



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Adsorción de compuestos clorados en sílices
dopadas: Cu/SiO₂, Fe/SiO₂ y Ag/SiO₂ para
aplicaciones ambientales”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Presenta:

CYNTHIA ADRIANA GARCÍA ESTRADA

Director de Tesis:

Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa

Co-Directora de Tesis:

Dra. Ma. de los Ángeles Velasco Hernández

Noviembre 2019



Oficio No. FIQ/AC/975/2018
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. CYNTHIA ADRIANA GARCÍA ESTRADA
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA AMBIENTAL
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental cuyo título es el siguiente:

"Adsorción de compuestos clorados en sílices dopadas: Cu/SiO_2 , Fe/SiO_2 y Ag/SiO_2 para aplicaciones ambientales"

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa

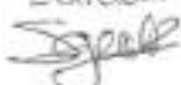
Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO**.

ATENTAMENTE
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z., a 26 de noviembre de 2018


MLC. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTES
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Director de Tesis: Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa
C.c.p. Ministerio Facultad de Ingeniería Química

Recibi original
Cynthia Adriana García Estrada


4 de diciembre del 2018

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C. P. 72500
01 (022) 229 55 00
Eds. 7250 y 7251



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
GENERAL.....	3
ESPECÍFICOS.....	3
HIPÓTESIS.....	4
CAPÍTULO I ANTECEDENTES.....	5
1.1 Plaguicida	6
1.1.1 Características y usos.....	6
1.2 Compuestos Organoclorados (COs).....	10
1.2.1 Propiedades y usos	11
1.2.2 Efectos de COVs sobre la salud y medio ambiente	13
1.3 Tecnología utilizada para el control de compuestos organoclorados	16
1.3.1 Adsorción.....	16
1.3.1.1 Adsorción física (fisorción)	17
1.3.1.2 Adsorción química (quimisorción).....	18
1.3.2 Determinación de la adsorción.....	19
1.3.3 Isoterma de adsorción	19
1.3.3.1 Clasificación de isotermas	20
1.3.3.2 Ciclo de Histéresis	23
1.3.4 Isoterma de Langmuir	26
1.3.5 Isoterma de Freundlich	27
1.3.6 Método de Dubinin.....	27
1.3.7 Calor isostérico de adsorción.....	28

1.3.8 Materiales porosos.....	29
1.4 Materiales empleados en el proceso de adsorción de compuestos organoclorados	30
CAPÍTULO II PARTE EXPERIMENTAL	34
2.1 Materiales	35
2.2 Reactivos	35
2.3 Caracterización	35
2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	35
2.3.2 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)	36
2.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	36
2.3.4 Adsorción de Nitrógeno	36
2.3.5 Cromatografía de gases	36
2.4 Metodología	36
2.4.1 Preparación de la muestra.....	36
2.4.2 Análisis de la muestra.....	37
2.4.3 Obtención e interpretación de resultados	37
CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
3.1 Difracción de Rayos X	39
3.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) de los monolitos de sílices.....	40
3.3 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)	40
3.4 Adsorción de N ₂	41
3.5 Parámetros texturales.....	43
3.6 Evaluación de distribución de tamaño de poro	44
3.6.1 Modelo de Dubinin-Astakhov (DA).....	44



3.6.2 Método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).....	47
3.7 Isotermas de adsorción de COs por cromatografía de gases.....	48
3.8 Modelo Freundlich	65
3.9 Isotermas de adsorción de Langmuir.....	69
3.10 Modelo Dubinin.....	73
3.11 Calores isostéricos de adsorción de los COs	80
CONCLUSIONES	88
ANEXOS.....	91
ANEXO 1. Isotermas de Freundlich.....	92
ANEXO 2. Isotermas de Langmuir.....	102
ANEXO 3. Isotermas de Dubinin	112
ANEXO 4. Catálisis.....	122
ANEXO 5. Caracterización de materiales	124
ANEXO 6. Método BJH (Barrett-Joyner-Halenda)	129
BIBLIOGRAFÍA.....	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de plaguicidas	6
Tabla 2. Propiedades y usos de los compuestos organoclorados	11
Tabla 3. Criterios de distinción	19
Tabla 4. Características de Ciclos de Histéresis	24
Tabla 5. Clasificación de tamaño de poro, W, nm	29
Tabla 6. Parámetros texturales de SiO ₂	44
Tabla 7. Valores obtenidos por método D-A	46
Tabla 8. Comparación de la capacidad de adsorción a 10 mmHg entre SiO ₂ y Cu/SiO ₂ al 2, 5 y 10%	62
Tabla 9. Comparación de la capacidad de adsorción a 5 mmHg entre SiO ₂ y Fe/SiO ₂ al 2, 5 y 10%.....	63
Tabla 10. Comparación de la capacidad de adsorción a 2 mmHg entre SiO ₂ y Ag/SiO ₂ al 2, 5 y 10%.....	64
Tabla 11. Valores de las constantes de Freundlich (K _F , n) para Cu/SiO ₂	66
Tabla 12. Valores de las constantes de Freundlich (K _F , n) para Fe/SiO ₂	67
Tabla 13. Valores de las constantes de Freundlich (K _F , n) para Ag/SiO ₂	68
Tabla 14. Valores de las constantes de Langmuir (K _L , am) de los compuestos adsorbidos en Cu/SiO ₂	70
Tabla 15. Valores de las constantes de Langmuir (K _L , am) de los compuestos adsorbidos en Fe/SiO ₂	71
Tabla 16. Valores de las constantes de Langmuir (K _L , am) de los compuestos adsorbidos en Ag/SiO ₂	72
Tabla 17. Parámetros para la ecuación de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en SiO ₂ y Cu/SiO ₂ 2%	74
Tabla 18. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en Cu/SiO ₂ 5 y 10%	75
Tabla 19. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en SiO ₂ y Fe/SiO ₂ 2%	76

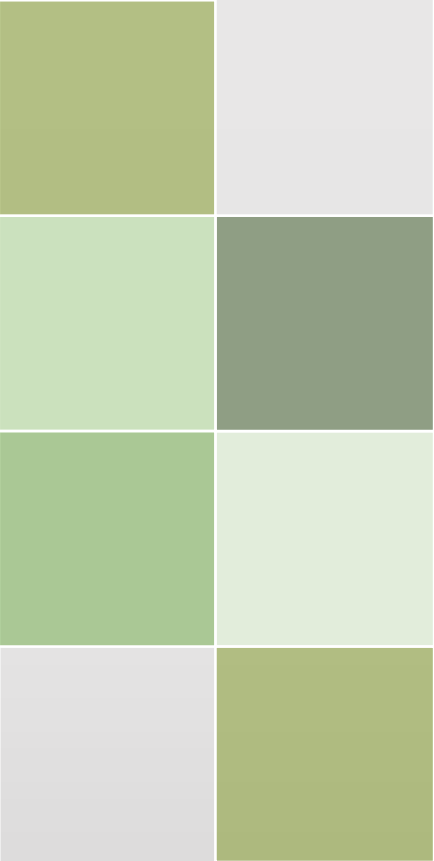
Tabla 20. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en Fe/SiO ₂ 5 y 10%.....	76
Tabla 21. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en SiO ₂ y Ag/SiO ₂ 2%	78
Tabla 22. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en Ag/SiO ₂ 5 y 10%.....	79
Tabla 23. Calores Isostéricos de adsorción (-q _{st} , kJ mol ⁻¹) en las sílices estudiadas	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Principales glándulas endócrinas del cuerpo humano femenino y masculino	9
Fig. 2. Estructura química de Dicloro difenil tricloroetano (DDT)	10
Fig. 3. Contaminación alimenticia por Compuestos Organoclorados	14
Fig. 4. Adsorción de una sustancia en superficie	16
Fig. 5. Fisisorción	18
Fig. 6. Quimisorción	18
Fig. 7. Comparativa entre adsorción, absorción y sorción	19
Fig. 8. Clasificación de isothermas de fisisorción según IUPAC	22
Fig. 9. Clasificación de ciclos de histéresis según IUPAC	24
Fig. 10. Forma amorfa de Sílice (Vidrio Silicato)	31
Fig. 11. Unidad estructural de la SiO_2	32
Fig. 12. Difractograma de Rayos X de sílices dopadas y sin dopaje	39
Fig. 13. Espectros IR para SiO_2 y Cu/SiO_2 dopado al 2,5 y 10	40
Fig. 14. Micrografías de Cu/SiO_2	41
Fig. 15. Isothermas de adsorción de Cu/SiO_2 al 2, 5, 10% y SiO_2	42
Fig. 16. Isothermas de adsorción de Fe/SiO_2 al 2, 5, 10% y SiO_2	42
Fig. 17. Isothermas de adsorción de Ag/SiO_2 al 2, 5, 10% y SiO_2	43
Fig. 18 Distribución de nanoporos, D-A.	45
Fig. 19. Distribución de tamaño de poro, BJH	47
Fig. 20. Isothermas de compuestos organoclorados en SiO_2	50
Fig. 21. Isothermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO_2 2%	51
Fig. 22. Isothermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO_2 5%	52
Fig. 23. Isothermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO_2 10%	53
Fig. 24. Isothermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO_2 2%	55
Fig. 25. Isothermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO_2 5%	56
Fig. 26. Isothermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO_2 10%	57
Fig. 27. Isothermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO_2 2%	58
Fig. 28. Isothermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO_2 5%	59

Fig. 29. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 10%	60
Fig. 30. Calores isostéricos de adsorción de compuestos organoclorados en: Cu/SiO ₂ y SiO ₂	84
Fig. 31. Calores isostéricos de adsorción de compuestos organoclorados en: Fe/SiO ₂ y SiO ₂	85
Fig. 32. Calores isostéricos de adsorción de compuestos organoclorados en: Ag/SiO ₂ y SiO ₂	86
Fig. 33. Isotermas de compuestos organoclorados en SiO ₂	92
Fig. 34. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 2%	93
Fig. 35. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 5%	94
Fig. 36. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 10%	95
Fig. 37. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 2%	96
Fig. 38. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 5%	97
Fig. 39. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 10%	98
Fig. 40. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 2%	99
Fig. 41. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 5%	100
Fig. 42. Isotermas de compuestos organoclorados Ag/SiO ₂ 10%	101
Fig. 43. Isotermas de compuestos organoclorados en SiO ₂	102
Fig. 44. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 2%	103
Fig. 45. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 5%	104
Fig. 46. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 10%	105
Fig. 47. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 2%	106
Fig. 48. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 5%	107
Fig. 49. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 10%	108
Fig. 50. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 2%	109
Fig. 51. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 5%	110
Fig. 52. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 10%	111
Fig. 53. Isotermas de compuestos organoclorados en SiO ₂	112
Fig. 54. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 2%	113
Fig. 55. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 5%	114

Fig. 56. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO ₂ 10%	115
Fig. 57. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 2%	116
Fig. 58. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 5%	117
Fig. 59. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO ₂ 10%	118
Fig. 60. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 2%	119
Fig. 61. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 5%	120
Fig. 62. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO ₂ 10%	121
Fig. 63. Picos de compuestos clorados con proceso de catálisis	123
Fig. 64. Regiones del espectro Infrarrojo	125
Fig. 65. Partes de un cromatógrafo de gases	127
Fig. 66. Sección de un cromatógrafo de ionización a la llama	128



INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La creciente urbanización ha generado un aumento en el consumo de productos químicos, que tiene como consecuencia el incremento de la contaminación en agua, suelo y aire. Específicamente el sector agrícola se ve en la necesidad de emplear plaguicidas para controlar organismos no deseados en los campos, preservar la cosecha y cubrir la demanda de sus productos, sin embargo, debido a sus propiedades tóxicas, la utilización de plaguicidas es en muchos casos una práctica riesgosa e inadecuada, particularmente para los agricultores.

Actualmente a nivel mundial están registrados 6400 ingredientes activos correspondientes a plaguicidas que al combinarse con compuestos “inertes” resultan en más de 100, 000 productos comerciales [1].

La mayoría de este tipo de compuestos los cuales son utilizados actualmente, se desarrollaron hace más de 70 años, debido a que durante la Segunda Guerra Mundial se generó un desabasto de plaguicidas de origen natural como el extracto de crisantemo y la nicotina, lo que impulsó la manufactura de productos industriales con éstas propiedades.

En México se han usado plaguicidas agrícolas desde fines del Siglo XIX; hasta mediados del siglo pasado se utilizaban cerca de 40 compuestos de tipo botánico o inorgánico, entre estos, arseniato de plomo, aceto-arseniato de cobre (Verde de París) y una mezcla de sulfato de cobre y cal conocida como Caldo de Bordelés. La aplicación intensiva de plaguicidas sintéticos se inició en el país hacia 1948, con la introducción del DDT (Diclorodifeniltricloroetano) y, posteriormente, de otros plaguicidas organoclorados [2]. El promedio anual de consumo en México de plaguicidas se encuentra en poco más de 35 mil toneladas [3].

El grupo de plaguicidas que presentan mayor persistencia en el ambiente corresponde a los denominados compuestos organoclorados [4] utilizados en el área agrícola desmesuradamente y que por considerarse persistentes afectan a la atmósfera y a la salud humana.

Se ha demostrado que uno de los principales problemas de la exposición a plaguicidas son las Intoxicaciones Agudas por Plaguicidas (IAP); para los países más pequeños de América Latina, se refieren de mil a dos mil intoxicaciones anuales; señalando que más del 50% se presentan en países menos desarrollados y el 3% corresponde a trabajadores agrícolas expuestos [5].

Estos compuestos se difunden muy fácilmente a través del aire, agua y suelo, y forman parte de los Compuestos Orgánico Volátiles (COVs) [5]; ésta característica de volatilidad sirve como indicio en la aplicación de técnicas de adsorción. Por lo anterior, se pretende disminuir el impacto de los Compuestos Organoclorados (COs) a la salud con ayuda de sílices (SiO_2) microporosas dopadas con metales Cu, Fe y Ag al 2, 5 y 10%, de ésta forma se determina la capacidad de adsorción de dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, clorobenceno y cloroformo en dichos monolitos mediante la técnica de Cromatografía de Gases (CG).

La justificación de éste proyecto reside en la disminución del impacto de los Compuestos Organoclorados (COs) mediante la técnica de cromatografía de gases, usando como adsorbente monolitos de SiO_2 , Cu/SiO_2 , Fe/SiO_2 y Ag/SiO_2 , de ésta forma determinar cuál de ellas es la muestra con mayor adsorción frente a éste tipo de compuestos. Los resultados beneficiarán principalmente a las personas con alto índice de exposición a los pesticidas y al ambiente circundante, dando solución a las constantes intoxicaciones reportadas y por ende una mejor calidad de vida.

OBJETIVOS

GENERAL

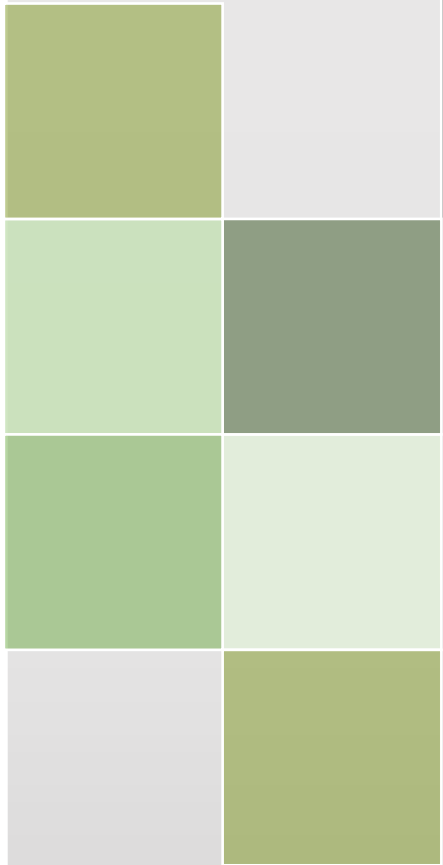
Determinar la capacidad de adsorción de dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, clorobenceno y cloroformo en sílices (SiO_2) microporosas dopadas con metales Cu, Fe y Ag al 2, 5 y 10%.

ESPECÍFICOS

- Caracterizar las sílices mediante técnicas como Difracción de Rayos X (DRX por sus siglas en inglés), espectroscopia de absorción Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM por sus siglas en inglés) y Adsorción de N_2 de alta resolución (HRADS por sus siglas en inglés).
- Obtener isothermas de adsorción a bajos grados de cobertura por cromatografía de gases de cada uno de los compuestos clorados a tratar a temperaturas mayores de 200°C y mínimas por arriba del punto de ebullición de cada compuesto organoclorado.
- Realizar los ajustes matemáticos de adsorción de Freundlich y Langmuir, así como determinar los parámetros termodinámicos de adsorción.
- Proponer aplicación para utilizar las sílices Cu/SiO_2 , Fe/SiO_2 y Ag/SiO_2 como auxiliares para reducir el impacto ambiental ocasionado sobre la atmósfera por el alto consumo de plaguicidas a base de compuestos clorados.

HIPÓTESIS

La funcionalización de la superficie de sílices con metales como el Cu, Fe y Ag aumenta la capacidad de adsorción de compuestos clorados, creando una opción viable para disminuir el impacto negativo sobre la salud.



CAPÍTULO I
ANTECEDENTES

1.1 Plaguicida

Se entiende por "**plaguicida**" cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos. [6].

1.1.1 Características y usos

Los plaguicidas pueden clasificarse de acuerdo al organismo que controlan, al modo en que actúan, los usos a los que están destinados o a su composición química (Tabla 1). Siendo el criterio de la composición química el que resulta más apropiado en el área de investigación.

Tabla 1. Clasificación de plaguicidas [7]

Clasificación	Ejemplo
De acuerdo al organismo que controla	Insecticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, rodenticidas, acaricidas, avicidas, entre otros.
Por su composición química	Inorgánico, orgánico, hidrocarburos, organoclorados, organofosforados, carbamatos.
Por su forma de acción	Inmediata, residual
Por su forma de aplicación	Fumigantes, adhesivos, polvos
Por su forma de penetración	Digestivos, respiratorios, tegumentarios, deshidratantes.
Por su formulación	Puros, rocíos, aerosoles, suspensiones, polvos, emulsiones.

A continuación se da una breve descripción de los más importantes, sin excluir las anteriores clasificaciones.

a) Los insecticidas y acaricidas pueden ser compuestos inorgánicos y orgánicos, que en general se estudian juntos, matan a los insectos y a los ácaros, respectivamente, y actúan en ellos de diversa forma. En algunos, por ingestión, cuando los insectos se comen las plantas tratadas. Otros los matan al entrar en contacto con su parte externa, dada la capacidad de atravesar el integumento. En el caso de los venenos sistémicos, se requiere que los absorba la planta y así se vuelva tóxica cuando el insecto se alimente de ella [8].

Los organofosforados constituyen el grupo de insecticidas más grande y diversificado. La mayoría de los organofosforados son más tóxicos que el DDT para el ser humano y otros animales superiores, siendo comparable su efecto nocivo a la de los insecticidas ciclodiénicos (dieldrín, aldrín, endrín).

b) Los fungicidas actúan de diferentes formas. Unos matan por contacto con el micelio del hongo expuesto en la superficie de la planta; generalmente son productos curativos. Otros matan a los hongos que viven dentro de ella y son del tipo preventivo; el tratamiento consiste en un compuesto que actúa en la planta y así evita la infección. Este tipo de fungicida funciona como una capa para prevenir la germinación de las esporas del hongo o para prevenir que el micelio penetre en la planta.

c) Los herbicidas integran un grupo muy importante de plaguicidas. En la agricultura de tecnología muy avanzada, las malezas son potencialmente las plagas más dañinas y ocasionan serias pérdidas en los cultivos. Los herbicidas requieren de mucho cuidado en su uso porque las malezas son con frecuencia muy parecidas a los cultivos, comparten la misma región donde éstos crecen y a menudo están presentes durante la misma temporada que el cultivo.

Los tres grupos de productos antes mencionados (insecticidas, fungicidas y herbicidas) son los más grandes del arsenal de plaguicidas. También hay compuestos específicos para matar otra clase de plagas; por ejemplo, nematodos, ratas y otros mamíferos pequeños [8].

Inclusive la síntesis de los primeros plaguicidas como el Hexaclorociclohexano (HCH) y el DDT, data de los años 40's y éstos fueron utilizados para el combate de vectores transmisores de enfermedades como la fiebre tifoidea y el paludismo [9]. En su mayoría los plaguicidas presentan una estructura molecular de tipo orgánico, a su vez éstos pueden dividirse en organoclorados, organofosforados, carbamatos y piretroides.

Ahora bien, en los últimos 20 años se incrementó el uso de plaguicidas en los países en desarrollo, tanto a nivel agrícola como en campañas de salud pública, incremento que se acompaña de uso inadecuado, de desconocimiento de daños a la salud y de la falta de investigaciones sobre sus efectos. La población económicamente activa del sector agrario, tiene mayor exposición, dado que utiliza el 85% de estos productos [5].

Más específicamente, en México las regiones con mayor uso de plaguicidas se encuentran distribuidas a lo largo del país, siendo éstas: Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco-Nayarit-Colima, Sonora-Baja California, Tamaulipas, Michoacán, Tabasco, Estado de México y Puebla-Oaxaca. Se calcula que en ellas se aplica el 80% del total de plaguicidas usados en el país [2]; de ser así, el campo recibe en promedio anual al menos 15 mil toneladas de plaguicidas que contienen un centenar de ingredientes nocivos para la salud, de los cuales 68 tipos de plaguicidas pueden causar cáncer, 21 alteran el desarrollo embrionario y causan daños reproductivos, 33 son disruptores endócrinos, 21 debilitan el sistema inmunológico y 50 ocasionan problemas de fertilidad masculina [10].

Según la definición de la Sociedad de Endocrinología, la perturbación endocrina o disrupción endocrina de los productos químicos se refiere al efecto de algunas sustancias o mezcla de sustancias químicas, que interfieren con cualquier aspecto de la acción de las hormonas [11]. Las hormonas son sustancias químicas naturales producidas por las glándulas endocrinas, distribuidas por todo el cuerpo

(hipotálamo, pituitaria, páncreas, tiroides, paratiroides, ovarios y testículos, principalmente), y son fundamentales para la función reproductiva y esenciales para el desarrollo normal del cuerpo y el cerebro [12] (ver Fig. 1).

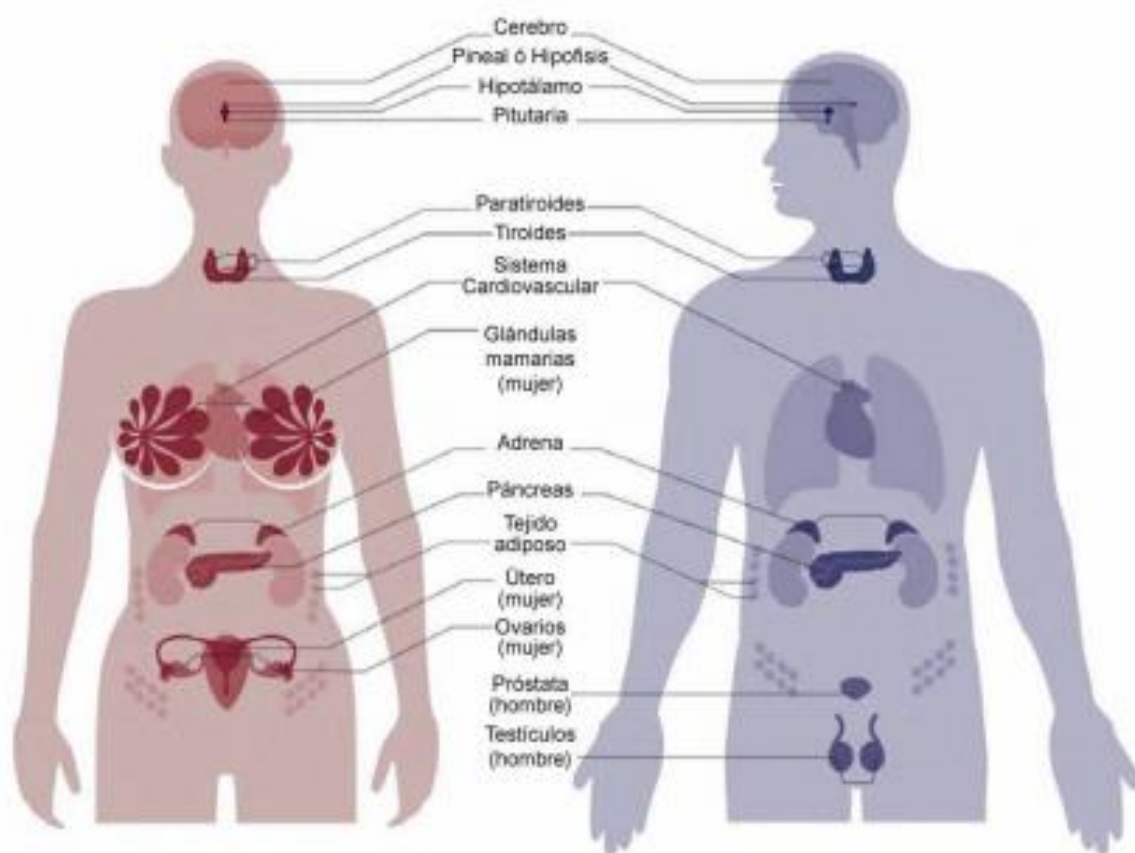


Fig. 1. Principales glándulas endócrinas del cuerpo humano femenino y masculino [12]

Las sustancias químicas, al imitar o bloquear una hormona natural, pueden llevar a un mal funcionamiento del sistema endocrino y alterar diversas funciones biológicas y fisiológicas, conduciendo a diversas enfermedades e incluso a la muerte. Entre los plaguicidas perturbadores endocrinos más estudiados se encuentran insecticidas como el DDT y el clorpirifós, y herbicidas como la atrazina, y el glifosato [12].

Cabe destacar que en México están autorizados 48 plaguicidas que interrumpen la formación de espermatozoides y secreción de hormonas masculinas, según pruebas con animales [10].

1.2 Compuestos Organoclorados (COs)

En general el plaguicida organoclorado es un compuesto químico orgánico constituido por un esqueleto de átomos de carbono, en el cual, algunos de los átomos de hidrógeno, son reemplazados por átomos de cloro (Fig. 2) [4]. Forman parte de la lista de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) identificados por el Programa para el Ambiente de Naciones Unidas (UNEP), por sus efectos sobre la biota acuática y terrestre, así como la salud pública [13].

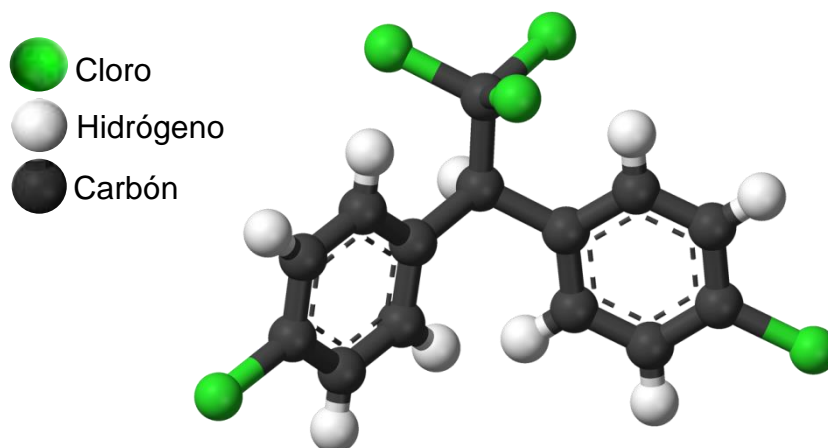


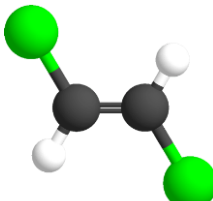
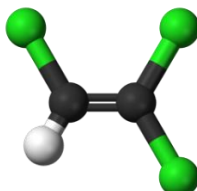
Fig. 2. Estructura química de Dicloro difenil tricloroetano (DDT) [14]

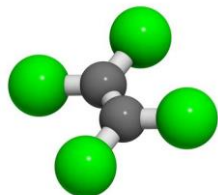
Por consiguiente los compuestos organoclorados (COs) como: dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, clorobenceno y cloroformo son compuestos orgánicos alifáticos halogenados, donde, el cloro (Cl), se une a un carbono simple de doble enlace; además éstos compuestos por lo general se usan extensamente en síntesis orgánica y otros son de uso industrial [15].

1.2.1 Propiedades y usos

Se considera como gran ventaja de los organoclorados el que muchos de ellos son muy baratos. Otra más es que tienen una acción residual: sus ingredientes permanecen activos durante un largo tiempo pero ésta misma persistencia resulta nociva puesto que son de degradación lenta, pudiéndose acumular en el organismo de quien esté expuesto. Para evitar posibles problemas de contaminación, en muchos casos los organoclorados están siendo reemplazados por organofosforados o carbamatos. La Tabla 2 muestra algunos de los usos comerciales de los compuestos organoclorados de manera resumida, así como sus propiedades.

Tabla 2. Propiedades y usos de los compuestos organoclorados

Compuesto	Propiedades	Uso comercial
 <p>Dicloroetileno Trans-1,2- dicloroeteno Fórmula: C₂H₂Cl₂ [16]</p>	<p>Punto de ebullición: 60 °C (cis), 48 °C (trans)</p> <p>Punto de fusión : -81.5 °C (cis), - 49.4 °C (trans)</p> <p>Solubilidad en agua: insoluble en agua, soluble en muchos disolventes orgánicos (éter, alcohol, benceno, acetona y cloroformo)</p>	<p>Disolvente de muchos productos (perfumes, tintes, resinas, aceites, termoplásticos, etc. Para adhesivos alimentarios y germicidas</p>
 <p>Tricloroetileno Fórmula: C₂HCl₃ [17]</p>	<p>Punto de ebullición: 87°C</p> <p>Punto de fusión: -73°C</p> <p>Solubilidad en agua, 0,1 g/100 mL a 20°C</p>	<p>Solvente de grasas, ceras, resinas, aceites, caucho, pinturas y barnices. Derivado del dicloruro de etileno se utiliza como plaguicida y</p>

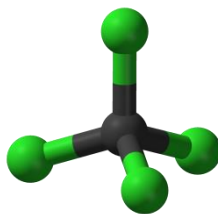


**Tetracloroetileno
(Percloroetileno,
tetracloroetano)**
Fórmula: C_2Cl_4 [18]

Punto de ebullición 121.2 °C
Punto de Fusión: -22.7 °C
Peso Molecular: 165,85
g/mol, Estado Físico:
Líquido
Solubilidad en Agua (g/mL)
0,015%; 20 °C

como producto químico
en industria.

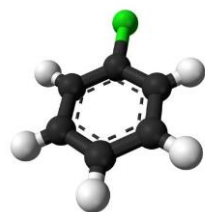
Tintorerías de lavado en
seco, repelentes de
agua, productos para
limpiar madera y
anestésico. Derivado del
dicloruro de etileno se
utiliza como plaguicida y
como producto químico
en industria.



***Tetracloruro de
carbono**
Fórmula: CCl_4 [19]

Punto de ebullición: 76.5°C
Punto de fusión: -23°C
Peso molecular: 153.8 g/mol
Solubilidad en agua: 0.1 g/
100 mL a 20°C

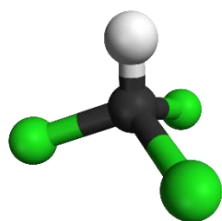
Antiguamente empleado
en líquidos de
refrigerantes y
propulsores para
aerosoles, extinguidores,
plaguicidas, limpieza en
seco de ropa, muebles y
alfombras.



**Clorobenceno
(Cloruro de benceno)**
Fórmula: C_6H_5Cl [20]

Punto de ebullición: 131 °C
Punto de fusión: - 45 °C
Peso molecular: 112,56
g/mol
Solubilidad: soluble en éter,
cloroformo, alcohol y
benceno

Se usa principalmente
como disolvente
desengrasante, como
agente químico
intermedio en la síntesis
de nitroclorobencenos,
en la industria de
limpieza en seco y en la
fabricación de resinas,



Cloroformo

Fórmula: CHCl₃ [21]

Punto de ebullición: 62 °C

Punto de fusión: -63 °C

Peso molecular: 119,38
g/mol,

Solubilidad: ligeramente
soluble en agua, miscible
con alcohol, éter, benceno,
disulfuro de carbono y
tetracloruro de carbono.

tintes, perfumes y
pesticidas.

Se emplea como materia
prima en la industria
química (fabricación de
carburos fluorados que
se utilizan como
refrigerantes, resinas,
plásticos, etc.),
fumigantes, insecticidas
y en general plaguicidas.

**Investigaciones de la NASA muestran que la atmósfera de la Tierra contiene una cantidad inesperadamente grande de CCl₄ que agota la capa de ozono de una fuente desconocida, décadas después de que el compuesto fue prohibido en todo el mundo [22].*

1.2.2 Efectos de COVs sobre la salud y medio ambiente

El hombre, al utilizar plaguicidas sintéticos para diversos fines como agricultura, ganadería, salud pública, etc., ha contaminado prácticamente todos los sustratos del ambiente biótico y abiótico, esto debido a la fácil dispersión de los compuestos organoclorados y principalmente por la gran persistencia de muchos de ellos en el ambiente. Inclusive se han originado problemas graves como la presencia de residuos de plaguicidas en los alimentos [23].

Éstos productos son muy insolubles en agua, solubles en compuestos de baja polaridad, bioacumulables e incluso en muchas ocasiones sus subproductos o productos de degradación llegan a ser más tóxicos que el compuesto original [24].

Los compuestos organoclorados causan efectos toxicológicos y entre ellos la alteración de la respuesta inmunológica del organismo [25].

Con lo que respecta a los seres vivos, se ha comprobado que varios compuestos inducen teratogénesis y mutagénesis [26], incluso que debido a las propiedades fisicoquímicas de los COVs, el ganado que ha estado expuesto a ellos, ya sea de manera directa o indirecta, secreta el compuesto original y sus productos de biotransformación junto con la leche, por ende, los derivados lácteos contienen éstos productos en elevadas concentraciones aún después de su procesamiento.

Por otra parte las aves de corral hacen lo mismo pero a través del huevo; por lo general las concentraciones de residuos de plaguicidas en el huevo son proporcionales a las concentraciones del plaguicida en el alimento [27].



Fig. 3. Contaminación alimenticia por Compuestos Organoclorados

Las intoxicaciones por plaguicidas ocurren con mayor frecuencia en primavera y verano, épocas en que se utilizan más dichos productos. Los individuos que manipulan plaguicidas concentrados, como formuladores, cargadores y aplicadores, están expuestos a mayores riesgos. Para los agricultores las posibilidades de intoxicación son elevadas pero menos graves.

La acción tóxica se produce cuando el agente químico alcanza el sitio de acción y ocasiona un daño bioquímico [28], que se revela en un organismo vivo, mediante señales y síntomas que desembocan en un estado patológico más o menos grave según el tipo de agente químico y de la concentración en el sitio de acción.

No obstante, el medio ambiente también es afectado por el uso indiscriminado de éstos compuestos. Sí bien para lograr actividad y mantener las demandas del mercado se han requerido de grandes insumos y constante uso de agroquímicos, se ha tenido como consecuencia la degradación del suelo ya que son susceptibles a la acumulación de Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) debido a procesos de adsorción con la materia orgánica y a la retención de agua [29]. Ésta acumulación puede afectar la capacidad del suelo para realizar las funciones de producción biológica, protección ambiental y sustento de la salud humana.

Los suelos agrícolas con fracciones superiores al 25% de limo y arcilla brindan una humedad adecuada por la capacidad de absorber y retener el agua, lo cual disminuye su permeabilidad, favoreciendo la acumulación y persistencia de los COPs.

Como los organoclorados tienen baja solubilidad en agua pero alta liposolubilidad, generalmente se encuentran en depósitos grasos tanto de animales como de vegetales, sin embargo estos compuestos pueden estar en forma soluble y ser adsorbidos en el material particulado quedando así disponibles para los organismos que lleguen a consumirla.

Cabe señalar que el aire no es la excepción ante dicha contaminación ya que los procesos de erosión y partículas libres de los compuestos hacen que se desplacen incluso de los sitios donde originalmente fueron aplicados y afecten zonas muy distantes. Éstos pueden encontrarse en forma de aerosol y vapor, o bien asociados con moléculas sólidas [30]. Una vez en el aire, estos residuos están

sujetos a transformaciones químicas y fotoquímicas que finalmente quedarán atrapados en la atmosfera por 35 años o más dependiendo del organoclorado que se trate.

1.3 Tecnología utilizada para el control de compuestos organoclorados

Actualmente los procesos de adsorción representan una opción viable en la remoción de compuestos organoclorados bajo corrientes de vapores. Muchos materiales porosos son empleados en la industria debido a su alta especificidad fisicoquímica, entre los que podemos mencionar a las sílices microporosas.

La ventaja que representa la adsorción de los compuestos organoclorados en materiales microporosos es la recuperación de éstos, así como la manipulación o disposición de manera controlada [31]. La adsorción se utiliza para separar los componentes de una mezcla, basada en la interacción que existe entre el compuesto con el adsorbente, en éste caso la sílice, para comprender éste fenómeno, se requiere definir algunos conceptos.

1.3.1 Adsorción

La adsorción se origina por las fuerzas atractivas entre el cuerpo sólido y las moléculas de gas. La adsorción ideal de moléculas en sistemas porosos depende del carácter de sus poros, tamaños y naturaleza química.

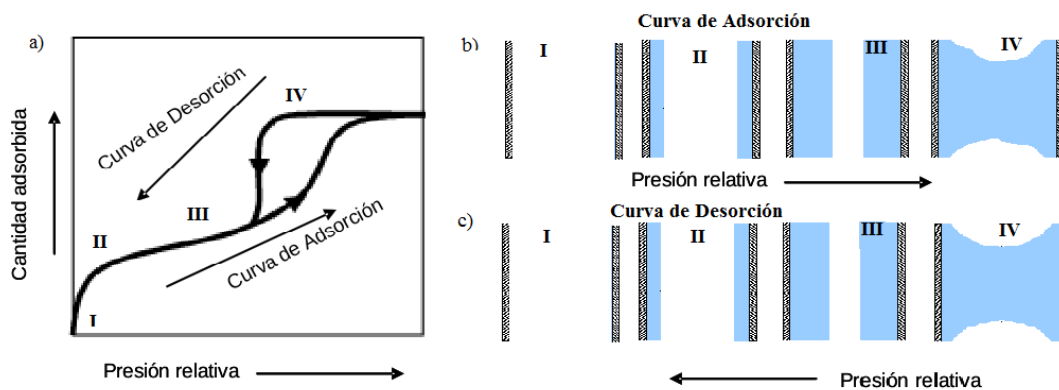


Fig. 4. Adsorción de una sustancia en superficie

El término adsorción también puede usarse para denominar el proceso en el cual las moléculas del adsorbible se transfieren a la capa interfacial y se acumulan en ella. En el caso particular de la adsorción en poros de tamaño similar a los adsorbibles se le llama comúnmente llenado de microporos [32].

Cuando el término es usado para denotar la contraparte de la adsorción, se dice desorción, que es el proceso contrario, donde la cantidad adsorbida disminuye progresivamente. Los términos adsorción/desorción son usados como adjetivos para indicar la dirección de determinadas cantidades adsorbidas que han sido calculadas, con referencia a la curva de adsorción o desorción (o punto). Los ciclos de histéresis de adsorción surgen cuando las curvas de adsorción o curva límite ascendente (CLA) y desorción o curva límite descendente (CLD) no coinciden [33]. El material en el estado adsorbido es conocido como adsorbato, mientras que el adsorbible es el mismo componente en la fase fluida.

Estas fuerzas atractivas pueden ser clasificadas en dos tipos fundamentales: físicas (fisisorción) y químicas (quimisorción).

1.3.1.1 Adsorción física (fisisorción)

La fisisorción es debida a las fuerzas de Van der Waals entre sólido y contaminante gaseoso, la adsorción física puede compararse con el fenómeno de condensación. Si las fuerzas de atracción intermolecular entre el sólido y el contaminante son mayores que las del propio contaminante, éste se concentrará en la superficie del sólido. Es un fenómeno reversible, por lo que se puede recuperar o desorber el contaminante adsorbido.

Normalmente, en el proceso se desprende calor debido a la condensación de la sustancia adsorbida sobre la superficie del sólido tanto externa como interna (sí

éste es muy poroso). Hay formación de multicapas y el adsorbato conserva su identidad [34].

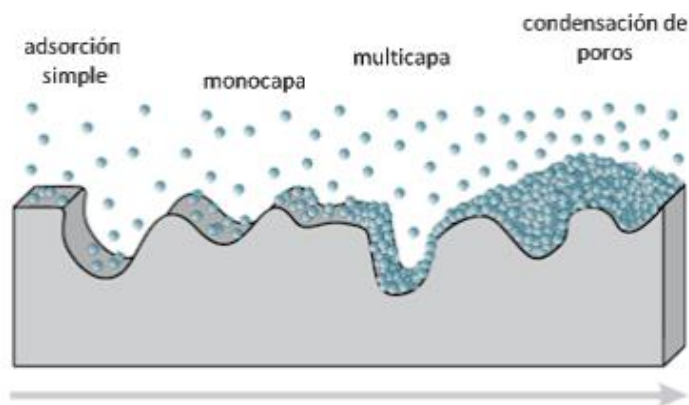


Fig. 5. Fisiorción [66]

1.3.1.2 Adsorción química (quimisorción)

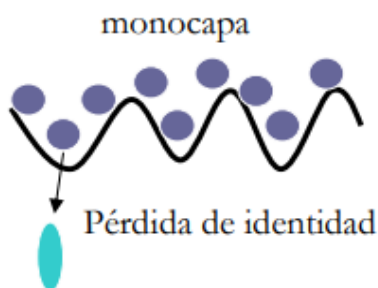


Fig. 6. Quimisorción [35]

En la quimisorción las fuerzas interactuantes son de tipo iónico y/o covalente donde hay intercambio de electrones del adsorbente y el contaminante, por lo que su desorción es muchas veces inviable, no pudiéndose regenerar el adsorbente [34]. No

hay desorción a menos que sean cambios muy drásticos, hay formación de monocapas y el adsorbato puede perder su identidad.

Por otro lado; cuando las moléculas del absorbible penetran en la capa de la superficie y entran a la estructura del sólido, se utiliza el término **absorción**.

A veces es difícil o imposible distinguir entre los términos adsorción y absorción, así que es conveniente usar un término más amplio: la sorción, que abarca ambos fenómenos y de ahí derivan los términos, sorbentes, sorbatos y sorbibles [33].

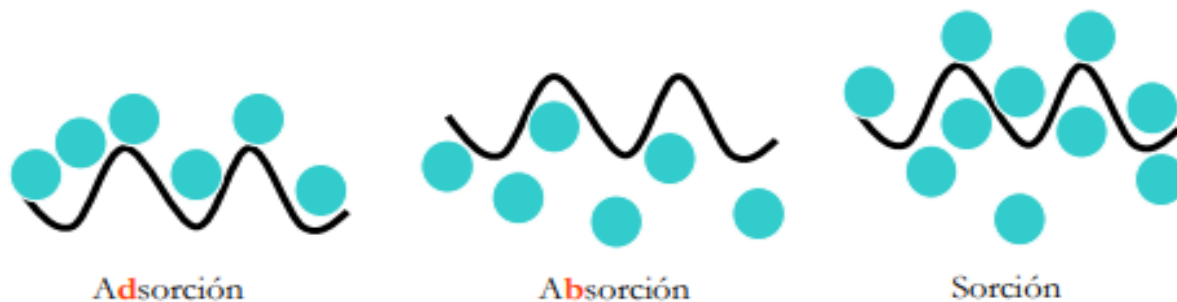


Fig. 7. Comparativa entre adsorción, absorción y sorción [35]

En la Tabla 3 se establecen algunos criterios de distinción entre los fenómenos de fisisorción y quimisorción. Donde E_a es energía de adsorción.

Tabla 3. Criterios de distinción

Criterio de distinción	Quimisorción	Fisisorción
Tipos de enlace	Covalente	Fuerzas de Van der Waals
Calor de adsorción ($-\Delta H_{ads}$)	40-800 KJ/mol	8-20 KJ/mol
Energía de activación	Si hay	No hay
Temperatura	Depende de la E_a	Depende del punto de ebullición
Tipo de adsorción	No reversible	Reversible
Saturación	Monocapa	Multicapas

1.3.2 Determinación de la adsorción

Para determinar la cantidad de sustancia adsorbida es necesario encontrar experimentalmente la presión del gas o de la concentración del adsorbato en el recipiente (reactor) donde se lleve a cabo la adsorción, antes y después del proceso [36].

1.3.3 Isoterma de adsorción

Una isoterma de adsorción, es la relación general entre la cantidad de gas adsorbido por un sólido, a temperatura constante como función de la presión del gas. La cantidad de sustancia adsorbida se define como un exceso en moles

sobre la capa superficial, relacionado a 1 cm^2 de superficie o bien 1 g de adsorbente y se designa con la letra “a”, por lo tanto las unidades de adsorción serán $(\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ o } \text{mol}/\text{g})$ [36].

Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado.

1.3.3.1 Clasificación de isotermas

En 1985 la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés IUPAC realiza la clasificación de isotermas de fisorción que fue de 6 tipos [37]. Sin embargo, en los pasados 30 años se han identificado nuevas características para estas isotermas y se han mostrado relacionadas con estructuras particulares de poro. En la Figura 8 se muestra un esquema de cada una de ellas.

Isotermas reversibles TIPO I

Están dadas por sólidos microporosos en la que los poros no superan a los 2 nm de diámetro teniendo superficies externas relativamente pequeñas, con áreas superficiales muy altas, a veces superior a los $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo: carbones activados, tamices moleculares zeolíticos, óxidos porosos, donde la adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos más que por el área superficial interna. Es cóncava en el eje p/p^0 y la cantidad adsorbida se acerca al valor límite cuando $p/p^0 \rightarrow 1$. Se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas.

Generalmente la meseta es casi horizontal y no presenta histéresis, ésta meseta se da porque los poros son tan estrechos que se llenan a baja presión, es decir,

inferior al 0,01 de la presión relativa. Una vez llenos los poros, la adsorción restante se produce al exterior del material poroso.

Isotermas tipo I (a)

- a) Se dan por materiales microporosos teniendo en su mayoría microporos angostos (de $W < \sim 1\text{nm}$).

Isotermas tipo I (b)

- b) Están dados por materiales con una distribución de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo microporos más anchos y posiblemente mesoporos angostos ($W = \sim 2.5\text{nm}$). Materiales que presentan este comportamiento: carbones activados, zeolita, tamices moleculares y ciertos óxidos porosos.

Isotermas reversibles TIPO II

Se dan por la fisisorción de la mayoría de gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. Es la forma normal de la, representa una adsorción de monocapa-multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que presente un punto de inflexión el cual señala el momento en el que el recubrimiento de la monocapa está completo y así a punto de iniciar la adsorción en multicapa.

Isotermas reversibles TIPO III

Corresponde a una interacción muy débil entre el sólido y el gas, de hecho hay más fuerza de interacción entre dos moléculas adsorbidas, la ausencia de meseta indica la formación de monocapa. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

Isotermas reversibles TIPO IV

El comportamiento de adsorción en mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsorbible, además de las interacciones con las

moléculas condensadas. En este caso, la adsorción inicial de mono y multicapa en las paredes de los mesoporos, que toma el mismo camino que la parte de la isoterma tipo II, es seguida de la condensación de poros.

La condensación de poros es un fenómeno donde un gas se condensa a líquido en un poro a presión p menor a la presión de saturación p^0 del líquido en bruto. Una característica de la isoterma tipo IV es una meseta de saturación final de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión).

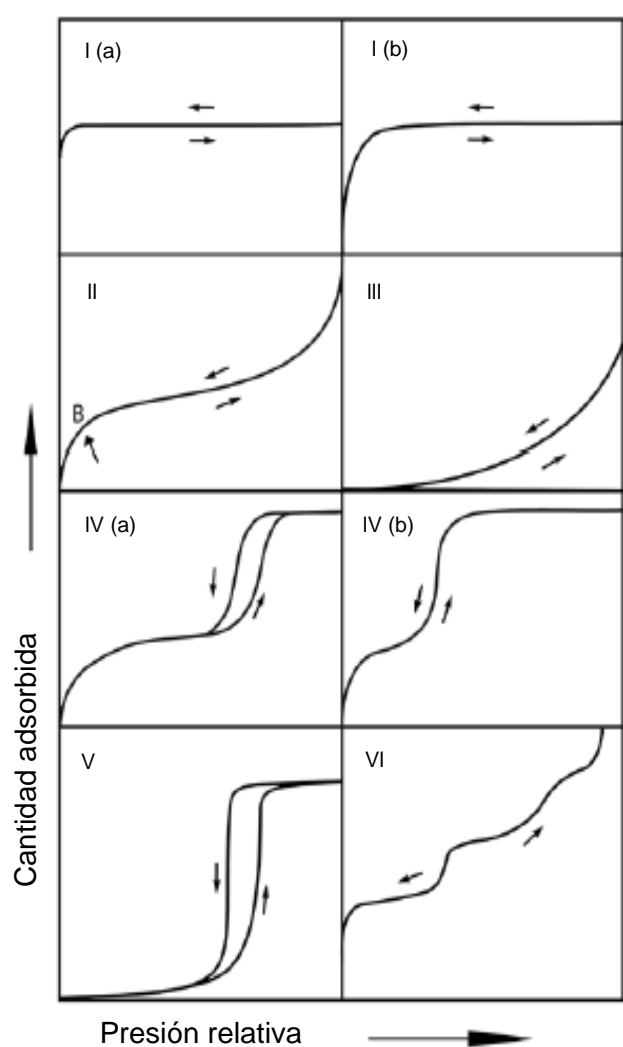


Fig. 8. Clasificación de isothermas de fisorción según IUPAC [37]

Las características que presenta la isoterma son el ciclo de histéresis el cual se relaciona a la condensación capilar en los mesoporos y el límite de la actividad adsorbida en el intervalo de presión relativamente alta.

