



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

"La tierra no es de nosotros, nosotros somos de la tierra"



**REMOCIÓN DE LOS CONTAMINANTES
CLOROFORMO Y CLOROETILENOS POR
ADSORCIÓN EN ERIONITA NATURAL
Y MODIFICADA**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta

GUILLERMO RUEDA LUNA

Asesor de tesis:

Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa

Agosto 2016



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES



"La tierra no es de nosotros, nosotros somos de la tierra"

**REMOCIÓN DE LOS CONTAMINANTES
CLOROFORMO Y CLOROETILENOS POR
ADSORCIÓN EN ERIONITA NATURAL
Y MODIFICADA**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta

GUILLERMO RUEDA LUNA

Comité tutorial:

Asesor y Tutor	Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa
Integrante Comité Tutorial	MC. Jorge Alejandro Torres Jaramillo
Integrante Comité Tutorial	Dr. Daniel Limón Pérez de León

Agosto 2016



"60 Aniversario de la Autonomía Universitaria"

C. GUILLERMO RUEDA LUNA

Por este conducto me permito comunicarle que los miembros del jurado integrado por:

<i>Dra. María Ana Pérez Cruz</i>	<i>Presidente</i>
<i>Dra. Alia Méndez Albores</i>	<i>Secretario</i>
<i>Dra. Rosalía del Carmen Castelán Vega</i>	<i>1er. Vocal</i>
<i>Dra. Edith Chávez Bravo</i>	<i>2do. Vocal</i>
<i>Dra. María Teresa Zayas Pérez</i>	<i>Suplente</i>

designado para la defensa de su tesis *"Remoción de los contaminantes cloroformo y cloroetilenos por adsorción en Erionita natural y modificada"* han manifestado mediante su voto que ésta cumple con los méritos suficientes para ser defendida como tesis de grado de Maestría en Ciencias Ambientales, por lo que este Posgrado le autoriza la impresión de la misma.

Sin otro asunto en lo particular, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"PENSAR BIEN, PARA VIVIR MEJOR"

H. PUEBLA DE Z., AGOSTO 18 DE 2016

DR. J SANTOS HERNÁNDEZ ZEPEDA
COORDINADOR

JSHZ/anma
c.c.p. Archivo
c.c.p. Minutario



Posgrado en Ciencias Ambientales
Instituto de Ciencias (ICUAP)

Edificio IC6,
Ciudad Universitaria,
Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 7056

DEDICATORIA:

A mis hijos: Damy, Memito, Marcelita, †Cielo y Dulce; por su fortaleza al enfrentar días difíciles durante mi ausencia. Innegable su humildad.

A los ausentes donde quiera que se encuentren, por su permanente irradiación de Luz y Armonía.

".....AMO NOCHIPA IPAN TLALLI,
ZAN TETEPITZIN....."

Nezahualcoyotl
(1402-1472)

AGRADECIMIENTO:

Al D.C. Miguel Ángel Hernández Espinosa, por haber aceptado ser el director de esta tesis, mi reconocimiento.

Al D.C. Roberto Portillo por sus asesorías académicas durante la licenciatura y el posgrado.

Al D.C. †Francisco Andrade, mi admiración y respeto por su gran calidad humana y profesionalismo. D.E.P.

Al M.en C. Alvaro Andrade Andrade, por su apoyo académico, técnico y por disponer de su tiempo.

En general a cada uno de los compañeros del Departamento de Zeolitas por su Amistad y solidaridad.

Finalmente, también se agradece a la Dra. Rosa Virginia Mendoza Briceño, del Centro de Microscopia Electrónica “*Dr Ernesto Palacios Prü*”, de la Universidad de los Andes, Venezuela (CEM-ULA) y al Dr. Andrés Eloy Mora M., Coordinador de la LAQUEM. Departamento de Física, Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, por su apoyo profesional e incondicional. También mi agradecimiento a la Red de Macrouniversidades Públicas de América Latina y el Caribe por su apoyo al otorgarme una Beca con N° de Registro 2 BUAP 689. No menos importante mi agradecimiento a los asesores técnicos TSU Alirio Balza Quintero y Jorge Luis Fernández B. En general a todo el personal que de manera directa e indirecta colaboró durante el desarrollo del presente proyecto.

CONTENIDO

DEDICATORIAS	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
CONTENIDO.....	iii
Lista de tablas y figuras.....	iv
Lista de de los principales símbolos.....	ix
RESUMEN.....	xii
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	xv
JUSTIFICACIÓN.....	xviii
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO II	
ANTECEDENTES	4
2.1 CARACTERÍSTICAS DE LA ATMÓSFERA.....	5
2.2 CALIDAD DEL AIRE.....	6
2.3 LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV'S).....	7
2.4 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA ERIONITA	17
2.5 ECUACIONES DE ADSORCIÓN.....	23
2.5.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y CICLOS DE HISTÉRESIS SEGÚN LA IUPAC.....	28
2.6 HIPÓTESIS DE TRABAJO.....	32
3.0 CAPÍTULO III	
OBJETIVOS.....	33
CAPÍTULO IV. MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	99
CAPÍTULO VII. BIBLIOGRAFÍA	101
CONGRESOS.....	108
ANEXOS TABLAS Y FIGURAS.....	109
A.- LEYES, REGLAMENTOS, ESTATUTOS Y NORMAS AMBIENTALES MEXICANAS, PROTOCOLOS.	
B.- CONVENIOS, CONVENCIONES NACIONALES E INTERNACIONALES.....	124
C.- MFA.....	125

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

1 Propiedades fisicoquímicas de los compuestos clorados usados en este trabajo.....	16
2 Características estructurales en la zeolita erionita.....	18
3 Parámetros de textura de la zeolita ERIN con los diferentes tratamientos determinados a partir de las isothermas de adsorción de N ₂	45
4 Volumen de poro (cm ³ .g ⁻¹) de la erionita.....	46
5 Volumen total de microporos (W ₀ cm ³ g ⁻¹) de erionita intercambiada y desaluminizada, calculada a través de diferentes métodos de análisis.....	48
6 Volúmenes de los Ultramicroporos (um) y Supermicroporos (sm) de la erionita desaluminizada, calculada a través de los α_s (muestran los rangos dentro los sm y um).....	51
7 Resultados del análisis por absorción atómica (AA) de la erionita (ERIN).....	55
8 Análisis químico de zeolita ERI, (% en peso) en forma de óxidos.....	56
9 Microanálisis químico de la erionita utilizada en este trabajo (ERI), obtenida por MEB- EDS (% en peso).....	57
10 Parámetros de la ecuación de Freundlich para ERIN.....	77
11 Resultados de la aplicación de la ecuación (DA) para la adsorción en ERIN de los diferentes clorados.....	88
12 Resultados de la aplicación de la ecuación (DA) para la adsorción ERIH1 de los diferentes clorados.....	89

13 Resultados de la aplicación de la ecuación (DA) para la adsorción ERIH2 de los diferentes clorados.....	90
14 Resultados de la aplicación de la ecuación (DA) para la adsorción ERICa de los diferentes clorados.....	91
15 Calores Isostéricos de adsorción ($-q_{st}$, kJ mol^{-1}) de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , y CHCl_3 en diferentes adsorbatos.....	95
16 Relación entre los pesos moleculares y los tiempos de retención (t_r) ERICa/ 300 °C (573 °K), 100 K Pa. (presión de entrada).....	96

FIGURAS

1 Tetracloroetileno (PCE).....	10
2 Tricloroetileno (TCE).....	10
3 <i>cis</i> -1,2-Dicloroetileno (DCE).....	11
4 <i>trans</i> -1,2-Dicloroetileno (DCE).....	11
5 Cloroformo (CHCl_3).....	12
6 Vía general por biodegradación.....	14
7 Estructura de la erionita.....	20
8a Estructura tridimensional de la erionita.....	21
8b Estructura tridimensional de la erionita que muestra a las cajas grandes.....	21
9 Clasificación de las Isotermas según la IUPAQ.....	29
10 Ciclos de Histéresis.....	31
11 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA).....	38
12 Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) de erionita: ERIN e intercambiadas.....	42

13	Isotermas de adsorción de N ₂ a 76 K, en zeolitas erionita tratadas y ERIN.....	43
14	Isotermas α_s de alta resolución para adsorción de N ₂ en erionitas (ERICa) desaluminizadas e intercambiadas, mostrando supermicroporos, ultramicroporos y la region del volumen de constricción	49
15	Isotermas de adsorción de N ₂ de alta resolución, para (α) en erionita dealuminada e intercambiada, mostrando la región del volumen total de microporos.....	50
16	Radio de Poros de la Erionita con los diferentes tratamientos.....	52
17	Presencia de microporos y mesoporos de Erionita con los diferentes tratamiento.....	52
18	Distribución del tamaño de poro obtenidas de las curvas diferenciales de adsorción dV/dt, mostrando regiones de (a) microporos y (b) mesoporos, a traves de los diferentes métodos de análisis.....	54
19	Picos de concentración atómica en % de cada uno de los elementos de acuerdo a cada tratamiento. (Espectro EDS de una partícula de ERIN).....	59
20	MEB-SDS. Topología de ERIN (a), EriCa (b), ERIH1 (c) y ERIH2 (d). Sin y modificadas.	60
21	Imágenes en 3D de zeolita ERIN en microscopía de fuerza atómica (MFA). Vista topográfica.....	62
22	ERIN-21-c. Campo oscuro, 4X2 pulido	63
23-28	Cromatogramas de los diferentes COV's a diferentes temperaturas	64-67
29	Isotermas de adsorción de los C ₂ HCl _n en ERIN a diferentes temperaturas.....	68
30	Isotermas de Adsorción de C ₂ HCl _n a diferentes temperaturas en ERIH1.....	69
31	Isotermas de Adsorción de C ₂ HCl _n a diferentes temperaturas en ERIH2	70
32	Isotermas de Adsorción de C ₂ HCl _n a diferentes temperaturas en ERICa.....	71

33-41 Isotermas de adsorción en forma lineal de la ecuación de Freundlich, para CHCl_3 en ERICa, a diferentes temperaturas.....	73-77
34 Isoterma de adsorción en forma lineal de la ecuación de Freundlich del <i>trans</i> -1,2 DCE en ERICa a diferentes temperaturas.....	73
35 Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich del TCE en ERICa, a diferentes temperaturas.....	74
36 Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich, PCE en ERIN, a diferentes temperaturas.....	74
37 Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich del CHCl_3 en ERIN a diferentes temperaturas.	75
38 Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich del DCE en ERIN a diferentes temperaturas.....	75
39 Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich, TCE en ERIN a diferentes temperaturas.....	76
40 Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich, PCE en ERIN a diferentes temperaturas.....	76
41 Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich, DCE en ERIH1 a diferentes temperaturas.....	77
42 Isoterma de adsorción (DA) en forma lineal de CHCl_3 en ERIN a diferentes temperaturas.....	79
43 Isoterma de adsorción (DA) en forma lineal de DCE en ERIN a diferentes temperaturas.....	79
44 Isoterma de adsorción (DA) en forma lineal de TCE en ERIN a diferentes temperaturas.....	80
45 Isoterma de adsorción (DA) en forma lineal de PCE en ERIN a diferentes temperaturas.....	80
46 Isoterma de adsorción (DA) en forma lineal de CHCl_3 en ERIH1 a diferentes temperaturas.....	81
47 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de TCE en ERIH1 a diferentes temperaturas.....	81
48 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de PCE en ERIH1 a diferentes temperaturas.....	82

49 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de DCE en ERIH1 a diferentes temperaturas.....	82
50 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de CHCl ₃ en ERIH2, a diferentes temperaturas.....	83
51 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de DCE en ERIH2 a diferentes temperaturas.....	83
52 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de TCE en ERIH2 a diferentes temperaturas.....	84
53 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de PCE en ERIH2 a diferentes temperaturas.....	84
54 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de CHCl ₃ en ERICa a diferentes temperaturas.....	85
55 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de DCE en ERICa a diferentes temperaturas.....	85
56 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de TCE en ERICa a diferentes temperaturas.....	86
57 Isoterma (DA) en forma lineal para la adsorción de PCE en ERICa diferentes temperaturas.....	86
58 Variación de adsorción de saturación (am) a diferentes temperaturas para dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno y cloroformo en zeolitas ERIN y ERICa.....	92
59 Variación del calor de adsorción para dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno y cloroformo en zeolitas ERIN y ERICa.....	93
60 Comparación entre los t_r y el PM de HCCl ₃ , <i>trans</i> -1,2-DCE, TCE y PCE en ERIN a diferentes temperaturas: 573, 553, 523, 473 y 453 °K.....	97

LISTA DE LOS PRINCIPALES SÍMBOLOS

<i>PSI</i>	Presión en pulgadas cuadradas
<i>ppt</i>	Partes por trillón
<i>ERIN</i>	Erionita natural
<i>ERIH1</i>	Erionita protonada
<i>ERIH2</i>	Tratamientos químicos a la zeolita
<i>ERICa</i>	Erionita tratada con calcio.
<i>FMA (por sus siglas en inglés)</i>	Microscopio de fuerza atómica
<i>AA</i>	Absorción atómica
<i>ppm</i>	Partes por millón
<i>DCCP</i>	Método de curvas diferenciales de gráficos de comparación (de las siglas en inglés).
<i>BJH</i>	Metodo Barrett, Joyner, Halenda.
<i>MEB</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>K_H</i>	Constante de Henry ($\times 10^3 \text{ torr}^{-1}$)
<i>ΔH_{ads}</i>	Calor de adsorción (kcal/mol)
<i>NLDFT (por sus siglas en inglés)</i>	Non-Local Density Funtional Theory
<i>p/p°</i>	Presión de vapor relativa (1.0×10^{-10})

D-A	Representa la ecuación Dubinin-Astakhov.
C_B	Constante de BET.
(DR)	Dubinin-Raduskevich.
COV's	Compuesto (s) Orgánico(s) Volátil(es).
HEU	Familia de zeolita tipo Heulandita.
LTA	Linde Tipo A.
RM	Relación Molar
IUPAC (por sus siglas en Inglés)	Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada
-q_{st}	Calores isostéricos de adsorción
ASB	Área de superficie específica de BET
a	Cantidad adsorbida a presión (<i>p</i>) en el equilibrio
a_m	Capacidad de monocapa evaluada a partir de Langmuir
a₀	Cantidad de adsorción de saturación del microporo
ASL	Área de superficie específica de Langmuir
As_t-t-plot	Área de superficie externa. (External surface area)
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía. (por sus siglas en inglés)
β	Coefficiente de afinidad
torr	Unidad para medir presión
ICUAP	Instituto de ciencias de la universidad autónoma de puebla.

ZAPS	Zeolita de Agua Prieta, Sonora. (México)
Wo	Volumen de microporo
FID	Detector de ionización a la flama
IMECA	Índice metropolitano de la calidad del aire
k_f	Constante de adsorción de Freundlich
K	Kelvin
1/n	Factor exponencial en la ecuación de Freundlich
Kv	Kilovolts
p°	Presión de saturación
R	Constante Universal de los gases (0.0823 L.atm/mol. °K)
$RT \ln (p_0/p)$	Potencial de adsorción termodinámica
E_0	Energía característica de adsorción

RESUMEN

Estudios de adsorción de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's), cloroformo, *trans*-1,2-dicloroetileno (DCE), tricloroetileno (TCE) y tetracloroetileno (PCE) han sido realizados en materiales microporosos (zeolitas) de tipo erionita natural (ERIN), decationada e intercambiada con Ca^{+2} , (ERIH1, ERIH2 y ERICa) de poro estrecho, utilizando la técnica de cromatografía de gases a cero grados de cobertura. La zeolita usada en este trabajo ha sido caracterizada previamente por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia de Fuerza Atómica (MFA), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), análisis elemental y Adsorción de alta resolución de N_2 a 76 °K. Los resultados estimados experimentalmente indican una interacción entre las moléculas de cloro y los sitios de adsorción, ubicados en las paredes de los microporos de esta zeolita. Las isothermas de adsorción de N_2 a 76 °K indican un contenido alto de microporos, además del establecimiento de una región de saturación hasta presiones relativas (p/p°) cercanas a 0.80 torr. Se observa que existe una relación entre el comportamiento del ciclo de histéresis con los tratamientos químicos. Además, de encontrar un grupo de microporos predominante en la zona de aproximadamente 0.57 nm, el cual es similar al reportado en la literatura^{31,1}. De la misma manera, este comportamiento se manifiesta en los patrones de difracción de rayos X obtenidos. También, se observa que los tratamientos de desaluminación conducen a una pérdida en la cristalinidad de esta zeolita y a un incremento en cuarzo ($2\theta \approx 27$). En suma, las propiedades de textura, tales como: área superficial (A_s), superficie externa (A_{sE}), volumen de microporos (W_o), Energía característica de Adsorción ($-E_o$). Todos estos parámetros y la distribución del tamaño de poros (PSD), fueron calculados a partir de las Isothermas de Adsorción de N_2 a 76 K. Los métodos BET, Langmuir, t de Boer,

α_s Sing's, Curvas Diferenciales de Gráficos de Comparación (DCCP), Dubinin-Astakhov (DA) y BJH han sido usados. Con estos métodos se analizaron: microporos, mesoporos, y macroporos en la erionita con diferentes tratamientos químicos utilizando mediciones de adsorción de alta resolución. Se observa que existe un grupo de microporos predominante en la zona de ~ 0.55 nm.

La adsorción de los derivados del cloroetileno fue realizada por el método de cromatografía de gases (CG) en el intervalo de temperaturas de 453- 573 °K usando un detector incandescente a la flama (FID) y helio como gas portador. Los datos experimentales fueron tratados usando las ecuaciones de Langmuir, Freundlich. Las interacciones expresadas a través de los calores isostéricos de adsorción ($-q_{st}$) fueron evaluadas usando la ecuación de Clausius-Clapeyron. Para la evaluación de las energías de adsorción ($-\Delta U^0$) se usó la ecuación de van't Hoff.

Se realizaron estudios topológicos de Microscopía de Fuerza atómica (MFA) en ERIN destacándose que se trata de un material altamente heterogéneo de superficies rugosas y oquedades lo que le proporciona una mayor superficie de adsorción; para Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS) de ERIN, así como las modificadas ERIH1, ERIH2 y ERICa, mostraron las estructuras características de la zeolita erionita. El análisis químico elemental, demuestra que la concentración atómica porcentual de las muestras: ERIH1 y ERIH2 en comparación con ERIN exhibe una evidente disminución de los iones alcalinos y alcalinotérreos de Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} , respectivamente; sucediendo lo mismo con el Fe^{+3} . Para ERICa se incrementa la concentración de Ca^{+2} . Estudios previos experimentales de adsorción demuestran que los tratamientos químicos favorecen esta característica, para los organoclorados: *cloroformo, di, tri y percloroetileno*, destacando ERICa de ERIH1 y ERIH2 respecto de ERIN.

Como objeto de estudio del presente trabajo, nos enfocamos concretamente a la zeolita: erionita natural (**ERIN**) y **modificada: ERIH1, ERIH2 y ERICa**, para la adsorción o captura del cloroformo y, cloroetilenos: 1,2-trans-dicloroetileno (DCE), el tricloroetileno (TCE) y el tetracloroetileno o percloroetileno (PCE). Así como la determinación e interpretación en términos de los parámetros fisicoquímicos de las

isotermas de adsorción de los derivados del cloroetileno. La medición de las isotermas de adsorción de N_2 por volumetría. Las determinaciones se realizaron mediante la técnica de cromatografía de gases (CG) a presiones bajas y a diferentes temperaturas para la obtención de las isotermas de los COV's sobre estos adsorbentes microporosos con el fin de poder calcular calores isostéricos y así cotejar la especificidad de cada adsorbente con respecto a la sorción de cada hidrocarburo clorado. Además se aplicaron diferentes métodos de análisis cuidadosamente descritos para calcular parámetros estructurales importantes del poro; de acuerdo a las ecuaciones de Langmuir para el área de superficie (A_s), Dubinin-Astakhov (DA) para determinar el volumen de microporos; las energías de adsorción y los calores isostéricos mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El paso de los países en vías de desarrollo hasta alcanzar un adelanto, debe ir ligado a la toma de conciencia por el hombre como parte de su entorno a la utilización de los recursos naturales, a la conservación y autorregulación del ambiente y la implementación de medidas preventivas que permitan obtener los beneficios de la naturaleza a través de la defensa y respeto hacia el entorno. Es claro que, el hombre debe ser considerado como el centro de las preocupaciones de la propia humanidad, por consiguiente, se entiende que la conservación del ambiente es una función que ha de estar encaminada en última instancia, a la seguridad de la existencia humana ².

Con la llegada de la Revolución Industrial en 1879 y posteriormente en 1930 con el desarrollo de la química como ciencia, se da paso a la civilización moderna y, con ello surgieron nuevos problemas a nivel ambiental; algunos de estos agentes químicos: CO₂, O₃, CH₄, NO_x etc. han amenazado en orillar a la tierra a un desequilibrio; como es el caso de Londres, la contaminación del aire debida a la combustión del carbón (Smog de Londres) en 1952 y 1962 dejando alrededor de 4,000 muertos. En Estados Unidos también se han registrado casos importantes en relación con la contaminación del aire (Smog de los Ángeles). Pero no son los únicos países que lo sufren, puesto que ciudades industriales, entre ellas México, Rio de Janeiro, las del Rhur, Milan, Ankara, India, Tokio y Moscú, presentan también actualmente problemas de smog ³.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) o también conocidos como "VOC's" (volatile organic compound) por sus siglas en inglés, estan relacionados directa o indirectamente con el petróleo y sus derivados: combustibles (aromáticos, olefinas y parafinas), materias primas (alcanos y cicloalcanos), para la obtención de pinturas, tintas, lacas y esmaltes; además de vapores de gasolinas emitidos desde los tanques

de almacenamiento, disolventes, operaciones de desengrasado y limpieza, (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y p-xileno), adhesivos (metil-etil cetona, derivados tipo nafta, tricloroetano), aerosoles, compuestos clorados de la industria del plástico; actúan como precursores llevando a cabo reacciones fotoquímicas con los demás contaminantes y no contaminantes del aire; con el surgimiento de moléculas (CO , SO_2 , NO_2 , SO_3 etc.) que son responsables del “*smog*”, que contribuyen al efecto invernadero negativo y/o a la degradación de la película de ozono estratosférico ⁴.

Una de las causas primarias evidentes de este problema ambiental se manifiesta a nivel salud de los seres humanos causando: depresión, irritabilidad, pérdida de la memoria, problemas respiratorios (asma) etcétera. Otro efecto nocivo se presenta en plantas causando muerte celular ^{5, 6}.

Entre los contaminantes secundarios producidos por actividades antropogénicas, los más importantes en términos de efectos adversos para la salud humana y ecosistemas es el calor, ruido, radiación electromagnética y ozono (O_3) presente en la Troposfera. Este tipo de gas contaminante es en las grandes áreas urbanas el denominado “*smog*” fotoquímico, el cual se caracteriza por un nivel relativamente alto de oxidantes que irritan ojos y garganta, ataca a las plantas, produce olores y disminuye la visibilidad. Esto ha provocado que organizaciones internacionales tomen conciencia de esta problemática.

Otra fuente de contaminación importante se presenta al emitir vapores al aire de compuestos orgánicos volátiles (COV's) con esta acción, no estamos liberándonos de ellos, únicamente se diluyen y trasladan fuera del área inmediata. En el caso de las zonas urbanas e industrializadas los contaminantes no alcanzan a diluirse antes de entrar en contacto con el aire de otros sitios o ciudades. Una característica importante en estas formas de contaminación radica en que sus impactos van mas allá de la escala local, afectando amplias regiones que en ocasiones rebasan las fronteras del país generador de los contaminantes ⁵. Por tales razones se ha comprendido que las actividades antropogénicas influye mucho en los procesos complejos de contaminación ambiental ⁷.

De esta manera, los estudios relacionados con la remoción del cloroformo y cloroetilenos contribuye en gran medida en la disminución de contaminación del sustrato aire.

JUSTIFICACIÓN

Debido al avance tecnológico, como consecuencia de la carrera hacia la modernización y por ende la globalización de los países denominados del primer mundo y en vías de desarrollo, así como también, la pobreza extrema a nivel mundial, uso de tecnologías obsoletas, cambio del uso del suelo, sobrepoblación (crecimiento desordenado de las grandes ciudades), demanda de energéticos, tecnificación de la agricultura (transgénicos), entre otros; han ocasionado el deterioro de la calidad de vida, por la contaminación del aire, suelo y agua.

La **(EPA) (Environmental Protection Agency)** es un organismo federal que se dedica a resolver problemas ambientales, como la contaminación del aire, la del agua, los desechos sólidos, la contaminación por ruido, el control de plaguicidas y la radiación electromagnética, han motivado a las autoridades de diversos países a establecer legislaciones cada vez más restrictivas en materia de emisiones al medio ambiente ⁸. Por lo tanto, de manera urgente se han realizado convenciones, normas, conferencias, agendas, protocolos, convenios, reuniones, agencias etc. (México 2010, COP 16). Por ejemplo, el Protocolo de Kyoto sobre el cambio climático es un protocolo de la (CMNUCC) Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, y un acuerdo internacional que tiene por objetivo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global; con la misma finalidad la Convención de Estocolmo, establece como objetivo primordial restringir el uso de contaminantes orgánicos persistentes (POPs), además de los pesticidas organoclorados (OCPs), bifenilos policlorados (PCBs), éteres difenil polibromados (PBDEs), dibenzo-*p*-dioxinas policlorados y dibenzofuranos policlorados (PCCD/Fs) etcétera, son considerados de causar cáncer, daño al sistema nervioso poniendo en peligro el desarrollo normal de los infantes y niños; imponiendo un riesgo la salud humana, además de tener en cuenta como amenazas potenciales para la ecología ⁴.

Por tales razones, el presente trabajo propone algunas medidas preventivas en la captura de gases o vapores provenientes de los compuestos organoclorados altamente utilizados en la industria que son emanados al ambiente y por sus propiedades fisicoquímicas (altamente estables) alcanzando sitios por encima de los 30 Km de altura (Troposfera) que en contacto con la luz ultravioleta solar (U.V.) se llevan a cabo reacciones fotoquímicas originando moléculas que anteriormente no estaban presentes en la atmósfera; mediante el uso de materiales porosos: zeolitas naturales (erionita) y tratadas, que favorezcan a la captura de estos contaminantes emanados a la atmósfera; en apego a los criterios al desarrollo sostenible y sustentable ⁹.

