánico. Finalmente, es conveniente mencionar que después del lavado y la evaporación del disolvente, las muestra M-HCl, no presenta extracto alguno, lo que comprueba la hipótesis de la presencia de manganeso interlaminar para esta muestra.

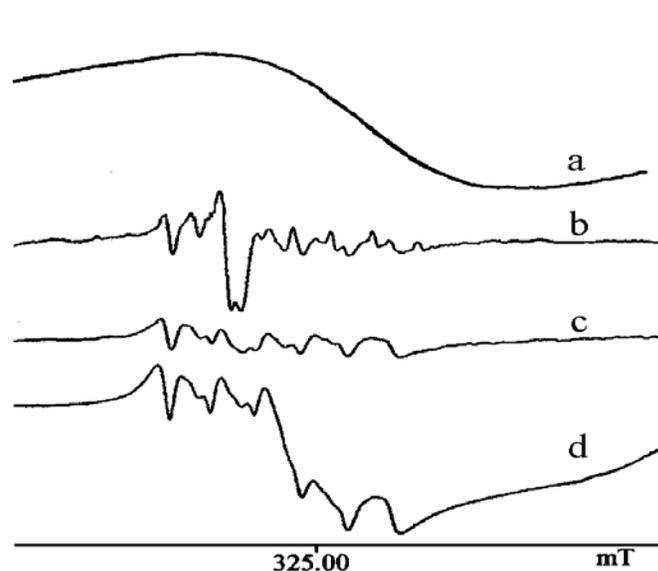


Figura 3.25 Espectros de RPE a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los extractos acetónicos para a) M-HF; b) M-H₂SO₄; c) M-HSO₃Cl y d) HClO₄.

Tabla 3.13. Parámetros experimentales de RPE, para los extractos acetónicos de las muestras de arcillas tratadas con ácidos y superácidos

Muestra	g	A (mT)	L (mT)
M-HSO ₃ CF ₃	2.0125	9.66	
M-HClO ₄	2.0134	9.43	
M-H ₂ SO ₄	2.0017	9.94	
M-HSO ₃ Cl	2.0470	9.69	
M-HF			41.32

g = Factor-g

A = Constante de acoplamiento hiperfino

L = Distancia pico a pico

En particular el extracto correspondiente a la muestra M-HSO₃CF₃ (Figura 3.26) expone un espectro con una combinación de estructura fina (5 grupos de picos) y con desdoblamiento hiperfino (seis señales) con $g = 2.0125$ y $A = 9.66\text{ mT}$, típica de iones manganeso Mn^{+2} (Golding *et al.*, 1972). Las transiciones que generan todas y cada una de las cinco líneas del

espectro de Mn^{+2} se explican de acuerdo al esquema de energías y transiciones de RPE, mostrados en la **Figura 3.26**. En este esquema se presenta el desdoblamiento de los niveles magnéticos debido al campo cristalino como tres dobletes cuya separación energética entre $\pm 1/2$ y $\pm 5/2$ es igual a $|D|$, en seguida se tiene el desdoblamiento Zeeman de cada doblete y con línea punteada se tiene el desdoblamiento hiperfino

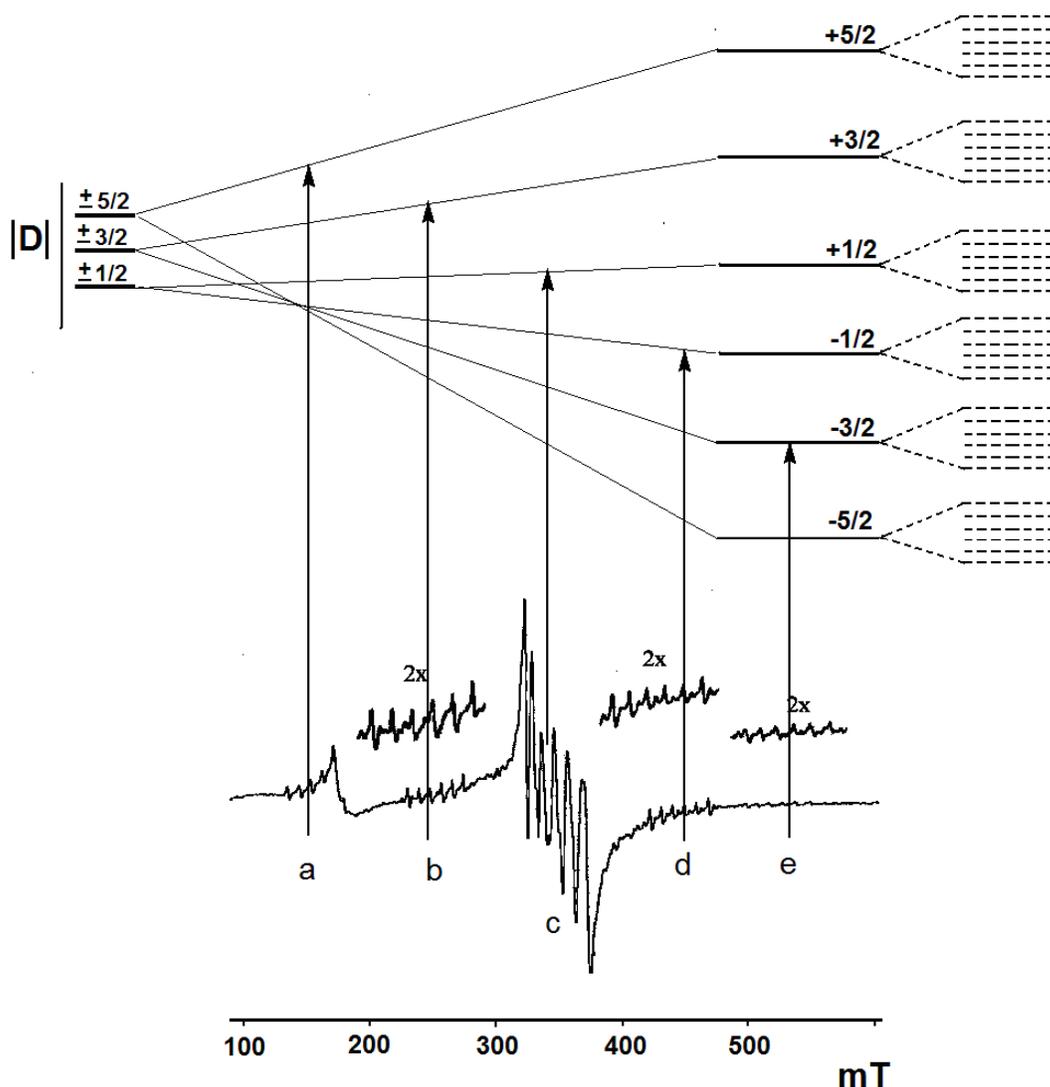
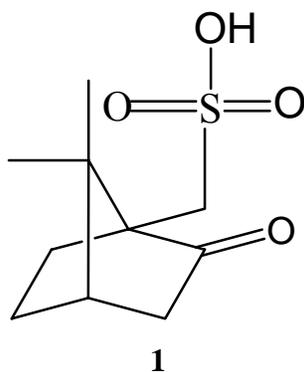


Figura 3.26 Esquema de energías y transiciones de del espectro de EPR del extracto acetónico de $M-HSO_3CF_3$ a $-120^\circ C$. Se observa una combinación de desdoblamiento fino (5 grupo de picos) y desdoblamiento hiperfino.

3.4 Caracterización de montmorilonita tratada con ácido alcanforsulfónico.

Se activó una muestra de arcilla con ácido alcanforsulfónico (**1**). Posterior al tratamiento ácido este material fue lavado con agua desionizada por lo que el exceso de ácido alcanforsulfónico y los iones disueltos de la arcilla por efecto del ácido no están contemplados dentro del análisis. Los resultados de la caracterización por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), resonancia paramagnética electrónica nuclear de ángulo mágico para los núcleos de silicio y aluminio (RMN-AM ^{29}Si y ^{27}Al), fluorescencia de rayos X (FRX), espectrofotometría de absorción infrarroja (IR), adsorción de nitrógeno y resonancia paramagnética electrónica (RPE) son presentados y discutidos a continuación:



3.4.1 Difracción de rayos X

En la **Figura 3.27**, se presenta el patrón de difracción de rayos X de la arcilla natural tratada con ácido alcanforsulfónico (M-CSA), se observan en este, todas las reflexiones características de la montmorilonita (*vide supra*), resultado que indica que se mantiene la estructura laminar de la arcilla y un incremento en la reflexión d_{001} , de 12.31 a 14.3 Å, que indica que probablemente parte del CSA se encuentra en los sitios de intercambio. Adicionalmente se muestran las reflexiones típicas de cristobalita y cuarzo, previamente encontradas en M-nat.

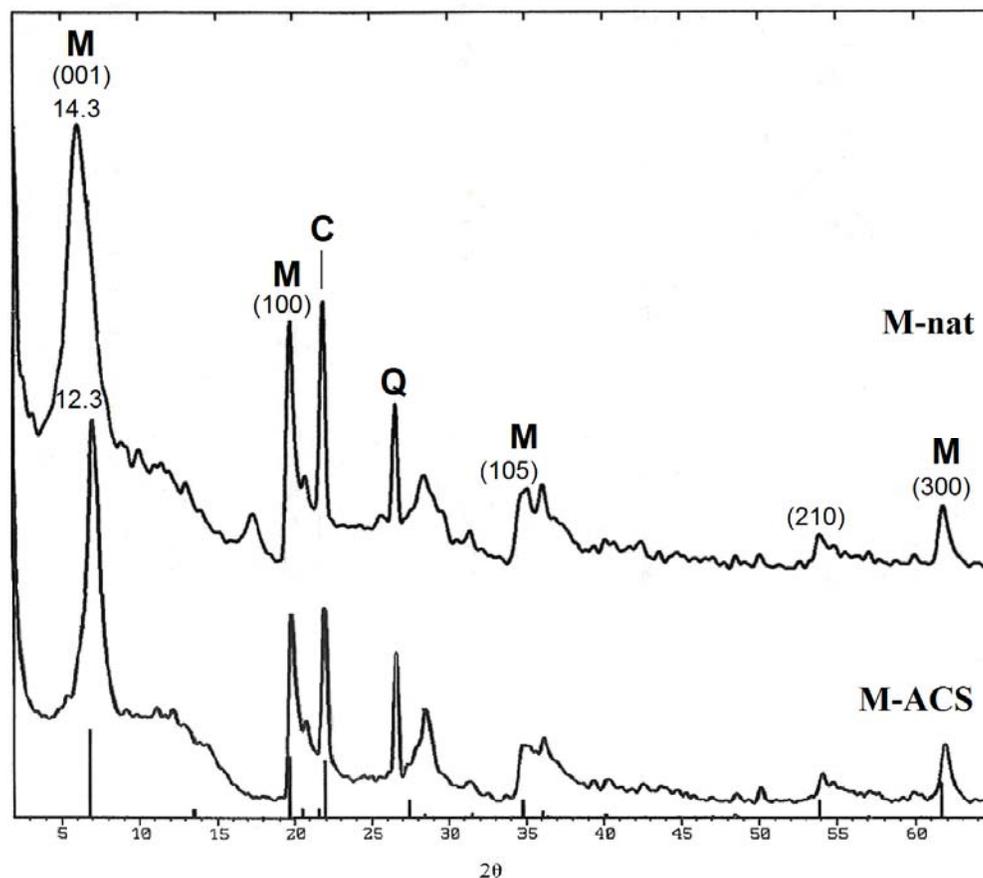


Figura 3.27. Patrón de difracción de rayos X, en polvo para M-CSA. Montmorilonita (M), cristobalita (C) y cuarzo (Q).

3.4.2 Espectrofotometría de absorción infrarroja (IR)

En la **Figura 3.28**, se presentan el espectro de infrarrojo de la muestra M-CSA, en este se exhiben las bandas características de la arcilla natural (*vide supra*). Cabe hacer notar que se observa una banda de absorción cerca de 1188 cm^{-1} que corresponde a HSO_3 , indicando la presencia del ácido alcanforsulfónico en la estructura de la montmorilonita.

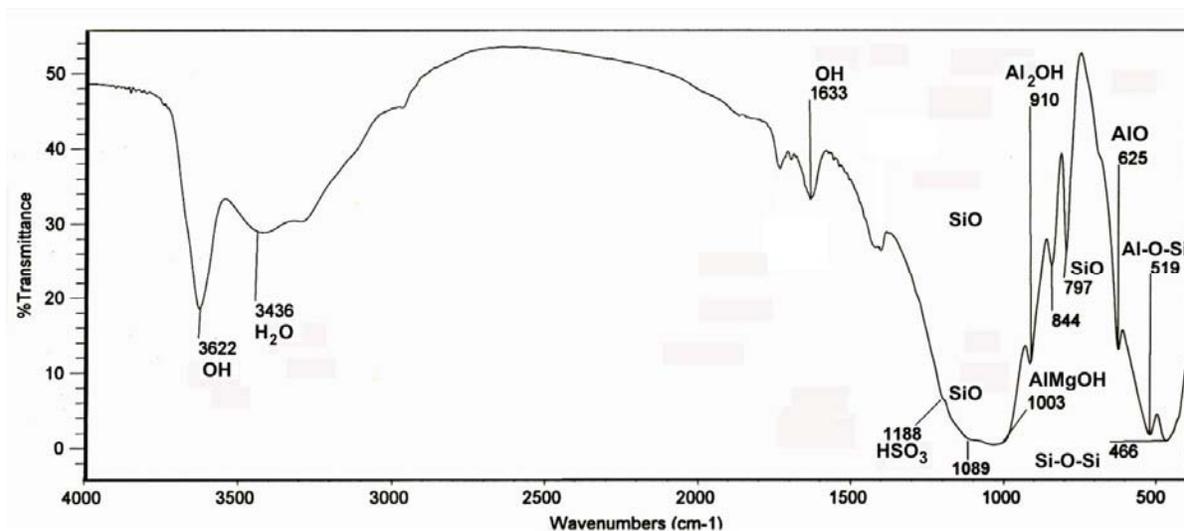


Figura 3.28. Espectro infrarrojo de M-CSA

3.4.3 Resonancia magnética nuclear con ángulo mágico para el núcleo de silicio.

El espectro de RMN-MAS ^{29}Si para M-CSA, se presenta en la **Figura 3.29**, se observa una señal ancha en -93.54 ppm, característica de silicio en estructura de filosilicato Q^3 (*vide supra*) y una señal pequeña en -108.97 ppm típica de silicio con estructura Q^4 con abundancia relativa de 83.27 y 16.43 % respectivamente. Es importante mencionar que aunque las señales son idénticas a las de M-nat, se observan dos señales adicionales centradas en -99.45 y -101.15 ppm, que corresponden Q^3 (1Al) y Q^3 (0Al), y que las abundancias relativas de estructura de filosilicato y sílice se han modificado, disminuyendo la primera de 88.6 % a 83.27% e incrementándose la segunda de 10.4 a 16.43 %. Entonces, los resultados indican que en forma paralela al proceso de intercalación se realiza extracción de aluminio de las capas octaédricas de la montmorilonitas por acción del ácido alcanforsulfónico.

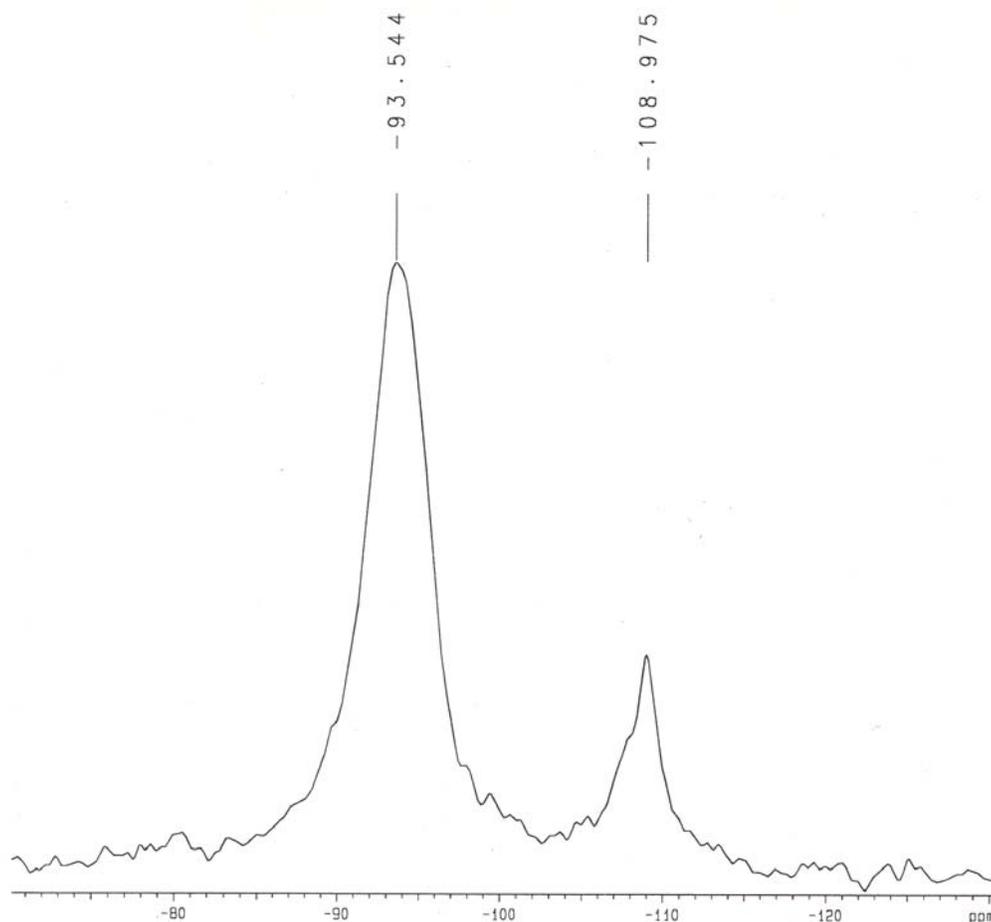


Figura 3.29. Espectro de RMN AM ^{29}Si de M-CSA

Después de realizar la desconvolución de las señales anteriores (**Figura 3.30**), se observan ocho señales en -85.21 , -89.60 , -93.65 , 99.45 , 105.12 , -107.45 y -108.86 ppm respectivamente. Las abundancias relativas (ar) y la asignación de las señales se encuentran registradas en la **Tabla 3.14**.

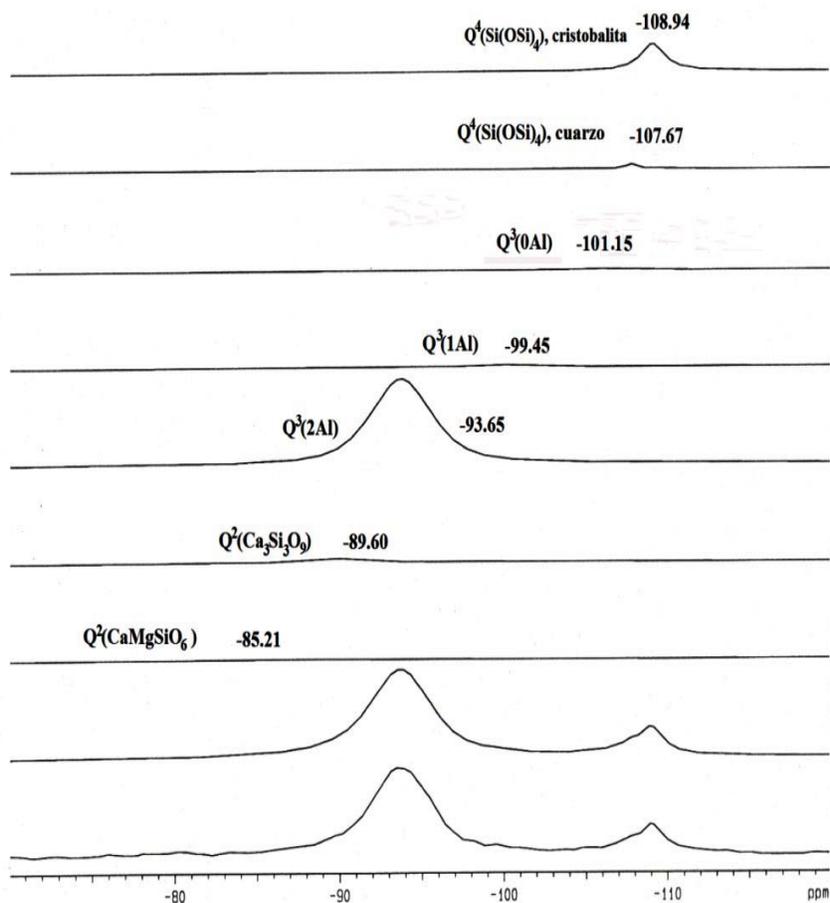


Figura 3.30. Desconvolución de las señales del espectro de RMN AM ^{29}Si de M-CSA

Tabla 3.14 Abundancia relativa y asignación de las señales de RMN AM ^{29}Si para M-ACS.

Desplazamiento (ppm)	Asignación	Abundancia relativa (%)
-85.21	$\text{Q}^2(\text{CaMgSiO}_6)$	2.13
-89.60	$\text{Q}^2(\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9)$	4.82
-93.65	$\text{Q}^3(2\text{Al})$	75.06
-99.45	$\text{Q}^3(1\text{Al})$	2.26
-101.15	$\text{Q}^3(0\text{Al})$	0.30
-107.67	$\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$, cuarzo	4.36
-108.94	$\text{Q}^4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$, cristobalita	11.07

3.4.4 Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico para el núcleo de aluminio

En el espectro de RMN AM ^{27}Al de M-CSA (**Figura 3.31**), se observa una señal en -0.084 característica de aluminio octaédrico del filosilicato y una señal en $+59.66$ ppm para aluminio tetraédrico, con abundancias relativas de 96.7% y 3.3 % respectivamente. Es importante mencionar que no se modificó la cantidad de átomos de aluminio que se encuentran sustituyendo a los átomos de silicio en la capa tetraédrica, lo que sugiere que el tratamiento con el ácido alcanforsulfónico, sólo extrae cationes de las capas octaédricas.

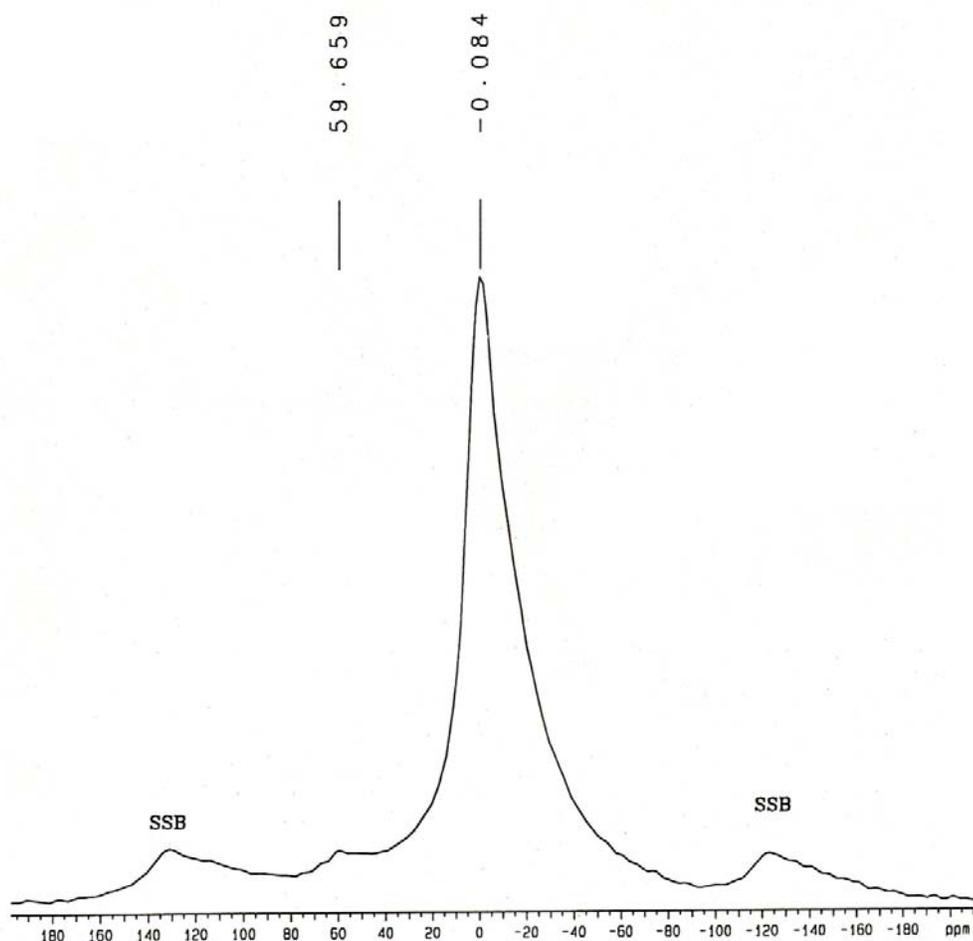


Figura 3.31 Espectro de RMN-AM ^{27}Al de M-CSA

3.4.5 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis

La micrografía de M-CSA (**Figura 3.32**) presenta partículas aglomeradas, con una morfología diferente, comparadas con M-nat (**Figura 3.2**), resultado que sugiere la interacción del ácido con las láminas de la arcilla modificando la morfología de la montmorilonita.

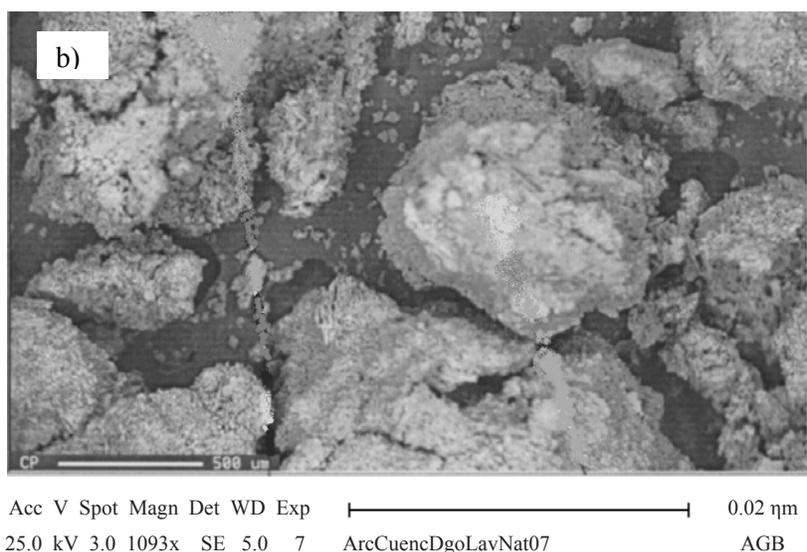


Figura 3.32 Fotomicrografía electrónica de barrido para M-CSA

En la **Tabla 3.15** se presenta la composición química de M-CSA obtenida por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDXS) acoplado a un microscopio electrónico de barrido, en ella se observan todos los componentes de M-nat, además de SO_3 , lo que confirma la existencia del ácido alcanforsulfónico en la estructura de la montmorilonita de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX. Asimismo se observa la disminución de sodio, resultado que sugiere un intercambio de este por las moléculas del ácido en los espacios interlaminares. La disminución de los átomos de la capa octaédrica (Al y Mg), fortalece los resultados obtenidos por RMN AM ^{29}Si , acerca de la extracción de estos iones por acción del CSA.