Adsorbentes mesoporosos: geles óxidos, adsorbentes industriales y tamices moleculares mesoporosos; con tamaños de poro entre 15 y 1000 Å presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias.

Isotermas reversibles TIPO IV (a)

La condensación capilar es acompañada por un ciclo de histéresis, esto ocurre cuando el ancho de poro excede cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y de la temperatura. Con adsorbentes de mesoporos de ancho

menor, se observa la aparición de isothermas completamente reversibles tipo IV. En principio la isoterma tipo **IV (b)** también dan mesoporos cónicos y cilíndricos, cercanos al final.

Isothermas reversibles TIPO V

Éste tipo de isoterma al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico y se puede obtener con ciertos adsorbentes porosos.

Isothermas reversibles TIPO VI

Se da en adsorbentes no porosos con superficie completamente uniforme, éste tipo de adsorción en escalones, siendo la altura del escalón la capacidad de la monocapa y el número de escalones es el número de capas adsorbidas, ocurre sólo para sólidos como Kr (Kriptón) a 90K en negro de carbono grafitizado a temperatura bajas.

Se han desarrollado varias isothermas para usarlas en el modelado del equilibrio de adsorción. Aunque numerosas isothermas de adsorción existen y son útiles, los modelos más comunes que se usan para describir el equilibrio entre un adsorbente y un adsorbato son las ecuaciones de adsorción de Freundlich, Langmuir, BET, Dubinin-Raduskevich, Henry o Van 't Hoff.

1.3.3.2 Ciclo de Histéresis

El ciclo de histéresis se presenta cuando el proceso de adsorción sigue una trayectoria y el proceso de desorción otra diferente. Los ciclos de histéresis que se clasifican mediante la adsorción de N_2 según la IUPAC son: tipo H1, H2, H3, H4 y H5.

De manera general, el H1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí, característico de los materiales MCM-41 (cilindros

abiertos y cerrados). En contraste, la tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en una meseta pronunciada, por ejemplo en óxidos inorgánicos como los geles de sílice.

Las tipos H3 y H4 no presentan una meseta a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción, provenientes de los materiales “Slit-shaped” (en forma de hendidura) como las arcillas pilareadas y carbones activados.

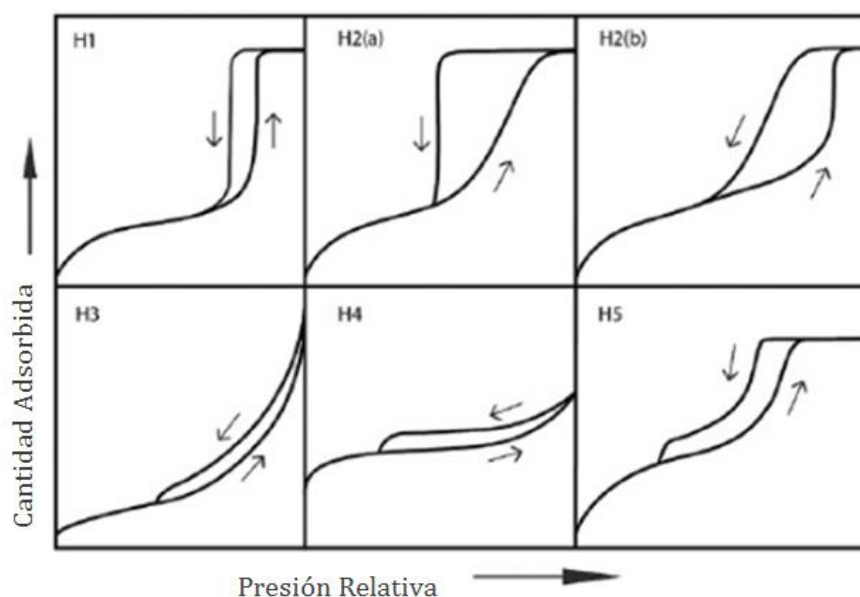


Fig. 9. Clasificación de ciclos de histéresis según IUPAC [37]

De manera más específica en la Tabla 4 se explican las características de cada uno de los ciclos de histéresis.

Tabla 4. Características de Ciclos de Histéresis [37]

Ciclo de histéresis	Características
Tipo H1	Presentado por materiales que exhiben una zona pequeña de mesoporos uniformes como algunos vidrios de poros controlados y ordenados, carbones mesoporosos, así como materiales que

	<p>consisten en poros con canales cilíndricos bien definidos o aglomerados compactos de esferas rígidas de diámetros aproximadamente uniformes.</p>
Tipo H2	<p>Dada por estructuras de poro más complejas donde los efectos de red son importantes, es decir, substratos desordenados donde la distribución de tamaño de poros y forma de éstos no está bien definida o presentan cuellos de botella. El aumento de la rama de desorción, que es característico de la H2(a) puede atribuirse al bloqueo de poros pero la distribución de tamaño de ancho de cuello ahora es mayor. Ejemplo de esto lo dan las espumas de sílices meso celulares y ciertas sílices mesoporosas ordenadas después de tratamiento térmico.</p>
Tipo H3	<p>Estos ciclos tienen dos características: i) la rama de adsorción recuerda a la isoterma tipo II, ii) el límite inferior de la rama de desorción está normalmente localizada a una cavitación inducida p/p^0. Ciclos de este tipo no presentan algún límite superior de adsorción a altas p/p^0, están dados por agregados no rígidos de partículas tipo placa (ciertas arcillas) lo que da lugar a poros entre estas curvas paralelas, pero también si la red del poro consiste en macroporos que no están completamente llenados con poros condensados. Presenta un fenómeno denominado efecto de la fuerza de tensión presente en una presión relativa de 0.4-0.45 donde existe un cierre abrupto de la curva de histéresis.</p>
Tipo H4	<p>En esta, la rama de adsorción está ahora compuesta de la tipo I y II, la subida más pronunciada a baja p/p^0, asociada con el llenado de microporos debido a la asociación con poros estrechos en forma de placas paralelas pero con tamaños de poros en la región de microporos.</p> <p>Este efecto puede ser asociado a una retención intensa de las moléculas de adsorbato en microporos de tamaños muy cercanos a</p>

los correspondientes a las moléculas de adsorbato o a la existencia de cavidades porosas no rígidas que se expanden o contraen con la entrada o salida de moléculas hacia o desde su interior o incluso pueden quedar atrapadas para siempre por el sólido. Se encuentran en agregados de cristales de zeolitas, algunas zeolitas mesoporosas y carbones micro-mesoporosos.

Tipo H5

Aunque es inusual, tiene una forma distintiva asociada a ciertas estructuras de poro conteniendo tanto mesoporos abiertos como parcialmente bloqueados (arreglos hexagonales de sílice).

1.3.4 Isoterma de Langmuir

En 1918 Irving Langmuir dedujo la isoterma Tipo I empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido [38]. Se utiliza en el modelado del equilibrio de adsorción. Además ésta isoterma se refiere al caso ideal de la adsorción sobre una superficie homogénea energéticamente hablando. Para sólidos microporosos es preferible recurrir a la ecuación de Langmuir que se basa en los siguientes postulados:

- i. Cada partícula al adsorberse en la superficie está unida a un sitio activo y cada sitio acepta una partícula.
- ii. La adsorción es un proceso dinámico, constituido por dos acciones opuestas: condensación de moléculas en la superficie y evaporación de las mismas hacia la fase gaseosa; cuando la velocidad de estos dos efectos se iguala, se alcanza el equilibrio de adsorción y la presión permanece invariable.
- iii. La interacción del gas con el sólido es igual en todos los sitios activos, lo cual supone una superficie energéticamente homogénea.
- iv. No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
- v. El número de moléculas gaseosas en la superficie es proporcional a la presión.

- vi. La adsorción y desorción son activadas: las partículas necesitan vencer una energía de activación para adsorberse y otra para desorberse.

La ecuación general en el modelo de Langmuir que se emplea en este estudio para obtener las isothermas:

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{ka_m} + \frac{P}{a_m} \quad (\text{Ec. 1})$$

1.3.5 Isotherma de Freundlich

El modelo empírico de Freundlich se utiliza principalmente cuando se tiene un proceso de fisorción. En la **Ec. 2** se observa la forma en que se expresa el modelo de Freundlich [5].

$$a = K_f p^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde a es la capacidad de adsorción en equilibrio con el adsorbente, K_f es la constante de equilibrio de Freundlich que indica la capacidad de adsorción y la afinidad del adsorbato por el adsorbente, $1/n$ se define como la velocidad de saturación del adsorbato.

Posteriormente, la isoterma de Freundlich se obtiene a partir de la ecuación logarítmica:

$$\log a = \log K_f + \frac{1}{n} \log p \quad (\text{Ec. 3})$$

La aplicación más común de éste modelo es para predecir la tendencia de un comportamiento que será adsorbido en superficies heterogéneas en un sólido.

1.3.6 Método de Dubinin

Ninguna teoría existente es capaz de proporcionar una descripción matemática general del llenado de microporos. Por ejemplo el volumen de microporo se

obtiene aplicando ecuaciones relativamente simples como la de Dubinin-Radushkevich [39], a los datos de las isotermas de adsorción en un intervalo limitado de p/p^0 y a una sola temperatura. Para este propósito se pueden aplicar diferentes modelos experimentales a la isoterma de adsorción para determinar el volumen de microporo (W_0) a partir de la zona de p/p^0 bajas y medias; estos modelos son los tradicionales gráficos de Dubinin con sus respectivas variantes:

- Dubinin-Raduskevich (DR) para carbones
- Dubinin-Astakhov (DA) para zeolitas
- Dubinin-Kaganer (DK) para superficies abiertas que pueden considerarse como superficies planas.

La ecuación de DA (Ec. 4) es una ecuación más generalizada para determinar tanto el volumen microporoso y la superficie específica, considerando las interacciones entre las moléculas adsorbidas y las interacciones con el material.

$$\ln(V_a) = \ln(V_0) - \left(\frac{A}{E}\right)^n \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde: $A = RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)$ y se requiere conocer V_0 , A y n . Además E y n son los responsables de la heterogeneidad superficial para cada adsorbato, aunque se considera que mientras más grande sea el valor de n , el adsorbente será más microporoso [40].

1.3.7 Calor isostérico de adsorción

El calor de adsorción es la magnitud termodinámica que describe desde un punto de vista cuantitativo las interacciones entre un adsorbente y el adsorbato correspondiente. Su valor se puede deducir de las isotermas de adsorción. El calor de adsorción isostérico es el más utilizado para el cálculo de lechos fijos, el cual viene dado por la ecuación de Classius-Clapeyron (Ec.5).

$$\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_a = \frac{q_{st} a}{RT^2} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde p es la presión de equilibrio cuando a moles de gas son adsorbidos a la temperatura T en Kelvin (K). Los calores de adsorción pueden determinarse a partir de isothermas medidas a diferentes temperaturas o independientemente por métodos calorimétricos [41].

1.3.8 Materiales porosos

Un poro puede definirse como un espacio hueco de forma geométrica muy sencilla en el cual durante un proceso capilar ocurre un fenómeno irreversible elemental.

La textura de los materiales se define por la geometría del espacio ocupado por poros y huecos. Así mismo la porosidad es un concepto relacionado con la textura y se refiere al volumen de los poros en un material. Ahora bien, los sólidos porosos están morfológicamente clasificados dentro de los sólidos esponjosos y corpusculares. La IUPAC sugiere la clasificación de los poros de acuerdo a su amplitud crítica W en:

Tabla 5. Clasificación de tamaño de poro, W , nm [42]

Clasificación	Diámetro de poro, nm
Microporos	$W < 2$
Mesoporos	$2 < W < 50$
Macroporos	$W > 50$

Los microporos se pueden reagrupar en tres subgrupos llamados:

- Supermicroporos ($0.7 < W < 2$ nm).
- Ultramicroporos ($W < 0.7$ nm)
- Ultraporos ($W < 0.35$ nm).

Ésta clasificación se basa en el siguiente principio: cada intervalo de tamaño de poro corresponde a ciertas propiedades de adsorción muy específicas reflejadas en las isothermas correspondientes.

En los microporos, los potenciales de ambas paredes se traslapan debido a que se encuentran muy cerca una de la otra; esto conduce a que el potencial de interacción con las moléculas del adsorbato sea mucho mayor que en los poros de mayor tamaño y, por lo tanto, a que la cantidad de sustancia adsorbida a una determinada presión sea también mayor. En los mesoporos se lleva a cabo el fenómeno de la condensación capilar en virtud de la extrema curvatura de los meniscos del líquido y las isothermas de adsorción correspondientes exhiben el llamado ciclo de histéresis. Los macroporos son tan anchos, que prácticamente es imposible determinar la curvatura del menisco debido a que la isoterma de adsorción tiende a la recta cuando $p/p^0 \sim 1$ [42].

En la última actualización de la IUPAC se incluye el término de nanoporo para las clasificaciones anteriores, con la condición de un límite superior de ~ 100 nm [43].

1.4 Materiales empleados en el proceso de adsorción de compuestos organoclorados

Las sílices se han utilizado experimentalmente como estructuras de soporte para sistemas químicos a escala molecular. Son materiales sólidos microporosos obtenidas por el método de sol-gel que permite sintetizar materiales con elevado grado de pureza y homogeneidad por medio de las técnicas de la preparación del proceso tradicional.

La sílice microporosa (Fig. 10) es una de las varias formas de la sílice amorfa, donde la superficie del gel de sílice contiene grupos silanoles (Si-O-H) y siloxanos (Si-O-Si) por tanto su naturaleza es polar y se utiliza en la adsorción de agua a bajas temperaturas; en estas condiciones su capacidad de adsorción de agua es superior a la de otros adsorbentes como las zeolitas o la alúmina activada.

En muchos de los casos, el grupo silanol actúa como sitio activo de adsorción. Cuando las moléculas de adsorbato interactúan con la superficie de los grupos silanoles existe la posibilidad de que estas moléculas puedan interactuar no solamente con un grupo silanol sino con dos o más grupos de éste tipo al mismo tiempo [44]. La síntesis de las sílices y su caracterización físico-química respectiva han sido reportadas previamente [31].

Vale la pena enfatizar que ningún otro óxido semiconductor se compara en calidad dieléctrica con el SiO_2 . Por ejemplo, las características de aislamiento eléctrico del óxido de germanio (GeO_2) son muy pobres, además de que éste se disuelve en agua.

La oxidación de arseniuro de galio (GaAs) tampoco produce un buen óxido debido a que un elemento se oxida mucho más fácilmente que el otro, lo que produce la segregación de una fase metálica [45].

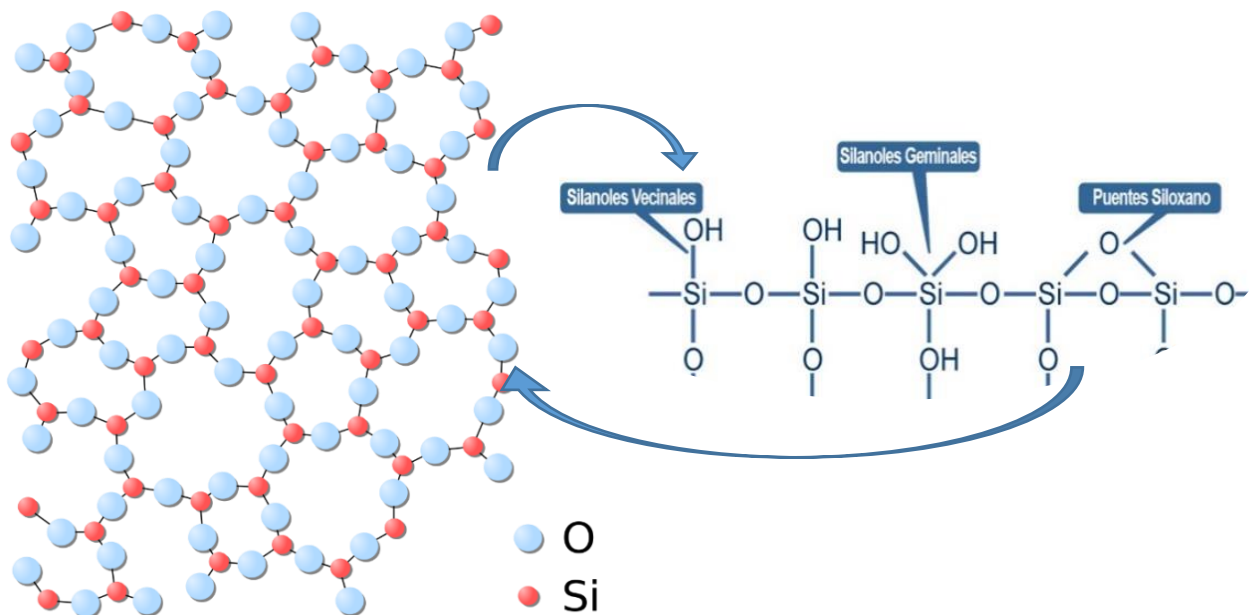


Fig. 10. Forma amorfa de Sílice (Vidrio Silicato)

Los silicatos tienen como unidad estructural una geometría tetraédrica SiO_4 . Estos tetraedros pueden compartir cada uno de sus vértices (átomos de oxígeno) y de ésta manera es posible construir un vasto arreglo de estructuras como cadenas, planos y redes tridimensionales infinitas.

Estas estructuras en esencia forman moléculas gigantes. Cuando se sustituyen átomos de silicio por otro tipo de átomos se incrementa aún más la densidad de tales estructuras (silicatos cristalinos) como se muestra en la Fig. 11.

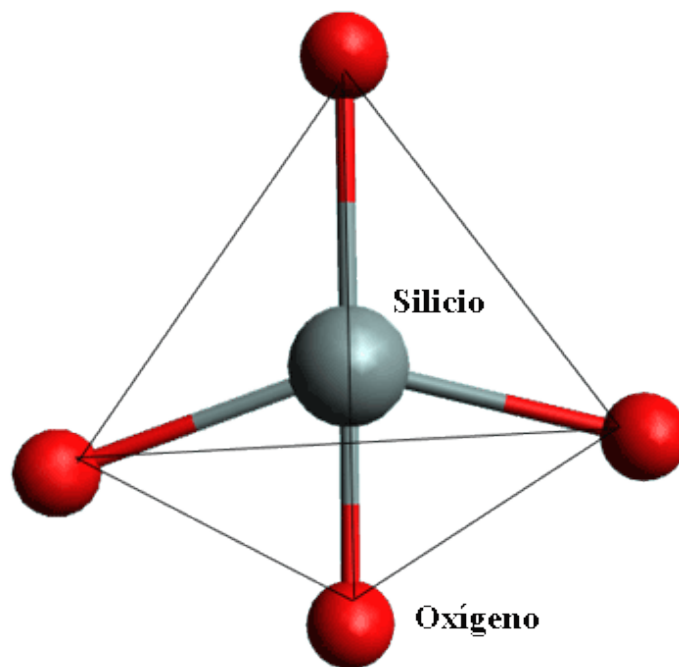
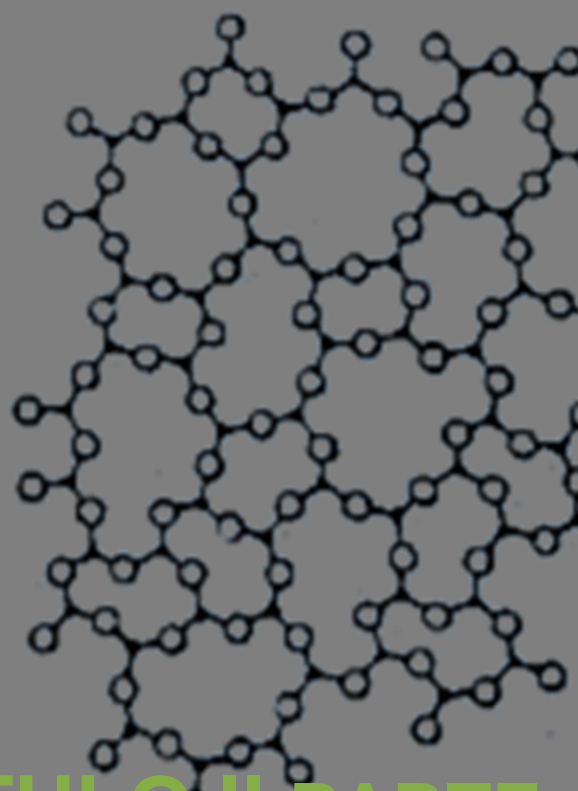
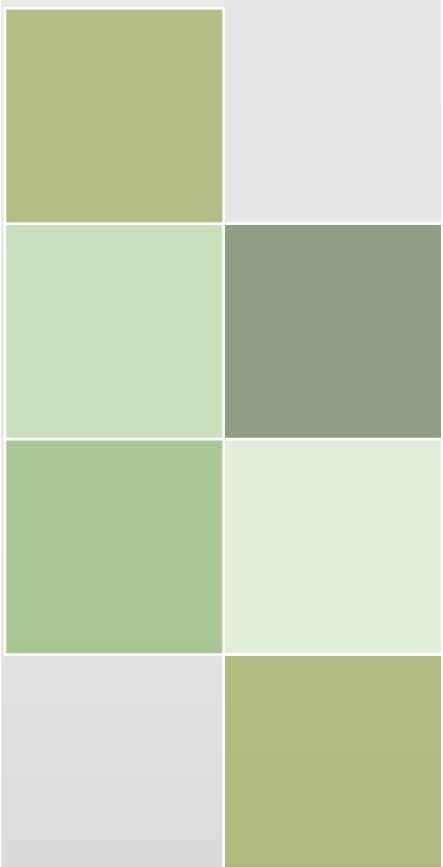


Fig. 11. Unidad estructural de la SiO_2

En la estructura donde cada uno de los vértices del tetraedro está conectado a otro tetraedro se consigue una red tridimensional infinita cuya fórmula química se conoce como SiO_2 (dióxido de silicio). Es posible encontrar varias formas o estructuras cristalinas distintas del SiO_2 (Cuarzo, cristobalita, coesita, tridimita y poetita). La forma no cristalina (amorfa) de ésta estructura se conoce como vidrio silicato.

Para el caso de los vidrios preparados por sol-gel, su estructura final se define después de la transformación de la solución homogénea o sol a un sólido final. En ésta transformación, la estructura de sílice va de una unidad tetrahedral $\text{Si}(\text{OH})_4$ aislada a una red tridimensional de unidades tetrahedrales SiO_4 interconectadas, pasando por cadenas lineales. Durante éste proceso el ángulo de enlace es Si-O-Si y exhibe un giro en el intervalo de valores de 120° a 180° [46].



CAPÍTULO II PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los adsorbentes empleados fueron monolitos de (SiO_2 , Cu/SiO_2 , Fe/SiO_2 y Ag/SiO_2 al 2,5 y 10%, obtenidos a partir de la técnica sol-gel, proporcionados por el Dr. Maximiliano Asomoza Palacios de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Jeringa de 10, 50 y 100 μL , columnas de acero inoxidable de 30 cm de largo con diámetro externo de 4 mm y diámetro interno de 2 mm.

2.2 Reactivos

Los Compuestos Organoclorados (COs) empleados como adsorbibles fueron: dicloroetileno (J. T. Baker, grado reactivo con 99% de pureza), tricloroetileno (J. T. Baker, grado reactivo con 100 % de pureza), tetracloroetileno (Sigma-Aldrich, grado reactivo con 99% de pureza), tetracloruro de carbono (J. T. Baker, grado reactivo con 99.9 % de pureza), clorobenceno (J. T. Baker, grado reactivo con 100 % de pureza) y cloroformo (Sigma-Aldrich, grado reactivo con 99 % de pureza).

Como gas portador se utilizó He (Helio grado cromatográfico, 99.9 % de pureza, ultra seco, LINDE), como gases de combustión se utilizaron Aire (grado cromatográfico, 99.9 % de pureza, ultra seco, LINDE) e Hidrógeno (H_2 grado cromatográfico, 99.9 % de pureza, ultra seco, LINDE).

2.3 Caracterización

2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de Difracción de Rayos X se realizó con un difractómetro SIEMENS D500 utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$), operando a 40kV y 30 Ma, ésta técnica determinó la mineralogía y cristalografía del material con patrones estándar de difracción de rayos X.

2.3.2 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

Para obtener las fotomicrografías de la superficie y la morfología [47] de las sílices se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Jeol JSM-6610 LV.

2.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para la obtención de los espectros de las muestras se utilizó el equipo Spectrum One FTIR-ATR (ATR por sus siglas en inglés, Reflexión Total Atenuada) el cual permitió determinar por medio de ondas vibracionales de la estructura de los compuestos adsorbidos en las sílices así como también determinar los grupos funcionales generados a partir de la adsorción.

2.3.4 Adsorción de Nitrógeno

Para evaluar la estructura porosa de los materiales se aplicó la adsorción-desorción de N_2 a 77 K, con ese fin se utilizó el analizador automatizado de fisisorción y quimisorción Quantachrome AS1-C-MS, evaluando las isothermas obtenidas con la aplicación de distintas teorías para determinar los parámetros texturales.

2.3.5 Cromatografía de gases

Las señales cromatográficas fueron determinadas con un equipo marca SHIMADZU GC-14A constituido con un Detector de Ionización a la Flama (FID por sus siglas en inglés).

2.4 Metodología

2.4.1 Preparación de la muestra

- Las sílices son sometidas a una homogenización de partícula, haciéndose pasar la muestra por una malla de malla de 250 y 177 micras (tamiz 60-80 mesh).

- Posteriormente la sílice es pesada y colocada en el interior de la columna cromatográfica entre 0.7 g y 1g dependiendo del volumen del interior de la columna, a éste proceso se le denomina empacado.
- Se instala la columna empacada en el cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-14A característico por tener un Detector de Ionización a la Flama (FID por sus siglas en inglés).
- Apertura de gases y revisión de conexiones para evitar fugas. Se utiliza como gas portador Helio.
- Encendido y estabilización del cromatógrafo, así como estabilización de línea base en el programa PeakSimple que comprueba la ausencia de fugas de algún gas.
- Corrida de muestras a temperatura decreciente, donde se programa el detector a 210°C, columna e inyector a 200°C por especificaciones técnicas del mismo cromatógrafo SHIMADZU GC-14A.

2.4.2 Análisis de la muestra

- Se utiliza jeringa de 10 μL e inyectan entre 2-5 μL de muestra para poder obtener una señal significativa en el graficador.
- El número promedio de inyecciones del compuesto organoclorado dependerá de su punto de ebullición, siendo éste el límite más bajo de temperatura a la cual se pondrán llevar a cabo las corridas cromatográficas.

2.4.3 Obtención e interpretación de resultados

- Con el cromatograma se realizan los cálculos correspondientes para la obtención gráfica de la isoterma de adsorción de cada compuesto sobre los adsorbentes estudiados a las temperaturas experimentales, donde a (mmol por gramo de adsorbente) vs p (mmHg).
- Se obtienen los calores isostéricos de adsorción para cada adsorbible utilizando los métodos de cálculo que se enlistan a continuación.



CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de Rayos X

La Fig. 12 muestra los patrones DRX de las sílices dopadas con cobre (Cu), hierro (Fe), plata (Ag) y sílice sin dopaje (SiO_2) en comparación con un difractograma del cuarzo. La presencia de señales no definidas son características de los materiales amorfos, tales como las sílices sintéticas. En contraposición, el cuarzo presenta picos bien definidos, denotando así la presencia de un material con estructura cristalina. En el difractograma se observa el patrón de difracción con señales de α -cuarzo ubicadas en 2θ : 21° , 22° y 27° . Estas señales son relacionadas con planos determinados de la estructura cristalina de α -cuarzo [48], lo que implica pequeños cambios en la disposición de los tetraedros (SiO_4) debido a las distintas formas cristalinas [49].

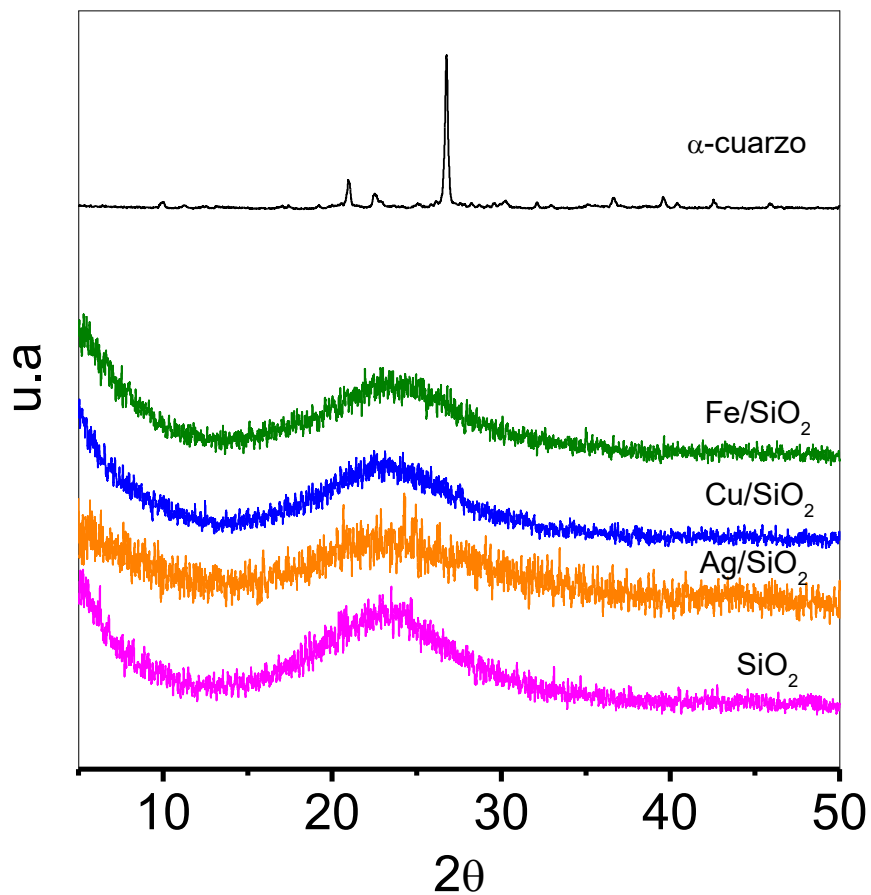


Fig. 12. Difractograma de Rayos X de sílices dopadas y sin dopaje

3.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) de los monolitos de sílices

En la Fig. 13 se observan los espectros IR de las sílices en estudio y donde las vibraciones del enlace siloxano (Si-O-Si) se encuentran en $\lambda \approx 1070 \text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones del enlace silanol (Si-O-H) en $\lambda \approx 956 \text{ cm}^{-1}$ [50]. Los espectros de las sílices van aumentando su tamaño conforme incrementa el dopaje dentro del intervalo $4000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$, sin embargo Cu/SiO₂ 5% tiene una vibración mucho más amplia a comparación con del resto de las sílices en la zona de los enlaces siloxanos.

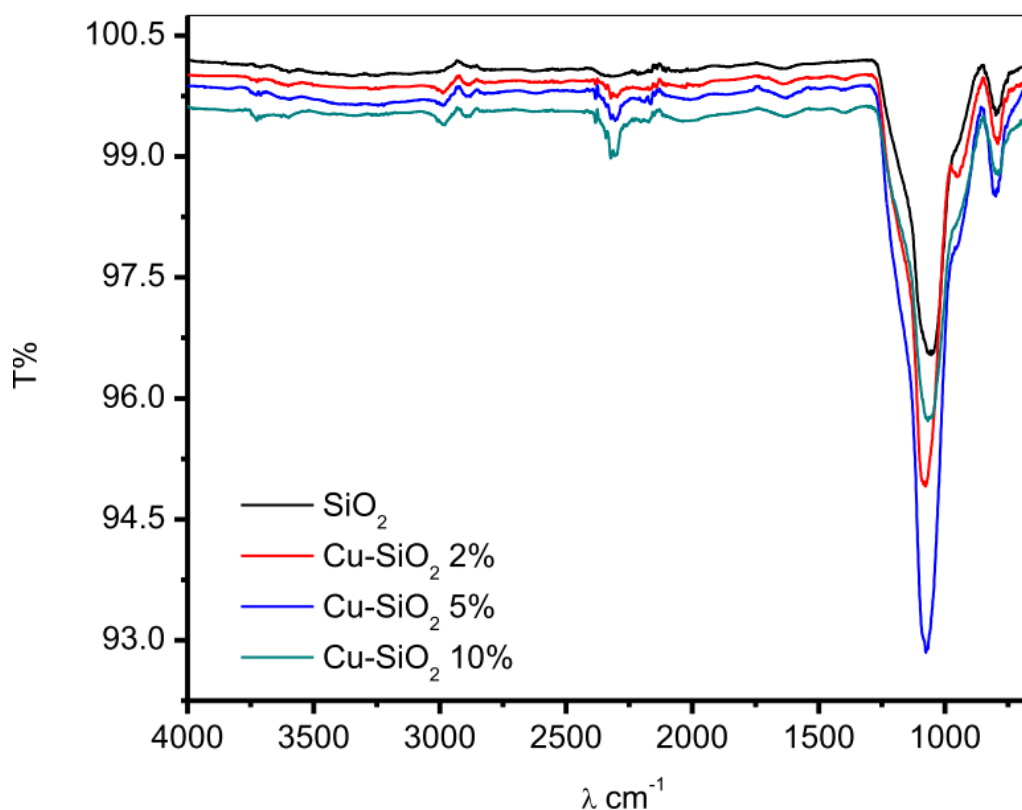


Fig. 13. Espectros IR para SiO₂ y Cu/SiO₂ dopado al 2,5 y 10

3.3 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

En la Fig. 14 se muestran las micrográficas obtenidas por SEM para Cu/SiO₂ a una escala de 100, 10 y 0.1 μm donde se aprecian partículas amorfas.

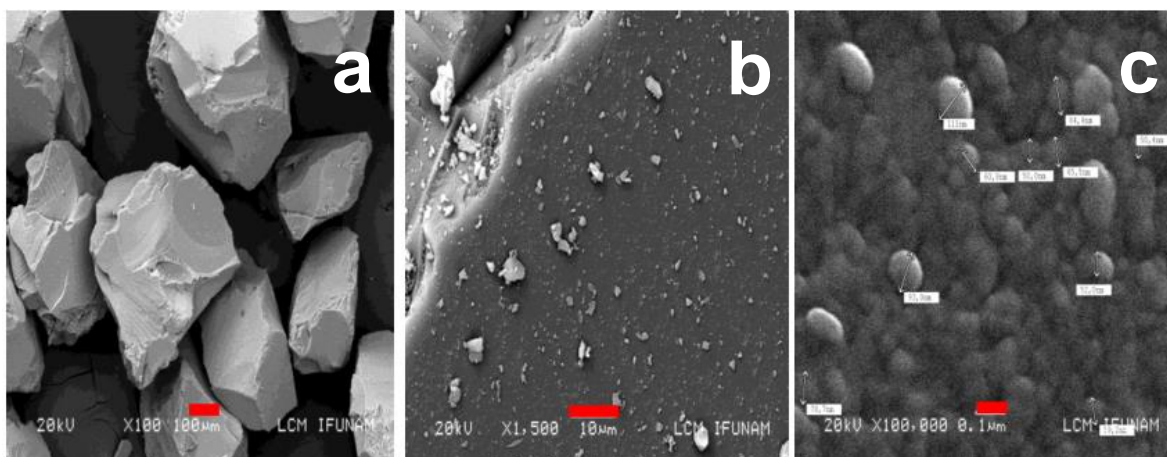


Fig. 14. Micrografías de Cu/SiO₂

a) 100 μm b) 10 μm c) 0.1 μm

3.4 Adsorción de N₂

Las isothermas de adsorción de N₂ de las muestras de Cu/SiO₂ en comparación con SiO₂ normal se muestra en la Fig. 15, en ella se describen una isoterma Tipo I (b) lo que indica la presencia de superficies externas relativamente pequeñas, con áreas superficiales muy altas, además de un ciclo de histéresis Tipo H4 asociados al llenado de microporos.

En la Fig. 16 las isothermas correspondientes a SiO₂ en comparación con Fe/SiO₂ a sus tres porcentajes de dopaje diferentes presentan isothermas de Tipo I (b) con un ciclo de histéresis Tipo H4.

En la Fig. 17 se aprecian las isothermas correspondientes a Ag/SiO₂ con sus tres porcentajes de dopaje contra SiO₂. La isoterma para SiO₂ y Ag/SiO₂ 10% es de Tipo I (b) que se caracteriza por materiales con microporos anchos y mesoporos angostos; con ciclo de histéresis Tipo H4.

Por otra parte para Ag/SiO₂ 2% y 5% las isothermas son de Tipo I (b) pero con un ciclo de histéresis Tipo H2 (a) característico de las sílices mesoporosas.

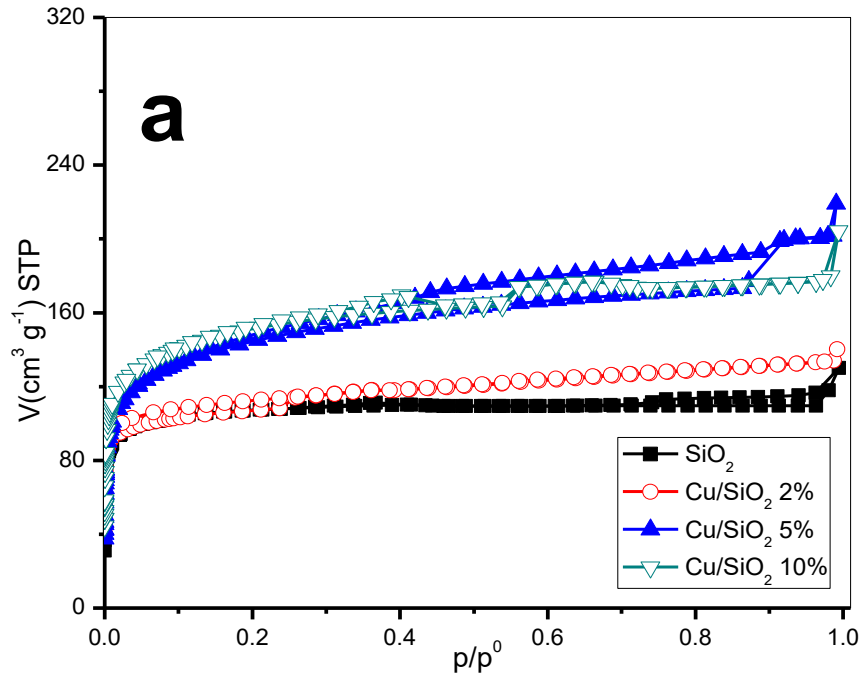


Fig. 15. Isothermas de adsorción de Cu/SiO₂ al 2, 5, 10% y SiO₂

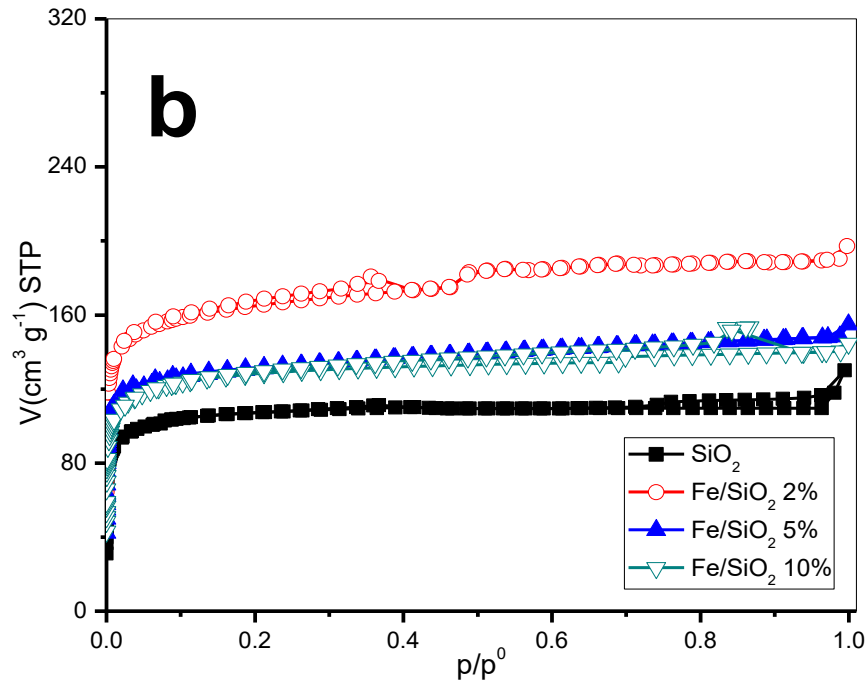


Fig. 16. Isothermas de adsorción de Fe/SiO₂ al 2, 5, 10% y SiO₂

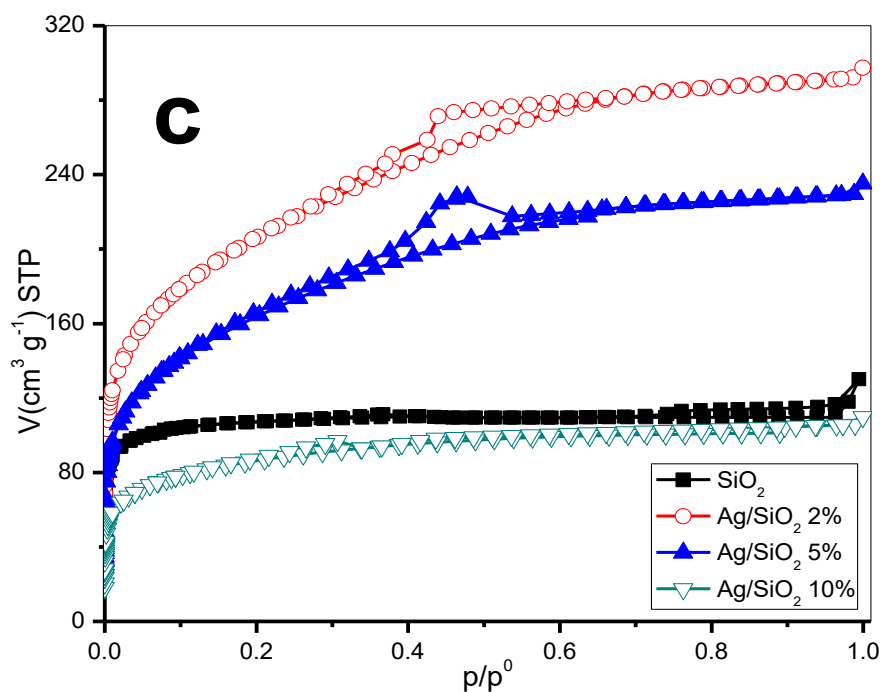


Fig. 17. Isotermas de adsorción de Ag/SiO₂ al 2, 5, 10% y SiO₂

3.5 Parámetros texturales

Los parámetros texturales (superficie específica y volumen de poros) fueron obtenidos del análisis de las isotermas de adsorción por medio de la ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller [51]) y la ecuación de Langmuir.

La distribución del tamaño de los poros de las muestras estudio se obtuvo de los datos, el procesamiento del límite curvas de desorción a través del método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [47].

En vista de que los valores de la C_B son en su mayoría negativos (atribuido a la no formación de multicapas), se descarta el uso del método BET para evaluar las isotermas de adsorción y se da preferencia a los resultados arrojados por el método Langmuir que además de mostrar valores de superficie específica A_{sL} más grandes, tienen coeficientes de correlación más cercanos a la unidad y en general

es un método que evalúa la formación de la monocapa, lo que lo hace idóneo para su aplicación y a su vez se atribuye al proceso de quimisorción.

Tabla 6. Parámetros texturales de SiO₂

	A _{SB} m ² /g	R _{BET}	C _B	A _{SL} m ² /g	R _L	K _L mmHg ⁻¹	V _Σ cm ³ /g
SiO ₂	336	0.996	-75.62	480	0.999	190	0.168
Cu/SiO ₂ 2%	353	0.998	-109.50	505	0.998	103	0.205
Cu/SiO ₂ 5%	475	0.998	-189	682	0.999	69	0.308
Cu/SiO ₂ 10%	490	0.997	-135.30	702	0.999	87	0.271
Fe/SiO ₂ 2%	524	0.996	-85.62	748	0.999	146	0.291
Fe/SiO ₂ 5%	414	0.996	-81.02	591	0.999	161	0.227
Fe/SiO ₂ 10%	405	0.996	-83.77	577	0.999	160	0.125
Ag/SiO ₂ 2%	738	0.999	165.50	974	0.999	41	0.447
Ag/SiO ₂ 5%	587	0.999	147	828	0.999	29	0.352
Ag/SiO ₂ 10%	294	0.999	-224.60	413	0.999	49	0.162

Donde A_{SB} es la superficie específica del método BET, A_{SL} es la superficie específica de Langmuir, C_B es la constante BET, K_L la constante de Langmuir, R_{BET} el coeficiente de correlación BET, R_L el coeficiente de correlación de Langmuir y V_Σ es el volumen total de poro, el cual representa el volumen adsorbido cercano a la presión de saturación (p/p⁰~0.95).

3.6 Evaluación de distribución de tamaño de poro

3.6.1 Modelo de Dubinin-Astakhov (DA)

Dubinin y Astakhov desarrollaron la teoría de llenado de microporos. Estos autores parten de la curva característica de adsorción E₀, admitiendo su invarianza con la temperatura como postulado fundamental [40]. Esta teoría es usada para determinar el volumen de microporos W₀ y la energía que se desprende cuando se ocupan los microporos.

En la Fig. 18 se muestra la distribución de nanoporos mediante el método de DA para Cu/SiO₂, Fe/SiO₂ y Ag/SiO₂ en comparación con SiO₂. De manera general la familia de poros que más sobresale con un volumen máximo de 0.0078 cm³ g⁻¹ nm⁻¹ perteneciente a la familia de Fe/SiO₂ 2% y la más pequeña es la correspondiente a Ag/SiO₂ 10% con 0.0031 cm³ g⁻¹ nm⁻¹.

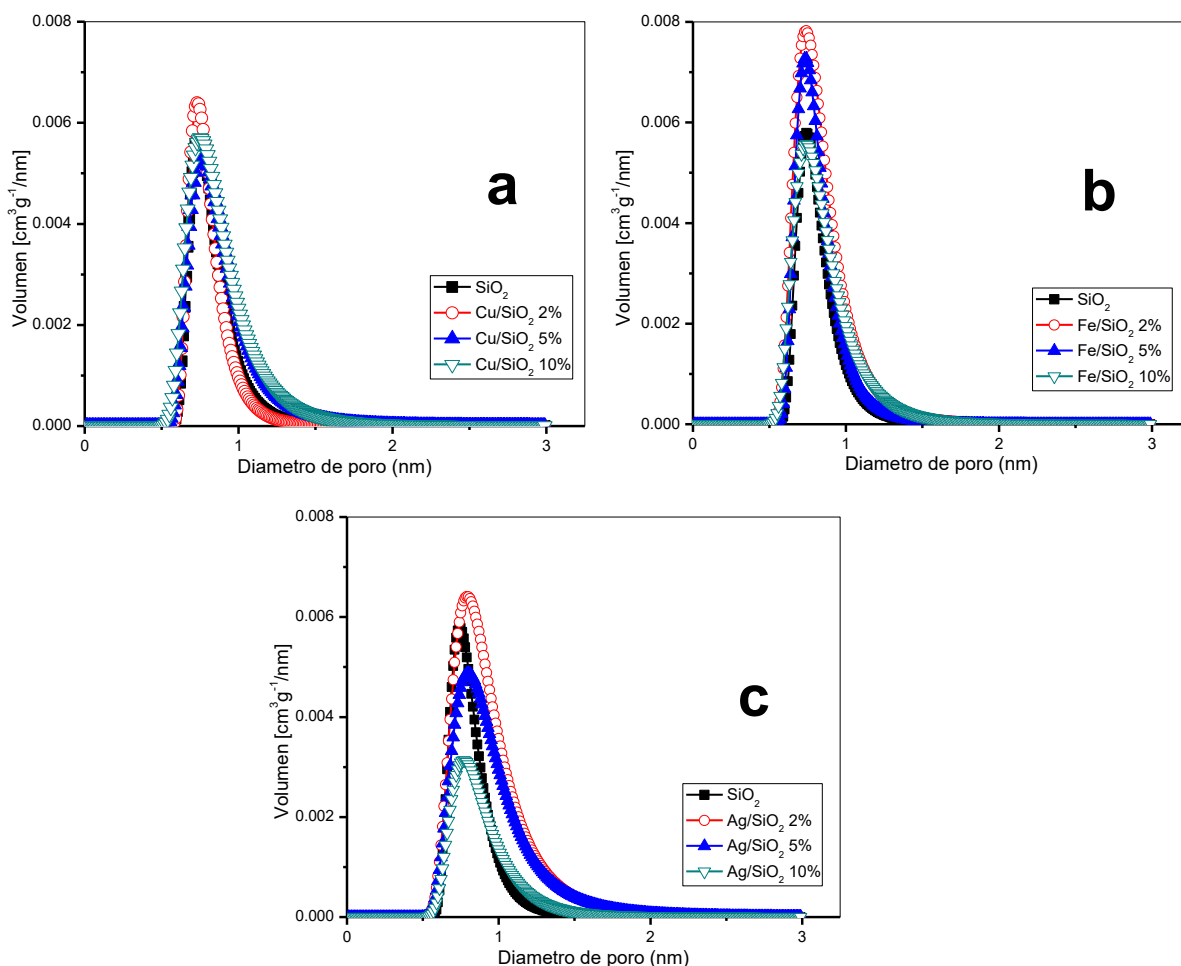


Fig. 18 Distribución de nanoporos, D-A.

a) Distribución de nanoporos de Cu/SiO₂ a diferentes concentraciones en comparación con SiO₂; b) Distribución de nanoporos de Fe/SiO₂ en comparación con SiO₂; c) Distribución de nanoporos de Ag/SiO₂ en comparación con SiO₂.