CAPÍTULO I

Introducción

Como se sabe, la vida sobre la tierra fue resultado de un proceso complejo, que todavía no es completamente conocido. Sin embargo es claro que la vida del hombre y, en general, de todos los organismos vivos es posible sólo dentro de la biosfera conformada por la Litósfera, la Hidrósfera y la Atmósfera incluyendo la Luz Solar. Pero, con el paso del tiempo la biósfera se ha venido modificando de diferente manera, ya sea local, regional, nacional e internacional; a consecuencia del desarrollo tecnológico, científico, crecimiento demográfico entre otros. El hombre es el único que ha logrado superar las fuerzas de la naturaleza para tener cierto dominio sobre el medio ambiente; en cierto sentido, ha podido modificarlo en una forma que parece benéfica, que han sido para satisfacer las necesidades humanas; pero es innegable que el hombre, ha atacado y transtornado el medio ambiente ⁷.

Una de las principales fuentes de contaminación son las **actividades antropogénicas**, como el tráfico vehicular, las plantas de tratamientos de aguas residuales, las prácticas agrícolas, el hogar, la industria, hospitales, etcétera; contribuyendo a los diferentes contaminantes arrojados al ambiente (sólidos, líquidos, gases y vapores). Además de millones de toneladas de monóxido de carbono (CO) que se producen

anualmente en ciudades con alto tránsito vehicular, entre otros agentes tales como: ozono (O_3), dióxido de azufre (SO_2), óxido nítrico (NO), dióxido de carbono CO_2 y de venenos inespecíficos como los **hidrocarburos polihalogenados** (herbicidas) ⁵.

En las grandes ciudades, el problema ambiental se ha incrementado considerablemente en las últimas fechas; hecho que ha ocasionado mucha polémica por la escasa atención tanto gubernamental como privada, al grado de estar politizado. Existe un gran número de sustancias en la atmósfera clasificadas como contaminantes, dentro de estas sustancias, los compuestos orgánicos volátiles (COV's), sobresalen por su grado de toxicidad y persistencia en el ambiente. Recientemente estos contaminantes han cobrado gran atención y en ellos sobresalen un gran número de especies químicas: furanos, dioxinas y compuestos clorados. En muestras típicas de aire urbano pueden ser identificadas cerca de 250 especies químicas de COV's, cada una de ellas con propiedades químicas distintas y con elevados grados de toxicidad. Entre los compuestos clorados los derivados del cloroetileno (C_2HCl_n) están considerados como contaminantes atmosféricos de alta prioridad. Este tipo de contaminantes ocasionan efectos adversos a la salud humana, sobre todo a nivel neuronal ⁶.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's), son agentes químicos muy estables que se generan en la industria química o se producen de manera no intencional a partir de ciertas actividades humanas (procesos de combustión o generación de electricidad, entre otros). Los COV's se caracterizan por ser compuestos de alta toxicidad, persistentes en el medio ambiente, resistentes a la degradación natural, de alto potencial para bioacumularse y propensos para viajar distancias considerables. Estas características intrínsecas hacen que los organoclorados se clasifiquen entre los contaminantes más peligrosos liberados al medio ²⁴.

Generalmente, cuando una sustancia es emitida al ambiente, uno o más de los siguientes eventos pueden ocurrir: movimiento en agua, suspendido en sedimentos o, transformación física: volatilidad, lluvia, etc. Transformación química: fotólisis, hidrólisis, óxido/reducción, transformación biológica: biodegradación,

biorremediación y/o acumulación en uno o más medios, incluyendo el medio originalmente contaminado ¹⁰.

En la presente investigación, se propone uno de los mecanismos para evitar la dispersión de estos vapores en la troposfera, agua y suelo; del uso de adsorbentes microporosos (zeolitas). Estos minerales han sido utilizados ampliamente, desde hace más de medio siglo en la resolución de problemas tecnológicos de gran importancia, tales como la separación, purificación y desecado profundo de líquidos y gases. La realización de estos procesos descansa en las propiedades de *tamíz molecular* y la *adsorción selectiva* que poseen adsorbentes de este tipo. Otros adsorbentes con estas propiedades selectivas incluyen carbones activados, sílice microporosa, etcétera. Las zeolitas naturales requieren de un tratamiento térmico alto previamente, para incrementar la capacidad para adsorber gases y vapores en la porosidad primaria de la zeolita (microporos), en los canales y cavidades ¹¹.

Dentro de los métodos usados para disminuir la contaminación atmosférica (Absorción, Catálisis heterogénea, Incineración, Oxidación y Adsorción), sobresalen los procesos de adsorción, constituyéndose actualmente como una opción valiosa para remover COV's de corrientes gaseosas presentando ventajas respecto a una menor contaminación como a una reutilización de estos compuestos ^{19,12}. El entrapamiento de COV's dentro de materiales porosos provistos de apreciables microporosidades representa indudables ventajas en el manejo y dosificación de estas sustancias, resultando más seguros para transportarlas dentro de adsorbentes porosos, constriñéndolas como para liberarlas controladamente en vez de lidiar directamente con fluidos almacenados en grandes contenedores. En aplicaciones industriales muchos sólidos que poseen poros de dimensiones cercanas a las moleculares (i.e. microporos) son usados como adsorbentes selectivos debido a la especificidad fisicoquímica que despliegan en contraste con los adsorbentes mesoporosos más comunes. Esta toma de conciencia se deriva del estudio de la estructura del medio ambiente y de las principales actividades humanas que han modificado dicho compartimento ^{7,27}.

CAPÍTULO II

Antecedentes

Los solventes orgánicos y sus vapores son comunes en el ambiente moderno tanto en el trabajo como en el hogar. Los obreros que trabajan en la manufactura de solventes están expuestos a cantidades elevadas de los mismos, como los trabajadores de tintorerías, los carpinteros, los pintores, prensistas, etcétera. Además, las industrias, los aparatos domésticos de calefacción y los motores de combustión interna liberan a la atmósfera una considerable cantidad de gases y de productos sólidos en forma de finas partículas capaces de mantenerse en suspensión¹³. Entre los principales agentes causantes están las cenizas y humos provenientes de la combustión de carbón, petróleo (gasolina), diesel, combustóleo o queroseno; solventes (thinner, aguarrás, pinturas de aceite, lacas, barnices), quema de fuegos artificiales, madera, basura; polvos de diferentes procesos industriales, como cemento, asbesto, vidrio y cerámica; metales que constituyen otro grupo de residuos, como aluminio, hierro y principalmente plomo; así como la destrucción de la vegetación que erosiona el suelo y arrastra la tierra en forma de tolvaneras. En general, se adicionan sustancias que alteran la composición normal de la atmósfera y que producen efectos nocivos en todo ser viviente.

Otras causas de contaminación son las de tipo natural: erupciones volcánicas e incendios, especialmente en épocas de sequías. Hoy día se conocen los orígenes que generan el problema y gran parte de los efectos que se producen a nivel biológico, y

aunque la naturaleza está provista de mecanismos de autopurificación, su capacidad es finita. Es decir, rebasados ciertos límites se generan desequilibrios en los ecosistemas que pueden ser permanentes. Como todos los seres vivos comparten el espacio y compiten por los recursos, existen interrelaciones entre todos ellos, de manera que si existe un desequilibrio ambiental, éste afectará tarde o temprano a todos los miembros del sistema biológico^{13, 14}.

Una característica importante en estas formas de contaminación radica en que sus impactos van mas allá de la escala local, afectando amplias regiones que en ocasiones rebasan las fronteras del país generador de los contaminantes. En general, la contaminación ambiental involucra movimientos de gases, líquidos y partículas sólidas, dentro de un medio determinado y a través de interfaces entre aire, agua, sedimento, suelo, plantas y animales.

2.1 Características de la atmósfera.

Si partimos de la definición de atmósfera: *capa de aire que circunda la tierra y que se extiende alrededor de 100 kilómetros por encima de la superficie terrestre. Esta estructura física esta formada por una mezcla de 78 % N₂, 21 % O₂ y 1 % de otros gases; como Ar, Ne, CO₂ y H₂O_(v) entre otros compuestos inorgánicos*¹³. Además están presentes otros compuestos en menor proporción, tales como: He, CH₄, Kr, H₂ y N₂O, en ppm, Xe, CO, O₃, NO₂, NO, SO₂, NH₄, HCHO (gases traza en concentraciones variables), CH₃Cl, HNO₃, CS₂, H-O-O⁻, H-O⁻, H₂O₂, H₂S, CF₄, CH₃SH, S(CH₃)₂, CCl₄, SF₆, CCl₃H presentes en concentraciones en ppt^{13, 14}.

No se conoce con exactitud el límite exterior de la atmósfera pero más del 99% de ella queda por debajo de una altura de 32 km. Así la concentración de las moléculas gaseosas en la atmósfera disminuye con la altura, y aproximadamente a 6 km la cantidad de O₂ es insuficiente para sostener la vida humana. Los gases en la capa gaseosa del planeta ejercen una presión que se conoce como **presión atmosférica**. La presión que ejerce un gas depende del número de moléculas presentes, de la temperatura y del volumen en el que está confinado el gas, las fuerzas gravitacionales

sujetan la atmósfera relativamente cerca de la tierra, y evitan que las moléculas de aire se escapen hacia el espacio. Así la presión atmosférica en cualquier punto se debe a la masa de la atmósfera que oprime hacia abajo en ese punto. En otras palabras, es necesario describir a la atmósfera considerando sus diferentes capas cuya altura esta relacionada con la temperatura, la presión barométrica y la densidad del aire ¹⁵.

Normalmente en la atmósfera, las capas de aire más frío están arriba y las de aire caliente están abajo; estas tienden a subir y se van enfriando. En una **inversión térmica** se forma una capa de aire caliente por encima del aire frío y se detiene el aire debajo en su circulación normal; esto impide que los contaminantes suban y se dispersen ocasionando que los gases tóxicos queden atrapados por más tiempo y se acumulen. Este fenómeno puede ser peligroso cuando su duración es prolongada¹³.

2.2 Calidad del aire.

La contaminación atmosférica del aire es la alteración de la composición de la atmósfera. Consistiendo en gases, pequeñas gotas y partículas sólidas (smog) que flotan en el ambiente reduciendo la *calidad del aire*.

En la actualidad dicho fenómeno se ha incrementado de tal consideración que el problema es ya de índole mundial, por lo que en 1970 el gobierno de los Estados Unidos de Norte América funda la EPA, cuya misión es proteger la salud humana y salvaguardar el medio natural – **aire, agua y suelo**- por lo que estima que con el cambio en los valores de estos contaminantes se estará protegiendo de los efectos en la salud, producto de la **contaminación del aire**. Es así como otros países hacen suya esta problemática y entonces surgen – reuniones, convenios, protocolos- etc. por lo que citamos algunos de ellos: El convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y sus implicaciones para México ^{8, 9}. Protocolo de Montreal se acuerda limitar el uso de los refrigerantes (clofluorocarbones) que agotan la capa de ozono (O₃) ^{16, 17}.

La 6ª conferencia sobre cambio climático COP6. Resumen los trabajos de la reunión de varios países haciendo énfasis en el fortalecimiento en la protección del ambiente contra residuos químicos peligrosos.

2.3 Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's).

Los COV's son una categoría de sustancias contaminantes que han adquirido gran importancia en los últimos años, incluyendo un gran número de especies químicas que son tóxicas para la salud o bien son la principal fuente de reacciones fotoquímicas en la atmósfera produciendo riesgos ambientales diversos. Por lo tanto los vapores procedentes de automóviles debido a una combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas), emanaciones de industrias de pinturas, tintas, lacas y esmaltes (alcanos y cicloalcanos), vapores de gasolina emitidos desde los tanques de almacenamiento, disolventes empleados en pinturas y operaciones de desengrasado y limpieza (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y xileno); vapores procedentes de adhesivos (metil-etilcetona, derivados tipo nafta, tricloroetano), aerosoles, emisiones de industrias del plástico (compuestos clorados), son las fuentes emisoras principales^{16, 18, 19}.

No existe una definición internacionalmente adoptada para este tipo de compuestos, la mayoría de las acepciones se basan en descripciones estrictamente químicas. La mas aceptada es la de la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, que textualmente los define como *“compuestos orgánicos volátiles distintos del metano, de naturaleza antropogénica que en presencia de luz solar son capaces de producir reacciones fotoquímicas dando como resultado óxidos de nitrógeno (NOx) entre otros”*^{24, 18}.

Otras fuentes de los derivados del petróleo con propiedades semejantes son las mezclas y compuestos químicos a base de carbono que incluyen químicos industriales como los plaguicidas: DDT (diclorodifeniltricloroetano), y residuos no deseados como las dioxinas. Estos son principalmente productos y subproductos de la actividad industrial de origen relativamente reciente⁴.

Este tipo de compuestos son liberados al ambiente viajando, a través del aire y el agua hacia regiones muy distantes de su fuente original. Estos, presentan la característica de ser resistentes a los procesos de degradación fotolítica, química y biológica; por lo tanto persisten en el ambiente permitiendo concentrarse en los organismos vivos, incluidos los humanos, hasta niveles que pueden dañar la salud humana y/o el ambiente, aún en regiones alejadas donde son usados o emitidos ^{5, 15}.

También, presentan la propiedad de ser semivolátiles, es decir se evaporan a una velocidad relativamente lenta. Las sustancias persistentes con esa propiedad tienden a entrar al aire y viajar largas distancias transportadas por las corrientes, y luego regresar al suelo. Cuanto más frío el clima, menor es la tendencia de los compuestos clorados a evaporarse, acumulándose en regiones como el Ártico a miles de kilómetros de sus fuentes originales. Además, tienen generalmente baja solubilidad en agua, pero si son solubles en grasa y aceites. Debido a estas propiedades fisicoquímicas, estas sustancias logran bioacumularse en los tejidos grasos de los seres vivos. En el ambiente, las concentraciones de esas sustancias pueden aumentar en factores de varios miles o millones a medida que se mueven hacia los niveles superiores de las cadenas alimenticias ^{7,4}.

Los COV's tienen el potencial de dañar el ambiente, incidiendo directamente en la vida silvestre, flora y en los humanos. Se ha observado, incluso que a concentraciones extraordinariamente bajas, pueden alterar funciones biológicas normales, incluyendo la actividad natural de las hormonas y otros mensajeros químicos disparando una serie de efectos potencialmente dañinos ^{4, 10, 19}.

Es evidente que la liberación de contaminantes orgánicos por la industria se ha incrementado recientemente, causando muchos problemas relacionados con la salud. Sin embargo, también se tiene conciencia de los efectos peligrosos que se han ocasionado con problemas relacionados a la contaminación ambiental. Hecho que ha conducido dramáticamente ha tomar medidas en investigación, implementando varias estrategias que pueden ser empleadas para limpiar o descontaminar el ambiente. Es

por ello que ahora, como una de las alternativas es el empleo de microorganismos via su metabolismo, que proporcionan un método seguro y mas eficiente y menos caro, como una disyuntiva a los métodos fisicoquímicos, para abatir la contaminación en general. En recientes fechas, se han encontrado una enorme cantidad de compuestos xenobióticos que suelen ser suceptibles a la degradación o mineralización microbiana. Este es un proceso biológico relacionado con la quimiotaxis bacteriana; fenómeno que tiene que ver con el desplazamiento bajo la influencia de un gradiente químico (quimiotaxis positiva) o caso contrario (quimiotaxis negativa) ^{20, 21, 22}.

En particular, los compuestos derivados del cloroetileno: *trans* 1,2-dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$) tricloroetileno (TCE), tetracloroetileno (PCE) y cloroformo ($CHCl_3$), se han detectado en el suelo, aguas superficiales, sedimentos, aguas subterráneas, alimentos y en la atmósfera, considerados como los principales contaminantes de agua, suelo y aire; particularmente de los países industrializados. El PCE es el principal contaminante en los Estados Unidos, este compuesto tiene un Carbono con un estado de oxidación de 2^+ y juega un papel fisiológico importante como aceptor final de electrones. Las estructuras de estos clorados, cuyas dimensiones moleculares entre sus átomos son de suma importancia en este trabajo, durante el proceso fisicoquímico (quimiosorción) entre el adsorbente (erionita) y los adsorbatos ^{23, 24}.
Figuras 1-5.

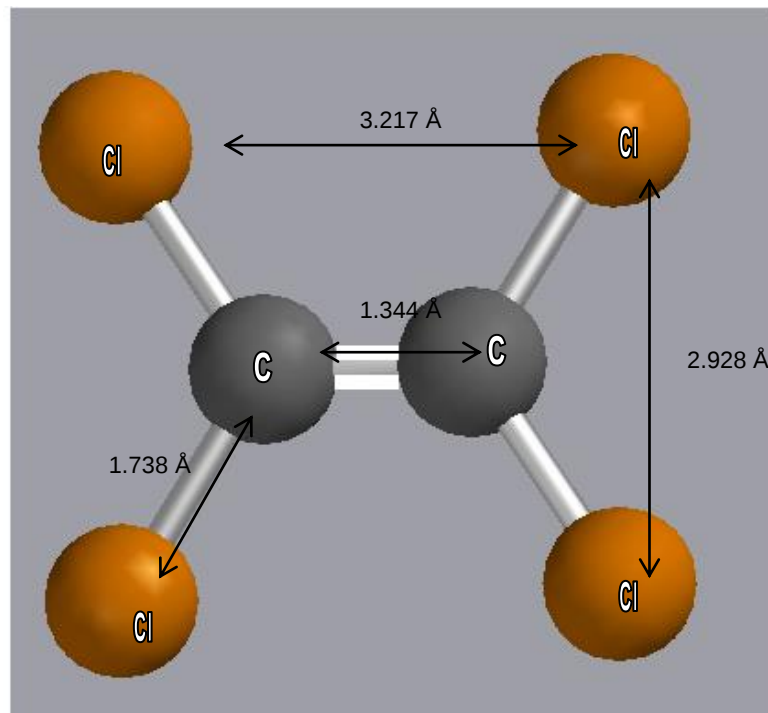


Figura 1. Tetracloroetileno (PCE).

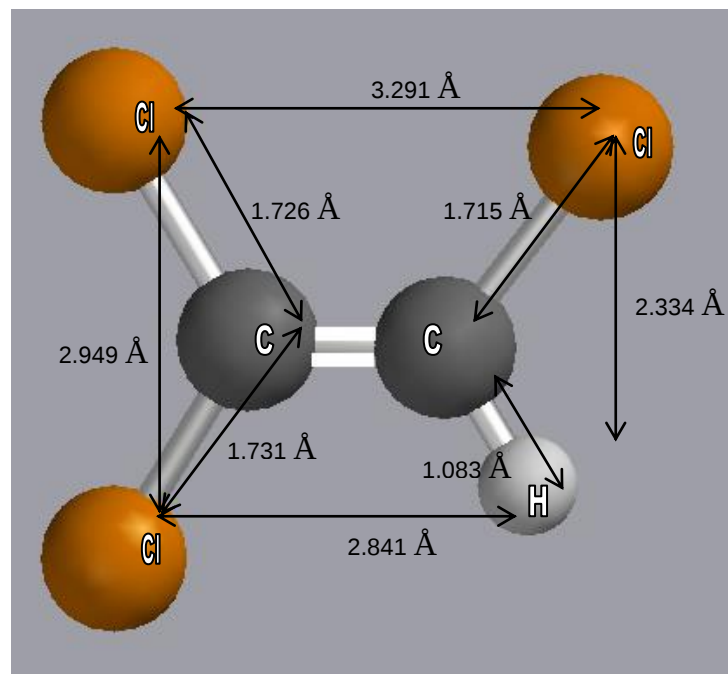


Figura 2. Tricloroetileno (TCE).

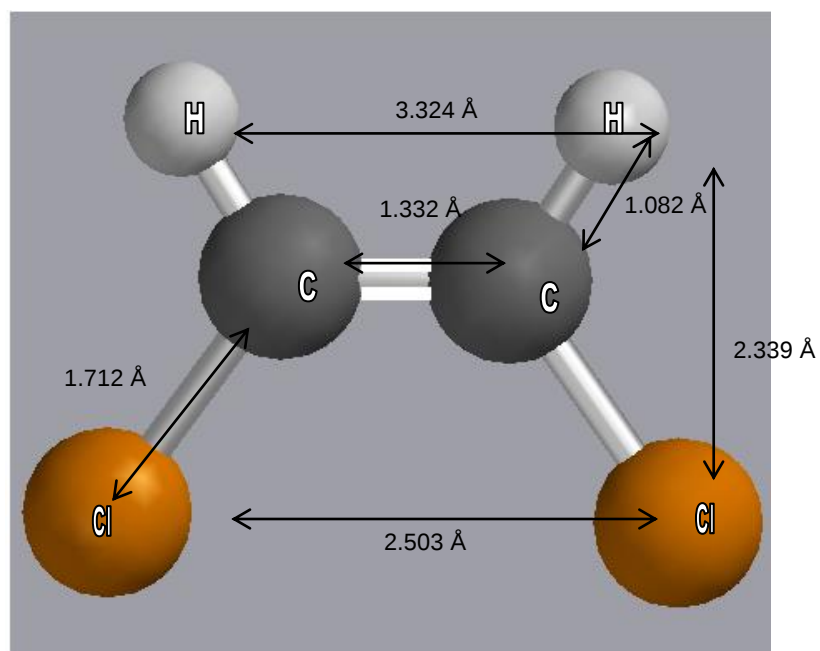


Figura 3. *cis*-1,2-dicloroetileno (DCE).

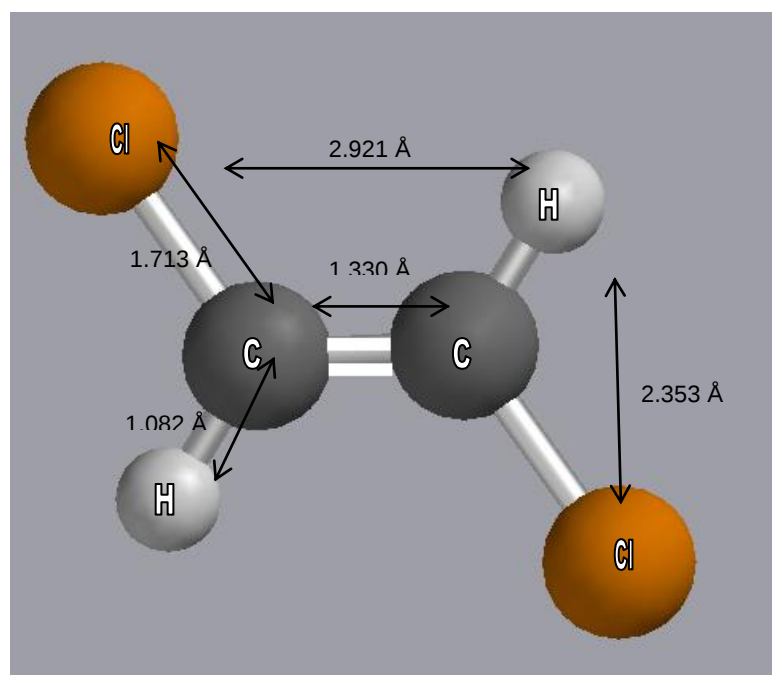


Figura 4. *trans*- 1,2-dicloroetileno (DCE).

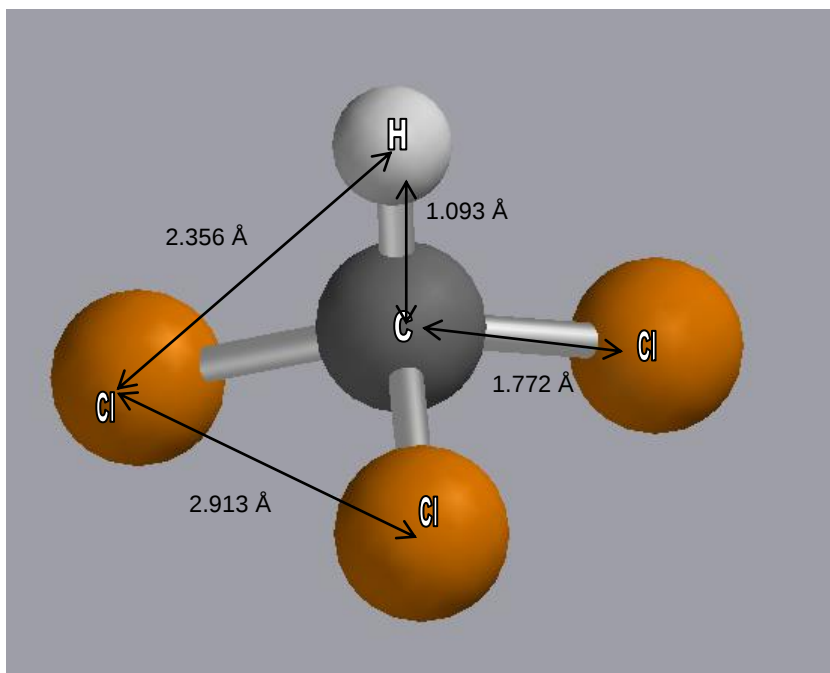


Figura 5. Cloroformo.

2.3.1 El tricloroetileno, (C_2HCl_3) se usa como disolvente de grasas, adhesivos, etc. Inhalando o bebiendo líquidos contaminados durante largo tiempo puede producir daños a riñones, hígado, sistema nervioso, arritmia e incluso la muerte. En el agua potable se recomienda no superar los 5 $\mu\text{g/L}$ y en el aire 100 mg/L por cada 8 horas. El límite por inhalación aguda es de 2 ppm, intermedia de 0,1 ppm. Por ingestión aguda es de 0,2 mg/kg/día . También ha sido una de las sustancias favoritas como solvente industrial ampliamente usado como desengrasante; farmacéuticamente es usado como anestésico general. Además, este solvente se le ha detectado como uno de los contaminantes más frecuentes del agua en los Estados Unidos debido a su uso muy frecuente por la fuerza aérea y por compañías en la industria de la aviación. En 1981 en la ciudad de Pima se descubrió la contaminación de mantos acuíferos en una gran área al Sur de Tucson, Arizona. La contaminación incluía el TCE y otros químicos peligrosos^{18,21}.