Tabla 3.15 Composición química obtenida por microscopía de barrido electrónico, de la muestra tratada con ácido alcanforsulfónico comparada con la natural.

Oxido	M-nat (% peso)	M-CSA (% peso)
Na ₂ O	2.60	0.13
MgO	4.58	3.88
Al ₂ O ₃	21.30	16.28
SiO ₂	65.48	73.69
SO ₃	-	1.24
K ₂ O	0.03	0.10
MnO	0.03	0.14
Fe ₂ O ₃	5.08	4.54

3.4.6 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

El espectro de resonancia paramagnética electrónica de M-CSA (**Figura 3.33**), presenta al igual que la muestra M-nat dos señales, la primera alrededor de $g = 4.3$ es una señal ancha asignada a iones Fe^{3+} y la segunda línea alrededor de $g = 2.0$, puede ser debida a los iones Mn^{2+} , a radicales libres estables causadas por defectos estructurales o impurezas orgánicas (*vide supra*).

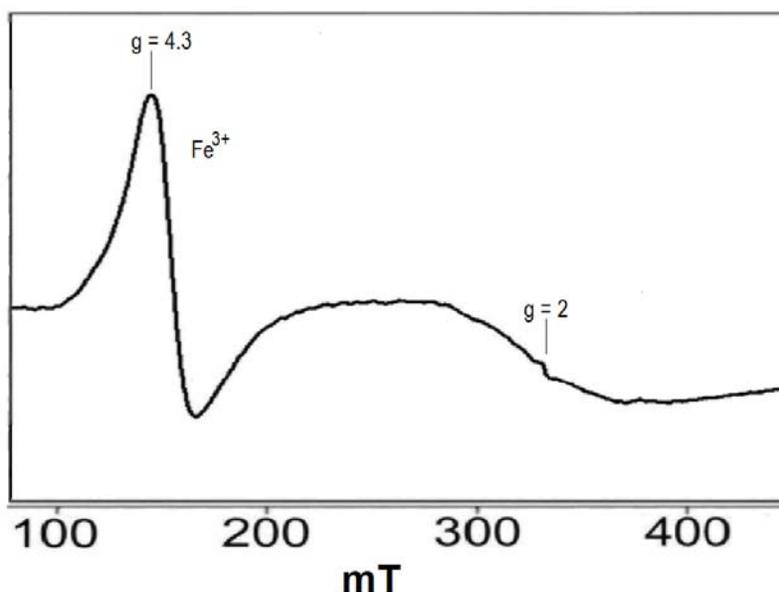


Figura 3.33 Espectro de RPE de la arcilla M-CSA.

3.4.7 Adsorción de nitrógeno

Los resultados de las propiedades texturales de M-CSA se presentan en la **Tabla 3.16**. El área específica, se incrementó de 23 de 58 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, es importante notar que el incremento en el área específica de esta muestra es mayor al obtenido para las muestras que se disolvieron durante la activación ácida (M- H_2SO_4 , M-HF, M- HClO_4) con 52, 26 y 43 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente y sólo ligeramente inferior a M- HClSO_3 (61 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), y muy inferior a las que tienen una disolución moderada y se deslaminan o pierden cristalinidad (M-HCl y M- HSO_3CF_3), con 142 y 185 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente. Resultados similares han sido obtenidos cuando se realiza la disolución moderada de montmorilonitas con H_2SO_4 .¹⁴

Tabla 3.16 Área específica de BET, diámetro, volumen y distribución de tamaño de poro de M-CSA.

Muestra	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro (cc g^{-1})	Diámetro de poro (Å)	Distribución de tamaño de poro (Å)
M-CSA	58	0.1441	420	20-1000

La distribución de poro de M-CSA (**Figura 3.34**) es de tipo multimodal, con la presencia de mesoporos y macroporos. Encontrándose tres máximos en 35, 420 y 780 Å y una distribución porosa entre 20-1000 Å. Esta muestra se encuentra distribuida entre partículas mesoporosas y macroporosas, en contraste con el material de partida M-nat. Cabe mencionar que son considerados materiales mesoporosos aquellos que tienen diámetros de poro entre 2-50 nm y macroporosos a los que presentan un diámetro de poro superior a 50 nm.⁶⁷ Los resultados indican que el ACS, debido a su mayor tamaño comparado con los iones de intercambio (Na^+), se introdujo en la partículas del material provocando poros de mayos tamaño. Sin embargo se conserva parte del material mesoporoso de tipo H3 (Figura 3.35).

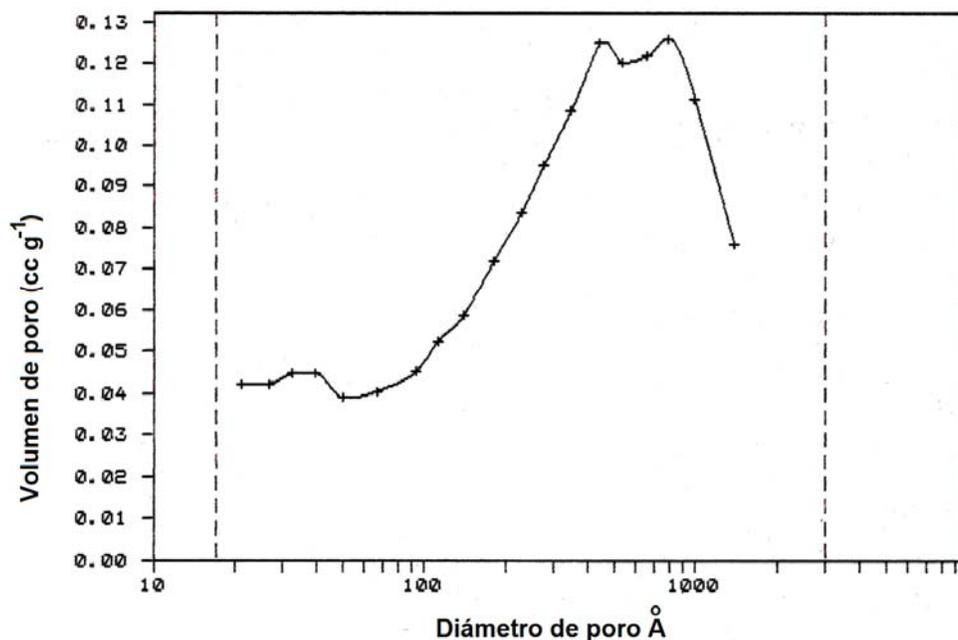


Figura 3.34 Distribución de tamaño de poro de M-CSA, determinadas de los datos de adsorción utilizando el método BJH

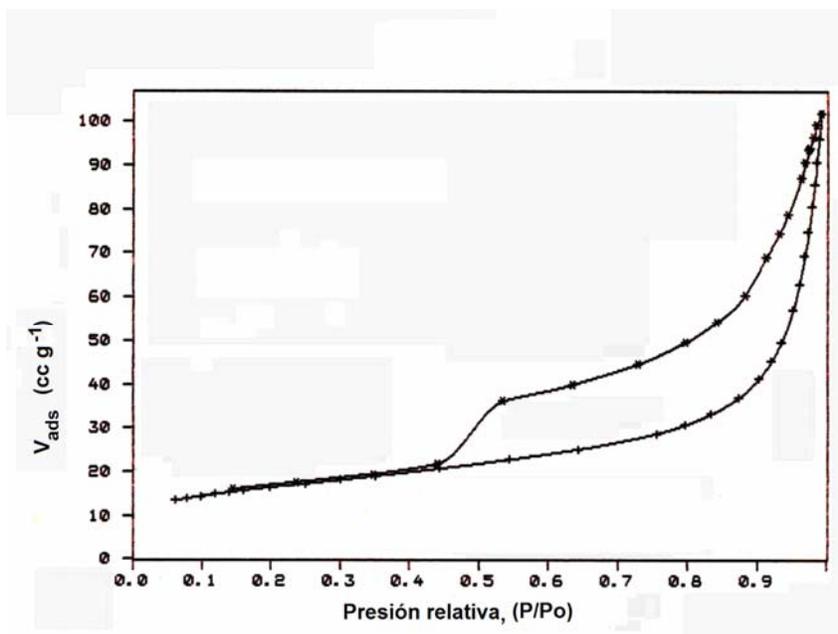


Figura 3.35 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para M-CSA

3.5. Acidez de arcillas tratadas con ácidos y superácidos

3.5.1 Función de acidez de Hammett

La acidez de las arcillas tanto natural como las tratadas con los ácidos y superácidos, se obtuvo a través del análisis de los espectros de UV de las soluciones de bases de Hammett y los resultados se presentan en **Tabla 3.17**, los valores marcados (+) indican las muestras de arcilla activada que reaccionaron con las bases de Hammett correspondientes, en consecuencia la arcilla en cuestión tiene un H_o menor a este valor.

De acuerdo a los resultados después del tratamiento ácido, H_o se incrementa de -0.2 (para M-nat) a -2.4, -6.6, -8.1, -11.9, -12.7, 13.75 y -13.75 para las muestras M-CSA, M-HCl, M-HF, M-H₂SO₄, M-HSO₃Cl, M-HClO₄ y M-HSO₃CF₃ respectivamente (**Tabla 3.17**). Los valores de H_o para las muestras M-HCl y M-H₂SO₄, se encuentran dentro de los intervalos reportados para arcillas montmorilloníticas tratadas con estos ácidos, sin embargo para la muestra M-HSO₃CF₃, el resultado obtenido es mayor al reportado en la literatura,⁸ probablemente debido a la precisión del método utilizado en este trabajo.

De acuerdo a los valores de H_o (mayores a -12 implica sólidos ácidos y menores o igual a -12 sólidos superácidos (*vide supra*)), entonces son materiales ácidos M-nat M-CSA, M-HCl y M-HF, M-H₂SO₄ y materiales superácidos M-HClO₄, M-ClSO₃H y M-HSO₃CF₃.

Tabla 3.17 Resultados de la función de acidez de Hammett (H_o) para las arcillas.

Base de Hammett	H_o^*	†Muestras que reaccionaron con las bases de Hammett							
		M-nat	M-CSA	M-HCl	M-HF	M-H ₂ SO ₄	M-HSO ₃ Cl	M-HClO ₄	M-HSO ₃ CF ₃
4-nitroanilina	1.1	+	+	+	+	+	+	+	+
2-nitroanilina	-0.2	+	+	+	+	+	+	+	+
4-dinitrodifenilamina	-2.40		+	+	+	+	+	+	
4-nitrozobenceno	-3.30			+	+	+	+	+	
6-bromo-2,4-dinitroanilina	-6.60			+	+	+	+	+	+
Antraquinona	-8.10				+	+	+	+	+
3 nitrotolueno	-11.35					+i	+	+	+
4-nitrotolueno	-11.99					+	+	+	+
1-cloro-4-nitrobenceno	-12.70						+	+	+
2,4-dinitrotolueno	-13.75							+	+
2,4-dinitrofluorobenceno	-14.52								

*de la base de Hammett;

3.5.2 Acidez libre

Después de realizar las valoraciones de muestras de arcilla y obtener los puntos de equivalencia en los gráficos de volumen adicionado en función de pH, se presentan los resultados en la **Tabla 3.18**. Los valores de acidez libre obtenidos, se deben en primer lugar a que no realizó un lavado posterior al tratamiento ácido (a excepción de la M-CSA y que es la muestra que presenta menor acidez libre después de M-nat), por lo que parte de esta acidez se debe al ácido adsorbido en los sólidos y las diferencias obtenidas se deben probablemente a que algunos ácidos se integraron o forman parte de las subfases de los nuevos materiales preparados y no se encuentra libre.

Tabla 3.18 Acidez de arcillas

Muestra	pKa	Acidez libre (meq/g)	Función de acidez Ho del ácido soportado	Acidez de Hammett (Ho)
M-nat	-	0.099	Sin ácido	≤ -0.20
M-CSA	1.17±0.50	0.400	-a	≤ -2.40
M-HCl	< 0	1.250	-a	≤ -6.60
M-HF	3.16	1.375	-10.9	≤ -8.10
M-H ₂ SO ₄	-2.0 y +1.9.	0.830	-12.0	≤ -11.99
M-HClO ₄	-1.583	2.725	-13.0	≤ -12.7
M- HClSO ₃	a	7.250	-13.8	≤ -13.75
M-HSO ₃ CF ₃	a	2.000	-14.1	≤ -13.75

^a no reportado

3.6. Evaluación catalítica de montmorilonita tratada con ácido alcanforsulfónico

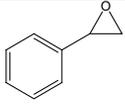
La actividad catalítica del catalizador M-CSA fue evaluada de diversas maneras, siendo la primera en la reacción de óxido de estireno en presencia de metanol, y posteriormente en una reacción de Diels Alder; al respecto, los resultados tanto como la discusión de los mismos se muestran a continuación.

3.6.1. Reacción de apertura del anillo de oxirano

La reacción del óxido de estireno (**2**) en presencia de MeOH, realizada a dos temperaturas diferentes, fue seguida por cromatografía en capa fina; a su vez, la identificación y el porcentaje de conversión de los productos se determinaron por CG-EM. Los resultados obtenidos en los respectivos experimentos se resumen en la **Tabla 3.19**. Tal y como se observa, se obtuvieron 6 productos: fenilacetaldehído (**3**), 2-hidroxi-2-feniletanol (**4**), 2-metoxi-2-feniletanol (**5**), 1,2-dimetoxietilbenceno (**6**), 2,5-fenil-1,4-dioxano (**7**), así como el hidroxiéter (**8**), **Figura 3.36**.

La identificación EMIE.- Lo concerniente a la identificación de los productos, como ya se mencionó en la parte experimental, se realizó, por medio de la espectrometría de masas por el método de impacto electrónico. En la **Tabla 3.20** se presentan de manera resumida los datos correspondientes para cada uno de los productos, indicando las asignaciones respectivas.

Tabla 3.19 Reactividad de la reacción de óxido de estireno utilizando a M-CSA como catalizador

Reacción	 (mmol)	MeOH mmol	Temperatura (°C)	Producto (%)						Figura
				3	4	5	6	7	8	
1	1	1.2	0	2.13	4.18	65.22	0.80	11.08	9.44	A.1
2	1	1.2	25	17.03	1.11	52.18	4.75	3.26	9.37	A.2

*Catalizador: 100 mg; tiempo de reacción 15 min, conversión 100%; cada resultado es el promedio de tres eventos independientes.

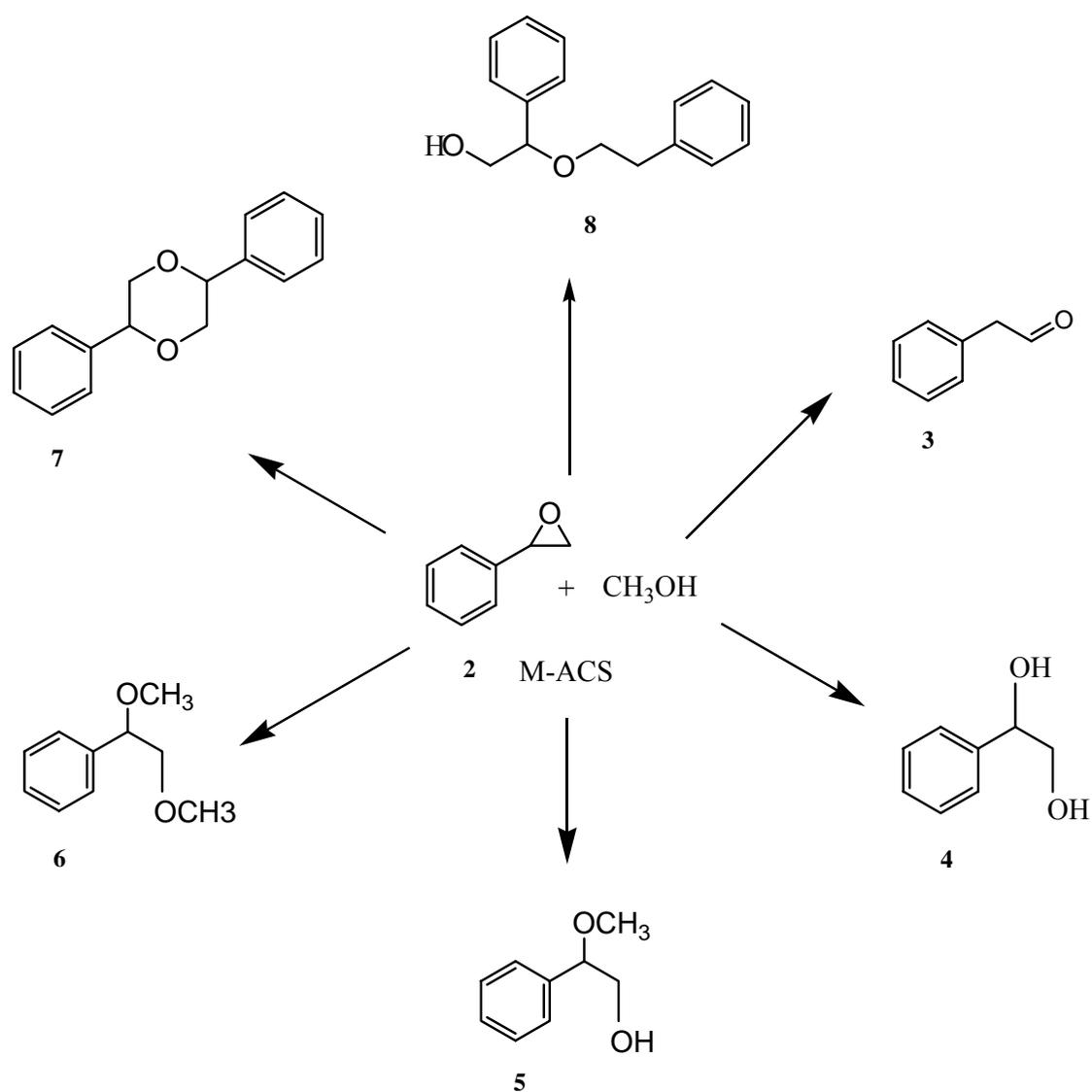


Figura 3.36 Productos de la reacción entre óxido de estireno y metanol en presencia de M-CSA

Tabla 3.20 Concentrado de fragmentos y pérdidas asociadas a los productos obtenidos de la apertura de óxido de estireno; m/z (% ar).

Compuesto	Fórmula	[M] ⁺	77	91	105	107	121	135	152	195
3	C ₈ H ₈ O	120 (27)		[M-29] ⁺ (100)						
4	C ₈ H ₁₀ O ₂	138 (13)	[M-61] ⁺ (43)	[M-47] ⁺ (5)	[M-33] ⁺ (10)	[M-31] ⁺ (100)	[M-17] ⁺ (2)			
5	C ₉ H ₁₂ O ₂	152 (4)	[M-75] ⁺ (34)	[M-61] ⁺ (28)	[M-47] ⁺ (12)		[M-31] ⁺ (100)	[M-17] ⁺ (1)		
6	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166 (1)	[M-89] ⁺ (18)	[M-75] ⁺ (12)	[M-61] ⁺ (5)		[M-45] ⁺ (100)	[M-31] ⁺ (2)	[M-14] ⁺ (1)	
7	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	240 (5)	[M-163] ⁺ (11)	[M-149] ⁺ (18)			[M-119] ⁺ (35)	[M-105] ⁺ (100)		[M-45] ⁺ (5)
8	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	242 (28)	[M-165] ⁺ (12)	[M-151] ⁺ (12)	[M-61] ⁺ (7)		[M-121] ⁺ (100)	[M-107] ⁺ (30)		

El compuesto **3** se produce en 2.13 % cuando la reacción se realiza a 0°C, sin embargo incrementa su rendimiento hasta un 17.03 %, al incrementar la temperatura a 25°C. Un comportamiento similar se presentan para **6** el cual incrementa su rendimiento de 0.8 a 4.75 %. Resultados inversos se observan para los productos **4**, **5** y **7**, en ellos disminuye su rendimiento con el incremento de temperatura. Finalmente el rendimiento de **8**, de 9.4 % fue independiente de la temperatura.

Con el objetivo de maximizar el rendimiento del producto principal: **5**, se realizaron una serie de experimentos para desplazar el equilibrio hacia este producto, en los cuales se consideró apropiado incrementar la cantidad de metanol, en una relación molar 1:20 (óxido de estireno: metanol). Es conveniente tener presente que el seguimiento de la reacción se efectuó por cromatografía en capa fina y que además la cuantificación del producto principal se efectuó por cromatografía de gases; al respecto, los datos mostrados en la **Tabla 3.21**, indican que el rendimiento se incrementó hasta un máximo de (85%).

Tabla 3.21 Porcentajes de formación de 2-metoxi-2-feniletanol (**5**) obtenido de la reacción de óxido de estireno utilizando a M-CSA como catalizador

Reacción	Óxido de estireno (mmol)	MeOH (mmol)	Temperatura (°C)	Porcentaje de formación
3	1	20	0	84
4	1	20	5	84
5	1	20	10	84
6	1	20	20	84
7	1	20	25	84

*Catalizador: 100 mg; tiempo de reacción 15 min, conversión 100%

Adicionalmente se examinó la influencia de la cantidad de catalizador en la reacción, a tiempo de reacción constante, considerando entre 6 – 200 mg del mismo. Las respectivas reacciones también se siguieron por cromatografía en capa fina y en forma análoga el

porcentaje de producto se determinó por cromatografía de gases. Los resultados correspondientes a estos experimentos se presentan tanto en la **Tabla 3.22** como en la figura 3.37. Al respecto resalta un incremento proporcional a la cantidad de catalizador utilizado, hasta obtener un máximo de 85 % cuando es utilizado 100 mg de M-CSA.

Tabla 3.22 Formación de 2-metoxi-2-feniletanol en función de la cantidad de catalizador; mediante la reacción de óxido de estireno utilizando a M-CSA como catalizador, tiempo de reacción 15 min.

Reacción	Óxido de estireno (mmol)	MeOH (mmol)	Temperatura (°C)	Catalizador (mg)	Porcentaje de formación
8	1	20	20	6	4
9	1	20	20	25	35
10	1	20	20	50	60
11	1	20	20	100	84
12	1	20	20	200	85

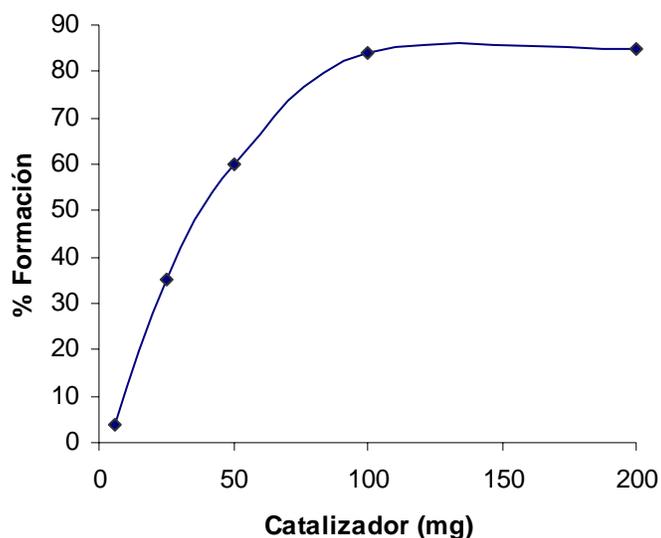


Figura 3.37 % de Formación de 2-metoxi-2-feniletanol obtenido de la solvólisis de óxido de estireno con metanol en una relación molar 1:20 vs cantidad de catalizador. Tiempo de reacción 15 minutos.

El seguimiento de las reacciones anteriores, se efectuó mediante cromatografía de gases, hasta una conversión del 100 %, del 2-metoxi-2-feniletanol, el rendimiento de **5**, fue del 84 %. Las condiciones de reacción y los resultados se resumen en la **Tabla 3.23** y en la **Figura 3.38**. Al respecto, se puede apreciar que el tiempo de reacción es inversamente proporcional a la cantidad de catalizador, resultado que confirma el carácter catalítico de M-CSA.

Tabla 3.23 Tiempo de reacción en función de la cantidad de catalizador en la formación de 2-metoxi-2-feniletanol, utilizando a M-CSA como catalizador.

Reacción	Óxido de estireno (mmol)	MeOH (mmol)	Temperatura (°C)	Catalizador (mg)	Tiempo (min)
13	1	20	20	250	0
14	1	20	20	100	15
15	1	20	20	50	30
16	1	20	20	25	200
17	1	20	20	6	480

*Conversión 100%

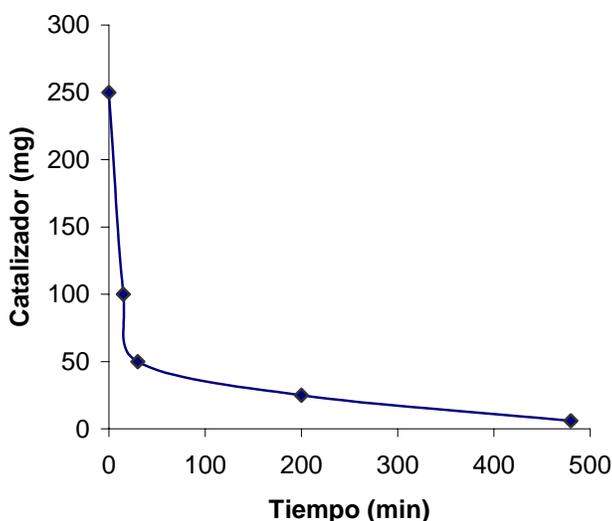


Figura 3.38 Cantidad de catalizador en función del tiempo de obtención del 100% de conversión, para la reacción de óxido de estireno con metanol, en una relación 1:20, utilizando M-CSA como catalizador.