Conociendo los resultados de manera gráfica, se procede a detallar los datos obtenidos en la Tabla 7. Los diámetros de poro se encuentran entre 0.73-0.80 nm y aunque Ag/SiO₂ 5% tiene el diámetro de poro más grande tienen el valor más

bajo en energía de adsorción (E) de todas las sílices; dentro del grupo de las sílices dopadas con cobre, la columna de Cu/SiO₂ 2% es la más apta con 0.73 nm y E de 7.24 kJ/mol, en el grupo de hierro, la mejor es Fe/SiO₂ 5% con 0.74 nm y E de 7.09 kJ/mol. Con respecto a las sílices dopadas con plata, la mejor es Ag/SiO₂ 10% con un diámetro de 0.77 nm y E de 5.95 kJ/mol. En los tres casos comparados, el dopaje al 2% para los tres metales parece presentar una familia de poros más grande a comparación de los otros grados de dopaje y de la misma sílice sin dopar.

Cabe señalar que los parámetros E y n son, en principio, los responsables de la heterogeneidad superficial para cada sistema adsorbente-adsorbato. Se ha comprobado [52] que E varía muy poco de un adsorbato a otro, para un mismo adsorbente, por lo que se ha querido ver en el parámetro n al único responsable de las variaciones de heterogeneidad superficial. De hecho, cuanto más grande sea n, el adsorbente es más microporoso.

Tabla 7. Valores obtenidos por método D-A

	E (kJ/mol)	n	W ₀ (cm ³ /g)	Dp (nm)
SiO ₂	6.89	2.60	0.15	0.74
Cu/SiO ₂ 2%	7.24	2.80	0.15	0.73
Cu/SiO ₂ 5%	6.16	1.90	0.20	0.76
Cu/SiO ₂ 10%	6.34	1.80	0.22	0.75
Fe/SiO ₂ 2%	6.86	2.1	0.25	0.74
Fe/SiO ₂ 5%	7.09	2.50	0.20	0.74
Fe/SiO ₂ 10%	6.70	1.90	0.20	0.74
Ag/SiO ₂ 2%	5.35	1.7	0.28	0.79
Ag/SiO ₂ 5%	5.15	1.6	0.23	0.80
Ag/SiO ₂ 10%	5.95	1.9	0.12	0.77

Donde n se relaciona a la estructura de la superficie de los poros del adsorbente, W es el volumen de poro, Dp es el diámetro de poro y E es la energía característica de adsorción.

3.6.2 Método BJH (Barrett-Joyner-Halenda)

En la Fig. 19 se muestran los resultados correspondientes a las sílices evaluadas durante la experimentación, diferenciadas según el metal con el que están dopadas. En ellas se compara la distribución del tamaño de poro PSD (por sus siglas en inglés Pore Size Distribution) obtenido por BJH. En el inciso **a**, la columna de SiO_2 y la dopada con Cu/SiO_2 al 2% presentan una distribución monomodal con valor de PSD ≈ 2.87 nm; al aumentar el dopaje a 5% se provoca una apertura de los mesoporos donde alcanzan un diámetro de poro de 3.44 nm pero conserva la distribución monomodal, ahora bien, para el tercer nivel de dopaje correspondiente al 10% la distribución se vuelve trimodal con diámetros de 2.9, 3.3 y 4.5 nm.

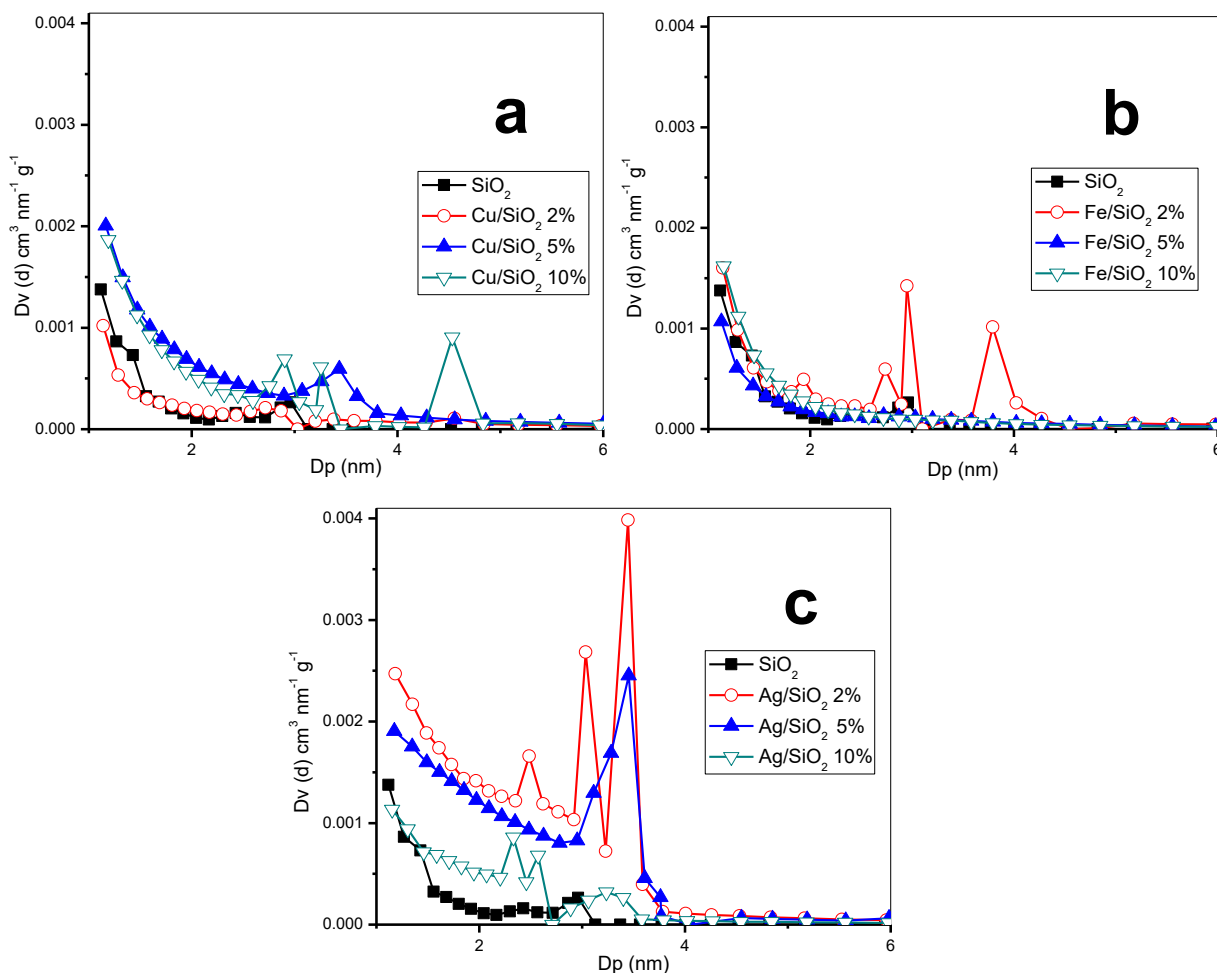


Fig. 19. Distribución de tamaño de poro, BJH

a) Comparación entre Sílice sin dopar y Cu/SiO_2 al 2, 5,10%; b) Comparación entre Sílice sin dopar y Fe/SiO_2 al 2, 5,10%; c) Comparación entre Sílice sin dopar y Ag/SiO_2 al 2, 5,10%

En el inciso **b**, la columna de SiO_2 adopta una distribución de tamaño de poro trimodal con un valor de PSD $\approx 2.45, 2.98$ y 8.5 nm respectivamente; Fe/SiO_2 al 2% se ve beneficiado con una distribución polimodal de cuatro familias de poros con diámetros de $1.9, 2.7, 2.9$ y 3.7 nm en orden ascendente lo que evidencia la presencia de mesoporos; por último las columnas dopadas al 5 y 10% son monomodales y aunque la primera tiene una diámetro de 2.7 nm, su volumen es ligeramente más grande que la del 10% con 12.47 nm.

Para el caso de la Ag/SiO_2 en comparación con SiO_2 , en el inciso **c**, las sílices dopadas con menor porcentaje de Ag/SiO_2 tienen un volumen de poro más grande en orden ascendente de dopaje, para el caso de plata al 2% el valor de PSD $\approx 2.48, 3.03$ y 3.45 nm (trimodal); para Ag/SiO_2 al 5% y SiO_2 la distribución es monomodal con valores de 3.01 y 3.45 nm respectivamente pero para Ag/SiO_2 al 10% la distribución es bimodal con valores de 2.31 y 3.25 nm.

Sí bien es cierto que los valores de Ag/SiO_2 son más favorables en comparación con las otras sílices según los datos obtenidos por BJH, se necesitan más resultados que acrediten que éste material es el que tiene mayor capacidad de adsorción y es óptimo para futuras aplicaciones.

3.7 Isotermas de adsorción de COs por cromatografía de gases

Las isotermas presentadas en la Fig. 20 corresponden a los compuestos clorados analizados en la columna de SiO_2 a sus diferentes temperaturas tomando como referencia mínima su punto de ebullición y un máximo de 200 °C, son evaluadas a $10, 5$ y 2 mmHg con fines de comparación con $\text{Cu/SiO}_2, \text{Fe/SiO}_2$ y Ag/SiO_2 respectivamente. Tomando como base 10 mmHg para comparación entre los seis

compuestos clorados, los que presentan mayor adsorción son cloroformo (CHCl_3) y tetracloroetileno (C_2Cl_4) con valores máximos de 0.13 y 0.12 mmol/g, respectivamente. A presiones altas entre 100-250 mmHg los de mayor adsorción son tricloroetileno (C_2HCl_3) y dicloroetileno ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) con valores máximos de 0.29 y 0.35 mmol/g según corresponda, además el que visiblemente tiene menor adsorción es tetracloruro de carbono (CCl_4) con un máximo de 0.21 mmol/g a 123.6 mmHg y 125°C.

Las isothermas de la Fig. 21 corresponden a los compuestos clorados analizados en la columna de Cu/SiO_2 2%. Si se toma como base 10 mmHg, los compuestos con mayor capacidad de adsorción son clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) y cloroformo (CHCl_3) con valores de 0.18 y 0.24 mmol/g. A presiones altas de entre 1440-1765 mmHg tetracloruro de carbono con 1.65 mmol/g y cloroformo con 1.92 mmol/g, así el de menor adsorción es tricloroetileno (C_2HCl_3) con un máximo de adsorción de 0.85 mmol/g a 779 mmHg y 200°C.

Las isothermas presentadas en la Fig. 22 corresponden a los compuestos clorados analizados en la columna de Cu/SiO_2 5%. A 10 mmHg los compuestos con mayor capacidad de adsorción son CCl_4 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ con valores de 0.16 y 0.19 mmol/g respectivamente. A presiones altas entre 40-207 mmHg CHCl_3 y CCl_4 tienen alta capacidad de adsorción con valores máximos de 0.20 y 0.74 mmol/g, así el de menor adsorción es $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ con un máximo de adsorción de 0.12 mmol/g a 23.6 mmHg y 150 °C.

Las isothermas presentadas en la Fig. 23 corresponden a los compuestos clorados analizados en la columna de Cu/SiO_2 10%. En el caso de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ y C_2Cl_4 no hay datos reportados debido a que se consideraron como casos particulares de catálisis y se omitió su análisis. Para una presión de 10 mmHg, C_2HCl_3 es el que tiene mayor capacidad de adsorción con 0.098 mmol/g y a presiones altas cloroformo con 0.41 mmol/g y 310.4 mmHg a 125 °C, en contraparte el de menor capacidad de adsorción es CCl_4 con 0.26 mmHg y 76 mmHg a 150 °C.

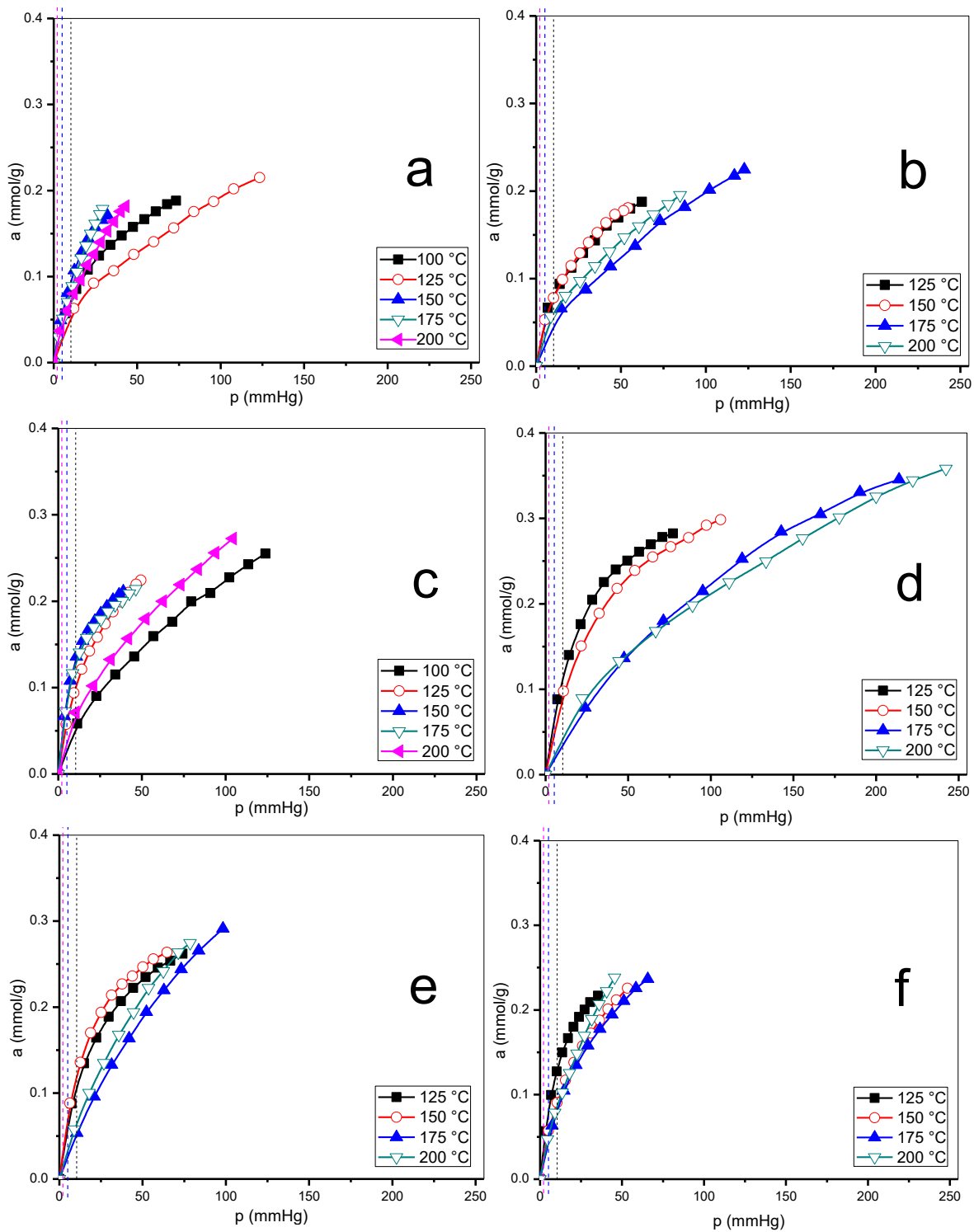


Fig. 20. Isothermas de compostos organoclorados em SiO_2
 a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 y f) C_2Cl_4

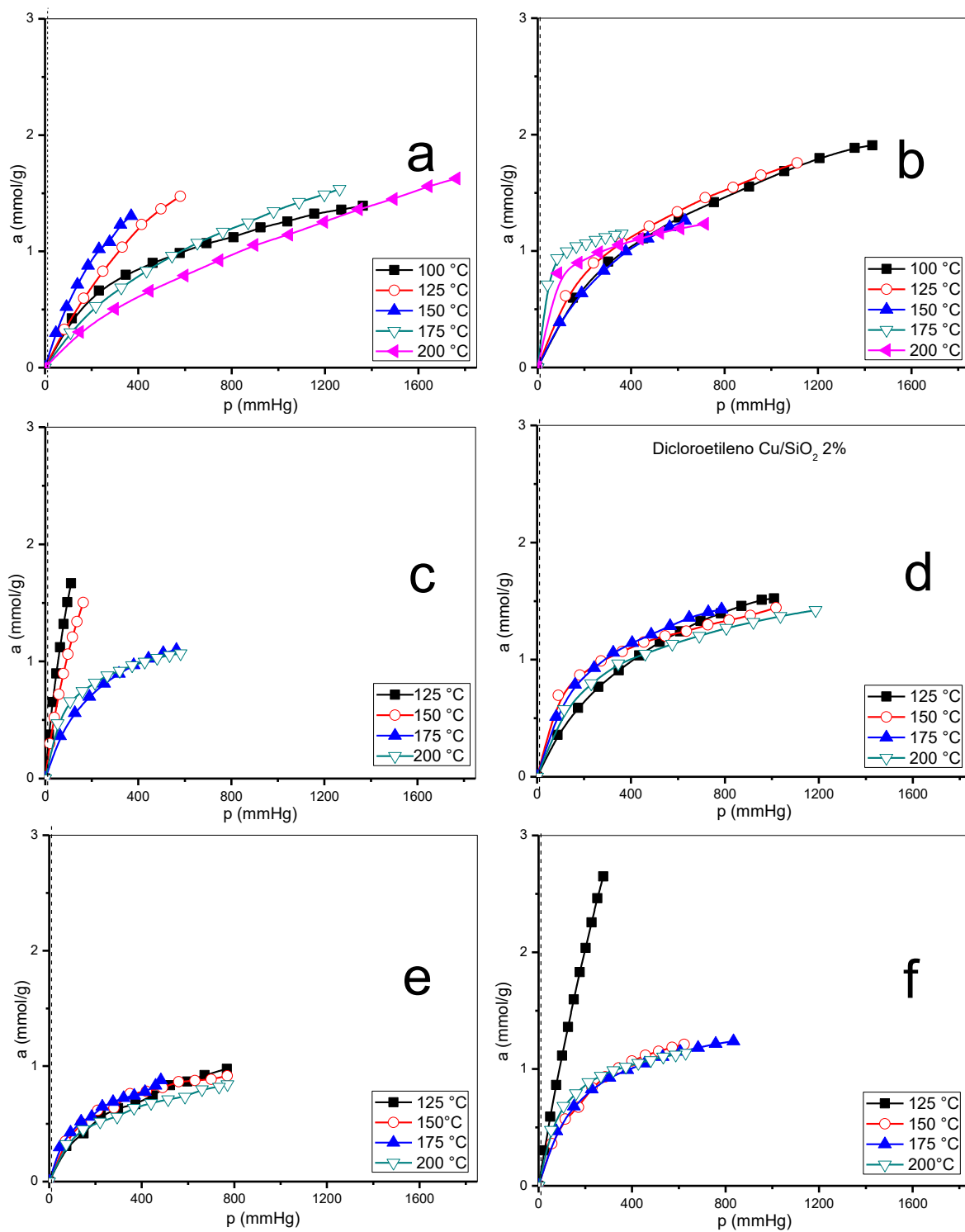


Fig. 21. Isothermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO_2 2%

a) CCl_4 , b) CHCl_3 , c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 y f) C_2Cl_4

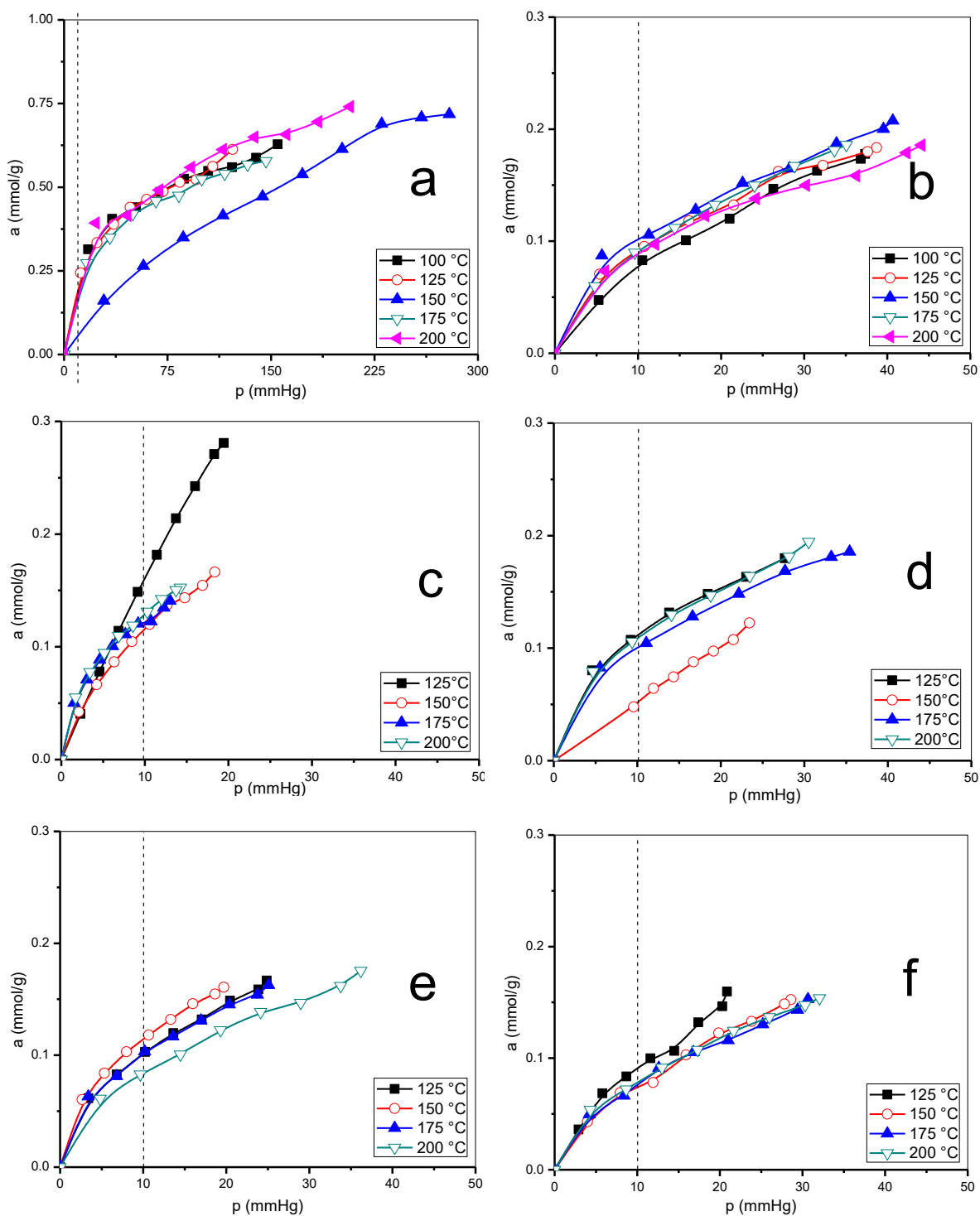


Fig. 22. Isothermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO₂ 5%

a) CCl₄, b) CHCl₃, c) C₆H₅Cl, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃ y f) C₂Cl₄

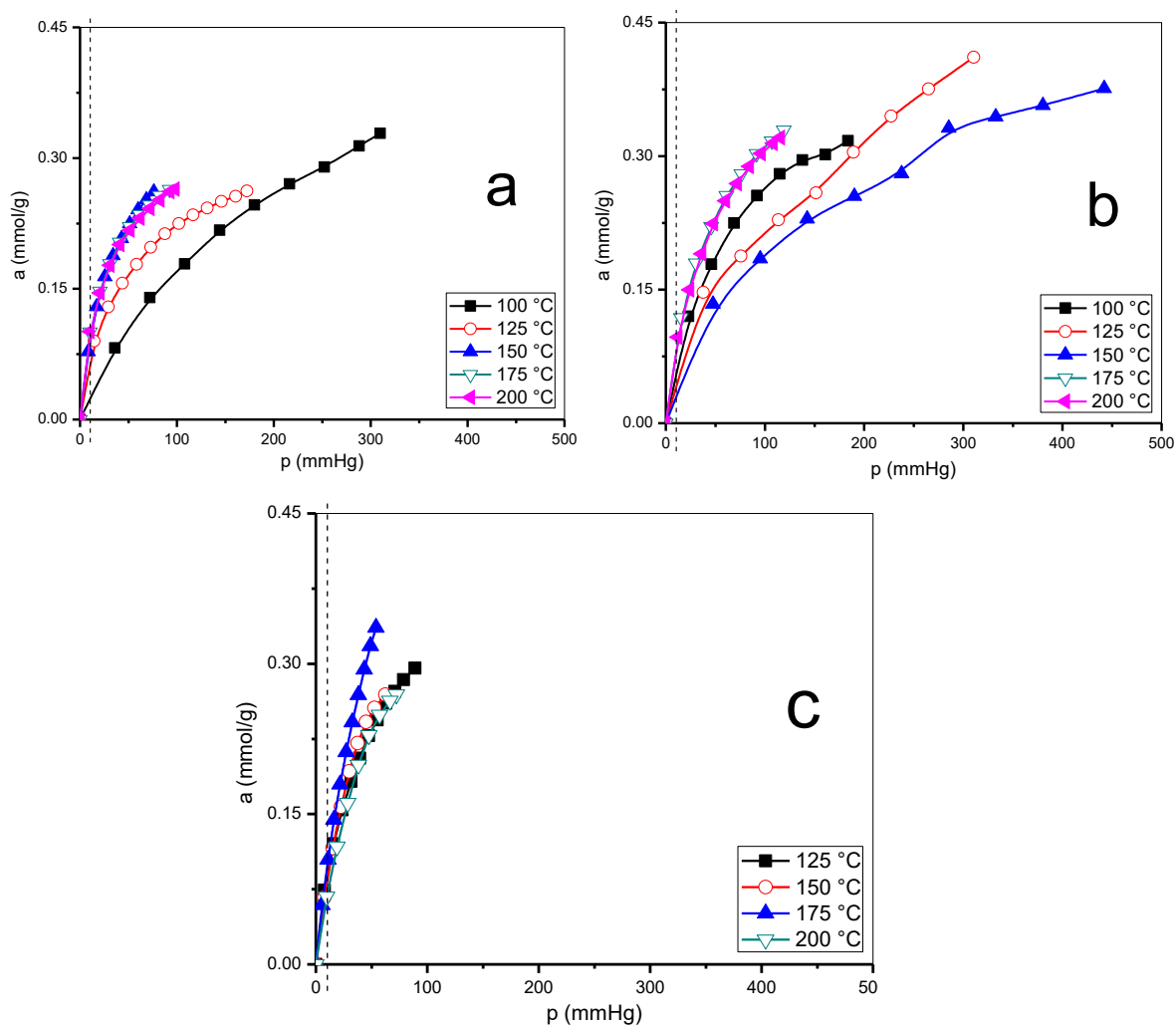


Fig. 23. Isothermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO₂ 10%

a) CCl₄, b) CHCl₃ y c) C₂HCl₃

Las isothermas presentadas en la Fig. 24 corresponden a los compuestos clorados analizado en la columna de Fe/SiO₂ 2%. Tomando como base de comparación 5 mmHg, los compuestos con mayor capacidad de adsorción son C₂H₂Cl₂ y C₂HCl₃ con valores máximos de 0.103 y 0.097 mmol/g respectivamente. A presiones altas entre 13-25 mmHg los de mayor adsorción son CHCl₃ y C₂H₂Cl₂ con valores máximos de 0.019 y 0.015 mmol/g, también el que tiene menor adsorción es C₂Cl₄ con un máximo de 0.010 mmol/g a 6.98 mmHg y 250 °C.

Las isothermas presentadas en la Fig. 25 corresponden a los compuestos clorados en la columna de Fe/SiO₂ 5%. Siendo 5 mmHg la presión para comparación, los compuestos con mayor capacidad de adsorción son CCl₄ y C₂Cl₄ con valores máximos de 0.0399 y 0.0250 mmol/g respectivamente. A presiones altas entre 716-763 mmHg los de mayor adsorción son CHCl₃ con 0.95 mmol/g y C₂HCl₃ con 0.92 mmol/g, también el que tiene menor adsorción es C₂Cl₄ con un máximo de 0.40 mmol/g a 336.5 mmHg y 125 °C.

En la Fig. 26 se muestran los compuestos clorados en contacto con la columna de Fe/SiO₂ 10%. Con 5 mmHg los compuestos con mayor capacidad de adsorción son con. A presiones altas entre 716-763 mmHg los de mayor adsorción son CHCl₃ con 0.95 mmol/g y C₂HCl₃ con 0.92 mmol/g, también el que tiene menor adsorción es C₂Cl₄ con un máximo de 0.40 mmol/g a 336.5 mmHg y 125 °C.

En la Fig. 27 se muestran los compuestos clorados en contacto con la columna de Ag/SiO₂ 2%. Comparando a 2 mmHg, los compuestos con mayor capacidad de adsorción son C₆H₅Cl con 0.0273 mmol/g y CHCl₃ con 0.0285 mmol/g. A presiones altas entre 38-83 mmHg los de mayor adsorción son CHCl₃ con 0.155 mmol/g y C₂H₂Cl₂ con 0.22 mmol/g, también el que tiene menor adsorción es C₆H₅Cl con 0.01 mmol/g a 2.27 mmHg y 200 °C.

En la Fig. 28 se muestran los compuestos clorados en contacto con la columna de Ag/SiO₂ 5%. Siendo 2 mmHg la presión para comparación, es C₂HCl₃ el compuesto con mayor capacidad de adsorción con 0.0455 mmol/g. A presiones altas entre 273-527 mmHg los de mayor adsorción son CHCl₃ y C₂HCl₃ con 0.88 y 0.89 mmol/g respectivamente; el que tiene menor capacidad de adsorción es CCl₄ con 0.65 mmol/g a 96.23 mmHg y 250 °C.

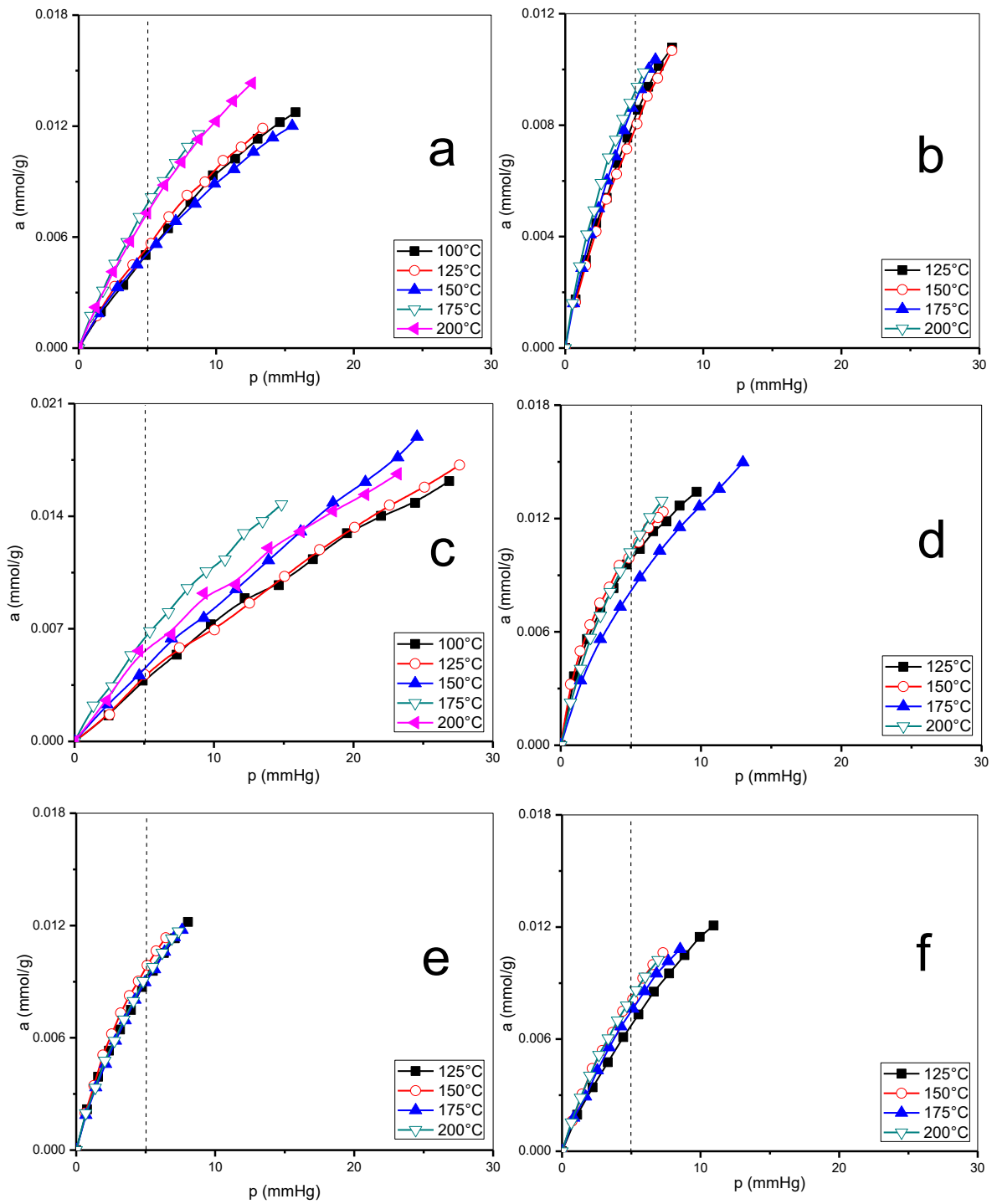


Fig. 24. Isothermas de compostos organoclorados em Fe/SiO₂ 2%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 y f) C_2Cl_4

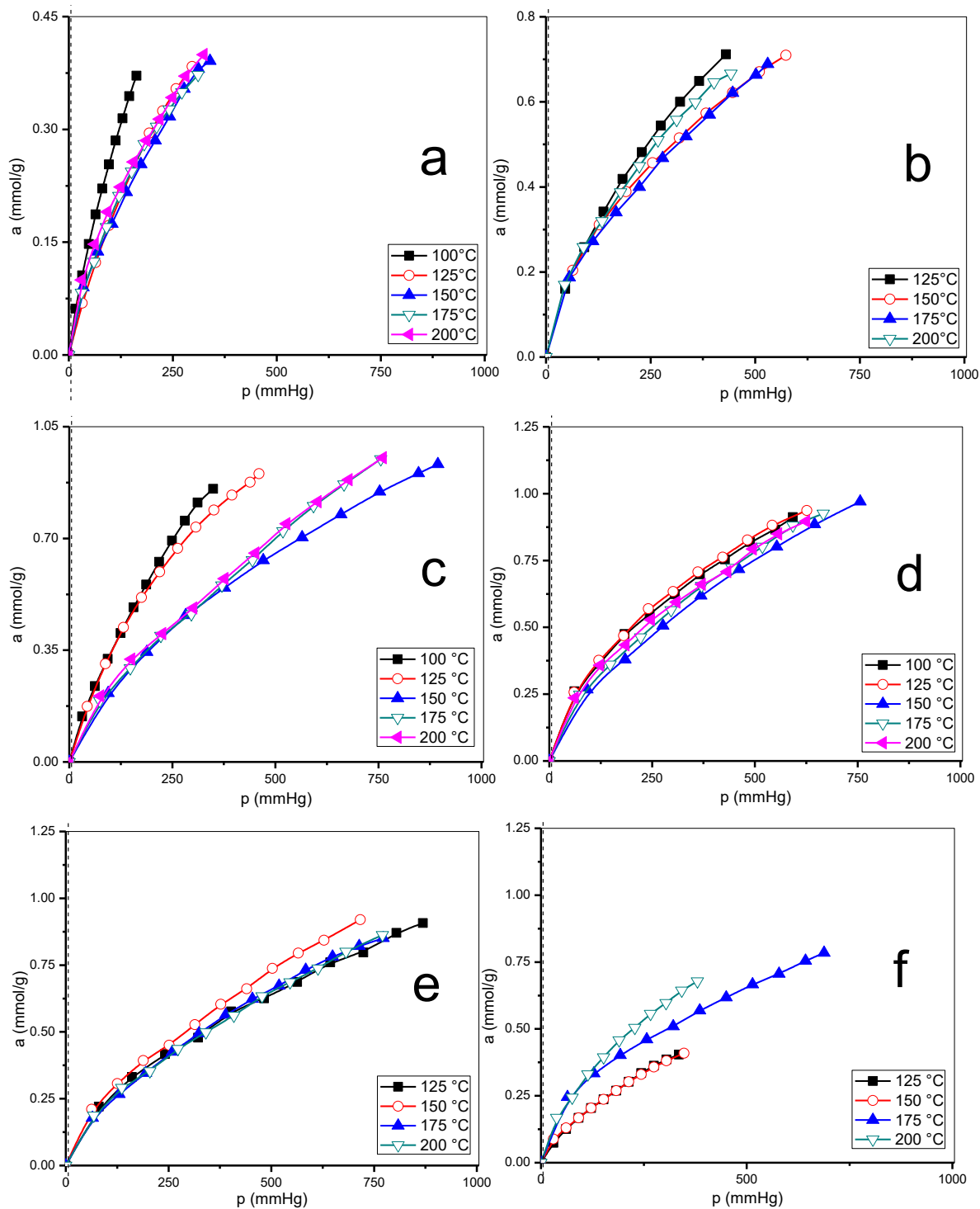


Fig. 25. Isothermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO_2 5%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 y f) C_2Cl_4

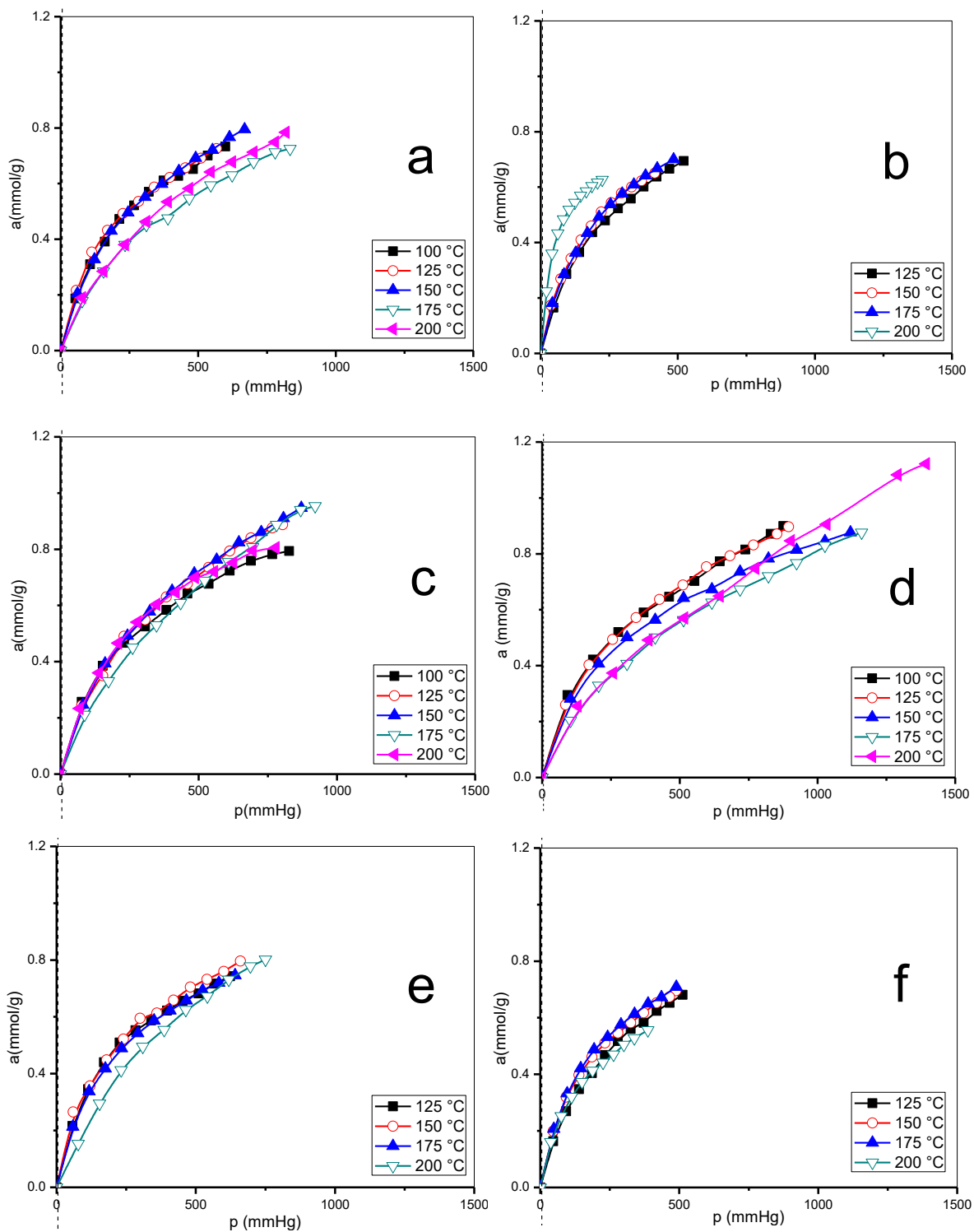


Fig. 26. Isothermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO_2 10%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 y f) C_2Cl_4

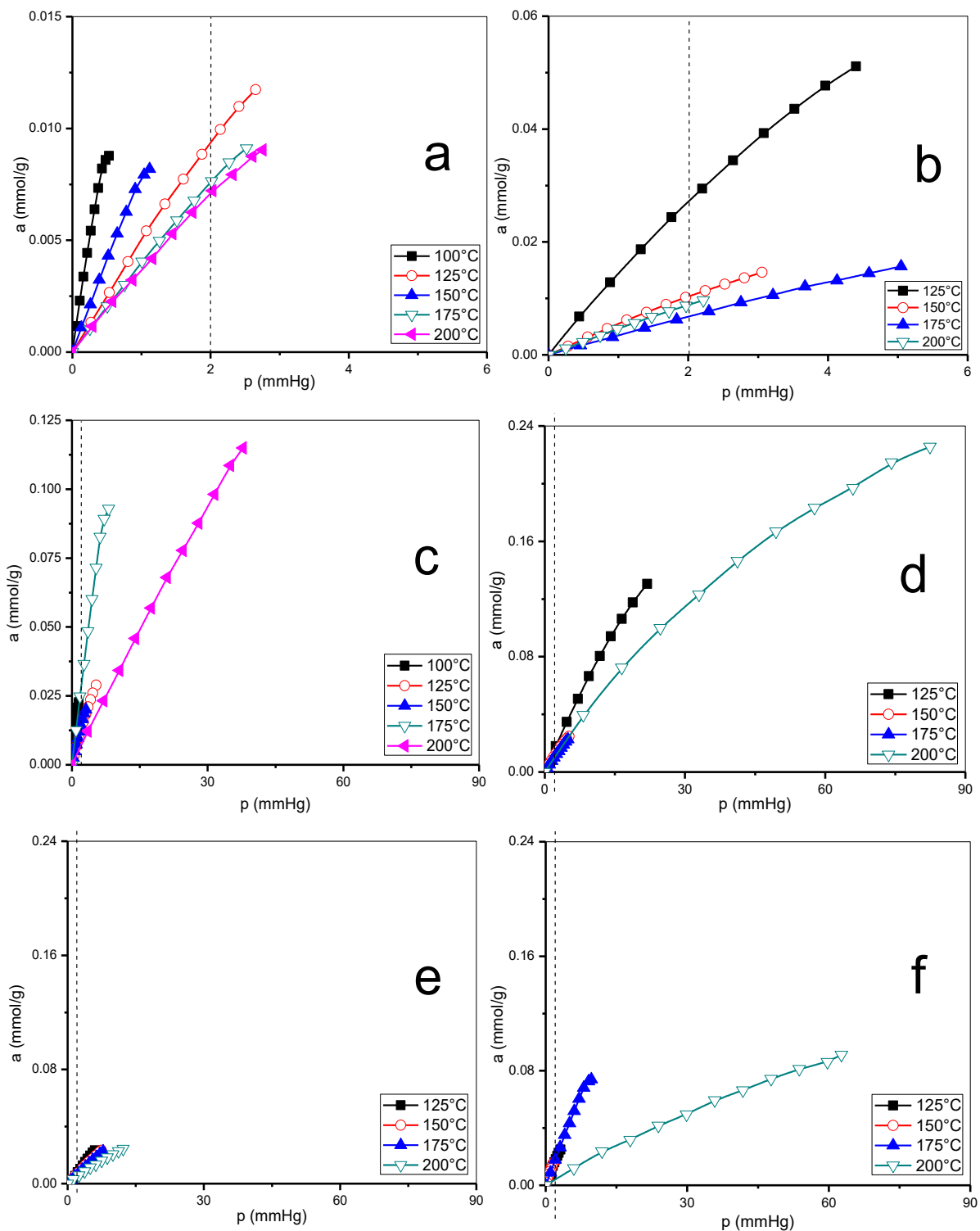


Fig. 27. Isothermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO_2 2%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 y f) C_2Cl_4

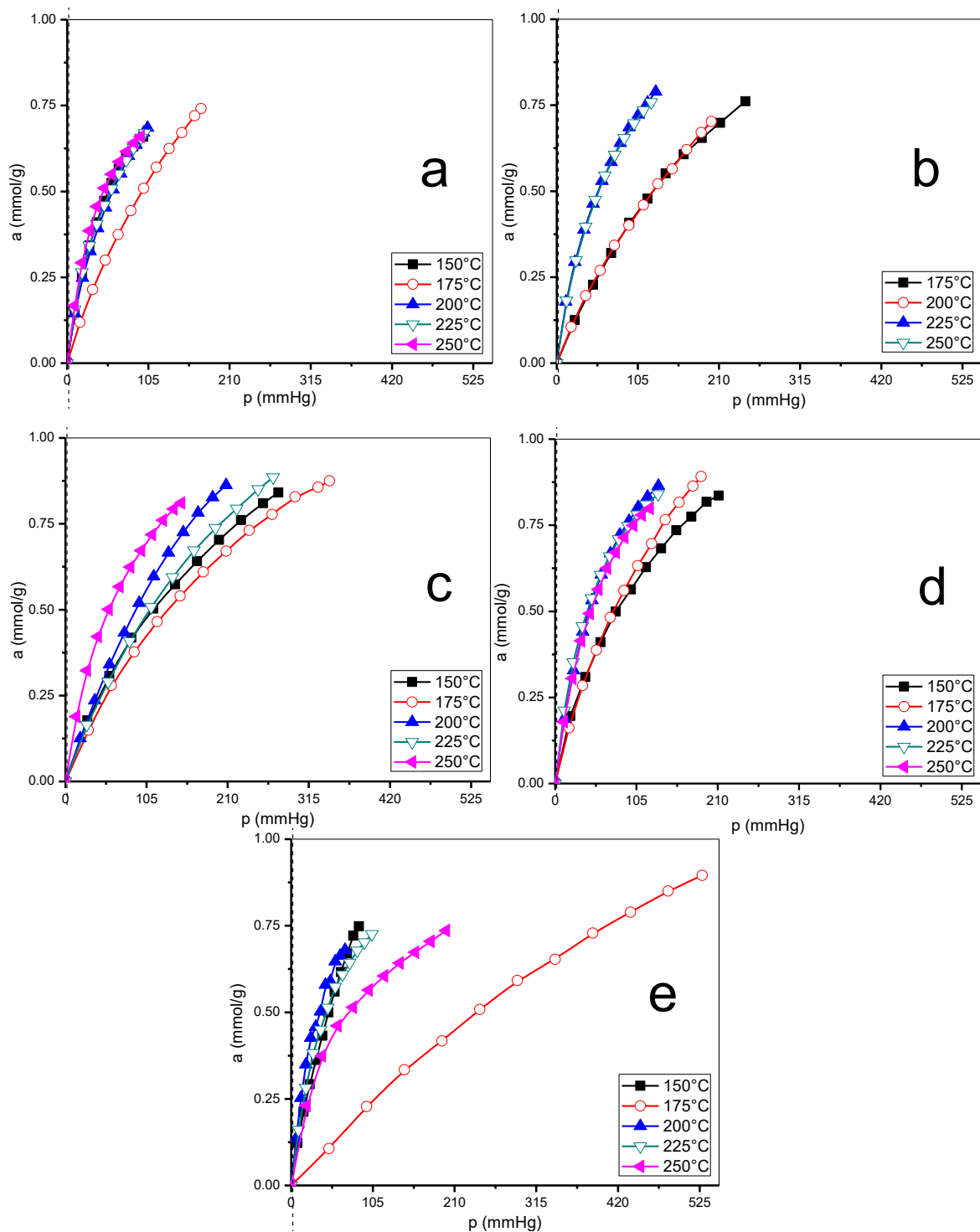


Fig. 28. Isothermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO₂ 5%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ y e) C_2HCl_3

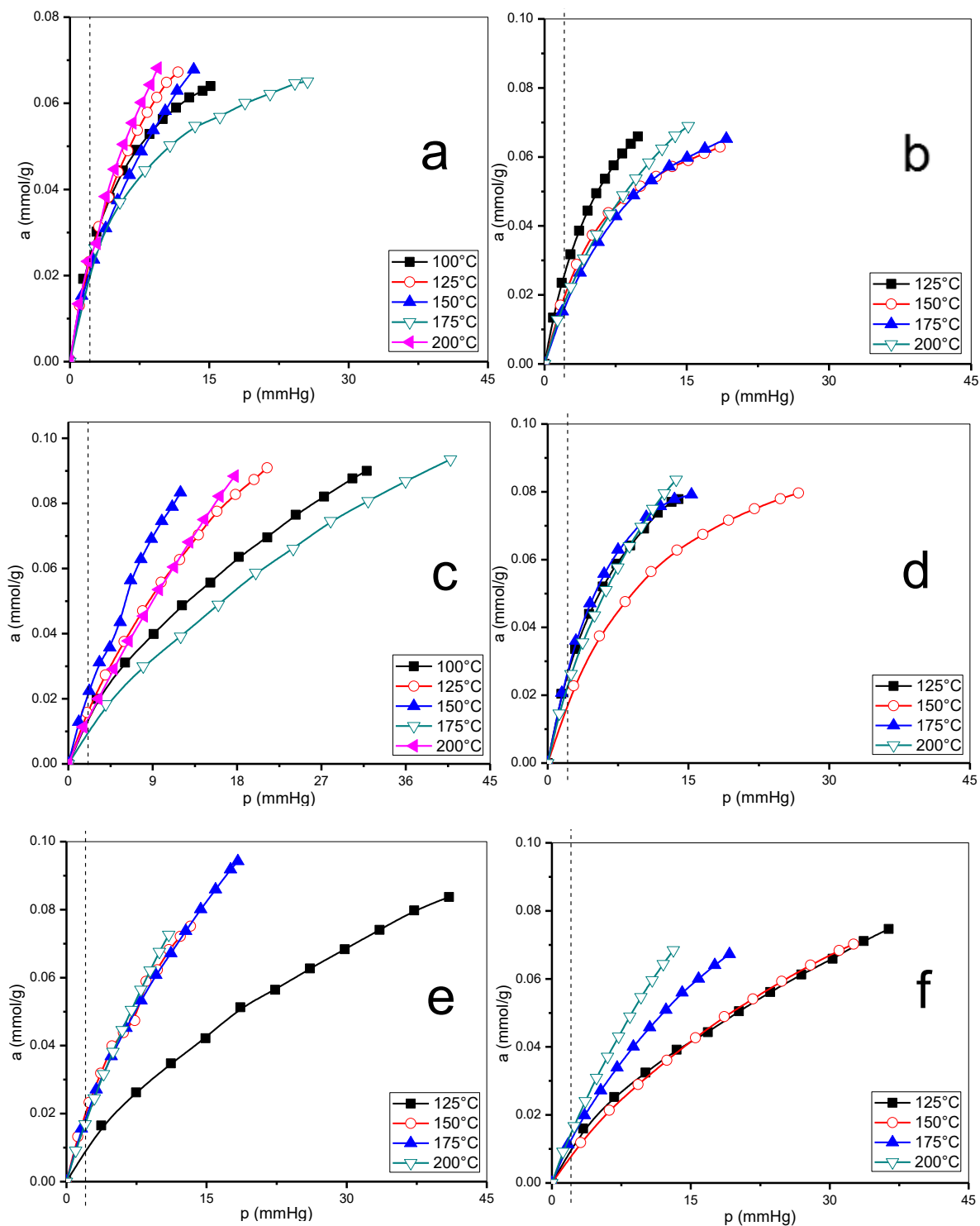


Fig. 29. Isothermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO_2 10%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 y f) C_2Cl_4

La Fig. 29 presenta los compuestos clorados en contacto con la columna de Ag/SiO₂ 10%. Siendo 2 mmHg la presión para comparación, los compuestos con mayor capacidad de adsorción son C₆H₅Cl con 0.0256 mmol/g y C₂H₂Cl₂ con 0.0268 mmol/g. A presión alta el de mayor adsorción es CHCl₃ con 0.094 mmol/g a 40.87 mmHg, así el de menor adsorción es C₆H₅Cl con 0.062 mmol/g a 18.60 mmHg y 150 °C.