Farrell J. y *et al.* 2002, reportan que los compuestos orgánicos hidrófobos (tricloroetileno), (HOC por sus siglas en inglés) son los agentes causales de la

contaminación del suelo y mantos acuíferos principalmente. Además estiman que el transporte y destino del TCE en aguas subterráneas requiere de un mecanismo: interacción contaminante-sedimento. Debido a que la mayoría de los sedimentos están compuestos de minerales, estas superficies contienen grupos funcionales polares o cargas netas. También se estima que el 85% del tetracloroetileno producido es liberado al aire como resultado de su evaporación. En la troposfera se produce su fotodegradación a ácido clorhídrico (HCl), ácido tricloroacético y CO₂, en presencia de agua^{17,18, 25}.

El tricloroetileno (TCE) es un contaminante del ambiente de importancia significativa. Tradicionalmente, el equilibrio de distribución de TCE se ha cuantificado en términos de la concentración en los diferentes compartimentos ambientales (líquido, gas/vapor, materia orgánica) o asociado con minerales²⁴. Se reporta que muchos suelos y abastecimientos de agua subterránea han sido contaminados con compuestos orgánicos volátiles como el tricloroetileno (TCE) y percloroetileno (PCE), como resultado de fugas de tanques de almacenamiento subterráneo y otras prácticas de almacenamiento inadecuadas^{25,26}.

También se sabe que el TCE y el cloroformo, son utilizadas como drogas en laboratorios de docencia, investigación, hospitales, etc. En estos centros, en algunos casos cuentan con extractores o campanas de extracción para “eliminar” los vapores emanados por éstos, de los ambientes cerrados al medio. El problema es que por sus propiedades fisicoquímicas, pasan desapercibidos; por lo que, representan un grave problema como contaminantes del aire; además por sus propiedades liposolubles se acumulan en el tejido adiposo ejerciendo sus efectos adversos durante mucho tiempo, como ocurre con los anestésicos, los barbitúricos y los pesticidas^{4,8, 27,28}.

Ting Tao y *et al.*, mencionan que el TCE es considerado como uno de los contaminantes más comunes según la EPA, puesto que es usado en grandes cantidades en los procesos industriales, p.ej. como desengrasantes de metales y para

el lavado en seco. Además, de la emisión de vapores en los tanques de almacenaje y en las prácticas inapropiadas en su distribución. También se reporta en un listado de prioridades que el TCE en al menos el 50 % a nivel nacional representa uno de los contaminantes detectados más frecuentemente en sitios de desechos peligrosos ^{16, 24}.

Uno de los mecanismos de descontaminación del tipo metabólico para las diferentes clases de contaminantes orgánicos e inorgánicos es la **actividad microbiana**, es crucial en la degradación de los compuestos orgánicos en el ambiente. Estos compuestos organoclorados, son entonces oxidados o reducidos. En el primer paso del metabolismo frecuentemente involucra hidrólisis, deshalogenación, hidroxilación, desmetilación, metilación, acetilación, nitroreducción o la conversión de nitrilos hacia un grupo amido ^{21,22} (Figura 6).

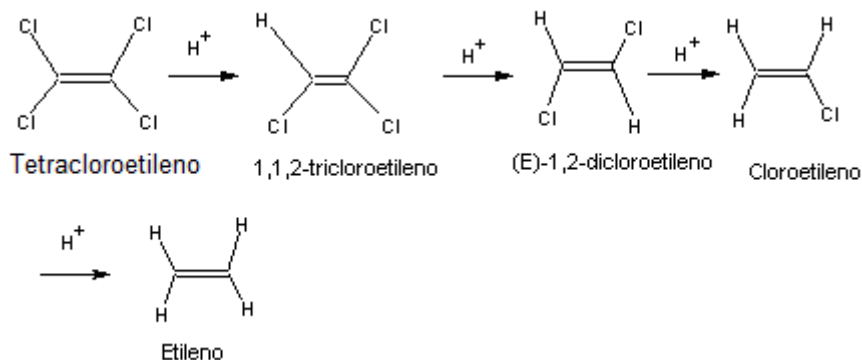


Figura 6. Vía general por biodegradación del (PEC) en el ambiente ²².

El enlace **C-Cl** puede ser atacado por tres métodos: **reducción, hidrólisis y eliminación.**

Por ejemplo, se ha llegado al acuerdo que bajo condiciones aeróbicas como anaeróbicas el PCE y una gran variedad de otros compuestos alifáticos clorados pueden experimentar pérdida de átomos de cloro del tipo reductivo. En algunos casos

por ejemplo, el tetracloroetano, puede ser transformado en **cloroetano o cloruro de vinilo**, que esta probado ser un carcinógeno ²⁹.

Parales y *et al.*, reportan que el tolueno es un quimioatrayente para tres tipos de bacterias del género (*P. putida*, *Ralstonia pickettii* y *Burkholderia cepacia*). *P. putida* fue reportada ser una bacteria quimiotáctica, teniendo como sustratos a degradar compuestos orgánicos contaminantes que utilizan como fuentes de carbono y energía tales como: tolueno, benceno, etilbenceno, isopropilbenceno, naftaleno, trifluorotolueno, percloroetileno, dicloroetileno y tricloroetileno ^{25, 28}.

2.3.2 El cloroformo (CHCl_3), en la industria se utiliza para fabricar otras sustancias y puede aparecer en el agua en pequeñas cantidades cuando se clora. Si se inhalan aproximadamente 900 ppm aparecen síntomas de cansancio y pesadez. La exposición a largo plazo produce daños al hígado y riñones. Ensayos en animales demuestran que producen lesiones en el aparato reproductor y nacimientos con anomalías. Es un posible carcinógeno. Se recomienda el límite de 100 $\mu\text{g/L}$ de agua y en el aire del lugar de trabajo en 50 ppm durante 8 horas. Los valores mínimos de riesgo a partir de los cuales hay un riesgo de que el tóxico dañe la salud humana por inhalación aguda es de 0,1 ppm y crónica de 0.02 ppm. Por ingestión aguda es de 0,3 mg/kg/día y crónica de 0,01 mg/kg/día ^{6,8,30}.

2.3.3 El 1,1-dicloroetileno (DCE), no se encuentra de manera natural. Este es producido comercialmente por la deshidrocloración apartir del 1,1,2-tricloroetileno en presencia del exceso de una base o por descomposición termica del metilcloroformo. El 1,1-DCE se encuentra en el medio a partir de su liberación durante su fabricación y su uso, a partir de los productos del rompimiento de la molécula polivinileno (PVDC) y del rompimiento de lo biótico y abiótico del 1,1,1-tricloroetano, tetracloroetano, 1,1,2-tricloroetano, y 1,1-dicloroetano ^{21, 25}.

El polímero de etileno se denomina polietileno y se emplea para hacer botellas, juguetes y otros productos de plástico. El uso de plásticos implica problemas potenciales de contaminación durante su elaboración y su eliminación. La fabricación de plásticos y fibras sintéticas, comprende procesos industriales por los que se puede producir la contaminación de aire y agua. Muchos de los monómeros que se usan para los polímeros son gases o líquidos volátiles, que se pueden perder en la atmósfera durante la preparación del monómero o del polímero.

Esta sustancia de alto potencial de toxicidad al ambiente; representa un serio peligro, principalmente para los organismos acuáticos, continuando la cadena alimentaria hasta ser consumidos por el humano ^{23, 29}.

2.3.4 El tetracloroetileno (PCE) es un líquido incoloro con un olor suave parecido al del cloroformo. Es un posible agente carcinógeno. Además, se utiliza para las aplicaciones de copiado de películas “por pantalla líquida”. El percloroetileno es no inflamable, no afecta al ozono, tiene un índice de refracción muy similar a la base de la película y seca rápidamente. Se utiliza en gran escala como disolvente en el lavado en seco para eliminar manchas de grasa ^{13, 24}.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los (COV's) ³¹.

Disolvente	Estructura	PM (g/mol)	σ (nm)	ρ (g/cm ³)	P.f. (°C)	P.c. (atm)	T.c. (K)	T.eb. (K)
Cloroformo	CHCl ₃	119.39	0.538	1.489	209.6	54	536.4	334.3
1,1-DCE		96.94	n/r	1.28	333.3		537.0	304.7
				o 1.21	o	55.31	o	o
					321.8		516.5	321.8
1,1,2 -TCE		131.41	n/r	1.46	156.8	49.54	544.2	360.0
PCE		165.83	n/r	1.62	251.0 (-19)	n/r	620.0	394.5

PM=Peso molecular; σ = Diámetro cinético; ρ =Densidad (g/cm³); P.f. = punto de fusión; P.c. = Presión crítica; T.c. = Temperatura crítica y T. eb.= Temperatura de ebullición.

2.4 Características físicas y químicas de la erionita.

Las zeolitas son aluminosilicatos muy cristalinos que están constituidas de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Una característica distintiva de las zeolitas deshidratadas, en su desempeño como adsorbentes microporosos, es la presencia de un sistema tridimensional de canales tipo 8-MR, como en sus cavidades, de cationes (M^+) compensatorios de la excesiva carga negativa de su esqueleto de aluminosilicato. Las interacciones de las moléculas adsorbidas con los centros de adsorción en zeolitas, que convencionalmente se llaman interacciones electrostáticas, se añaden a las interacciones provenientes de las fuerzas de dispersión, conduciendo de esa forma la existencia de una considerable energía de adsorción en los substratos zeolíticos. Además las zeolitas naturales presentan como características relevantes, una estructura microporosa que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico debido a un equilibrio de cargas que es función de la relación Si y Al ³².

El mineralogista sueco Alex Frederick Cronstedt, descubrió las zeolitas, observó que estos minerales absorbían agua en grandes cantidades y que al tratarlos térmicamente la liberan con tal violencia que los granos saltaban y el polvo parecía hervir, de ahí que se les conozcan como “**zeolitas**” del griego *zein*, hervir, y de *lithos* *piedra*. En general, los sólidos porosos son, hoy en día, de interés tecnológico y científico, debido a sus propiedades para interactuar con átomos, iones y moléculas, no sólo en su superficie sino también dentro de las estructuras internas. El peculiar orden estructural de las zeolitas las han hecho de gran utilidad como intercambiadores iónicos, tamices moleculares o catalizadores. En la actualidad, se conocen más de 40 zeolitas naturales, pero sólo algunas tales como: la ferrierita, filipsita, chabazita, analcima, mordenita, erionita y clinoptilolita se han utilizado a nivel industrial ³³.

Las zeolitas naturales son buenos adsorbentes para H_2O , NH_3 , H_2S , NO , NO_2 , SO_2 , CH_3OH , CO y CO_2 . México es uno de los países que tiene grandes minas de este mineral; por ejemplo en los estados de Oaxaca, Puebla y Sonora, en los yacimientos de Agua Prieta contienen minerales con gran contenido de erionita. La zeolita natural tipo erionita (ERIN) es un material de apariencia fibrosa, con un sistema de canales microporosos con diámetros de 0.36 por 0.52 nm. En estos poros residen una gran cantidad de cationes o iones intercambiables: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ y K^+ , siendo los responsables de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

La porosidad consiste en una red de canales y cavidades de tamaño molecular, interconectados dependiendo de la estructura y tipo de zeolita. Un material con microporos uniformes como la zeolita puede separar ciertas moléculas pequeñas de una mezcla que contenga, además, moléculas grandes que no logren entrar en los poros. Por lo tanto, las zeolitas hacen la función de “tamices moleculares” siempre y cuando no existan efectos estéricos de otras moléculas o en su defecto de impurezas, rugosidades y fases cristalinas que no pertenezcan a la zeolita en estudio³⁴ (Tabla. 2).

Tabla 2. Características estructurales en la zeolita erionita³⁶.

Especie mineral	Fórmula química	Sistema cristalino	D g/cm ³	Relación Si/Al	Porosidad (%)	Canales Principales nm
erionita	(Ca, Mg, Na ₂ , K ₂) _{4.5} [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇]. 27 H ₂ O	Hexagonal	2.0	3	35	0.36-0.52

Las zeolitas del tipo erionita (ERI) pertenecen al grupo de zeolitas con tamaño de poro intermedio, en virtud de poseer aperturas mayores constituídas de tetrahedros de 8 miembros (8 MR) y no exceden los 0.55 nm. En este grupo, además de las zeolitas ERI, están contempladas zeolitas como la clinoptilolita, HEU, Linde Tipo A (LTA).

La composición química, su celda elemental de la zeolita erionita natural es: $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5} [(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$, abarcando tres tipos de unidades estructurales: (i) prismas hexagonales (ii) celdas tipo cancrinita y (iii) cavidades tipo supercaja, también llamadas cavidades erionita ³⁷, con una relación molar $\text{Si}/\text{Al} = 3$. La celda unitaria es hexagonal, y presenta los siguientes parámetros $a = b = 1.33$, $c = 1.51$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\delta = 120^\circ$. La sustitución de Na^+ , en muestras naturales, por Ca^{+2} o H^+ incrementa la capacidad de adsorción de esta zeolita. La composición química es compleja y contiene cantidades apreciables de K^+ y Ca^{+2} como cationes predominantes. En variedades sedimentarias de ERI, el K^+ presenta considerable resistencia al intercambio iónico, indicando que este catión está bloqueado dentro de la estructura en posiciones en las cuales no puede moverse durante el intercambio iónico. La zeolita ERI es un material microporoso de apariencia fibrosa. Esta zeolita esta constituida de un sistema de canales de tres dimensiones (3-D), que se intersectan. Todos los canales son equidimensionales, con aperturas elípticas de anillos de 8 miembros y son perpendiculares al eje c. El esqueleto de esta zeolita está constituido esencialmente de cajas de cancrinita (unidades ξ), las cuales están conectadas a través de prismas hexagonales D6R, formando columnas. La combinación de estas columnas dan lugar a cavidades grandes o supercajas que presentan una longitud de 0.51 nm a lo largo del eje c. Moléculas de tamaño y geometría apropiada pueden entrar y salir fácilmente a esta cavidad a través de las aperturas elípticas de los anillos de 8 miembros. Las cavidades están interconectadas por medio de las aperturas elípticas y presentan dimensiones de 0.36-0.51 nm para formar el sistema de canales de tres dimensiones. Las moléculas se pueden difundir en forma de zig-zag, debido a que el canal principal en las supercajas en la dirección c no corre en forma continua ³⁵.

Además, la erionita es una zeolita con simetría hexagonal y su estructura puede describirse a partir del empaquetamiento de ciclos de seis tetrahedros o cajas cancrinita (Figura 7).

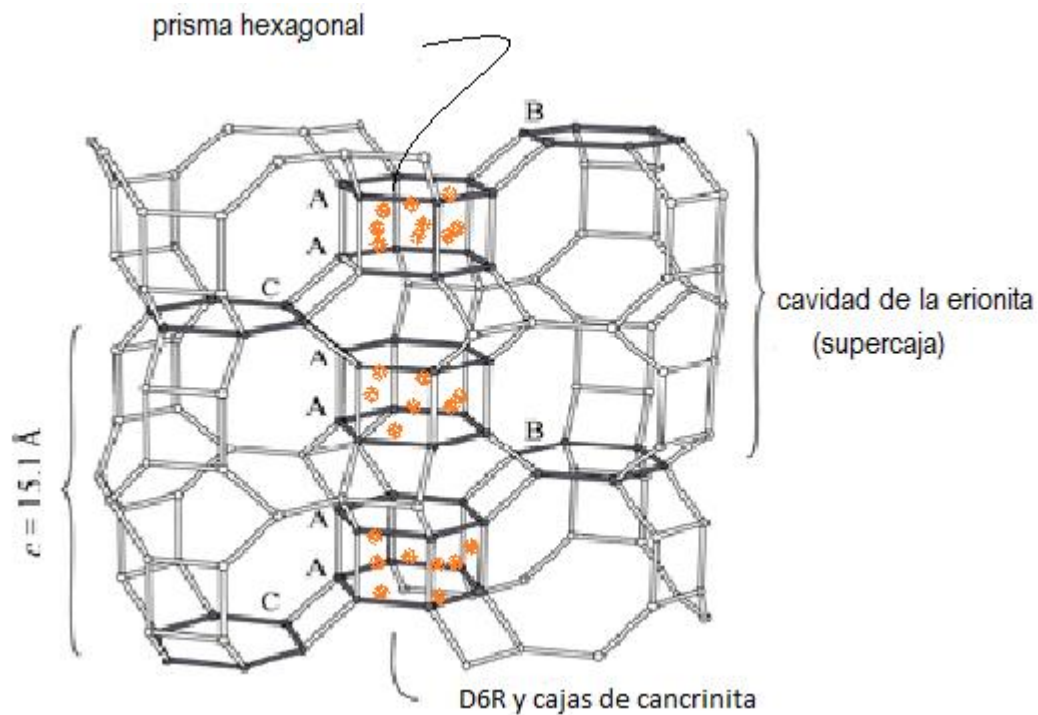


Figura 7. Estructura de la Erionita. Los prismas hexagonales y las cajas cancrinita unen tetraédricamente y paralelamente a las supercajas^{36,37,38}.

En cuanto a su composición química varía según la naturaleza de la erionita, por ejemplo, calcita. A. Alberti. (1997) reporta la siguiente fórmula: $\text{K}_2\text{Ca}_{3.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, con una relación molar (MR) $\text{Si}/\text{Al} = 3$. Por otro lado, Roque-Malherbe, reporta la composición química por celda unitaria de la erionita: $\text{K}_2\text{NaCa}_2\text{Mg}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{7.2}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ y según Howard S. Sherry (1979) reporta que por celda unitaria anhidra y sin tratamiento de la erionita es: $(\text{Na}_{1.4}, \text{K}_{2.7}, \text{Ca}_{1.85}, \text{Mg}_{1.26})[(\text{SiO}_2)_{28.6}(\text{AlO}_2)_{7.4}]$ ^{32, 33,34, 35,36,37}.

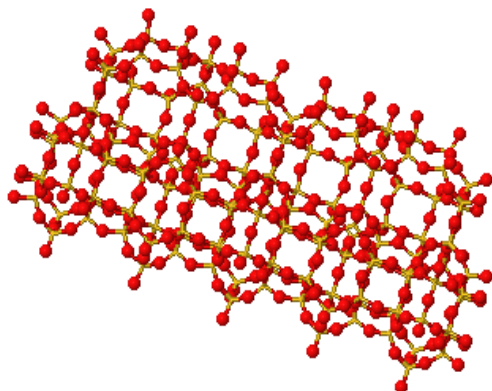


Figura 8 a.
Estructura tridimensional de la erionita.

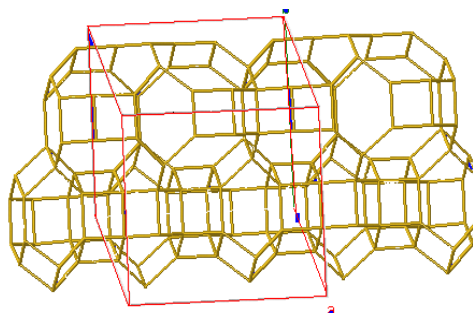


Figura 8 b.
Estructura tridimensional de la erionita que muestra a las cajas grandes (cancrinita).

La Figura 8 a, muestra a las cajas grandes centrales de cancrinita ($13.3\text{\AA}$) y los dobles ciclos de seis tetraedros (C6-C6) a los lados y 8b, corresponde a la estructura tridimensional destacando las cajas grandes y centrales de erionita; ambas figuras en diferentes diseños.

La erionita se encuentra en forma natural formando rocas, como resultado de la alteración de cristales de riolita (rhyolite) y trachita (trachyte) en lagos salinos. Así como la chabazita, la erionita están ampliamente distribuida en sedimentos de lagos alcalinos al oeste de los USA y Noreste de México.

La erionita deshidratada puede adsorber hasta un 20% de agua del total de su peso; esta capacidad de sorción depende fuertemente del grado de cationes presentes en la zeolita ^{34,37}.

Tratamientos con intercambios iónicos y desaluminación en estas zeolitas conducen a la formación de una importante porosidad secundaria (creación de mesoporos) con una amplia distribución de tamaños ^{35,38}. Por lo tanto es necesario para su empleo el uso de técnicas de caracterización: adsorción-desorción, porosimetría de mercurio, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, para detectar el

surgimiento y tamaño de los mesoporos. Otras técnicas de análisis han sido utilizadas para la caracterización de las zeolitas desaluminizadas, por ejemplo: Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopía Infrarrojo (IR), así como también por observación en estado sólido por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H . Chen y *et al.* han reportado estudios de erionita natural intercambiada con sales de Níquel y Amonio para obtener erionita Ni/H de aplicación en catálisis heterogénea, en particular en el “craqueo” catalítico (Erionita, Mordenita) a partir de n-parafinas y naftalenos. Hernández y *et al.*³⁸ realizaron estudios de adsorción a alta resolución en erionita a partir de minerales tipo erionita de México de diferentes localidades. Springel y *et al.* examinaron las propiedades de algunas zeolitas desaluminizadas. En estos estudios, se encontró que la presencia de moléculas, cationes, arcillas, cuarzo y materiales vidriosos amorfos (micas) en la estructura de la zeolita pueden bloquear severamente los poros o aún pueden causar la destrucción parcial del arreglo cristalino, y así, disminuir drásticamente la capacidad de adsorción por la disminución del volumen del microporo³⁹. Las cavidades de erionita son grandes (6.3 x 13.0 Å), pero las aberturas de poro (ventanas de las cavidades) son pequeñas (3.6 x 5.1 Å). Las cavidades de erionita en los procesos de intercambio pueden hospedar iones metálicos y cúmulos producidos por reducción de los últimos^{33, 40}. Prakash y *et al.* han realizado estudios relevantes en las propiedades de la localización de los iones de Cu (II) intercambiados dentro de H-SAPO-17 y la interacción de los iones de Cu (II) con agua, amonio, metanol y etileno han sido investigados por técnicas de modulación de resonancia del giro electrónico. Parámetros de simulación del espectro de ^{31}P ESEM sugieren que la hidratación del Cu (II) en el complejo Cu (II) (H₂O)₆ está localizado en la supercaja de la erionita³² (Figura 7).

Debido a la naturaleza y a su estructura se sabe que la erionita es carcinógena; esto se sustenta en evidencias de carcinogenicidad en humanos. Estudios previos reportan una gran cantidad de muertes por cáncer (mesotelioma) en personas residentes de tres aldeas Turcas que fueron expuestas a erionita. Los casos de cáncer en pulmón también fueron reportados en dos de las comunidades contaminadas con erionita. Las

fibras de erionita inhaladas fueron detectadas en muestras de aire recolectadas de las aldeas afectadas, y las muestras de tejido de pulmón con mesotelioma contenían fibras de erionita. Hay suficientes evidencias de carcinogenicidad por erionita en animales experimentales. Ratas expuestas a erionita por inhalación o inyección intrapleuraleal o intraperitoneal y en ratones expuestos por inyección intraperitoneal hubo altas incidencias de mesoteliomas^{29,30}.

2.5 Ecuaciones de Adsorción.

Durante el proceso de adsorción, las moléculas adsorbentes se difunden a través de la red de microporos interconectados. Cuando se trabaja con un gramo de un material adsorbente poroso el área de superficie es de aproximadamente $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, que viene siendo un total de 10^{21} microporos, y el número de vías de difusión para un microporo individual será en la región de 10^{20} . Por lo tanto, una molécula del adsorbato pasa de un microporo al próximo, su permanencia viene siendo una función del tamaño del microporo, de aproximadamente de 10^{-12} s o quizás años. Se debe tener en cuenta que el proceso físico de adsorción es dinámico⁴¹.

Para la caracterización textural y la evaluación de las propiedades de los adsorbentes se utilizaron los métodos de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Astakhov (DA), (Dubinin, 1979). Las Isotermas de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida (a) con la concentración del material adsorbente. El fenómeno de fisisorción entre el adsorbato y el adsorbente; se explican mediante la expresión matemática de Freundlich:

$$a = k_f p^{1/n} \quad (n > 1) \quad \text{ecuación} \text{ -----} [1]$$

Donde: a es la cantidad adsorbida en ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) en el sólido a la presión p y k_f una constante de adsorción de Freundlich y n es un factor exponencial; también son constantes empíricas, generalmente son dependientes de la temperatura^{42, 60}.

Para isothermas de tipo I de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, correspondiente a una isoterma clásica (Figura 9) puede ser representada por la ecuación de Langmuir:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{k_L p}{1 + k_L p} \quad \text{ecuación[2]}$$

Donde: a es la cantidad específica adsorbida del adsorbato en el equilibrio (mmol g^{-1}) a presión p y a temperatura T , y a_m capacidad de saturación de la monocapa (limitante molar), k_L viene siendo la constante de Langmuir y es igual a la K_H (constante de Henry) algunas veces esto puede ser probado al graficar $1/a$ contra $1/p$:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m k p} \quad \text{ecuación [3]}$$

Para evaluar el proceso de adsorción a bajas presiones, esto fue posible al calcular la constante de Henry (K_H) a diferentes temperaturas para: ERIN y las tratadas, de acuerdo a la siguiente expresión:³⁹.

$$K_H = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{a}{a_m p} \right) \quad \text{ecuación[4]}$$

Donde a representa la cantidad adsorbida (mmol g^{-1}) de los COV's a presión p y temperatura T , y a_m es la limitante de saturación molar de la capacidad de monocapa evaluada a partir de la ecuación de Langmuir⁴³.

Pero la ecuación [4] no se cumple cuando la concentración o la presión del adsorbato son muy grandes. Para resolver este inconveniente, Langmuir consideró que el adsorbente esta constituido por varios sitios activos que pueden alojar una sola molécula, o si la molécula esta disociada cuando esta se adsorbe; entonces cada átomo ocupa un solo sitio activo. Este fenómeno se conoce como adsorción localizada sin interacción entre las moléculas adsorbidas; entonces Langmuir propone

una ecuación en el que se analizan solo procesos de monocapa. La ecuación puede escribirse como sigue^{43,44}.