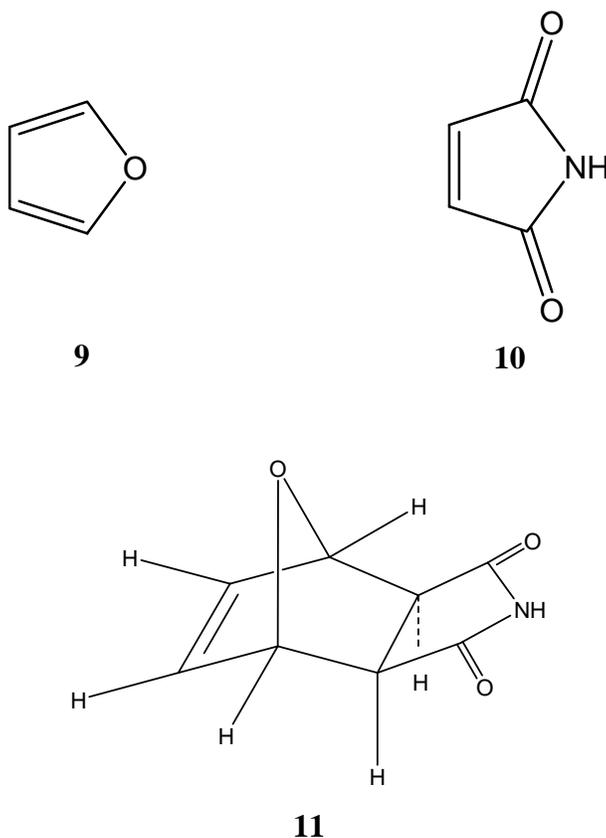
El producto principal obtenido de la reacción de apertura de óxido de estireno con exceso de metanol, es el 2-metoxi-2-feniletanol; es importante comentar que este producto ha sido obtenido previamente con una arcilla bentonítica a temperatura de 70 °C y 18 h de reacción⁷³ y con esta misma bentonita pero pilareada con Fe⁺³ a la temperatura de 70 °C y una relación 1:1 en peso de catalizador:óxido de estireno.⁷² Por ende el catalizador sintetizado y utilizado en esta reacción (M-CSA), presenta una acidez interlamina tipo Brønsted muy conveniente para promover esta reacción, lo cual se traduce en un excelente método alternativo para la síntesis en condiciones más suaves del 2-metoxi-2-feniletanol (temperatura de 20 °C y 15 minutos de reacción).

Un subproducto generado durante el proceso de solvólisis, es el fenilacetaldehído. Cabe hacer notar que se ha observado que en la presencia de ácidos de Lewis y disolventes no polares, el anillo de oxirano presenta un rearrreglo que involucra una migración de [1,2] de hidrógeno para dar aldehídos y cetonas. El BF₃ en CCl₄, benceno y éter dietílico, cataliza el rearrreglo de epóxidos endocíclicos esteroidales a cetonas¹¹⁷⁻¹¹⁸ y epóxidos exocíclicos a aldehídos.¹¹⁹ Otros ácidos sistemas ácidos de Lewis/disolvente que han sido utilizados para promover el rearrreglo de oxiranos a compuestos carbonílicos son LiBr-Bu₃PO/benceno,¹²⁰ LiClO₄-Bu₃PO/benceno,¹²⁰ LiBr-HMPA/benceno,¹²¹ LiBr/CH₃CN,¹²² Mo(CO)₆,¹²³ LiClO₄/dietiléter,¹²⁴ Bi(OTf).xH₂O/CH₂Cl₂,¹²⁵ KBr-arcilla bentonítica/benceno,¹²⁶ en consecuencia la presencia de fenilacetaldehído como subproducto de reacción sugiere que los sitios ácidos tipo Lewis de M-CSA, son los que promueven el mencionado rearrreglo del óxido de estireno.

3.6.2. Reacción de Diels-Alder.

En forma complementaria, la apertura del óxido de estireno, la actividad catalítica de M-CSA se evaluó mediante la promoción de una reacción de Diels Alder, entre un dieno y un dienófilo, los resultados generados de esta experimentación se exponen en los párrafos siguientes.

El producto de la reacción entre furano (**9**) y maleimida (**10**), después de haberse purificado por cromatografía en columna, dio un producto sólido, con un rendimiento del 95 %, obteniéndose la 10-oxa-4-azatriciclo [5.2.1.0^{2,6}] dec-8-en-3,5-diona (**11**).



Para confirmar la estructura del compuesto, la molécula obtenida fue identificada inicialmente por medio EMIE, al respecto en el espectro de masas (**Figura A.9**), se presentó el ión molecular en 165 u.m.a., congruente con el peso molecular esperado para la fórmula condensada C₈H₇O₃N; a partir de esto se observa el pico base en m/z 68 [M-97]⁺

debido a la pérdida del radical $C_4H_3O_2N$, justificada por una ruptura de una reacción *retro*-Diels-Alder, finalmente, el pico m/z 39 $[M-29]^+$ se genera debido a la pérdida del radical $-CH=O$ (Figura 3.39).

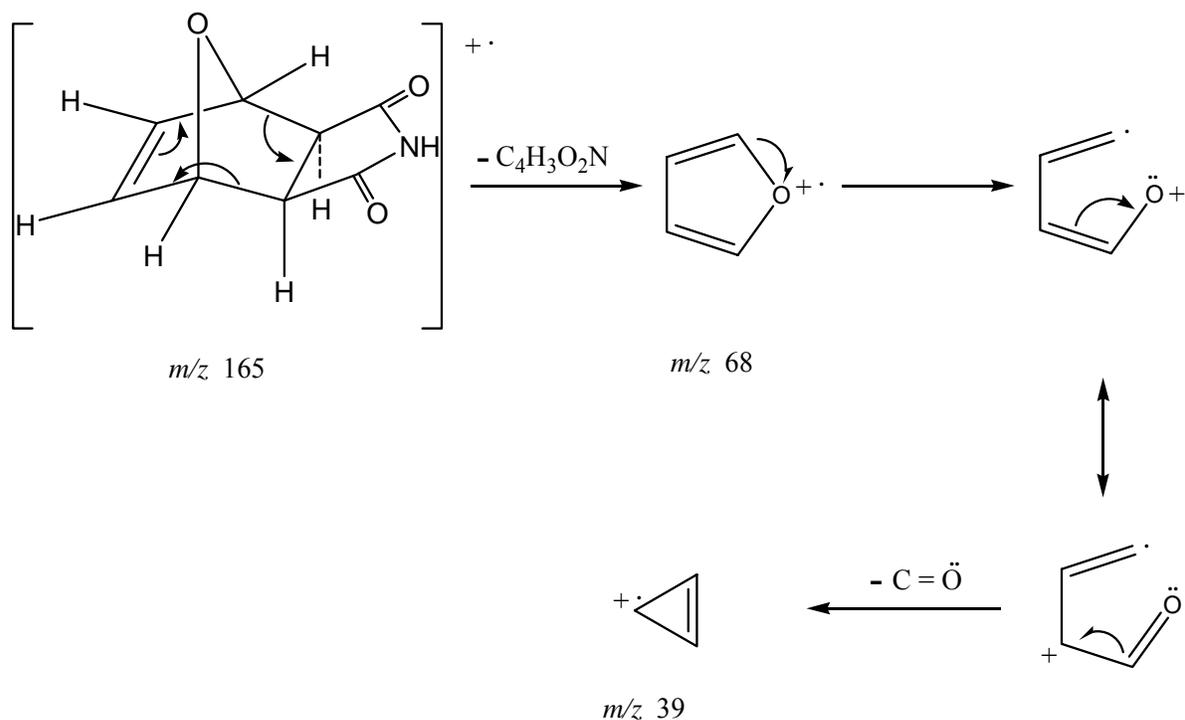


Figura 3.39 Patrón de fragmentación para 10-oxa-4-azatriciclo [5.2.1.0^{2,6}] dec-8-en-3,5-diona

Con el objetivo de confirmar el tipo de aducto (*endo* o *exo*) formado en la reacción de Diels-Alder, se le realizó al producto una cristalografía de rayos X. Los resultados mostrados en la **Tabla 3.23** indican la formación de un sistema monoclinico $P2_1/c$ con dimensiones $a = 8.7958(3)\text{\AA}$ $b = 7.7682(3)\text{\AA}$ y $c = 10.9004(3)\text{\AA}$ con $\beta = 104.284^\circ$, $V = 721.77(3)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.52\text{Mg/m}^3$, coeficiente de absorción = 1.0002mm^{-1} , $F(000) = 344$, $M = 165.15$.

Asimismo los resultados de cristalografía que se presentan en las **Figuras 3.40-3.43** y en las **Tablas 3.24-3.29**, indican que la fórmula y peso molecular son coincidentes con una reacción de Diels-Alder, adicionalmente la estructura se describe como un sistema tricíclico

con el átomo de oxígeno y el grupo imida en relación *cis* (**Figuras 3.40 y 3.41**), y se encuentra estabilizada por enlaces de hidrógeno N-H—O=C, en tanto que los átomos de carbono pertenecientes al anillo de furano son casi coplanares al anillo de la maleimida, formando un ángulo diedro de 4.7 (1) ° (**Figura 3.42**). La estructura en el cristal esta estabilizada por enlaces de hidrógeno N-H—O=C, formando dímeros discretos centrosimétricos (**Figura 3.43**). En consecuencia el aducto obtenido entre **8** y **9**, es el *exo* (**10**). Cabe hacer notar que otros autores han reportado la presencia de aducto *exo* en reacciones de Diels Alder, cuando la reacción es catalizada con Fe (III)- K10, (*vide supra*), sin embargo en la presencia de M-CSA, se induce exclusivamente al aducto *exo*.

3.6.2.1 Difracción de rayos X de monocristal

Tabla 3.24 Coordenadas atómicas (x 10⁴) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente (Å²x 10³) para (**11**). U (eq) es definido como una tercera de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	7276(2)	2243(2)	7494(2)	50(1)
O(2)	7901(2)	-575(2)	4849(1)	54(1)
O(3)	11233(2)	597(2)	8648(2)	55(1)
N(1)	9837(2)	-8(3)	6630(2)	42(1)
C(2)	8337(3)	-423(3)	5992(2)	40(1)
C(2A)	7351(2)	-612(3)	6934(2)	38(1)
C(3)	6199(3)	938(3)	6873(2)	47(1)
C(4)	5272(3)	563(3)	7844(2)	52(1)
C(5)	6251(3)	827(3)	8949(2)	52(1)
C(6)	7786(3)	1349(3)	8680(2)	45(1)
C(6A)	8498(2)	-292(3)	8229(2)	38(1)
C(7)	10029(2)	134(3)	7921(2)	40(1)

Tabla 3.25 Datos del cristal y estructura de refinamiento de (11).

Fórmula empírica	$C_8H_7NO_3$	
Peso molecular	165.15	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P 2_1/c$	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 8.7958(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 7.7682(3)$ Å	$\beta = 104.284(3)^\circ$.
	$c = 10.9004(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$721.77(3)$ Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.520 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.002 mm ⁻¹	
F(000)	344	
Tamaño de cristal / forma / color	0.40 x 0.20 x 0.20 mm / Prismas/ Incoloros	
Intervalo de θ para colección de datos	5.19 a 56.74°.	
Difractómetro utilizado/ modo <i>scan</i>	Siemens P4/PC/	
Índice de intervalos	$0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 8, -11 \leq l \leq 11$	
Reflexiones colectadas	1039	
Reflexiones independientes	966 [R(int) = 0.0368]	
Corrección de absorción	Semi-empírica	
Max. y min. transmisión	0.8247 y 0.6899	
Método de refinamiento	mínimos cuadrados totales basados en F ²	
Datos / restricciones / parámetros	966 / 0 / 113	
Final R índices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0948	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0984	
Coefficiente de extinción	0.023(2)	

Tabla 3.26 Longitud de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para **11**.

O(1)-C(3)	1.438(3)	N(1)-C(2)-C(2A)	108.77(17)
O(1)-C(6)	1.439(3)	C(2)-C(2A)-C(6A)	104.58(16)
O(2)-C(2)	1.216(3)	C(2)-C(2A)-C(3)	111.85(17)
O(3)-C(7)	1.210(3)	C(6A)-C(2A)-C(3)	100.73(17)
N(1)-C(2)	1.369(3)	O(1)-C(3)-C(4)	102.29(18)
N(1)-C(7)	1.380(3)	O(1)-C(3)-C(2A)	100.27(16)
C(2)-C(2A)	1.506(3)	C(4)-C(3)-C(2A)	106.07(18)
C(2A)-C(6A)	1.539(3)	C(5)-C(4)-C(3)	105.5(2)
C(2A)-C(3)	1.564(3)	C(4)-C(5)-C(6)	106.3(2)
C(3)-C(4)	1.514(3)	O(1)-C(6)-C(5)	102.05(18)
C(4)-C(5)	1.313(4)	O(1)-C(6)-C(6A)	99.98(16)
C(5)-C(6)	1.506(3)	C(5)-C(6)-C(6A)	106.96(19)
C(6)-C(6A)	1.552(3)	C(7)-C(6A)-C(2A)	104.58(16)
C(6A)-C(7)	1.503(3)	C(7)-C(6A)-C(6)	110.06(17)
C(3)-O(1)-C(6)	96.04(16)	C(2A)-C(6A)-C(6)	101.43(17)
C(2)-N(1)-C(7)	113.38(18)	O(3)-C(7)-N(1)	123.95(19)
O(2)-C(2)-N(1)	124.3(2)	O(3)-C(7)-C(6A)	127.39(19)
O(2)-C(2)-C(2A)	126.90(19)	N(1)-C(7)-C(6A)	108.60(17)

Tabla 3.27 Coordenadas del hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **11**

	x	y	z	U(eq)
H(1)	10610(30)	170(40)	6230(30)	60
H(2A)	6825	-1732	6882	60
H(3)	5572	1235	6025	60
H(4)	4230	218	7689	60
H(5)	6039	715	9740	60
H(6)	8497	1997	9356	60
H(6A)	8572	-1265	8814	60

Tabla 3.28 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **11** El factor exponencial de desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	46(1)	39(1)	68(1)	6(1)	18(1)	2(1)
O(2)	49(1)	78(1)	35(1)	-1(1)	9(1)	-8(1)
O(3)	38(1)	79(1)	46(1)	-11(1)	8(1)	-4(1)
N(1)	35(1)	56(1)	37(1)	-2(1)	13(1)	-3(1)
C(2)	40(1)	42(1)	36(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
C(2A)	38(1)	38(1)	41(1)	0(1)	13(1)	-4(1)
C(3)	36(1)	52(1)	51(1)	5(1)	7(1)	1(1)
C(4)	33(1)	58(1)	67(2)	-2(1)	17(1)	-1(1)
C(5)	44(1)	60(2)	60(2)	-5(1)	26(1)	0(1)
C(6)	42(1)	47(1)	48(1)	-5(1)	16(1)	-2(1)
C(6A)	38(1)	39(1)	37(1)	2(1)	12(1)	0(1)
C(7)	36(1)	45(1)	39(1)	-2(1)	9(1)	3(1)

Tabla 3.29 Enlaces hidrógeno de **11** [\AA y $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N(1)-H(1)...O(2)#1	0.91(3)	1.98(3)	2.889(2)	173(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalente:

#1 $-x+2, -y, -z+1$

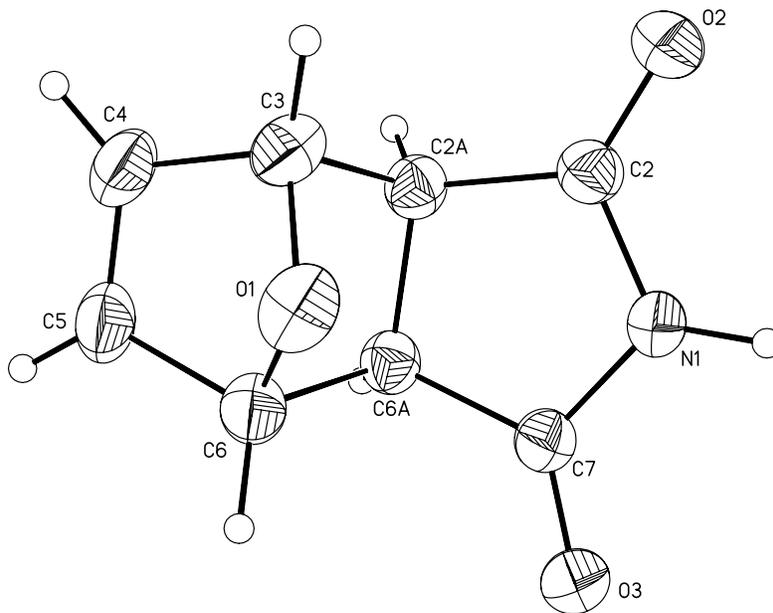


Figura 3.40 Estructura del aducto *exo* del producto 10-oxa-4-azatriciclo [5.2.1.0^{2,6}] dec-8-en-3,5-diona

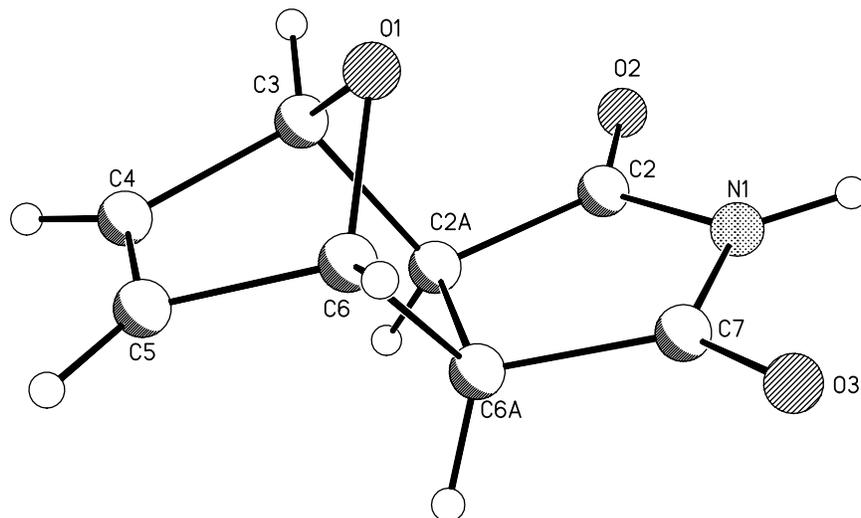


Figura 3.41 Estructura del aducto *exo*, se observa la relación *cis* entre oxígeno y el grupo imida.

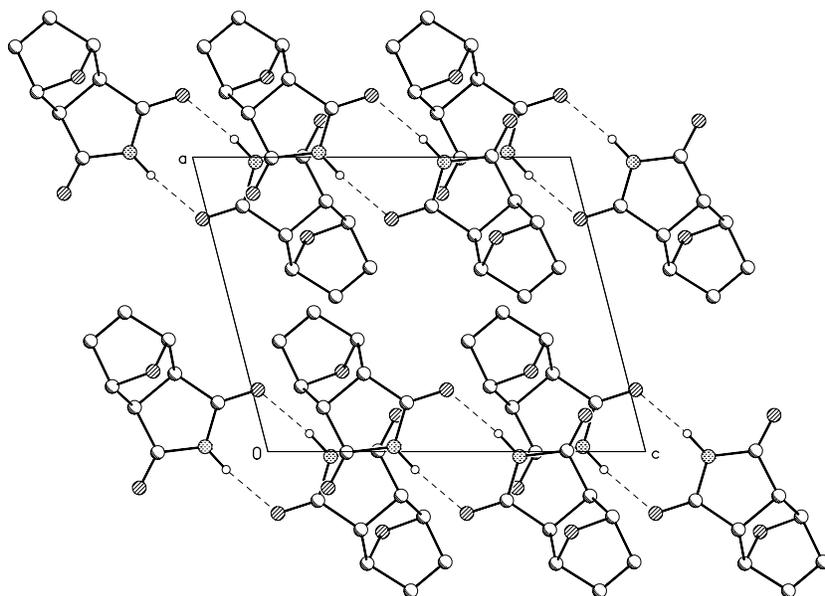


Figura 3.42 Estructura en un plano del aducto *exo* del producto de la reacción de Diels-Alder.

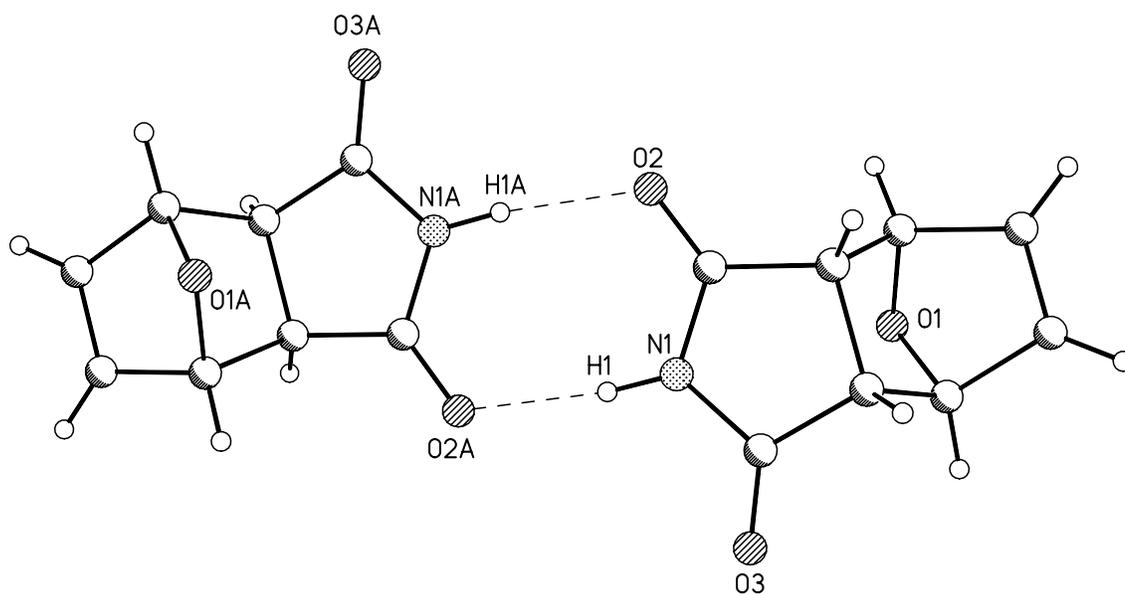


Figura 3.43 Aducto *exo* de la reacción de Diels-Alder, estabilizado por enlaces de hidrógeno N-H—O=C.

CONCLUSIONES

En el este trabajo de tesis se realizaron diferentes estudios a una arcilla montmorilonítica del Estado de Durango, antes y después de ser tratada con ácidos y superácidos, mediante ellos se obtuvieron múltiples resultados que implican importantes conocimientos acerca de las transformaciones estructurales por el tratamiento ácido y superácido. Adicionalmente las aplicaciones de la arcilla tratada con ácido alcanforsulfónico, como promotora de reacciones químicas, presenta resultados interesantes acerca de reacciones más selectivas. Como consecuencia de lo anterior se presentan a continuación las conclusiones correspondientes.

- ❖ Se realizó un estudio de caracterización de la arcilla montmorilonítica, después de ser purificada, empleándose diversas técnicas analíticas, de esta manera se adquirió un conocimiento amplio de este material:
 - Por difracción de rayos-X, se observó montmorilonita laminar con alta cristalinidad, además se determinó la presencia de dos fases adicionales a la montmorilonita: cristobalita y cuarzo.
 - Con los estudios de espectrofotometría infrarroja se estableció, la sustitución isomórfica de magnesio por aluminio y de aluminio por silicio en las capas.
 - Mediante los estudios de RMN-AM ²⁹ Si, se determinó principalmente silicio con estructura de filosilicato Q³, comprobando la estructura laminar de la montmorilonita.
 - Por RMN-AM ²⁷ Al, se distinguió aluminio octaédrico y tetraédrico, lo que permitió avalar la sustitución isomórfica de aluminio por silicio en la capa.
 - A través de la MEB, se confirmó la estructura laminar de la montmorilonita.
 - Los resultados de composición química a través de fluorescencia de Rayos X, proporcionaron la composición elemental de la montmorilonita, encontrándose la presencia de metales tales como Fe, Mg
 - Por adsorción de nitrógeno se determinó que la montmorilonita es un material mesoporoso.

- ❖ Después de establecer las propiedades texturales y estructurales de la arcilla montmorilonítica, se trató con diferentes ácidos y superácidos, los materiales resultantes se analizaron por varias técnicas analíticas, y se evaluó la transformación de la arcilla por efecto del tratamiento ácido, al respecto las conclusiones de este estudio se presentan a continuación.
- Todos los materiales después del tratamiento ácido presentaron una acidez mayor a la de la montmorilonita. Encontrándose nuevos materiales ácidos y superácidos: M-CSA, M-HClO₄, y M-HSO₃Cl.
 - Las modificaciones en la estructura de la montmorilonita dependen del tipo de ácido utilizado (intercalación de moléculas, pérdida de cristalinidad, incremento en la distancia interlaminar, deslaminación, disolución parcial o total,
 - Por fluorescencia de rayos X, se observó la composición de cada una de las muestras, que revelaron la presencia de los ácidos o superácidos en el material.
 - A través de la resonancia magnética nuclear de ²⁷Al, después de una desconvolución del espectro se obtuvieron diferentes abundancias relativas entre aluminio tetraédrico (sustituyendo a los átomos de silicio en la capa tetraédrica) y de aluminato, resultados que indicaron la pérdida de las capas octaédricas de la montmorilonita y en consecuencia la disolución parcial o total de la misma.
 - Mediante la resonancia magnética nuclear, de ²⁹Si aplicando una desconvolución, se establecieron diversos ambientes químicos del silicio (en la estructura de filosilicato, sílice amorfa, SiO₅, *etc.*) resultados que muestran la destrucción modulada de la capa tetraédrica.
 - Con la espectrofotometría de absorción infrarroja, se observó la presencia de las vibraciones de la montmorilonita natural, así como la ausencia de algunas de ellas, en las muestras preparadas, encontrándose diferentes niveles de desdoblamiento del aluminio de la capa octaédrica.
 - Para M-H₂SO₄, M-HSO₃Cl y M-HF, las capas octaédricas originales fueron totalmente disueltas bajo las condiciones utilizadas. Siendo el tratamiento más drástico con el ácido fluorhídrico.