Con los datos reportados en la Tabla 8 se exponen más específicamente los datos obtenidos de la capacidad de adsorción de SiO₂ contra Cu/SiO₂ a una presión de 10 mmHg, siendo la columna de Cu/SiO₂ 2% la que tiene el valor más alto de capacidad de adsorción con 0.243 mmol/g a 125 °C aumentando un 188% en contraste con el valor más alto de SiO₂ para CHCl₃ a 150 °C con 0.129 mmol/g. Sin embargo y de manera general Cu/SiO₂ 5% es la que tiene valores más altos de capacidad de adsorción.

En la Tabla 9 se exponen los datos obtenidos de la capacidad de adsorción de SiO₂ contra Fe/SiO₂ evaluadas a una presión de 5 mmHg, donde la columna de SiO₂ está ligeramente por encima del valor más alto de Fe/SiO₂ con valor de 0.0826 mmol/g para CHCl₃ a 150°C contra C₂H₂Cl₂ a 150 °C con 0.0825 mmol/g en Fe/SiO₂. En general SiO₂ tienen los valores más altos de adsorción y Fe/SiO₂ 2% los más bajos.

Para el caso de Ag/SiO₂ 5% se tuvo que elevar la temperatura un poco más a diferencia de las otras columnas para poder obtener señales significativas. En la Tabla 10 se tienen los datos de la capacidad de adsorción de SiO₂ contra las Ag/SiO₂ evaluadas a una presión de 2 mmHg, donde nuevamente la columna de SiO₂ tiene valores más altos de adsorción a presión baja, sin embargo se requieren de más evaluaciones para elegir a la sílice más apta para el enfoque que tienen éste estudio.

Tabla 8. Comparación de la capacidad de adsorción a 10 mmHg entre SiO₂ y Cu/SiO₂ al 2, 5 y 10%

	T °C	SiO ₂ mmol/g	Cu/SiO ₂ 2% mmol/g	Cu/SiO ₂ 5% mmol/g	Cu/SiO ₂ 10% mmol/g
CCl ₄	125	0.050	0.044	0.189	0.061
	150	0.092	0.068	0.054	0.087
	175	0.083	0.030	0.156	0.093
	200	0.071	0.022	0.165	0.093
* C ₆ H ₅ Cl	125	0.079	0.052	0.091	--
	150	0.077	0.043	0.101	--
	175	0.044	0.180	0.090	--
	200	0.058	0.095	0.088	--
CHCl ₃	125	0.098	0.243	0.158	0.041
	150	0.129	0.153	0.114	0.029
	175	0.126	0.058	0.121	0.079
	200	0.063	0.088	0.127	0.079
* C ₂ H ₂ Cl ₂	125	0.111	0.042	0.112	--
	150	0.087	0.081	0.109	--
	175	0.034	0.066	0.100	--
	200	0.041	0.052	0.052	--
C ₂ HCl ₃	125	0.104	0.040	0.101	0.087
	150	0.117	0.052	0.114	0.083
	175	0.051	0.066	0.101	0.098
	200	0.063	0.046	0.084	0.070
* C ₂ Cl ₄	125	0.128	0.123	0.091	--
	150	0.090	0.063	0.073	--
	175	0.079	0.063	0.076	--
	200	0.085	0.091	0.078	--

*Para el caso de la columna de Cu/SiO₂ 10% no se realizó el análisis pertinente debido al efecto catalítico registrado en un principio.

Tabla 9. Comparación de la capacidad de adsorción a 5 mmHg entre SiO₂ y Fe/SiO₂ al 2, 5 y 10%

	T °C	SiO ₂ mmol/g	Fe/SiO ₂ 2% mmol/g	Fe/SiO ₂ 5% mmol/g	Fe/SiO ₂ 10% mmol/g
CCl ₄	125	0.0257	0.0054	0.0278	0.0211
	150	0.0544	0.0051	0.0360	0.0201
	175	0.0470	0.0078	0.0332	0.0173
	200	0.0419	0.0073	0.0399	0.0186
C ₆ H ₅ Cl	125	0.0475	0.0082	0.0180	0.0197
	150	0.0487	0.0078	0.0208	0.0274
	175	0.0232	0.0088	0.0180	0.0241
CHCl ₃	200	0.0329	0.0091	0.0208	0.0625
	125	0.0578	0.0040	0.0215	0.0162
	150	0.0826	0.0045	0.0117	0.0164
	175	0.0795	0.0064	0.0137	0.0142
C ₂ H ₂ Cl ₂	200	0.0346	0.0056	0.0156	0.0166
	125	0.0618	0.0098	0.0233	0.0770
	150	0.0473	0.0101	0.0153	0.0825
	175	0.0165	0.0082	0.0177	0.0603
C ₂ HCl ₃	200	0.0219	0.0103	0.0201	0.0751
	125	0.0576	0.0090	0.0204	0.0384
	150	0.0668	0.0097	0.0161	0.0476
	175	0.0253	0.0090	0.0161	0.0366
C ₂ Cl ₄	200	0.0323	0.0092	0.0161	0.0253
	125	0.0786	0.0067	0.0120	0.0192
	150	0.0534	0.0080	0.0144	0.0232
	175	0.0435	0.0074	0.0193	0.0190
	200	0.0501	0.0081	0.0250	0.0235

Tabla 10. Comparación de la capacidad de adsorción a 2 mmHg entre SiO₂ y Ag/SiO₂ al 2, 5 y 10%

	T °C	SiO ₂ mmol/g	Ag/SiO ₂ 2% mmol/g	Ag/SiO ₂ 10% mmol/g	T °C	Ag/SiO ₂ 5% mmol/g
CCl ₄	125	0.0112	0.0093	0.0234	175	0.0148
	150	0.0252	----	0.0208	200	0.0304
	175	0.0220	0.0075	0.0196	225	0.0337
	200	0.0193	0.0070	0.0238	250	0.0360
C ₆ H ₅ Cl	125	0.0202	0.0273	0.0256	175	0.0107
	150	0.0220	0.0103	0.0193	200	0.0112
	175	0.0092	0.0068	0.0159	225	0.0304
CHCl ₃	200	0.0141	0.0088	0.0174	250	0.0291
	125	0.0269	0.0127	0.0156	175	0.0105
	150	0.0393	0.0146	0.0213	200	0.0138
C ₂ H ₂ Cl ₂	175	0.0346	0.0285	0.0094	225	0.0125
	200	0.0145	0.0071	0.0136	250	0.0285
	125	0.0255	0.0157	0.0262	175	0.0178
	150	0.0183	0.0116	0.0169	200	0.0308
C ₂ HCl ₃	175	0.0056	0.0106	0.0268	225	0.0353
	200	0.0074	0.0100	0.0228	250	0.0313
	125	0.0246	0.0073	0.0087	175	0.0076
	150	0.0295	0.0069	0.0197	200	0.0455
C ₂ Cl ₄	175	0.0105	0.0064	0.0184	225	0.0363
	200	0.0140	0.0048	0.0171	250	0.0240
	125	0.0349	0.0171	0.0095	175	--
	150	0.0236	----	0.0077	200	--
	175	0.0183	0.0177	0.0124	225	--
	200	0.0216	0.0040	0.0145	250	--

---- Valores menores al intervalo de evaluación

3.8 Modelo Freundlich

Las isotermas de adsorción sujetas a evaluación con el modelo Freundlich (Ver Anexo 1) presentan una mayor linealidad para la columna con Cu/SiO₂ 2% dentro del grupo de columnas dopadas con cobre; para el grupo de hierro se observan coeficientes de correlación más aceptables y similares en lo que respecta a Fe/SiO₂ 5%; finalmente es Ag/SiO₂ 2% la columna con coeficientes de correlación estables dentro del grupo de Ag/SiO₂.

En la Tabla 11 se analizan los datos de Cu/SiO₂, en la Tabla 12 los de Fe/SiO₂ y en la Tabla 13 los correspondientes a Ag/SiO₂ al 2, 5 y 10% de dopaje respectivamente; los tres casos son puestos en contraste con SiO₂.

La descripción de la ecuación Freundlich nos indica que **n** es una constante empírica que representa la linealidad del sistema termodinámico, **K_F** es la constante de Freundlich (mmHg⁻¹) y **R_F** es el coeficiente de correlación lineal.

Todos los compuestos organoclorados a estudio fueron valorados con éste método, sin embargo y a consecuencia del efecto catalítico (Ver Anexo 4) en la columna de Cu/SiO₂ 10% para C₆H₅Cl, C₂H₂Cl₂ y C₂Cl₄, los datos no fueron evaluados. El mismo caso ocurre para C₂Cl₄ en Ag/SiO₂ 5%.

Los datos que principalmente influyen en la decisión de la aplicación del método son el coeficiente de correlación lineal **R_F** que mientras más cercano a la unidad sea, existe una mejor adsorción y ajuste de acuerdo a ésta ecuación, además de los valores de **n** que representan la afinidad energética entre los gases adsorbidos y las sílices.

Tabla 11. Valores de las constantes de Freundlich (K_F , n) para Cu/SiO₂

COVs	T (°C)	SiO ₂			Cu/SiO ₂ 2%			Cu/SiO ₂ 5%			Cu/SiO ₂ 10%		
		K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F
CCl ₄	100	0.023	2.028	0.993	0.051	2.162	0.989	0.135	3.324	0.992	0.009	1.587	0.993
	125	0.017	1.896	0.996	0.011	1.282	0.995	0.101	2.695	0.988	0.030	2.335	0.988
	150	0.022	1.631	0.986	0.021	1.414	0.99221	0.017	1.494	0.997	0.027	1.851	0.980
	175	0.014	1.301	0.999	0.016	1.548	0.994	0.105	2.888	0.993	0.038	2.289	0.983
	200	0.015	1.487	0.999	0.011	1.494	1.000	0.095	2.591	0.994	0.040	2.382	0.985
C ₆ H ₅ Cl	T(°C)	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F
	125	0.027	2.103	0.999	0.045	1.298	0.999	0.020	1.100	0.999	--	--	--
	150	0.023	1.903	0.997	0.031	1.307	0.999	0.027	1.590	0.998	--	--	--
	175	0.012	1.664	0.990	0.047	1.978	0.987	0.042	2.127	0.995	--	--	--
	200	0.017	1.836	0.997	0.135	3.029	0.981	0.043	2.082	0.999	--	--	--
CHCl ₃	T(°C)	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F
	100	0.013	1.615	0.999	0.048	1.961	0.997	0.016	1.513	0.994	0.029	2.142	0.976
	125	0.026	1.774	0.990	0.069	2.158	0.997	0.030	2.024	0.992	0.022	2.000	0.981
	150	0.042	2.171	0.964	0.024	1.609	0.991	0.037	2.21307485	0.979	0.021	2.105	0.994
	175	0.045	2.362	0.960	0.217	3.378	0.915	0.025	1.759	1.000	0.032	2.022	0.989
200	0.017	1.698	0.999	0.177	3.320	0.993	0.032	2.178	0.993	0.028	1.900	0.988	
C ₂ H ₂ Cl ₂	T(°C)	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F
	125	0.039	2.112	0.966	0.028	1.708	0.989	0.040	2.221	0.999	--	--	--
	150	0.034	2.094	0.979	0.187	3.394	0.998	0.005	1.006	0.883	--	--	--
	175	0.010	1.483	0.994	0.081	2.291	0.982	0.037	2.217	0.991	--	--	--
	200	0.014	1.708	1.000	0.099	2.625	0.989	0.037	2.120	0.995	--	--	--
C ₂ Cl ₄	T(°C)	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F
	125	0.049	1.790	0.969	0.017	1.111	0.999	0.018	1.433	0.981	--	--	--
	150	0.033	1.710	0.996	0.051	1.986	0.979	0.018	1.565	0.98997	--	--	--
	175	0.030	1.690	0.992	0.092	2.538	0.976	0.021	1.773	0.991	--	--	--
	200	0.022	1.423	1.000	0.140	3.006	0.963	0.024	1.861	0.995	--	--	--
C ₂ HCl ₃	T(°C)	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F	K_F	n	R_F
	125	0.037	2.144	0.983	0.036	2.002	0.992	0.032	1.995	0.997	0.025	1.762	0.989
	150	0.041	2.164	0.972	0.071	2.550	0.972	0.037	2.041	1.000	0.018	1.488	0.983
	175	0.009	1.322	0.997	0.058	2.293	0.991	0.034	2.093	0.994	0.017	1.321	0.998
	200	0.012	1.390	0.997	0.061	2.537	0.995	0.026	1.927	0.993	0.015	1.451	0.985

Tabla 12. Valores de las constantes de Freundlich (K_F , n) para Fe/SiO₂

COVs	T (°C)	SiO ₂		Fe/SiO ₂ 2%		Fe/SiO ₂ 5%		Fe/SiO ₂ 10%					
		K_F	n	R_F	n	K_F	n	R_F	n	K_F	n	R_F	
CCl ₄	100	0.023	2.028	0.993	0.001	1.193	0.997	0.007	1.279	1.000	0.023	1.830	0.982
	125	0.017	1.896	0.996	0.001	1.211	0.997	0.005	1.283	0.997	0.031	1.989	0.983
	150	0.022	1.631	0.986	0.001	1.280	0.999	0.008	1.514	0.998	0.023	1.814	0.991
	175	0.014	1.301	0.999	0.002	1.201	0.998	0.009	1.504	0.997	0.015	1.712	0.992
	200	0.015	1.487	0.999	0.002	1.238	0.997	0.013	1.676	1.000	0.014	1.657	0.996
C ₆ H ₅ Cl	T(°C)	K_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n
	125	0.027	2.103	0.999	0.002	1.268	0.997	0.013	1.495	0.999	0.020	1.736	0.983
	150	0.023	1.903	0.997	0.002	1.249	0.998	0.020	1.769	0.999	0.026	1.830	0.990
	175	0.012	1.664	0.990	0.002	1.271	0.998	0.017	1.713	0.999	0.024	1.805	0.991
	200	0.017	1.836	0.997	0.003	1.328	0.996	0.017	1.646	0.999	0.076	2.481	0.946
CHCl ₃	T(°C)	K_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n
	100	0.013	1.615	0.999	0.001	1.072	0.990	0.011	1.321	0.999	0.035	2.127	0.993
	125	0.026	1.774	0.990	0.001	1.071	0.989	0.014	1.449	0.991	0.023	1.808	0.993
	150	0.042	2.171	0.964	0.001	1.120	0.999	0.011	1.540	0.999	0.023	1.808	0.995
	175	0.045	2.362	0.960	0.002	1.236	0.995	0.009	1.435	0.997	0.012	1.559	0.999
200	0.017	1.698	0.999	0.001	1.282	0.983	0.011	1.498	0.997	0.029	1.960	0.983	
C ₂ H ₂ Cl ₂	T(°C)	K_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n
	125	0.039	2.112	0.966	0.004	1.793	0.996	0.026	1.787	0.999	0.033	2.054	0.999
	150	0.034	2.094	0.979	0.004	1.771	0.997	0.015	1.588	0.996	0.033	2.121	0.996
	175	0.010	1.483	0.994	0.003	1.516	0.999	0.017	1.632	0.998	0.014	1.683	0.997
	200	0.014	1.708	1.000	0.003	1.339	0.996	0.022	1.734	0.999	0.011	1.569	0.994
C ₂ Cl ₄	T(°C)	K_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n
	125	0.049	1.790	0.969	0.002	1.242	0.999	0.007	1.412	0.999	0.018	1.707	0.991
	150	0.033	1.710	0.996	0.002	1.232	0.996	0.009	1.545	0.998	0.030	1.957	0.986
	175	0.030	1.690	0.992	0.002	1.244	0.997	0.030	2.026	0.997	0.030	1.934	0.983
	200	0.022	1.423	1.000	0.002	1.241	0.997	0.017	1.617	0.998	0.026	1.915	0.988
C ₂ HCl ₃	T(°C)	K_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n	R_F	n
	125	0.037	2.144	0.983	0.003	1.360	0.997	0.016	1.682	0.998	0.033	2.030	0.977
	150	0.041	2.164	0.972	0.003	1.322	0.994	0.016	1.628	0.996	0.040	2.161	0.995
	175	0.009	1.322	0.997	0.003	1.289	0.998	0.012	1.543	0.999	0.029	1.964	0.988
	200	0.012	1.390	0.997	0.003	1.320	0.998	0.013	1.583	0.998	0.008	1.417	0.981

Tabla 13. Valores de las constantes de Freundlich (K_F , n) para Ag/SiO₂

COVs	SiO ₂			Al/SiO ₂ 2%			Al/SiO ₂ 5%			Al/SiO ₂ 10%					
	T (°C)	K _F	n	R _F	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F
CCl ₄	100	0.023	2.028	0.993	0.017	1.107	0.994	150	0.038	1.557	0.987	100	0.018	2.002	0.981
	125	0.017	1.896	0.996	0.005	1.051	0.998	175	0.014	1.290	0.997	125	0.014	1.484	0.990
	150	0.022	1.631	0.986	0.008	1.052	0.998	200	0.035	1.536	0.995	150	0.013	1.556	1.000
	175	0.014	1.301	0.999	0.004	1.054	0.999	225	0.043	1.648	0.991	175	0.019	2.529	0.984
	200	0.015	1.487	0.999	0.004	1.087	0.999	250	0.050	1.712	0.972	200	0.014	1.414	0.997
C ₆ H ₅ Cl	T(°C)	K _F	n	R _F	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F
	125	0.027	2.103	0.999	0.014	1.134	0.999	175	0.012	1.293	0.994	125	0.016	1.514	0.989
	150	0.023	1.903	0.997	0.005	1.068	0.998	200	0.011	1.266	0.998	150	0.015	1.909	0.965
	175	0.012	1.664	0.990	0.003	1.061	0.999	225	0.042	1.622	0.993	175	0.011	1.610	0.979
	200	0.017	1.836	0.997	0.005	1.027	0.999	250	0.040	1.598	0.993	200	0.011	1.434	0.995
CHCl ₃	T(°C)	K _F	n	R _F	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F
	100	0.013	1.615	0.999	0.016	1.074	0.998	150	0.020	1.482	0.994	100	0.010	1.551	1.000
	125	0.026	1.774	0.990	0.006	1.077	0.998	175	0.015	1.409	0.990	125	0.010	1.348	0.997
	150	0.042	2.171	0.964	0.007	1.049	0.999	200	0.012	1.236	0.993	150	0.012	1.252	0.995
	175	0.045	2.362	0.960	0.014	1.072	0.996	225	0.015	1.354	0.994	175	0.007	1.405	0.999
200	0.017	1.698	0.999	0.004	1.052	1.000	250	0.042	1.662	0.988	200	0.007	1.158	1.000	
C ₂ H ₂ Cl ₂	T(°C)	K _F	n	R _F	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F
	125	0.039	2.112	0.966	0.009	1.118	0.998	175	0.022	1.392	0.996	125	0.018	1.699	0.988
	150	0.034	2.094	0.979	0.006	1.100	0.999	200	0.045	1.606	0.981	150	0.014	1.851	0.978
	175	0.010	1.483	0.994	0.005	1.064	0.999	225	0.059	1.785	0.982	175	0.018	1.748	0.966
	200	0.014	1.708	1.000	0.009	1.330	0.995	250	0.044	1.613	0.984	200	0.013	1.390	0.996
C ₂ Cl ₄	T(°C)	K _F	n	R _F	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F
	125	0.049	1.790	0.969	0.009	1.094	1.000	--	--	--	--	125	0.007	1.549	1.000
	150	0.033	1.710	0.996	0.010	1.051	0.998	--	--	--	--	150	0.005	1.332	0.998
	175	0.030	1.690	0.992	0.009	1.050	0.998	--	--	--	--	175	0.008	1.340	0.998
	200	0.022	1.423	1.000	0.003	1.171	0.998	--	--	--	--	200	0.008	1.186	0.999
C ₂ HCl ₃	T(°C)	K _F	n	R _F	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F	T (°C)	K _F	n	R _F
	125	0.037	2.144	0.983	0.004	0.961	0.994	175	0.004	1.145	0.991	125	0.007	1.461	0.999
	150	0.041	2.164	0.972	0.004	1.068	1.000	200	0.047	1.529	0.976	150	0.012	1.381	0.996
	175	0.009	1.322	0.997	0.003	1.028	0.999	225	0.045	1.622	0.979	175	0.012	1.371	0.999
	200	0.012	1.390	0.997	0.003	1.103	0.999	250	0.060	2.084	0.977	200	0.009	1.155	0.999

Comparando los valores (26 puntos por columna) de R_F entre SiO_2 y Cu/SiO_2 en el intervalo de 0.99 y 1, es Cu/SiO_2 5% con 21 puntos la que mejor se ajusta al método; para SiO_2 y Fe/SiO_2 , es Fe/SiO_2 5% con 26 puntos; finalmente entre SiO_2 y las Ag/SiO_2 , es Ag/SiO_2 2% la que presenta un mejor ajuste y adsorción con 26 puntos según el método de Freundlich.

Para el caso de n nuevamente se evalúan los 26 puntos de cada columna y resulta ser que entre SiO_2 y las Cu/SiO_2 , es Cu/SiO_2 2% la que presenta más afinidad energética, seguida de Cu/SiO_2 5% > SiO_2 > Cu/SiO_2 10%; para SiO_2 y las Fe/SiO_2 , es Fe/SiO_2 10% seguida de SiO_2 > Fe/SiO_2 5% > Fe/SiO_2 2%; finalmente entre SiO_2 y las Ag/SiO_2 es SiO_2 la beneficiada seguida de Ag/SiO_2 10% > Ag/SiO_2 5% > Ag/SiO_2 2%.

3.9 Isotermas de adsorción de Langmuir

Las isotermas de adsorción sujetas a evaluación con el modelo Langmuir (Ver Anexo 2) presentan una mayor linealidad para la columna con Cu/SiO_2 10% dentro del grupo de columnas de Cu/SiO_2 ; para Fe/SiO_2 se notan con pendientes similares y linealidad uniforme las que correspondiente a Fe/SiO_2 10%; finalmente para Ag/SiO_2 con pendientes mayormente uniformes es Ag/SiO_2 5%.

En la Tabla 14 se analizan los datos de Cu/SiO_2 , en la Tabla 15 los de Fe/SiO_2 y en la Tabla 16 los correspondientes a Ag/SiO_2 al 2, 5 y 10% de dopaje respectivamente; los tres casos son puestos en contraste con SiO_2 .

Los datos que principalmente influyen en la decisión de la aplicación del método son el coeficiente de correlación lineal R_L que mientras más cercano a la unidad sea, existe una mejor adsorción y ajuste de acuerdo a ésta ecuación, además de los valores de am que representan las interacciones energéticas entre adsorbato-adsorbente. Donde am es la capacidad de la monocapa de Langmuir (mmol/g), K_L es la constante de Langmuir (mmHg^{-1}) y R_L es el coeficiente de correlación lineal.

Tabla 14. Valores de las constantes de Langmuir (K_L , a_m) de los compuestos adsorbidos en Cu/SiO_2

COVs	T (°C)	SiO_2			Cu/SiO_2 2%			Cu/SiO_2 5%			Cu/SiO_2 10%		
		a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
CCl_4	100	0.226	0.048	0.991	1.619	0.003	0.993	0.645	0.052	0.961	0.503	0.005	0.999
	125	0.237	0.029	0.963	3.633	0.001	1.000	0.636	0.050	0.979	0.300	0.028	0.988
	150	0.273	0.052	0.999	2.446	0.003	0.999	1.086	0.006	0.993	0.365	0.032	1.000
	175	0.336	0.034	0.997	2.266	0.001	0.998	0.632	0.043	0.970	0.321	0.044	0.996
	200	0.263	0.039	0.993	2.206	0.001	0.991	0.809	0.027	0.968	0.314	0.045	0.994
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	125	0.217	0.061	0.974	3.549	0.007	0.998	1.387	0.013	1.000	--	--	--
	150	0.221	0.058	0.985	2.995	0.006	0.998	0.234	0.102	0.992	--	--	--
	175	0.274	0.020	0.939	1.437	0.005	0.997	0.165	0.275	0.983	--	--	--
CHCl_3	200	0.220	0.038	0.958	1.170	0.012	0.991	0.182	0.244	0.978	--	--	--
	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	100	0.321	0.019	0.984	2.357	0.002	0.990	0.295	0.036	0.995	0.410	0.018	0.997
	125	0.302	0.050	0.998	2.017	0.004	0.986	0.223	0.082	0.960	0.436	0.012	0.912
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	150	0.268	0.092	1.000	2.055	0.002	0.999	0.226	0.101	0.898	0.429	0.025	0.997
	175	0.259	0.092	0.999	1.238	0.033	0.992	0.248	0.064	0.986	0.433	0.009	0.969
	200	0.325	0.025	0.970	1.242	0.019	0.891	0.213	0.082	0.963	0.423	0.024	0.996
	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
C_2Cl_4	125	0.364	0.045	1.000	2.113	0.002	0.997	0.215	0.125	0.972	--	--	--
	150	0.377	0.032	0.999	1.458	0.009	0.956	-5.732	-0.001	0.954	--	--	--
	175	0.578	0.007	0.999	1.722	0.005	0.997	0.217	0.104	0.936	--	--	--
	200	0.427	0.011	0.976	1.579	0.005	0.988	0.226	0.110	0.959	--	--	--
C_2HCl_3	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	125	0.795	0.026	0.999	1.112	0.001	1.000	0.274	0.053	0.991	--	--	--
	150	0.740	0.018	0.993	1.550	0.005	0.994	0.218	0.060	0.976	--	--	--
	175	0.843	0.013	0.999	1.430	0.006	0.996	0.188	0.081	0.954	--	--	--
C_2HCl_3	200	0.896	0.013	0.992	1.270	0.011	0.998	0.187	0.088	0.954	--	--	--
	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	125	0.499	0.015	0.998	1.113	0.005	0.969	0.196	0.127	0.959	0.395	0.029	0.998
	150	0.323	0.050	0.999	1.050	0.007	0.990	0.194	0.162	0.975	0.496	0.021	0.999
C_2HCl_3	175	0.331	0.057	0.999	0.959	0.009	0.982	0.186	0.142	0.945	0.643	0.018	0.999
	200	0.576	0.010	0.999	0.901	0.007	0.970	0.203	0.084	0.954	0.524	0.016	0.999

Tabla 15. Valores de las constantes de Langmuir (K_L , a_m) de los compuestos adsorbidos en Fe/SiO₂

COVs	T (°C)	SiO ₂			Fe/SiO ₂ 2%			Fe/SiO ₂ 5%			Fe/SiO ₂ 10%		
		a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
CCl ₄	100	0.226	0.048	0.991	0.032	0.039	0.996	0.701	0.006	0.996	0.967	0.004	0.999
	125	0.237	0.029	0.963	0.030	0.047	0.999	0.822	0.003	0.999	0.914	0.005	0.998
	150	0.273	0.052	0.999	0.023	0.063	0.997	0.525	0.006	0.978	1.024	0.004	0.997
	175	0.336	0.034	0.997	0.029	0.071	0.998	0.522	0.006	0.982	0.975	0.003	0.995
	200	0.263	0.039	0.993	0.035	0.054	1.000	0.478	0.008	0.977	1.033	0.003	0.986
C ₆ H ₅ Cl	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	125	0.217	0.061	0.974	0.023	0.107	0.999	0.961	0.005	0.987	0.968	0.004	0.999
	150	0.221	0.058	0.985	0.023	0.102	0.999	0.898	0.004	0.988	0.832	0.007	0.993
	175	0.274	0.020	0.939	0.021	0.132	0.999	0.832	0.005	0.970	0.900	0.006	0.995
	200	0.220	0.038	0.958	0.019	0.175	1.000	1.044	0.005	0.979	0.769	0.020	0.998
CHCl ₃	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	100	0.321	0.019	0.984	-0.391	-0.002	0.991	1.411	0.003	0.992	0.939	0.005	0.989
	125	0.302	0.050	0.998	-0.360	-0.002	0.985	1.568	0.003	1.000	1.118	0.003	0.981
	150	0.268	0.092	1.000	0.057	0.018	0.997	1.341	0.002	0.992	1.199	0.003	0.995
	175	0.259	0.092	0.999	0.027	0.063	0.982	1.251	0.002	0.977	1.319	0.002	0.989
200	0.325	0.025	0.970	0.042	0.028	0.989	1.215	0.003	0.976	1.028	0.004	0.997	
C ₂ H ₂ Cl ₂	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	125	0.364	0.045	1.000	0.017	0.282	0.992	1.115	0.005	0.977	1.090	0.004	0.992
	150	0.377	0.032	0.999	0.016	0.360	0.991	1.265	0.003	0.968	1.003	0.004	0.983
	175	0.578	0.007	0.999	0.022	0.130	0.994	1.177	0.003	0.973	1.115	0.002	0.992
	200	0.427	0.011	0.976	0.025	0.143	0.999	1.076	0.004	0.979	1.358	0.002	0.966
C ₂ Cl ₄	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	125	0.795	0.026	0.999	0.026	0.074	0.997	0.619	0.004	0.994	0.925	0.005	0.997
	150	0.740	0.018	0.993	0.027	0.086	1.000	0.496	0.007	0.969	0.878	0.006	0.998
	175	0.843	0.013	0.999	0.022	0.101	0.991	0.832	0.006	0.948	0.917	0.006	0.999
	200	0.896	0.013	0.992	0.024	0.103	1.000	0.872	0.006	0.977	0.705	0.008	0.997
C ₂ HCl ₃	T(°C)	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L	a_m	K_L	R_L
	125	0.499	0.015	0.998	0.022	0.139	0.999	1.077	0.003	0.975	0.932	0.005	0.999
	150	0.323	0.050	0.999	0.023	0.146	0.999	1.040	0.004	0.964	0.887	0.007	0.968
	175	0.331	0.057	0.999	0.024	0.121	0.999	1.078	0.003	0.976	0.928	0.005	0.997
	200	0.576	0.010	0.999	0.021	0.145	0.996	1.032	0.003	0.976	1.651	0.001	0.998

Tabla 16. Valores de las constantes de Langmuir (K_L , am) de los compuestos adsorbidos en Ag/SiO₂

COVS	T		SiO ₂		Al/SiO ₂ 2%		T		Al/SiO ₂ 5%		T		Al/SiO ₂ 10%		
	(°C)	am	KL	RL	am	KL	RL	(°C)	am	KL	RL	(°C)	am	KL	RL
CCl ₄	100	0.226	0.048	0.991	0.053	0.422	1.000	150	1.050	0.017	0.999	100	0.082	0.210	0.998
	125	0.237	0.029	0.963	0.185	0.027	1.000	175	1.529	0.005	0.999	125	0.112	0.126	1.000
	150	0.273	0.052	0.999	0.087	0.098	1.000	200	1.037	0.016	0.998	150	0.089	0.155	0.986
	175	0.336	0.034	0.997	0.075	0.056	1.000	225	0.964	0.020	0.999	175	0.076	0.193	0.992
	200	0.263	0.039	0.993	0.047	0.087	1.000	250	1.017	0.021	0.999	200	0.110	0.142	0.989
C ₆ H ₅ Cl	T(°C)	am	KL	RL	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL
	125	0.217	0.061	0.974	0.226	0.070	0.998	175	1.651	0.003	1.000	125	0.108	0.155	1.000
	150	0.221	0.058	0.985	0.201	0.028	0.999	200	1.503	0.004	0.999	150	0.087	0.145	1.000
	175	0.274	0.020	0.939	0.107	0.034	0.999	225	1.117	0.016	0.997	175	0.104	0.091	1.000
	200	0.220	0.038	0.958	0.319	0.015	1.000	250	1.131	0.015	0.998	200	0.115	0.090	0.999
CHCl ₃	T(°C)	am	KL	RL	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL
	100	0.321	0.019	0.984	0.151	0.120	1.000	150	1.380	0.005	0.999	100	0.119	0.063	0.984
	125	0.302	0.050	0.998	0.269	0.024	0.999	175	1.628	0.003	1.000	125	0.164	0.053	0.998
	150	0.268	0.092	1.000	0.219	0.035	1.000	200	2.288	0.003	1.000	150	0.154	0.080	0.992
	175	0.259	0.092	0.999	0.800	0.018	1.000	225	1.727	0.004	0.999	175	0.141	0.036	0.990
200	0.325	0.025	0.970	0.727	0.005	0.999	250	1.184	0.013	0.999	200	0.219	0.033	0.997	
C ₂ H ₂ Cl ₂	T(°C)	am	KL	RL	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL
	125	0.364	0.045	1.000	0.585	0.013	1.000	175	1.569	0.006	0.999	125	0.114	0.148	0.999
	150	0.377	0.032	0.999	0.113	0.054	1.000	200	1.350	0.014	1.000	150	0.111	0.093	1.000
	175	0.578	0.007	0.999	0.162	0.033	1.000	225	1.157	0.019	1.000	175	0.123	0.136	0.999
	200	0.427	0.011	0.976	0.455	0.012	1.000	250	1.232	0.015	1.000	200	0.146	0.089	0.999
C ₂ Cl ₄	T(°C)	am	KL	RL	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL
	125	0.795	0.026	0.999	0.111	0.090	1.000	--	--	--	--	125	0.097	0.057	0.986
	150	0.740	0.018	0.993	0.206	0.052	1.000	--	--	--	--	150	0.133	0.031	0.999
	175	0.843	0.013	0.999	1.050	0.008	1.000	--	--	--	--	175	0.121	0.058	0.998
	200	0.896	0.013	0.992	0.278	0.008	0.999	--	--	--	--	200	0.173	0.046	0.999
C ₂ HCl ₃	T(°C)	am	KL	RL	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL	T(°C)	am	KL	RL
	125	0.323	0.050	0.998	1.079	0.003	0.995	175	5.409	0.000	0.996	125	0.117	0.042	0.987
	150	0.331	0.057	0.999	0.119	0.031	0.999	200	1.198	0.021	0.998	150	0.126	0.095	0.997
	175	0.576	0.010	0.999	-1.918	-0.002	0.998	225	1.138	0.017	1.000	175	0.155	0.069	0.997
	200	0.499	0.015	0.999	0.101	0.025	0.999	250	0.921	0.017	0.999	200	0.209	0.046	0.999

Comparando los valores (26 puntos por columna) de **RL** entre SiO_2 y Cu/SiO_2 en el intervalo de 0.99 y 1, es Cu/SiO_2 10% con 23 puntos la que mejor se ajusta al método; para SiO_2 y Fe/SiO_2 , es Fe/SiO_2 2% con 23 puntos; finalmente entre SiO_2 y Ag/SiO_2 , es Ag/SiO_2 2 y 5% con 26 puntos tienen mejor adsorción según el método de Langmuir.

Para el caso de **am** nuevamente se evalúan los 26 puntos de cada columna y resulta ser que entre SiO_2 y las dopadas con cobre, es Cu/SiO_2 2% la que presenta más interacción energética, seguida de Cu/SiO_2 5% > SiO_2 > Cu/SiO_2 10%; para SiO_2 y las dopadas con hierro, es Fe/SiO_2 5% seguida de Fe/SiO_2 10% > SiO_2 > Fe/SiO_2 2%; finalmente entre SiO_2 y las dopadas con plata es Ag/SiO_2 5% la beneficiada seguida de SiO_2 > Ag/SiO_2 2% > Ag/SiO_2 10%.

3.10 Modelo Dubinin

Los datos de adsorción fueron ajustados al modelo Dubinin mediante regresión lineal para determinar el llenado del microporo mediante su ecuación. Éste modelo es aplicable para describir la adsorción de gases y vapores en microporos energéticamente uniformes.

Las isotermas de adsorción sujetas a evaluación con el modelo Dubinin (Ver Anexo 3) presentan una pendiente negativa y con mayor linealidad para la columna con Cu/SiO_2 10% dentro del grupo de Cu/SiO_2 ; para el grupo de Fe/SiO_2 se notan con pendientes similares y linealidad uniforme las que correspondiente a Fe/SiO_2 5%; finalmente para Ag/SiO_2 la columna con pendientes mayormente uniformes es Ag/SiO_2 2%.

En las Tablas 17 y 18 se muestran los resultados de SiO_2 y Cu/SiO_2 al 2, 5 y 10%; en las Tablas 19 y 20 los resultados de SiO_2 y Fe/SiO_2 al 2, 5 y 10%; en las Tablas

21 y 22 los resultados de SiO₂ y Ag/SiO₂ al 2, 5 y 10% obtenidos del empleo del modelo de Dubinin.

Tabla 17. Parámetros para la ecuación de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en SiO₂ y Cu/SiO₂ 2%

COVs	T	SiO ₂				Cu/SiO ₂ 2%			
		(°C)	-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R	-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g
CCl ₄	100	1.539	0.00098	0.00074	0.993	6.707	0.00557	0.00149	0.989
	125	1.752	0.00099	0.00117	0.996	4.243	0.00080	0.00517	0.995
	150	2.184	0.00652	0.00927	0.986	4.975	0.00346	0.00811	0.992
	175	2.868	0.00650	0.02760	0.999	5.770	0.00231	0.00494	0.994
	200	2.648	0.00846	0.02079	0.999	5.879	0.00171	0.00554	0.9996
	T(°C)								
C ₆ H ₅ Cl	125	1.575	0.00025	0.00031	0.999	4.296	0.00234	0.00652	0.999
	150	1.853	0.00030	0.00093	0.997	4.596	0.01651	0.00721	0.999
	175	2.259	0.00105	0.00147	0.990	7.371	0.14859	0.00229	0.987
	200	2.149	0.00452	0.00204	0.997	11.914	0.00139	0.00201	0.981
	T(°C)								
CHCl ₃	100	1.922	0.00718	0.00204	0.999	6.082	0.00657	0.00248	0.997
	125	1.883	0.04299	0.00650	0.990	7.143	0.02165	0.00325	0.997
	150	1.675	0.00547	0.00777	0.964	5.659	0.00459	0.00577	0.991
	175	1.636	0.00373	0.00791	0.960	18.492	0.93583	0.00234	0.915
	200	2.319	0.02376	0.01631	0.999	19.085	0.76116	0.00231	0.993
	T(°C)								
C ₂ H ₂ Cl ₂	125	1.617	0.02130	0.00681	0.966	5.655	1.29724	0.00454	0.989
	150	1.712	0.00219	0.00842	0.979	11.941	0.03597	0.00277	0.998
	175	2.527	0.01044	0.01529	0.994	8.537	0.19833	0.00531	0.982
	200	2.305	0.07509	0.01506	0.9995	10.327	0.00631	0.00439	0.989
	T(°C)								
C ₂ Cl ₄	125	1.901	0.00347	0.00397	0.969	3.677	0.00107	0.00746	0.999
	150	2.065	0.00426	0.00484	0.996	6.987	0.00565	0.00209	0.979
	175	2.221	0.00314	0.00758	0.992	9.455	0.03715	0.00210	0.976
	200	2.765	0.04320	0.01959	0.9996	11.825	0.19609	0.00231	0.963
	T(°C)								
C ₂ HCl ₃	125	1.568	0.00211	0.00191	0.983	6.628	0.02091	0.00164	0.992
	150	1.667	0.00166	0.00406	0.972	8.970	0.01302	0.00178	0.972
	175	2.827	0.01165	0.01287	0.997	8.544	0.03848	0.00260	0.991
	200	2.838	0.05911	0.02107	0.997	9.980	0.00676	0.00224	0.995

Tabla 18. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en Cu/SiO₂ 5 y 10%

COVs	T (°C)	Cu/SiO ₂ 5%				Cu/SiO ₂ 10%			
		-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R	-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R
CCl ₄	100	10.312	0.12086	0.00121	0.992	1.967	0.00018	0.00086	0.993
	125	8.922	0.04983	0.00189	0.988	1.433	0.00301	0.00080	0.988
	150	5.255	0.00204	0.00488	0.997	1.933	0.00810	0.00588	0.980
	175	10.759	0.13107	0.00228	0.993	1.651	0.02532	0.00442	0.983
	200	10.191	0.10654	0.00346	0.994	1.674	0.04449	0.00546	0.985
	T(°C)								
C ₆ H ₅ Cl	125	3.643	0.01421	0.00685	0.999	--	--	--	--
	150	5.593	0.00040	0.00234	0.998	--	--	--	--
	175	7.924	0.00106	0.00155	0.995	--	--	--	--
	200	8.190	0.00797	0.00218	0.999	--	--	--	--
	T(°C)								
CHCl ₃	100	4.694	0.00098	0.00271	0.994	1.479	0.00005	0.00127	0.976
	125	6.699	0.00401	0.00183	0.992	1.683	0.00331	0.00213	0.981
	150	7.786	0.00930	0.00201	0.979	1.681	0.00440	0.00210	0.994
	175	6.555	0.00079	0.00064	0.9999	1.860	0.03056	0.01048	0.989
	200	8.567	0.01185	0.00267	0.993	2.093	0.03671	0.01778	0.988
	T(°C)								
C ₂ H ₂ Cl ₂	125	7.351	0.02002	0.00410	0.999	--	--	--	--
	150	3.540	0.00962	0.00199	0.991	--	--	--	--
	175	8.261	0.00228	0.04679	0.991	--	--	--	--
	200	8.338	0.01532	0.00277	0.995	--	--	--	--
	T(°C)								
C ₂ Cl ₄	125	4.744	0.00056	0.00201	0.981	--	--	--	--
	150	5.505	0.00079	0.00197	0.990	--	--	--	--
	175	6.606	0.00157	0.00187	0.991	--	--	--	--
	200	7.321	0.00270	0.00217	0.995	--	--	--	--
	T(°C)								
C ₂ HCl ₃	125	6.603	0.00282	0.00150	0.997	1.898	0.00284	0.00319	0.989
	150	7.181	0.00569	0.00208	0.9997	2.401	0.00424	0.01005	0.983
	175	7.800	0.00689	0.00218	0.994	2.825	0.00826	0.02786	0.998
	200	7.581	0.00560	0.00301	0.993	2.746	0.00835	0.02216	0.985

Tabla 19. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en SiO₂ y Fe/SiO₂ 2%

COVs	T (°C)	SiO ₂				Fe/SiO ₂ 2%			
		-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R	-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R
CCl ₄	100	1.539	0.00098	0.00074	0.993	3.700	0.00001	0.00060	0.997
	125	1.752	0.00099	0.00117	0.996	4.007	0.00002	0.00099	0.997
	150	2.184	0.00652	0.00927	0.986	4.502	0.00002	0.00105	0.999
	175	2.868	0.00650	0.02760	0.999	4.476	0.00009	0.00325	0.998
	200	2.648	0.00846	0.02079	0.999	4.870	0.00011	0.00355	0.9968
	T(°C)								
C ₆ H ₅ Cl	125	1.575	0.00025	0.00031	0.999	4.198	0.00001	0.00037	0.997
	150	1.853	0.00030	0.00093	0.997	4.395	0.00002	0.00063	0.998
	175	2.259	0.00105	0.00147	0.990	4.735	0.00003	0.00103	0.998
	200	2.149	0.00452	0.00204	0.997	5.223	0.00006	0.00132	0.996
	T(°C)								
CHCl ₃	100	1.922	0.00718	0.00204	0.999	3.327	0.00001	0.00108	0.990
	125	1.883	0.04299	0.00650	0.990	3.546	0.00001	0.00190	0.989
	150	1.675	0.00547	0.00777	0.964	3.940	0.00003	0.00284	0.999
	175	1.636	0.00373	0.00791	0.960	4.605	0.00008	0.00305	0.995
	200	2.319	0.02376	0.01631	0.999	5.041	0.00008	0.00279	0.983
	T(°C)								
C ₂ H ₂ Cl ₂	125	1.617	0.02130	0.00681	0.966	5.934	0.00009	0.00049	0.996
	150	1.712	0.00219	0.00842	0.979	6.229	0.00015	0.00072	0.997
	175	2.527	0.01044	0.01529	0.994	5.649	0.00013	0.00155	0.999
	200	2.305	0.07509	0.01506	0.9995	5.268	0.00035	0.00521	0.996
	T(°C)								
C ₂ Cl ₄	125	1.901	0.00347	0.00397	0.969	4.111	0.00001	0.00041	0.999
	150	2.065	0.00426	0.00484	0.996	4.334	0.00002	0.00088	0.996
	175	2.221	0.00314	0.00758	0.992	4.637	0.00003	0.00118	0.997
	200	2.765	0.04320	0.01959	0.9996	4.883	0.00006	0.00199	0.997
	T(°C)								
C ₂ HCl ₃	125	1.568	0.00211	0.00191	0.983	4.500	0.00003	0.00076	0.997
	150	1.667	0.00166	0.00406	0.972	4.651	0.00007	0.00146	0.994
	175	2.827	0.01165	0.01287	0.997	4.804	0.00009	0.00218	0.998
	200	2.838	0.05911	0.02107	0.997	5.193	0.00014	0.00272	0.998

Tabla 20. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en Fe/SiO₂ 5 y 10%

COVs	T (°C)	Fe/SiO ₂ 5%				Fe/SiO ₂ 10%			
		-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R	-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R
CCl ₄	100	2.427	0.00023	0.00260	0.9996	2.191	0.00340	0.00543	0.982
	125	2.587	0.00019	0.00284	0.997	2.384	0.00340	0.00929	0.983
	150	2.328	0.00070	0.00332	0.998	1.724	0.00523	0.00156	0.991
	175	2.485	0.00129	0.00565	0.997	1.689	0.00138	0.00274	0.992
	200	2.348	0.00384	0.00723	0.9996	1.956	0.00518	0.00486	0.996
	T(°C)								
C ₆ H ₅ Cl	125	2.216	0.00019	0.00091	0.999	1.936	0.00036	0.001	0.983
	150	1.990	0.00075	0.00118	0.999	1.161	0.00092	0.001	0.959
	175	2.178	0.00120	0.00210	0.999	1.296	0.00112	0.001	0.957
	200	2.393	0.00227	0.00426	0.999	1.667	0.08944	0.006	0.946
	T(°C)								
CHCl ₃	100	2.349	0.00086	0.00552	0.999	1.710	0.00410	0.00151	0.990
	125	2.303	0.00247	0.00830	0.991	1.842	0.00457	0.00437	0.993
	150	2.286	0.00229	0.00696	0.999	1.659	0.00250	0.00212	0.955
	175	2.603	0.00283	0.01263	0.9971	2.394	0.00439	0.01112	0.999
	200	2.634	0.00623	0.01870	0.997	2.039	0.03798	0.01539	0.983
	T(°C)								
C ₂ H ₂ Cl ₂	125	1.854	0.01051	0.00854	0.999	1.706	0.01039	0.00550	0.995
	150	2.221	0.00599	0.01191	0.996	1.664	0.02417	0.00673	0.996
	175	2.286	0.01331	0.01923	0.998	2.219	0.00628	0.01035	0.997
	200	2.271	0.03254	0.02768	0.999	2.520	0.00726	0.01786	0.994
	T(°C)								
C ₂ Cl ₄	125	2.346	0.00007	0.00073	0.999	1.955	0.00144	0.00300	0.991
	150	2.281	0.00024	0.00117	0.998	1.820	0.00756	0.00498	0.986
	175	1.844	0.00478	0.00236	0.997	1.956	0.01420	0.00855	0.983
	200	2.437	0.00359	0.00656	0.998	2.077	0.01561	0.01021	0.988
	T(°C)								
C ₂ HCl ₃	125	1.971	0.00099	0.00202	0.998	1.665	0.00426	0.00209	0.977
	150	2.167	0.00214	0.00436	0.9964	1.636	0.01366	0.00358	0.995
	175	2.418	0.00206	0.00628	0.999	1.918	0.01195	0.00587	0.988
	200	2.490	0.00397	0.00938	0.998	2.823	0.00188	0.01017	0.981

Tabla 21. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en SiO₂ y Ag/SiO₂ 2%

COVs	T (°C)	SiO ₂				Ag/SiO ₂ 2%			
		-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R	-E kJ/mol	W cm ³ /g	a mmol/g	R
CCl ₄	100	1.539	0.00098	0.00074	0.993	3.434	0.00195	0.01251	0.994
	125	1.752	0.00099	0.00117	0.996	3.478	0.00038	0.00894	0.998
	150	2.184	0.00652	0.00927	0.986	3.700	0.00173	0.02360	0.998
	175	2.868	0.00650	0.02760	0.999	3.928	0.00071	0.01809	0.999
	200	2.648	0.00846	0.02079	0.999	4.275	0.00079	0.01915	0.999
	T(°C)								
C ₆ H ₅ Cl	125	1.575	0.00025	0.00031	0.999	3.753	0.00051	0.00425	0.999
	150	1.853	0.00030	0.00093	0.997	3.756	0.00018	0.00414	0.998
	175	2.259	0.00105	0.00147	0.990	3.953	0.00015	0.00483	0.999
	200	2.149	0.00452	0.00204	0.997	4.041	0.00052	0.01306	0.999
	T(°C)								
CHCl ₃	100	1.922	0.00718	0.00204	0.999	3.332	0.00312	0.02148	0.998
	125	1.883	0.04299	0.00650	0.990	3.565	0.00089	0.01434	0.998
	150	1.675	0.00547	0.00777	0.964	3.691	0.00231	0.03243	0.999
	175	1.636	0.00373	0.00791	0.960	3.995	0.01290	0.08188	0.996
	200	2.319	0.02376	0.01631	0.999	4.137	0.00144	0.03598	0.9998
	T(°C)								
C ₂ H ₂ Cl ₂	125	1.617	0.02130	0.00681	0.966	3.699	0.00196	0.02025	0.998
	150	1.712	0.00219	0.00842	0.979	3.871	0.00155	0.02356	0.999
	175	2.527	0.01044	0.01529	0.994	3.964	0.00242	0.04212	0.999
	200	2.305	0.07509	0.01506	0.9995	5.233	0.00280	0.01529	0.995
	T(°C)								
C ₂ Cl ₄	125	1.901	0.00347	0.00397	0.969	3.622	0.00031	0.00426	0.9997
	150	2.065	0.00426	0.00484	0.996	3.698	0.00090	0.01113	0.998
	175	2.221	0.00314	0.00758	0.992	3.913	0.00139	0.01739	0.998
	200	2.765	0.04320	0.01959	0.9996	4.605	0.00012	0.00362	0.998
	T(°C)								
C ₂ HCl ₃	125	1.568	0.00211	0.00191	0.983	3.622	0.00011	0.00426	0.9997
	150	1.667	0.00166	0.00406	0.972	3.698	0.00038	0.01113	0.998
	175	2.827	0.01165	0.01287	0.997	3.913	0.00050	0.01739	0.998
	200	2.838	0.05911	0.02107	0.997	4.605	0.00011	0.00362	0.998

Tabla 22. Parámetros de Dubinin para la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) en Ag/SiO₂ 5 y 10%

COVs	Ag/SiO ₂ 5%					Ag/SiO ₂ 10%				
	T (°C)	-E (kJ/mol)	W (cm ³ /g)	a (mmol/g)	R	T (°C)	-E (kJ/mol)	W (cm ³ /g)	a (mmol/g)	R
CCl ₄	150	5.478	0.00876	0.01503	0.987	100	6.211	0.00063	0.00067	0.981
	175	4.807	0.00331	0.01711	0.997	125	4.912	0.00085	0.00284	0.990
	200	6.042	0.01578	0.00843	0.995	150	5.474	0.00106	0.00294	0.9997
	225	6.826	0.02702	0.01393	0.991	175	9.423	0.00299	0.00063	0.984
	250	7.446	0.04405	0.01480	0.972	200	5.561	0.00345	0.01030	0.997
C ₆ H ₅ Cl	T(°C)					T(°C)				
	175	4.816	0.00070	0.00437	0.994	125	5.010	0.00029	0.001	0.989
	200	4.980	0.00109	0.00699	0.998	150	6.716	0.00038	0.001	0.965
	225	6.718	0.01157	0.00846	0.993	175	5.998	0.00040	0.001	0.979
CHCl ₃	T(°C)					T(°C)				
	150	5.214	0.00379	0.00760	0.994	100	4.812	0.00021	0.00142	0.9998
	175	5.250	0.00364	0.01065	0.990	125	4.461	0.00063	0.00469	0.997
	200	4.864	0.00626	0.03058	0.993	150	4.404	0.00125	0.01348	0.995
	225	5.610	0.00823	0.02424	0.994	175	5.2358	0.00153	0.00498	0.999
C ₂ H ₂ Cl ₂	T(°C)					T(°C)				
	175	5.186	0.01052	0.02100	0.996	125	5.623	0.00198	0.00288	0.988
	200	6.318	0.03939	0.02197	0.981	150	6.513	0.00177	0.00203	0.978
	225	7.395	0.00137	0.01862	0.982	175	6.515	0.00424	0.00442	0.966
C ₂ Cl ₄	T(°C)					T(°C)				
	--	--	--	--	--	125	5.127	0.00008	0.00057	0.9997
	--	--	--	--	--	150	4.685	0.00010	0.00136	0.998
	--	--	--	--	--	175	4.992	0.00036	0.00288	0.998
C ₂ HCl ₃	T(°C)					T(°C)				
	175	4.265	0.01216	0.00805	0.991	125	4.836	0.00017	0.00126	0.999
	200	6.013	0.11207	0.01842	0.976	150	4.861	0.00102	0.00460	0.996
	225	6.718	0.00781	0.01605	0.979	175	5.107	0.00147	0.00659	0.999
	250	9.065	0.00038	0.00690	0.977	200	4.544	0.00309	0.02560	0.999

Donde **E** es la energía característica del sistema de adsorción que refleja la influencia del sustrato en la cantidad adsorbida, **W** es el volumen ocupado por el

adsorbato y a es la cantidad de adsorbato adsorbido en mmol/g a una temperatura determinada.