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{k_p}{1+k_p} \quad \text{ecuación[5]}$$

Aquí, $Ka_m=K_H$, algunas veces puede ser probado, graficando $1/a$ versus $1/p$ ²⁶.

$$(1/a) = (1/a_m) + (1/a_m K_L)(1/p) \quad \text{ecuación[6]}$$

Las energías estandares de adsorción ($-\Delta U_0$) se calculan a partir de la constante de Henry dependientes de la temperatura, esa relación es consistente con la tradicional ecuación de van't Hoff a partir de⁴⁵:

$$\frac{\partial \ln K_H}{\partial T} = \frac{\Delta U_0}{RT^2} \quad \text{ecuación.....[7]}$$

$$K_H = K_0 \exp(-\Delta U_0 / RT) \quad \text{ecuación.....[8]}$$

Donde $\Delta U_0 = \Delta H_0 + RT$; ΔH_0 vienen siendo las entalpías de adsorción estandares, R la constante universal de los gases y K_0 es un factor preexponencial de van't Hoff's.

Más recientemente, Nitta *et al.*, (1984) para las isotermas de adsorción en equilibrio son similares a la ecuación de Langmuir, considerando que la adsorción de las moléculas ocupan un cierto numero de sitios activos localizados. La expresión matemática es la siguiente⁴⁵:

$$K_{eq} = \frac{1}{p} \frac{\theta}{(1-\theta)^n} \quad \text{ecuación[9]}$$

Donde n es el número de sitios activos ocupados por una molécula adsorbida,

$\theta = C_s/C_{s, \max} = A_s/n$ donde A_s es el numero total de sitios activos en el adsorbente ⁴⁶.

Además las isothermas de Langmuir es el más usado para interpretar isothermas de Tipo I de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Figura 9). Estas se presentan en sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas: carbones activados, tamices moleculares zeolíticos y ciertos óxidos porosos, donde la adsorción límite esta determinada por el volumen accesible de microporos más que por la superficie específica interna.

El equilibrio de adsorción puede ser descrito a partir de las ecuaciones de las isothermas de adsorción localizada para casos ideales tomando en cuenta las interacciones intermoleculares, y la movilidad de la capa adsorbida. La ecuación que cumple con estas propiedades es la siguiente ⁴²:

$$a = (w/v) \exp[-(A/E)^n] \quad \text{ecuación.....[10]}$$

Donde: w = volumen máximo del espacio absorbido. E =es una característica de la energía de adsorción, A =es el trabajo diferencial asociado con la adsorción [$=2.303RT \ln(p^0/p)$].

El modelo de Dubinin-Astakhov para la adsorción de gases en materiales porosos, establece una relación entre la cantidad de gas adsorbida en la superficie del sólido a la fugacidad relativa f/f_0 (W) y el potencial de adsorción (A). En general, para los estudios de adsorción en sólidos microporosos, se ajustan a la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA), aplicable para tales sistemas ⁴⁶:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad \text{ecuación.....[11]}$$

Donde, W es el volumen del adsorbato retenido dentro de los microporos a una presión de vapor relativa (p/p^0) y W_0 es el volumen total de los espacios vacíos de los microporos. $-A = RT \ln(p^0/p)$ es el valor negativo de la isoterma de la energía libre

molar de Gibbs debida a la transferencia isotérmica de un mol de líquido, a la temperatura T y presión de saturación p^0 , hacia la capa de adsorbato a la misma temperatura y a la presión de equilibrio p . β es un coeficiente de afinidad, relacionado con la interacción adsorbente-adsorbato (es un factor de escala) y E_0 es la energía característica del sólido y refleja la influencia del substrato sobre el tamaño del poro, la cobertura y la temperatura.

Por consiguiente, la expresión matemática es aplicable concretamente para materiales microporosos (zeolitas):

$$\ln n_a = \ln N_a - (RT/E)^n \{\ln(p/p^0)\}^n \quad \text{ecuación.....[12]}$$

Para las muestras tratadas y no tratada de erionita; los parámetros de textura se calcularon a partir de los datos de las isothermas de adsorción de los compuestos clorados en estudio (COV's) de acuerdo a la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA) ^{44,46, 47}.

$$\ln W = \ln W_0 - (1/E_0)^n (A/\beta)^n \quad \text{con } A = RT \ln (1/p) \quad \text{ecuación.....[12 a] o bien}$$

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^3 \right] \quad \text{ecuación.....[13]}$$

Donde W es el volumen del adsorbato retenido dentro de la estructura de los microporos a presión de vapor relativa p/p^0 y W_0 es el volumen total de microporos, $-A = RT \ln (p^0/p)$ (p/p^0) = presión relativa que toma valores de 0.05 a 0.35 es el potencial termodinámico de adsorción, E_0 es la energía característica de adsorción y β es un coeficiente de afinidad permitiéndonos la comparación entre el potencial de adsorción de los adsorbatos problema y los adsorbatos de referencia (en este caso es igual a uno). Para los cálculos de los calores isostéricos de adsorción, q_{st} (kJ.mol^{-1}), para los diferentes adsorbatos (cloroetilenos) fueron evaluados a partir de los datos de las isothermas de adsorción por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron ^{48,51}:

$$q_{st} = -R \left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_a; \quad \left[\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right]_a = \frac{q_{st}(a)}{RT^2} \quad \text{ecuación.....[14]}$$

$$\text{O bien} \quad q_{st} = \log \frac{P_1}{P_2} \left[R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right] \quad \text{ecuación.....[15]}$$

Aquí p y T están en equilibrio de adsorción del adsorbato, esta en función de a (moles del gas adsorbidos).

2.6 Isotermas de adsorción y ciclos de histéresis según la IUPAC.

El primer paso en la interpretación de una isoterma de fisisorción consiste en identificar el tipo de isoterma y, de ahí, la naturaleza del proceso o procesos de adsorción: adsorción en monocapa-multicapa, condensación capilar o llenado de microporos. Si una isoterma del tipo I presenta una adsorción casi constante a presión relativa, el volumen de microporos vendrá dado por la cantidad adsorbida en esta meseta (Figura 9).

En quimisorción, se define generalmente la capacidad de monocapa, como la cantidad de adsorbato, necesarias para cubrir la superficie de una monocapa completa de moléculas. Por otro lado, el recubrimiento superficial (θ), tanto en monocapa como en multicapa, se define como la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y la capacidad de la monocapa⁵⁰.

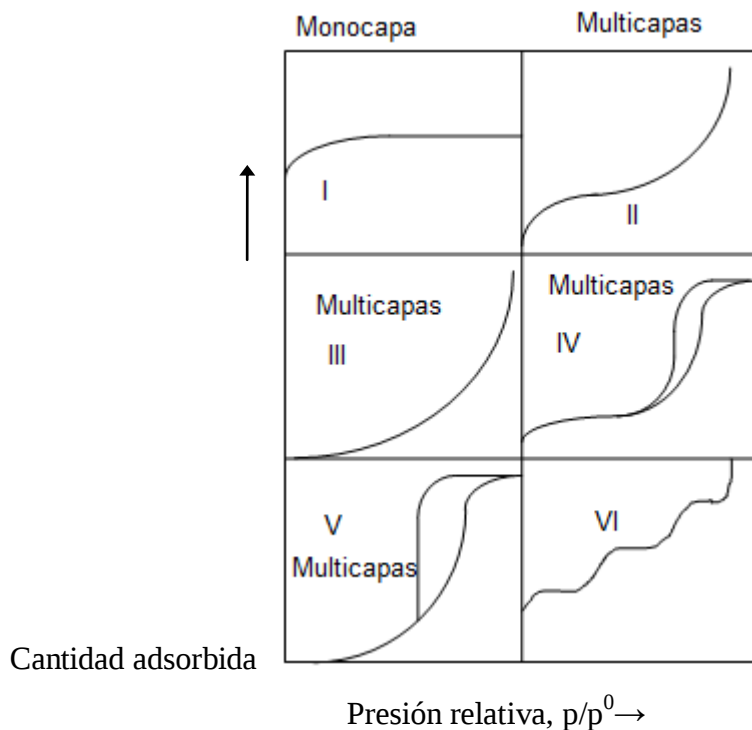


Figura 9. Clasificación de las Isotermas según la IUPAQ ^{47,49}.

Para el caso de la isoterma del Tipo I (isoterma de Langmuir) es para la identificación del mecanismo principal de adsorción. También, esta directamente relacionado para sólidos microporosos habiendo un área externa pequeña. La fase de la meseta a una presión relativa baja (p/p^0) se debe al llenado de poros muy estrechos y la subida limitante es dependiente sobre el volumen accesible de los microporos. Este tipo de isotermas, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

De acuerdo a la IUPAC ⁴² estableció su clasificación de los ciclos límite de histéresis en cuatro tipos, y relacionó la forma de las diversas curvas límite a ciertos tipos

geométricos de poro. El carácter tipo I de la isoterma indica la existencia de la microporosidad.

La histéresis que aparecen en la zona de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia generalmente con la condensación capilar en estructuras mesoporosas. Tales ciclos de histéresis pueden presentar una amplia variedad de formas. Dos tipos extremos se designan en la (Figura 10) como H1 y H4. En el primero, las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas, mientras que en el último son aproximadamente horizontales y paralelas en un amplio rango de p/p^0 . En ciertos aspectos, los tipos H2 y H3 pueden considerarse intermedios entre esos dos extremos. Un rasgo común en muchos ciclos de histéresis es que la zona pendiente de la rama de desorción, que conduce al punto H1 inferior del cierre del ciclo, se presenta (para un adsorbible dado, a una determinada temperatura) a una presión relativa casi independiente de la naturaleza del adsorbente poroso, pero que depende principalmente de la naturaleza del adsorbible, Figura 10. Aunque el efecto de varios factores sobre la histéresis se han identificado frecuentemente con estructuras específicas de poro. Así el tipo HI se asocia actualmente con materiales porosos. Muchos adsorbentes porosos tienden a dar ciclos de H2 pero en tales sistemas, la distribución de tamaños y formas de poro no están bien definidas; por tal motivo el ciclo de H2 es difícil de interpretar^{35,49}.

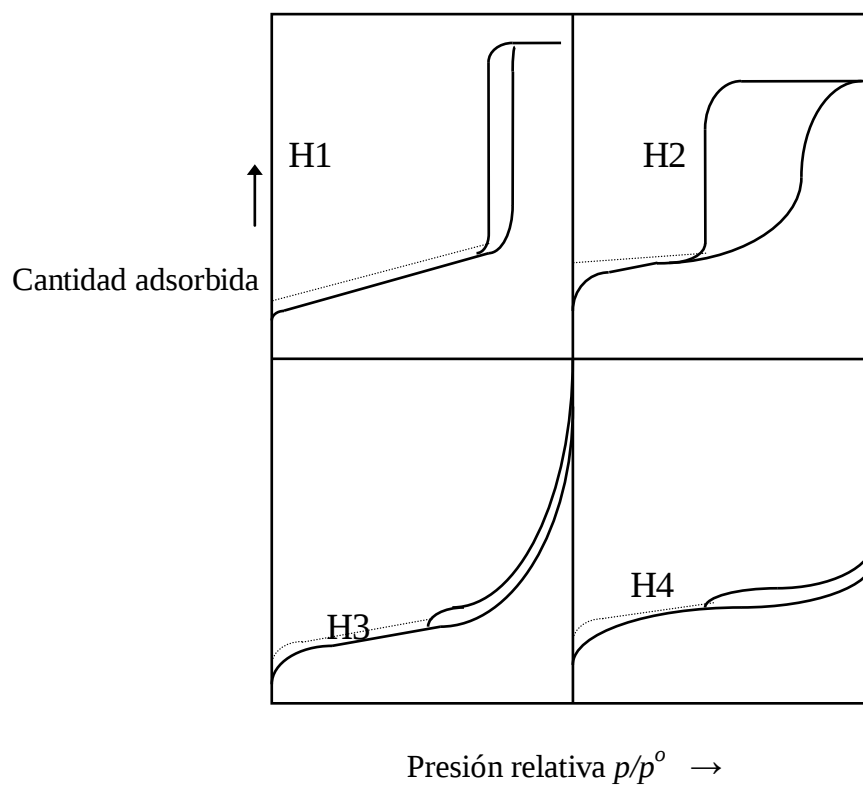


Figura 10. Ciclos de histéresis ^{43,49}.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

Hipótesis: alterna (H1): Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) por sus propiedades fisicoquímicas, serán quimisorbidos o fisisorbidos en materiales microporosos (zeolitas) tipo erionita natural y tratadas, permitirá su captura o remoción; de los gases: cloroformo, dicloroetileno, tricloroetileno, percloroetileno, evitando su propagación en la atmósfera.

CAPÍTULO III

Objetivos

3.1. GENERAL

Utilizar materiales microporosos (zeolita natural) y tratada tipo erionita, para la adsorción de contaminantes cloroetilenos: dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno y cloroformo (COV's).

3.2. PARTICULARES

- Modificar las zeolitas naturales: tipo erionita a través de tratamientos químicos y térmicos.
- Registrar las Isotermas de Adsorción a cinco temperaturas distintas por cromatografía de gases (CG).
- Comparar los datos utilizando diferentes modelos teóricos de adsorción, Freundlich, Langmuir, Dubinin-Astakhov (DA) y Classius-Clapeyron.
- Determinar el efecto de tamíz molecular de la erionita.
- Evaluar el proceso de adsorción de los sistemas estudiados para comprobar la relación entre sus propiedades fisicoquímicas y su actividad de adsorción.
- Análisis topológico de superficie de la zeolita natural (ERIN), por: Microscopía de fuerza atómica (MFA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y, microscopía óptica (configuración de reflexión).

CAPÍTULO IV

Material es y métodos

Parte experimental

4.1 Materiales y reactivos; se usaron minerales zeolíticos mexicanos provenientes del yacimiento de Agua Prieta, Sonora (Erionita). Proporcionada por el Departamento de Investigaciones en Zeolitas del ICUAP. ERIN corresponde a la muestra natural. Las muestras de zeolita erionita, se prepararon en el laboratorio, tratadas con HCl: ERIH1 y ERIH2 y la muestra ERICa fué intercambiada con $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Los gases helio, nitrógeno e hidrógeno con una pureza de 99.99%, INFRA se emplearon para las determinaciones Cromatográficas. Hidrocarburos clorados de alta pureza como el Dicloroetileno (DCE), Tricloroetileno (TCE), Tetracloroetileno (PCE) y Cloroformo, se utilizaron como adsorbatos, y como solventes acetona, xileno y 2-propanol. Todos los reactivos se aplicaron sin tratamientos previos de purificación, (GR) y como abrasivo: Alúmina de 5 μm de diámetro.

4.2 Equipo. Ultrasonido y parrilla de calentamiento. Microscopio óptico (MD: ZE 159), con cámara CCD (dispositivo de carga acoplada), con interfase para computadora. Red de Difracción: de 600 líneas x mm (como patrón de calibración).

Difractómetro SIEMENS D500 acoplado a un tubo de rayos X, utilizando como blanco un ánodo de cobre. PeakSimple Chromatography 3.21, Data System. Single Channel Serial Port. SRI Modelo 203. Cromatógrafo Shimadzu GC-14 A, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y FID (detector de incandescencia a la flama). Quantachrome AutoSorb-1LC. SEM Hitachi, Modelo S-2500 y detector SILI, Thermo/Noran System-Six. MFA Quesant Instrument Corporation Mod. 250. Columnas de acero inoxidable de 50 cm de longitud con diámetro de $\frac{1}{8}$ (diámetro interno=5 mm). Horno (HS-40). Quartz Wool for Column, parts N° 201-47616 y Microjeringas: MICROLITER™ # 701, Hamilton Co. 10 μ L.

4.3 metodología. Con ayuda de un mortero la zeolita seleccionada se trituró, cuidando de no obtener polvos. Se granuló pasándolo por un tamiz marca Mont-Inox de malla 60-80, hasta obtener el tamaño de partícula deseada. Las muestras naturales fueron purificadas con dos lavados con agua destilada. Posteriormente, la zeolita en estudio se activó a 300 °C por 8 hrs en un horno. La erionita se codificó como ERIN para la muestra natural (sin tratamientos químicos). Las muestras de zeolita tratadas se hicieron a nivel laboratorio con ácido HCl y $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

4.3.1 Tratamiento de la zeolita con calcio y ácido: Las muestras de ERICa se prepararon a partir de ERIN tratándola con $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 N por 6 h. Se empacó una columna con ERIN, se hizo un primer lavado con agua destilada, después se pasó la solución por la columna por goteo durante diez horas. Así, se obtuvo la muestra tratada con calcio, dándole la nomenclatura: ERICa. Para el caso de la zeolita protonada, se prepararon soluciones de HCl a 0.5 y 1 N. El tratamiento se efectuó de la misma manera como se mencionó anteriormente. Así, se obtuvieron las muestras con la siguiente nomenclatura: ERIH1 a 0.5 N y ERIH2 a 1N. Las muestras de ERIN, ERIH1, ERIH2 y ERICa se activaron a 300°C por 4 horas. Como adsorbibles se probaron los organoclorados: cloroformo, dicloroetileno (DCE), tricloroetileno (TCE) y tetracloroetileno (PCE), grado reactivo, Aldrich.

4.3.2 Preparación de la fase estacionaria y empaquetamiento: Las columnas cromatográficas de acero inoxidable con 5 mm de diámetro y 50 cm de longitud, se empacaron manualmente con 1,8 g. EriCa, 1.11 g de erionita natural (ERIN), ERIH1 1.4 g y ERIH2 1.3 g obstruyendo en ambos extremos con lana de vidrio (Quartz Wool for Column, parts N° 201-47616) mismas que se utilizaron como fase estacionaria. Las columnas se instalaron al cromatógrafo de gases, usando los conectores apropiados, primero del extremo del inyector y el otro extremo se une al detector. Se comprueba la hermeticidad de la columna con el gas de arrastre Helio (>99.999%), INFRA y la estabilidad de la línea base. Se establecen condiciones cromatográficas experimentales a 573 °K por 8 horas.

4.3.3 Adsorción de N_2 . Las isothermas de sorción de N_2 fueron medidas al punto de ebullición de nitrógeno líquido a 75.25 °K en zeolitas ERI usando un equipo de adsorción volumétrico automatizado (Quantachrome AutoSorb-1LC). Las isothermas de adsorción de nitrógeno se determinaron de manera rutinaria a intervalos de presión relativa p/p° , en un intervalo de entre 10^{-5} a 0.995. La presión de saturación, p° se registró constantemente durante el curso de las mediciones adsorción-desorción. Habiendo granulado previamente el material (i.e. partículas retenidas entre las mallas 60 y 80) y sometido cada muestra a una desgasificación a 573 °K durante 20 horas bajo una presión inferior a 10^{-6} torr.

4.3.4 Separación Cromatográfica: Los experimentos de adsorción de dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno y cloroformo (sustancias con pureza grado analítico 99%) sobre los sustratos son realizados en un Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC-14A. Antes de la adsorción de los compuestos adsorbibles, cada muestra es pretratada *in situ* bajo un flujo de He (ultrapuro 99.999 %) a 573 °K durante 8 horas. Posteriormente cada derivado del cloroetileno es inyectado con ayuda de una Microjeringa de 25 μ L (MICROLITER TM # 701, Hamilton Co. RENO NEVADA), (o bien de capacidad de 10 μ L, Hamilton Lote N° 308479) en volúmenes de 5-10 μ L aproximadamente por separado a la columna de zeolitas con el fin de medir el tiempo

de retención asociado. Se analizaron a cinco diferentes temperaturas: 573, 553, 523, 473 y 453 °K (180, 200, 250, 280 y 300 °C) por cinco repeticiones para cada uno de los cuatro tratamientos: ERIN, ERICa, ERIH1 y ERIH2. El flujo del gas de arrastre fue controlado por medición de 42 ml min⁻¹. La señal de salida se registra en el FID recuperándose en forma de cromatogramas (PeakSimple Chromatography Data System SRI Model 203). En las tablas: de 1 a la 7 (anexo), se reportan los datos experimentales bajo las condiciones propias del proyecto para cada uno de los COVs y como resultado de ello se obtuvieron las isothermas de adsorción correspondientes por los métodos de integración y gravimétricos aplicando el método computarizado (ORIGIN) para su interpretación.

4.3.5 Preparación de la zeolita para análisis al microscópio de fuerza atómica. Se destacan varios perfiles de la zeolita ERIN, mismos que corresponde a la formación estratificada de la zeolita, por lo que se procedió a separar las capas para tener una estructura representativa de cada capa. La roca se dividió por espacio de medio cm. para realizar los cortes transversales y longitudinales mismos que se les asignó la siguiente nomenclatura: Z10 (parte superior), Z9 (presuperficial), Z5 (parte intermedia) y Z1 (parte inferior). Lo anterior se hizo en función de su dureza. Para mantener la secuencia en la estratificación se numeraron las capas del 1 al 9 y se seccionaron manteniendo una sección homogénea de cada capa.

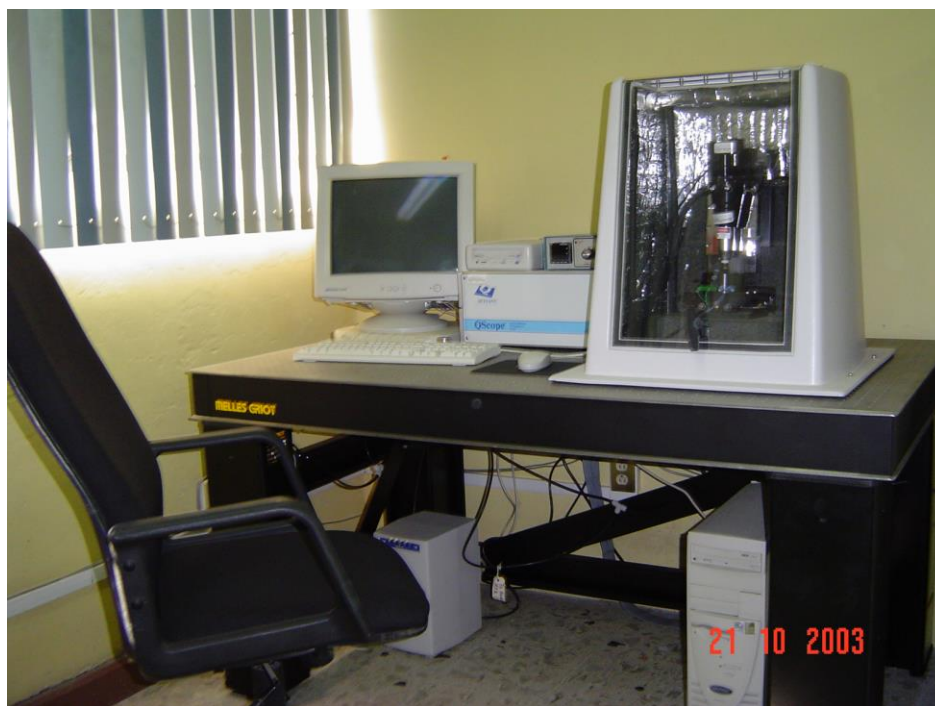


Figura 11. Microscopio de fuerza atómica (MFA). QUESANT INSTRUMENT CORPORATION. MOD. 250⁵⁸.

Las capas seleccionadas (con apariencia y densidad constante) se pulieron por ambas caras hasta tomar una superficie plana, se empleó para este propósito lija de carburo de silicio N° 300 y 500. La muestra se fijó en un soporte para biselado por ángulo pero, el cilindro empleado fue de aluminio y la superficie del mismo se rectificó y pulió. Posteriormente la muestra se fijó con cera, se eliminó el residuo de cera de los cuatro bordes de la muestra; y se pulió la superficie de la misma con polvo de alúmina con 5 μm de diámetro y agua. Cada muestra se pulió con ayuda de una lija fina del N° 500 de agua realizando movimientos en forma de “ochos” manualmente. Después se sometieron a secado a temperatura de 80°C por 15 min. para realizar el pulido lo más fino posible. Para desmontar la muestra se calentó, hasta fundir la cera. Para desengrasar se utilizaron aproximadamente 5 mL de xileno, se calienta hasta ebullición por dos veces en la parrilla, por 10 min. c/u. Se somete a ultrasonido con xileno caliente. El proceso se repitió dos veces, se elimina el xileno con acetona a

ebullición; se repite el proceso por dos veces. Finalmente se somete a ultrasonido con 2-propanol, por 20 min dos veces en ultrasonido por 15 min.

Las “obleas” obtenidas se sometieron al análisis topológico analizándose su morfología superficial de la erionita natural (ERIN) utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica: Quesant Instrument Corporation Mod. 250 (Figura 11), analizando áreas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, 600 nm y a 700 Å. Para cada una de las áreas se obtuvo la morfología característica y de cada una de las diferentes muestras.

Finalmente, las muestras pulidas se analizaron mediante el microscopio Carl Zeiss a diferentes ampliaciones (4X, 20X y 40X) (configuración de reflexión) y se obtuvo la morfología característica de cada una de las muestras. Cabe recalcar que para cada una de las muestras se encontró una diferente densidad; esto debido a que la zeolita presentaba estratificación por capas del (1-9).

4.3.6 Clivaje. Una muestra de erionita natural (ERIN), se pulió con ayuda de una lija gruesa de agua, hasta obtener una muestra lo más fina posible. Se fijó a un cilindro de aluminio con cera hasta obtener una “olea” con espesor de aproximadamente 100 μm . Se desmontó la muestra con sumo cuidado por calentamiento. Se eliminó la cera con xileno caliente por 10 min. tres veces. Después se trató con acetona caliente y, finalmente con 2-propanol. Se realizaron cortes con ayuda de una navaja de bisturí, a presión por uno de los extremos para definir la dirección del corte Figura 22.

4.3.7 Microscopía electrónica de Barrido (MEB).

Estudios topológicos por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), de la zeolita natural erionita (ERIN), así como las tratadas **ERIH1**, **ERIH2** y **ERICa**, se realizaron con ayuda de un microscopio electrónico de barrido, modelo: (S-2500 Scanning Electron Microscope HITACHI), con cámara incorporada y otro, microscopio electrónico de barrido con sonda de RX y procesador digital de imágenes, un evaporar de alto vacío HITACHI HUS-5 GB y un Ionizador: Spi-

Module Sputter Coater con 20.0 KV de voltaje, a alta resolución al alto vacío con aumentos de 4.000X a 6.000X (X4.00K a X6.00 K), con una distancia de 35 mm de la lente objetiva, y un Sistema de corrección: ZAF, y programa de computo: Noran System Six. Primeramente se trabajó con detector inferior a baja resolución 200X, sin ionizar la muestra y a 10 KV de voltaje de aceleración. Posteriormente se enfocó la muestra con el detector superior, a 10 KV a 8000 aumentos con $n=2$ (alineación del haz de electrones) y a mayor aumento con una velocidad de aceleración de 15 KV. Sin embargo, a 10,000 aumentos a 12 KV se aprecian mejor las imágenes. La muestra se ionizó con una capa de oro, por 5 min de exposición a 6 mAmp. Después la muestra se deshidrató a 100 ° C. También se prepararon muestras de **ERICa** y **ERIH1**, los cuales se colocaron en el portamuestras sobre cinta conductora de carbón con pegamento por ambas caras, así la muestra se expuso al alto vacío.