- Por resonancia paramagnética electrónica (RPE) se estableció la presencia de los núcleos paramagnéticos Fe^{3+} y Mn^{2+} . En particular del manganeso, después del tratamiento ácido se observa en los espacios interlaminares o adsorbido en la superficie del material.
 - El tratamiento ácido específico, controla sistemáticamente la estructura final de la arcilla, la cual depende de la naturaleza de fracción aniónica y la fuerza del ácido utilizado.
 - Todos los materiales ácidos y superácidos preparados, mostraron un incremento en el área específica, obteniéndose los mejores resultados en las muestras que presentaron una disolución moderada. Esta optimización revela que las arcillas que presentan los mejores resultados son M- HSO_3CF_3 , M-HCl y M-CSA.
- ❖ Adicionalmente se evaluó la actividad catalítica de la muestra tratada con ácido alcanforsulfónico (M-CSA), mostrándose a continuación las conclusiones:
- La presencia del ácido sulfónico ácido en la muestra M-ACS, genera una acidez interlaminar tipo Brönsted-Lowry.
 - La acidez tipo Brönsted-Lowry, de M-ACS, promueve de apertura del anillo de oxirano en condiciones más suaves comparadas con otras arcillas modificadas con cationes como Al^{3+} o Fe^{3+} .
 - La acidez tipo Lewis característica de las montmorilonitas, promovió la reacción de Diels-Alder.
 - La combinación de la acidez de Lewis con la presencia del ácido R-(-)-alcanforsulfónico generó la formación exclusiva del aducto *exo*.
- ❖ Finalmente, la importancia de los resultados obtenidos de este trabajo se ha puesto de manifiesto en la publicación de tres artículos, que se describen a continuación:

Characterization of a few Mexican clays. H. Arriola, M. Salmón. M. Vargas, J. Soberón, N. Nava y O. L. Ruiz. *J. Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 250, 165, (2001).

Synthesis and characterization of montmorillonite clays with moduable porosity induced with acids and superacids. Marina Vargas-Rodríguez, Hiram I. Beltrán, Eloy Vázquez-Labastida, Carlos Linares-López and Manuel Salmón. *Journal Materials Research*. **22**, 788, (2007).

Caracterización espectroscópica, química, morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita Mexicana. Yolanda Marina Vargas-Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, Eloy Vázquez-Labastida, Arturo García-Bórquez, Guillermo Aguilar Sahagún, Héctor Murrieta Sánchez y Manuel Salmón. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **25**, 135, (2008).

PERSPECTIVAS

- La modulación sistemática de las variables fisicoquímicas en las arcillas sintetizadas sería útil para investigaciones de aplicación, tales como síntesis química asistida por arcillas.
- Asimismo, el material elegido sería aplicado, dependiendo de la fuente del ácido, volumen y diámetro de la estructura porosa aquí reportada para obtener reactividad específica para procesos de laboratorio y a escala industrial.
- Una variación importante que debería estudiarse en la transformación química de las bentonitas por variación de la concentración de la fuente del ácido para determinar si estas variables inducen cambios ajustables, cabe mencionar que este trabajo se encuentra en proceso.
- Una aplicación importante de las arcillas superacidificadas sería en el tratamiento atmosférico de las corrientes de petróleo para transformar moléculas pasivas y refractantes que contienen azufre (benzotiofenos y derivados). Es bien conocido que estos compuestos son difíciles de romperse debido a la protección estérica y las arcillas modificadas y el tamaño pequeño del protón superácido puede dar respuesta a esta problemática.
- Los resultados mostrados por la arcilla acidificada con ácido R-(-)-alcanforsulfónico, convendrían estudiarse con el ácido S-(-)-alcanforsulfónico, así como con la mezcla racémica tanto en la reacción de Diels-Alder, así como en otras reacciones de síntesis orgánica, con la posibilidad de lograr inducción asimétrica.
- Una aplicación interesante de las arcillas tratadas específicamente con ácidos sulfónicos (M-HSO₃CF₃ y M-CSA), sería la síntesis de terbutilmetiléter, reacciones de deshidrogenación de alcoholes, isomerización de olefinas, oligomerización, esterificación y alquilación de compuestos aromáticos, como un método alternativo de ácidos sulfónicos unidos a polímeros en las reacciones previamente descritas.

REFERENCIAS

1. S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clays Clay Miner.*, **43**, 255, (1995).
2. G.W. Brindley, G. Brown: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification* (London Mineralogical Society, Londres, 1980).
3. S. W. Bailey, *American Mineralogist*, **65**, 1, (1980).
4. P. Laslo, *Science*, **235**, 1473, (1987).
5. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721, (1932).
6. R. J. Guilespie, T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **9**, 1, (1972); R. J. Guilespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5173, (1973)
7. H.A. Beneci, B. H. C. Winquets, *Adv. Catal.*, **27**, 97, (1978)
- 8 M. Salmón, M. Pérez-Luna, C. López-Franco, E. Hernández, R.A. Alvarez-Ramírez, A. López-Ortega, J.M. Domínguez, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **122**, 169, (1997).
9. B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V. Jasra, *Spectroc. Acta A-Mol. Biomol. Spectr.*, **64**, 273, (2006).
10. G. Jozefaciuk, G. Bowanko, *Clays Clay Miner.*, **50**, 771, (2002).
11. J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel. *Spectroc. Acta A-Mol. Biomol. Spectr.*, **54**, 1397, (1998).
12. J. Ravichandran, B. Sivasankar, *Clays Clay Miner.*, **45**, 854, (1997).
- 13 T. Shinoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett.*, **24**, 495, (1995).
14. T. Shinoda, M. Onaka, Y. Izumi *Chem. Lett.*, **24**, 493, (1995).
15. C. Breen, J. Madejova, P. Komadel, *Appl. Clay Sci.*, **10**, 219,(1995).
16. C. Breen, J. Madejova, P. Komadel, *J. Mater. Chem.*, **5**, 469, (1995).
17. I. Tkac, P. Komadel, D. Muller, *Clay Miner.*, **29**, 11, (1994).
18. R. Miranda, M. Salmón, J. Escobar, F. Delgado, A. Cabrera, *J. Mol. Cat.: A Chemical*, **150**, 299, (1999).

19. R. Cruz-Almanza, I. Shiba-Matzumoto, A. Fuentes, M. Martínez, Armando Cabrera, J. Cárdenas, M. Salmón, *J. Mol. Catal.: A Chemical.*, **126**, 161, (1997).
20. R. Miranda, R. Osnaya, R. Garduno, F. Delgado, C. Alvarez, M. Salmón, *Synth. Commun.*, **31**, 1587, (2001).
21. M. Vargas, G.A. Arroyo, R. Miranda, J.M. Aceves, B. Velasco, F. Delgado. *Heterocycl. Commun.*, **4**, 21, (1998).
22. J. M. Aceves. G. A. Arroyo, M. Vargas, R. Miranda, A. Cabrera, F. Delgado. *Heteroatom Chemistry*, **15**, 71, (2004).
23. J. M. Adams, D. E. Clement, S. E. Gram, *Clays Clay Miner.*, **30**, 129, (1982).
24. M. Salmón, E. Angeles, R. Miranda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1188 (1990).
25. G. M. Kramer, G. B. McVicker, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 78, (1986).
26. J. M. Adams, *Applied Clay Science*, **2**, 309, (1987).
27. R. S. Varma, *Tetrahedron*, **58**, 1235, (1992).
28. J.A. Ballatine, *Solid supports and catalysts in organic synthesis*: Chichester, Ellis Harwood Ltd., (1992).
29. S.R. Chitnis, M. M. Sharma, *Reactive and Functional Polymers*, **32**, 93, (1997).
30. R. Miranda, G.A. Arroyo, G. Penieres, M. Salmón, A. Cabrera, C. Alvarez, F. Delgado, *Trends in Heterocyclic Chemistry*, **9**, 198, (2003).
31. J. M. Fraile, J. I. García, D. Gracia, J. A. Mayoral, T. Tarnai, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **121**, 97, (1997).
32. C. Cativiela, F. Figueras, J. M. Fraile, J. I. García, M. Gil, J. A. Mayoral, L. C. de Mènorval, E. Pires, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78**, 495, (1993).
33. C. Cativiela, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, F. Figueras, L. C. de Mènorval, P. Alonso, *J. Catal.*, **137**, 394, (1992).
34. B. Velde, *Introduction to Clay Minerals*, first ed. Chapman & Hall, New York (1992)
35. D.E. Smith, Y. Wang, A. Chaturvedi, H.D. Whitley, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20046, (2006).
36. X.D. Liu, X.C. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **45**, 6300, (2006).
37. S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai, E. vanOort, *Science*, **271**, 1102, (1996).

38. D. Olsewska, *Catal. Today*, **114**, 326, (2006).
39. R. Issaadi, F. Garin, C.E. Chitour, *Catal. Today*, **113**, 174, (2006).
40. A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373, (1997).
41. A. Galarneau, A. Barodawalla, T.J. Pinnavaia, *Nature*, **374**, 529, (1995).
42. A. Clearfield, *Chem. Rev.* **88**, 125, (1988).
43. A. Akelah, A. Rehab, E.R. Kenawy, M.S. Abou Zeid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1121, (2006).
44. A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, Y. Lyatskaya, *Accounts Chem. Res.* **32**, 651, (1999).
45. J. P. Ferris, G. Ertem, *Science*, **257**, 138, (1992).
46. R.Y. Kannan, H.J. Salacinski, P.E. Butler, and A.M. Seifalian, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 879, (2005).
47. D. Borden, R.F. Giese, *Clays Clay Miner.*, **49**, 444, (2001).
48. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **1**, 631, (1887).
49. J.N. Brönsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **42**, 719, (1923).
50. W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*, John Wiley & Sons, New York, (1980)
51. L. P Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2721, (1932).
52. G. A. Olah, G. K. S.C. Surya Prakash, J. Sommer, *Superacids*, John Wiley&Sons, New York, (1990).
53. M. A. Paul, F. A. Long, *Chem. Rev.*, **57**, 1, (1957).
54. R. Monsalvo, L. de Pablo, M. L. Chávez, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **18**, 1, (2006).
55. J. Madejová, P. Komadel, *Clays Clay Miner.*, **49**, 410, (2001).
56. J.J Fitzgerald, Solid-state NMR spectroscopy of inorganic material, ACS Symposium series 717, American Chemical Society, Washington, 48, (1999).
57. P.L. Hall, *Clay Miner.*, **15**, 321, (1980).

58. F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron paramagnetic resonance of transition metal compounds: Amsterdam, Elsevier, Studies in Inorganic Chemistry*, **16**, 1326, (1992).
59. Y. Bensimon, B. Deroide, F. Dijoux, M. Martineau, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 1623-1632, (2000).
60. P. L. Hall, *Clay Miner.*, **15**, 337, (1980).
61. A. U. Gehring, I. V. Fry, T. Lloyd, G. Sposito, *Clays Clay Miner.*, **41**, 565, (1993).
62. A. U. Gehring, G. Sposito, *Clays Clay Miner.*, **43**, 385, (1995)
63. M. McBride, *Clays Clay Miner.*, **43**, 383, (1995).
64. M. McBride, T. J. Pinnavia, M. M. Mortland, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2430, (1975).
65. McBride, M., Pinnavia, T.J., Mortland, M.M., *Am. Mineralogist*, **60**, 66, (1975).
66. S Guggeheim, A.F.K van Groos, *Clays Clay Miner.*, **49**, 433, (2001).
67. K.S.W Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscow, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure & Applied Chemistry*, **57**, 603, (1985).
68. L. G. Lewis in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol.7, A. R. Katritzky, C. W. Rees (series eds), W. Lwawoski (ed.), Pergamon Press, New York, 100 (1984).
69. C. Bonini, G. Righi, *Synthesis*, 225, (1994).
70. J. A. Ballatine, J. H. Purnell, *J. Mol Catal.*, **27**, 157, (1984).
71. A. Cabrera, J. Peón, L. Velasco, R. Miranda, A. Salmón, M. Salmón, *J. Mol Catal. A: Chemical*, **27**, 157, (1984).
72. A. Cabrera, N. Rosas, C. Márquez, M. Salmón, E. Angeles, R. Miranda, R. Lozano, *Gazzetta Chimica Italiana*, **121**, 127, (1991).
73. P. Trikittiwong, N. Sukpirom, W. 31st Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18 – 20 October 2005
74. G. Desimoni, G. Tacón, A. Barco, G.P. Pollini, Natural Products Synthesis Through Pericyclic Reactiona, American Chemical Society, Washington D.C. (1983).
75. W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*. Pergamon Press, Oxford, 1990.
76. J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, *Recent Res. Devel. Synth. Organic Chem.*, **77**, (1998).

77. V. V. Veselovsky, A. S. Gybin, A.V. Lozanova, A.M. Moiseenkov, W.A Smith, R. Caple, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 175, (1988).
78. C. Cativiela, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Pires, A. J. Royo, F. Figueras, L. C. de Ménorval, *Tetrahedron*, **49**, 4073, (1993)
79. M. Conrads, J. Mattay, J. Runsuik, *Chem. Ber.*, **122**, 2207, (1989).
80. H. Parlar, R. Baumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **20**, 1014, (1981).
81. G. Hondrogiannis, R. M. Pagni, G. W. Kabalka, P. Anosike, R. Kurt, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5433, (1990).
82. J. Ipaktschi, *Z. Naturforsch*, **41b**, 496, (1986).
83. Y. V. S. Narayama Murthy, C. N. Pillai, *Synth. Commun.*, **21**, 786, (1996).
84. J. M. Fraile, J. I. García, J. Massam, J. A. Mayoral, E. Pires, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **123**, 43, (1997).
85. J. M. Fraile, J. I. García, D. Gracia, J. A. Mayoral, E. Pires, *J. Org. Chem.*, **61**, 9479, (1996).
86. J. I. García, J. A. Mayoral, E. Pires, D. R. Brown, J. Massam, *Catal. Lett.*, **37**, 261 (1996).
87. P. Laszlo, H. Moison, *Chem. Lett.*, 1031, (1989).
88. J Cabral, P Laszlo, M. T. Montaufier, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 547, (1988).
89. J. M. Adams, K. Martín, R. W. McCabe, *J. Inclusion Phenom.*, **5**, 663, (1987).
90. J. M. Adams, S. Dyer, K. Martin, W. A. Matear, R. W. McCabe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 761, (1994).
91. J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, T. Tarnai, P. J. Alonso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, (1996).
92. C. Cativiela, F. Figueras, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Pires, *Appl. Catal.*, **101**, 253, (1993).
93. C. Cativiela, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Pires, F. Figueras, L. C. de Ménorval, *Tetrahedron*, **48**, 6467, (1992).
94. C. Cativiela, F. Figueras, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2**, 953, (1991).

95. S. V. Luis, M. I. Burguete, N. Ramírez, J. A. Mayoral, C. Cativiela, A. J. Royo, *React. Polym.*, **18**, 237, (1992).
96. C. Cativiela, F. Figueras, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Pires, *Appl. Catal.*, **101**, 253, (1993).
97. P. Laszlo, J. Luchetti, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4387, (1984).
98. P. Laszlo, J. Luchetti, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 214, (1984).
99. C. Weiss, S. Altane, R. Kirkpatrick, *American Mineralogist*, **72**, 935, (1987)
100. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 4889, (1980).
101. B.L. Sherriff, H. D. Grundy, J.S. Hartman, *Eur. J. Mineral*, **3**, 751, (1991).
102. R. Kinsey, R. Kirkpatrick, J. Hower, K. Smith, E. Olfield, *American Minealogist*, **70**, 533, (1985)
103. F. Barron, P.Slade, R. Frost, *J. Phys. Chem.*, **9**, 3305, (1985).
104. D. Müller, W. Gessner, H. Behrens, G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.*, **79**, 59, (1981).
105. M. E. Smith, *Appl. Magn. Reson.*, **4**, 1, (1993).
- 106 T. Ohkubo, K. Kanehashi, K. Saito, Y. Ikeda, *Clays Clay Miner.*, **51**, 513, (2003).
107. P.F. Barron, P. Slade, R.L. Fros, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3880 ,(1985).
108. L.M. Cuttler, A. Banin, *Clay Miner.*, **15**, 429, (1980).
109. Y. Sarikaya, M. Önal, B. Baran, T. Alemdaroglu, *Clays Clay Miner.*, **48**, 557, (2000).
110. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, **41**, 207, (1998).
111. S. J. Chipera, D. L. Bish, *Clays Clay Miner.*, **49**, 398, (2001).
112. J. F. Stebbins, *Nature*, **351**, 638, (1991).
113. J. F. Stebbins, *Nature*, **330**, 465, (1987).
114. H. M. Kao, Y. C. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3367, (2003).
115. R. F. Mortlock, A.T. Bell, C.J. Radke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 767, (1993).

116. C. J. Meyers, S. D. Shah, S. C. Patel, R. M. Sneeringer, C.A. Bessel, N. R. Dollahon, R. A. Leising, E. S. Takeuchi, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2143, (2001)
117. J. W. Blunt, M. P. Hartshorn, D. N. Dirk, *Tetrahedron*, **21**, 559, (1965).
118. P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. W. Wood, G. F. Woods, J. Elks, R. M. Evans, D. E. Hathway, J. F. Oughton, G. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 2921, (1953).
119. B. N. Blackett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, B. L. J. Jackson, C. N. Muir, *Tetrahedron*, **25**, 1479, (1969).
120. B. Rickborn, R. M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4193, (1968).
121. B. Rickborn, R. M. Gerkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1693, (1971).
122. H. Banks, H. Ziffer, *J. Org. Chem.*, **47**, 3743, (1982).
123. Alper, H.; Roches, C. D.; Durst, T.; Legault, R. *J. Org. Chem.*, **41**, 3611, (1976).
124. R. Sudha, K. M. Narasimhan, V. G Saraswathy, S. Sankararaman, *J. Org. Chem.* **61**, 1877, (1996).
125. R. Mohan, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8129, (2001).
126. R. Martínez, M. Velasco, I. Martínez, I. Menconi, A. Ramírez, E. Angeles, I. Regla, R. López, *J. Heterocyclic. Chem.*, **34**, 1865, (1977).

APÉNDICE A
CROMATOGRAMAS Y ESPECTROS

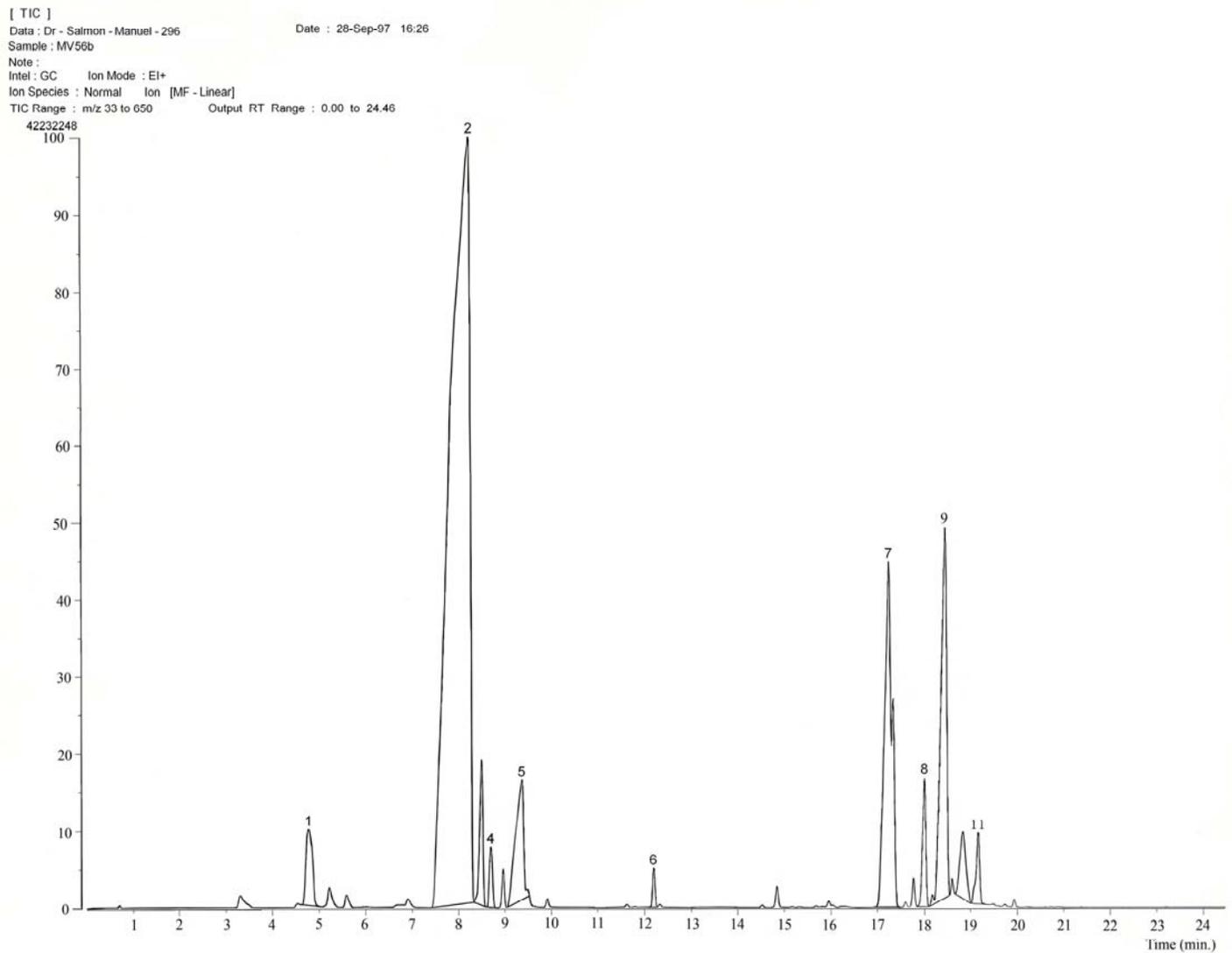


Figura A.1 Cromatograma de la reacción de óxido de estireno con metanol en una relación molar 1:1.1, a 0°C, utilizando M-ACS como catalizador.

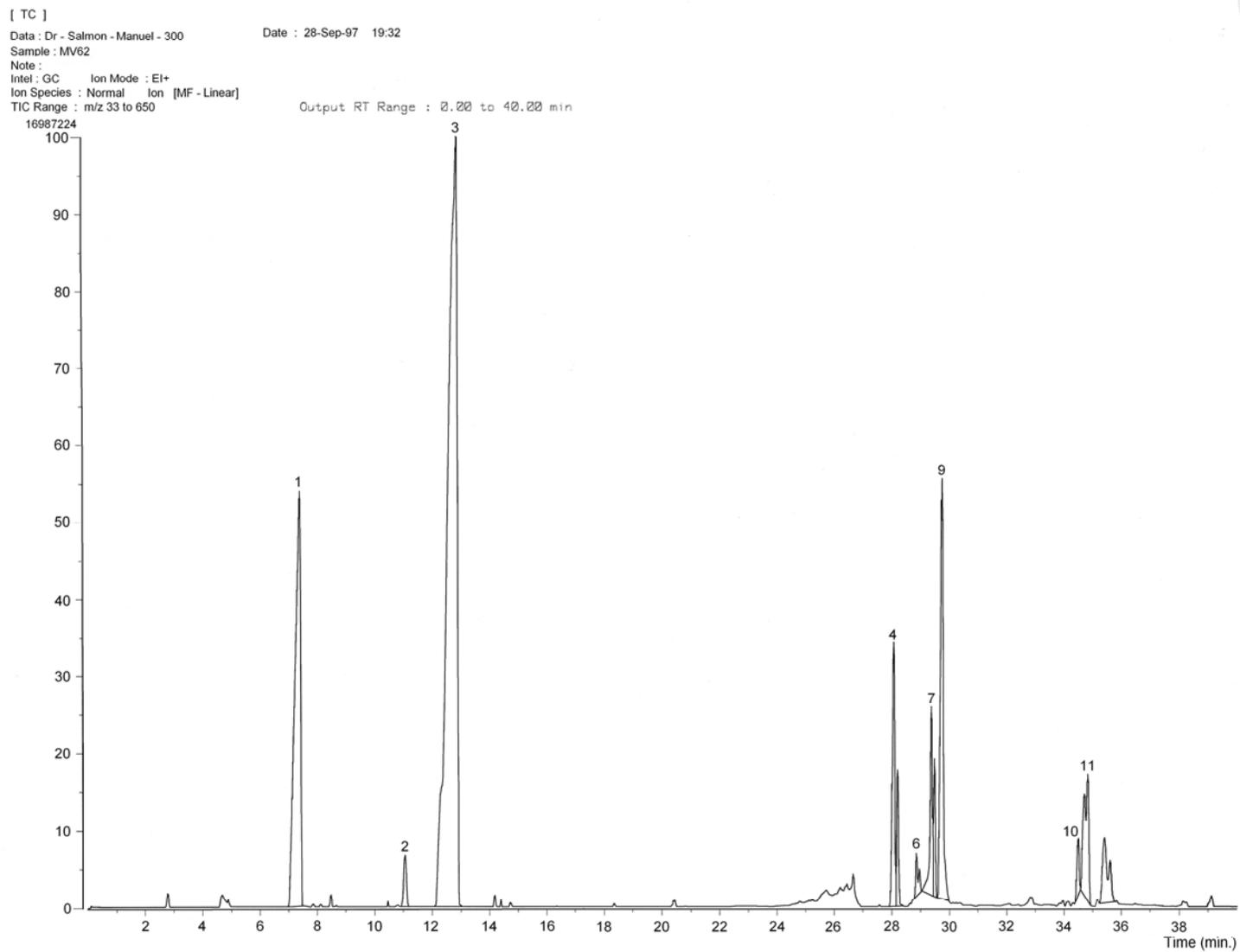


Figura A.2 Cromatograma de la reacción de óxido de estireno con metanol en una relación molar 1:1.1, a 20°C, utilizando M-ACS como catalizador.