El orden de promedios de volumen W de mayor a menor se da de la siguiente manera: Cu/SiO₂ 2% 0.144 cm³/g, Cu/SiO₂ 5% 0.020 cm³/g, Ag/SiO₂ 5% 0.019 cm³/g, SiO₂ 0.013 cm³/g, Cu/SiO₂ 10% 0.012 cm³/g, Fe/SiO₂ 10% 0.010 cm³/g, Fe/SiO₂ 5% 0.004 cm³/g, Ag/SiO₂ 10% 0.0016 cm³/g, Ag/SiO₂ 2% 0.0015 cm³/g y por último Fe/SiO₂ 2% 0.00006 cm³/g.

Comparando los valores (26 puntos por columna) de R entre SiO₂ y Cu/SiO₂ el intervalo de 0.99 y 1, es Cu/SiO₂ 5% con 23 puntos la que mejor se ajusta al método; para SiO₂ y Fe/SiO₂, es Fe/SiO₂ 5% con 26 puntos; finalmente entre SiO₂ y Ag/SiO₂, es Ag/SiO₂ 2% la que presenta un mejor ajuste y adsorción con 26 puntos según el método de Dubinin.

Para el caso de E nuevamente se evalúan los 26 puntos de cada columna y resulta ser que entre SiO₂ y Cu/SiO₂, es Cu/SiO₂ 2% la que libera más energía para realizar el proceso, seguida de Cu/SiO₂ 5% > SiO₂ > Cu/SiO₂ 10%. Para SiO₂ y Fe/SiO₂, es Fe/SiO₂ 2% seguida de Fe/SiO₂ 5% > SiO₂ 5% > Fe/SiO₂ 10%. Finalmente entre SiO₂ y Ag/SiO₂ es Ag/SiO₂ 5% la beneficiada seguida de Ag/SiO₂ 10% > Ag/SiO₂ 2% > SiO₂. El hecho de que E tenga un valor negativo, significa que es un proceso espontáneo

3.11 Calores isostéricos de adsorción de los COs

El conocimiento de la dependencia de la temperatura sobre el fenómeno de adsorción proporciona información valiosa acerca de los cambios relacionados con la energía del sistema, siendo así el calor isostérico de suma importancia en los fenómenos de adsorción y desorción [53], ya que resulta indicativo de la energía necesaria para vencer las fuerzas moleculares entre el adsorbato y el adsorbente.

Para el estudio de los calores isostéricos se deben tener en cuenta algunas características propias de la adsorción dado que es un proceso exotérmico donde el incremento de la temperatura y la presión constante favorecen la desorción del adsorbato, de ahí que se considere que el calor isostérico de desorción será usualmente mayor en magnitud que el de adsorción.

Las isothermas de los compuestos clorados sobre los diferentes adsorbentes microporosos han sido determinadas utilizando el método cromatográfico a diversas temperaturas con el fin de calcular calores isostéricos y energías estándar de adsorción para cada compuesto clorado [31]. Donde Q_L es el calor de condensación de cada compuesto.

En teoría, todas aquellas curvas que se encuentran por encima del calor de condensación de cada compuesto organoclorado están atravesando por un proceso de quimisorción donde las interacciones se consideran fuertes y homogéneas; aquellas que se encuentran por debajo del Q_L representan interacciones débiles y heterogéneas entre el sólido y la superficie, características del proceso de fisisorción.

Los gráficos del calor isostérico de adsorción ($-q_{st}$, kJ mol^{-1}) correspondientes a los compuestos clorados en SiO_2 y Cu/SiO_2 al 2, 5 y 10% se muestra en la Fig. 30. Para el caso de las curvas de SiO_2 su comportamiento es decreciente, lo que indica que se trata de un material heterogéneo, además con la mayoría de los COVs se sitúa por debajo del calor de condensación, lo que se atribuye al proceso de fisisorción.

La Cu/SiO_2 al 2% revela un caso particular cuando se pone en contacto con CCl_4 debido a que la curva se mantiene de manera horizontal, a esto se le conoce como “efectos cooperativos” que se refieren a que hay mayor atracción entre las mismas moléculas de tetracloruro de carbono que con el propio adsorbente; en

contacto con C_6H_5Cl de 0.65-0.85 mmol/g se da lugar al proceso de fisisorción pero de 0.85-1.00 mmol/g se trata de quimisorción teniendo un comportamiento homogéneo, caso similar para $CHCl_3$.

Con respecto a dicloroetileno la curva se encuentra en el límite de Q_L , sin embargo se le atribuye la fisisorción; C_2HCl_3 y C_2Cl_4 se comportan de acuerdo a las características de quimisorción.

En el caso de Cu/SiO_2 5% las curvas se consideran con proceso de fisisorción excepto cuando se pone en contacto con CCl_4 que aunque se comporta de manera heterogénea y dos puntos están en el límite con Q_L , la adsorción se considera química.

Con lo que respecta a Cu/SiO_2 10% no se tienen datos registrados para C_6H_5Cl , $C_2H_2Cl_2$ ni C_2Cl_4 porque presentaron reacciones catalíticas. En contacto con CCl_4 y $CHCl_3$ se comportan de manera ascendente y están por debajo del calor de adsorción pero con C_2HCl_3 se dan ambos procesos de adsorción.

En la Fig. 31 se describen las curvas de SiO_2 y Fe/SiO_2 al 2, 5 y 10%. Las curvas de SiO_2 tienen una forma una forma decreciente en contacto con todos los clorados exceptuando a CCl_4 donde su comportamiento es ascendente pero permanece por debajo de Q_L lo que aparentemente describe un material homogéneo pero con interacción débil entre adsorbato-adsorbente.

Referente a Fe/SiO_2 2, 5, y 10% se consideran las curvas ascendentes y descendentes pero muy por debajo de la línea de calor de condensación, lo que significa que las interacciones van de homogéneas a heterogéneas pero las fuerzas de atracción son tan débiles que el proceso de adsorción que da lugar es el de fisisorción.

En la Fig. 32 aparecen los calores isostéricos correspondientes a SiO_2 y Ag/SiO_2 al 2, 5 y 10%. De manera general, la SiO_2 tiene curvas descendentes excepto en CCl_4 , tal y como pasa en las sílices dopadas con Cu y Fe, así que el adsorbato se está comportando de manera heterogénea con interacción débil entre adsorbato-adsorbente, aunque existe quimisorción en $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ entre 0.04-0.15 mmol/g, CHCl_3 entre 0.05-0.17 mmol/g y C_2HCl_3 entre 0.12-0.23 mmol/g, para éstos últimos tres casos, los puntos evaluados continúan con el proceso de fisisorción a su término.

La sílice de Ag/SiO_2 2% tiene curvas ascendentes para CCl_4 y C_2HCl_3 , para el resto de los compuestos se comporta de manera descendente. En Ag/SiO_2 5% las curvas son descendentes y ascendentes pero en general con interacciones débiles, exceptuando nuevamente a C_2Cl_4 .

Para el caso de Ag/SiO_2 10% en contacto con tetracloroetileno no hay datos reportados porque fue considerado con reacciones catalíticas desde un principio pero con los demás clorados tiene interacciones débiles entre adsorbato-adsorbente y en general el material se comporta heterogéneamente.

Tabla 23. Calores Isostéricos de adsorción ($-q_{st}$, kJ mol^{-1}) en las sílices estudiadas

Sílice	CCl_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	CHCl_3	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	C_2HCl_3	C_2Cl_4
SiO_2	18.926	45.494	32.403	22.766	43.791	10.364
Cu/SiO_2 2%	18.610	36.483	47.936	28.250	34.564	44.977
Cu/SiO_2 5%	51.440	14.772	8.943	12.818	18.730	8.699
Cu/SiO_2 10%	2.021	--	6.332	--	33.098	--
Fe/SiO_2 2%	1.494	3.103	16.975	9.049	4.185	8.391
Fe/SiO_2 5%	6.767	7.465	19.863	12.323	9.270	0.733
Fe/SiO_2 10%	14.454	2.449	0.682	7.259	8.477	18.141
Ag/SiO_2 2%	25.002	44.938	58.523	9.823	12.047	53.239
Ag/SiO_2 5%	37.473	2.271	17.270	4.291	31.387	--
Ag/SiO_2 10%	9.746	7.880	6.901	30.661	1.813	6.008

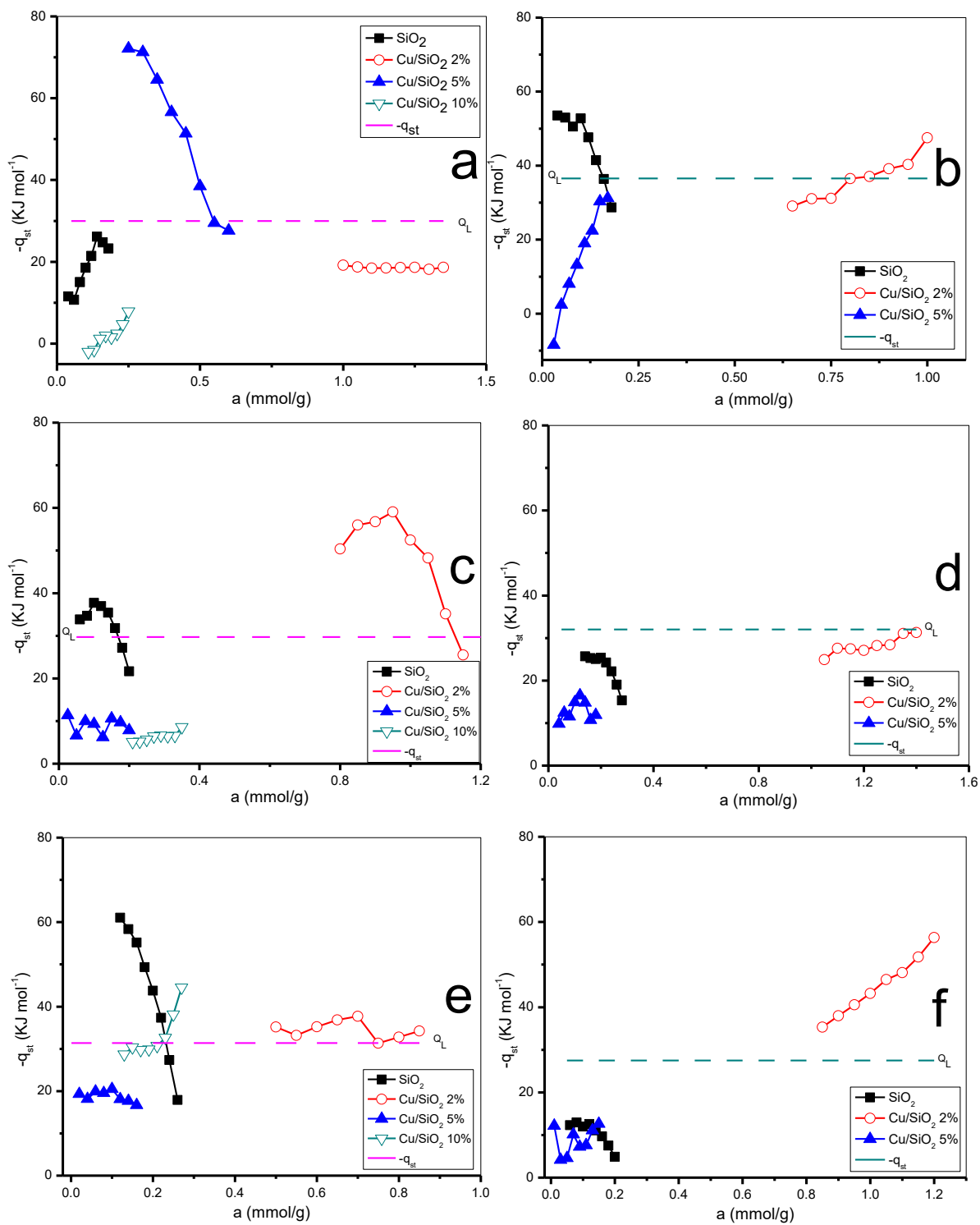


Fig. 30. Calores isostéricos de adsorción de compuestos organoclorados en: Cu/SiO_2 y SiO_2

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

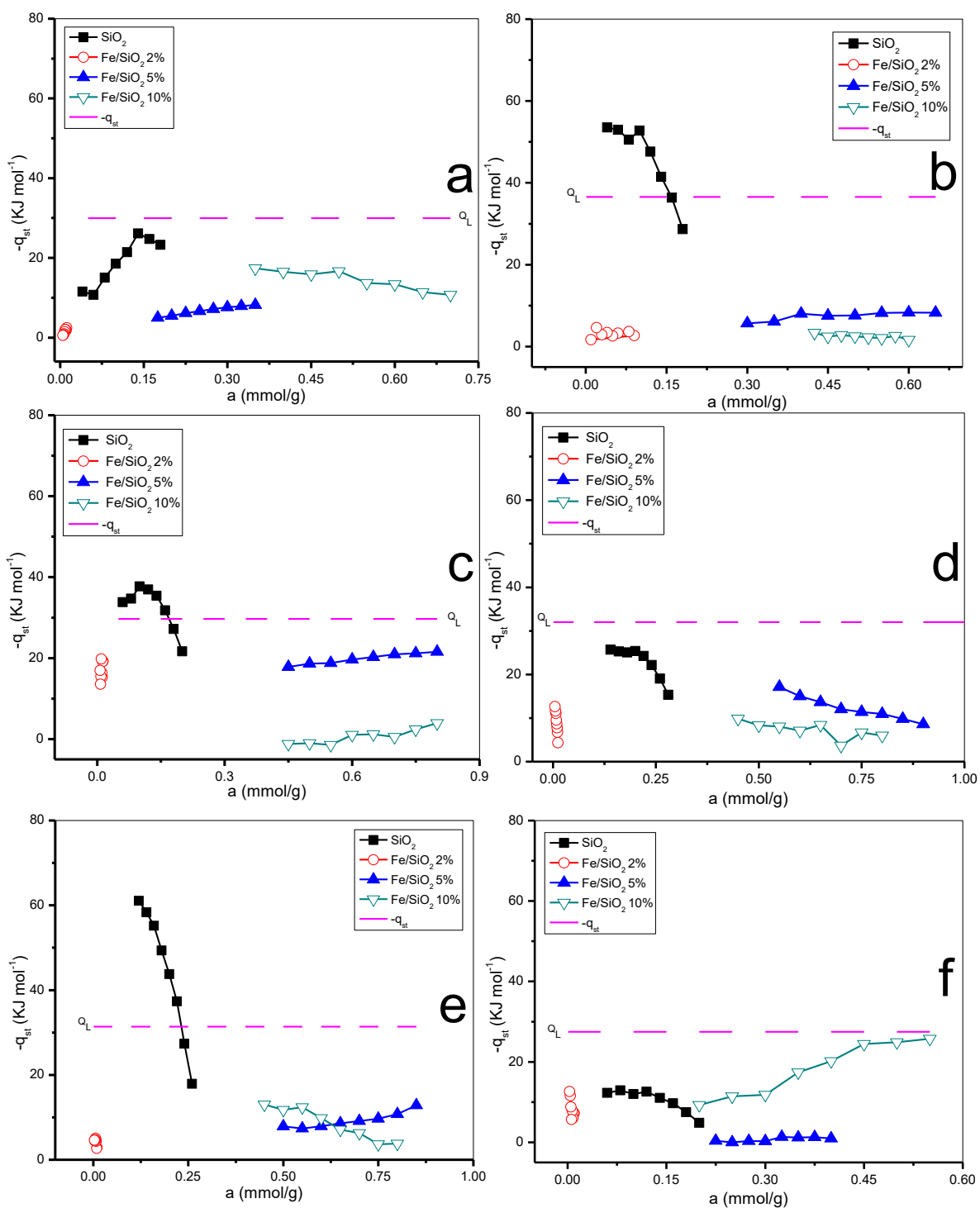


Fig. 31. Calores isotéricos de adsorção de compostos organoclorados em: Fe/SiO_2 e SiO_2

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

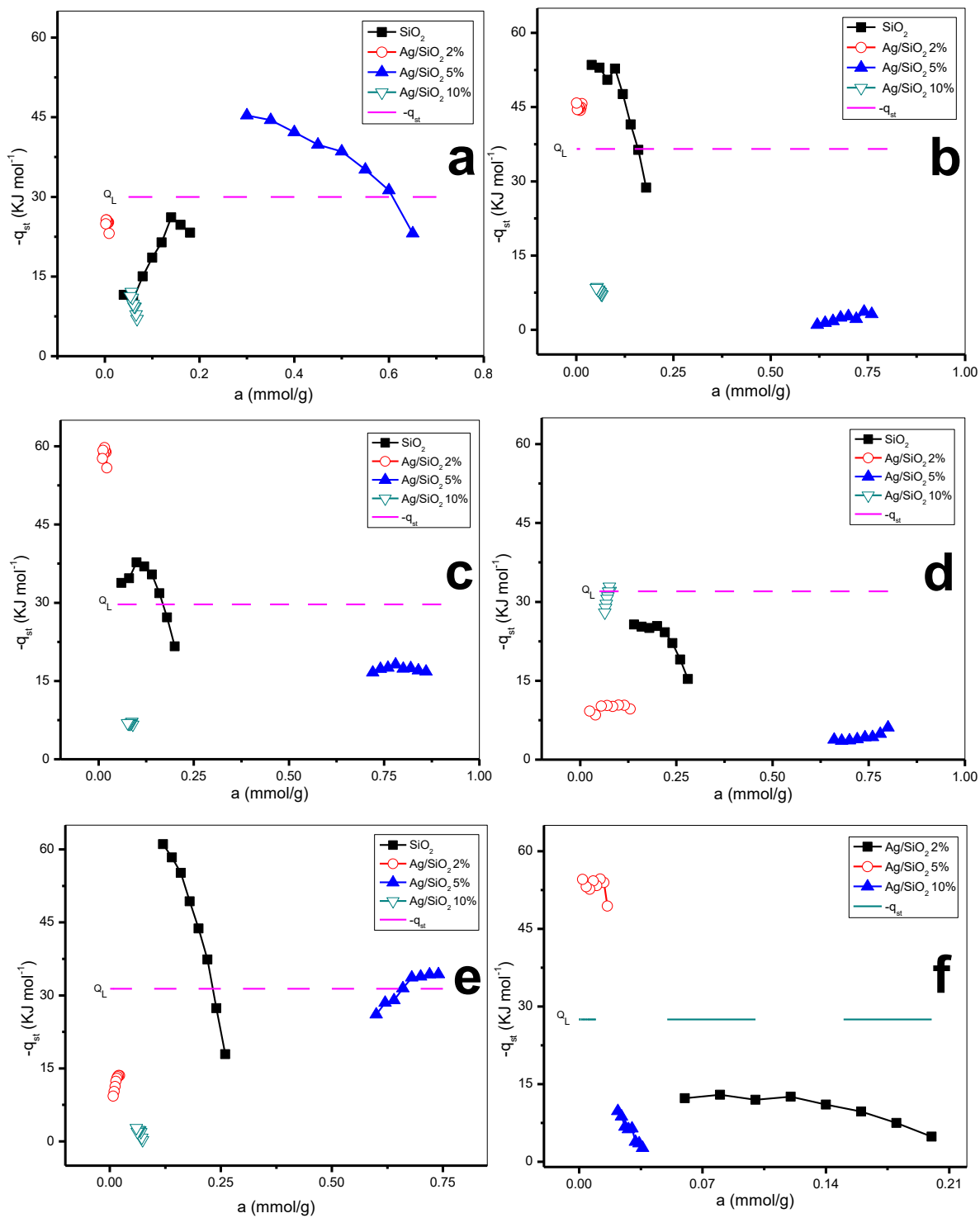


Fig. 32. Calores isostéricos de adsorción de compuestos organoclorados en: Ag/SiO_2 y SiO_2

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

El incremento en los calores de adsorción se puede asociar a fuerzas de atracción de las moléculas de adsorbato; dicho comportamiento se debe en gran parte a las interacciones de los átomos de cloro presentes y los H^+ que desplazan a los cationes correspondientes a los metales utilizados para el dopaje de las sílices. El decremento en los q_{st} se debe a fuertes interacciones de dispersión en superficies que son parcialmente homogéneas, cuya diferencia en los valores de los q_{st} de los adsorbatos se asocia a las diferencias en sus momentos dipolares.



CONCLUSIONES

Con base al cumplimiento de los objetivos y a los resultados se pudo identificar que:

- La presencia de un material amorfo con la ayuda del estudio DRX se hace evidente.
- Se confirma la presencia de enlaces siloxano (Si-O-Si) y silanol (Si-O-H) mediante el análisis FT-IR y se comprueba que los materiales mantienen su estructura incluso estando dopados.
- De acuerdo a los parámetros texturales de adsorción de N₂ la Ag/SiO₂ 2% presenta mayor superficie específica, que de acuerdo a su isoterma indica la existencia de microporos y mesoporos, además de tener un bajo requerimiento energético (E₀) y mayor adsorción en la monocapa (am).
- Conforme a la distribución de tamaño de poro la Ag/SiO₂ tiene una distribución trimodal de doble valor e incluso el triple en comparación a las sílices dopadas con Fe, Cu e incluso con SiO₂.
- La sílice con mayor microporosidad es Cu/SiO₂, lo cual, refiere a una mayor heterogeneidad superficial para cada sistema adsorbato-adsorbente.
- El proceso de adsorción que prevalece es el de fisisorción, el cual, se caracteriza por la formación de multicapas y procesos reversibles.
- Los valores de q_{st} reflejan interacciones débiles entre adsorbato-adsorbente, lo que hace que el material se comporte de manera heterogénea, sin embargo, la presencia de efectos cooperativos refiere a que hay más atracción entre las moléculas del mismo adsorbato que con el propio adsorbente.
- Se identifica la presencia de un efecto catalítico en algunos compuestos clorados, lo que va ligado a la adsorción de moléculas de una fase fluida, esto sugiere una transformación química de las especies adsorbidas hacia posibles productos tóxicos. Por lo que, se sugiere una propuesta de investigación posterior.

- Se acepta la hipótesis, debido a la funcionalización de la superficie de sílices con metales como el Cu, Fe y Ag, en donde, aumenta la capacidad de adsorción de compuestos clorados, excepto, el porcentaje de dopaje.
- Se propone la purificación de ambientes cerrados ante compuestos organoclorados dispersos en el entorno, tomando como fundamento la cromatografía de gases a escala y la propia sílice Ag/SiO₂ 2% como fase estacionaria.



ANEXO 1. Isotermas de Freundlich

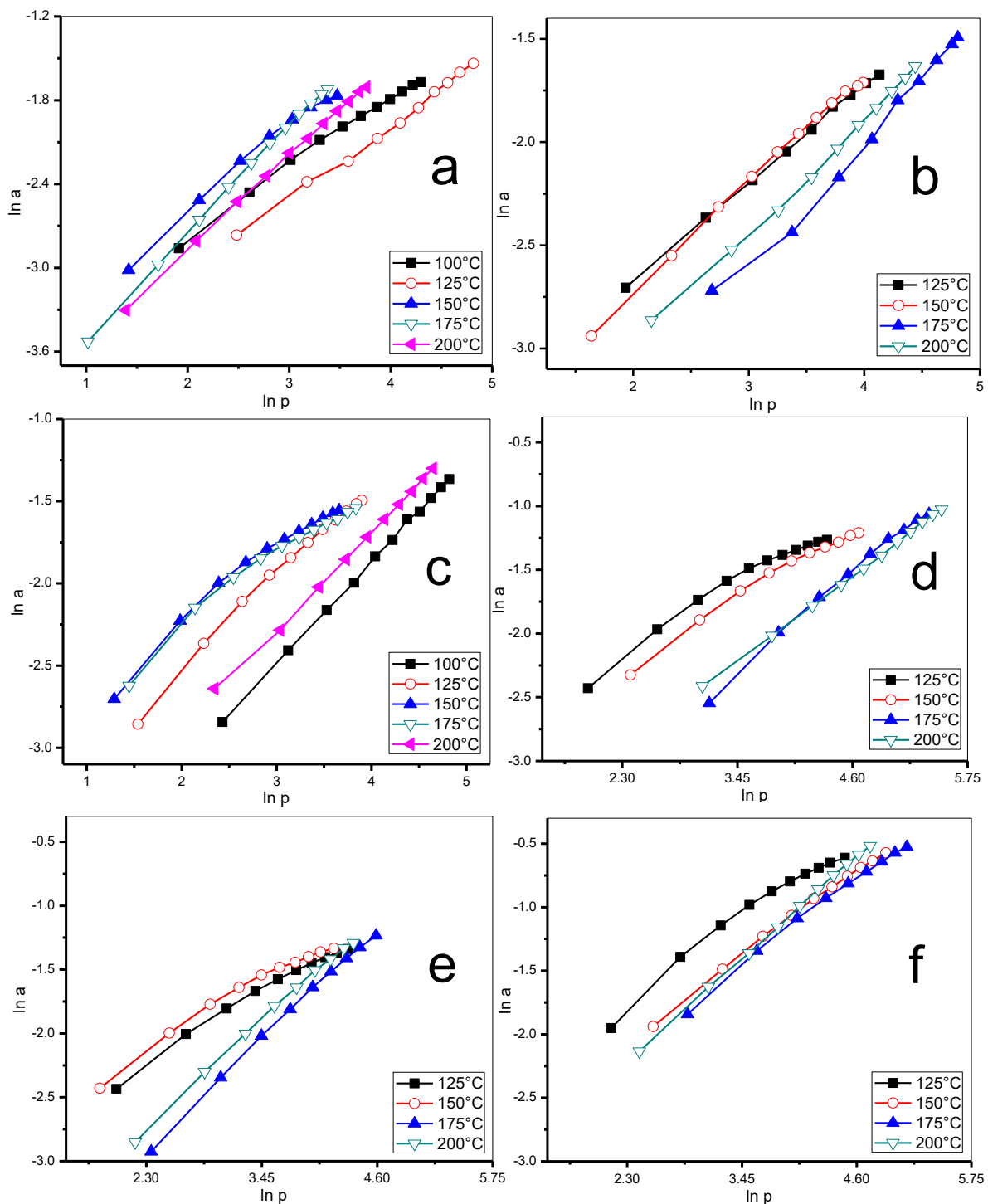


Fig. 33. Isotermas de compuestos organoclorados en SiO_2

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

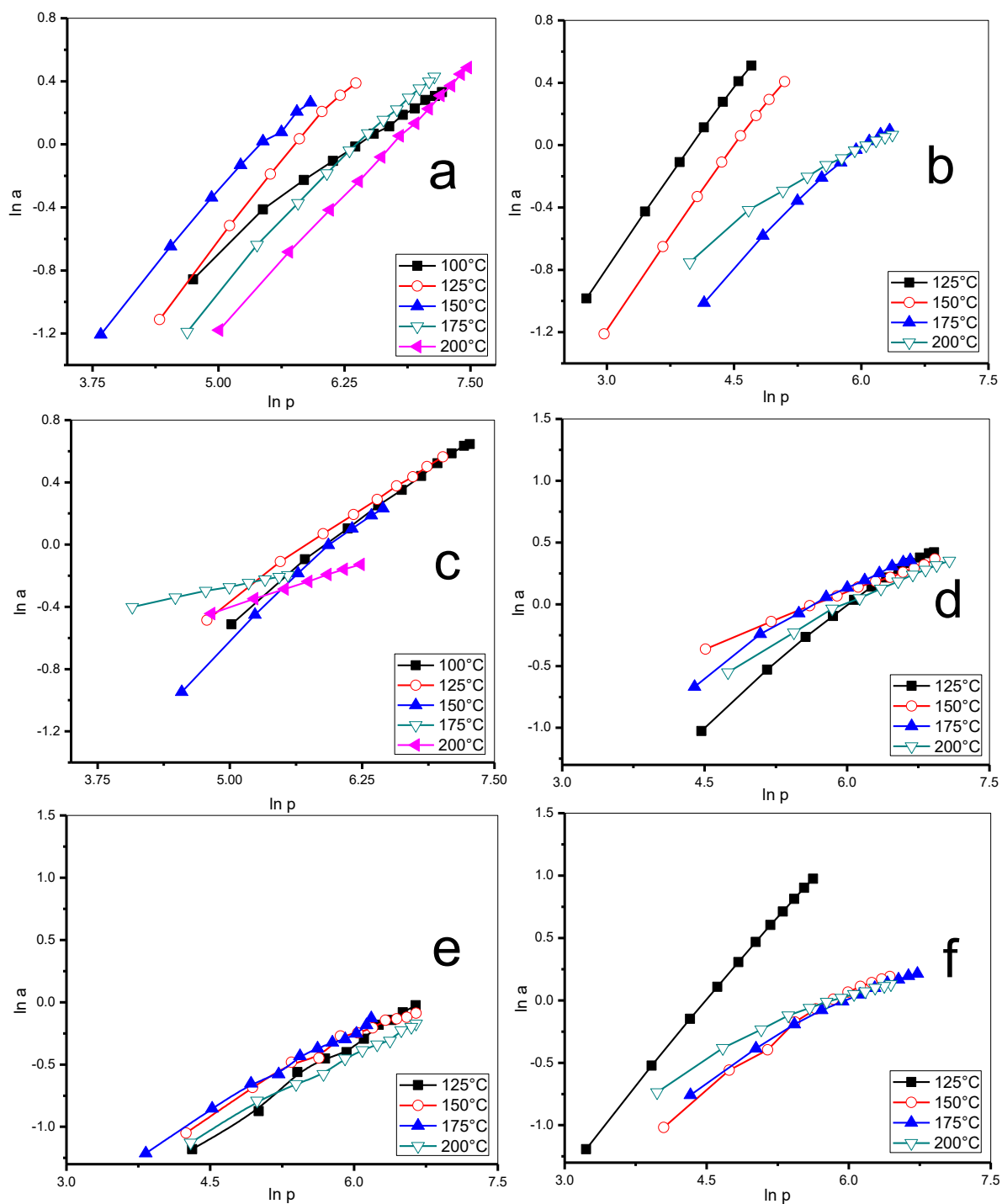


Fig. 34. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO₂ 2%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄

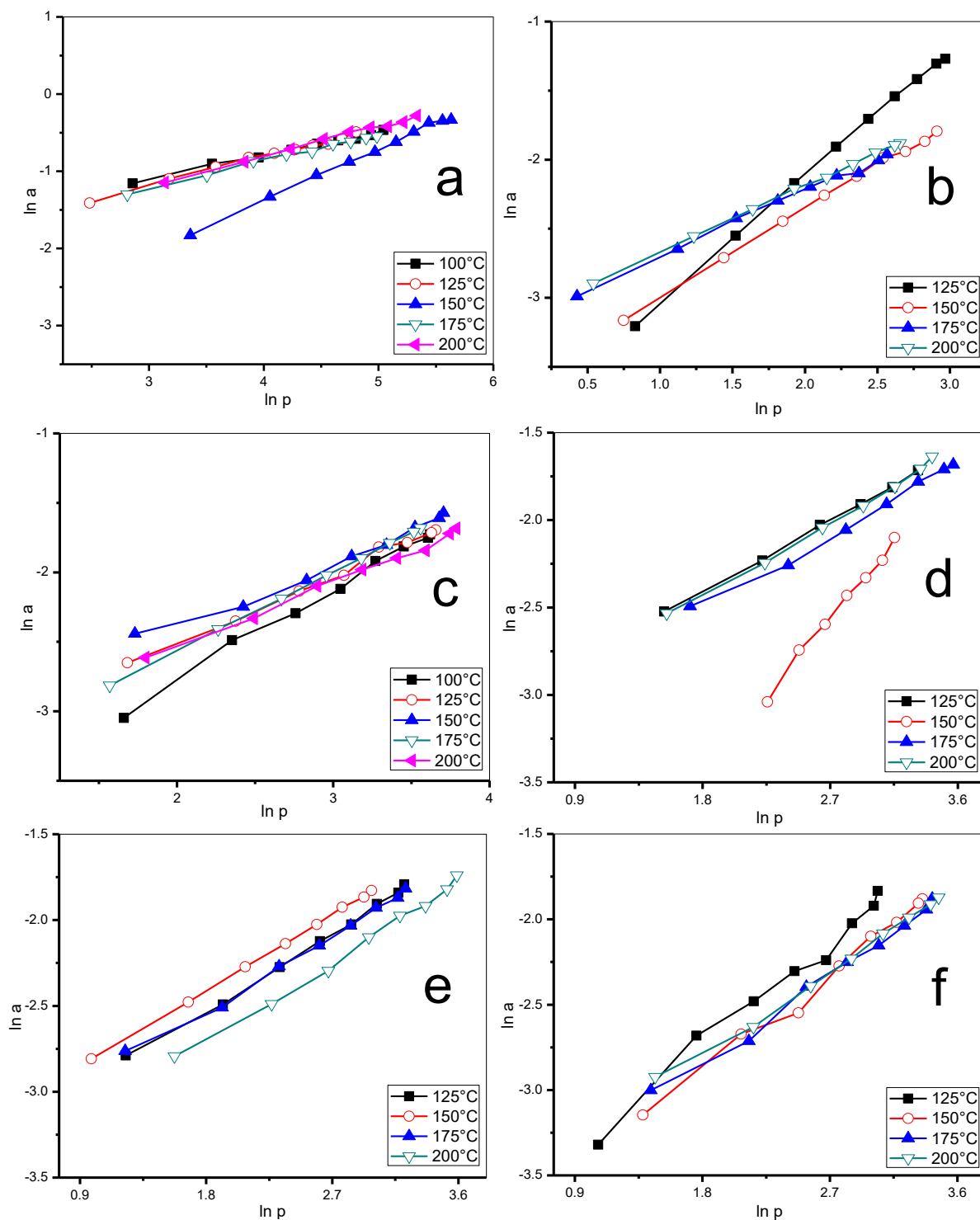


Fig. 35. Isotermas de compostos organoclorados en Cu/SiO₂ 5%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄

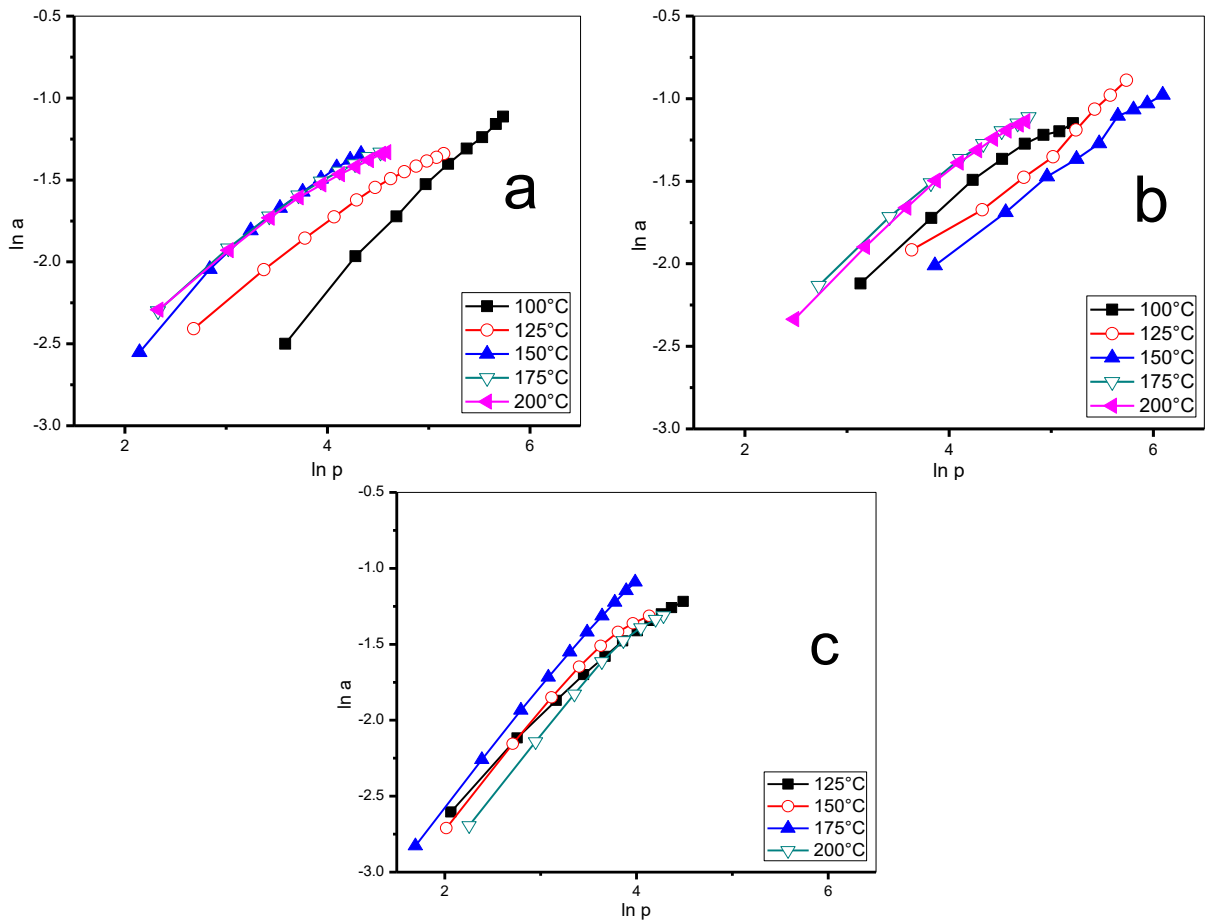
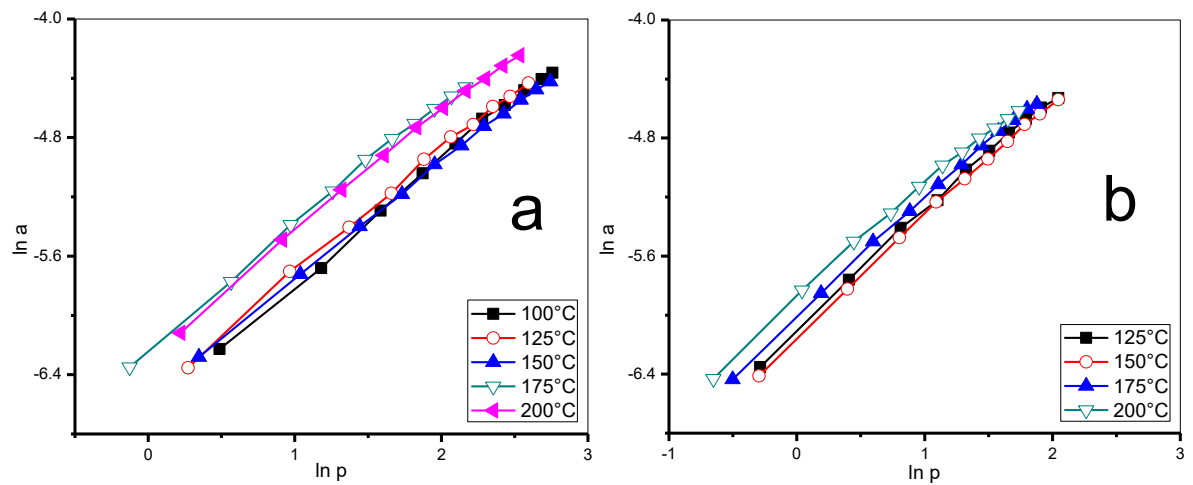


Fig. 36. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO₂ 10%

a) CCl₄, b) CHCl₃, c) C₂HCl₃



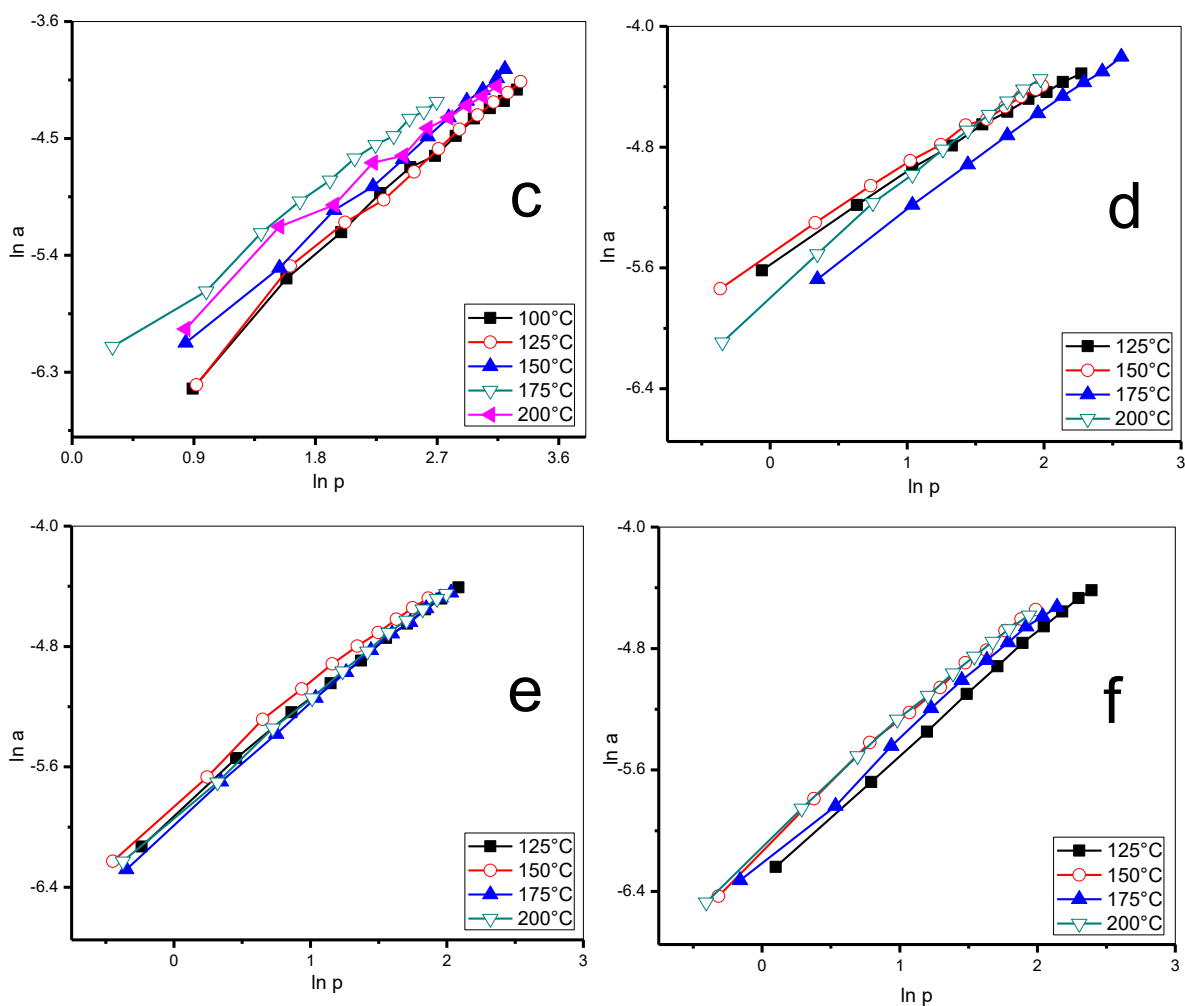
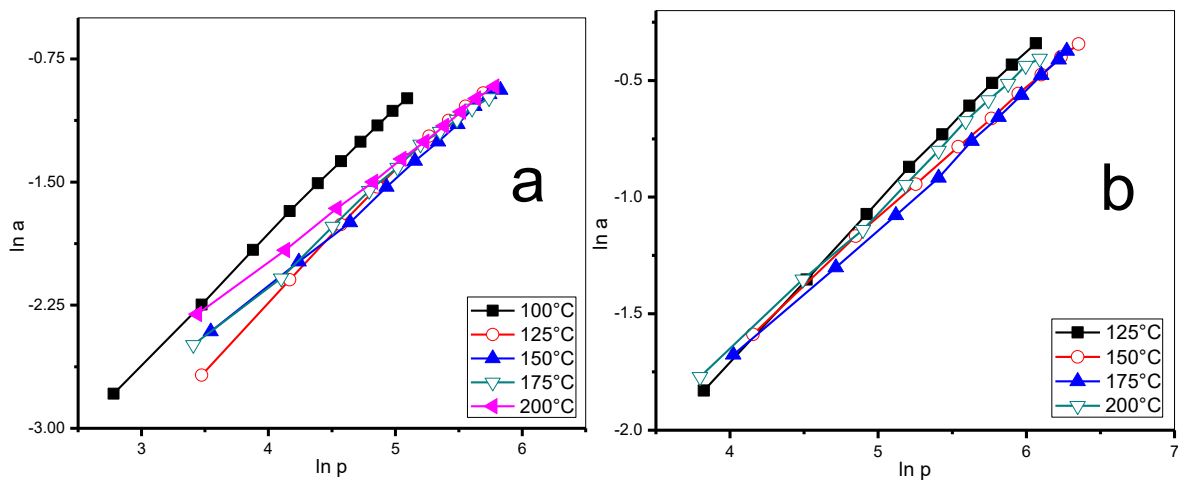