Ante la presencia de descargas con los tratamientos anteriores se optó por no realizar ningún tratamiento adicional a las muestras, sino únicamente deshidratarlas y colocarlas sobre cinta conductora de Carbono y se observaron a 25 KV de voltaje, a alta resolución y a diferentes aumentos. Con este proceso disminuyeron considerablemente las descargas. Bajo estas condiciones se tomaron 90 fotografías aproximadamente y posteriormente, las imágenes se seleccionaron para su proceso definitivo.

Por último, se realizó el análisis químico elemental (programa: **Noran System Six**) por triplicado para cada muestra. Para obtener las imágenes, se ionizaron las muestras con plata con un tiempo de 100 segundos de exposición; así se tomaron varias imágenes de cada muestra, a diferentes aumentos.

CAPÍTULO | V

Resultados y Discusión

5.1 Difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de las muestras (ERIN, ERIH1, ERIH2 y ERICa) son típicas de zeolitas erionita como lo descrito por (Treacy *et. al*)⁵⁰. En general, todas las zeolitas erionitas presentan patrones de difracción bien definidos y, por lo tanto, una buena cristalinidad. Los patrones de difracción de rayos X muestran clara evidencia de la presencia de una banda correspondiente al cuarzo en $2\theta = 27^\circ$. En comparación de los patrones de difracción de las zeolitas tratadas: ERIH1 y ERICa con respecto a ERIN; claramente se observa esa modificación ácida, las muestras presentaron un incremento en la intensidad del pico correspondiente al cuarzo. Este comportamiento puede estar relacionado a la desaluminización sufrida a la estructura cristalina, incrementándose con el número de tratamientos ácidos. Los picos típicos de la estructura cristalina de la erionita a un ángulo de difracción 2θ : 7.7, 9.7, 11.76, 13.34, 19.44, 20.7, 21.3, 22.48, 23.48, 25.17, 27.05, 28.00, 30.43, 31.42, 32.02, 33.41 y 35.89° . Un claro efecto del intercambio con calcio (ERICa) el proceso puede ser visualizado a través del progresivo incremento en la intensidad de los picos que aparecen a 16.7° , 31.42° , y a 32.02° (Figura 12).

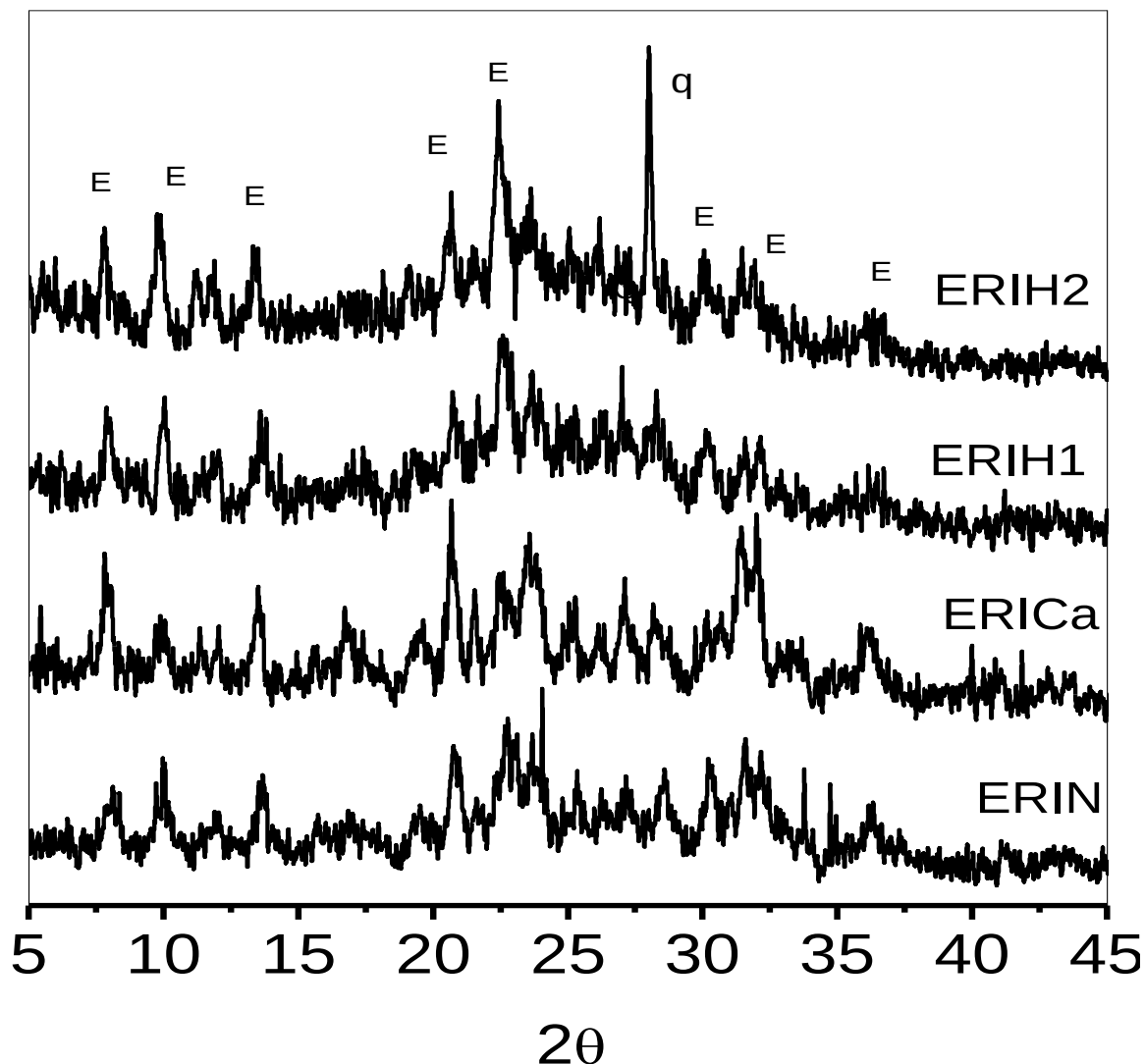


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X (XRD), de erionitas: ERIN, intercambiadas y dealuminizadas. E es erionita y q es cuarzo.

5.2 Adsorción de N_2 . Todas las isothermas de las zeolitas ERI corresponden a una combinación de isothermas Tipo I-IV de la clasificación de la IUPAC (Figura 9) ⁵⁰ lo que indica que estos sólidos poseen una característica muy especial al estar constituidos por microporos (p.e. poros de tamaño menor a 2 nm) y mesoporos (p.e. poros de tamaño entre 2 y 50 nm) en la estructura hueca de estas zeolitas; además del

establecimiento de una zona de saturación hasta presiones relativas cercanas a 0.10. Las isothermas de adsorción a 76 °K en erionitas se muestran en la Figura 13 (volumen adsorbido en cm^3 STP por g de zeolita vs. p/p^0). La capacidad de captación de la erionita modificada se puede inferir cuantitativamente a partir de la isoterma de adsorción según los valores del volumen adsorbido con la meseta de adsorción alcanzada. A medida que esta zeolita sufre modificaciones, mediante tratamientos químicos, sus propiedades de textura se ven afectadas. Se observa que existe una relación entre el comportamiento del ciclo de histéresis con los tratamientos químicos. Además, con los tratamientos térmicos se favorece mayormente la propiedad de adsorción en estos materiales debido a que los microporos son desocupados por los diferentes gases y agua ^{1,11,35, 41, 52}.

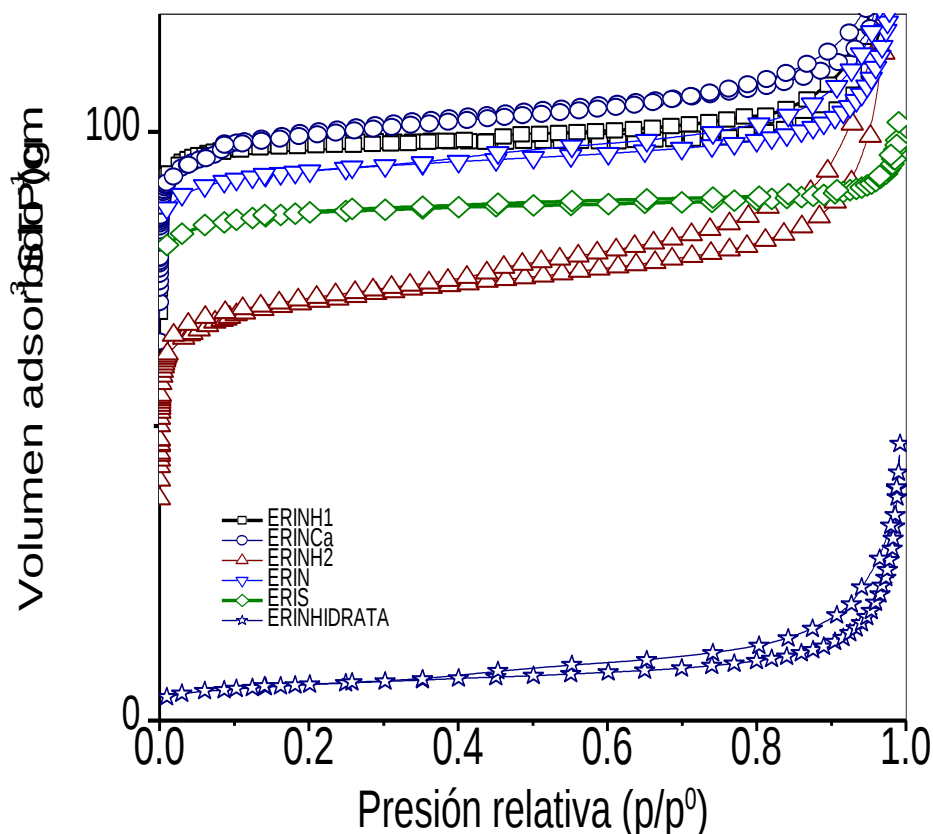


Figura 13. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 °K en zeolita ERIN y tratadas.

Las isothermas de adsorción de alta resolución, revelan que los microporos de estas muestras incluyen tanto ultramicroporos (huecos menores a 0.7 nm) como supermicroporos (intersticios de tamaños entre 0.7 y 2 nm)^{38,52}. Una consecuencia de la estructura microporosa inherente a las zeolitas ERIN, ERIH1, ERIH2 y ERICa se refleja en el mecanismo de llenado de los poros: inicialmente a presiones relativas inferiores a ($p/p^0 < 0.10$) se presenta un llenado primario súbito o llenado volumétrico de los ultramicroporos y posteriormente a presiones más altas un llenado gradual o secundario dadas las interacciones cohesivas entre moléculas del adsorbato en los supermicroporos. A este último mecanismo se le atribuye la forma redondeada de la “rodilla” de la isoterma de adsorción, que ocurre a presiones relativas mayores a 0.01. Dada esta característica a las isothermas se les puede clasificar de tipo I, indicando que la adsorción reversible también se lleva a cabo en los microporos, probablemente en los supermicroporos y/o mesoporos muy finos. Además la isoterma reversible del tipo I es cóncava hacia el eje p/p^0 y a (cantidad de sustancia adsorbida) se aproxima a un valor límite cuando $p/p^0 \rightarrow 1$. Las isothermas del tipo I se presentan en sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas (ejemplo; zeolitas sintéticas, carbones activados, tamices moleculares zeolíticos y ciertos óxidos porosos), donde la adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos más que por la superficie específica interna (Figura 9). Estas isothermas de tipo I, son típicas de los adsorbentes microporosos^{37,42,53}. Estos resultados muestran también que de acuerdo a la IUPAC, todas las isothermas de tipo I con condensación capilar para presiones relativas cuando $p/p^0 \rightarrow 1$ características de adsorbentes donde el llenado de los microporos determina la forma de la isoterma y es el responsable de la fuerte adsorción a bajas presiones relativas⁵⁰; por esta razón los valores de la C_B de la ecuación [13] son negativos (Tabla 3), manifestando que se trata de un reacción exotérmica característico de un proceso de fisisorción durante el mecanismo de llenado de microporos y originando el aumento de una capa adsorbida, fenómeno adquirido debido a los tratamientos químicos a concentraciones relativamente bajas 0.5 N, porque a otras concentraciones ácidas disminuyen su capacidad de adsorción. (Figura 13).

Otra característica interesante de estos materiales porosos es el de poseer una gran área superficial como el volumen microporoso (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros de textura de la zeolita ERIN y con los diferentes tratamientos, determinados a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K.

Zeolita	A_{SB} (m² g⁻¹)	A_{SL} (m² g⁻¹)	A_{St} (m² g⁻¹)	P/P⁰ BET Intervalo	V_Σ (cm³ g⁻¹)	C_B
ERIN	304.8	372.5	48.45	0-0.2131	0.2349	-148.0
ERIH1	320.4	424.3	170.8	0-0.1096	0.1706	-55.03
ERIH2	238.9	296.8	204.4	0-0.1083	0.1535	-92.67
ERICa	342.8	437.8	16.75	0-0.3294	0.1818	-92.67

A_{SB}= Área de la superficie específica BET; A_{SL}= Área de la superficie específica Langmuir; A_{St}= Área externa calculada por el método t, V_Σ= volúmen adsorbido a P/P⁰=0.95 y expresado como el volumen de N₂, C_B= Constante de la ecuación de BET; es el intervalo de la presión relativa usada en el gráfico BET.

Filisova., *et al.* (1992)³³, demostraron experimentalmente que la sustitución de iones Na⁺¹ en muestras de erionita natural por H⁺¹ o Ca⁺² incrementan su capacidad de adsorción en esta zeolita. Estos hechos corroboran el comportamiento para la muestra tratada ERICa con un A_{SB} (m² g⁻¹) de 342.8 siendo superior a las demás tratadas. Observándose que la meseta superior de cada isoterma alcanza una altura característica dependiendo en la identidad de las muestras bajo análisis (Figura 13). La erionita tratada, ERIH2 en todos los parámetros de superficie de adsorción se ven disminuidas, esto indica que los tratamientos a concentraciones mayores con ácidos afectan la estructura de la erionita, disminuyendo su capacidad de adsorción^{39, 45}.

Aunque se deben reconocer dos cosas (i): que el volumen total de poros (V_Σ), de todas las muestras, no son extremadamente diferentes de cada uno de ellos (erionitas relativamente desaluminizadas), y (ii) el volumen total de poros de ERICa desaluminizadas y las muestras de ERIH1 son mayores. En la tabla 3 se aprecian una serie de valores correspondiendo para algunas estructuras importantes de poros,

parámetros obtenidos del análisis de las isothermas de adsorción de N_2 , tales como las áreas de superficie calculadas a partir del modelo de BET y ecuación de Langmuir [2]. En la misma tabla aparecen otros parámetros importantes tales como: C_B (Constante de BET) y volumen total de poros (V_Σ) calculado a partir de la regla de Gurvitsch (aplicado para: $p/p_o = 0.95$), de los sustratos de erionita se presentan en orden decreciente con el siguiente comportamiento: ERICa>ERIH1>ERIN>ERIH2. De la muestra ERIH2 puede deberse al hecho de que las erionitas modificadas dan lugar a una desaluminización moderada o suave y, también existe una gran posibilidad de la presencia de algunos cationes o impurezas voluminosas que pudieran estar bloqueando la entrada a los canales del poro. Es evidente que la capacidad de adsorción del sustrato erionita muestra tres procesos conjuntamente: desaluminización, ensanchamiento del microporo y creación de mesoporos. Para estos casos se proporcionan mas evidencias por los procesos de desaluminización ocasionando la abertura y el ensanchamiento, originando la existencia de supermicroporos, así como también el desarrollo de mesoporos vacíos^{38, 41} (Tabla 4).

Tabla 4. Volumen de poro ($cm^3.g^{-1}$) de la erionita.

Zeolita Erionita	V_Σ	$W_o \alpha_s$	V_{meso}	W_o / V_Σ %
ERIN	0.250	0.205	0.045	76.331
ERIH1	0.170	0.150	0.020	88.235
ERIH2	0.153	0.104	0.049	67.973
ERICa	0.219	0.153	0.028	84.530

W_Σ =volumen total de poros, cercano a la saturación ($p/p_o \sim 0.95$); W_o el volumen de microporo determinado por el método α_s de Sing's, V_{meso} calculado por la substracción de $W_o \alpha_s$ de W_Σ y W_o / W_Σ = representa el grado de cristalinidad de cada zeolita.

Los valores de las Tablas 3 y 4 reflejan la gran capacidad que tienen estos materiales tanto para remover, como para almacenar COV's de ambientes cerrados con éstos gases o de la atmósfera. Además, dada la existencia de ultramicroporos en estos

sustratos, la adsorción de sustancias orgánicas volátiles, inicialmente se lleva a cabo de manera muy rápida (llenado primario) y posteriormente esta remoción se da más gradualmente debido a interacciones cohesivas que empezarían a aparecer entre las moléculas ya adsorbidas y las que están siendo atrapadas en los supermicroporos (llenado secundario). Los datos de adsorción de los derivados del cloroetileno (C_2HCl_n) a bajas presiones fueron evaluados a través de la ecuación de Freundlich, Langmuir y Sips en su forma lineal con el fin de determinar los parámetros de adsorción pertinentes ^{44, 51}.

Los procesos primarios de llenado intenso de los ultramicroporos en la muestra de erionita es evidente al observar una zona de saturación del adsorbente a bajas presiones relativas (p/p^o) , obteniendo las isothermas características de adsorción de N_2 a 77 °K a alta resolución, se muestran en la Figura 13. Esto también manifiesta la existencia de un proceso secundario del llenado de supermicroporos debido a la presencia de una curva característica en la mayoría de las isothermas de N_2 . Esta “rodilla” puede también indicar que algunas multicapas de adsorción están situadas en los mesoporos, y en la superficie externa de la muestra. Una característica adicional de la erionita desaluminizada es la forma de las isothermas de adsorción de N_2 , el hecho de que, a valores altos e intermedios de p/p^o los ciclos de histéresis son del tipo H3 (Figura 10) que no presenta una adsorción límite a p/p^o alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de rendijas según la IUPAC (Figura 9). La proporción de la capacidad del llenado de los microporos para la captación total de adsorción, W_o/V_Σ algunos parámetros indican de alguna manera el grado de cristalinidad de la zeolita en estudio (Tabla 4).

5.3 Microporosidad. Una idea aproximada acerca de que a sucedido con el tamaño original de la abertura elíptica de la erionita (0.36 x 0.51 nm) Figura 2 anexo, será alcanzado a través del tratamiento NLDFIT presuntamente por los canales cilíndricos. Los resultados son acordes para las zeolitas H-mordenitas ^{41,54}. También con los resultados encontrados para clinoptilolitas desaluminizadas ³⁹.

Tabla 5. Volumen total de microporos (W_o cm³ g⁻¹) de erionita intercambiada y desaluminizada, calculada a través de diferentes métodos de análisis.

Muestra	α_s	t	NLDFT	W_{oDA}	n	E_o kJ mol ⁻¹
ERIN	0.205	0.199	0.258	0.131	2	21.0
ERIH1	0.150	0.147	0.144	0.152	2	19.04
ERIH2	0.104	0.097	0.115	0.104	2	15.57
ERICa	0.153	0.145	0.154	0.150	2	20.44

α_s = Método α_s Sing^{^s}, t = es el t -plot empleado de la ecuación de adsorción de Boer, NLDFT = teoría funcional de la densidad no local, W_{oDA} = Dubinin-Astakhov, y E_o = energía característica de adsorción.

Los gráficos α_s a alta resolución para la erionita intercambiada y desaluminizada se muestran en las Figuras 14 y 15. Note que en estos gráficos existen dos regiones lineales: (i) uno ocurre a bajas p/p^o para valores de (α_s), y (ii) otros aparecen a altos valores de p/p^o . Las primeras líneas de esa región pueden ser identificadas con el proceso de llenado de los supermicroporos, desde la saturación de los ultramicroporos ha sido ya alcanzado a esos valores p/p^o ; por esta razón el volumen del ultramicroporo puede ser calculado desde la intersección de los gráficos α_s (Tabla 5). La segunda región corresponde al cálculo tradicional del volumen total de microporos, una vez que todos los microporos (ultramicroporos y supermicroporos) han sido ocupados por el adsorbato (Tabla 5)^{34,45}.

De la Figura 15, se destaca primero, el volumen del microporo incrementando su capacidad de adsorción (para ERIN y ERICa), después para ERIH1 permanece casi constante independientemente de la desaluminización, y finalmente alcanza su máximo en ERIH2.

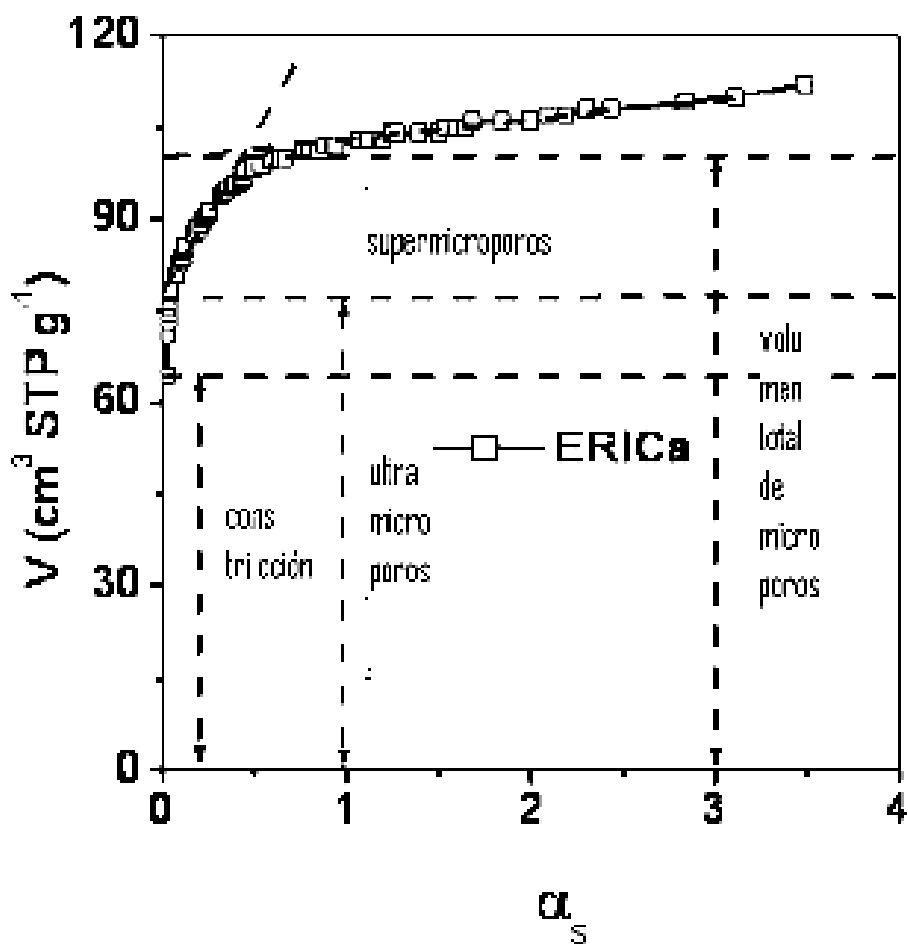


Figura 14. Isothermas α_s de alta resolución para adsorción de N_2 en erionitas (ERICa) desaluminizadas e intercambiadas, mostrando los supermicro poros, ultramicro poros y la región del volumen de constricción.

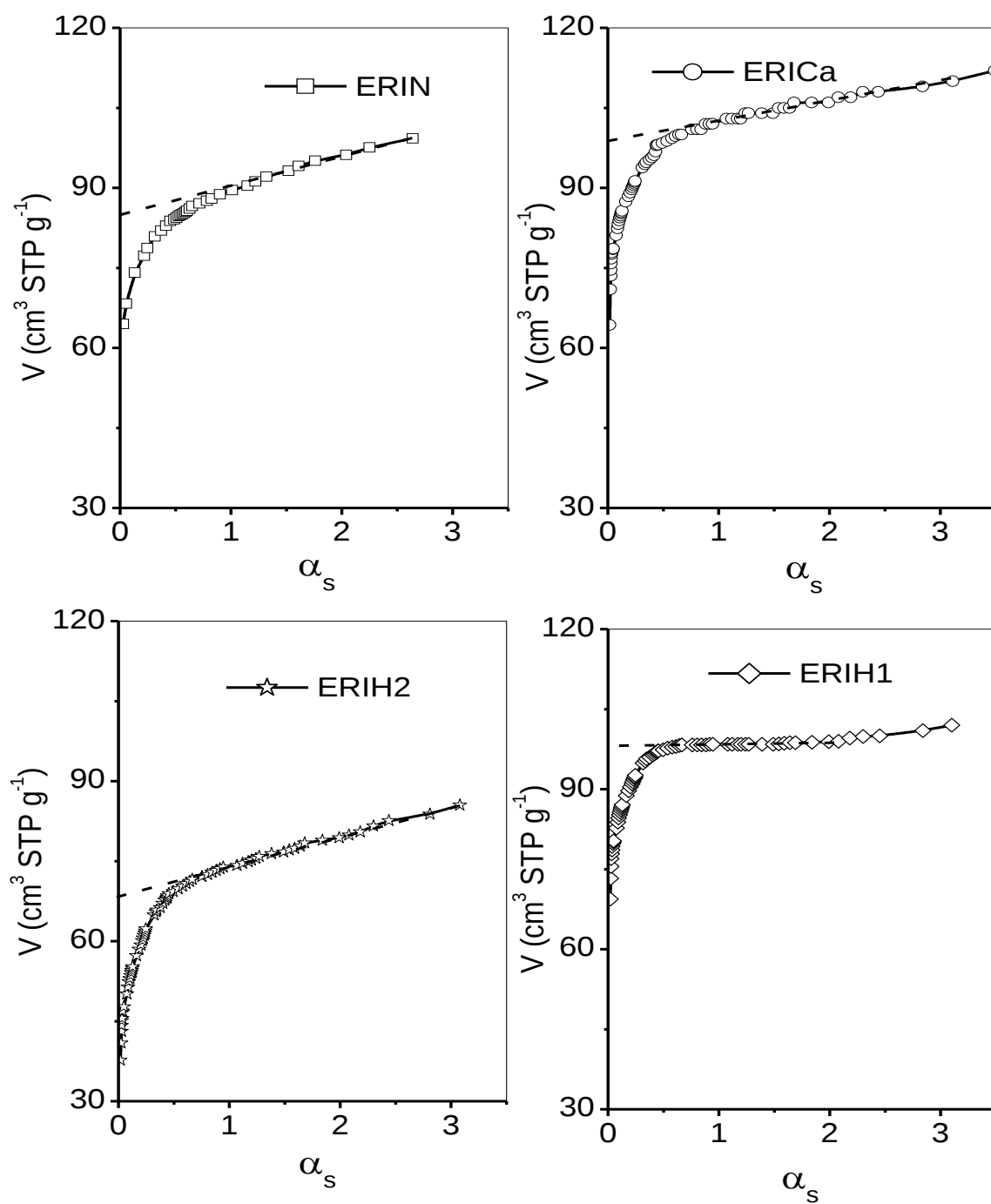


Figura 15. Isothermas de adsorción de N_2 de alta resolución, para (α) en erionita dealuminada e intercambiada, mostrando la región del volumen total de microporos.