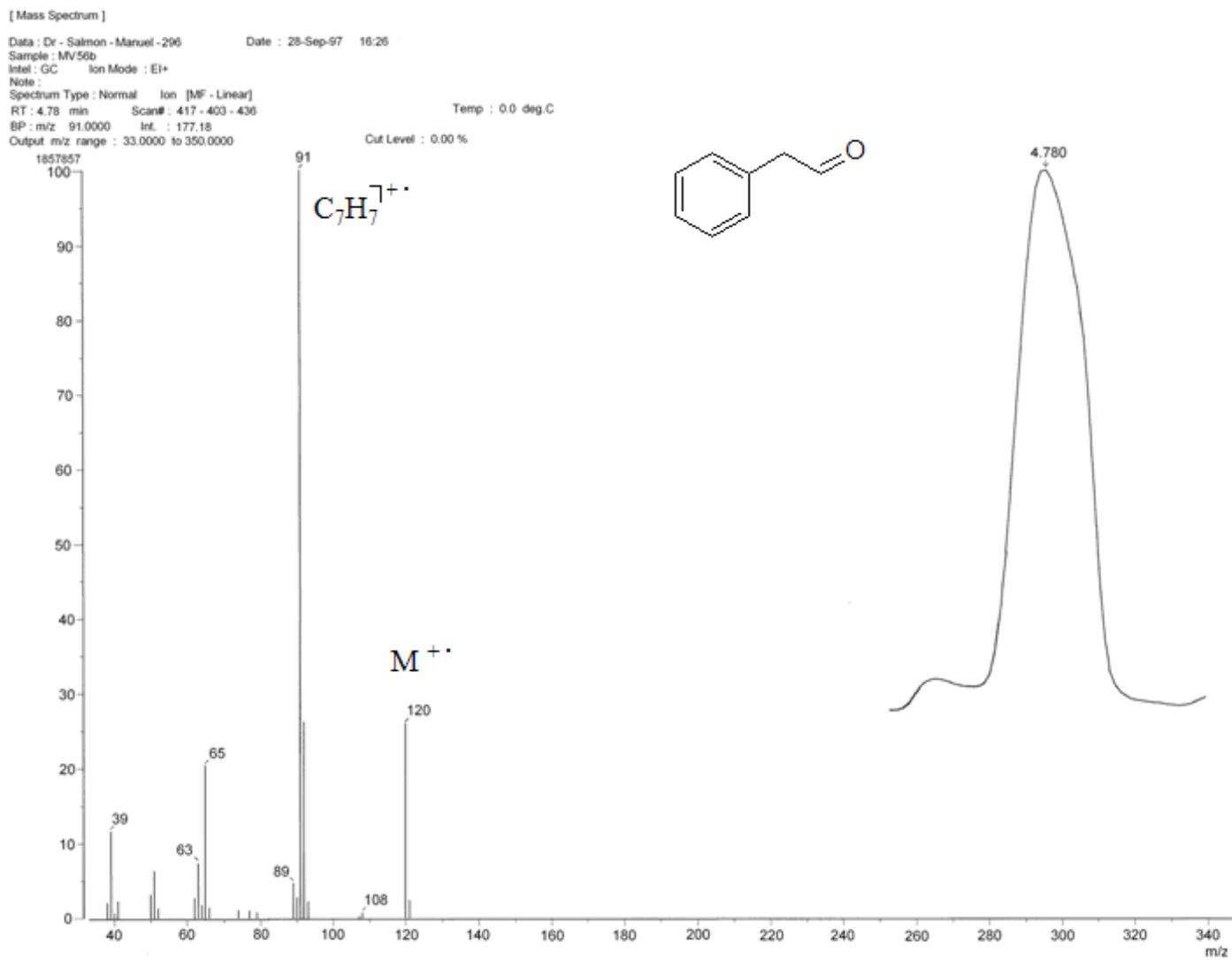


Figura A.3 Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **3**

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Salmon-Manuel-296 Date : 28-Sep-97 16:26
Sample: MV56b
Note :
Intel : GC Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 9.37 min Scan# : 817-788-830 Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 107.0000 Int. : 214.92
Output m/z range : 33.0000 to 350.0000
Cut Level : 0.00 %
2253649

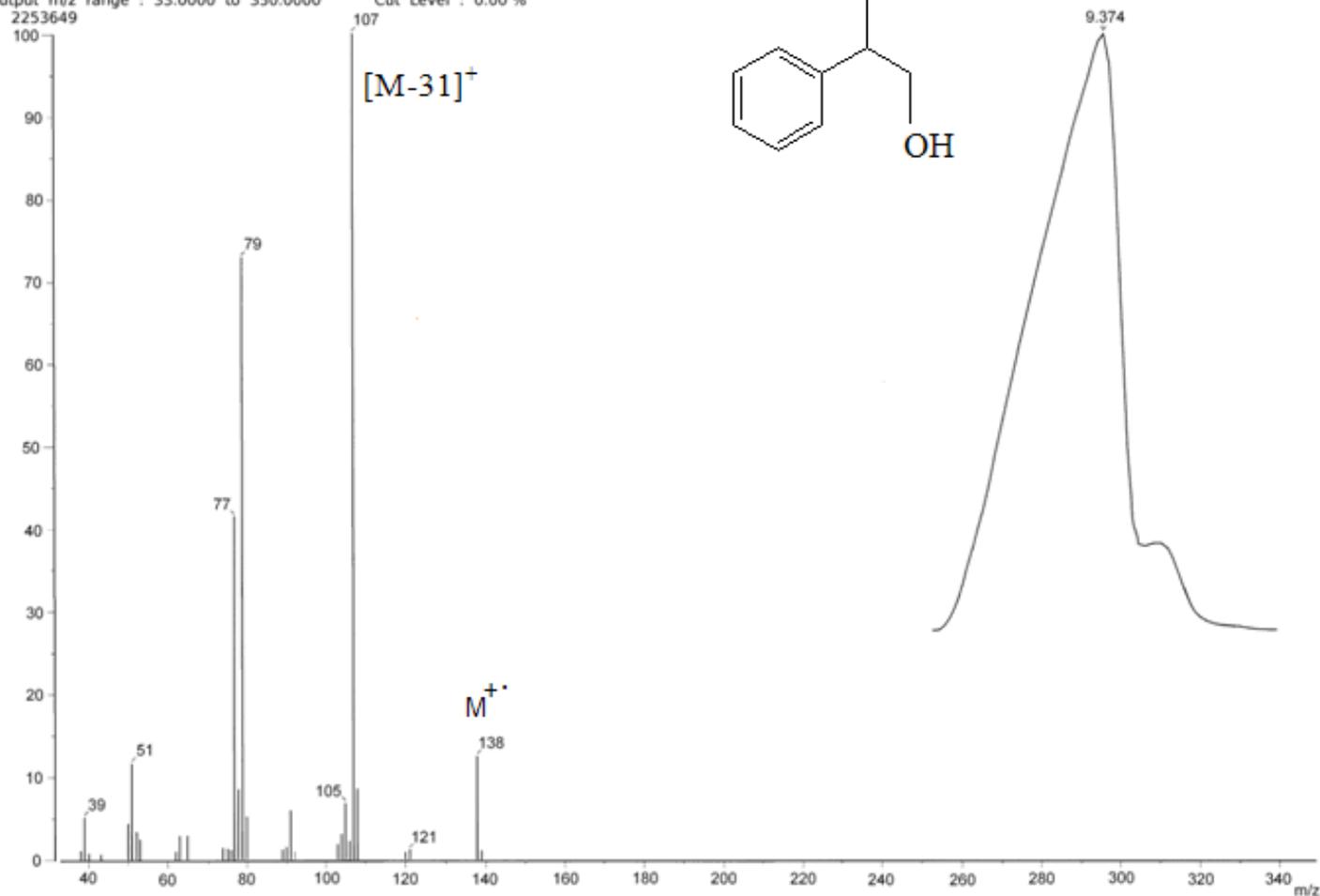


Figura A.4 Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto 4

[Mass Spectrum]

Data : Dr - Salmon - Manuel - 296 Date : 25-Sep-97 16:26
Sample : MV56b
Inlet : GC Ion Mode : EI+
Note :
Spectrum Type : Normal Ion [MF - Linear]
RT : 8.24 min. Scan# : 718-646-726 Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 121.0000 Int. : 1596.31
Output m/z range : 33.0000 to 350.0000

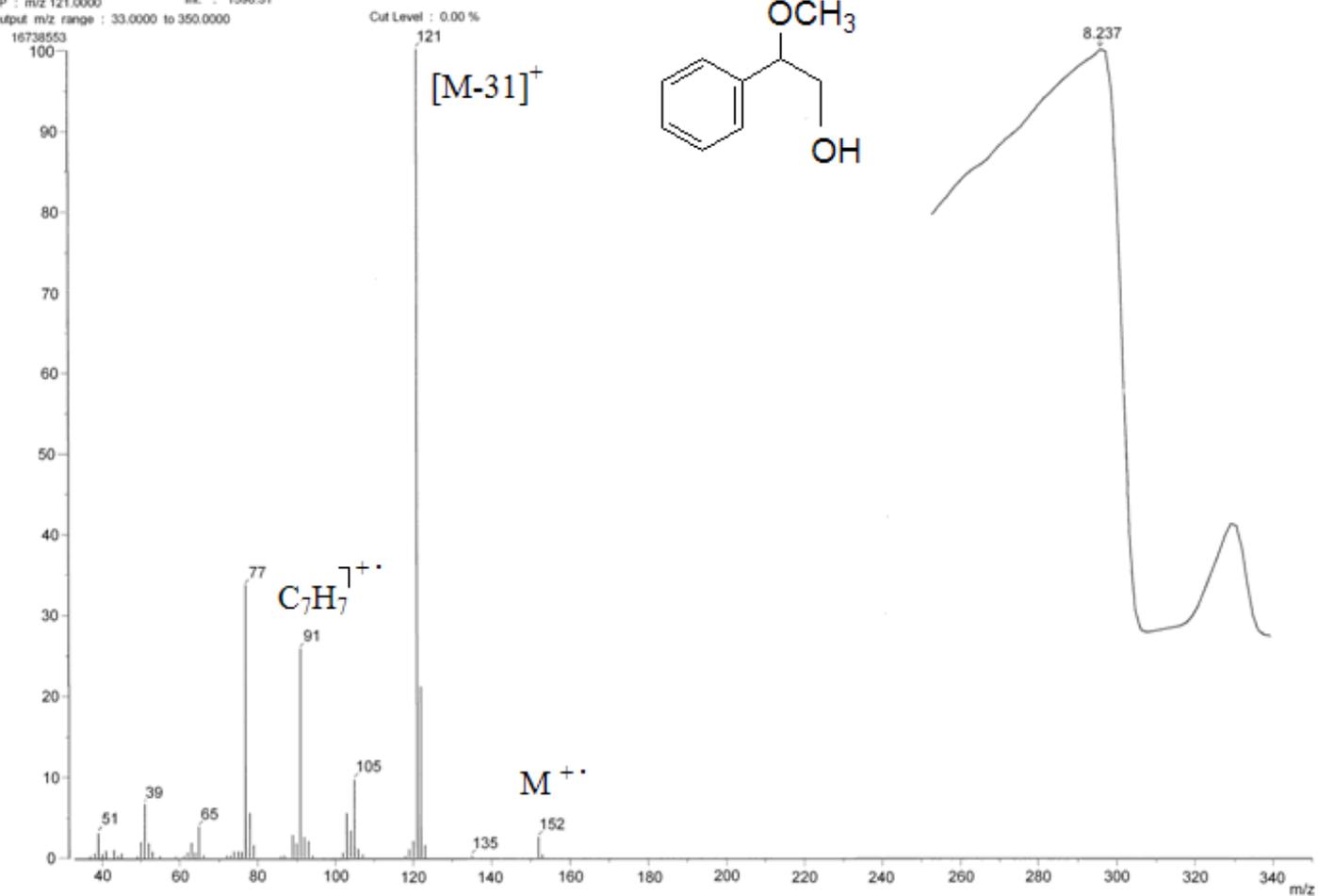


Figura A.5 Espectro EIME del compuesto 5

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Salmon-Manuel-296 Date : 28-Sep-97 16:26
Sample: MV56b
Note :
Inlet : GC Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 8.24 min Scan# : 718-646-726 Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 121.0000 Int. : 1596.31
Output m/z range : 33.0000 to 350.0000 Cut Level : 0.00 %

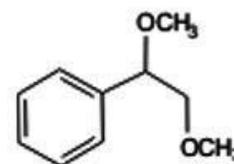
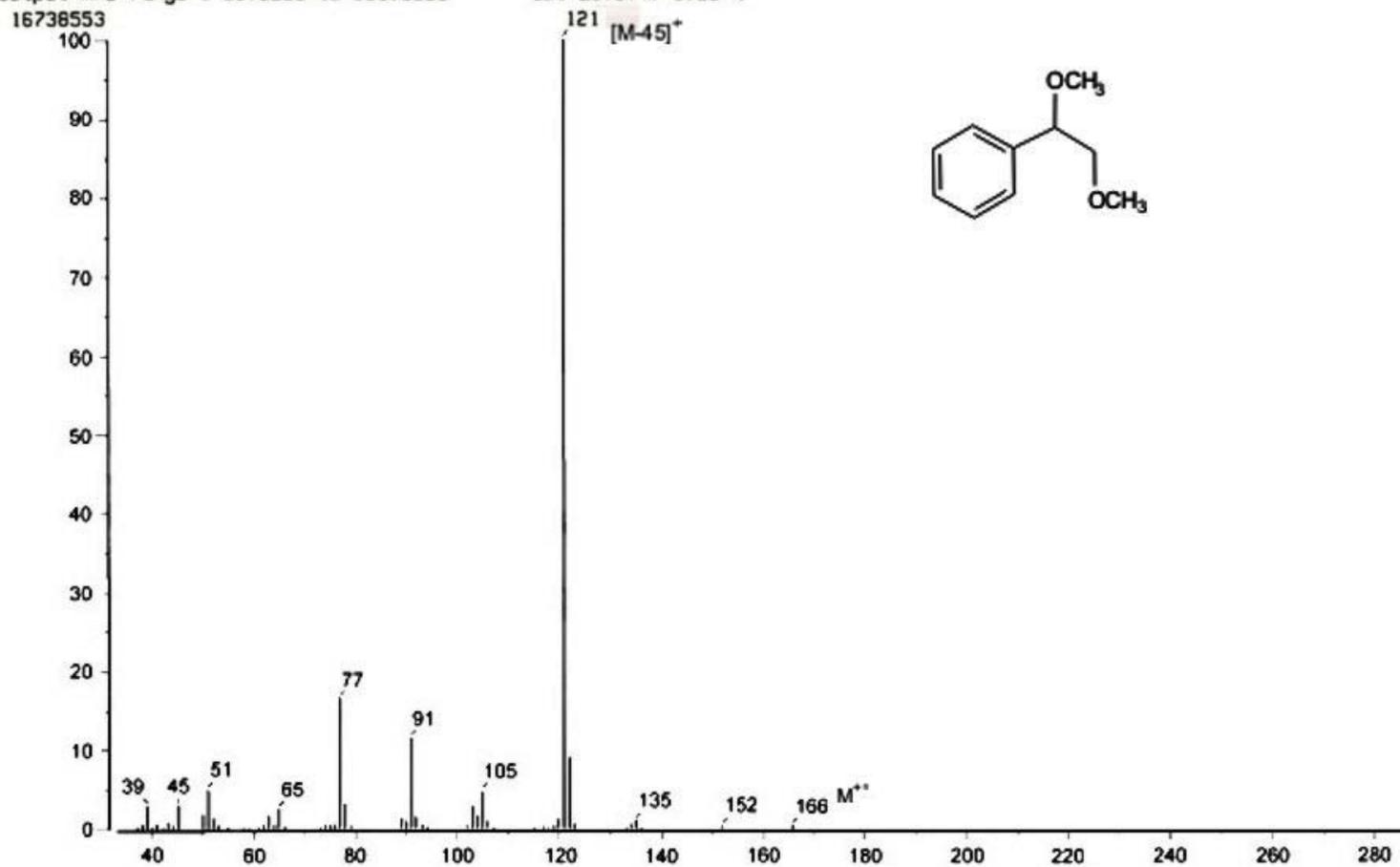


Figura A.6 Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto 6

[Mass Spectrum]
Data : Dr - Salmon - Manuel - 300 Date : 28 - Sep - 97 19:32
Sample : MV62
Inlet : GC Ion Mode : EI+
Note :
Spectrum Type : Normal Ion : [M⁺ - Linear]
RT : 29.39 min Scan# : 25 2560-2531-2576 Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 135.0000 Int. : 147.65
Output m/z range : 33.0000 to 350.0000 Cut Level : 0.00%

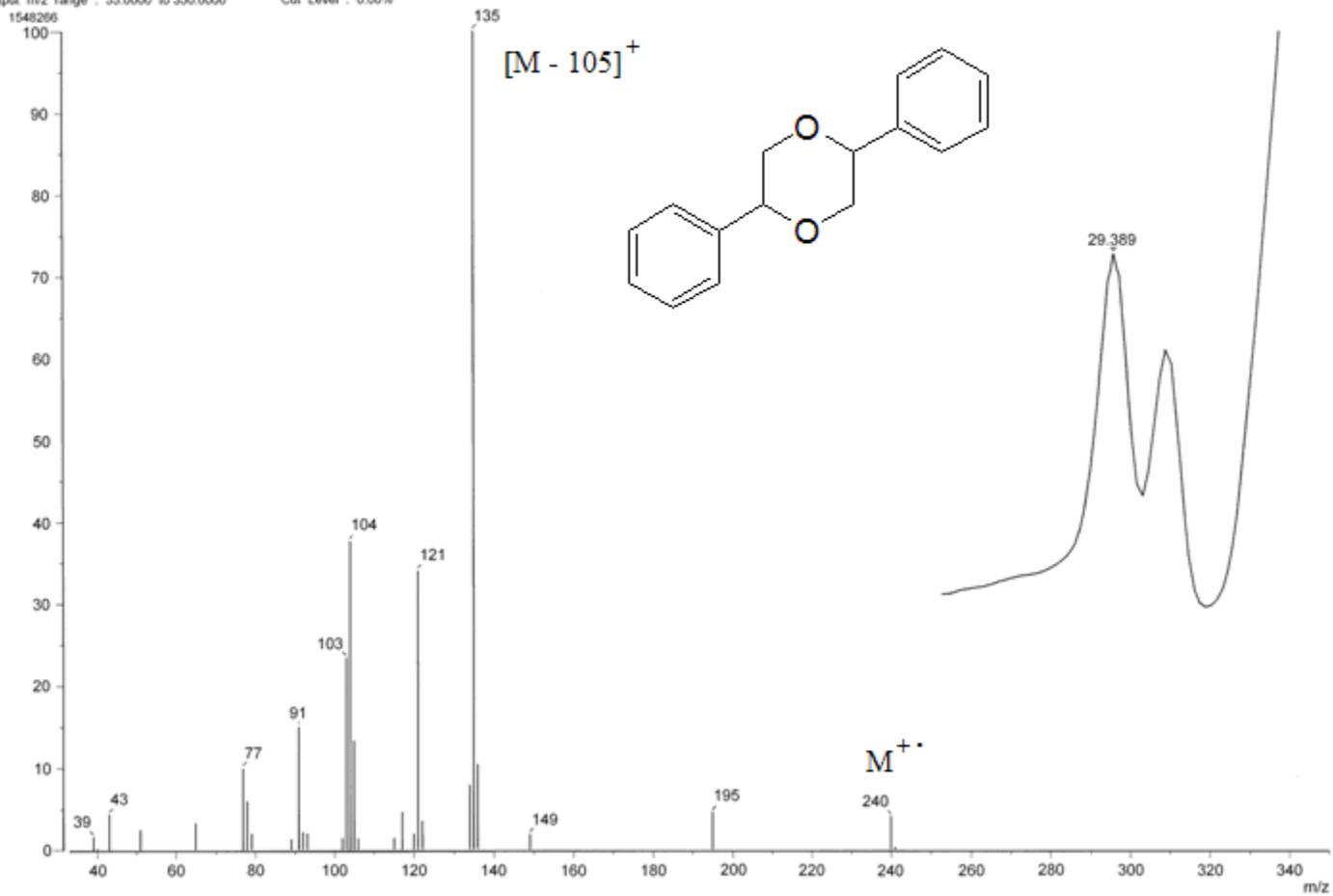


Figura A.7 Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **7**

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Salmon-Manuel-296 Date : 28-Sep-97 16:26
Sample: Mv56b
Note :
Inlet : GC Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 18.47 min Scan# : 1503-1576-1616 Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 121.0000 Int. : 791.80
Output m/z range : 33.0000 to 350.0000 Cut Level : 0.00 %

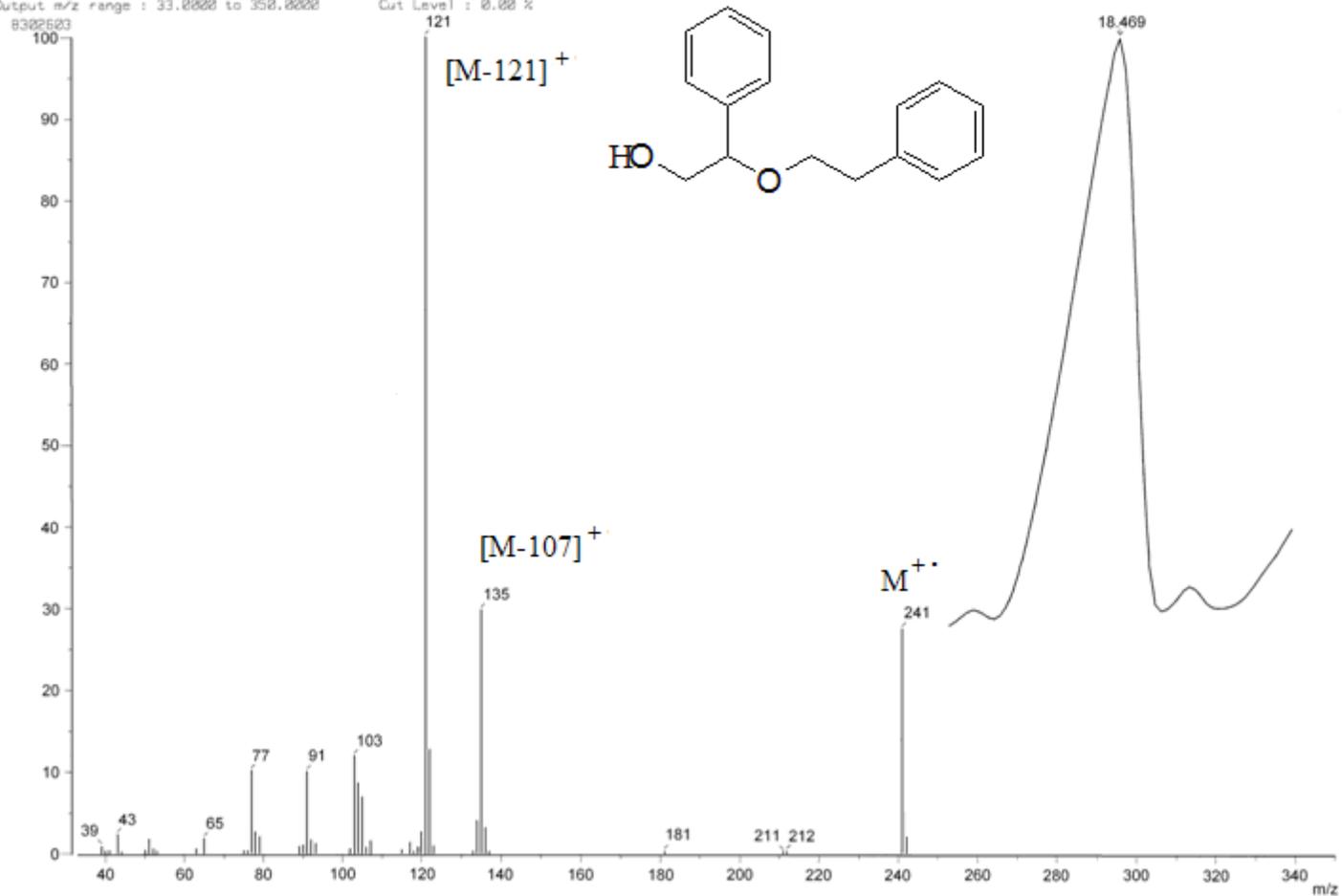


Figura A.8 Espectro de masas obtenido por impacto electrónico para el compuesto **8**

[Mass Spectrum]
Data : Dr-Salmon-Manuel-086 Date : 29-Dec-97 20:01
Sample : sacarosa
Note : -
Intel : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 1.30 min Scan# : (7,81)-(7,20) Temp : 42.8 deg.C
BP : m/z 68.0000 Int. : 705.44
Output m/z range : 0.0000 to 321.6617 Cut Level : 0.00%
7439790

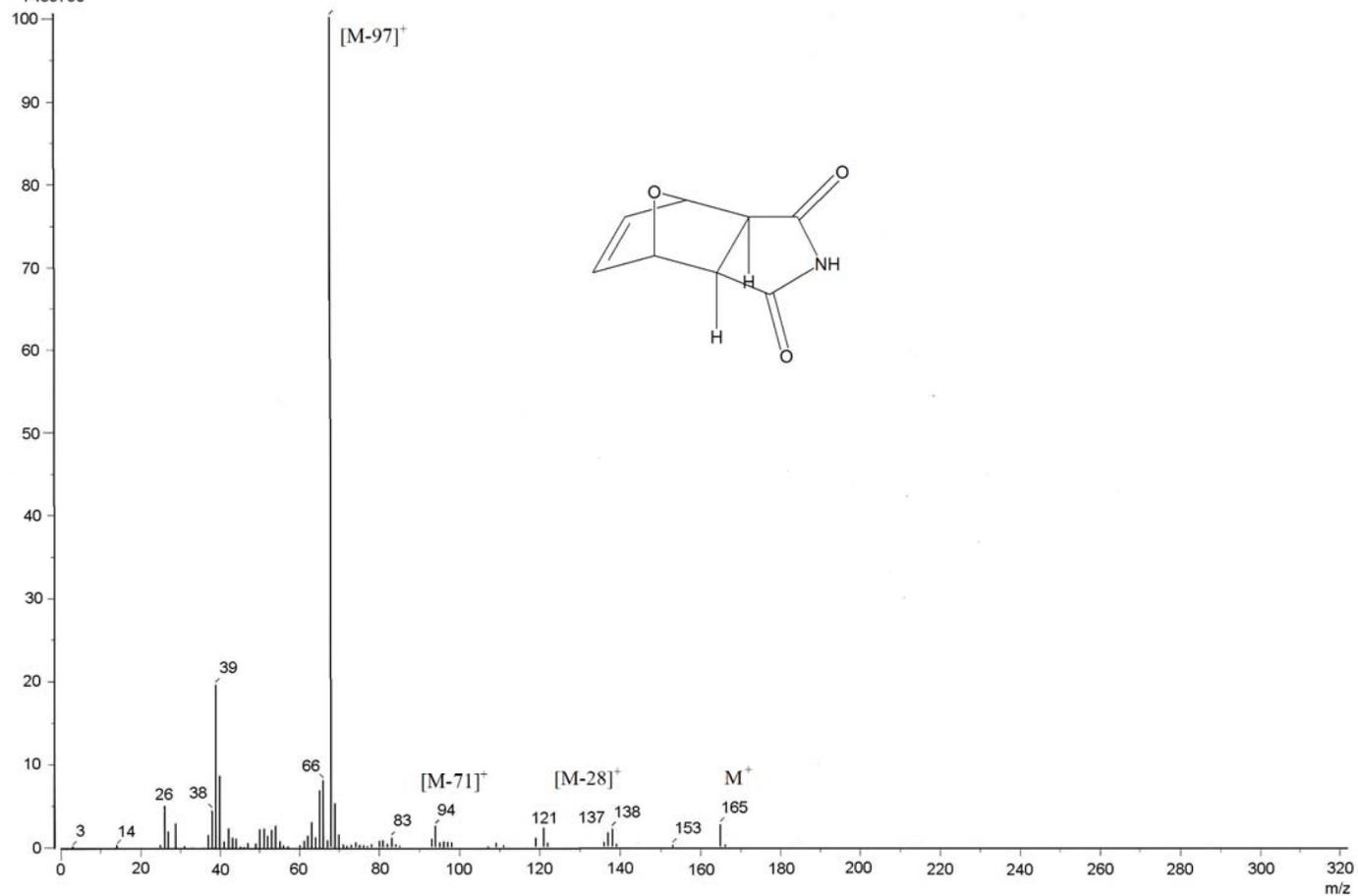


Figura A.9 Espectro de masas obtenido por impacto electrónico del compuesto **11**.