Fig. 37. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO₂ 2%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



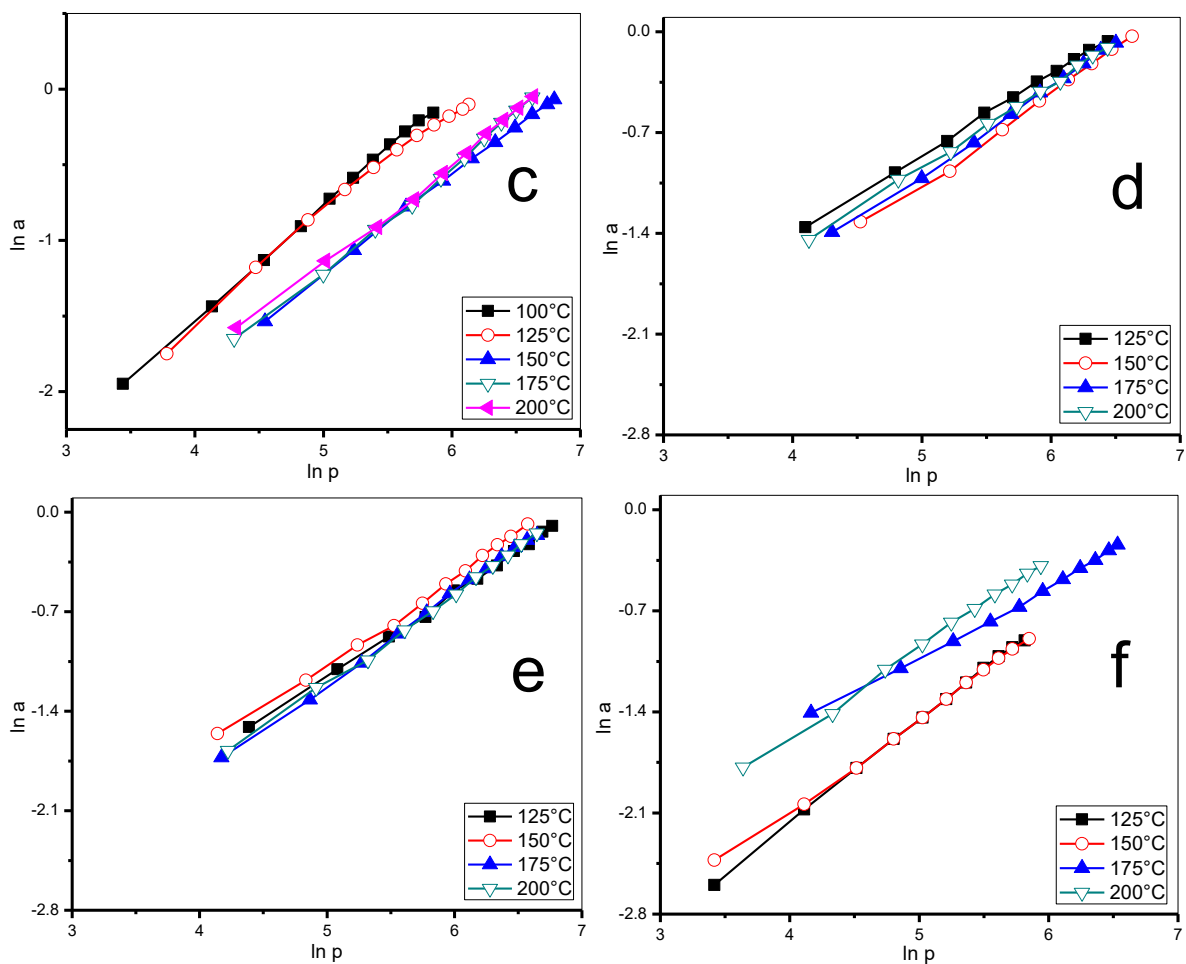
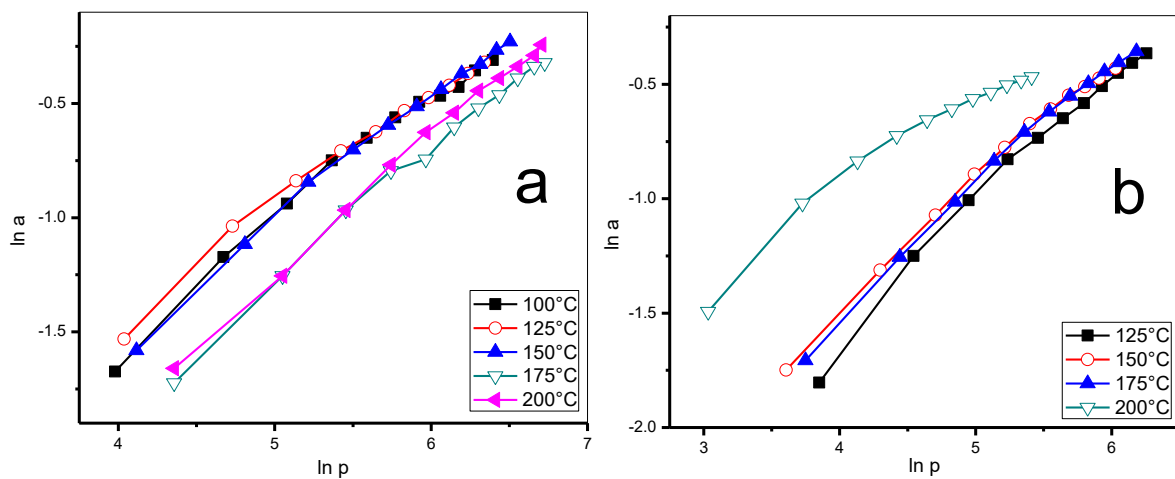


Fig. 38. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO₂ 5%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



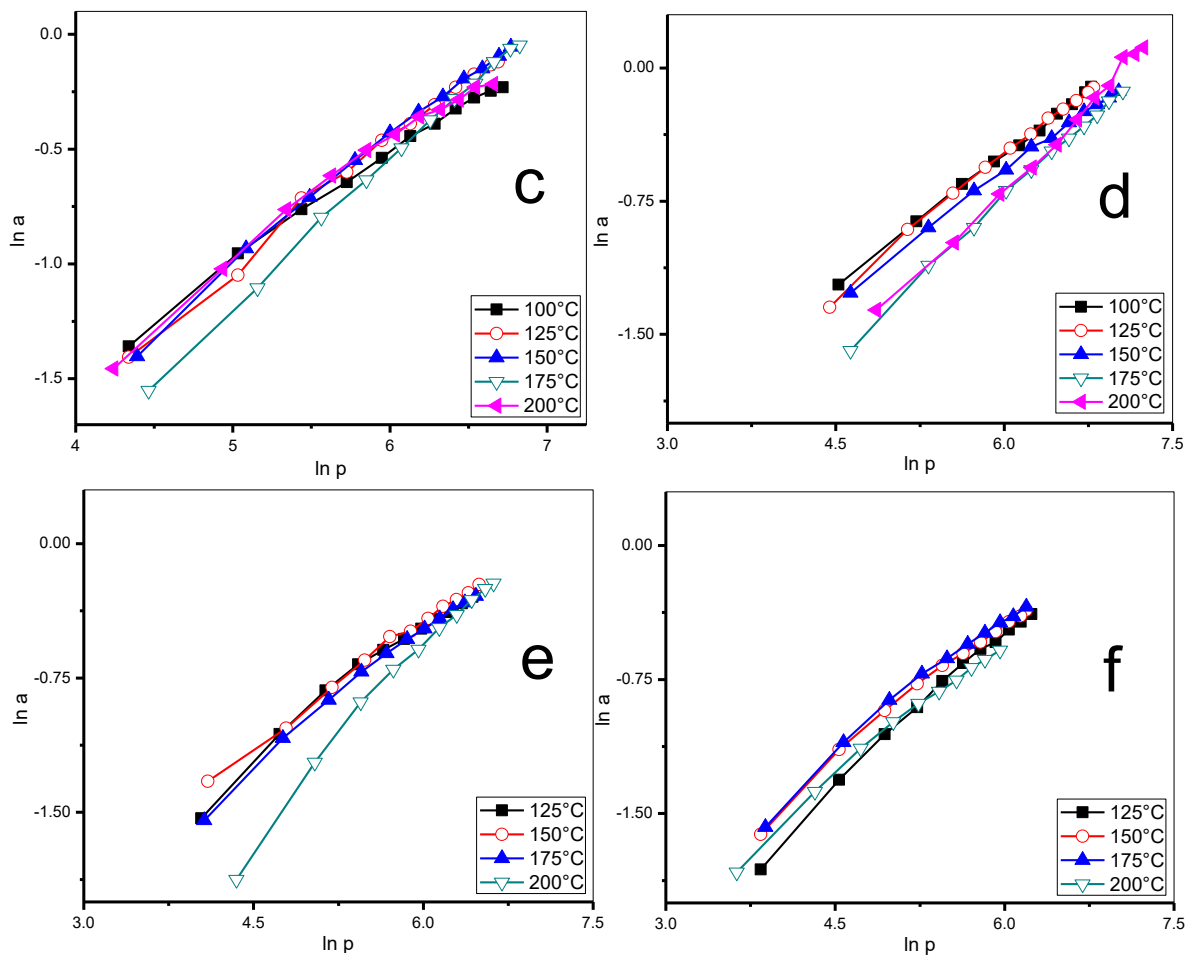
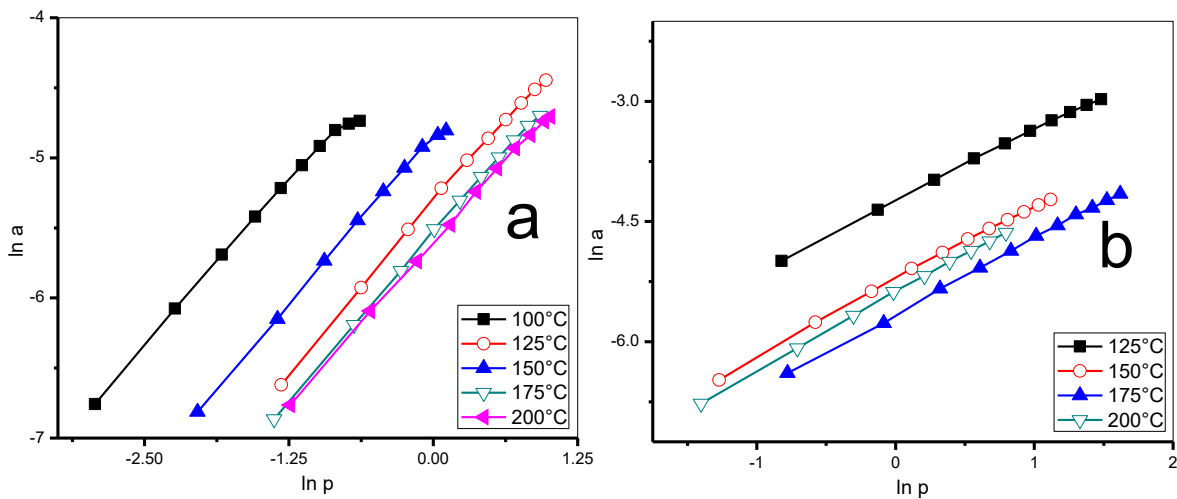


Fig. 39. Isotermas de compostos organoclorados em Fe/SiO₂ 10%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



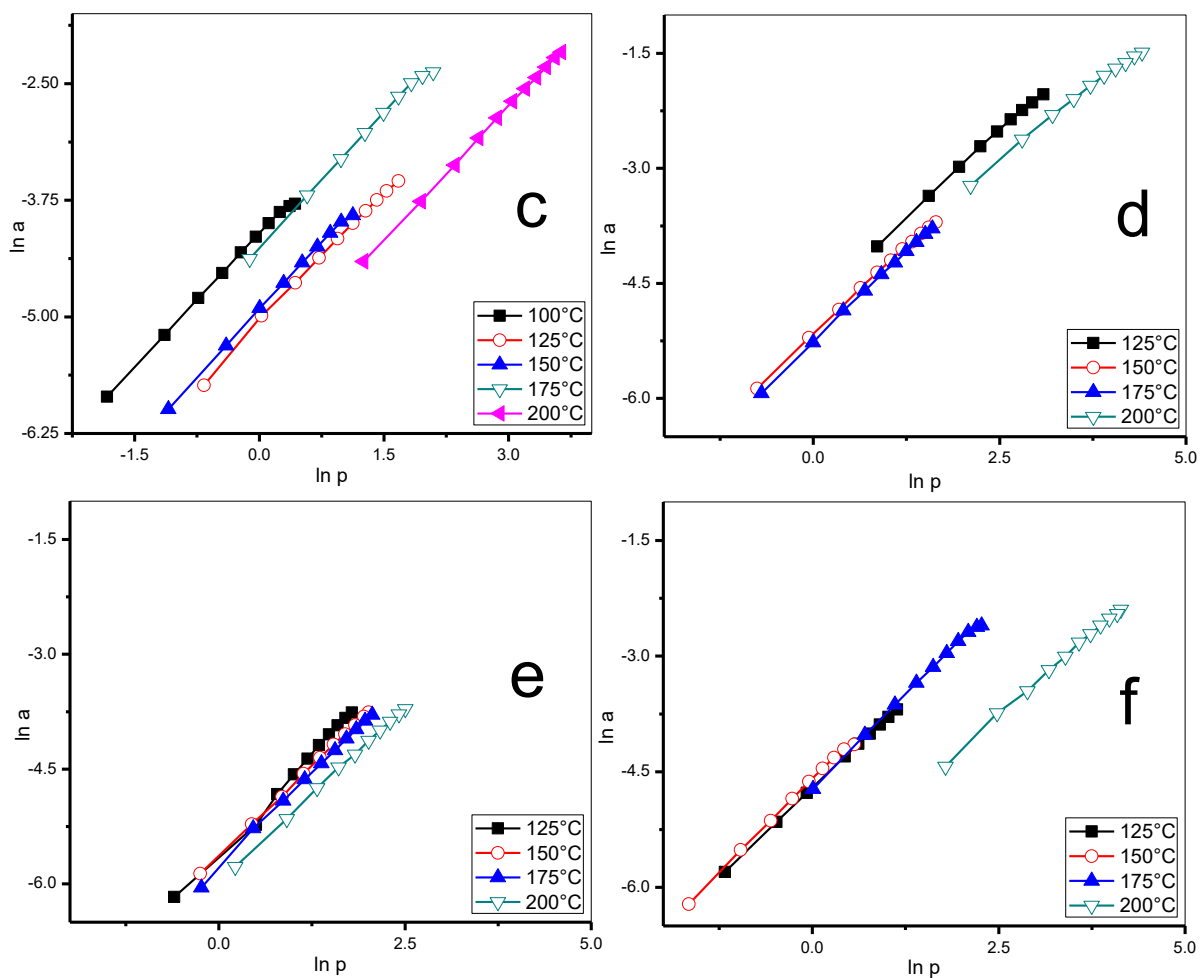
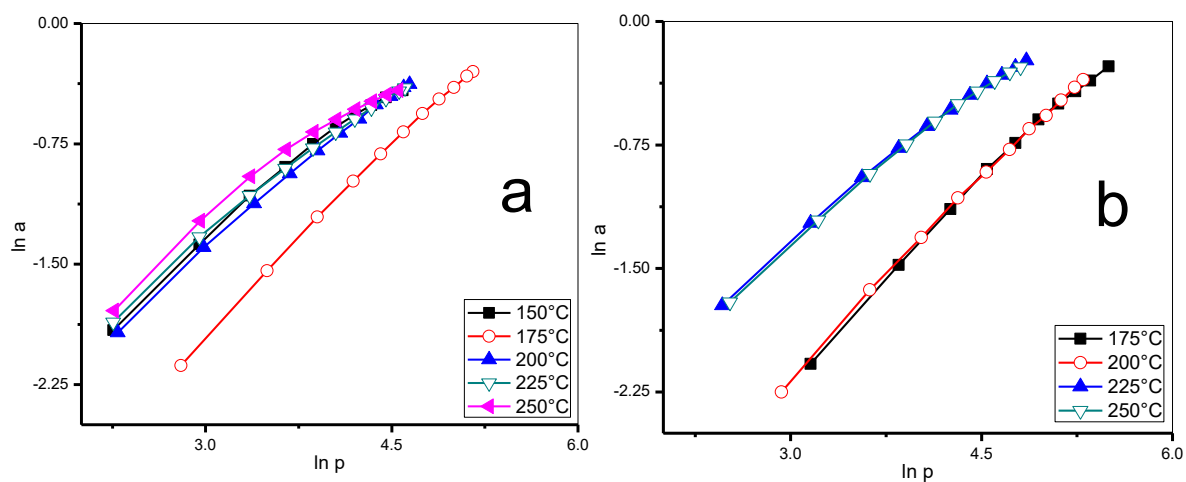


Fig. 40. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO_2 2%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4



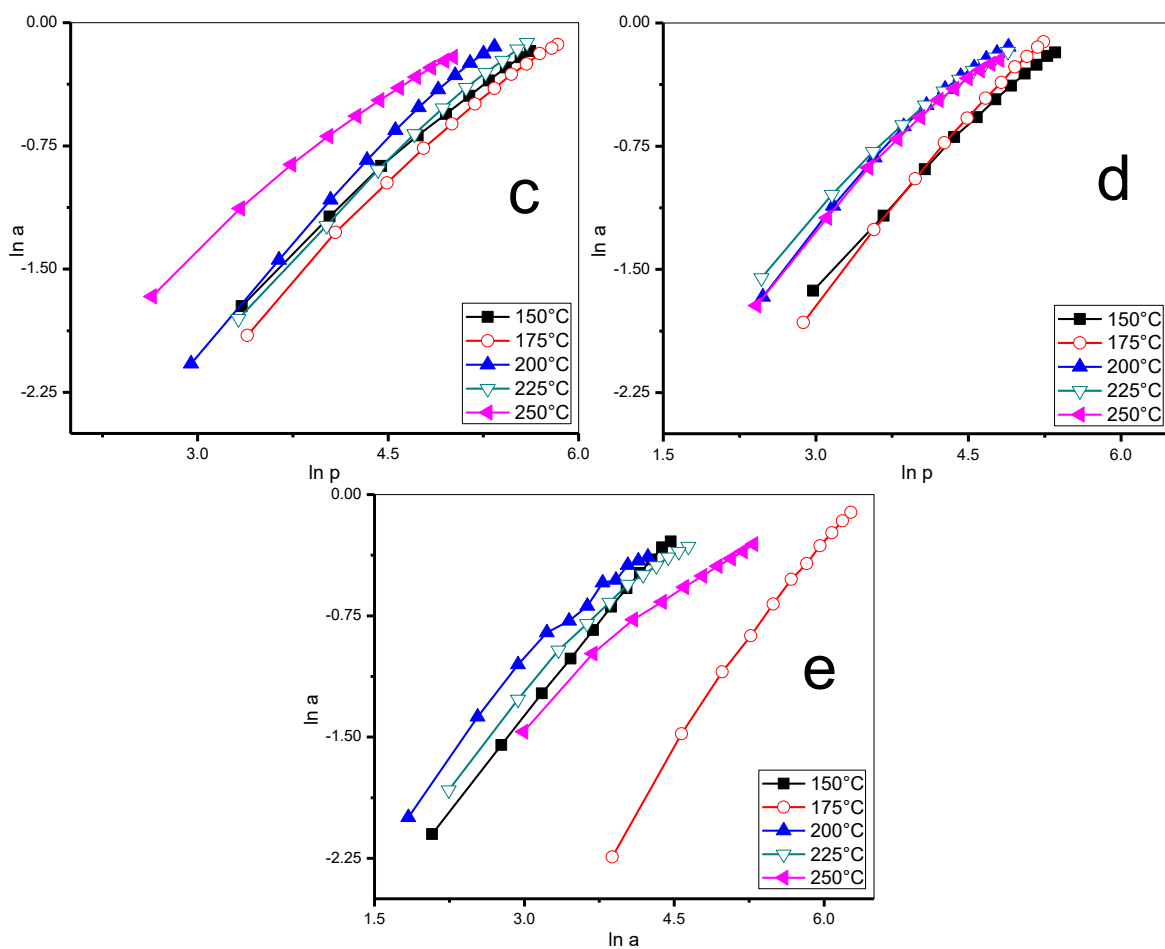
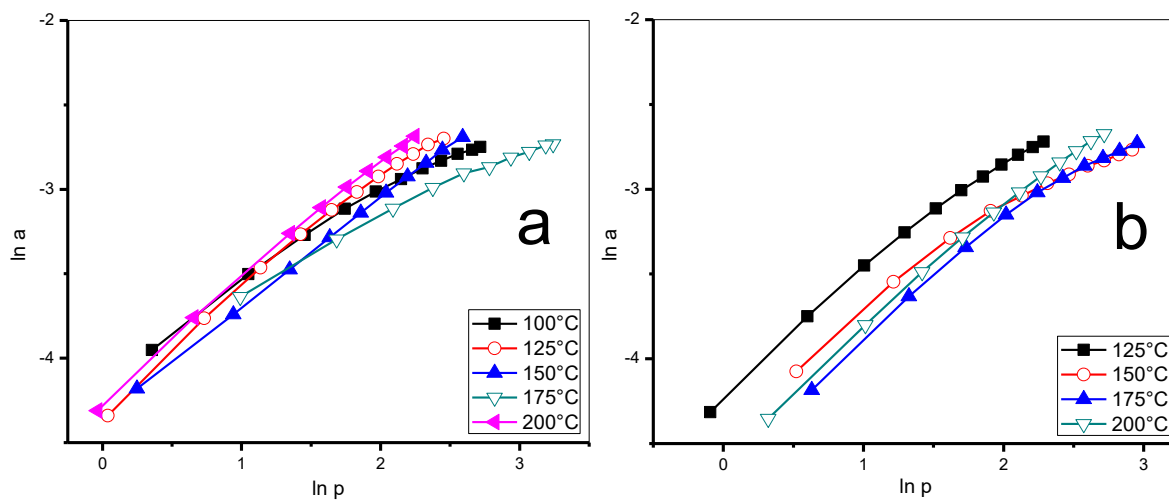


Fig. 41. Isotermas de compostos organoclorados em Ag/SiO₂ 5%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃



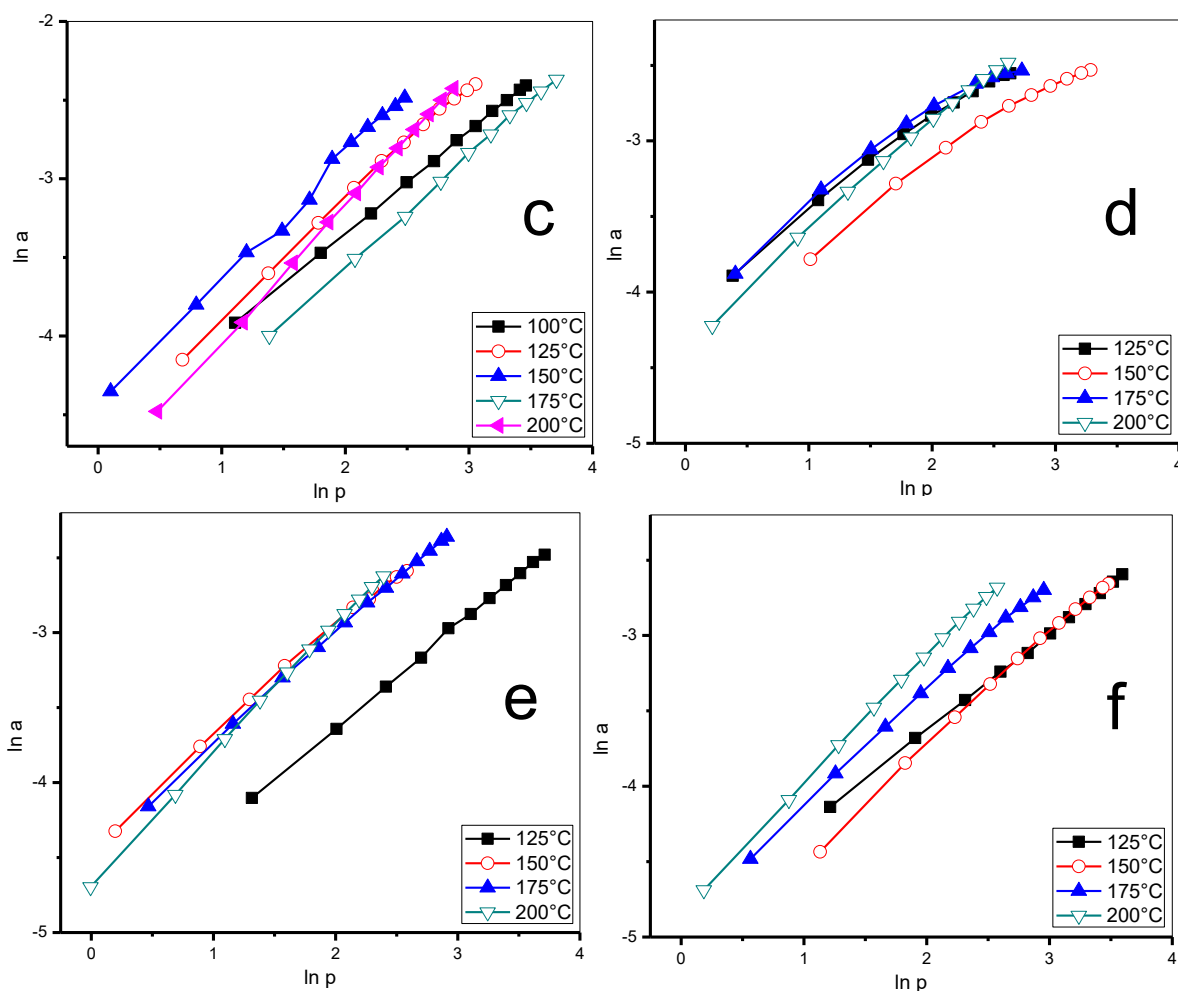


Fig. 42. Isotermas de compuestos organoclorados Ag/SiO₂ 10%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄

En ésta ecuación se establece que a una temperatura constante, la cantidad de adsorbato unido por unidad de peso de adsorbente es una función logarítmica de la concentración en la fase sólida en equilibrio y se representa por medio de una línea recta. El modelo de Freundlich es una ecuación empírica en comparación a otros modelos y tiene como principal aplicación conocer la tendencia de adsorción de un compuesto que será adsorbido en una superficie.

Las variables de temperatura y presión corresponden a los datos experimentales iniciales, considerando como mínimo de temperatura el valor más cercano al punto de ebullición según el compuesto organoclorado.

ANEXO 2. Isotermas de Langmuir

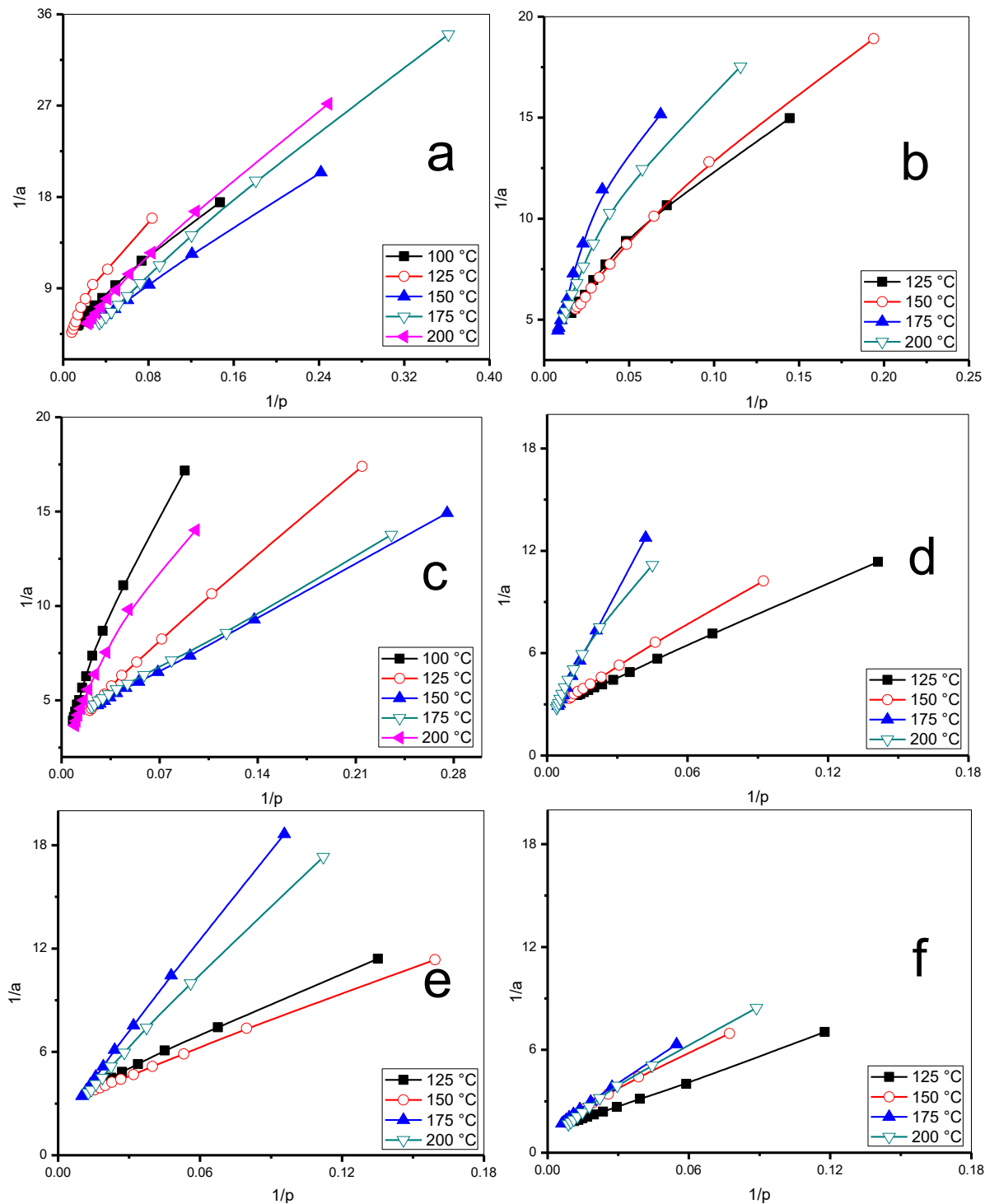


Fig. 43. Isotermas de compostos organoclorados em SiO_2

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

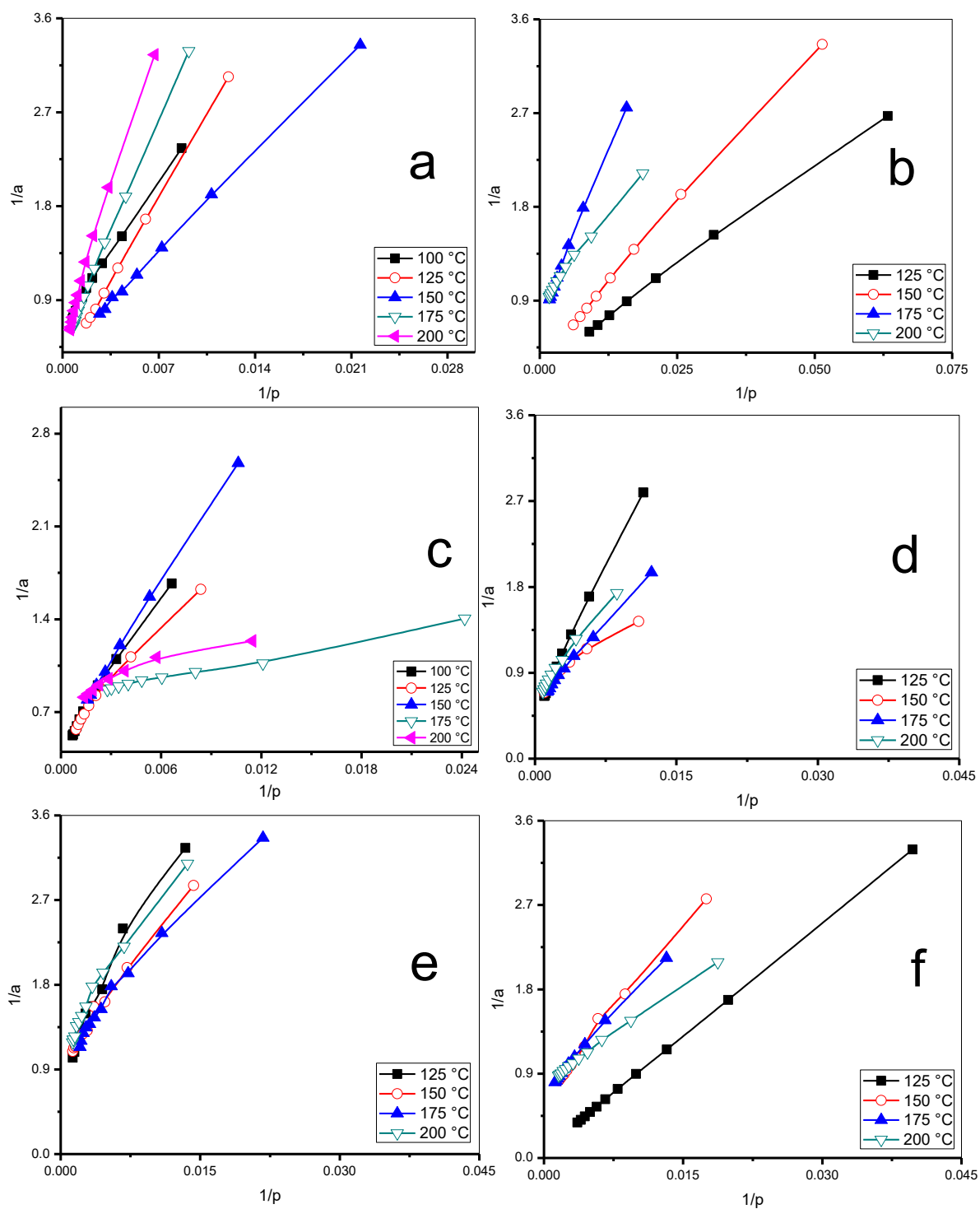


Fig. 44. Isotermas de compostos organoclorados en Cu/SiO₂ 2%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

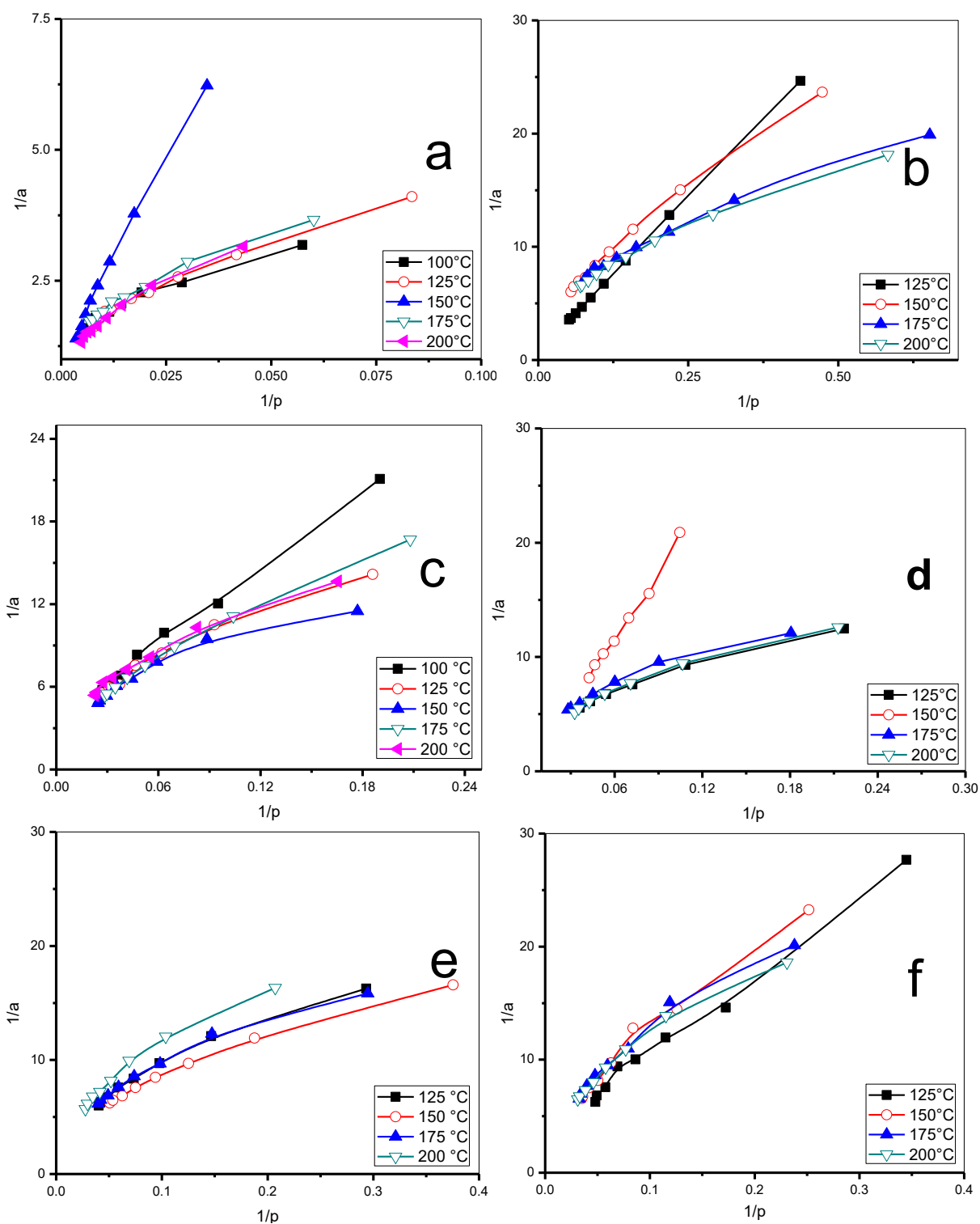


Fig. 45. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO_2 5%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

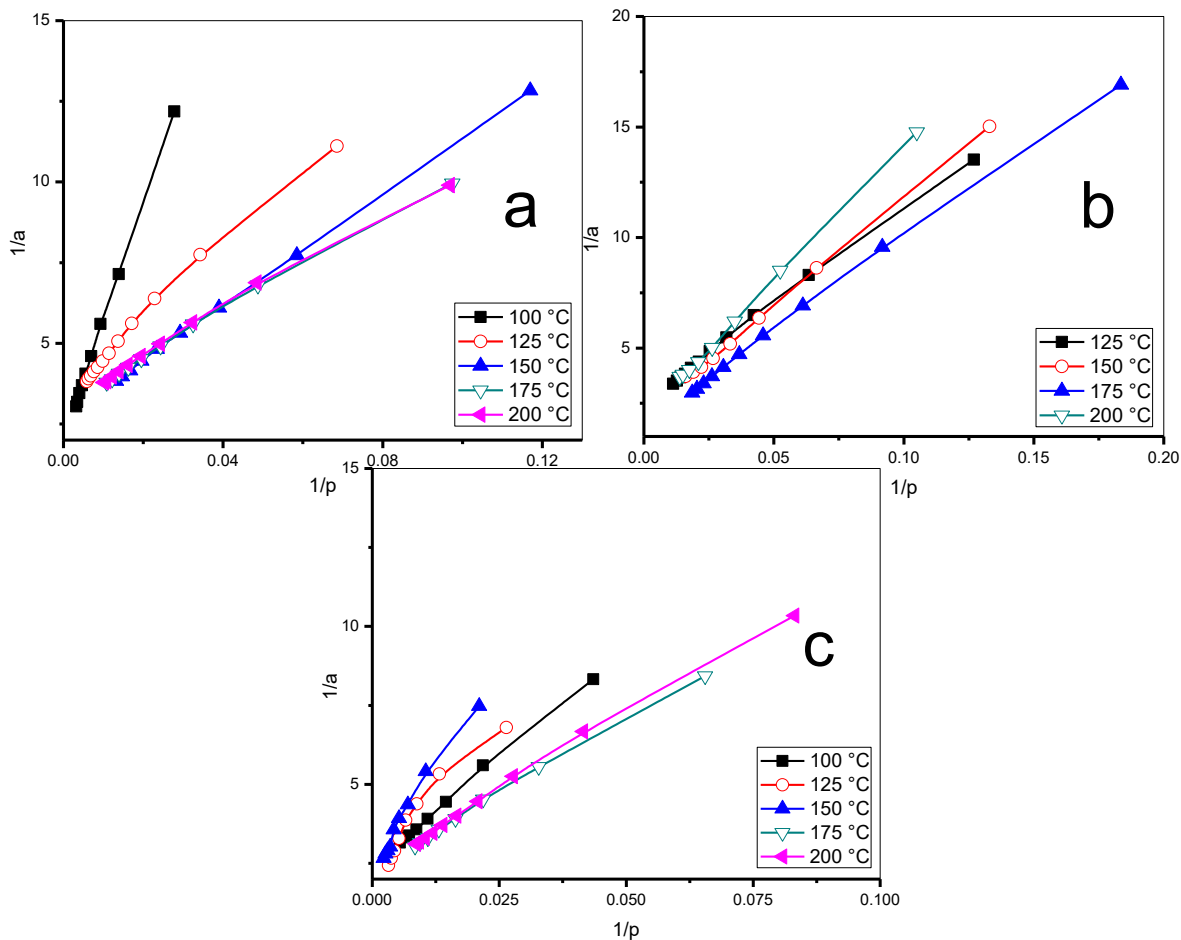
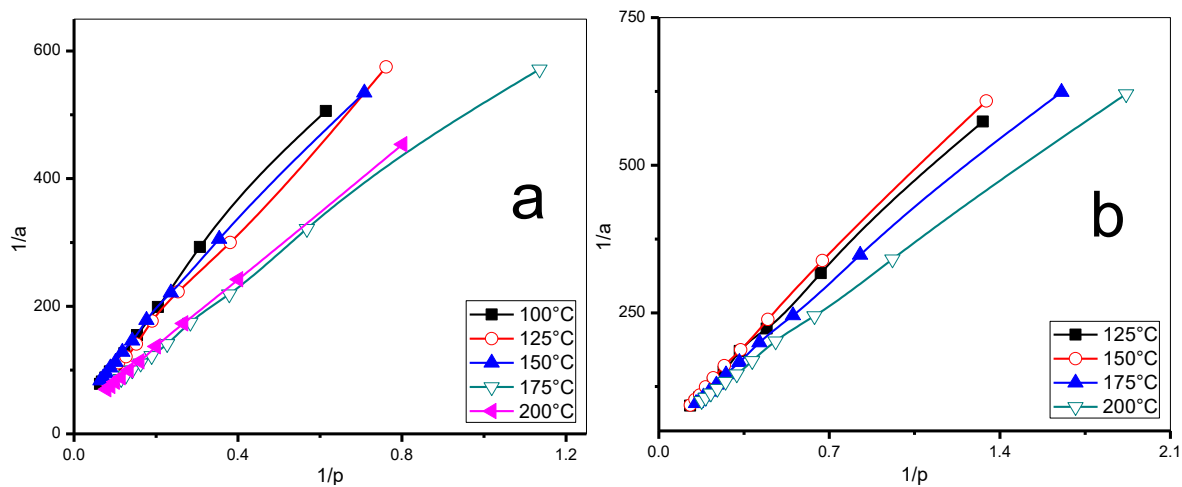


Fig. 46. Isotermas de compostos organoclorados em Cu/SiO₂ 10%

a) CCl₄, b) C₂HCl₃, c) CHCl₃



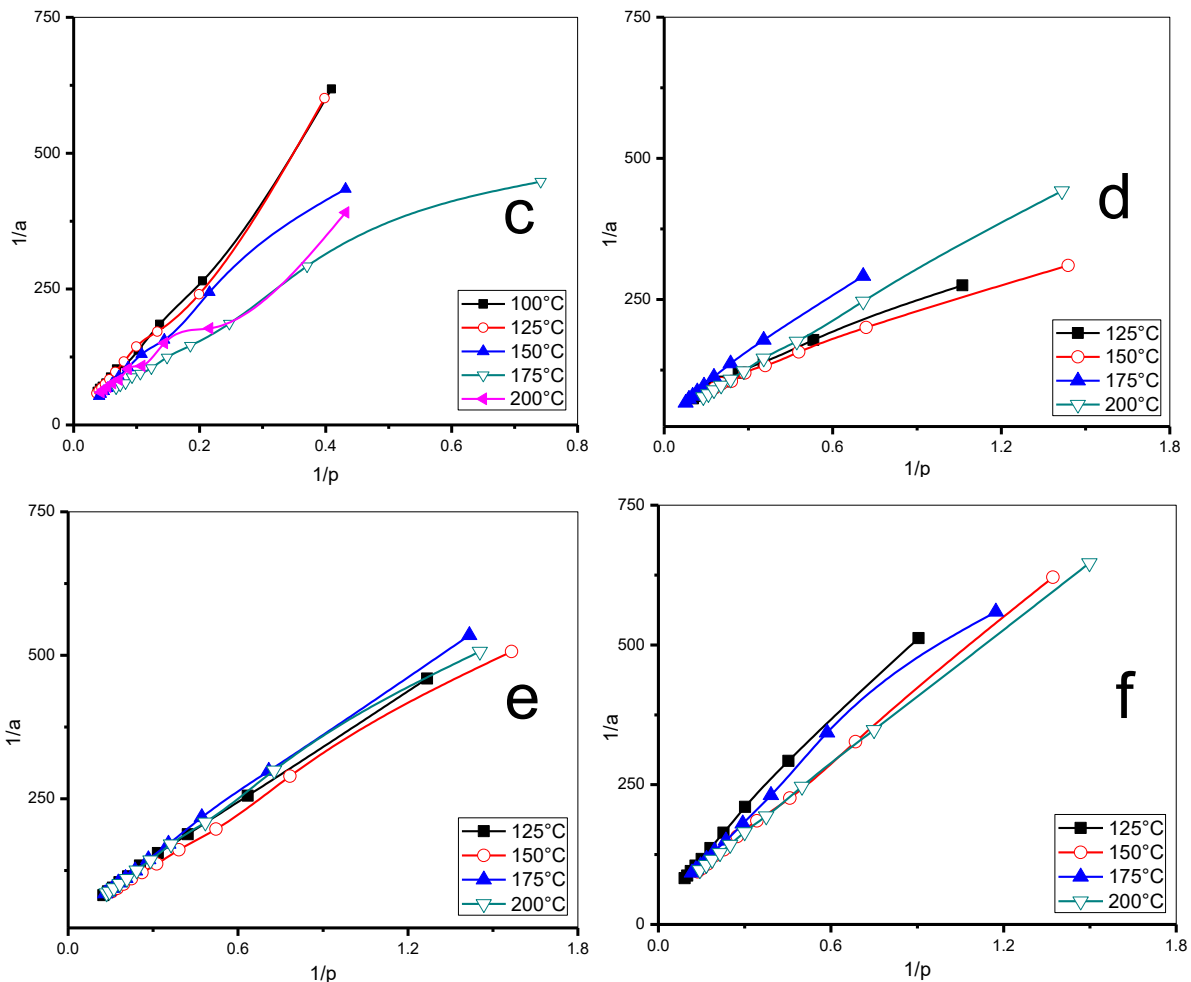
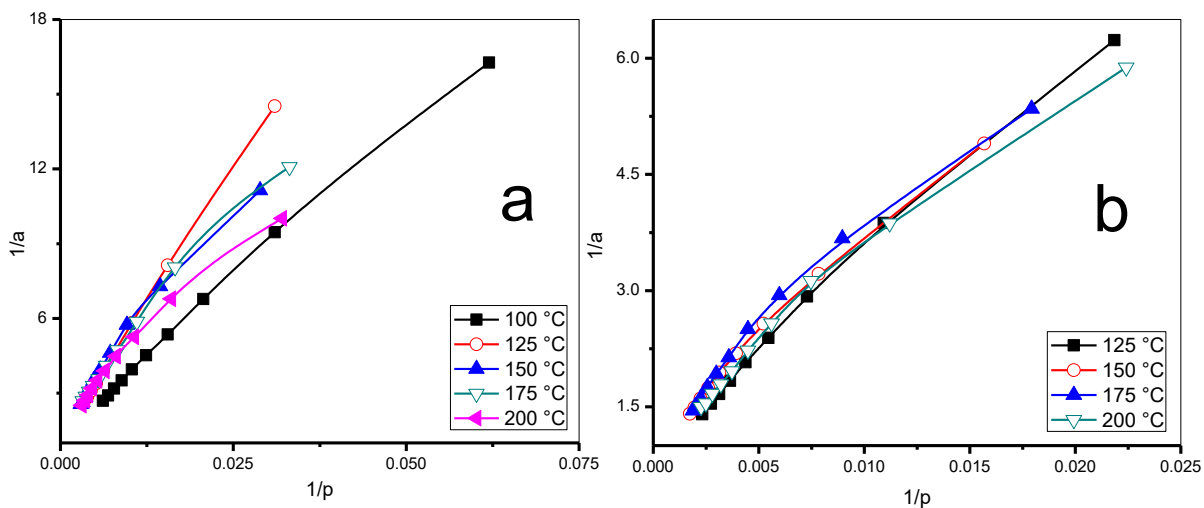