Tabla 6. Volúmenes de los Ultramicroporos (um) y Supermicroporos (sm) de la erionita desaluminizada, calculada a través de los α_s .

Erionita	Regiones α_s	$sm-\alpha_s \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$um-\alpha_s \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
ERIN	1-3	0.207	-----
	0.1-0.5	-----	0.173
ERICa	1-3	0.153	-----
	0.5-0.05	-----	0.124
ERIH2	1-3	0.104	-----
	0.5-0.05	-----	0.075
ERIH1	0.7-3	0.150	-----
	0.5-0.05	-----	0.126

Una estimación acerca de la extensión de la mesoporosidad presente en la erionita desaluminizada puede ser posible por sustracción del volumen de microporo $W_o \alpha_s$ de W_Σ (Tabla 4 columna V_{meso}). A partir de esto es posible observar que, el volumen de mesoporos se incrementa con el grado de desaluminización. La muestra (ERIH2) que ha sufrido una fuerte desaluminización presenta un gran volumen de mesoporos. Por lo tanto indica que, junto con H3 la forma del ciclo de histéresis de la adsorción del N_2 de esta muestra, estan siendo generados en el interior de la muestra como el proceso de desaluminización lo describe (Figura 10) ^{29,54,56}. Para ERICa se observa un incremento en el tamaño de los cristales de la zeolita (Figura 20-b y c), incrementado su capacidad de adsorción respecto de ERIH2, ERIH1 y ERIN.

La adsorción física de gases es una técnica muy común para caracterizar las propiedades estructurales de materiales microporosos. Las propiedades físicas, tales como el área de superficie y distribución del tamaño de poro pueden ser calculados a partir de las isothermas de adsorción. Para muchos materiales mesoporosos existe una diferencia en la cantidad de gas adsorbido, estando relacionado directamente a una presión dada, durante la adsorción y desorción manifestándose en forma de ciclos de histéresis. Figura 10.

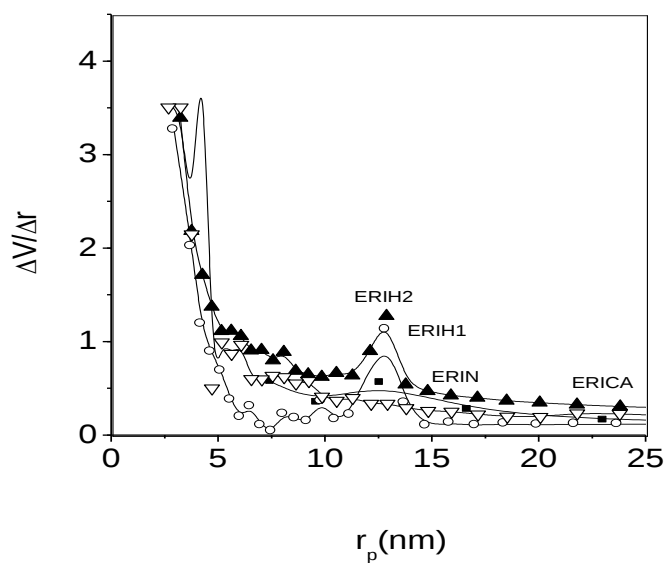


Figura 16. Radios de poros de la erionita con los diferentes tratamientos.

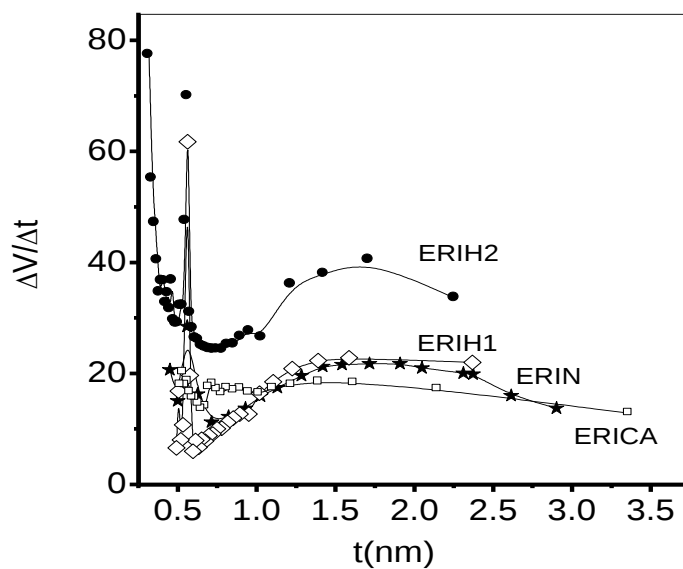
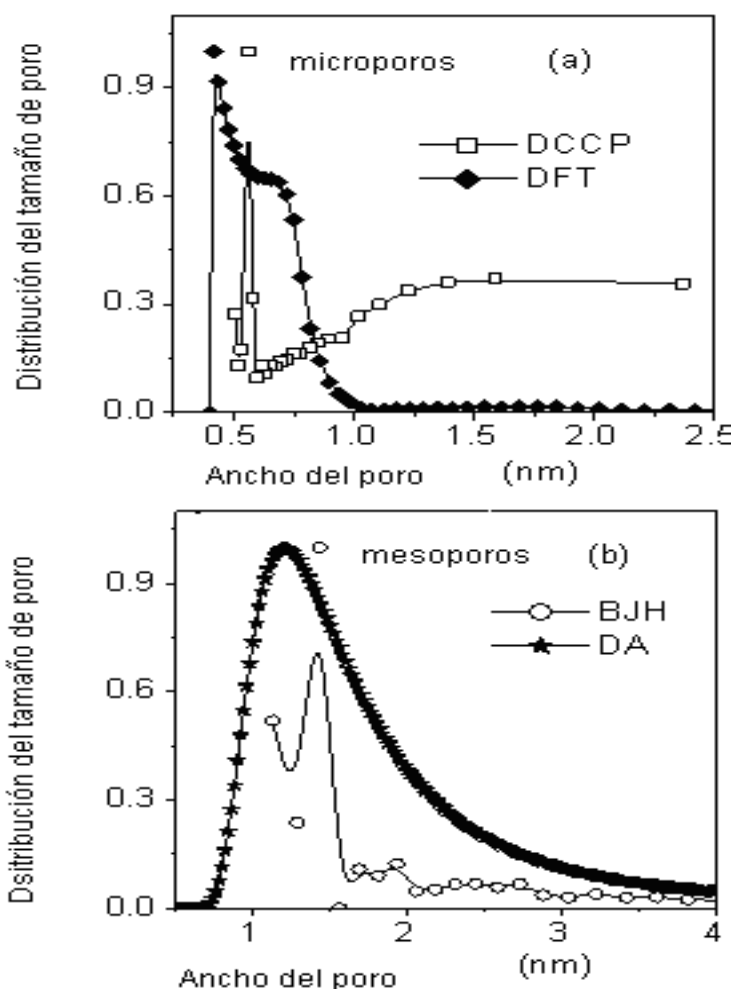


Figura 17. Presencia de microporos y mesoporos de erionita con los diferentes tratamientos.

De la Figura 16 se aprecian los radios de poros que caen dentro del rango entre 0.52 y 0.53 nm mismos que coinciden con los reportados en la literatura. También se observa que los tratamientos con HCl 1N (dealuminado) conducen a una pérdida en la cristalinidad de erionita y a un incremento en el cuarzo (Figura.12). La mesoporosidad creada, destaca la presencia de un grupo de microporos predominante en la zona de aproximadamente 0.57 nm (Figura. 17).

Las curvas calculadas por el método DCCP, este procedimiento proviene de la determinación a partir de los gráficos t , en la Figura 18a en la que puede observarse que existen señales predominantes en la zona de radios de poro r_p **H** 1.868 nm. Se observa también que estas distribuciones se hacen más agudas en función del tratamiento químico a que es sometido este tipo de zeolita. Nuevamente, este efecto es atribuido a la generación de este tipo de poros durante los tratamientos de desaluminización^{39,48}.



Espesor de la capa adsorbida

Figura 18. Distribución del tamaño de poro obtenidas de las curvas diferenciales de adsorción dV/dt , mostrando regiones de (a) microporos y (b) mesoporos a través de los diferentes métodos de análisis.

La desaluminización intercambiada ha desempeñado luego un tipo especial de poros en la erionita, en que los microporos coexisten en conjunto con los mesoporos. El canal de cationes bloquean los efectos observados en esas zeolitas (p.ej. ERICa) estan disminuidos a través del tratamiento de desaluminización por enmascaramiento de su capacidad de intercambio catiónico por lixiviación de Al^{+3} de los sitios de la estructura e introduciendo H^{+1} y Ca^{+2} en los sitios de los cationes restantes. Adicionalmente la desaluminización adquiere un papel en la remoción de material no

zeolítico amorfo, que se encuentran bloqueando los canales de la estructura de la erionita. En suma, la desaparición del enrejado de Al^{+3} (el cuál es un proceso evidente, p.e. ERIH2) causa daños en la estructura del enrejado (por ejem. origina un incremento de mesoporos) ocasionando que los microporos queden desocupados del sustrato erionita y el enmascaramiento de su capacidad de intercambio catiónico no se interfiera ⁵² (Figura 18).

Dependiendo del tamaño y de su geometría molecular pueden entrar y salir fácilmente de esta cavidad a través de las aperturas elípticas. Las moléculas pueden difundirse en forma de zig-zag, debido a que el canal principal en las supercajas en la dirección c no se difunden en forma continua ^{38, 41}.

Las estructuras moleculares de los COV's se observa en las Figuras 1, 2, 3, 4 y 5. Se muestran respectivamente sus diámetros moleculares o distancias en Å entre los diferentes átomos; lo que permite inferir el acceso a los antros u oquedades de la erionita natural y tratada y con ello poder discernir su estancia dentro de los microporos. La substitución de los iones Na^+ en la muestra natural por iones Ca^{+2} o por iones H^+ incrementa su capacidad de adsorción de esta zeolita (Figuras 7, 8-a y 8b).

5.4 Composición química.

Otro de los parámetros estudiados en este tipo de materiales fue la composición química por métodos de Absorción Atómica (AA). Así como su porcentaje de cada uno de ellos en forma de óxidos y en partes por millón (ppm) respectivamente (Tablas 7 y 8).

Tabla 7. Resultados del análisis por absorción atómica (AA) de la erionita (ERIN).

Zeolita	Ca ppm	%	Mg ppm	%	Na ppm	%	K ppm	%
ERIN	18,168.2	13.0	11024	6.64	14831.8	5.50	15660.5	0.783
ERICa	29,466.0	21.0	2894.8	1.74	2799.7	1.05	17664.9	0.883
ERIH1	11,322.0	8.11	7162.2	4.31	1099.9	0.40	8665.8	4.33
ERIH2	19,066.0	6.48	13780.9	0.831	1466.5	0.543	16665.0	0.833

Análisis realizado por el departamento de Ciencias Agrícolas de la BUAP.

Respecto al análisis químico elemental, se demuestra que la concentración atómica porcentual de las muestras: ERIH1 y ERIH2 en comparación con ERIN se observa una evidente disminución de los iones alcalinos y alcalinotérreos de Na^{+1} , K^{+1} , Ca^{+2} y Mg^{+2} respectivamente; sucediendo lo mismo con el Fe^{+3} . Para ERICa se incrementa la concentración de Ca^{+2} tal como se estimaba (Tabla 9).

Tabla 8. Análisis químico de zeolita ERI, (% en peso) en forma de óxidos.

MUESTRA	SiO₂	Al₂O₃	Na₂O	K₂O	CaO	MgO	Si/Al
ERICa	135.47	34.138	2.83	2.127	29.38	28.85	3.96
ERIN	157.5	38.22	14.84	1.886	18.18	11.009	4.12
ERIH1	168.92	30.92	1.07	10.431	11.34	7.146	5.463
ERIH2	191.81	30.50	1.45	2.086	9.06	1.377	6.98

Del análisis químico de la zeolita ERI en porciento en peso, se observa que la relación Si/Al para ERIH1 y ERIH2 se incrementó debido a los tratamientos químicos; sin embargo para ERICa se ve ligeramente disminuída. Estos resultados muestran una tendencia aproximada para la relación Si/Al: ERIH2 > ERIH1 > ERIN > ERICa. (Tabla 8).

El estudio del análisis elemental químico reveló que la erionita al protonarse con HCl reemplaza a los iones alcalinos y alcalinotérreos, tal como se observa en la Tabla 9. Respecto a ERICa se ven incrementados, puesto que otros trabajos previos demuestran que se da cierta preferencia por los iones Ca^{+2} sobre los de Na^{+1} durante el proceso de intercambio iónico, lo cual permite afirmar que se trata de un material con alto contenido de iones. Este fenómeno también se presenta con otras zeolitas naturales del tipo chabazita que tienen preferencia también por los iones K^{+1} , respecto de los cationes alcalinotérreos.

Se puede inferir que esa alta especificidad por el ión K^{+1} se deba a sus propiedades de intercambio iónico. Además esta característica le confiere a esta zeolita un gran potencial en la técnica de separación de gases, como intercambiador de iones para retención de metales pesados y como catalizador ^{33,55}.

Tabla 9. Microanálisis químico de la erionita utilizada en este trabajo (ERI), obtenida por MEB- EDS (% en peso).

ELEMENTOS	ERIN	ERIH1	ERIH2	ERICa
O	59.95	59.65	41.49	61.54
Na	1.28	0.24	0.143	0.373
Mg	0.713	0.386	0.366	0.50
Al	6.60	4.303	3.433	6.55
Si	27.11	33.01	32.29	26.70
K	1.72	1.01	0.766	1.54
Ca	1.446	0.623	0.533	2.46
Fe	1.163	0.85	0.533	0.343
Si/Al	4.107	7.671	9.405	4.076

De la Figura 19, se destaca la concentración atómica en % (picos) de los valores de cada elemento de acuerdo a los diferentes tratamientos de la erionita. En la Tabla 9 se resumen los valores de los resultados obtenidos por triplicado para cada muestra, destacándose en general, la disminución de los iones en las muestras tratadas en comparación con ERIN. Para ERICa se incrementa el Ca^{+2} tal como se esperaba ^{54,55,56}. El objetivo de introducir cationes grandes de Ca^{+2} en la estructura cristalina de la erionita fue con el fin de mejorar su capacidad de adsorción para los organoclorados, respecto a lo observado para la muestra ERIN. Para los tratamientos ERIH1 y ERIH2 – es decir tratamientos ácidos- provocan el desbloqueo de las ventanas de entrada, provocando el aumento del grado de participación de Na^{+} y K^{+}

favoreciendo el intercambio iónico. Los espectros correspondientes de estas zeolitas se muestran en la

Figura 19. Se puede afirmar que el Silicio (Si) es el elemento predominante. Estos resultados tienen una tendencia aproximada para la relación Si/Al: $ERI_{H2} > ERI_{H1} > ERI_N > ERI_{Ca}$ (Tabla 8).

Esto puede conllevar a establecer que el intercambio iónico favorecen predominantemente en los procesos de adsorción de los clorados en estudio. Los resultados experimentales previos de este fenómeno, coinciden con los reportados por la bibliografía ^{55, 56}.

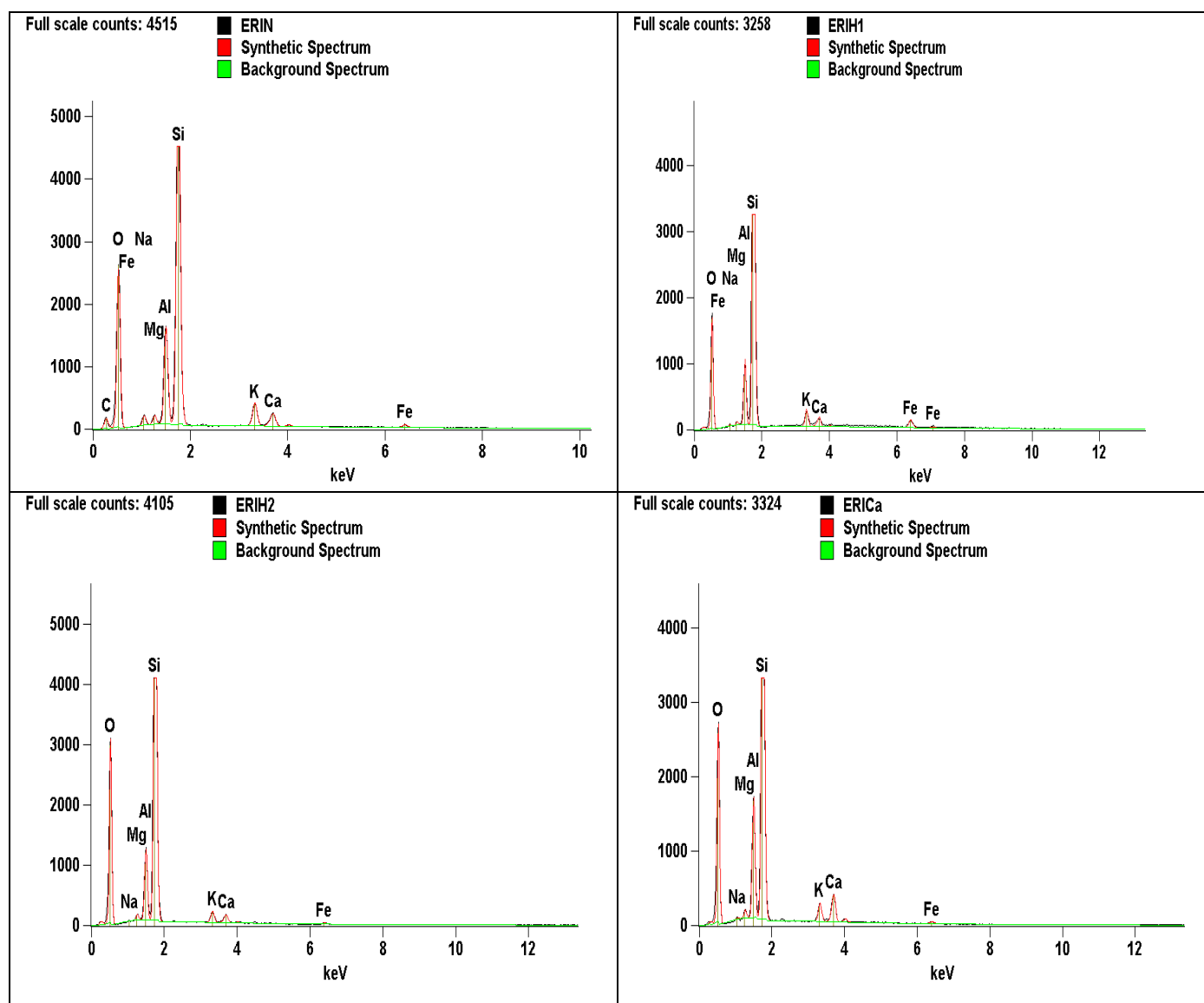


Figura 19. Picos de concentración atómica en % de cada uno de los elementos de acuerdo a cada tratamiento (Espectro EDS de una partícula de ERIN).

5.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS).

Las imágenes obtenidas por (MEB-EDS) permiten observar a la estructura de la zeolita ERI a diferentes ampliificaciones. Los cristales de la zeolita ERI presentan formas de tipo fibroso, tal como se observa nítidamente de las imágenes de MEB. En consecuencia para evaluar la relación Si/Al y especialmente conocer los efectos de los tratamientos químicos por desaluminización e intercambio de la zeolita erionita han sido analizados por (MEB-EDS), figura 20.

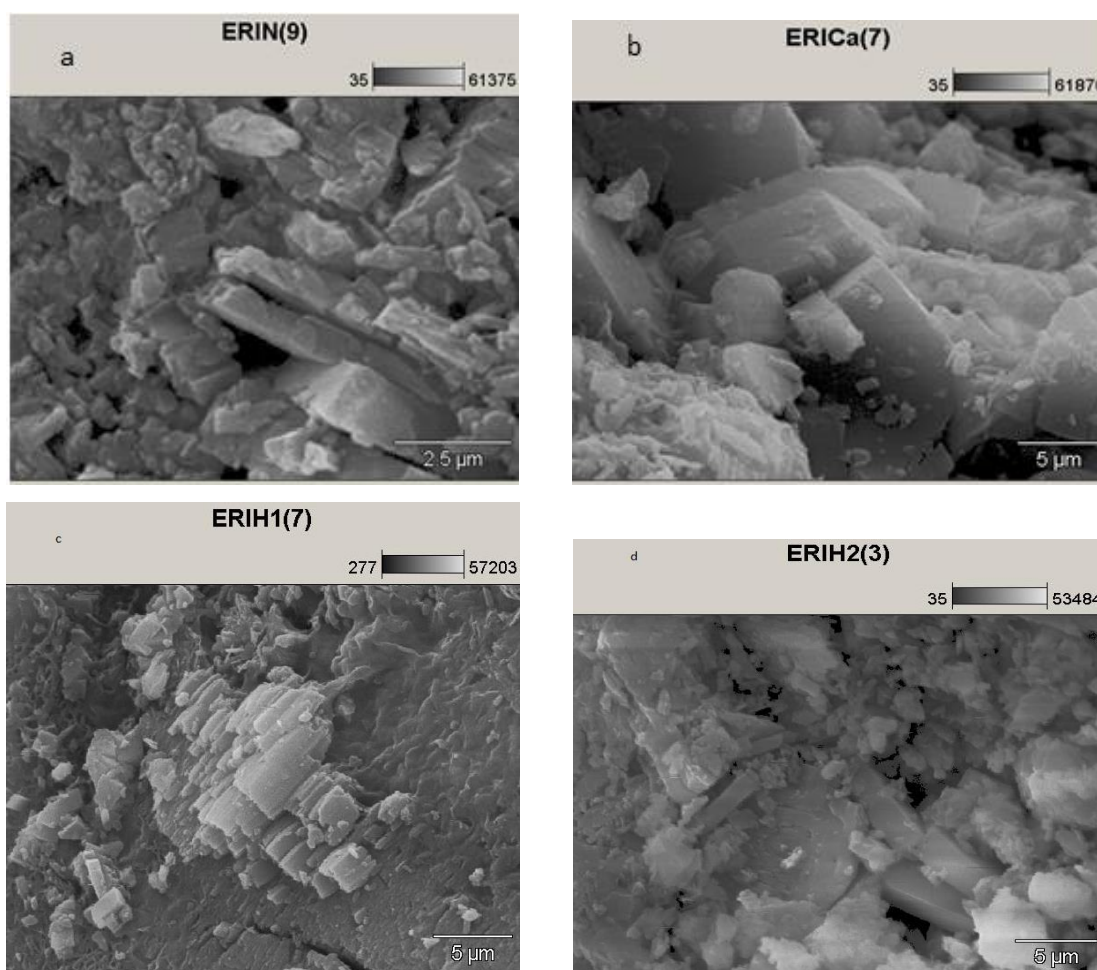


Figura 20. MEB-EDS. Topología de ERIN (a), ERICa (b), ERIH1 (c) y ERIH2 (d). En 3D. Sin y modificadas.

En la figura 20 a, se observa la presencia de pequeños cristales característicos de erionita (ERIN) (testigo); además de destacar el material secundario (arcilla, vidrio, cuarzo, etc.) lo que dificulta el proceso de observación. Para ERICa Figura 20 b, se ven incrementados los porcentajes de iones Ca^{+2} puesto que otros trabajos demuestran que se da cierta preferencia por estos iones sobre los de Na^+ durante el proceso del intercambio iónico, lo cual nos permite decir que se trata de un material con propiedades iónicas. Este fenómeno también se presenta con otras zeolitas naturales del tipo chabazita que tiene preferencia también por los iones K^+ respecto de los cationes alcalinotérreos a baja fuerza iónica. Podemos inferir que esa alta especificidad por el ión K^+ sea probablemente la explicación del alto contenido de potasio de la erionita y chabazita naturales ⁵⁷. Debido a tales características y que además posee propiedades higroscópicas, este material al ser observadas al MEB, tiene la desventaja de ocasionar descargas al intentar alcanzar grandes aumentos (mayores de 50,000) y a altos voltajes puesto que la muestra tiende a calcinarse e impide un óptimo enfoque. Para las imágenes c y d, ERIH1 y ERIH2 se aprecian con mayor nitidez los cristales característicos para esta zeolita, como consecuencia del tratamiento químico con HCl, que degrada el material no zeolítico, destacan cristales de mayor dimensión, más exentos de material secundario. Lo que podemos resaltar que para estos procesos es recomendable realizar una serie de lavados previamente a la observación al Microscopio Electrónico, se debe deshidratar la zeolita natural a temperaturas de aproximadamente 100 ° C por 48 o 72 hrs para eliminar el agua y evitar con ello las posibles descargas en las imágenes.