APÉNDICE B
ARTÍCULOS

Characterization of a few Mexican clays

H. Arriola S.,¹ M. Salmon,² M. Vargas,² J. Soberón,¹ N. Nava,³ O. L. Ruiz²

¹ *Facultad de Química, UNAM, C.U. Coyoacán 04510, México D.F.*

² *Instituto de Química, UNAM, C.U. Coyoacán 04510, México D.F.*

³ *IMP, Eje Central, México D.F.*

(Received September 19, 2000)

The characterization of a few Mexican clays with chemical treatment for possible application as catalysers is shown. The natural clays are treated with H₂SO₄, HF, F₃CSO₃H, ClSO₃H, HClO₄ and their behavior in reactions with some alcohols was recorded. The analysis were made before and after using the clays as catalysers. The clays were characterized by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis, and differential thermo analysis. The predominant mineral species are: montmorillonite, christobalite and quartz. The main elements are: Si, Al, Fe, Ca, K, etc. The Mössbauer results show mainly a paramagnetic doublet of Fe³⁺. The clays behave similarly as described in the literature.

Introduction

Bentonite¹ is a mineral clay with properties composed and governed by smectites. Montmorillonite is the main constituent of bentonites, typically 90%. The 10% difference is in general a mixture of christobalite, quartz, feldspaths, tridymites and some other minerals, depending on their geological precedence. Bentonite is composed mainly by SiO₂ and other oxides like Al, Fe, Mg and Ca with traces of other elements, with a pH of 2.0. It's catalytic behavior has been defined as a Lewis and Brønsted acid due to the H⁺ ions, located in the intershell zones or by the dissociation of occluded water in this zone. The contribution to the surface acidity can be increased by heat treatments or by acid lixiviation, in this way the concentration of such defects is increased.

Natural montmorillonites are used in the chemical industry to promote acid catalyzed reactions involving both Lewis and Brønsted^{2–5} acid sites. Some examples of such reactions are: alkenes with alcohols, thiols, carboxylic acids,⁶ dehydration of alcohols, polymerization,^{7,8} oxirane solvolysis,^{9,10} cracking of petroleum fractions and ether formation.^{9,11,12} Most of these catalytic reactions have been performed with heterogeneous catalysers, i.e., acidic and/or metal-ion-exchanged-montmorillonites.^{11,12} The modification of the surface acid properties of the original clays¹³ increases even further the strong acidity of these materials, which has an impact in their catalytic properties. X-ray fluorescence, X-ray diffraction, differential thermo analysis, Mössbauer spectroscopy, atomic absorption, volumetry and gravimetry were made to characterize the clays.

Experimental

The modification of the clays was performed by chemical treatment to the original clay,¹³ which suffered different conditions and different doses of the following acids: H₂SO₄, HF, F₃CSO₃H, ClSO₃H, HClO₄ and camphorsulfonic acid. In total 12 clays were studied, including the original clay and a bentonitic clay.

The X-ray diffraction¹⁴ shows the mineral content of the clays which was done with a Siemens D-500 diffractometer fitted with a monochromator $\lambda_{\text{Cu}(1.54\text{Å})}$. The chemical composition of the clays was obtained with an X-ray fluorescence spectrometer¹⁵ using a Si-Li detector coupled to a The Nucleus interface and to a P.C. The atomic absorption analysis was done with a Hewlett-Packard Spectrometer 5985 B. Volumetric and gravimetric analyses were done as complementary technics.

Differential thermo analysis^{16,17} was done with a simultaneous Rigaku CN8076E-1 equipment, in the temperature interval between 10 to 1100 °C, the heating ratio was 20 °C/min. A respective thermogram was obtained for each sample registering the temperature of the thermic reactions of the minerals.

Mössbauer spectroscopy¹⁸ was carried out with a constant acceleration by Austin Scientific Associates S-600, with a ⁵⁷Co source in a rhodium matrix, (15 mCi). The velocity calibration was done with a natural iron foil at room temperature. The Mössbauer spectra were fitted with a least squares software to a Lorentzian model in order to obtain the Mössbauer parameters.

Table 1. Mineral composition of clays

Clay	Mineral composition (X-ray diffraction)	Chemical composition (X-ray fluorescence)
Bentonite not modified	Montmorillonite, cristobalite, quartz, zeolites, feldspath	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ Camphorsulfonic acid	Montmorillonite, cristobalite, quartz, zeolites, feldspath	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ Camphorsulfonic acid, 10%	Montmorillonite, cristobalite, quartz, zeolites, feldspath	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ 1,3,4 Camphorsulfonic acid	Montmorillonite, cristobalite, quartz	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ F ₃ CSO ₃ H	Christobalite, quartz, tridymite	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ F ₃ CSO ₃ H (recovered)	Montmorillonite, cristobalite, quartz	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ H ₂ SO ₄	Montmorillonite, cristobalite, quartz	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ HF	Christobalite, quartz	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ Matz 15	Montmorillonite, cristobalite, quartz, feldspath	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ Camphorsulfonic acid, 20%	Montmorillonite, cristobalite, quartz, feldspath	Si, Al, Fe, S, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ ClSO ₃ H	Christobalite, tridymite	Si, Al, Fe, S, Ca, Ti, K, Zr, Sr
+ HClO ₄	Christobalite, tridymite	Si, Al, Fe, Ca, Ti, K, Zr, Sr

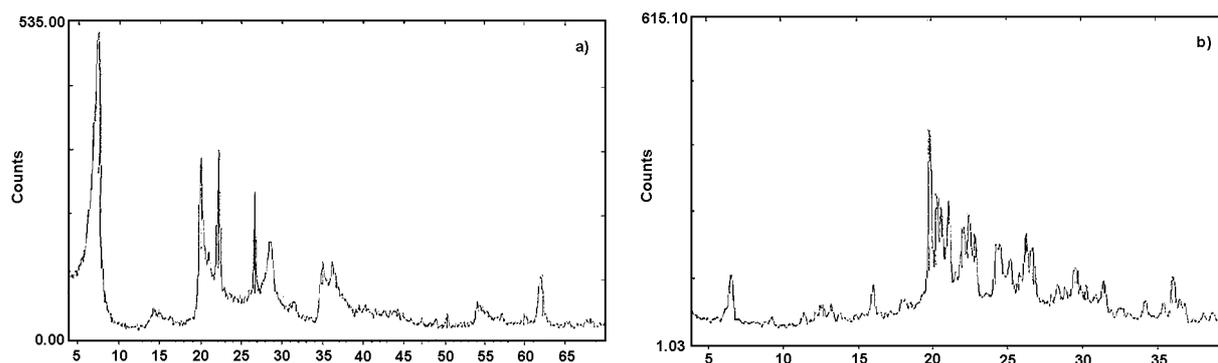


Fig. 1. Diffractograms: Clay not modified (a), acid clay (b)

Results and discussion

The diffractograms of the clays are shown in Fig. 1. Comparing the original (a) and the acidified clays (b), $\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ indicate that the mineral composition of the clays (Table 1) is mainly of montmorillonite, although the SiO_2 and CaCO_3 content shows the existence of cristobalite, quartz, ikaite, calcium carbonate and bonnisterite residuals, in accordance with the literature.¹⁹ The chemical analysis shows that the main elements are: Si, Al, Fe, S, and in less quantity Ca, Ti, K, Zr and Zn.

Differential thermo analysis^{16,17} showed the loss of structural water in montmorillonite minerals, usually accompanied by a change in structure and recrystallization. The temperature variations in the peaks are due to the difference in particle size. In Table 2, the changes in some clays are shown.

All Mössbauer spectra have the same characteristics, a doublet with high spin, due to paramagnetic Fe^{3+} . In Table 3 the Mössbauer parameters for the various clays are listed. In Fig. 2, typical Mössbauer spectra of the clays are shown.

Table 2. Differential thermo analysis

Clay	Reaction	Temperature, °C	Result
Bentonite not modified	Endothermic	120	Loss of adsorbed water
	Endothermic	665	Loss of structural water
	Endothermic	870	Loss of structural water
	Exothermic	980	Formation of various products (christobalite, mullite, cordierite, periclase, spinels)
+ Camphorsulfonic acid, 10%	Endothermic	105	Loss of adsorbed water
	Endothermic	900	Loss of structural water
	Exothermic	390	Probable organic material
	Exothermic	470	Probable organic material
	Exothermic	585	Probable organic material
	Exothermic	670	Probable organic material
+F ₃ CSO ₃ H	Endothermic	150	Alfa-beta transformation of christobalite and tridymite
	Endothermic	240	Alfa-beta transformation of christobalite and tridymite
	Exothermic	325	Unknown
	Exothermic	405	Unknown
	Endothermic	675	Unknown
	Endothermic	855	Unknown
	Endothermic	930	Unknown
	Endothermic	1050	Unknown
+ F ₃ CSO ₃ H (recovered)	Endothermic	85	Loss of adsorbed water
+ Matz 15	Endothermic	145	Loss of adsorbed water
	Endothermic	720	Loss of structural water
	Endothermic	930	Change of the crystal structure
	Endothermic	960	Formation of various products (christobalite, mullite, cordierite, periclase, spinels)

Table 3. Mössbauer parameters

Clay	IS, mm/s	ΔQ , mm/s
+F ₃ CSO ₃ H	0.02	0.74
+ HF	0.15	0.65
+HClO ₄	0.21	0.52
+ Camphorsulfonic acid	0.23	0.56
+ 1,3,4 Camphorsulfonic acid	0.25	0.61
Bentonite not modified	0.25	0.52
+ Camphorsulfonic acid, 10%	0.25	0.52
+ H ₂ SO ₄	0.30	0.78
+ ClSO ₃	0.53	1.17

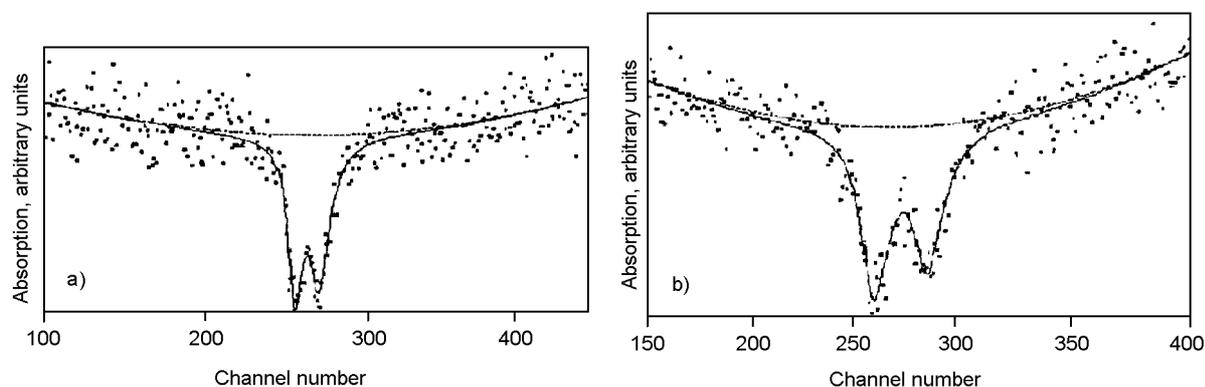


Fig. 2. Typical Mössbauer spectra of the clays; not modified (a), acid clay (b)

*

This work was carried out with the project PAPIIT-UNAM, (IN-500597).

References

1. K. SMITH, *Solid Support and Catalysis in Organic Synthesis*, Ellis Horwood and Prentice Hall, San Francisco, 1992.
2. Tonsil Mexicana, S.A. de C.V., *Tierras Decolorantes y Superactivos*, Apartado Postal 19-201. México, D.F., México. Telex 0177102.
3. P. LASZLO, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 121.
4. P. LASZLO, MOISON, *Chem. Lett.*, (1989) 1031.
5. P. LASZLO, LUCHETTI, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 1567.
6. C. N. RHODES, D. R. BROWN, *Catal. Lett.*, 24 (1994) 285.
7. A. BALLANTINE, J. H. PURNELL, J. M. THOMAS, *European Patent*, 80304620.0 (01/07/81).
8. J. A. BALLANTINE, J. H. PURNELL, J. M. THOMAS, *Clay Miner.*, 18 (1983) 347.
9. J. A. BALLANTINE, M. DAVIES, I. PATEL, J. H. PURNELL, M. RAYANACOM, K. J. WILLIAMS, J. M. THOMAS, *J. Mol. Catal.*, 26 (1984) 37.
10. J. R. SOHON, M. Y. PARK, *Appl. Catal.*, A101 (1993) 129.
11. A. CABRERA, N. ROSAS, C. MÁRQUEZ, M. SALMÓN, E. ANGELES, *Gazz. Chim. Ital.*, 121 (1991) 127.
12. A. CABRERA, J. PEÓN, L. VELASCO, R. MIRANDA, A. SALMÓN, M. SALMÓN, *J. Mol. Catal.*, 104 (1995) L5.
13. A. BILLINA, J. M. ADAMS, S. H. GRAHAM, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1003 (1980).
14. J. M. ADAMS, D. E. CLEMENT, S. H. GRAHAM, *Clay Miner.*, 30 (1982) 129.
15. M. SALMÓN, M. PÉREZ-LUNA, C. LOPEZ-FRANCO, E. HERNÁNDEZ, R. A. ALVAREZ-RAMÍREZ, A. LOPEZ-ORTEGA, J. M. DOMINGUEZ, *J. Molec. Catal.*, A122 (1997) 169.
16. A. BLAZEK, *Thermal Analysis*, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1973.
17. C. R. MACKENZIE, *The Differential Thermal Investigation of Clays*, Alden Press Oxford, Ltd., London, 1966.
18. W. N. DELGASS, R. L. GARTEN, M. BOUDART, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 2970.
19. R. M. BARRER, *FRS Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.

Synthesis and characterization of montmorillonite clays with modifiable porosity induced with acids and superacids

Y. Marina Vargas Rodríguez

Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Campo 1, C.P. 54740, Estado de México, México

Hiram I. Beltrán

Departamento de Ciencias Naturales, C. N. I., Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa, Col. San Miguel Chapultepec, 11850, México, D.F.

Eloy Vázquez-Labastida

Departamento de Ingeniería Química Industrial, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, México, D.F., México

Carlos Linares-López

Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria Coyoacán 04510, México, D.F., México

Manuel Salmón^{a)}

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria Coyoacán 04510, México, D.F., México

(Received 14 August 2006; accepted 14 December 2006)

The structural transformation of natural montmorillonite clay with different acids and superacids (hydrochloric, HCl; sulfuric, H₂SO₄; hydrofluoric, HF; perchloric, HClO₄; chlorosulfonic, HSO₃Cl; and trifluoromethanesulfonic, HSO₃CF₃ acids) is evaluated by various techniques, allowing its full characterization. The process involves the modulated digestion of the aluminum and silicon atoms from the original clay without the loss of the original mass in the material from a careful drying methodology. The x-ray diffraction technique suggests that the process is disruptive, causing different magnitudes of modification, depending on the acidic source, taking the material with natural lamellar structure as reference. By ²⁷Al and ²⁹Si magnetic resonance, it is also shown that all the silicon and aluminum atoms were removed from the chemical structure to be physisorbed or dispersed in the interstices of the clay lattice when HF, HSO₃Cl, and H₂SO₄ acid treatments were carried out. However, with treatment of HClO₄, the results suggest that only was achieved partial digestion and physisorption of the aluminosilicate core. Treatment with HCl led to a mild digestion that increased the lamellar distance of the montmorillonite. Finally, HSO₃CF₃ acid achieved a total disorder of the lamellar structure of the clay. In addition, by infrared spectrometry, the disappearance of the absorption peaks assigned to Al₂OH, AlMgOH, and Al-O-Si are other evidence of the complete digestion of silicon and aluminum atoms caused by the acidic medium. On the other hand, the Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas of the acidified clays showed a great enlargement in comparison with the unmodified clay. The porosimetry measurements demonstrate the presence of mesopores and hysteresis as observed in the physisorption isotherms, which indeed exhibited a capillary condensation into the porous structures. The present results are the first full characterization research and structural comparison between the acidic and the not-extensively-studied superacidic modified clays of this type.

I. INTRODUCTION

Montmorillonites of the 2:1 type are natural layered clay minerals¹ with great industrial interest. This is because of their variety of potential applicability, low cost,

^{a)} Address all correspondence to this author.

e-mail: msuniversidad@gmail.com, salmon@servidor.unam.mx
DOI: 10.1557/JMR.2007.0098

and physicochemical properties. In this, advantages may be counted such as the swelling^{2,3} with absorption of water⁴ and specific molecules,⁵ catalytic activity^{6,7} in the formation of new structured catalysts,^{7,8} cation exchangeability,^{7,9} formation of composites,^{10,11} and formation of regiospecific ribonucleotides¹² in biomedical applications,¹³ etc. These materials contain lamellar structures with parallel layers of tetrahedral silicate and octahedral aluminate sheets.¹ The main characteristic of montmorillonites has been considered to be their capability to interchange ions from the interlayer structures that modify their chemical and catalytic properties.⁷ Several mineral acids, e.g., H₂SO₄, HCl, HF, and HNO₃, have been used to generate Brønsted acidified clays, which are converted into an important solid source of protons to carry out organic transformations.¹⁴

The treatment of montmorillonite and other smectites with acidic sources has been studied in some detail, mainly with the view of maximize the Brønsted catalytic activity of these solid materials toward petroleum cracking reactions and related operations.^{14–16} Previous research regarding clay activation using HCl and H₂SO₄ have been reported.^{17–26} It is well known that acid treatment of montmorillonite immediately replaces those exchangeable cations with protons, and simultaneously begins to leach aluminum from the central octahedral lattice layer of the clay, which implies a remarkable change in the structure of the material.¹⁴ A severe modification occurs when inorganic acids, such as sulfuric acid, dissolve the clay layers, affording a three-dimensional amorphous silica.²⁰

Generally, the research in this area used to establish physicochemical information of acidified clays through few characterization techniques, such as Fourier transform infrared (FTIR),^{17,18} x-ray diffraction (XRD), and nitrogen adsorption,^{19,27} Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance at magic angle spinning (MAS-NMR),²⁴ and some other efforts, implying even three techniques.²⁰ Particularly, the energy dispersive spectrometry (EDS) elucidation has been used for the analysis of composites where the mineral material or template is completely leached from the synthesis matrix.²⁷ Therefore, the most recent objectives in materials science are the thorough characterization of synthesized or modified materials by the use of correlations among characterization data, catalytic activities, physicochemical properties, etc.

On the other hand, we have used acidic commercial clays as well as acid and superacid-modified natural clays as catalysts for the preparation of specific chemical substances²⁸ such as benzyltoluenes,²⁹ S-S-acetals,³⁰ cyclohexatrienes,³¹ crown ethers,³² pyrylium salts,³³ epoxides from natural products,³⁴ aldo- and keto-oximes,³⁵ and in the conversion of propylene oxide.³⁶ These transformations resulted in the enhancement of acidity in treated natural samples compared with that in commercial

clays through the use of superacids, reaching values of Hammett acidity (*H_o*) lower than -12^{36} ; this means better reaction yields.

Because the full characterization of these important materials is scarce and therefore not correlated against physicochemical properties, the aim of this study was to report the specific conditions used for the activation of montmorillonite with acids (HCl, HF, and H₂SO₄) and superacids (HClO₄, HSO₃Cl, and HSO₃CF₃) to obtain modulated porosity in the modified clays. The systematic evaluation of the chemical transformation caused by the acids and superacids to lead to different porous materials was measured through physicochemical and spectroscopic techniques such as XRD, FTIR, EDS, ²⁷Al and ²⁹Si MAS-NMR, N₂ adsorption-desorption isotherms, in which the areas and pore size distributions were calculated with the Brunauer–Emmett–Teller (BET) and the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) methods of isotherm analysis.

II. MATERIALS AND METHODS

A. Materials

The montmorillonite sample was collected from Durango State, Mexico. The acids used (trifluoromethanesulfonic, perchloric, chlorosulfonic, sulfuric, and hydrochloric acids) were purchased from Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) and were used without further purification. The hydrofluoric acid was purchased from J.T. Baker (Phillipsburg, NJ) with 48%–51% HF contents.

B. Acid and superacid activation

The natural purified clay (10 g) was suspended in 300 mL of deionized water and was stirred for 72 h; subsequently, 0.18 M of the corresponding acid was added and the mixture was stirred for 24 h. The process involved a modulated digestion of the aluminum and silicon atoms from the natural clay without the loss of the original mass in the material from careful drying under vacuum at 80 °C. Hence, the chemically removed silicon and aluminum atoms then formed different subphases of silicates, aluminosilicates, and aluminas that were maintained within the resulting material, which is from the drying instead of filtering separation to determine net compositional chemical changes. In comparison with other methodologies where the filtrate is used for characterization and further chemical transformations, herein are present all original contents of the mineral, thus direct comparison among used acids is representative of the incorporation of protons and the corresponding anions into the mineral structure, as will be determined forthcoming. For nomenclature purposes the materials will be respectively named M-nat, M-HCl, M-H₂SO₄, M-HF, M-HSO₃Cl, M-HClO₄, and M-CF₃SO₃H, and cited as well.

C. Experimental equipment

The chemical quantifications were achieved through at least two different techniques, depending on the composition of the samples. The analyses for the metal contents were carried out by x-ray fluorescence (XRF) using a spectrometer (SRS-303; software Spectra AT, version 2.1; Siemens-Socabim, New York, NY). The semiquantitative area chemical compositions were determined by EDS. These spectra were obtained with an electronic multielemental spectrometer microprobe (EPMA; JXA8900-R; JEOL, Tokyo, Japan). The compositional electron images were obtained using retro-dispersed electrons with an acceleration of 20 kv and a resolution of 1024×1024 pixels and further digitalization of the resulting images. The XRD patterns of each sample were obtained with a powder diffractometer (PW-1730; Philips, Eindhoven, The Netherlands) using $\text{Cu K}\alpha$ radiation with a Ni filter. For each isolated solid, the ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectra were recorded in a 300 MHz spectrometer (Bruker, Billerica, MA). A 4.5- μs pulse (corresponding to 90°) was used with a repetition time of 5 s between pulses to avoid saturation effects and the spinning frequency was in the range of 4.0–4.5 kHz; the minimum number of scans per spectral data collection was 500. All NMR measurements were carried out at room temperature. The electronic standard references were $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ and tetramethylsilane, for aluminum and silicon, respectively. Additionally, for assignment purposes, a deconvolution scheme for the wide-shape overlapped signals was performed. The FTIR spectra were measured in an apparatus (283; Perkin-Elmer, Norwalk, CT) as KBr pellets.

D. Physicochemical methods

The specific BET area of the natural and acidic- and superacidic-treated samples was determined in an automated apparatus (ASAP 2000; Micromeritics, Norcross, GA) using nitrogen as adsorbent at 77 K, and application of the BET equation was used to obtain the adsorption data.³⁷ The pore-size distribution of the samples was calculated from desorption isotherms, and the BJH method was used for calculations.^{37–39}

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. BET analysis

The specific BET areas of the studied samples are reported in Table I. The measured natural montmorillonite surface area was $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, which is in the middle of the reported range.^{19,40} Those samples treated specifically with HCl and HSO_3CF_3 acids showed larger areas of 142 and $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively, when compared with the natural and the acidified clays. It is noteworthy that these values are comparable with other mesoporous materials used as catalysts.^{41–43} Figure 1 exhibits pore-

TABLE I. Catalysts identification, specific BET areas, pore size, volume, and distribution of montmorillonite treated with acids and superacids.

Sample	BET area (m^2/g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (Å)	Pore size distribution (Å)
M-Nat	23	0.14	23.00	20–1000
M-HCl	142	0.299	81.40	20–1000
M- H_2SO_4	52	0.209	147.99	20–1000
M-HF	26	0.107	151.80	20–1000
M- ClSO_3H	61	0.234	142.57	20–1000
M- HClO_4	43	0.157	106.81	20–1000
M- $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	185	0.603	107.79	20–1000

size distributions, whereas the large pore-size diameters correspond to the clay samples, which were treated with strong acids. The pore-size distributions, ranging from 20 to 1000 Å for all modified clays, are bigger than that reported for K10 and Na-montmorillonites.²¹ The clay with the highest volumetric pores and narrowed distributed [see Fig. 1(a)] is the M- HSO_3CF_3 , nevertheless, it is not the one possessing the wider cavities.

Figure 2 displays the N_2 adsorption–desorption isotherms of natural and acidified clays. All samples have a hysteresis loop corresponding to type 3³⁷ morphology (typical in solid aggregates or agglomerates consisting of particles forming slit-shaped pores and therefore having an amorphous shape and wide diameters),³⁹ which is additionally associated with capillary condensation taking place in mesopores. Similar results have been reported for sulfuric acidified montmorillonite.²⁰ This type of morphology suggests that while the acidic treatment was performed, a distinctively two-dimensional change in the structure occurred. Thus, the acidity and the anion volume cause formation of specific mesopores and, as a response, an adjustable increase in the BET surface area. One important characteristic of these findings is the partial dissolution of the material in the lamellar sheets, which favors the access of the acid to the framework. For the superacid-treated samples, there is a correlation highly dependant on the size of the anion and pore formation, indicating that using acids with anions of higher volume led to pores with higher size as the following trend, SO_3CF_3^- ($V \approx 318.7 \text{ Å}^3$) $>$ SO_3Cl^- ($V \approx 282.6 \text{ Å}^3$) $>$ ClO_4^- ($V \approx 249.3 \text{ Å}^3$). In the HCl⁻ and HF-modified clays, there is an inverse behavior because the HCl-treated sample led to a material containing a chemical structure similar to that observed for the natural clay, consisting of deeper and narrower pores. On the other hand, the HF-treated sample produced wider and shallower pores due to the total disruption of the whole structure. This conduct is indicative of the penetrability of the halogen anion into the lamellar structure. Hence, a mild modification of the natural clay occurred in the hydrochloric acid-treated sample, which preserved almost all of its original characteristics.