Fig. 47. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO₂ 2%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



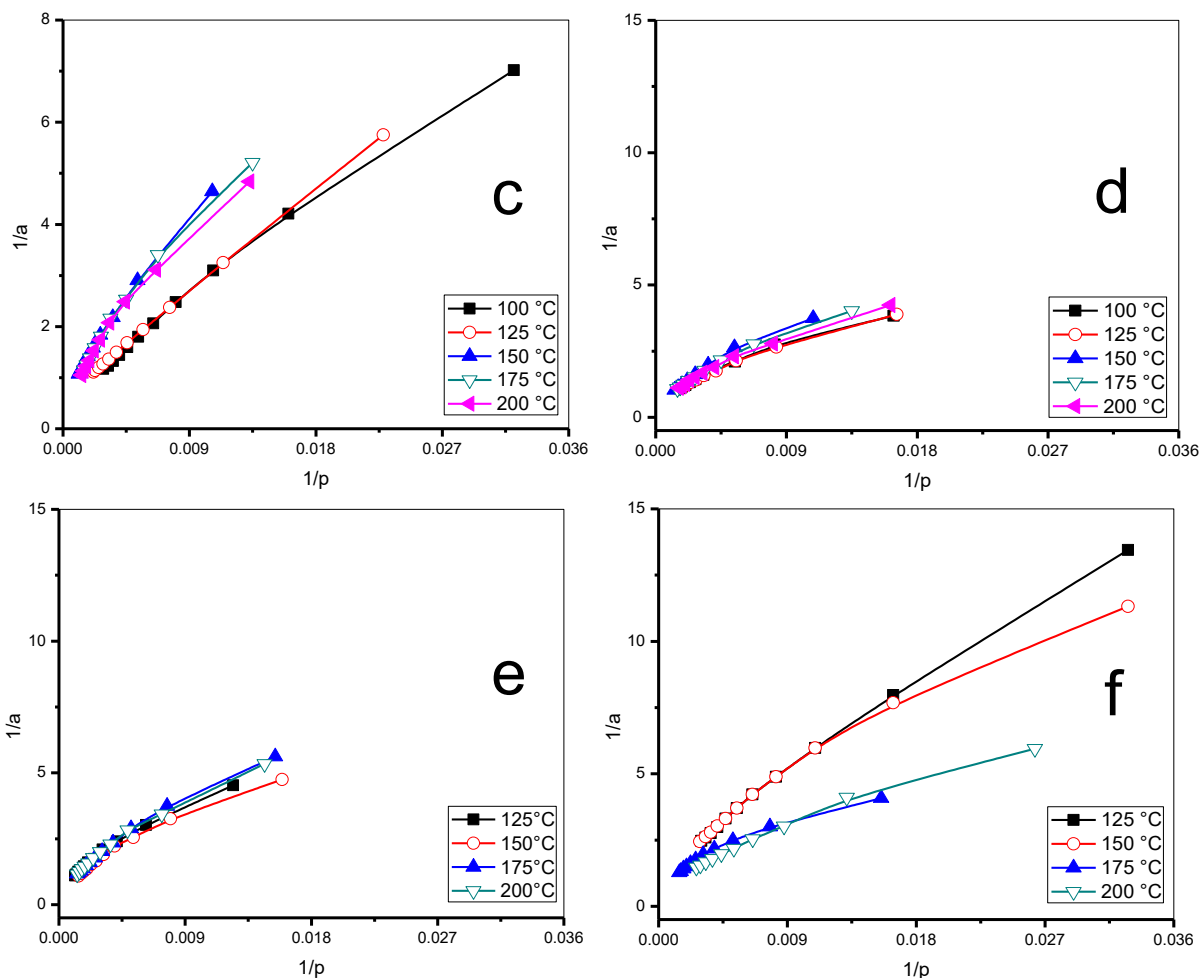
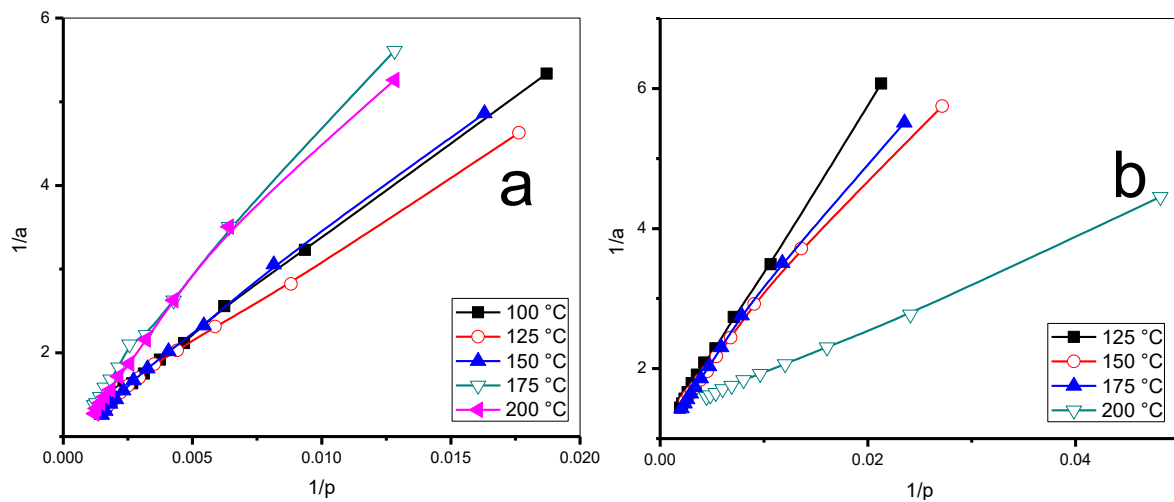


Fig. 48. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO₂ 5%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



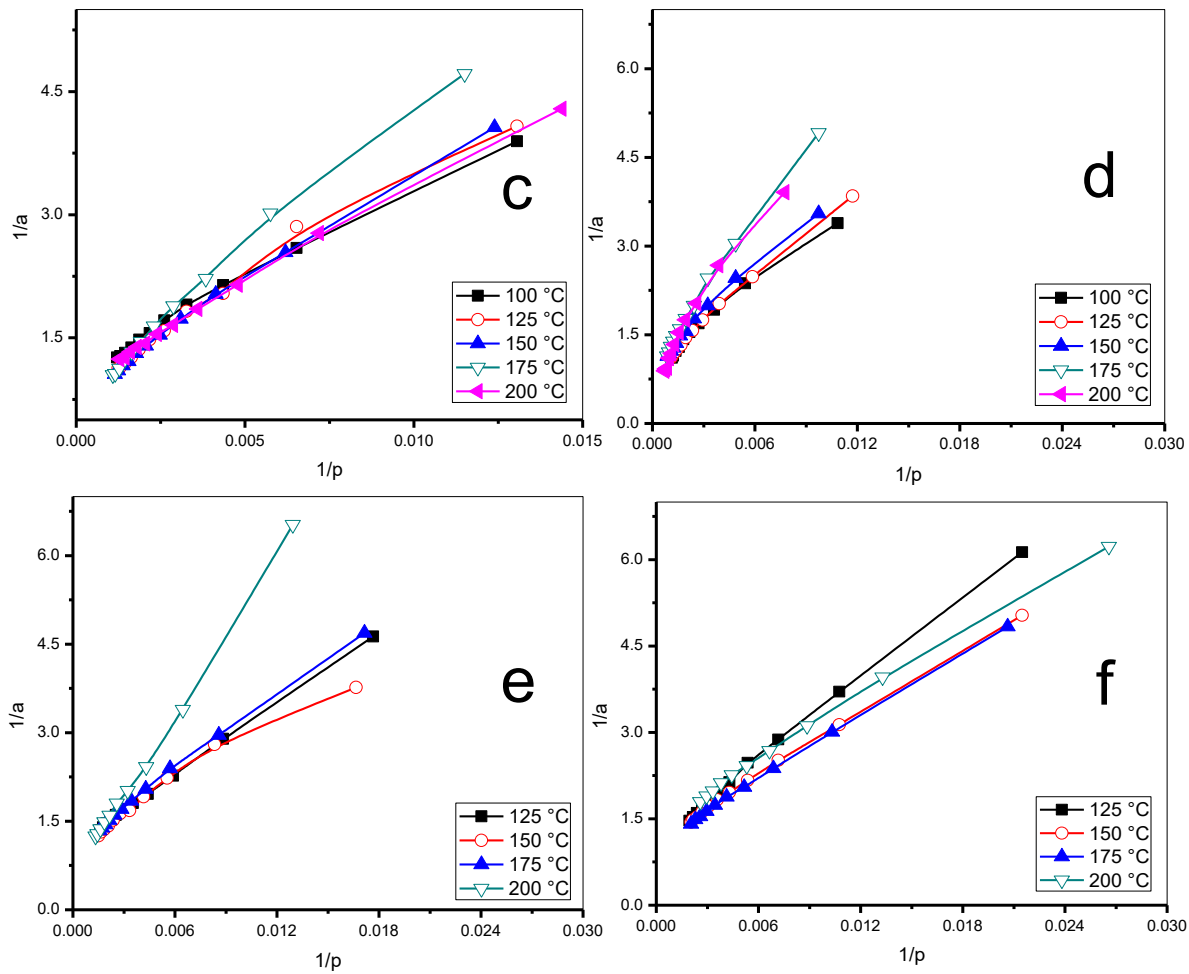
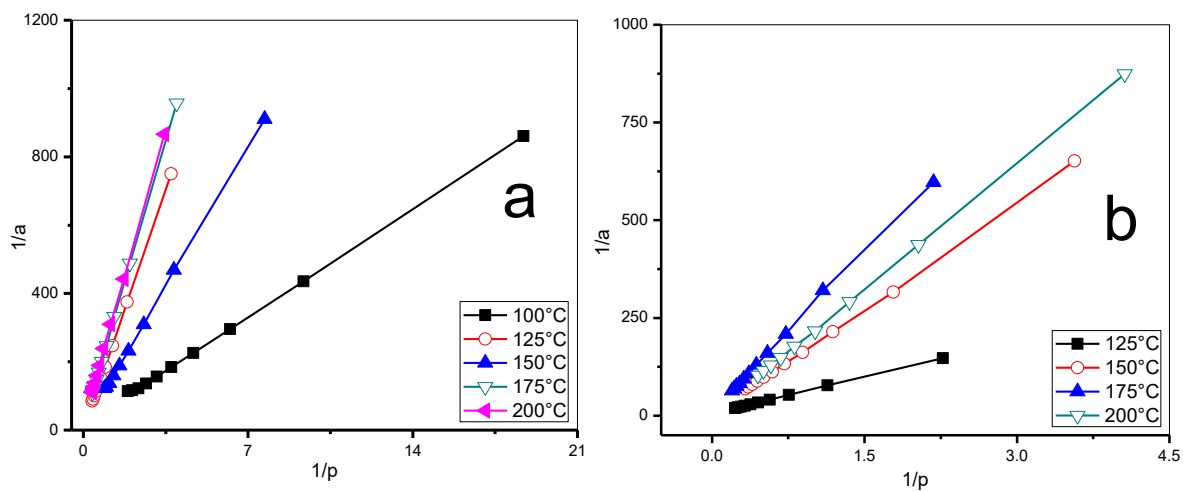


Fig. 49. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO₂ 10%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



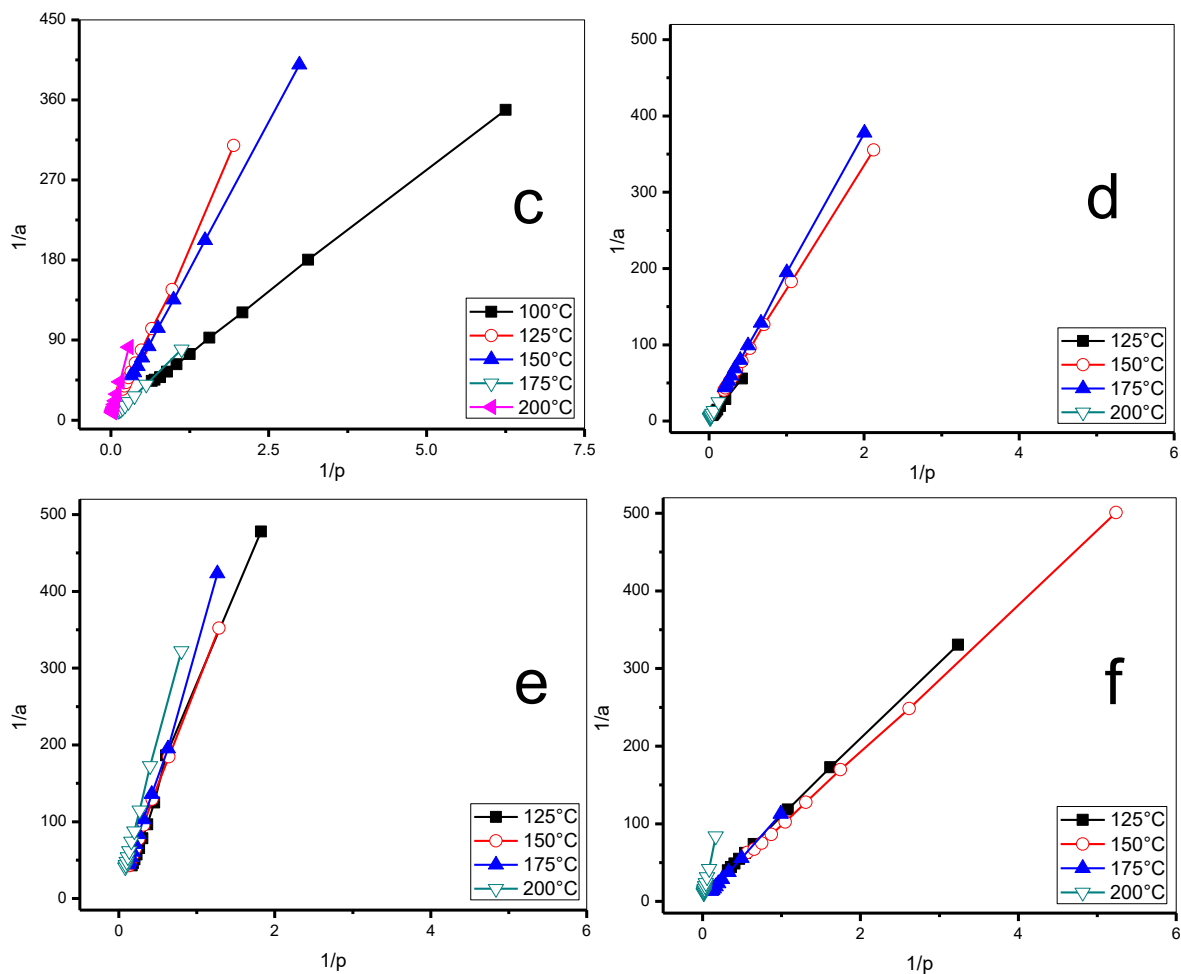
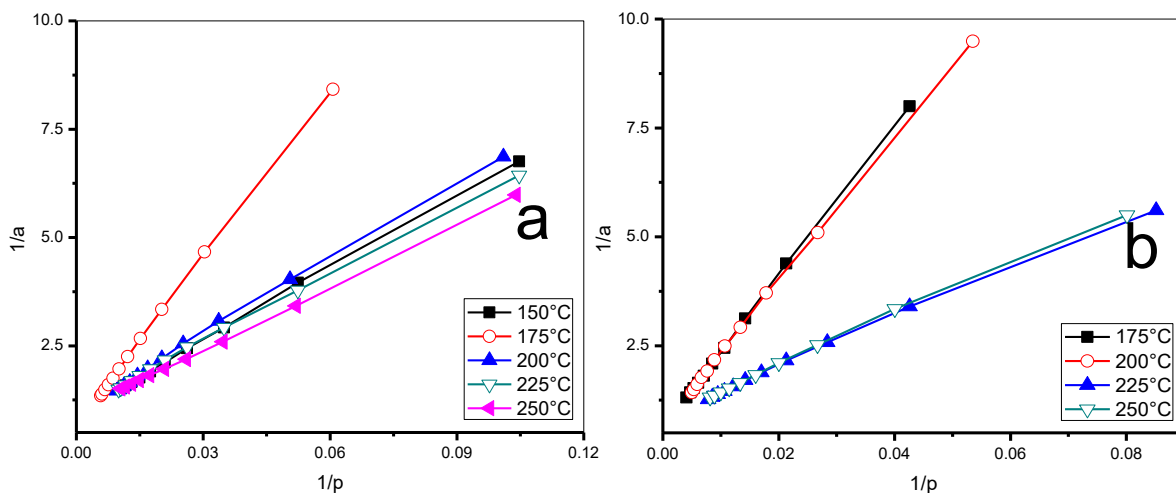


Fig. 50. Isothermas de compostos organoclorados em Ag/SiO_2 2%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4



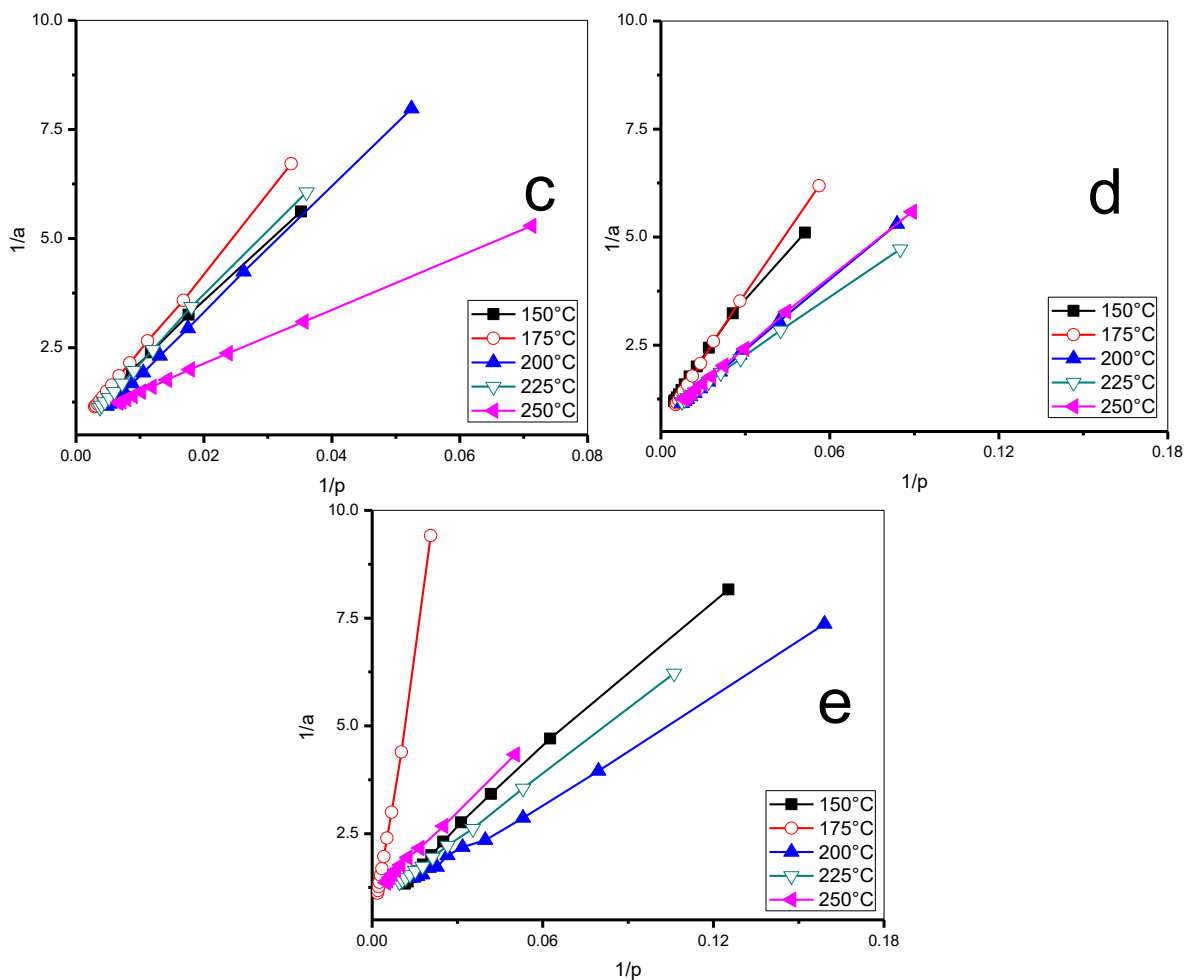
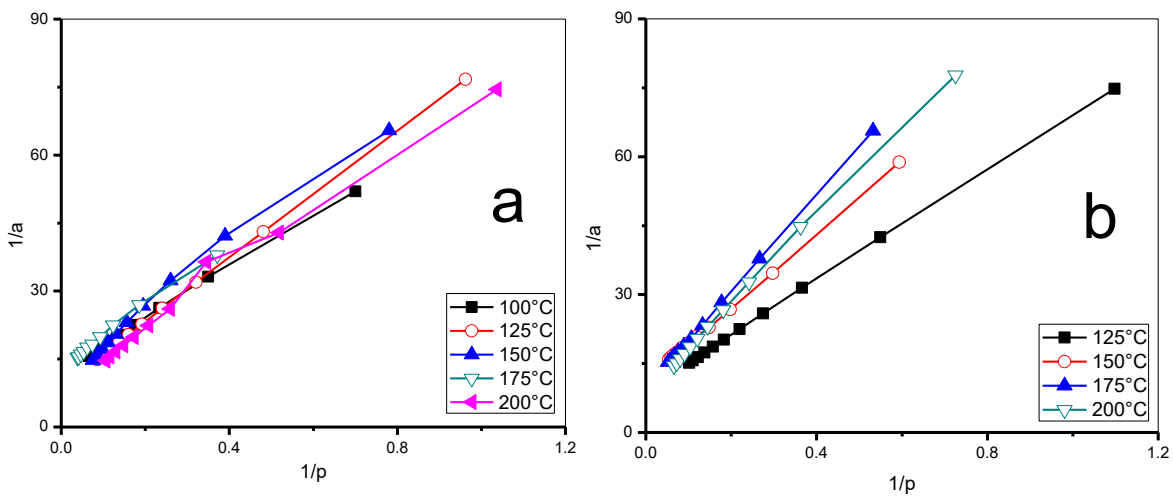


Fig. 51. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO₂ 5%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃



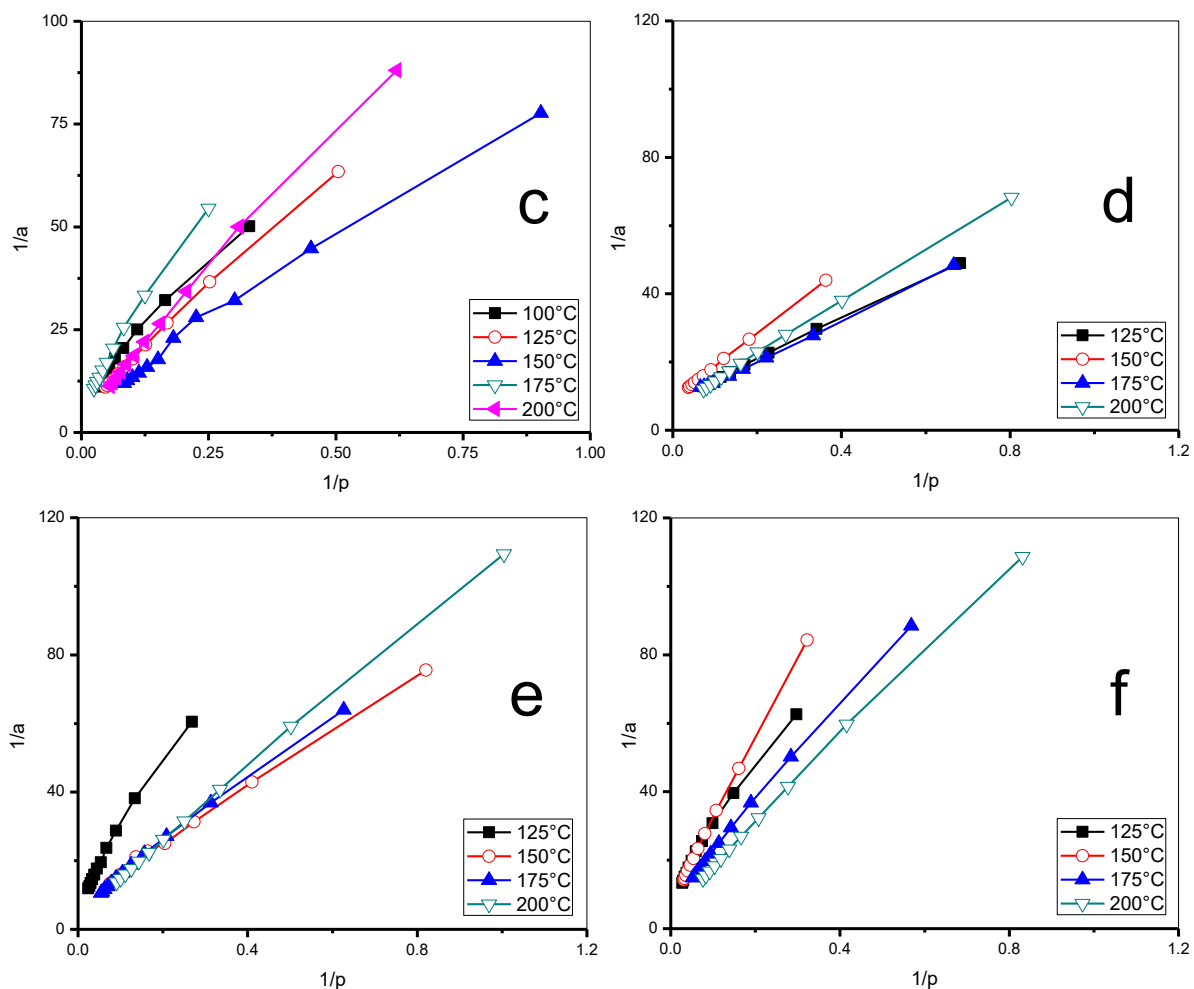


Fig. 52. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO_2 10%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

El modelo es principalmente utilizado para describir el equilibrio ideal entre el adsorbente y el adsorbato describiendo la adsorción en una monocapa. Se basa en el supuesto de que la adsorción está limitada por un número fijo de sitios de adsorción y no hay interacción entre las moléculas adsorbidas.

ANEXO 3. Isotermas de Dubinin

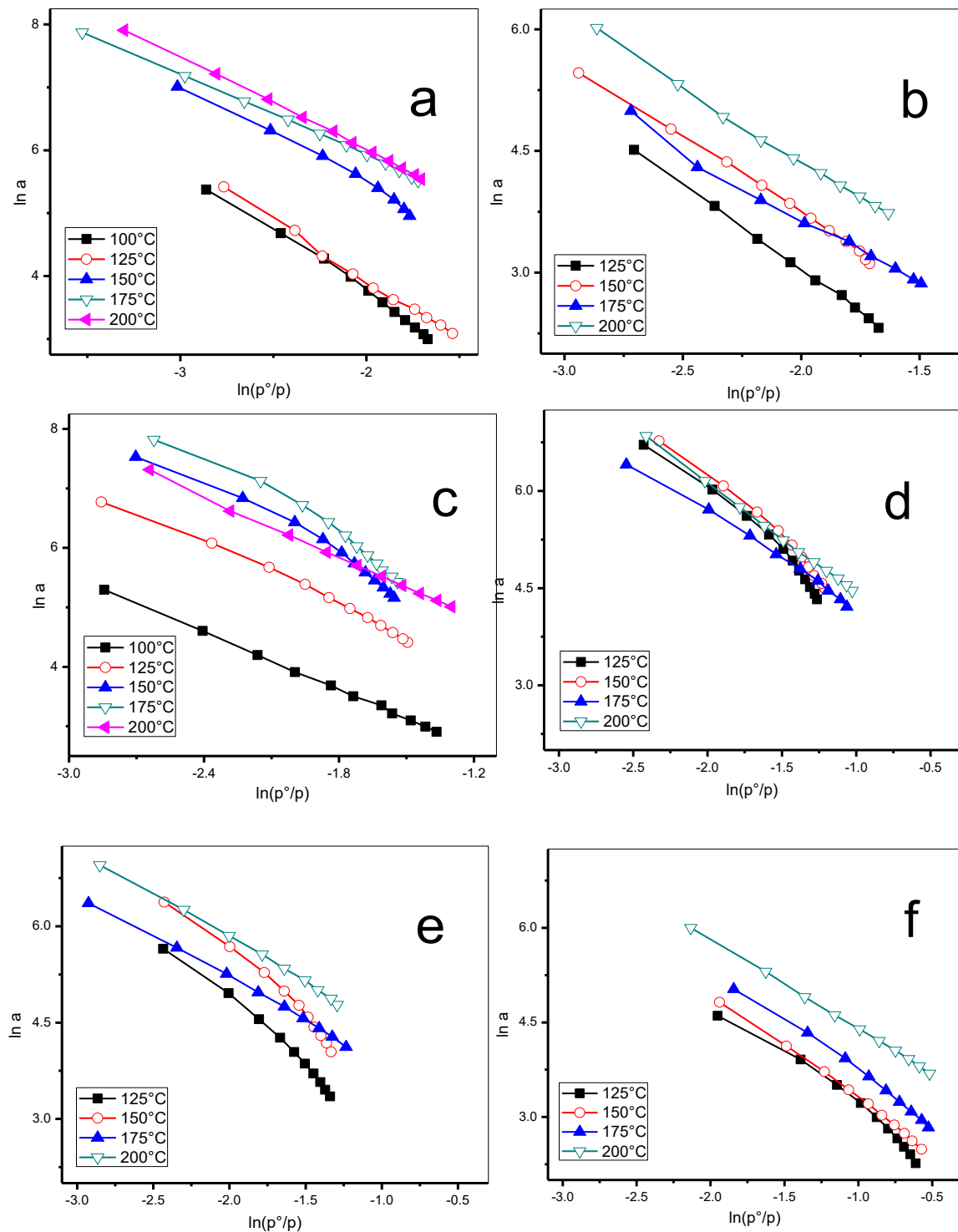


Fig. 53. Isotermas de compuestos organoclorados en SiO₂

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄

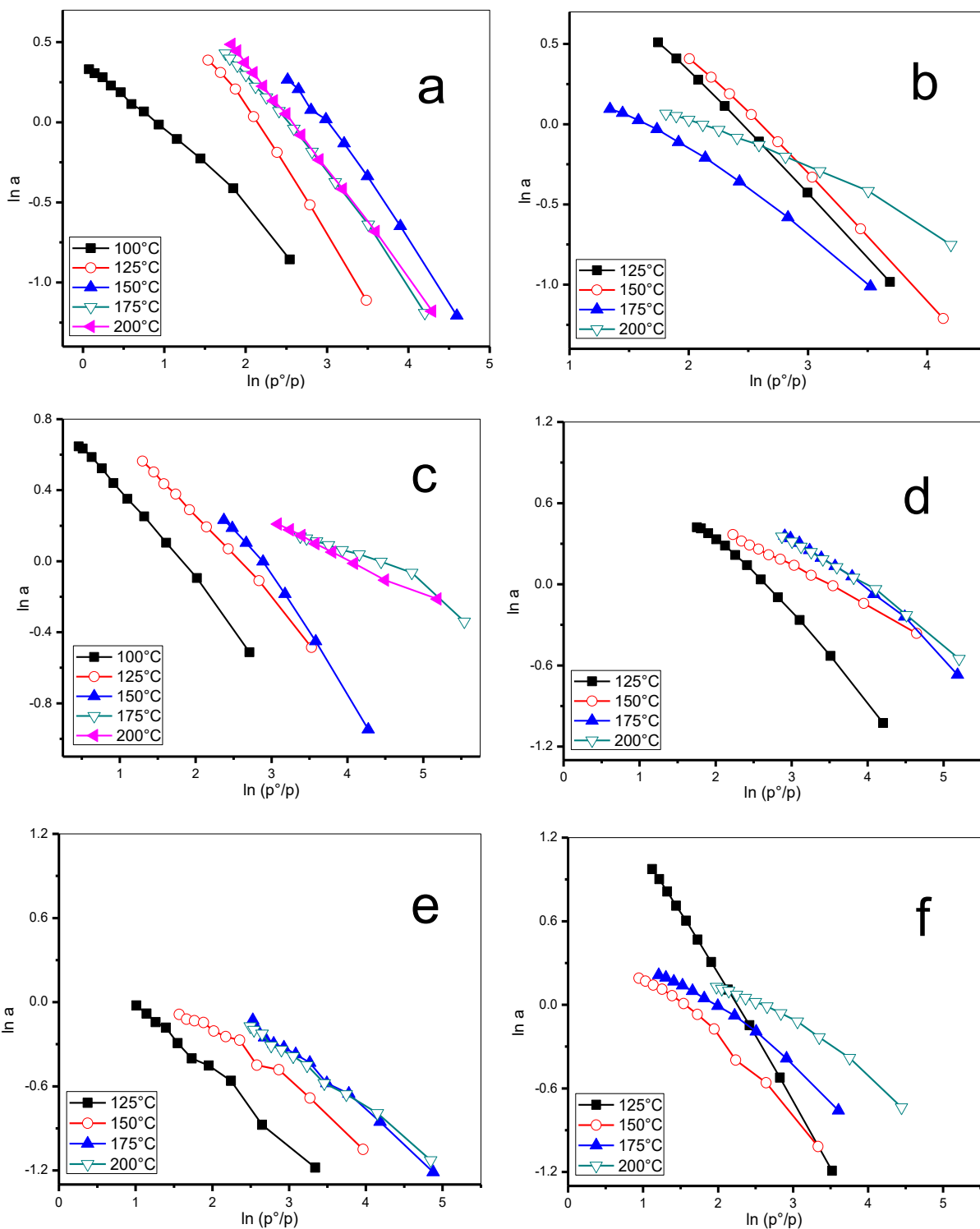


Fig. 54. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO₂ 2%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄

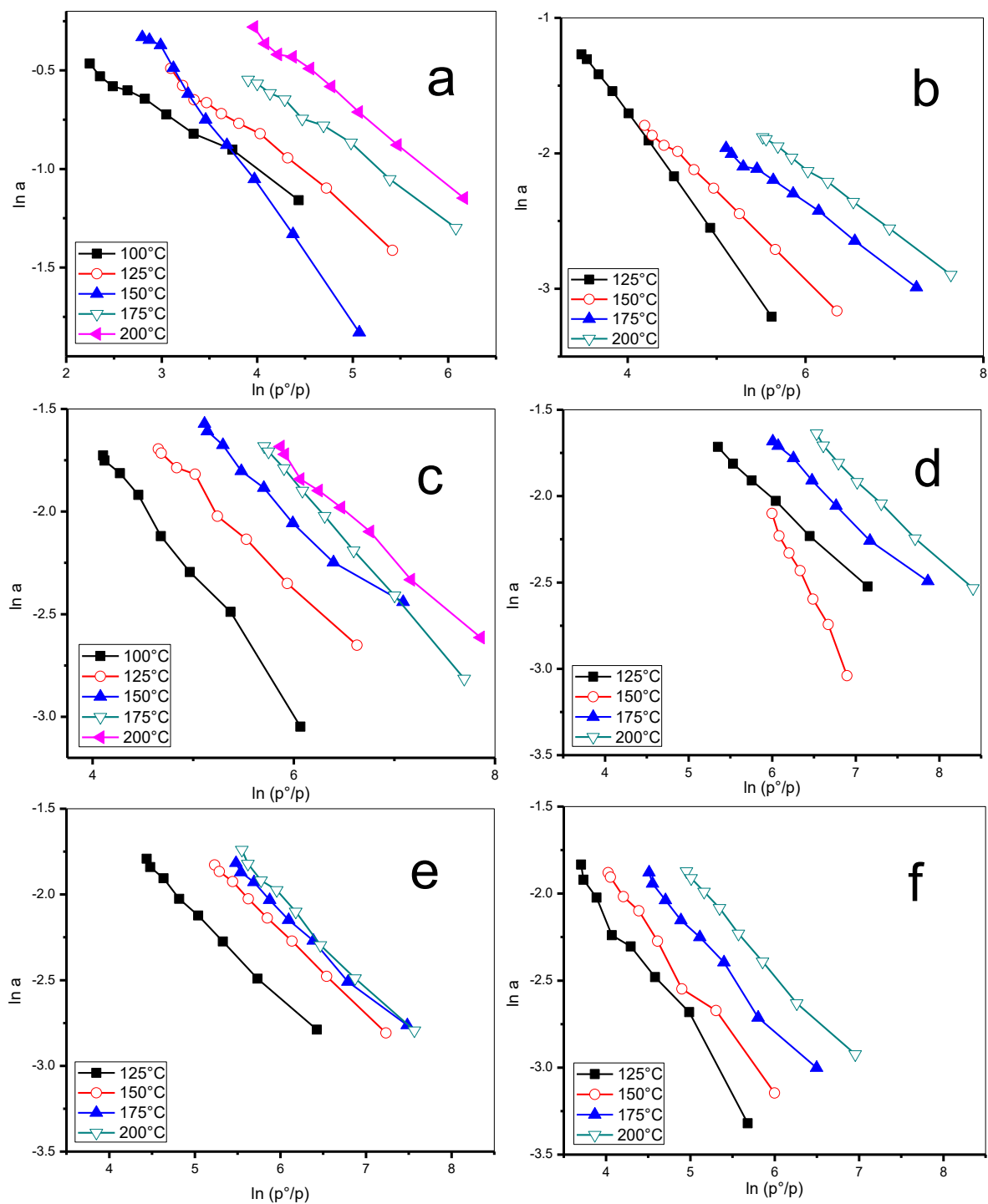


Fig. 55. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO_2 5%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

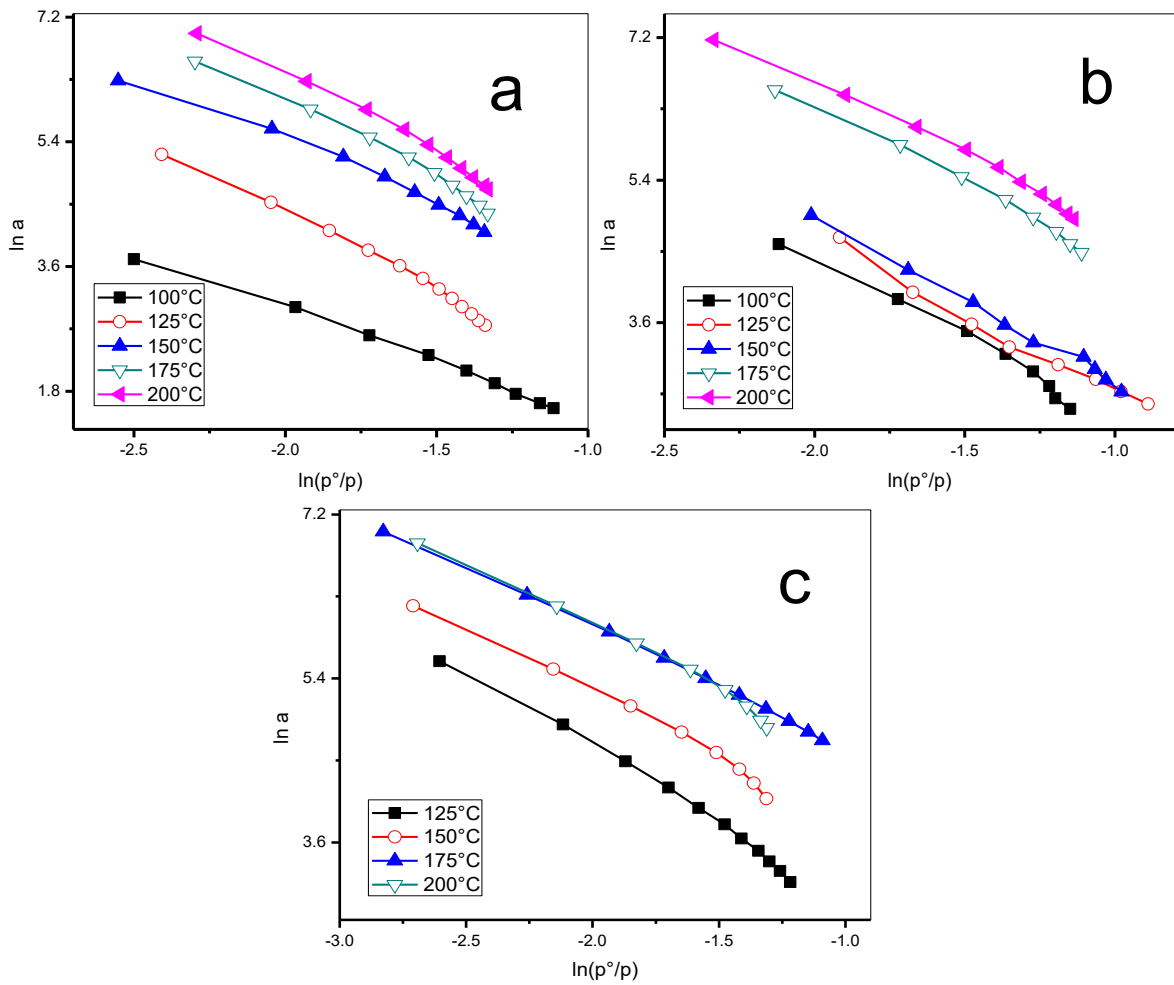
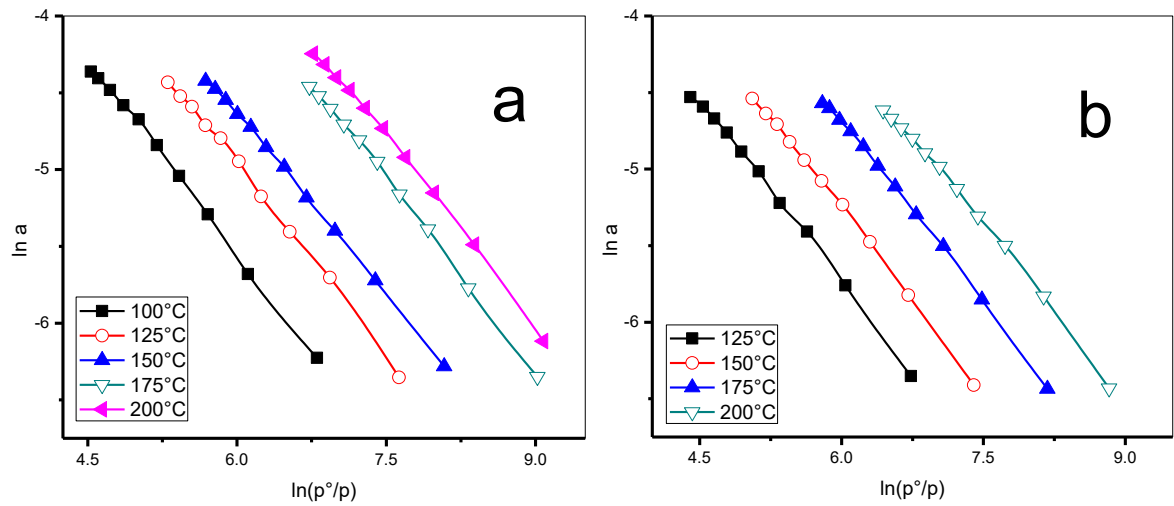


Fig. 56. Isotermas de compuestos organoclorados en Cu/SiO_2 10%

a) CCl_4 , b) CHCl_3 , c) C_2HCl_3



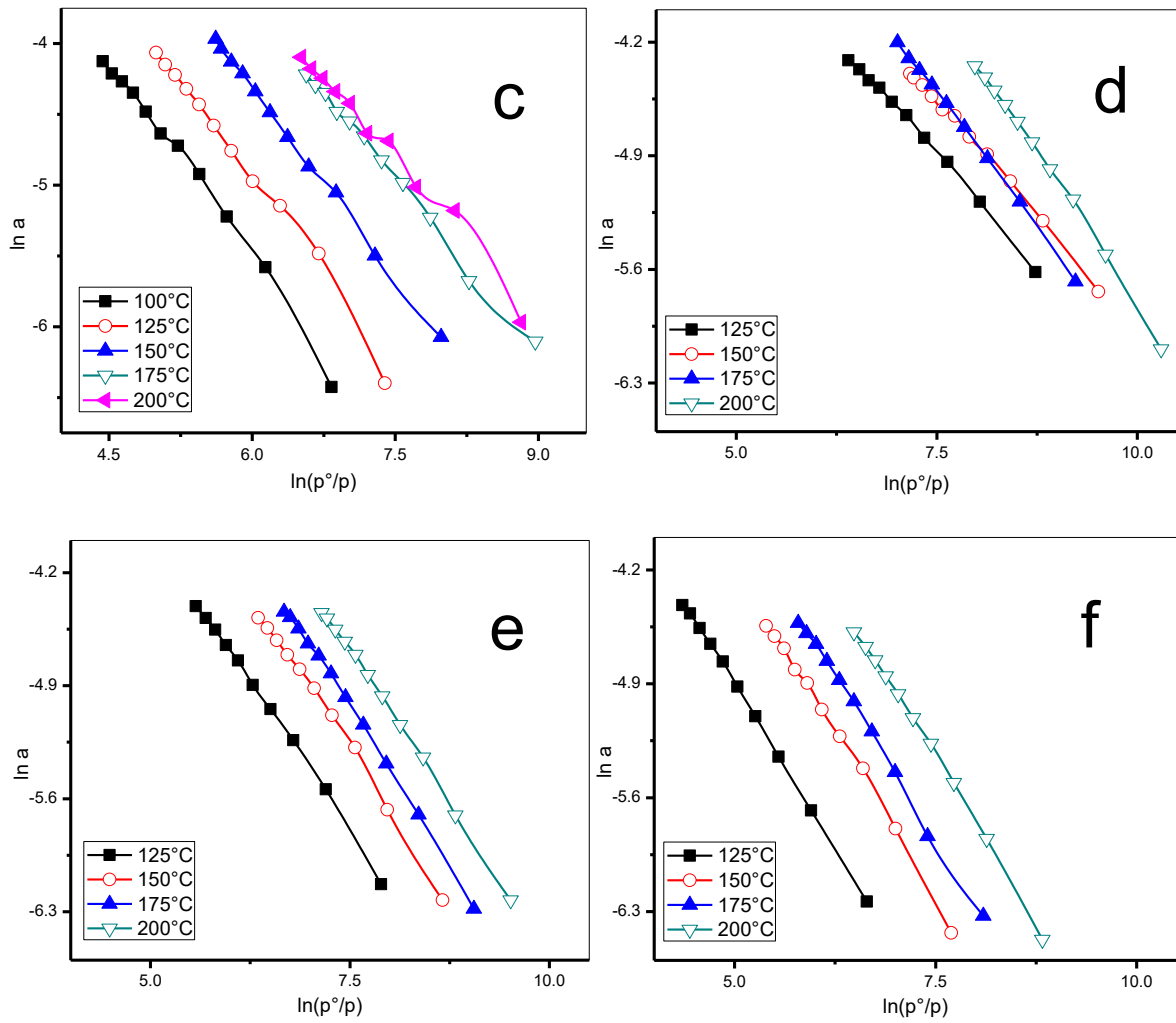
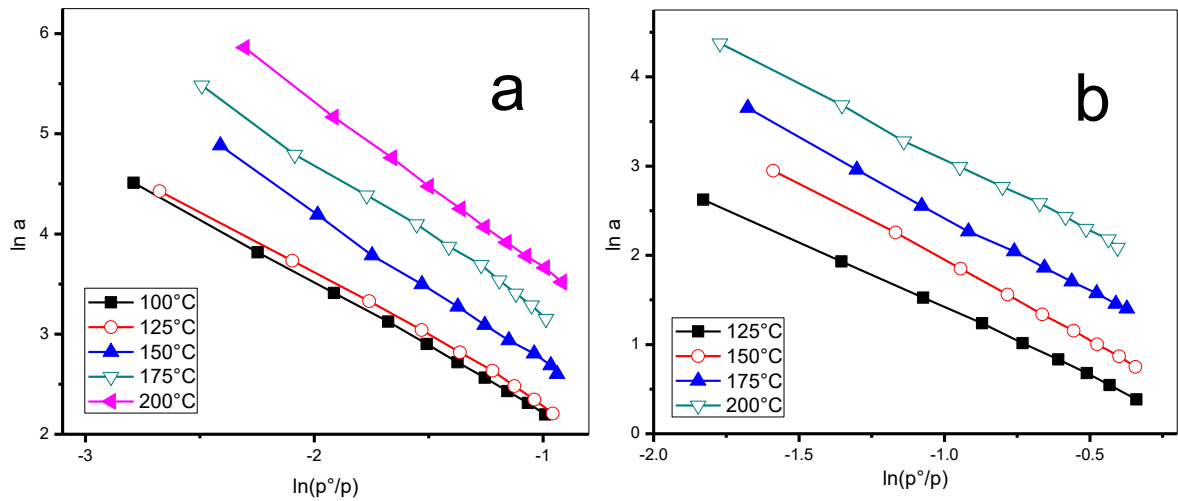


Fig. 57. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO₂ 2%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