5.6 Microscopía de fuerza atómica (MFA).

Otro de los estudios realizados a la erionita natural (ERIN) fue un análisis topológico de la superficie por microscopía de fuerza atómica (MFA), en diferentes formas de ERIN, destacándose que se trata de un material altamente heterogéneo de superficies rugosas y oquedades lo que le proporciona una mayor superficie de adsorción alto. Además permite observar la estructura de ERIN en tercera dimensión del adsorbente

en diferentes ampliaciones ^{58, 59} (Figura 21). El equipo con el que se obtuvieron las imágenes se muestra en la Figura 11. También se destaca que la zeolita tipo ERIN presenta estructuras porosas uniformes, es posible pensar que los canales y poros característicos de la zeolita, representan nanoespacios vacíos, propiedad que le da un

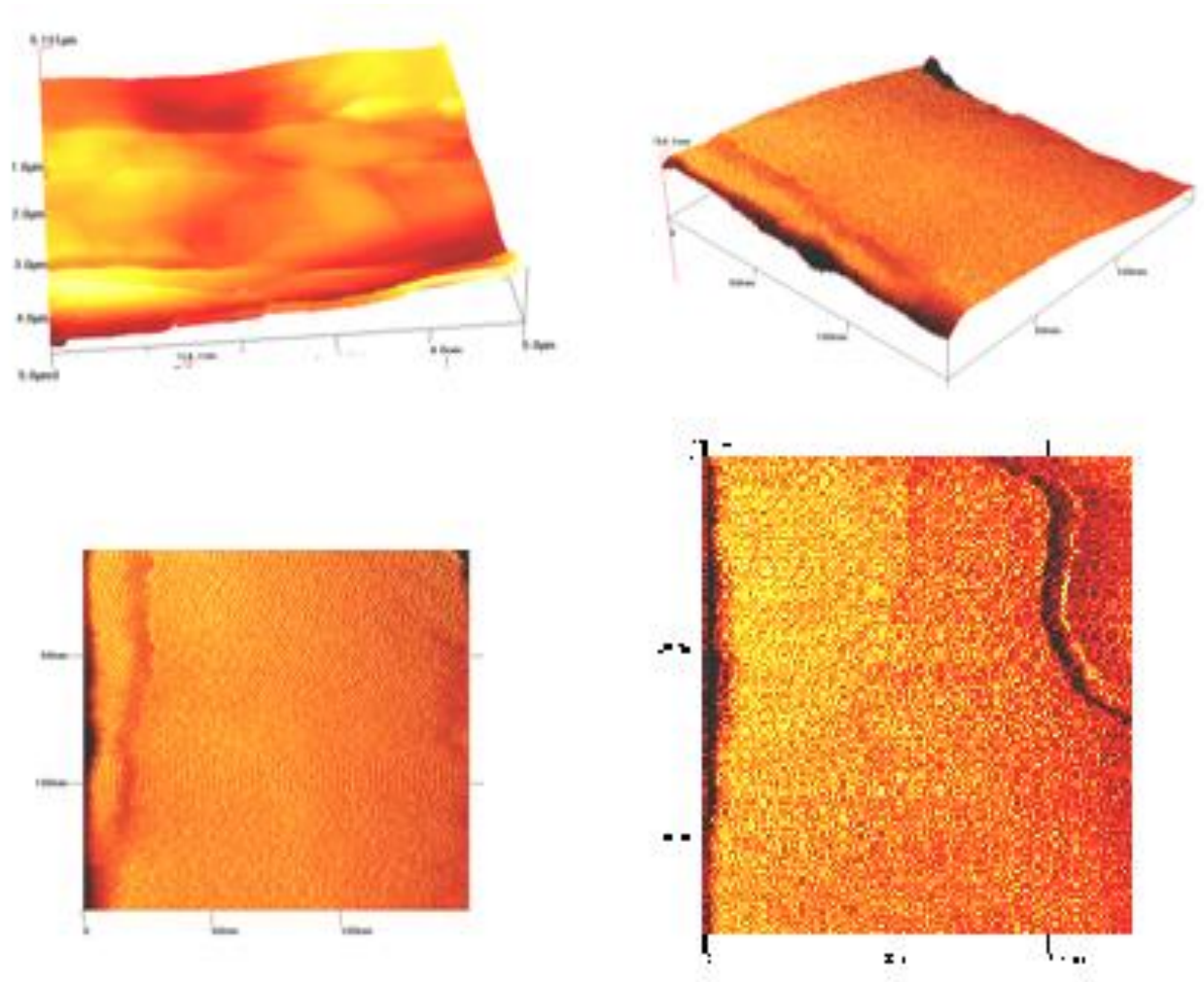


Figura 21. Imágenes en 3D de zeolita (ERIN) en microscopía de fuerza atómica (MFA). Vista topográfica ^{58, 59}.

gran potencial en la técnica de separación de gases, como intercambiador iónico para retención de metales pesados entre otras propiedades ⁴¹.

5.7 Microscopía óptica.

También se realizó otro estudio topológico a ERIN por microscopía óptica (configuración de reflexión), destacando una superficie heterogénea otorgándole las mismas propiedades de quimisorción anteriormente ya mencionadas (Figura 22).

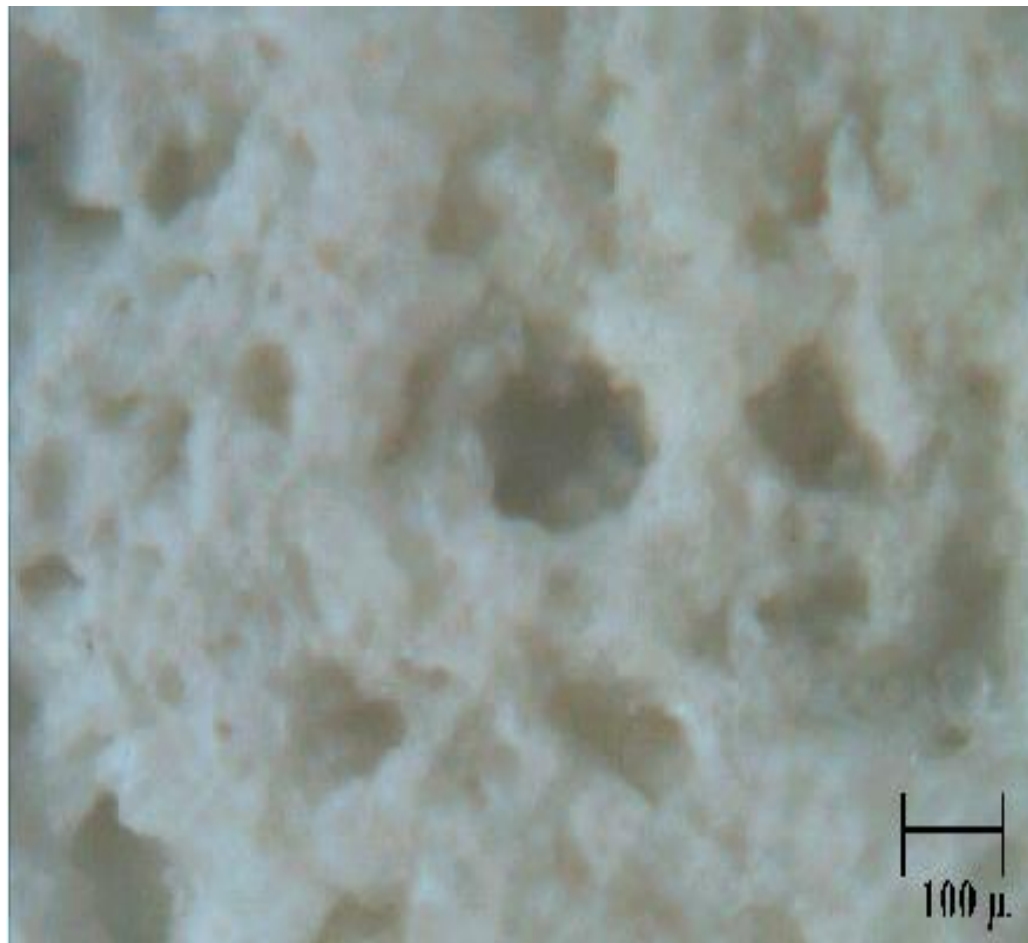


Figura 22. ERIN-21-c. Campo oscuro, 4X2 pulido.

De esta figura se destaca que se trata de un material altamente heterogéneo de superficies rugosas y oquedades lo que le proporciona una mayor superficie de adsorción característica específica de materiales porosos.

5.8 Cromatografía de gases (CG). Cromatogramas.

De los datos experimentales obtenidos por cromatografía de gases de los COV's, se obtuvieron los cromatogramas (picos de adsorción) a cinco diferentes temperaturas para cada uno de los adsorbatos. Durante este proceso se realizaron múltiples repeticiones hasta la obtención de los cromatogramas más representativos (Figuras 23 al 28)^{52,53,57}.

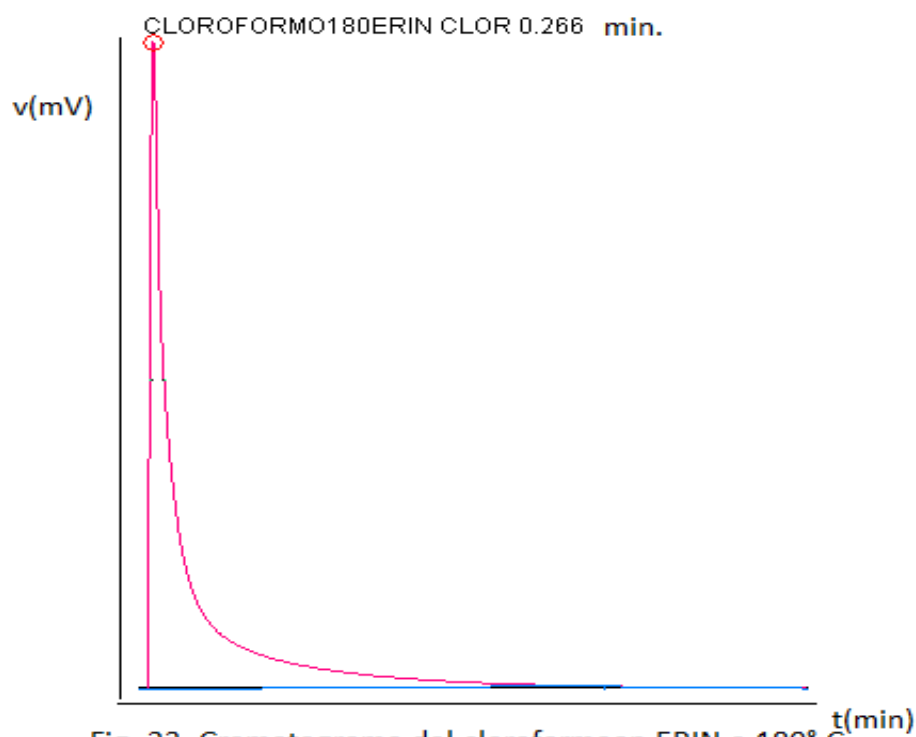


Fig. 23. Cromatograma del cloroformoen ERIN a 180° C.

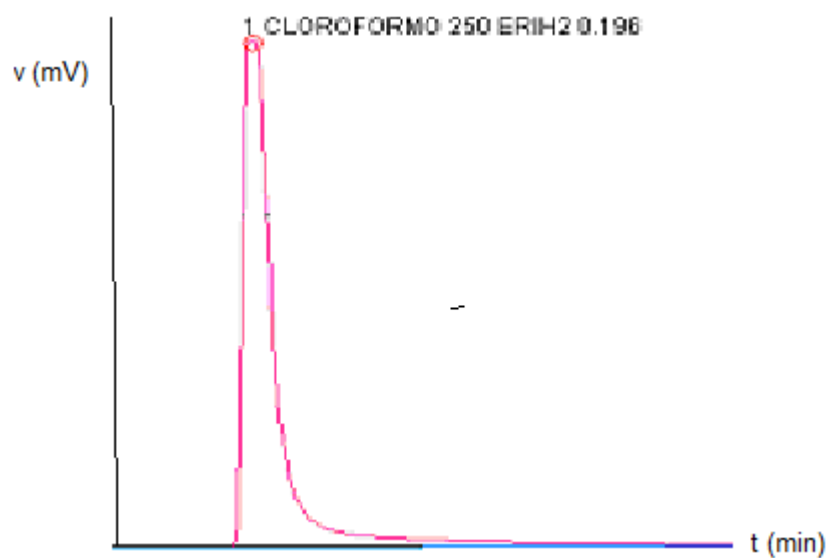


Figura 24. Cromatograma, cloroformo en ERIH2 a 250 °C.

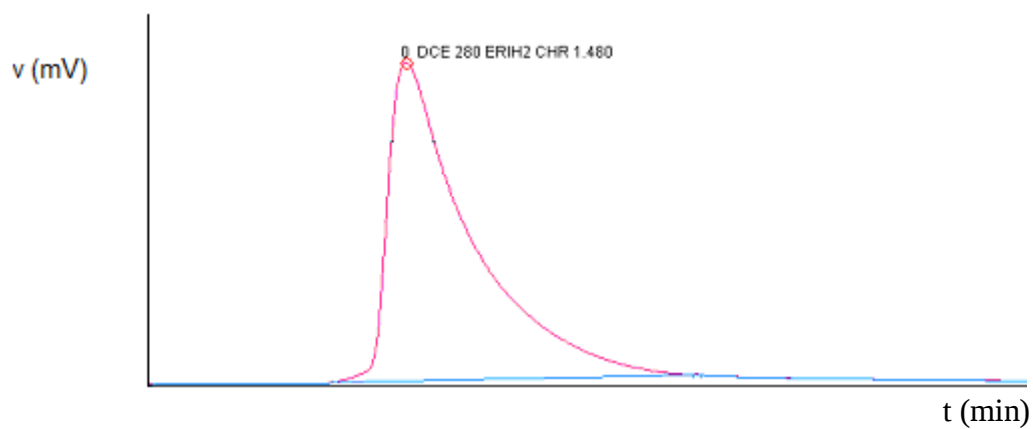


Figura 25. Cromatograma del DCE en ERIH2 a 280° C.

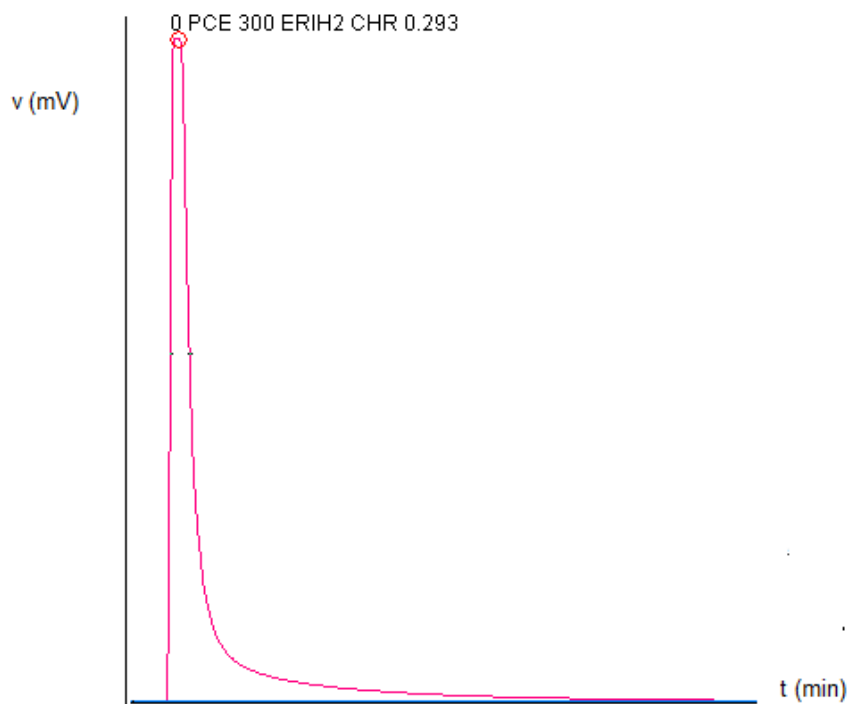


Figura 26. Cromatograma del PCE en ERIH2 a 300 °C.

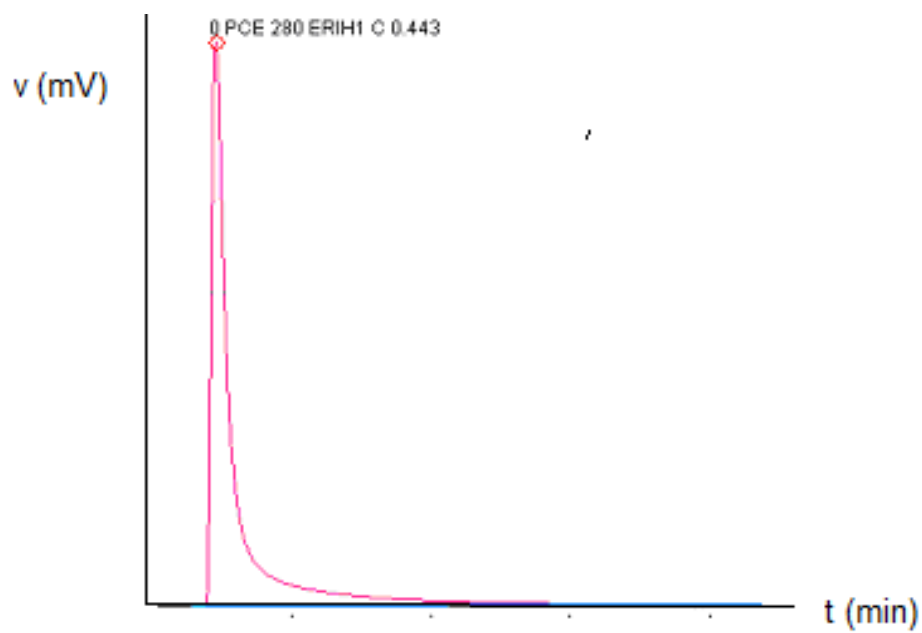


Figura 27. Cromatograma del PCE en ERIH1 a 280 °C.

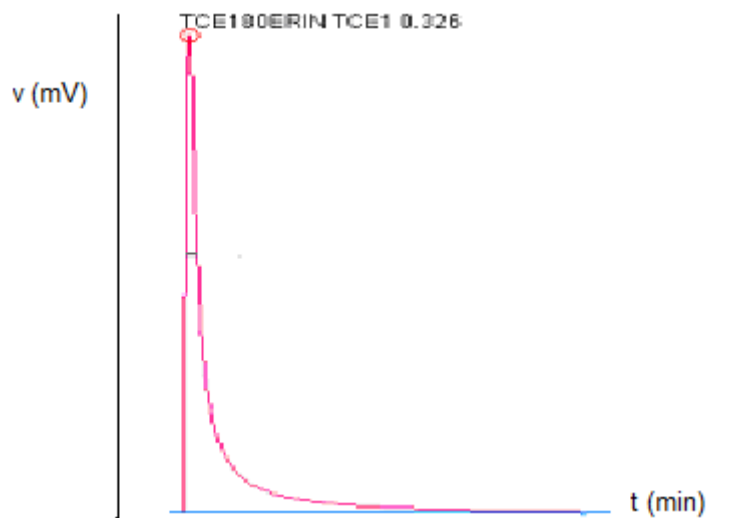


Figura 28. Cromatograma de TCE en ERIN a 180 °C.

Las mediciones cromatográficas se realizaron por adsorción de los adsorbatos cloroformo y cloroetilenos en zeolita erionita (ERIN) y modificadas: ERIH1, ERIH2 y ERICa. Las isothermas de equilibrio de adsorción se determinaron a partir del tiempo de retención (t_r) del pico. El pico base corresponde a la presencia de microporos en el que los efectos de todos los otros procesos de transporte posible fueron considerados. En las (Tablas 1-7. Anexo), se reportan los datos experimentales bajo las condiciones propias del proyecto para cada uno de los COV's y, como resultado de ello se obtuvieron las isothermas correspondientes por el método gravimétrico. El flujo o velocidad del gas acarreador (He) fue controlado por medición de aproximadamente de 30 a 42 mL/min. La señal de salida registrada en el FID se recuperó en forma de cromatogramas (picos) ⁶⁰.

5.9 Isotermas de Adsorción de cloroformo y cloroetilenos.

A partir de los cromatogramas y por el método gravimétrico se obtuvieron las isotermas de adsorción para cada uno de los adsorbatos en estudio contenidas en diferentes columnas tratadas: **ERIH1, ERIH2, ERICa** y sin tratar **ERIN**⁶¹. A cinco diferentes temperaturas: 453, 473, 523, 553 y 573 °K.

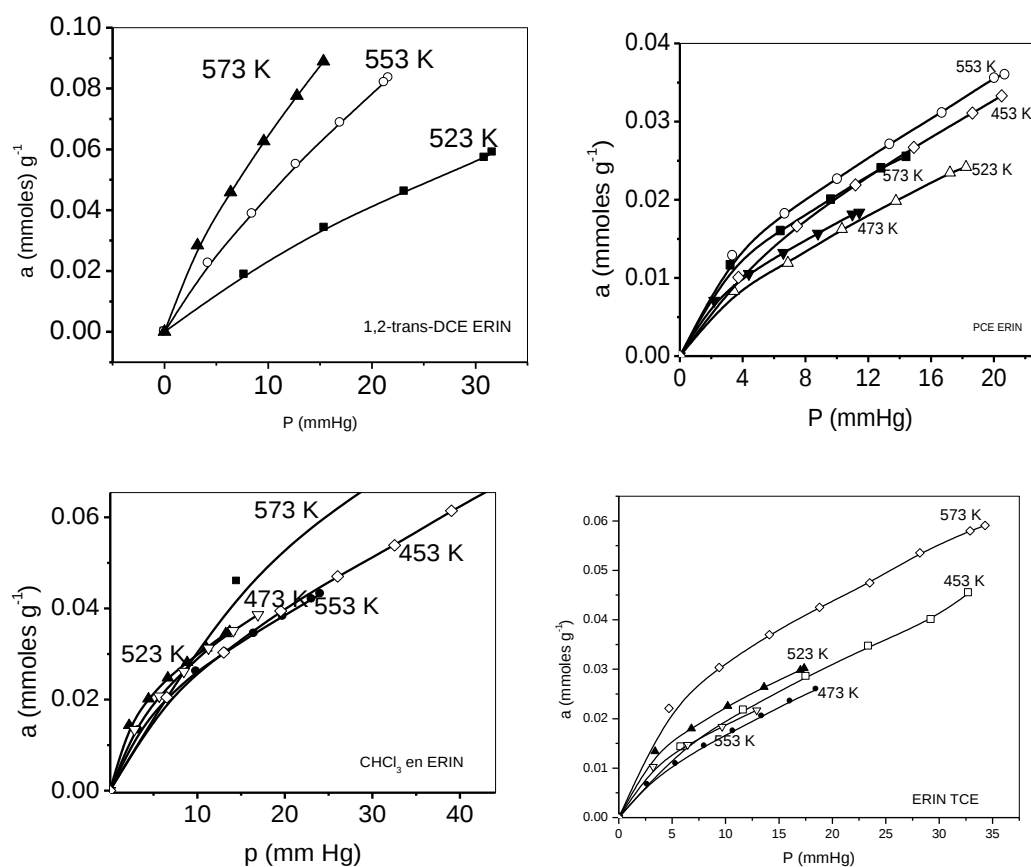


Figura 29. Isotermas de adsorción de los C₂HCl_n en ERIN a diferentes temperaturas.

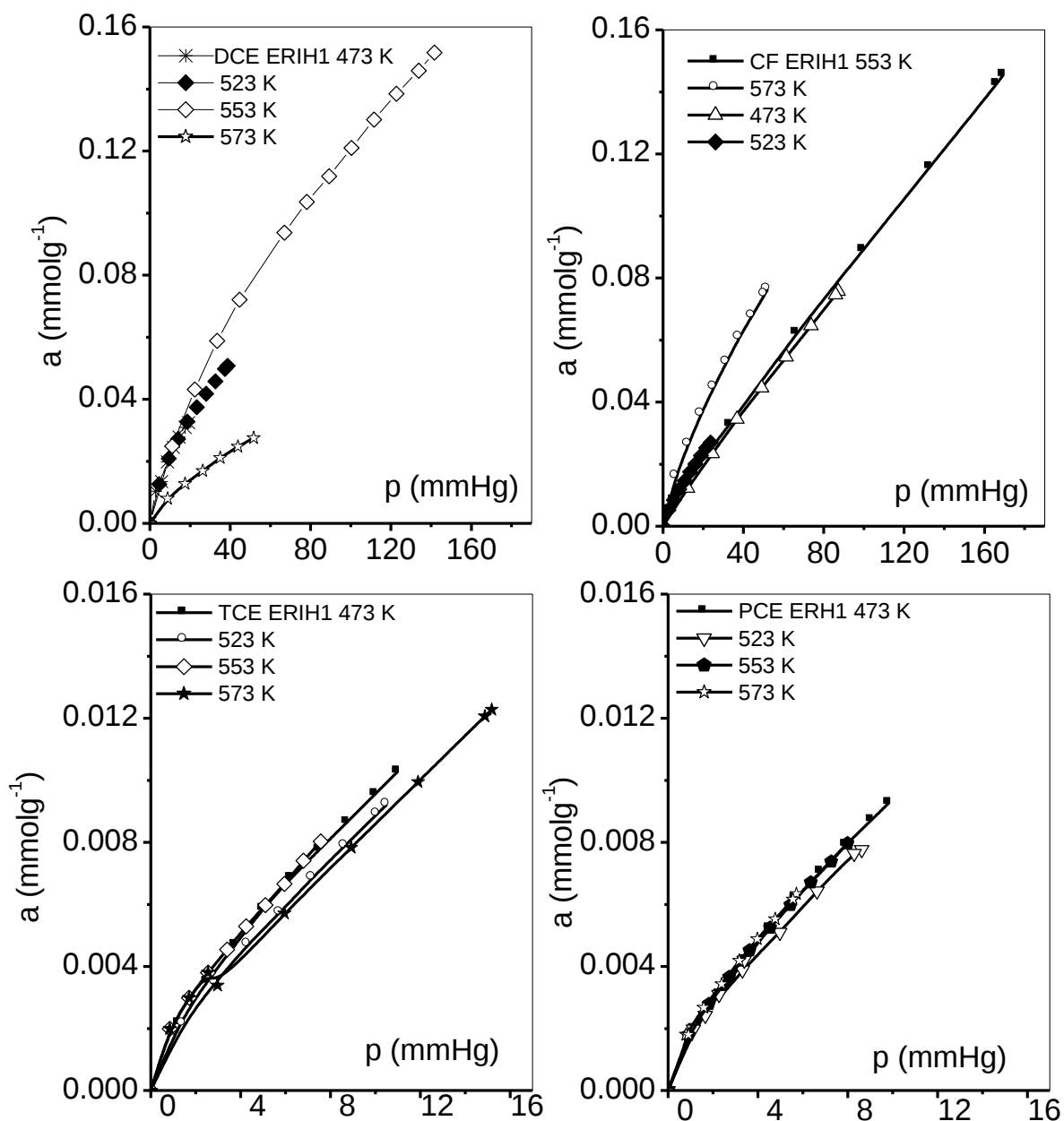


Figura 30. Isotermas de Adsorción de C_2HCl_n a diferentes temperaturas en ERIH1.