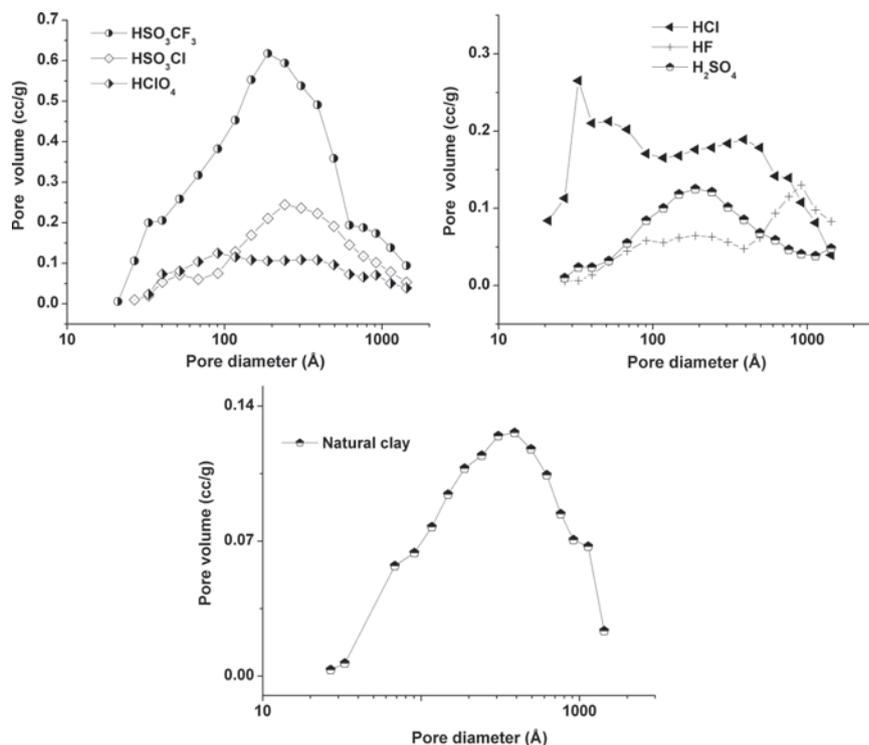


FIG. 1. Pore-size distributions of acidified montmorillonite samples.

B. Chemical composition

The chemical compositions are summarized in Tables II and III for all the studied materials, and were obtained by XRF and EDS. According to the literature, natural Mexican montmorillonite (M-nat) contains Na, Cl, K, Al, Si, Ca, Ti, Mn, and Fe,²⁶ whereas the acidified clays additionally contain the F, Cl, and S elements provided by the used acids. In general, the presence of those elements incorporated with the absorption of the acids was observed unless otherwise stated.

The XRF of the materials provided the remnant information that related to the samples containing fluorine in the M-HF and M-HSO₃CF₃. The observed Si/Al ratios were not used for specific structural changes as is common in the specification of zeolites; herein, these ratios are trackers of the incorporation of supported anionic species (see Table II for detailed tendencies). In this line, only the M-HF sample remained in the same amounts, with a Si/Al ratio of 14.35, in comparison with the value of 19.8 for the natural clay, even though that this acidic treatment was harsh. In the remaining acidified materials, the original Si/Al ratio was not reached. As can be seen in Table II, the O/Si and O/Al ratios would serve as catalytic activity trackers.⁷ One important detail is that the M-HSO₃CF₃ sample, which indeed has been used often in chemical transformations because of its particular acidity,³⁶ has 2.06 of O/(Si + Al) ratio, resulting the nearest to the natural clay value of 2.39. These ratios can be easily correlated against acid-related chemical

reactivity to accomplish molecular transformations with optimized conditions.⁷ In this trend, all the modified clays have increased Brönsted and Lewis acidity (please see x-ray and NMR analyses).

Moreover, because of the difficulties for the observation of fluorine contents, the M-nat (Fig. 3), M-HF (Fig. 4), and M-HSO₃CF₃ (Fig. 5) samples were characterized by EDS. This technique is selective in the determination of ionic fluorine because the M-HF sample is the only one that resulted with tractable fluorine contents.

Additionally, by EDS, it was possible to make clear the important modification of the clays chemically and morphologically.²⁷ In Figs. 3, 4, and 5, it is feasible to compare the digestion, particle size, and partial formation of crystallites. Particularly, in the M-HF sample (Fig. 4), the drastic change among the rest of the modified materials is easily noted because at the same scale in the micrographs, the grain size implies an almost complete dissolution of silicon centers, and after drying, the material was crystallized as very small grains in comparison with the original particle size. Therefore, in the absence of heating treatment, which is the case, the formation of high amounts of silica is enough evidence of the digestion process, depending on the concentration of the used acid.⁴⁴

C. XRD analysis

The XRD patterns of the natural clay and their acidified derivatives are shown in Fig. 6. As it can be seen, the spectrum of the natural clay [Fig. 6(a)] exhibits three

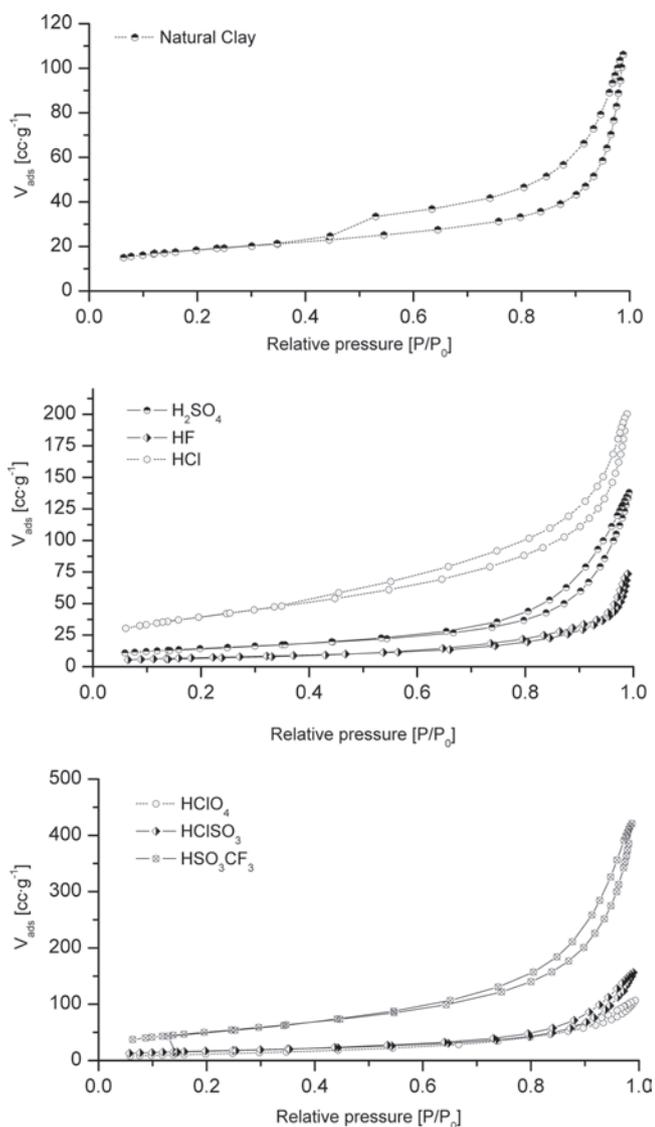


FIG. 2. N_2 adsorption-desorption isotherms of natural and acid clay samples.

crystalline faces that characterize its structural constituents. First, montmorillonite peaks at 12.37, 4.47, 2.674, 1.697, and 1.499 Å, cristobalite peaks at d_{101} (4.044 Å), d_{111} (3.121 Å), d_{102} (2.855 Å), and d_{112} (2.481 Å), and finally, quartz peaks at d_{100} (4.296 Å), d_{101} (3.346 Å), d_{110} (2.481 Å), d_{112} (1.819 Å), and d_{211} (1.544 Å).⁴⁵ Consequently, the existence of a laminar structure, typical of montmorillonites, was clear; moreover, this lamellar structure contains a molecular layer of water adsorbed between the lamellas.¹ Of particular interest in this work was the broad peak present at 12.3 Å with the 100% of intensity, which corresponds to the reflection present at Miller indices with values of 001. Complementarily, Fig. 6(b) displays the pattern of M-HCl showing a reduction in magnitude relative to the peak with d -value of 12.41 Å, indicative of a montmorillonitic structure that suffered lost of organization with a small increment of

the interlaminar distance from 12.3 to 12.41 Å compared with the natural clay.⁴⁶ In Figs. 6(c), 6(d), 6(e), 6(f), and 6(g), the absence of the reflections concerning the 001 plane is evident, which correspond to M- H_2SO_4 , M-HF, M- HSO_3Cl , M- $HClO_4$, and M- HSO_3CF_3 , thus confirming, within the rest of characterizations, that aluminum is present but dispersed in the mineral structure.^{28,30,31,47} Additionally, the XRD patterns of M- H_2SO_4 , M-HF, and M- HSO_3Cl [Figs. 6(c), 6(d), and 6(e)] corroborate the absence of the characteristic montmorillonite reflections; therefore, the structure was completely transformed.³⁶ Additionally, the major increase in surface area was observed for M-HCl and M- HSO_3CF_3 , which for the latter there were formed the mesopores and for the former indeed presented a slight increase in distance among lamellas and the minor structural changes because the x-ray reflections present in the natural clay remained almost in the same theta values, indicating a preservation of the lamellar motif, hence the spacing between lamellas and pore modification were the modulated variables.⁷

D. Infrared (IR) analysis

The infrared (IR) spectra of all clays are resumed in Fig. 7. The characteristic vibrations of natural montmorillonite can be observed in Fig. 7(c).⁴⁸ By analyzing this particular spectrum, it is worth noting that the most intense band, near 1038 cm^{-1} , is attributed to the Si-O stretching vibrations of the tetrahedral layer, and the bands between 522 and 468 cm^{-1} are assigned to Si-O bending vibrations of smectites. The bending vibrations of the OH groups coordinated to the octahedral cations absorbed near 918 cm^{-1} (AlAlOH) and 840 cm^{-1} (AlMgOH). The relative intensities of the montmorillonite Si-O stretching bands appear near 1038 cm^{-1} and the free silica is present near 1100 cm^{-1} , providing direct information of the dissolution of the original material. The typical smectite absorption bands are present in the spectrum of M-HCl, which suggests that the structure is unaffected after the acidic treatment. A progressive increase in the content of amorphous silica in M- HSO_3CF_3 , M- HSO_3Cl , M-HF, and M- $HClO_4$ was reflected in the increasing intensities of the Si-O bands near 1100 cm^{-1} , and the decrease of intensity in the absorption related to the vibration of the tetrahedral sheet near 1038 cm^{-1} . The characteristic smectite absorption band is absent from the spectra of M- HSO_3CF_3 , M- $HClO_4$, and M-HF. This finding suggests that protons penetrate into the clay and bind to the hydroxyl groups, resulting in dehydration with concomitant dissolution of the octahedral sheet. Additionally, the absorption band at 1089 cm^{-1} , which corresponds to the HSO_3 moiety, suggests the adsorption of the HSO_3CF_3 , H_2SO_4 , and HSO_3Cl acids, which in all cases led to sulfonated materials.⁴⁹

TABLE II. Fluorescence chemical analysis of clays (percentage or ratio).

Element	M-nat	M-HCl	M-H ₂ SO ₄	M-HF	M-HSO ₃ Cl	M-HClO ₄	M-HSO ₃ CF ₃
O	67.13	56.18	65.45	48.83	66.38	67.99	38.61
Na	4.62	0.33	...	0.36	0.63	0.61	0.81
Mg	...	2.45	0.86	3.50	0.82	1.66	1.08
Al	1.35	8.72	3.62	2.48	6.36	4.47	4.04
Si	26.77	29.77	14.34	35.60	4.83	14.69	14.65
Cl	...	0.83 ^a	9.54	...
Fe	...	1.56	0.80	1.16	1.42	0.88	1.12
S	14.82	...	19.22	...	8.65
F	5.48	31.04
Si/Al	19.8	3.4	3.96	14.35	1.32	3.29	3.63
O/Si	2.51	1.89	4.56	1.37	13.74	4.63	2.64
O/Al	49.73	6.44	18.08	19.69	10.44	15.21	9.56
O/(Si + Al)	2.39	1.46	3.64	1.28	5.93	3.55	2.06

^aNo chlorine contents were determined.

TABLE III. EDS analyses.

Component	M-nat	M-HF	M-HSO ₃ CF ₃	Element	M-nat ^a
Na ₂ O	4.54	0.653	0.138	Si	63.88
K ₂ O	0.336	0.157	...	Al	23.35
MgO	...	2.903	2.067	Mg	3.40
Al ₂ O ₃	12.611	14.921	12.597	Ca	0.73
SiO ₂	61.843	74.143	74.642	Fe	8.50
CaO	1.053	1.405	1.679	K	0.14
P ₂ O ₅	0.943
SO ₃	2.309
TiO ₂	0.336	0.441	0.272
MnO	0.316	0.175
FeO	4.474	3.876	5.356
Cl	14.46
F	...	1.258

^aTaken from Ref. 36 for comparison purposes.

E. ²⁹Si and ²⁷Al NMR spectra

The ²⁹Si NMR spectra of the samples are shown in Fig. 8 and are summarized in Table IV. For the untreated montmorillonite, a broad resonance at -93 ppm is detected. This maximum is associated with silicon in the laminar montmorillonite lattice.⁵⁰ In the structure, silicon atoms occupy the tetrahedral lattice layer and are coordinated via oxygen to the other silicon atoms in the same layer plus four directly linked atoms (usually aluminum, but magnesium and iron are also present) in the central octahedral lattice layer. There is also a small resonance at -109 ppm, associated with silicon [Si(OSi)₄] in a characteristic environment of ⁴Q shifts,⁵¹ which belongs to amorphous silica phase. After acid and superacid treatment, the resonance at -93 ppm can thus be taken as an indicator of the remains of a phyllosilicate structure, whereas the observation of the resonance at -112 ppm is associated with the formation of amorphous silica. After the acidic treatment in M-HCl, the integration of the signals revealed a diminishment from about 89–62% due to the mild dissolution of the phyllosilicates structure related to the resonance present at -93 ppm in compari-

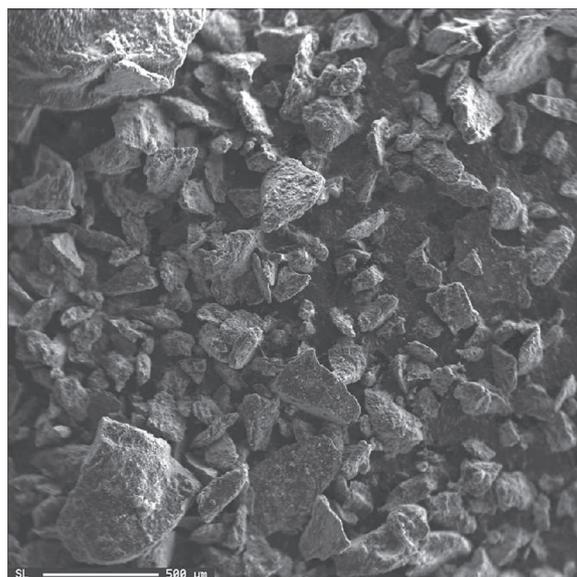


FIG. 3. EDS micrograph of M-nat.

son with the resonance at -109 ppm. For the M-HSO₃CF₃ sample, the same diminishment is observed, but in a 89% to 86% ratio.

The M-H₂SO₄, M-HClO₄, M-HSO₃Cl, and M-HF samples exhibited the disappearance of the resonance at -93 ppm. This evidence suggests a total dissolution of phyllosilicate structure. Additionally, the resonance signals at lower frequencies, in the -146 to -149 ppm, are attributed to pentacoordinated silicon atoms (CaSiO₃).^{52,53}

The ²⁷Al MAS-NMR spectra were obtained from previously dried samples and the chemical shift values are summarized in Table V. The resonance signals are reported between +55 and +95 ppm for the tetrahedral aluminum core, around +30 to +41 ppm for the pentacoordinated Al and from near 0 to approximately -25 ppm for the octahedrally coordinated Al.^{52,54,55} The spectrum for the natural montmorillonite (Fig. 9) shows the aluminum in a tetrahedral environment with the peak center

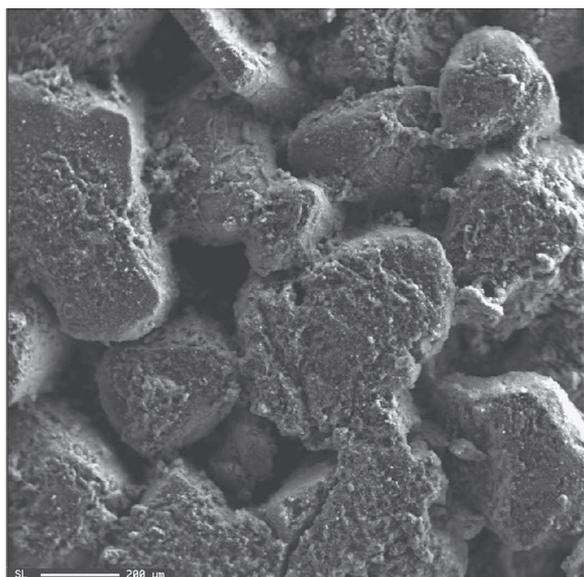


FIG. 4. EDS micrograph of M-HF.

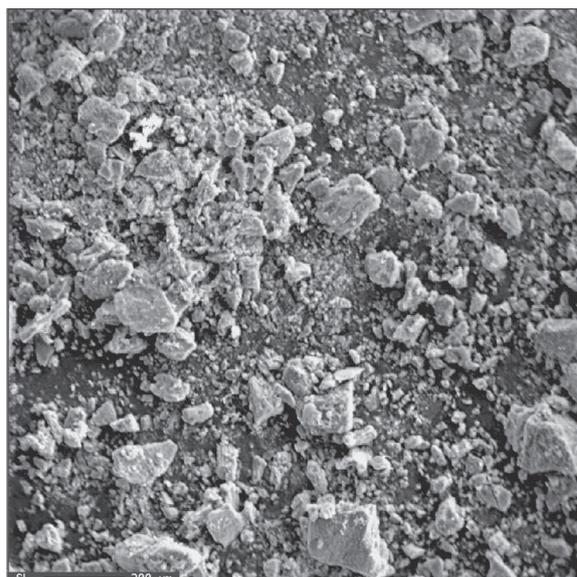


FIG. 5. EDS micrograph of M-HSO₃CF₃.

positioned at +55.0 ppm, assigned to tetrahedral aluminium,^{56,57} in addition to the main contribution from the octahedral aluminum at -3.8 ppm. The latter values will be taken as reference shifts for the forthcoming discussion. For M-HCl (Fig. 10), M-H₂SO₄ (Fig. 11), and M-HF (Fig. 12) samples, the ²⁷Al NMR spectra reported

chemical shifts in -5.3, -4.4, and -22.2 ppm, respectively, denoting octahedral Al environments, in agreement with the ²⁹Si NMR spectra. In order of discussion, the M-HCl sample is the less modified material in the full series; therefore, the obtained chemical shifts are equivalent to the natural clay. Regarding the M-H₂SO₄ sample, the

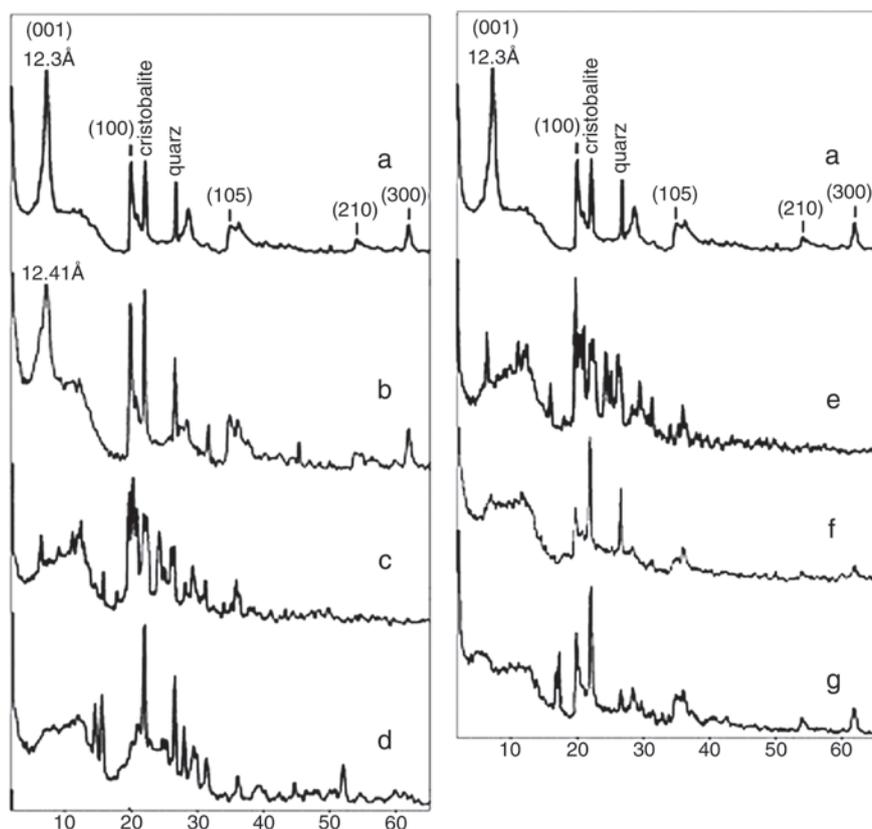


FIG. 6. XRD patterns of (a) M-nat, (b) M-HCl, (c) M-H₂SO₄, (d) M-HF, (e) M-HSO₃Cl, (f) M-HClO₄, and (g) M-HSO₃CF₃.

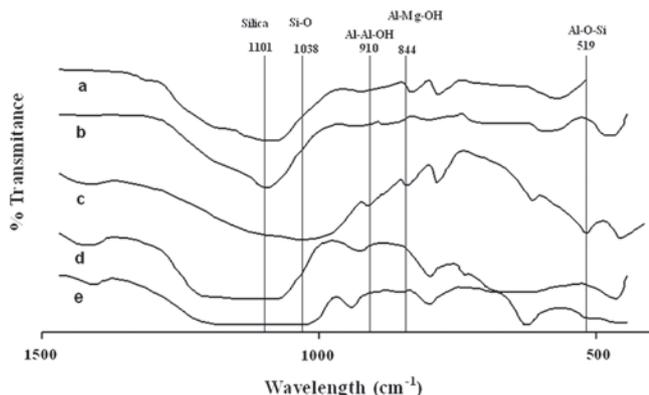


FIG. 7. IR spectra of (a) M-H₂SO₄, (b) M-HSO₃CF₃, (c) M-nat, (d) M-HF, and (e) M-HClO₄.

observed chemical shifts, as well as the IR data, suggest that even though that the acidic treatment dissolved the phyllosilicate structure (more thoroughly evidenced in the ²⁹Si NMR data), the remaining aluminum containing material is able to construct new octahedral structures with the SO₄²⁻ ion. This new phase is probably similar to those obtained from the aluminum in aqueous sulfate solutions to build species of [Al(H₂O)₆SO₄]⁺ type.⁵⁸ Noteworthy is the M-HF sample, for which the shift is displaced significantly to lower frequencies. The broad signal at -22.2 is assigned to hydrated AlF₆⁻³ species.⁵⁹ Additionally, this spectrum shows a signal in +102.2, which corresponds to tetrahedral aluminate; also, there appear two signals, at +57.1 and +52.4 ppm, assigned to tetrahedral aluminosilicate. The finding of all these signals also indicates a dramatic change in the original material core (almost a complete leach is obtained), in accordance with the ²⁹Si NMR, XRD, and EDS, as well as with the IR data.

The ²⁷Al NMR spectra in superacidified samples are depicted as follows: the M-HSO₃Cl sample in Fig. 13, the M-HSO₃CF₃ sample in Fig. 14, and the M-HClO₄ clay in Fig. 15. The former spectrum exhibited four different signals in the range of octahedral Al atoms, with

chemical shifts in -2.9, -3.8, -5.4, and -8.5 ppm. The finding of four different shifts suggests a widespread modification of the original smectite material, in which is maintained the same coordination number surrounding aluminum. In the case of the M-HSO₃CF₃ sample, the trend is similar to the M-HCl, almost an untouched core resulted, with the delamination but conservation of the octahedral aluminum sheets. Finally, the M-HClO₄ material depicts three different broad signals corresponding to Al in tetrahedral aluminates (+99.9), Al of tetrahedral aluminosilicate (+53.7), and Al in hexacoordinated environment (-25.5). The deconvolution scheme applied to this broad signal (-25.5 ppm) suggests the presence of different coordination modes, and the signals at +1.3 and -2.1 ppm, respectively, have been assigned to phyllosilicate structure, as observed in the ²⁹Si NMR. Likewise, the signals at -11.1 and -22.0 ppm suggest a local chemical environment of chlorate-chlorate hexacoordinated structures, similar to those obtained for AlF₆^{-3,60}. The results of the deconvolution scheme applied to this spectrum are also resumed in Table V.

F. Overall chemical modification

As observed during the full characterization, among the analysis of different techniques it is feasible to determine accurately the characteristics of the material. Where ambiguity is present by the use of a few characterization techniques, herein these doubts are vanished because one observation is reinforced with the next physicochemical data. Some examples of these characterization counterparts will be emphasized as follows. The main chemical modification depends on the acid source in several ways. This treatment would lead to soft or hard disappearance of the original lamellar structure, variation of distance among lamellas in comparison with that measured in the natural clay, as well as pore modification, acidity, grain size, exposure of Lewis centers, etc. The interlamellar distance in natural material causes

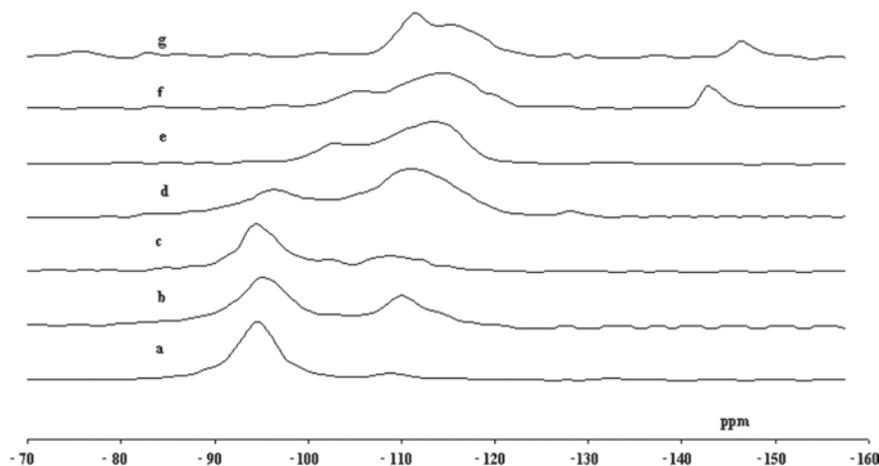


FIG. 8. ²⁹Si MAS-NMR.