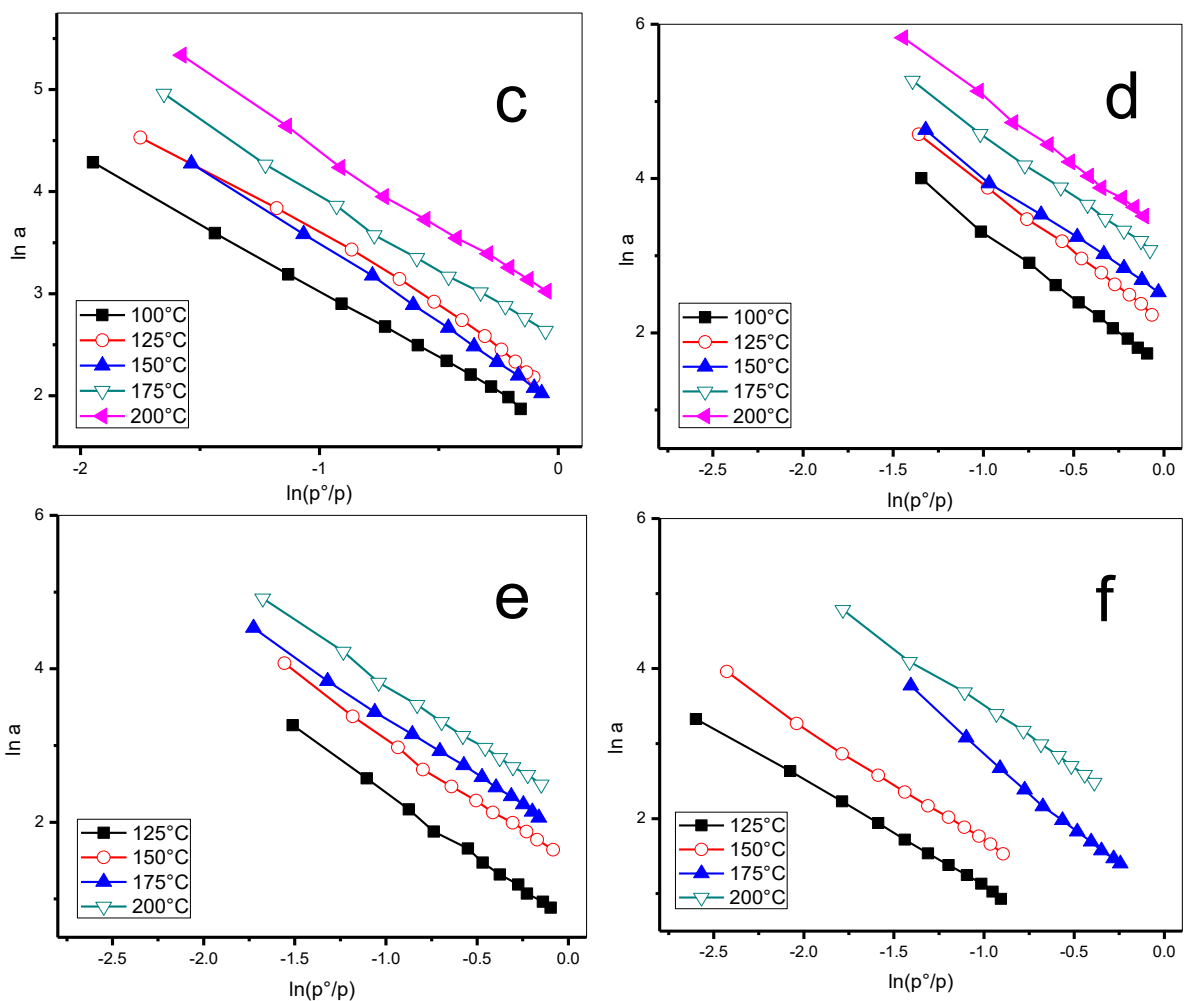
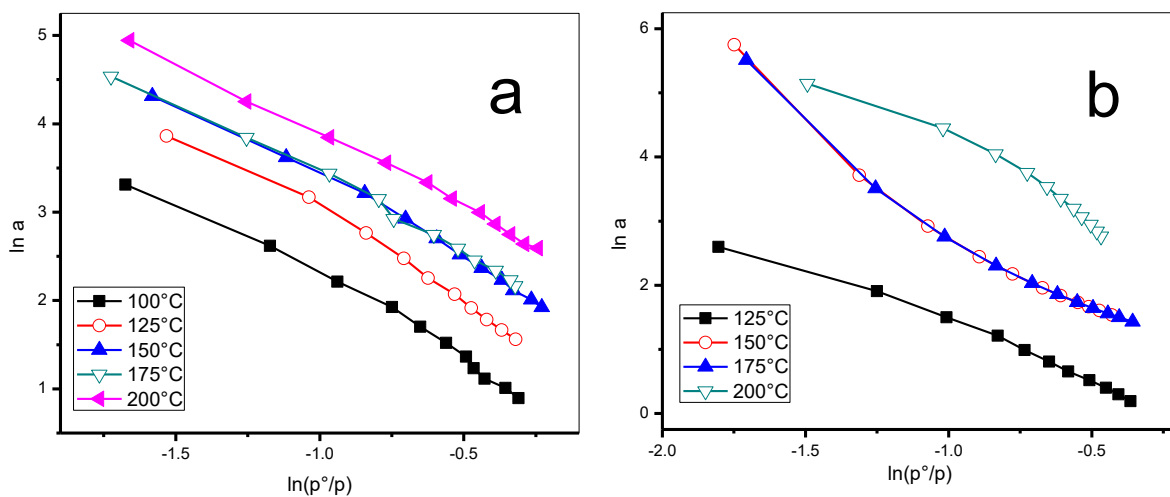


Fig. 58. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO₂ 5%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



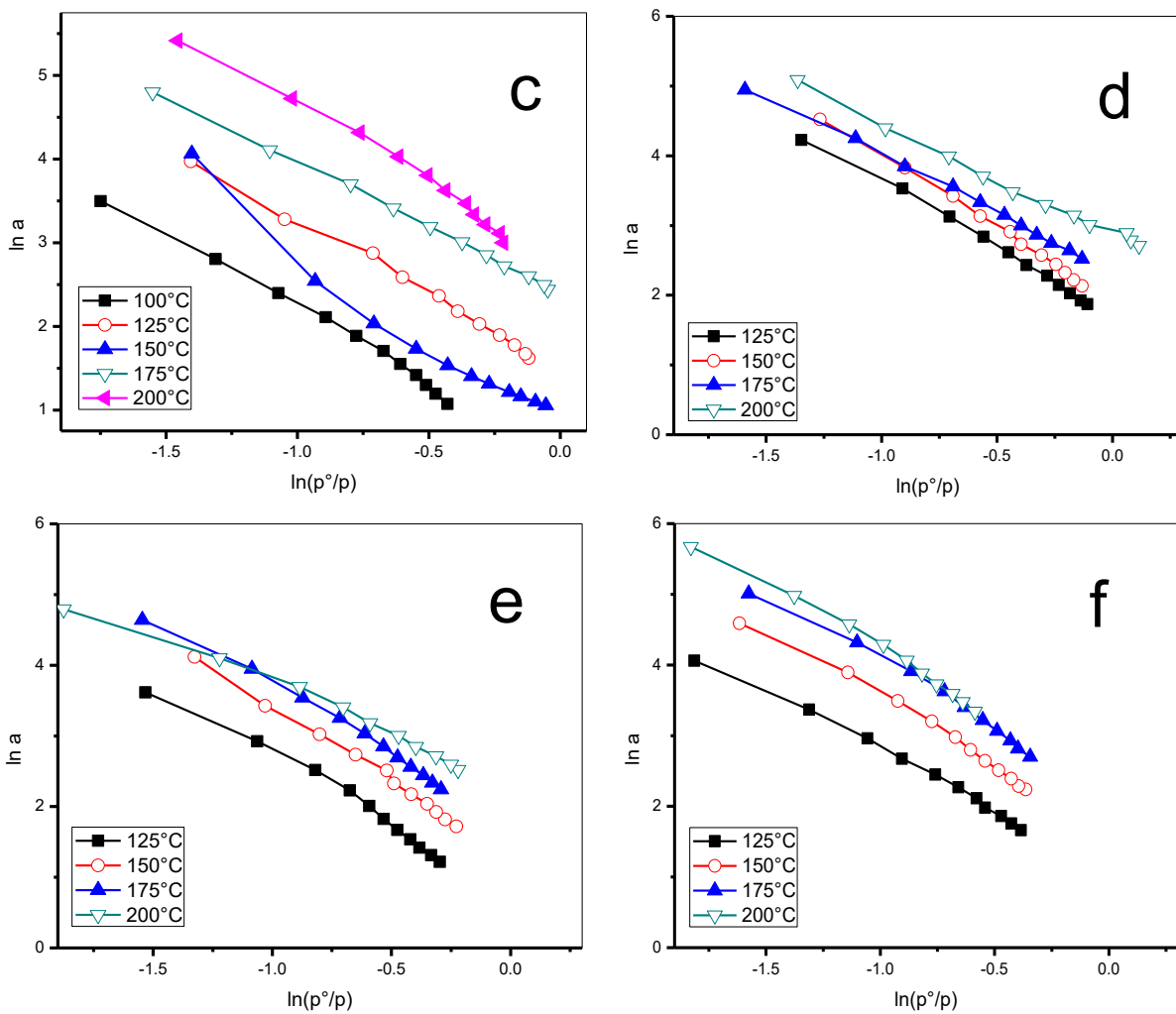
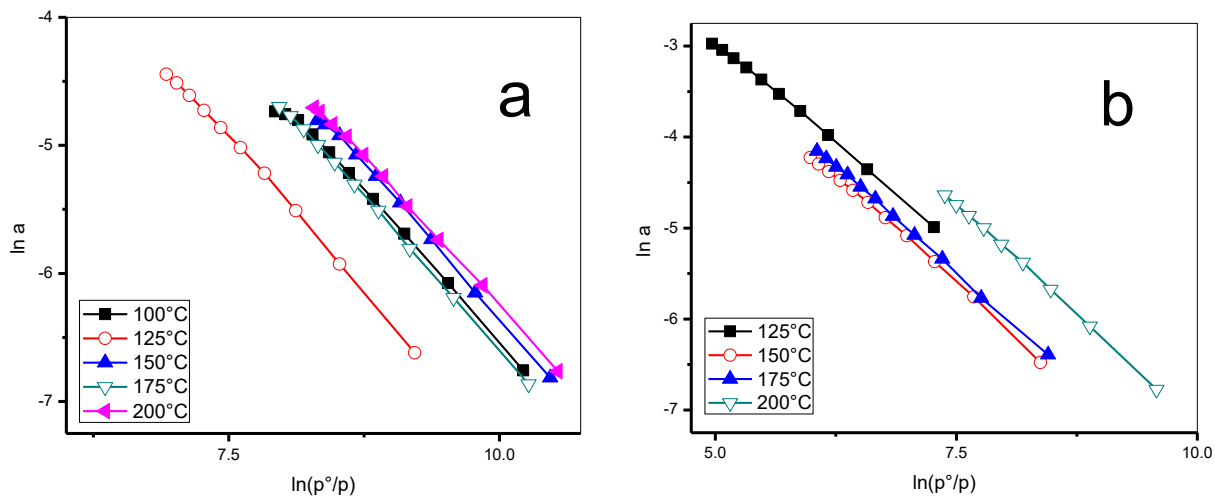


Fig. 59. Isotermas de compuestos organoclorados en Fe/SiO₂ 10%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



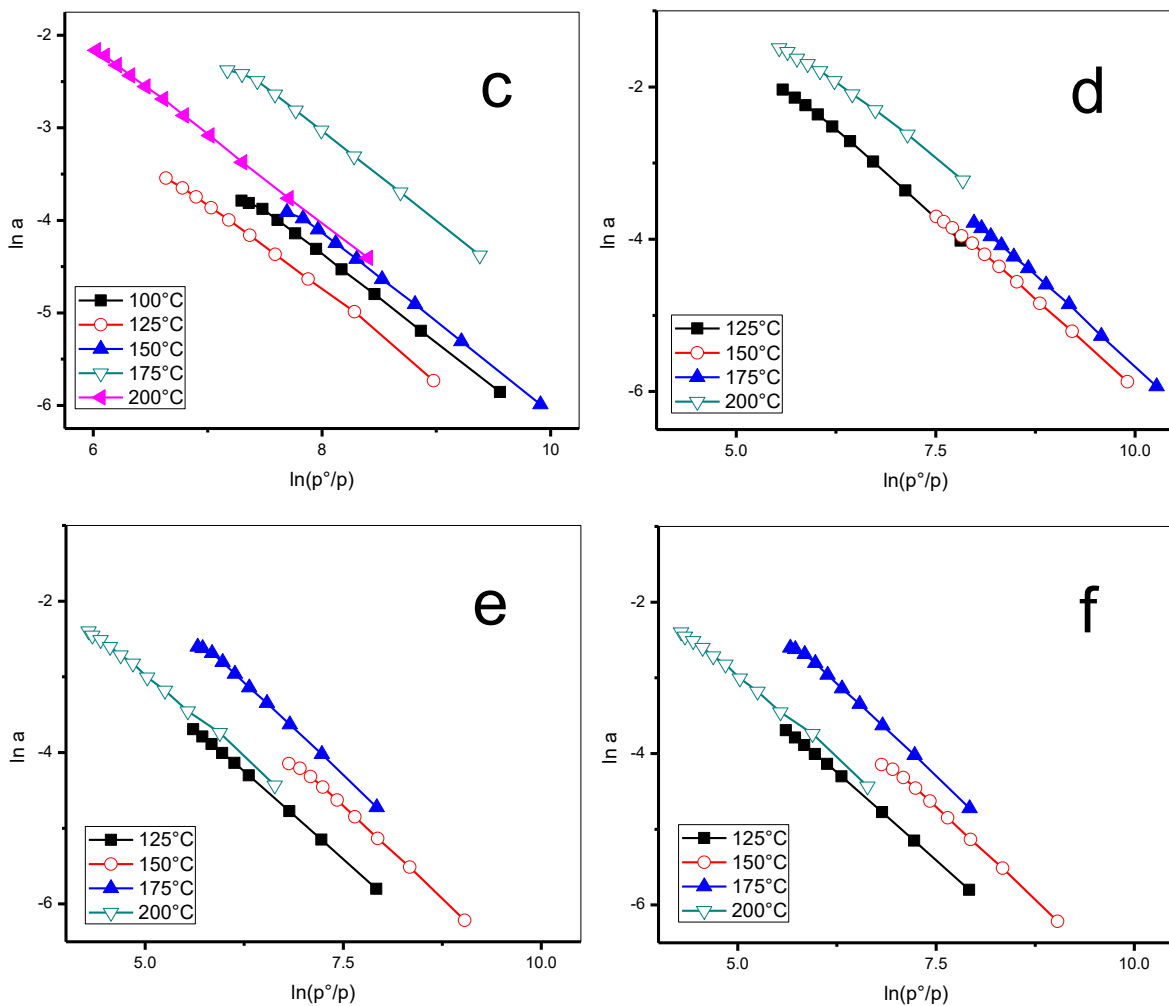
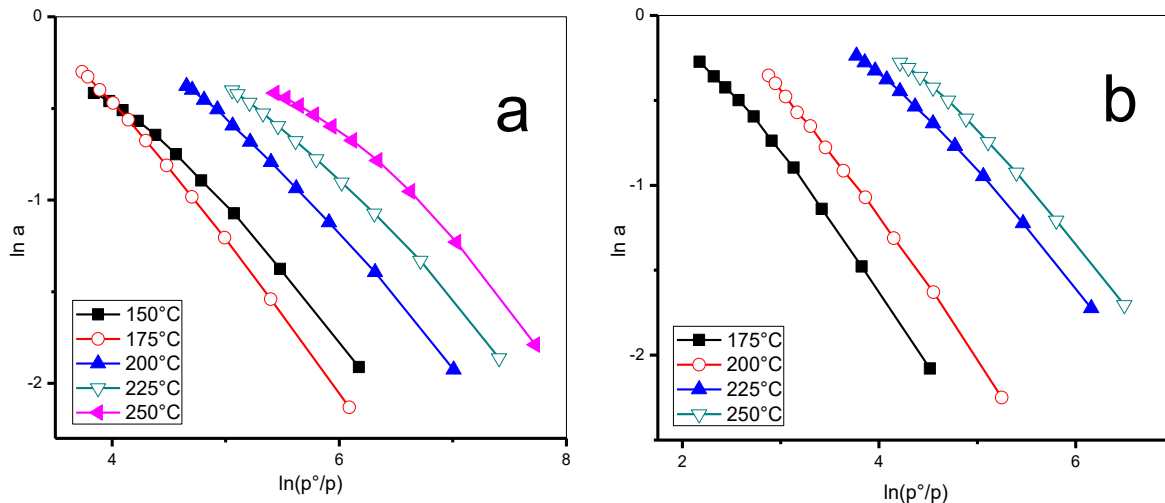


Fig. 60. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO₂ 2%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃, f) C₂Cl₄



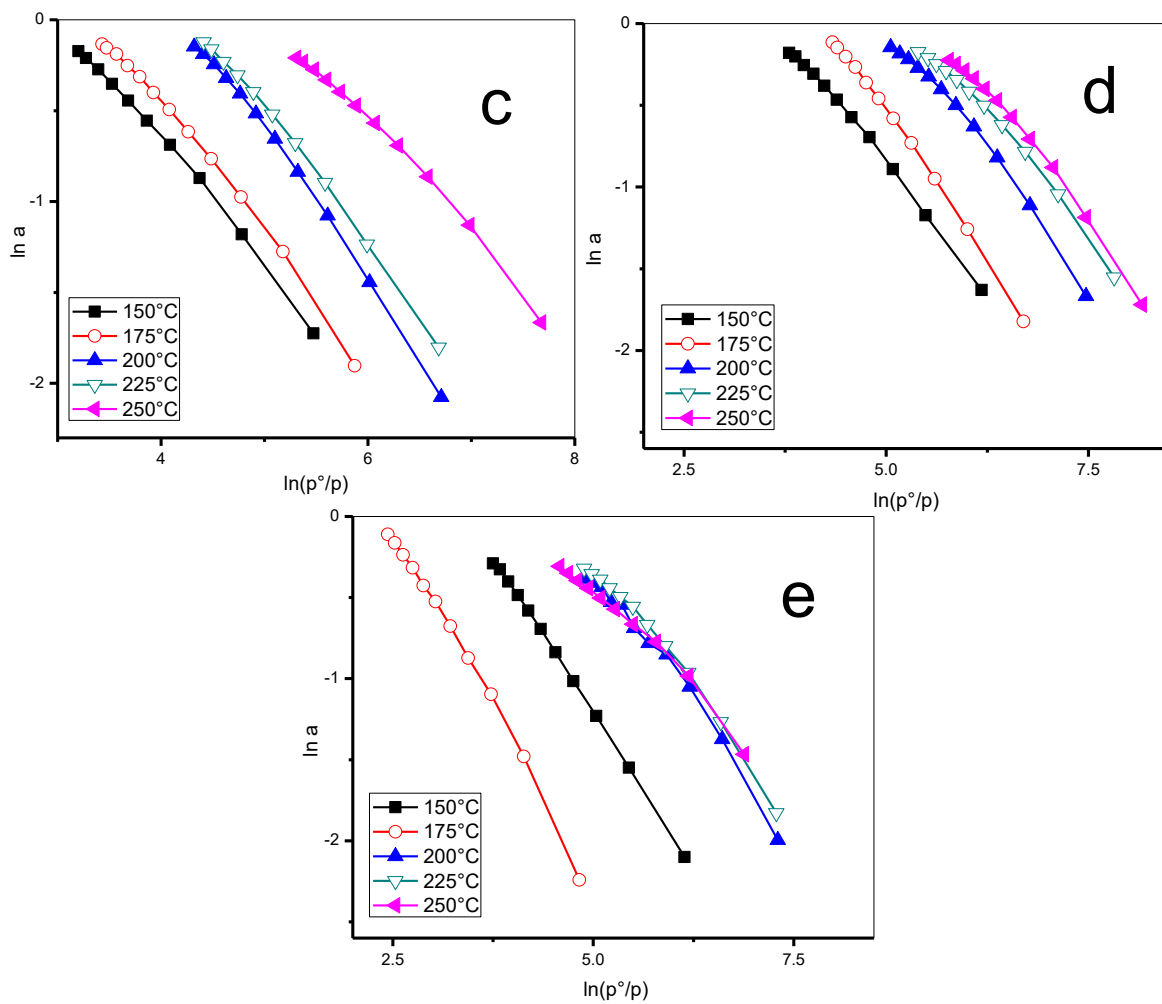


Fig. 61. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO₂ 5%

a) CCl₄, b) C₆H₅Cl, c) CHCl₃, d) C₂H₂Cl₂, e) C₂HCl₃

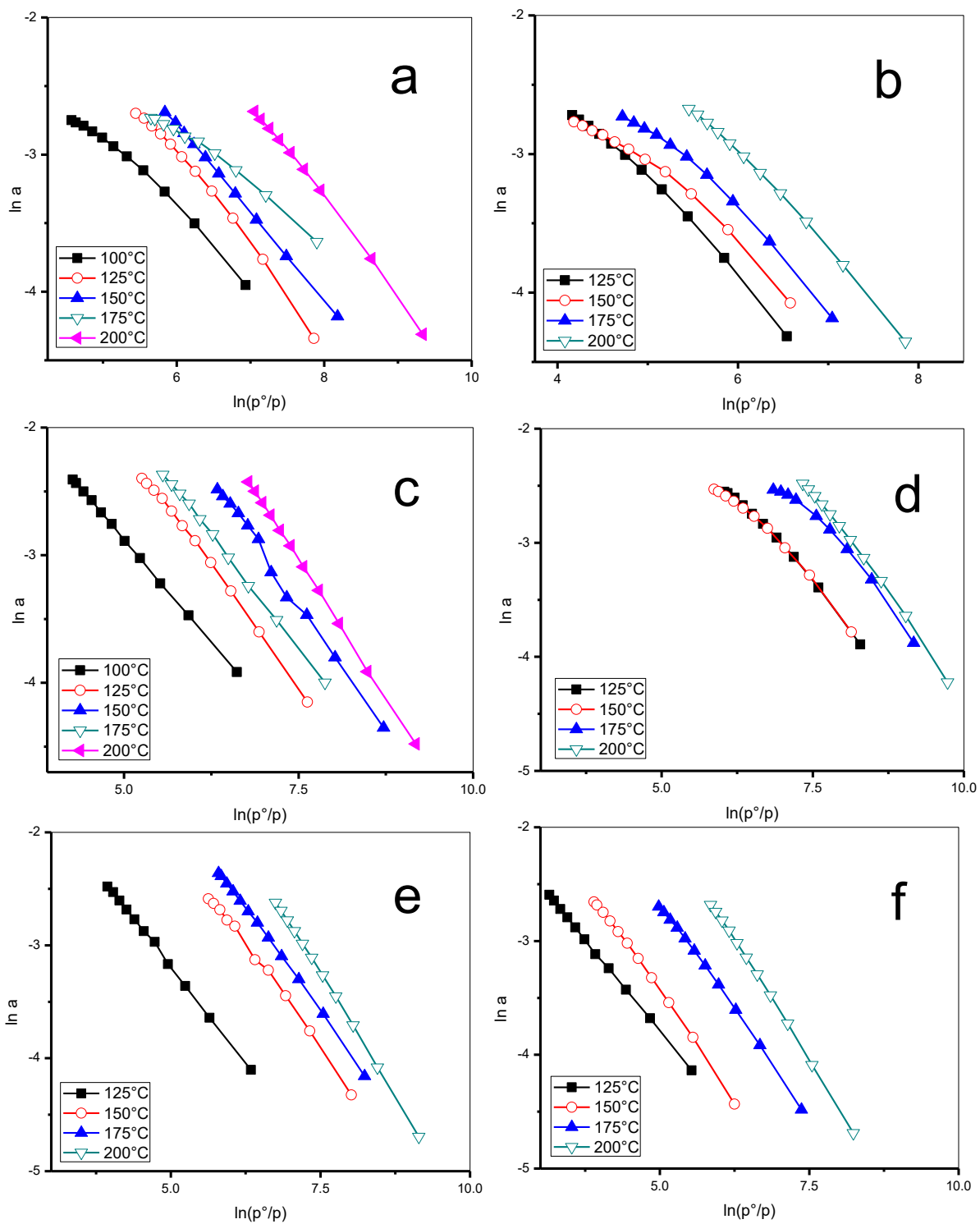


Fig. 62. Isotermas de compuestos organoclorados en Ag/SiO_2 10%

a) CCl_4 , b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, c) CHCl_3 , d) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, e) C_2HCl_3 , f) C_2Cl_4

ANEXO 4. Catálisis

Según la IUPAC, un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma. El catalizador es a la vez un reactivo y producto de la reacción [54]. La palabra catalizador y catálisis no deben utilizarse cuando la sustancia añadida reduzca la tasa de reacción; aunque a menudo el término catálisis es utilizado cuando la sustancia se consume en la reacción.

Con éste antecedente, aquella catálisis provocada por uno de los productos de una reacción se denomina **autocatálisis** y la provocada por un grupo reactivo de la misma molécula es llamada **catálisis intermolecular**.

Por otra parte, la catálisis puede clasificarse como catálisis homogénea, en la que sólo participa una fase y suelen llevarse a cabo en fase líquida [55], y la catálisis heterogénea, la cual ocurre en o cerca de la interface entre las fases [54].

La catálisis heterogénea está estrechamente ligada a la adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido debido a que todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor.

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, Hougen y Watson [56], las reacciones que tienen lugar en la superficie de catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse en las siguientes etapas:

1. Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
2. Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.

4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Considerando los conceptos anteriores, se puede atribuir como catálisis heterogénea al fenómeno ocurrido durante el desarrollo experimental donde en el proceso de lectura de picos de adsorción provenientes del cromatógrafo FID SHIMADTZU después de la inyección de algunos clorados en las sílices dopadas con cobre y plata, específicamente las sílices de donde se obtuvieron catálisis son Cu/SiO_2 10% con los compuestos de clorobenceno, dicloroetileno y tetracloroetileno, y Ag/SiO_2 5% con tetracloroetileno .

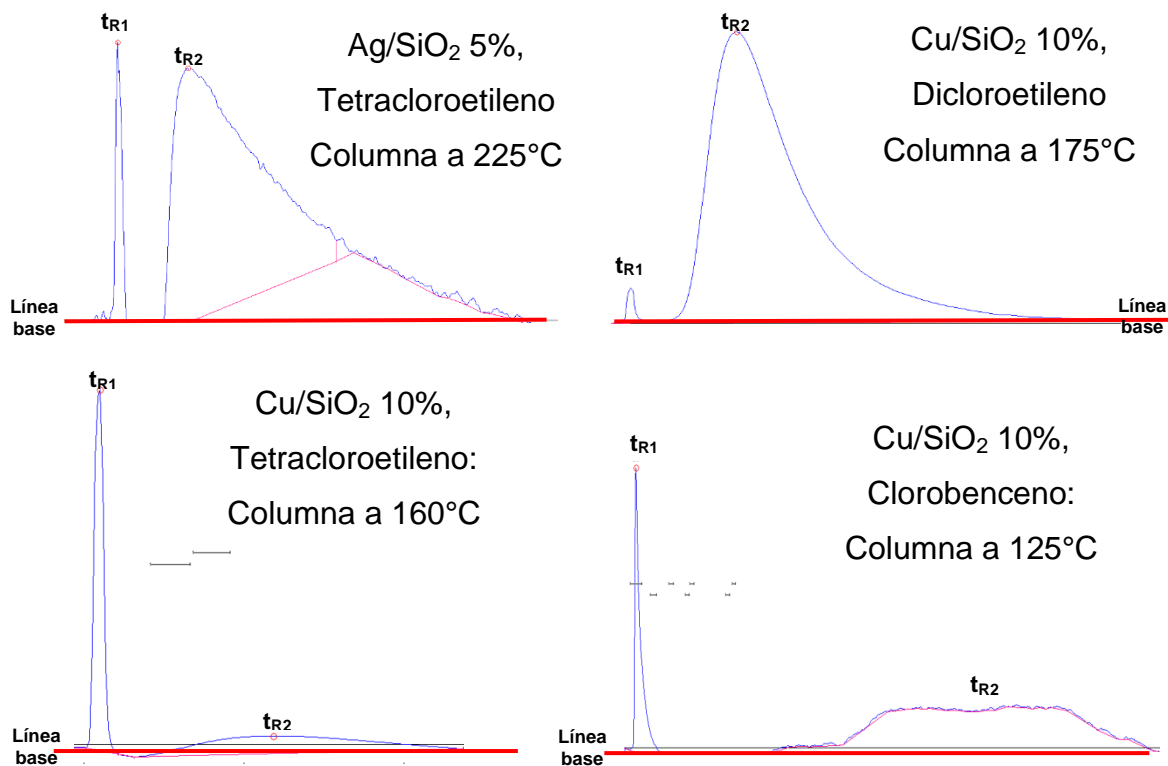


Fig. 63. Picos de compuestos clorados con proceso de catálisis

Tal como se muestra en la Fig. 63 los picos tienen dos tiempos de retención diferentes y por ende se decidió omitir su análisis en el presente trabajo debido a que no es parte de lo que en un principio se desea estudiar.

Los picos mostrados a continuación son sólo algunos ejemplos del total que se obtuvieron originalmente.

Teniendo en cuenta la relación superficial y difusión a través de los poros, se concluye que la estructura porosa afecta a la energía de activación. El efecto de la estructura porosa se relaciona con los catalizadores que actúan selectivamente en función de la geometría de su estructura y las dimensiones de las moléculas del reactante.

ANEXO 5. Caracterización de materiales

Difracción de Rayos X (DRX)

Una de las aplicaciones de la DRX en las nanociencias consiste en determinar las estructuras de nuevos compuestos a partir de sus patrones de difracción [57] para posteriormente asociar la estructura del compuesto con sus propiedades.

Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

Por sus siglas en inglés SEM (Scanning Electron Microscopy), la Microscopía de Barrido Electrónico depende de un microscopio especializado donde la imagen se obtiene a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. Este barrido (scanning) se realiza línea por línea sobre una pequeña zona de forma rectangular (raster). A medida que el haz explora la muestra de esta manera la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante. A diferencia de una imagen óptica, el microscopio electrónico de barrido no forma una imagen real del objeto sino que construye una imagen virtual a partir de alguna de las señales emitidas por la muestra. La imagen se visualiza en un

tubo de rayos catódicos donde las bobinas de deflexión del haz están sincronizadas con el barrido del haz de electrones en el microscopio [58].

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

El término de espectrometría infrarroja designa normalmente el estudio de la absorción de la radiación de longitudes de onda comprendidas entre 1 y 1000 micras (μm). En éste intervalo se acostumbra a dividir tres regiones: el infrarrojo próximo, el infrarrojo medio y el infrarrojo lejano, como se muestra en la Fig. 64.

Región	Longitud de onda (λ), μm	Número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frecuencias (ν), Hz
Cercana	0.78 a 2.5	12 800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Media	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejana	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

Fig. 64. Regiones del espectro Infrarrojo

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar si se supone que todos son resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros [59]. Existen pocas excepciones a la regla general que establece que todas las moléculas diferentes dan espectros infrarrojos diferentes; el espectro infrarrojo es una huella dactilar de la molécula. Los espectros difieren de la región de 900 a 1350cm^{-1} , la cual comprende un gran número de bandas, muchas de ellas de origen desconocido, pudiéndose considerar que, en ésta zona, la coincidencia completa es un criterio de identidad [60].

La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir la clase de transiciones electrónicas que se encuentran en las radiaciones ultravioleta y visible; por esa razón, la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía

entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos [59].

Adsorción de Nitrógeno

La adsorción de nitrógeno se ha convertido en el método estándar y de uso general para el análisis de la porosidad en materiales de diferente naturaleza. Si bien esta técnica es ampliamente usada, los principios fisicoquímicos involucrados en el llenado de los mesoporos no están completamente comprendidos, en particular el significado de la validez de la ecuación de Kelvin en su límite inferior permanece aún sin resolver [61].

Hay diversas razones por la que se considera al nitrógeno (N_2 a 77 K) como el mejor gas para el análisis de tamaño en los poros. En primer lugar el espesor de las multicapas de N_2 es altamente insensible a los diferentes tipos de adsorbentes. En segundo lugar la misma isoterma puede ser usada para el análisis de tamaño y para el cálculo de la superficie específica [32]. Sin embargo, es cada vez más habitual el uso de otro adsorbtivo complementario para una mejor caracterización del material [62].

Cromatografía de gases

Es una técnica de separación de muestras complejas por sus propiedades estructurales y potencial electroquímico. En el cromatógrafo de gases (Figura 36) se requiere de un gas acarreador (fase móvil) que bajo presión arrastra la muestra de vapor del puerto de inyección a través de una fase estacionaria (columna) donde se efectúa la separación (en una corriente de un gas a elevada temperatura) por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas-líquido), de adsorción (cromatografía gas-sólido) o, en muchos casos, por medio de una

mezcla de ambos. Los componentes separados, emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través de algún sistema de detección adecuado, o bien serán dirigidos hacia un dispositivo de recolección de muestras que convierte una señal eléctrica en una gráfica conocida como cromatograma. Por lo general está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor de 1000 g/mol a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400°C; la única limitante es la estabilidad térmica de la muestra.

Los gases acarreadores más comunes son: Helio (He), Hidrógeno (H₂), Nitrógeno (N₂) y Argón (Ar). Lo primero a considerar para seleccionar el gas acarreador a utilizar, es el tipo de detector que se tiene. El gas acarreador debe ser: inerte, seco y puro. La columna es la parte más importante del cromatógrafo de gases y consta de tres elementos: un recipiente (tubo de metal o vidrio), soporte sólido (provee un área inerte para detener la fase sólida) y una fase estacionaria (única parte activa de la columna). La longitud de la columna puede variar de 1-3600 pulgadas (2.54-9144 cm), pero la más utilizada es de 3-12 pies, ésta puede ser recta, en espiral o en forma de “U”, dependiendo del diseño del cromatógrafo.

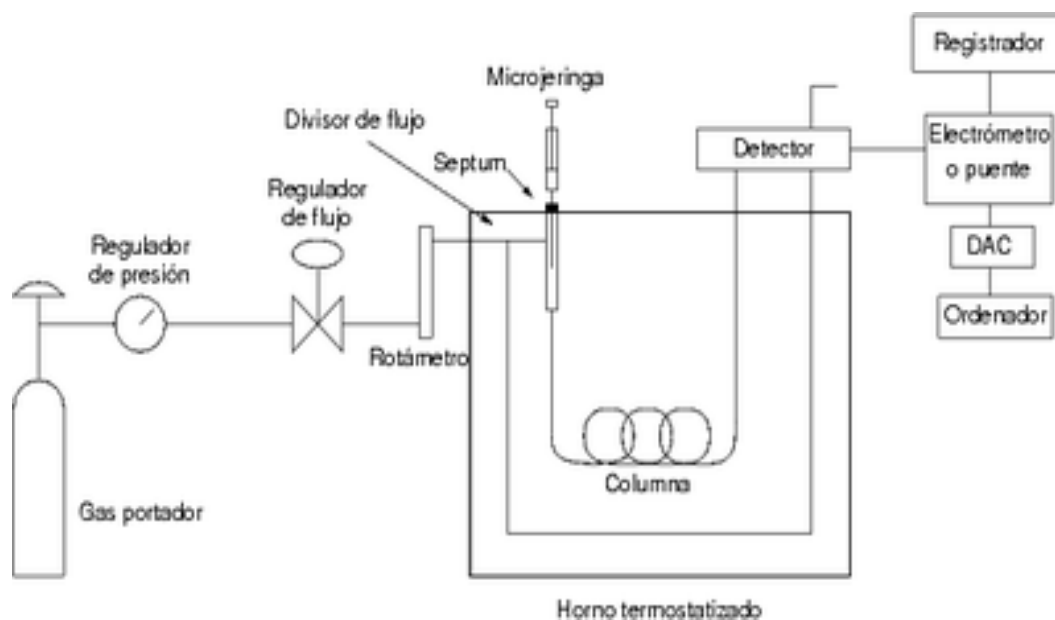


Fig. 65. Partes de un cromatógrafo de gases

El tiempo de retención absoluto se mide desde el punto de inyección hasta la punta del pico, en segundos, lo cual constituye un inicio cualitativo de cada compuesto bajo condiciones de análisis.

Detector de ionización de flama (FID, Flame Ionization Detector)

Es el más usado, cuando un compuesto orgánico se quema en una llama Hidrógeno-aire se producen iones y electrones que conducen electricidad. Sí se aplica una diferencia de potencial entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado sobre la llama, la corriente producida por los iones se dirige a un amplificador operacional. El número de iones producido es proporcional al número de carbonos reducidos en la llama por unidad de tiempo, es sensible a la masa no a la concentración [63]. El esquema de un detector de ionización de llama se encuentra en la Fig. 66. Los grupos funcionales como halógenos que no originan iones, los gases no combustibles como H_2O , SO_2 , CO_2 , NO_x no son detectados. La respuesta está basada en el número de carbonos y otros elementos tales como halógenos y el oxígeno presentes que reducen la combustión.

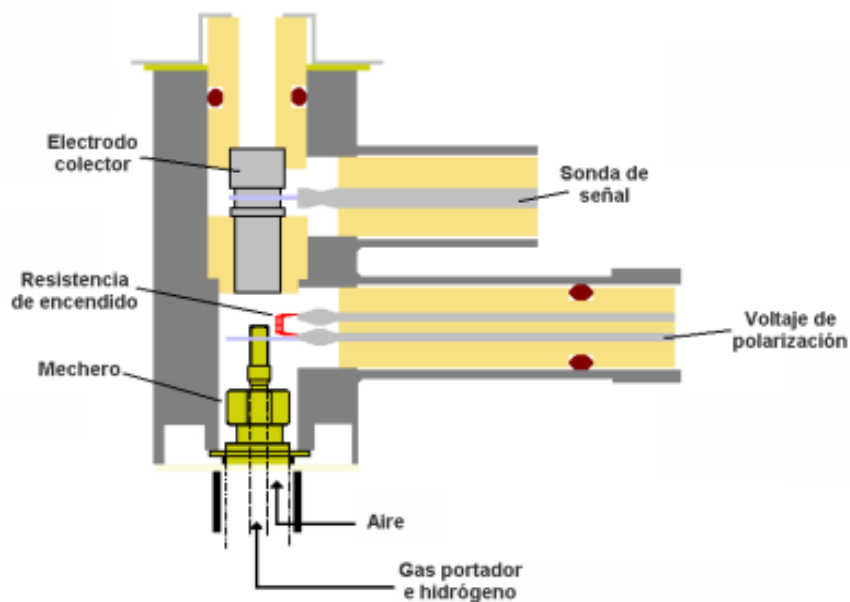


Fig. 66. Sección de un cromatógrafo de ionización a la llama

ANEXO 6. Método BJH (Barrett-Joyner-Halenda)

Es un método propuesto por Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para calcular la distribución de tamaño de poro, calcular el diámetro y volumen de los poros presentes en los sólidos a partir de las isothermas experimentales usando el modelo de llenado de poros de Kelvin. Ésta técnica fue desarrollada para hacer frente a adsorbentes con poros relativamente grandes, exhibiendo un amplio rango de tamaños de poros, pero es aplicable a sólidos porosos de cualquier naturaleza [64]. Dicho análisis propone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar, por lo tanto, es adecuado en el análisis de sólidos mesoporosos, a pesar de que sobreestima el tamaño de poro [65].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. García, J. B. Leyva, I. E. Martínez, M. I. Hernández, M. L. Aldana, A. E. Rojas, M. Betancourt, N. E. Pérez, J. H. Perea, «Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México,» *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 34, nº s/n, pp. 29-60, 2018.
- [2] L. A. Albert, «Panorama de los plaguicidas en México,» *Revista de Toxicología en Línea*, vol. 7, nº 8, pp. 1-17, 2005.
- [3] FAO, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Italia, 2012.
- [4] I. Ortiz, M. Ávila, L. Torres, «Plaguicidas en México: usos, riesgos y marco regulatorio,» *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, vol. 5, nº 1, p. 28, 2014.
- [5] M. Hernández, C. Jiménez, F. Jiménez, M. Arceo, «Characterization of acute poisoning by pesticides: occupational profile and behavior of use of agrochemicals in an agricultural area of the State of Mexico, Mexico,» *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 23, nº 4, pp. 161-167, 2007.
- [6] FAO, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Italia, 2017.
- [7] M. L. Ortiz, E. Sánchez, J. L. Folch, A. Olvera, E. Dantlán, Los plaguicidas en México: Aspectos generales, toxicológicos y ambientales, 1ra ed., U. A. d. E. d. Morelos, Ed., Cuernavaca, Morelos: Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Morelos, 2014, p. 285.
- [8] I. Restrepo, S. Franco, «Los plaguicidas en México: Naturaleza Muerta,» *Revista de cultura científica UNAM*, vol. 13, nº s/n, pp. 40-50, 1988.
- [9] G. A. Matthews, Application of pesticides to crops, vol. 57, Londres: Imperial College Press, 1999, pp. 102-103.
- [10] F. Bejarano, Daños crónicos a la salud provocados por los plaguicidas,

- Texcoco, Estado de México: RAPAM y RAPAL, 2004, pp. 1-26.
- [11] A. C. Gore, V. A. Chappell, S. E. Fenton, J. A. Flaws, A. Nadal, G. S. Prins, J. Toppati, R. T. Zoeller, «The Endocrine Society's Second Scientific Statement on Endocrine- Disrupting Chemicals,» *Endocrine Reviews*, vol. 2, n° s/n, 2015.
- [12] F. Bejarano, Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México, vol. 1, México: Comité Interno Científico Editorial de Publicaciones del CIAD, A.C., 2017, pp. 13-47.
- [13] UNEP, «Draft Revised Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants,» United Nations, 2011.
- [14] S. Kacew, G. H. Lambert, Environmental Toxicology and Pharmacology of Human Development, Taylor & Francis, 1997, p. 77.
- [15] N. Clair, L. Perry, F. Parkin, Química para Ingeniería Ambiental, 4ta. ed., Bogotá: McGraw Hill, 2001, pp. 233-236.
- [16] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, «Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional de 1,2-dicloroetileno,» 2013.
- [17] Fichas Internacionales de Seguridad Química, «Tricloroetileno,» 2000.
- [18] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, « Medical Management Guidelines for Tetrachloroethylene,» 2003.
- [19] Fichas Internacionales de Seguridad, «Tetracloruro de Carbono,» 2000.
- [20] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, «Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del clorobenceno,» 2009.
- [21] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, «Documentación toxicológica para el establecimiento del límite de exposición profesional del cloroformo,» 2007.
- [22] S. Cole, K. Hansen, «Ozone Depleting Compound Persists,» USA, 2014.
- [23] L. A. Albert, J. R. Von Osten, «Contaminación por compuestos

- organoclorados en algunos alimentos procedentes de una región de México,» *Saúde*, vol. 6, nº 22, pp. 500-505, 1988.
- [24] J. R. Plimmer, P. C. Kearney, G. K. Kohn, J. J. Menn, S. Ries, *Pesticide chemistry in the 20th century*, Washington D. C.: American Chemical Society, 1977, pp. 1-20.
- [25] Y. S. Kagan, *Principles of Pesticide Toxicology*, Moscow: International Projects, 1985, pp. 1-25.
- [26] F. Kaloyanova, «Health effects of combined exposures to chemicals in work and community environments,» Copenhagen, 1983, pp. 165-195.
- [27] T. Foster, «Physiological and biological effects of pesticide residues in poultry,» 1974, pp. 13-37.
- [28] C. D. Klaassen, *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, Seventh Edition ed., Kansas City, Kansas: McGraw-Hill, 2008, pp. 883-920.
- [29] W. J. Rawls, D. L. Brakensiek, K. E. Saxton, *Estimation of soil water properties*, ASAE, 1982, pp. 1316-1320.
- [30] J. M. Daley, G. Peterson, K. G. Drouillard, «Bioamplification as a bioaccumulation mechanism for persistent organic pollutants (POPs),» *Environ Contam Toxicol*, p. 107, 2014.
- [31] M. A. Hernández, A. I. González, F. Rojas, M. Asomoza, S. Sólis, V. H. Lara, M. A. Salgado, R. Portillo, V. Petranovski, «Adsorción de hidrocarburos clorados en sustratos con microporos: clinoptilolitas desaluminizadas y SiO₂,» *Revista internacional de contaminación Ambiental*, vol. 21, nº 4, pp. 183-191, 2005.
- [32] K. S. W. Sing, D. H. Evereth, R. A. W. Haul, L. Moacou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,» *Pure & Applied Chem.*, vol. 57, nº 4, pp. 603-619, 1985.

- [33] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodríguez, J. Rouquerol, K. S. Sing, «Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report),» London, 2015.
- [34] X. Castells, Tratamiento y valorización energética de residuos, España: Díaz de Santos, 2012, pp. 937-938.
- [35] J. Viades, «Fenómenos de Superficie. Adsorción,» de *Fisicoquímica de Alimentos*, 2013, pp. 1-17.
- [36] G. Aguilar, Adsorción y Catálisis, UAP, Ed., México, 1985, pp. 10-22.
- [37] A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodríguez, J. Rouquerol, S. W. Sing y M. T. Katsumi, «Fisisorción de gases, con referencia especial a la evaluación de área superficial y distribución de tamaño de poro (Reporte Técnico IUPAC),» 2015, pp. 1-10.
- [38] J. Bertrán, J. Núñez, Química Física II, Barcelona: Ariel, 2002, pp. 19-50.
- [39] F. Stoeckli, A. Lavanchy, D. Hugi-Cleary, Fundamentals of Adsorption VI, Amsterdam: F. Meunier, 1998, p. 75.
- [40] J. M. M. Martínez, Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones, Alicante: Espagrafic, 1990, pp. 11-27.
- [41] R. H. Perry, D.W. Green, Manual del Ingeniero Químico, vol. Vol. III, España: McGraw-Hill/interamericana de España, 2010, pp. 40-92.
- [42] M. A. Hernández, Tesis Doctorado Determinación experimental de la textura en sólidos microporosos de naturaleza zeolítica, UAM, 2000, pp. 5-15.
- [43] A. Neimark, Fisisorción de gases, con referencia especial a la evaluación de área superficial y distribución de tamaño de poro (Reporte Técnico IUPAC), 2015.
- [44] G. A. Somorjai, Fundamentos de la química de superficies, México: Pearson Alhambra, pp. 270-276.
- [45] J. C. Alonso, «Películas delgadas de compuestos aislantes de silicio

- preparadas mediante plasmas,» *Revista Materiales Avanzados*, vol. 4, pp. 8-10, 2005.
- [46] F. Ruíz, J. F. Martínez, Sociedad Mexicana de Ciencias y Superficies de Cacicó, vol. 2, 2000, pp. 1-16.
- [47] M. A. Hernández, G. I. Hernández, R. Portillo, M. A. Salgado, F. Rojas, V. Petranovskii, «Nanoporosity of MCM-41 Materials and Y-Zeolites Created by Deposition of *Tournefortia hirsutissima* L. Plant Extract,» *Hindawi*, vol. 2017, pp. 3-5, 2017.
- [48] Universidad Politécnica de Valencia, «Aplicación de la Ley de Bragg,» 2011.
- [49] Hudson Institute of Mineralogy, «Quartz,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.mindat.org/min-3337.html>.
- [50] J. A. Perry, «Introduction to Analytical Gas Chromatography: History, Principles and Practice,» vol. 14, M. Dekker, Ed., Chromatographic Science Series, 1981, p. 320.
- [51] S. Brunauer, R. Sh. Mikhail, E. E. Bodor, «Pore structure analysis without a pore shape model,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 24, nº 4, pp. 451-463, 1967.
- [52] B. Rand, «On the empirical nature of the Dubinin- Radushkevich equation of adsorption,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 56, pp. 337-346, 1976.
- [53] E. M. Soteras, P. Yacanto, S. Muratona, C. Abaca, M. G. Sustersic, «Isotermas de adsorción y desorción de agua en leche en polvo: II. Leche entera,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 5, nº 1, pp. 57-66, 2014.
- [54] S. Chalk, «IUPAC. Compendium of Chemical Terminology,» de *The Gold Book*, 2nd ed., Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997, pp. 220-222.
- [55] R. Obregón, Tesis Maestría: Investigación de la actividad y selectividad de catalizadores modificados del tipo zeolita en la alquilación del tolueno, Nuevo León, 2001, pp. 3-6.

- [56] O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Chemical Process Principles, Part II, Thermodynamics*, 2nd ed., New York, 1959, pp. 968-969.
- [57] S. Petrick, R. Castillo, «Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas,» *Revista de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingenierías*, vol. 9, nº 1, pp. 1-5, 2004.
- [58] M. Ipohorski, P. B. Bozzano, R. A. Versaci, «Microscopía Electrónica de Barrido,» *Ciencia e investigación*, pp. 43-46, 2008.
- [59] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6 ed., México: CENGAGE Learning, 2007, pp. 430-432.
- [60] W. Pickerin, «Química Analítica Moderna,» Barcelona, Reverte, 1980, pp. 173-299.
- [61] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, 1999, pp. 191-192.
- [62] W. D. Machin, R. J. Murdey, *Characterization of Porous Solids*, vol. 4, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997, p. 122.
- [63] M. Barquero, *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases*, 1 ed., Costa Rica: UCR, 2006, pp. 31-32.
- [64] R. K. Vyas, S. y S. Kumar, «Determination of micropore volume and surface of zeolite molecular sieves by D-R and D-A equations: A comparative study,» *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 11, pp. 704-709, 2004.
- [65] E. P. Barrett, L. G. Joyner y P. P. Helenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances*, vol. 73, 1951, pp. 373-380.
- [66] Laboratorio de Fisicoquímica, «Adsorción,» 2012.
- [67] M. E. Aparicio, G. G. Carvajal, «Utilidad de la difracción de Rayos X en nanociencias,» *Mundo nano UNAM*, vol. 3, nº 2, p. 63, 2010.