TABLE IV. ^{29}Si NMR-MAS data for acidified clays.

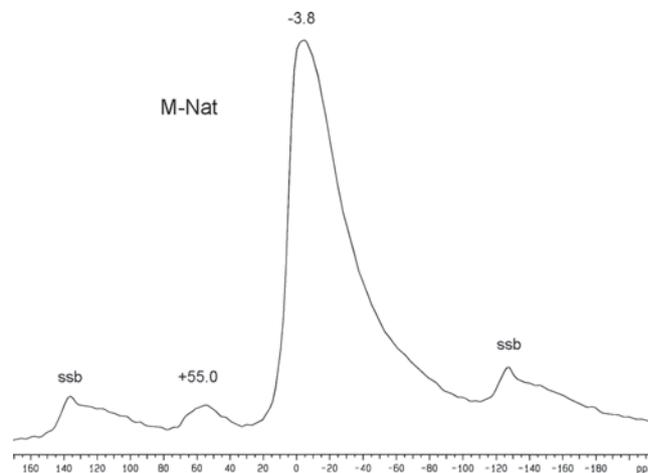
Clay	Phyllosilicates		Quartz and cristobalite (%) 107–109	Silica without aluminum Q ⁴ (0Al)	116–117	SiO ₅
	Q ³ (nAl)	(SiO) ₃ SiOH				
M-nat	-93.2 (88.96%)	...	-108.9 (7.12%) -107.5 (3.34%)
M-HCl	-96.7 (61.84%)	-111.9 (31.79%)	-116.2 (6.37%)	...
M-H ₂ SO ₄	...	-104.3 (20.88%)	...	-114.6 (46.17%)	-117.5 (21.28%)	...
M-HF	-112.7 (32.74%)	-117.5 (51.22%)	-149.2 (10.10%)
M-HSO ₃ Cl	-107.3 (10.81%)	113.56 (27.54%)	-117.2 (46.71%)	-146.0 (10.41%)
M-HClO ₄	-97.7 (29.51%)	-112.4 (67.21%)
M-HSO ₃ CF ₃	-95.2 (86.17%)	-101.0 (0.75%)	...	-110.1 (13.07%)

TABLE V. ^{27}Al NMR-MAS data for acidified clays.

Clay	Al ^{IV} (aluminate)	Al ^{IV} (aluminosilicate and Q ³ SiO ₄)		Al ^{VI}
M-nat	...	+55 (3.3%)	-3.8 (96.7%)	
M-HCl	...	+56.5 (22.2%)	-5.4 (77.8%)	
M-H ₂ SO ₄	+99.6 (7.88%)	...	-4.4 (92.12%)	
M-HF ^a	+102.2 (15.13%)	...	-32.1 (84.87%)	
M-HF ^b	+102.2 (15.13%)	+57.11 (5.26%) +52.44 (7.84%)	-22.2 (25.46%)	
M-HSO ₃ Cl	+99.6 (8.55%)	...	-2.9 -3.8 -5.4 -8.5	
M-HClO ₄ ^a	+99.9 (22.25%)	+53.7 (34.01%)	-25.5 (46.06%) -1.3 (7.98%)	
M-HClO ₄ ^b	+99.9 (22.25%)	+53.7 (34.01%)	-2.1 (6.67%) -11.1 (15.38%) -22.0 (14.98%)	
M-CF ₃ SO ₃ H	+103.7 (8.27%)	...	-1.6 (91.72%)	

^aBefore and ^bafter deconcolution scheme.

inaccessibility of many molecules to reach active sites, therefore, the optimized chemical modification observed in M-HCl would expose those active sites without destruction of the framework. Some correlated phenomena work, for example, in the following matter. The formation of amorphous silica depends on the adjustable migration of interstitial chlorate atoms to the remaining active material. Therefore, there were formed pores with variable sizes and a sponging depending on anionic species. In M-HSO₃CF₃, the BET area is 185 m² g⁻¹, the larger in the series and increased eight times when compared against M-nat. The pore volume is 0.603 cc g⁻¹, the huger in the series, and increased 4.3 times as in M-nat. The pore diameter is 107.79 Å, ranked in the middle of the series, and increased 4.7 times in

FIG. 9. ^{27}Al MAS-NMR spectrum of M-nat.

comparison with M-nat. For M-HCl, these values are 142 m² g⁻¹ (6.2), 0.299 cc g⁻¹ (2.1), and 107.79 Å (3.5; the parenthesis values are the enhancement comparison with M-nat). Now, in the case of full leaching of the material, M-HF, the values are 26 m² g⁻¹ (1.1), 0.107 cc g⁻¹ (0.8, which indicates diminishment in comparison with the original material), and 151.80 Å (6.6, the larger in the series). Even though the latter material possesses one of the needed properties, in the other two cases, the measured values are not optimized, and in conjunction with the x-ray and NMR determinations, it clearly indicates that this modified clay became sterile for many applications. This optimization of physicochemical variables led to M-HCl clays with single-atom exposed electrophilic centers and thus specific reactivity where the montmorillonitic structure was preserved; in addition, there were incorporated more Lewis and Brönsted centers, and both materials have the molecular accessibility

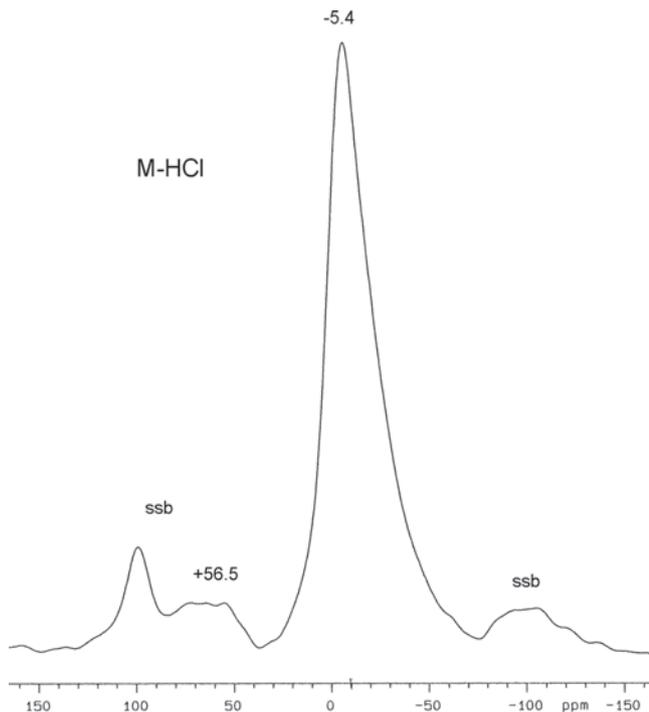


FIG. 10. ²⁷Al MAS-NMR spectrum of M-HCl.

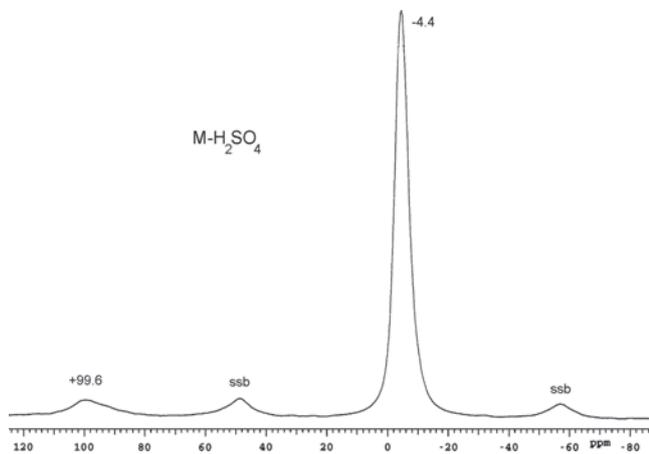


FIG. 11. ²⁷Al MAS-NMR spectrum of M-H₂SO₄.

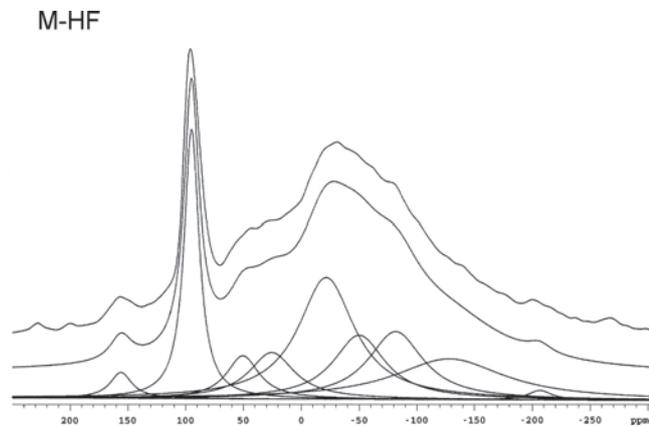


FIG. 12. ²⁷Al MAS-NMR spectrum of M-HF.

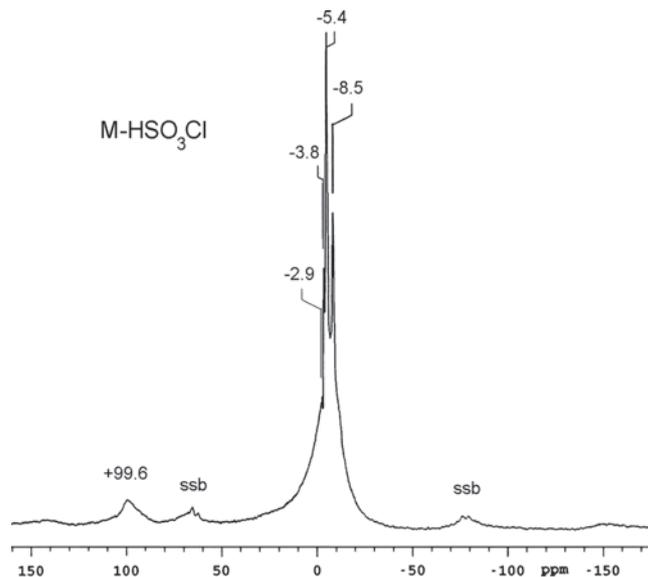


FIG. 13. ²⁷Al NMR spectrum of M-HSO₃Cl.

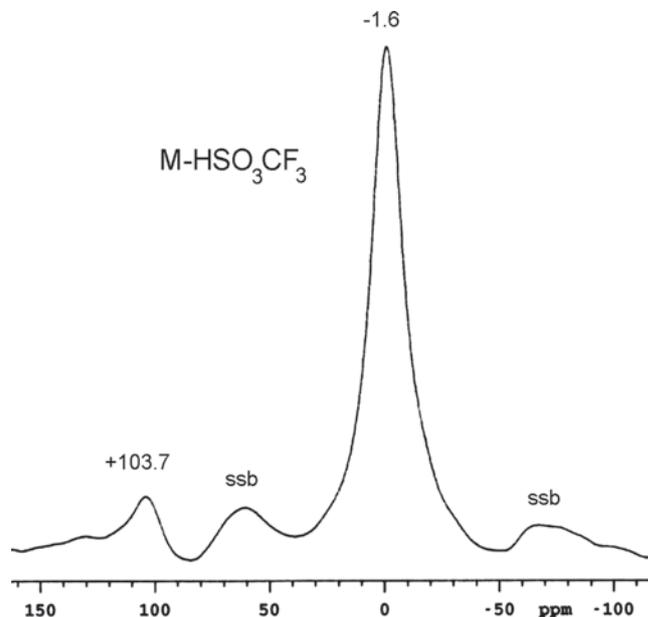


FIG. 14. ²⁷Al NMR spectrum of M-HSO₃CF₃.

to active sites to perform several chemical transformations. In comparison with other material modification strategies, such as composite formation and removal of one specific phase, to enhance the interlamellar accessibility and propitiate the penetration of chemical substances, herein we have thoroughly prepared, characterized, and studied a straight methodology to get these benefits. Other important effects in the preparation and modulation of sponged bentonitic clays, in comparison with other materials that have been reported, is the faster diffusion of molecular species.⁷ Moreover, with these enhanced properties, they can be modified to overcome hydrosulfurization and hydrocracking tests, which

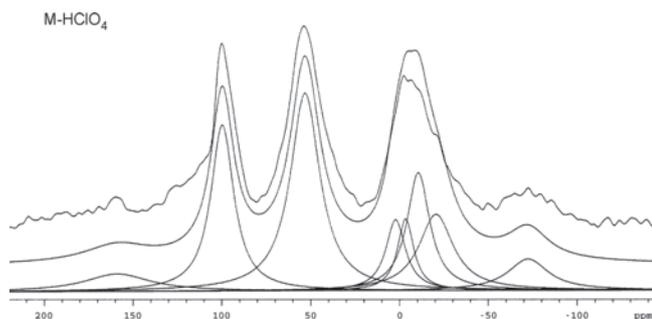


FIG. 15. ^{27}Al NMR spectrum of M- HClO_4 .

normally lose when compared with other materials,⁷ and that because of the functional superacidity, these pilot tests would be performed at lower temperatures and pressures.

IV. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

In the present article, there have been performed different structural changes through the montmorillonite treatment with acids and superacids. The porosimetry measurements demonstrate the presence of mesopores and hysteresis as observed in the physisorption isotherms, which indeed revealed a capillary condensation into the mesopore structures. For the M- H_2SO_4 , M- HSO_3Cl , and M-HF samples, the original octahedral layers were totally digested under the conditions used—being the harsher treatment with hydrofluoric acid. In addition, the specific acidic treatment systematically controlled the final structure of the clay, depending on the nature of the anionic moiety and the strength of acid used. This procedure led to specific morphologic as well as physicochemical characteristics in the derived materials. This optimization revealed that M-HCl and, partially in, M- HSO_3CF_3 clays have the best data. The systematic modulation of physicochemical variables in the synthesized clays would indeed be useful for further research applications such as soil-assisted chemical synthesis. Also, the chosen material would be precisely applied depending on the acid source, volume, and diameter of the porous structure herein reported to obtain specific reactivity for further laboratory and industrial-scale processes. One important variation that should be explored is the chemical transformation of bentonites by varying the concentration of the acid source to determine if this variable induces adjustable changes; work is in progress along line. An important applicability of superacidified clays would be in the atmospheric treatment of oil currents to transform passive and refracting sulfur-containing molecules (benzothiophenes and derivatives). It is known that these compounds are difficultly cracked because of steric protection, but the acid catalytic ability of these modified clays and the small size of superacidic protons would provide answers to this problematic issue.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank R. Garduño, J. Guzmán, Ma. Isabel Chávez, and L. Baños for their technical assistance. Special thanks are given to Gabriela Salcedo for many helpful style corrections and discussion. This research was supported by DGAPA-UNAM (PAPIIT IN104305).

REFERENCES

1. G.W. Brindley and G. Brown: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification* (London Mineralogical Society, London, UK, 1980).
2. D.E. Smith, Y. Wang, A. Chaturvedi, and H.D. Whitley: Molecular simulations of the pressure, temperature, and chemical potential dependencies of clay swelling. *J. Phys. Chem. B* **110**, 20046 (2006).
3. X.D. Liu and X.C. Lu: A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45**, 6300 (2006).
4. S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai, and E. van Oort: The swelling of clays: Molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science* **271**, 1102 (1996).
5. D. Olsewska: Ammonia and water sorption properties of the mineral-layered nanomaterials used as the catalysts for NO_x removal from exhaust gases. *Catal. Today* **114**, 326 (2006).
6. R. Issaadi, F. Garin, and C.E. Chitour: Palladium-sulfated zirconium pillared montmorillonite: Catalytic evaluation in light naphtha hydroisomerization reaction. *Catal. Today* **113**, 174 (2006).
7. A. Corma: From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* **97**, 2373 (1997).
8. A. Galarneau, A. Barodawalla, and T.J. Pinnavaia: Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis. *Nature* **374**, 529 (1995).
9. A. Clearfield: Role of ion-exchange in solid-state chemistry. *Chem. Rev.* **88**, 125 (1988).
10. A. Akelah, A. Rehab, E.R. Kenawy, and M.S. Abou Zeid: Catalytic activity of polymer-montmorillonite composites in chemical reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 1121 (2006).
11. A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, and Y. Lyatskaya: Modeling the phase behavior of polymer/clay nanocomposites. *Accounts Chem. Res.* **32**, 651 (1999).
12. J.P. Ferris and G. Ertem: Oligomerization of ribonucleotides on montmorillonite: Reaction of the 5'-phosphorimidazolide of adenosine. *Science* **257**, 1387 (1992).
13. R.Y. Kannan, H.J. Salacinski, P.E. Butler, and A.M. Seifalian: Polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites: The next generation material for biomedical applications. *Acc. Chem. Res.* **38**, 879 (2005).
14. S.R. Chitnis and M.M. Sharma: Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *React. Funct. Polym.* **32**, 93 (1997).
15. S. Mikhail, T. Zaki, and L. Khalil: Desulfurization by an economically adsorption technique. *Appl. Catal. A-Gen.* **227**, 265 (2002).
16. B.M. Choudary, M.L. Kantam, and P.L. Santhi: New and eco-friendly options for the production of specialty and fine chemicals. *Catal. Today* **57**, 17 (2000).
17. B. Tyagi, C.D. Chudasama, and R.V. Jasra: Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectroc. Acta A-Mol. Biomol. Spectr.* **64**, 273 (2006).

18. J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, and P. Komadel: Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrosc. Acta A-Mol. Biol. Spectr.* **54**, 1397 (1998).
19. G. Jozefaciuk and G. Bowanko: Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clays Clay Miner.* **50**, 771 (2002).
20. T. Shinoda, M. Onaka, and Y. Izumi: Proposed models of mesopore structures in sulfuric acid-treated montmorillonites and K10. *Chem. Lett. (Jpn.)* **24**, 495 (1995).
21. T. Shinoda, M. Onaka, and Y. Izumi: The reason why K10 is an effective promoter for meso-tetraalkylporphyrin synthesis. *Chem. Lett. (Jpn.)* **24**, 493 (1995).
22. J. Ravichandran and B. Sivasankar: Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays Clay Miner.* **45**, 854 (1997).
23. C. Breen, J. Madejova, and P. Komadel: Correlation of catalytic activity with infrared, Si-29 Mas Nmr and acidity data for Hcl-treated fine fractions of montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **10**, 219 (1995).
24. I. Tkac, P. Komadel, and D. Muller: Acid-treated montmorillonites: A study by Si-29 and Al-27 MAS NMR. *Clay Miner.* **29**, 11 (1994).
25. C. Breen, J. Madejova, and P. Komadel: Characterization of moderately acid-treated, size-fractionated montmorillonites using Ir and MAS NMR-spectroscopy and thermal-a analysis. *J. Mater. Chem.* **5**, 469 (1995).
26. H. Arriola, M. Salmon, M. Vargas, J. Soberon, N. Nava, and O.L. Ruiz: Characterization of a few Mexican clays. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **250**, 165 (2001).
27. C.J. Meyers, S.D. Shah, S.C. Patel, R.M. Sneeringer, C.A. Bessel, N.R. Dollahon, R.A. Leising, and E.S. Takeuchi: Templated synthesis of carbon materials from zeolites (Y, β , and ZSM-5) and a montmorillonite clay (K10): Physical and electrochemical characterization. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2143 (2001).
28. R. Miranda-Ruvalcaba, G.A. Arroyo Razo, G.P. Carrillo, F.D. Reyes, A.C. Ortiz, C.A. Toledano, and M.S. Salazar: Preparative heterocyclic chemistry using tonsil a bentonitic clay: 1981 to 2003. *Trends Heterocycl. Chem.* **9**, 195 (2003).
29. M. Salmon, E. Angeles, and R. Miranda: Bromine-bentonite earth system, promoter of phenylmethanes from toluene. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1188 (1990).
30. R. Miranda, R. Osnaya, R. Garduno, F. Delgado, C. Alvarez, and M. Salmon: A general alternative to obtain S,S-acetals using TAFF, a bentonitic clay, as the catalyst. *Synth. Commun.* **31**, 1587 (2001).
31. R. Cruz-Almanza, I. Shiba-Matzumoto, A. Fuentes, M. Martinez, A. Cabrera, J. Cardenas, and M. Salmon: Oligomerization of benzylic alcohols and its mechanism. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **126**, 161 (1997).
32. A. Cabrera, J. Peon, L. Velasco, R. Miranda, A. Salmon, and M. Salmon: Clay-mediated cyclooligomerization of olefin oxides: A one-pot route to crown-ethers. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **104**, L5 (1995).
33. M. Vargas, E. Vazquez-Labastida, L. Bautista, J. Cardenas, and M. Salmon: Catalytic synthesis of 1,3,5-triphenylbenzenes, β -methylchalcones and 2,4,6-triphenyl pyrylium salts, promoted by a super acid trifluoromethane sulfonic clay from acetophenones. *J. Mexican Chem. Soc.* **50**, 26 (2006).
34. M. Salmon, G. Penieres, R. Miranda, and C. Alvarez: The action of bentonitic earth on natural product epoxides. *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 1475 (1981).
35. M. Salmon, R. Miranda, and E. Angeles: Oxidative cleavage of aldo and keto oximes with chromyl chloride adsorbed on silica and bentonite earth. *Synth. Commun.* **16**, 1827 (1986).
36. M. Salmon, M. PerezLuna, C. LopezFranco, E. Hernandez, R.A. AlvarezRamirez, A. LopezOrtega, and J.M. Dominguez: Catalytic conversion of propylene oxide on a super acid sulfonic clay (SASC) system. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **122**, 169 (1997).
37. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska: Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **57**, 603 (1985).
38. M.L. Occelli, J.P. Olivier, J.A. Perdigon-Melon, and A. Auroux: Surface area, pore volume distribution, and acidity in mesoporous expanded clay catalysts from hybrid density-functional theory (DFT) and adsorption microcalorimetry methods. *Langmuir* **18**, 9816 (2002).
39. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli: Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* **41**, 207 (1998).
40. E. Tombacz, M. Szekeres, L. Baranyi, and E. Micheli: Surface modification of clay minerals by organic polyions. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **141**, 379 (1998).
41. K. Landskron and G.A. Ozin: Periodic mesoporous dendrisilicas. *Science* **306**, 1529 (2004).
42. R.A. Pai, R. Humayun, M.T. Schulberg, A. Sengupta, J.N. Sun, and J.J. Watkins: Mesoporous silicates prepared using preorganized templates in supercritical fluids. *Science* **303**, 507 (2004).
43. D.R. Rolison: Catalytic nanoarchitectures: The importance of nothing and the unimportance of periodicity. *Science* **299**, 1698 (2003).
44. W.T. Tsai, C.W. Lai, and K.J. Hsien: Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *J. Colloid Interface Sci.* **297**, 749 (2006).
45. S.J. Chipera and D.L. Bish: Thermal evolution of fluorine from smectite and kaolinite. *Clays Clay Miner.* **50**, 38 (2002).
46. S.J. Chipera and D.L. Bish: Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Powder x-ray diffraction analyses. *Clays Clay Miner.* **49**, 398 (2001).
47. R. Miranda, A. Escobar, F. Delgado, M. Salmon, and A. Cabrera: Catalytic promotion of piperonyl alcohol to trimethylenedioxyorthocyclophane by bentonitic earth, or by hydrochloric acid. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **150**, 299 (1999).
48. J. Madejova and P. Komadel: Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods. *Clays Clay Miner.* **49**, 410 (2001).
49. E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J. Tronto, and J.B.A. Valim: Chemical, structural, and thermal properties of Zn(II)-Cr(III) layered double hydroxides intercalated with sulfated and sulfonated surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **248**, 429 (2002).
50. C.A. Weiss, S.P. Altaner, and R.J. Kirkpatrick: High-resolution Si-29 NMR-spectroscopy of 2-1 layer silicates: Correlations among chemical-shift, structural distortions, and chemical variations. *Am. Miner.* **72**, 935 (1987).
51. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, and A.R. Grimmer: Structural studies of silicates by solid-state high-resolution Si-29 NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4889 (1980).
52. J.F. Stebbins: NMR evidence for 5-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric-pressure. *Nature* **351**, 638 (1991).
53. J.F. Stebbins: Identification of multiple structural species in silicate-glasses by Si-29 NMR. *Nature* **330**, 465 (1987).
54. D. Mueller, D. Hoebbel, and W. Gessner: Al-27 NMR-studies of aluminosilicate solutions: Influences of the 2nd coordination sphere on the shielding of aluminum. *Chem. Phys. Lett.* **84**, 25 (1981).
55. T. Ohkubo, K. Kanehashi, K. Saito, and Y. Ikeda: Observation of two 4-coordinated Al sites in montmorillonite using high

- magnetic field strength Al-27 MQMAS NMR. *Clays Clay Miner.* **51**, 513 (2003).
56. P.F. Barron, P. Slade, and R.L. Frost: Ordering of aluminum in tetrahedral sites in mixed-layer 2-1 phyllosilicates by solid-state high-resolution NMR. *J. Phys. Chem.* **89**, 3880 (1985).
57. P.F. Barron, P. Slade, and R.L. Frost: Solid-state Si-29 spin-lattice relaxation in several 2-1 phyllosilicate minerals. *J. Phys. Chem.* **89**, 3305 (1985).
58. R.F. Mortlock, A.T. Bell, and C.J. Radke: P-31 and Al-27 NMR investigations of highly acidic, aqueous-solutions containing aluminum and phosphorus. *J. Phys. Chem.* **97**, 767 (1993).
59. H.M. Kao and Y.C. Chen: Al-27 and F-19 solid-state NMR studies of zeolite H- β dealuminated with ammonium hexafluorosilicate. *J. Phys. Chem. B* **107**, 3367 (2003).
60. M.E. Smith: Application of Al-27 NMR techniques to structure determination in solids. *Appl. Magn. Reson.* **4**, 1 (1993).