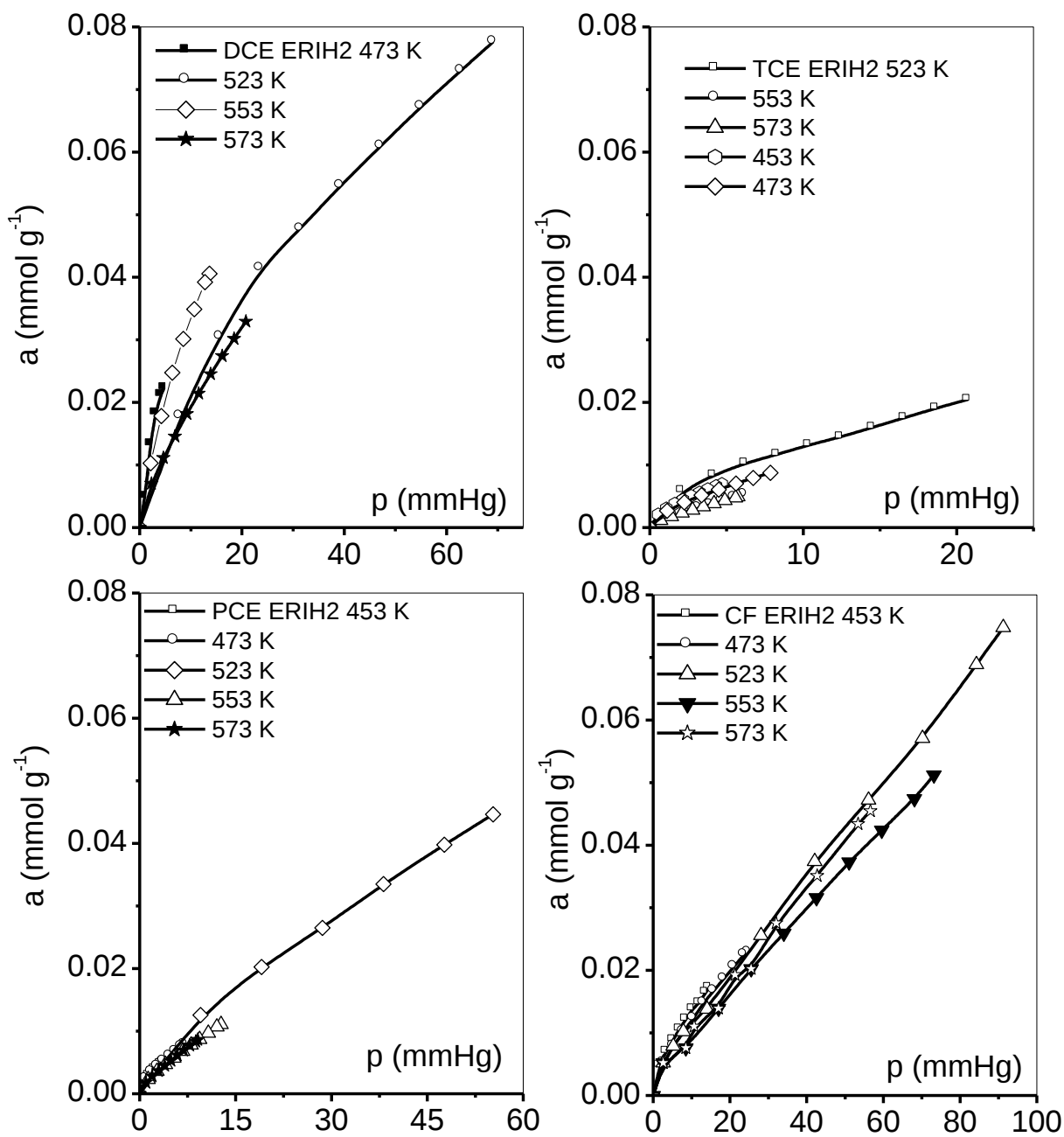


Figura 31. Isotermas de Adsorción de C_2HCl_n a diferentes temperaturas en ERIH2.

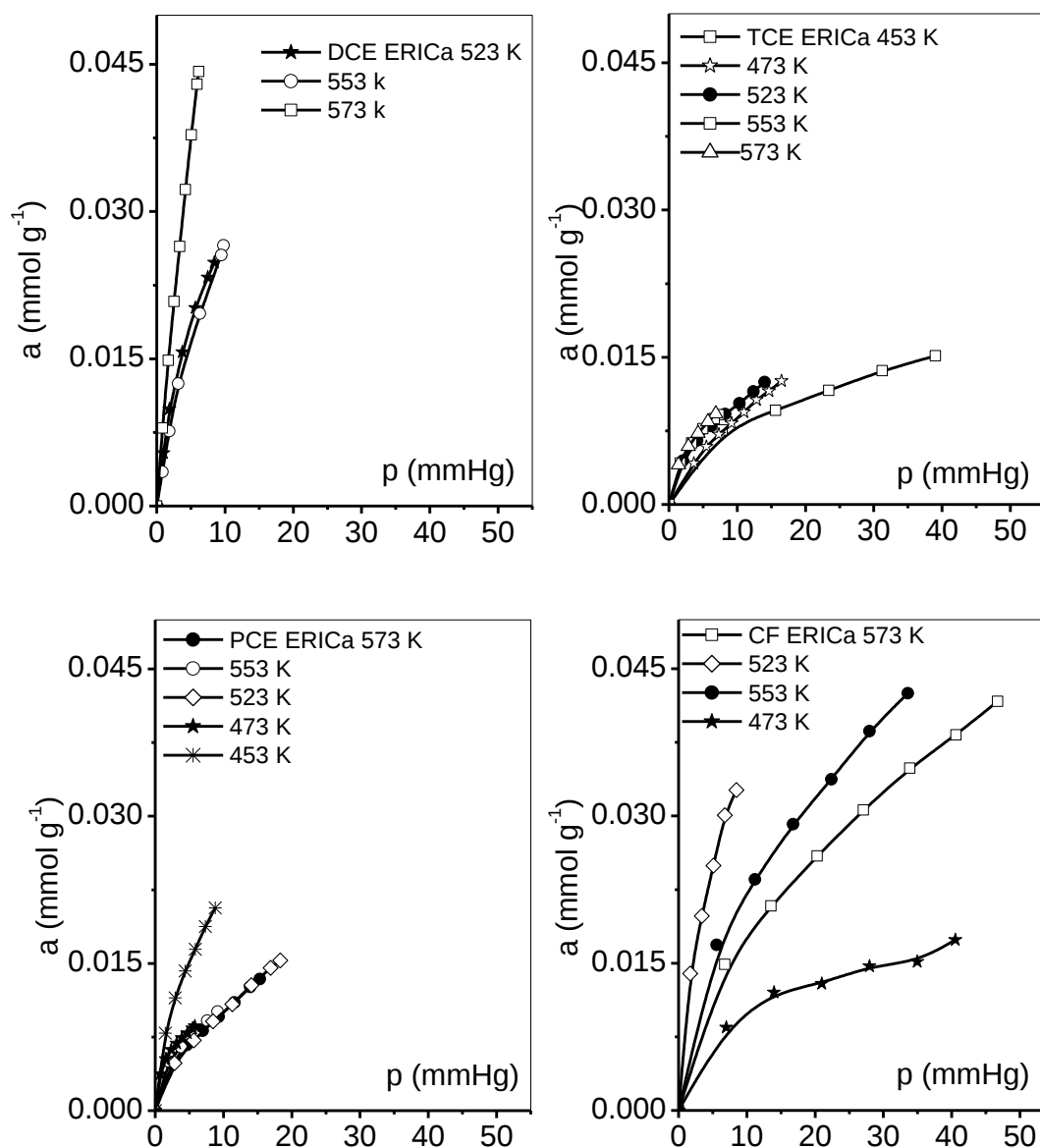


Figura 32. Isotermas de adsorción de C_2HCl_n a diferentes temperaturas en ERICa.

Estas isotermas de adsorción muestran la variación del volumen adsorbido con respecto al espesor de la capa adsorbida (t); la pendiente dV/dt de estos diagramas representan los procesos de llenado que ocurren en poros de dimensiones

moleculares (microporos). Por esta razón, la gran mayoría de los adsorbentes empleados con fines tecnológicos puesto que presentan altos volores de área de superficie y son así mismos altamente porosos. Por lo tanto, estos substratos pueden tener aplicaciones a nivel industrial principalmente como adsorbentes muy selectivos, intercambiadores iónicos y, lo mas importante, como catalizadores con actividades y selectividades excepcionales en un gran numero de reacciones ^{47,49}. Las isothermas de adsorción de los clorados (presión relativa, p/p^0 versus volumen adsorbido en cm^3) en condiciones estandares de temperatura y presión (STP), (por sus siglas en inglés) por gramo de zeolita a diferentes temperaturas en los sólidos estudiados adsorben grandes cantidades de contaminantes ⁵⁷. Por lo tanto, describen las isothermas de adsorción características en función de cada columna tratada. Para el caso de los tratamientos ácidos ERIH1 y ERIH2 se produce un adsorbente modificado por medio de los mecanismos de decationización y dealuminización que sufre este material. Además es posible que se lleve a cabo la disolución de sílice amorfa que bloquea los canales en la estructura de la zeolita, por lo tanto reduce su capacidad de intercambio iónico de la muestra modificada.

5.10 Isothermas de adsorción en forma lineal de Freundlich.

A continuación se muestran las isothermas correspondientes para cada uno de los COV's después de haber aplicado la ecuación de Freundlich, al describir una linea recta indicando que se trata de un material microporoso (Figuras 33 a 41). Los parámetros de la ecuación de estas estimaciones están dados en la Tabla 10. Aunque estas isothermas tiene un origen empírico, puede demostrarse teóricamente considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie. En este tipo de isothermas no hay un recubrimiento límite ni se propone una adsorción monomolecular, sino multimolecular y, a presiones moderadamente bajas la dependencia de la cantidad adsorbida con la presión presenta un comportamiento similar a las isothermas de Freundlich por ser el

modelo matemático (ecuación 1) mas frecuentemente utilizado para describir la retención de compuestos orgánicos clorados en adsorbatos porosos ^{61,62}.

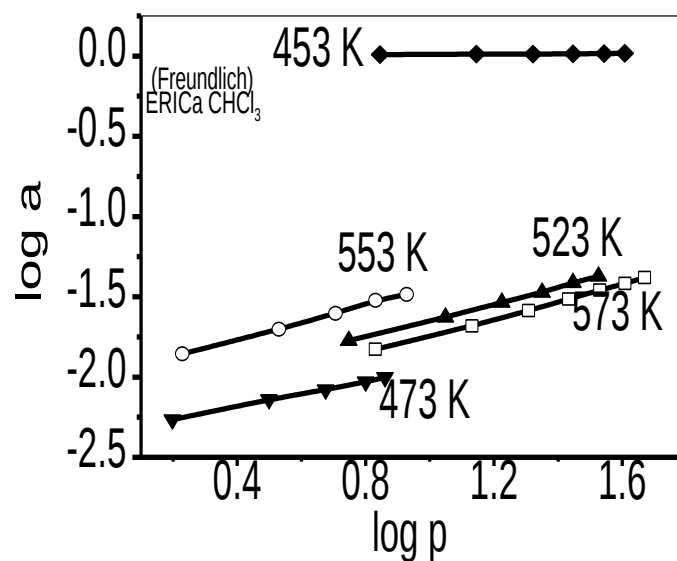


Figura 33. Isotermas de adsorción en forma lineal de la ecuación de Freundlich, para CHCl_3 en ERICa, a diferentes temperaturas.

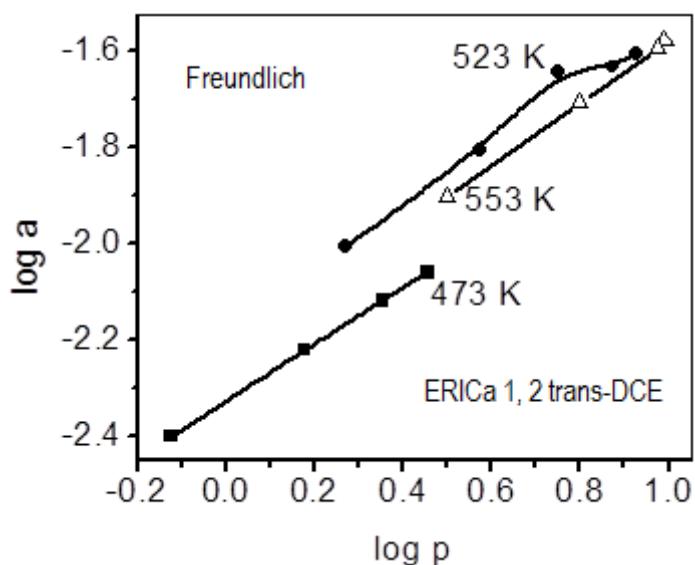


Figura 34. Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich, de *trans*-1,2-DCE en ERICa, a diferentes temperaturas.

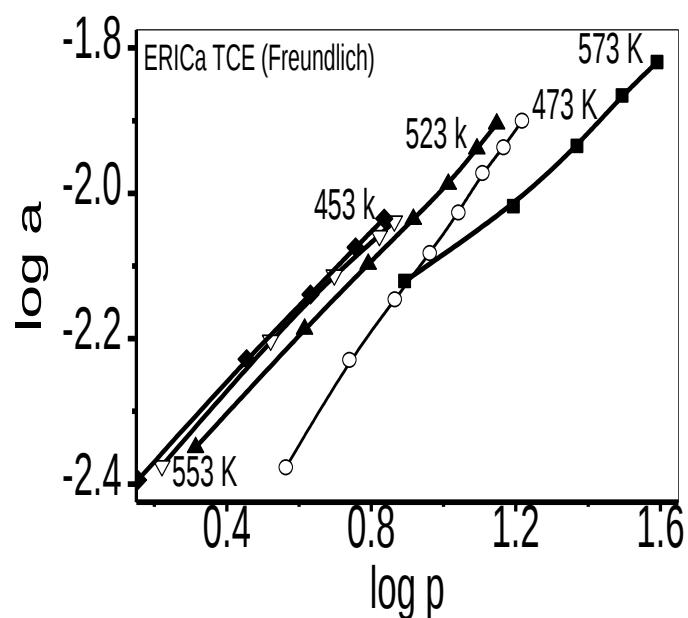


Figura 35. Isotherma de adsorción en forma lineal de Freundlich, del TCE en ERICa a diferentes temperaturas.

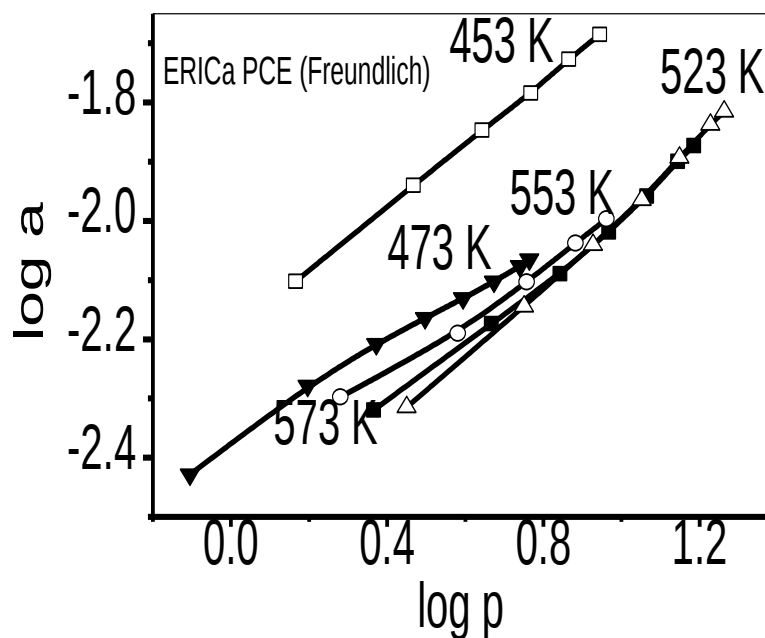


Figura 36. Isotherma de adsorción en forma lineal de Freundlich, de PCE en ERICa, a diferentes temperaturas.

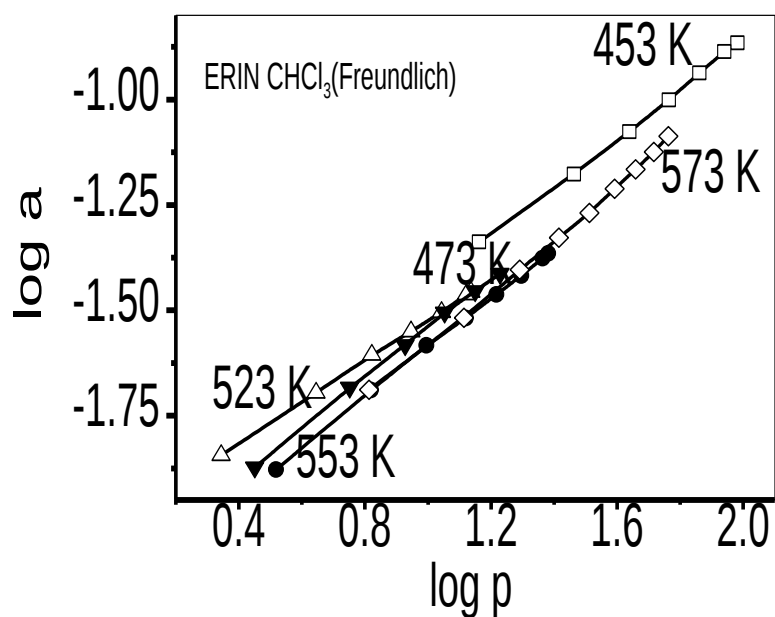


Figura 37. Isotherma de adsorción en forma lineal de Freundlich del CHCl_3 en ERIN, a diferentes temperaturas.

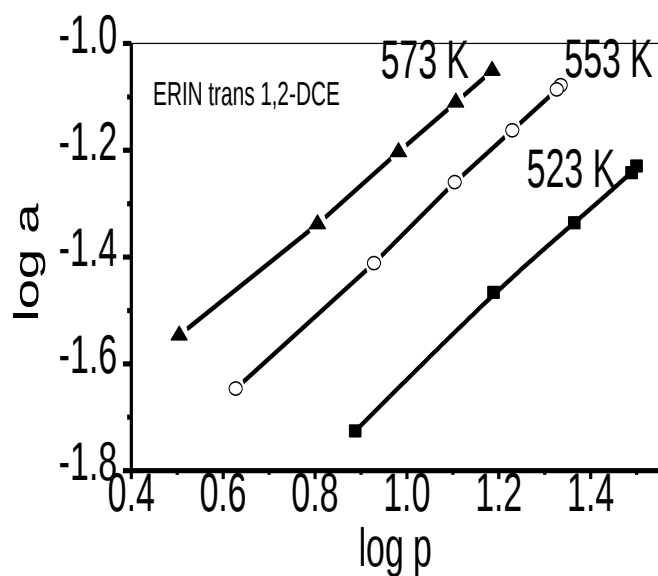


Figura 38. Isotherma de adsorción en forma lineal de Freundlich, de DCE en ERIN, a diferentes temperaturas.

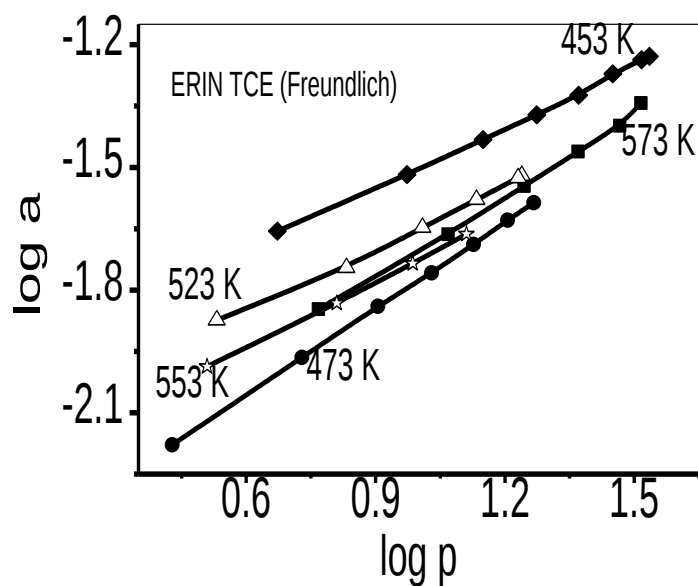


Figura 39. Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich, TCE en ERIN, a diferentes temperaturas.

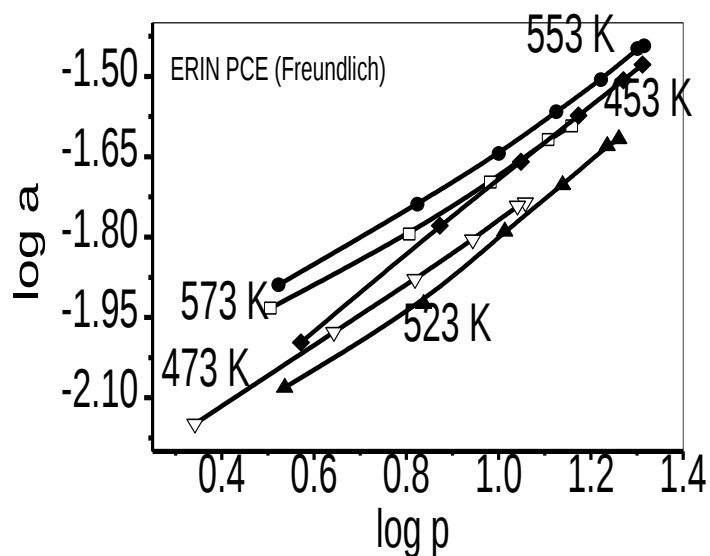


Figura 40. Isoterma de adsorción en forma lineal de Freundlich, PCE en ERIN, a diferentes temperaturas.

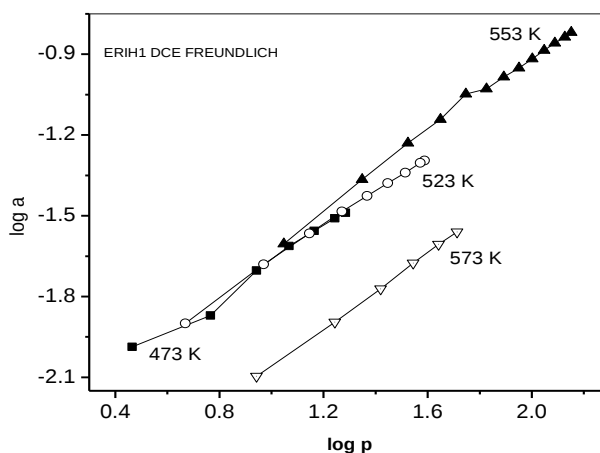


Figura 41. Isotherma de adsorción en forma lineal de Freundlich, DCE en ERIH1, a diferentes temperaturas.

Tabla 10. Parámetros de la ecuación de Freundlich para ERIN.

Adsorbato	T K	$K_F \times 10^3$	n	R
Dicloroetileno	523	3.702	1.246	0.999
	553	7.028	1.242	0.999
	573	12.065	1.371	0.999
Tricloroetileno	453	3.315	1.421	0.999
	473	4.515	1.552	0.999
	523	7.038	1.976	0.998
	573	10.032	2.007	0.998
Tetracloroetileno	453	2.299	1.525	0.996
	473	3.916	1.728	0.999
	553	8.65	1.759	0.998
	573	8.344	1.905	0.997
Cloroformo	473	7.35	1.702	0.999
	523	9.76	2.050	0.999
	553	6.67	1.688	0.999

Además, experimentalmente son para datos de un amplio rango de concentraciones. Estas isothermas, expresan o demuestran propiedades de materiales con superficies altamente heterogéneas (microporosas). Las figuras 33 a la 41, de zeolitas: ERIN y modificadas (ERIH1, ERIH2 y ERICa) muestran que la adsorción se ajustan al modelo de isothermas de Freundlich. Así como también; a las isothermas de Langmuir. Las constantes K y n fueron calculados para cada uno de los cloroetilenos y cloroformo (Tabla 10), donde K es un parámetro relacionado con la temperatura y n es una constante característica para los sistemas de adsorción en estudio. Los valores obtenidos de n para tricloroetileno y cloroformo a temperaturas altas muestran una buena adsorción, puesto que están dentro de los límites entre: 2 y 10. Interpretándose como un tipo de quimisorción favorable ⁶⁰. El valor numérico de $1/n$ cuando es < 1 , indica que la capacidad de adsorción es solo ligeramente retenido a concentraciones bajas en el equilibrio. Estas isothermas no predicen algún tipo de saturación del adsorbente por el adsorbato; así que la cobertura de superficie es infinita pronosticada matemáticamente, indicando un tipo de adsorción de multicapa en la superficie ⁶¹.

5.11 Isothermas de adsorción en forma lineal: Dubinin-Astakhov (DA).

Los cálculos para la obtención de las isothermas de adsorción de gases en sólidos microporosos generalmente se aplica la ecuación Dubinin-Astakhov ^{62,63} [13] obteniéndose los diagramas específicos para cada uno de los clorados en los diferentes adsorbatos: ERIN, ERIH1, ERIH2 y ERICa (Figuras 42 a 57) a diferentes temperaturas experimentales, para destacar la representación mas razonable del comportamiento de los cloroetilenos limitados por el adsorbente de poros pequeños.

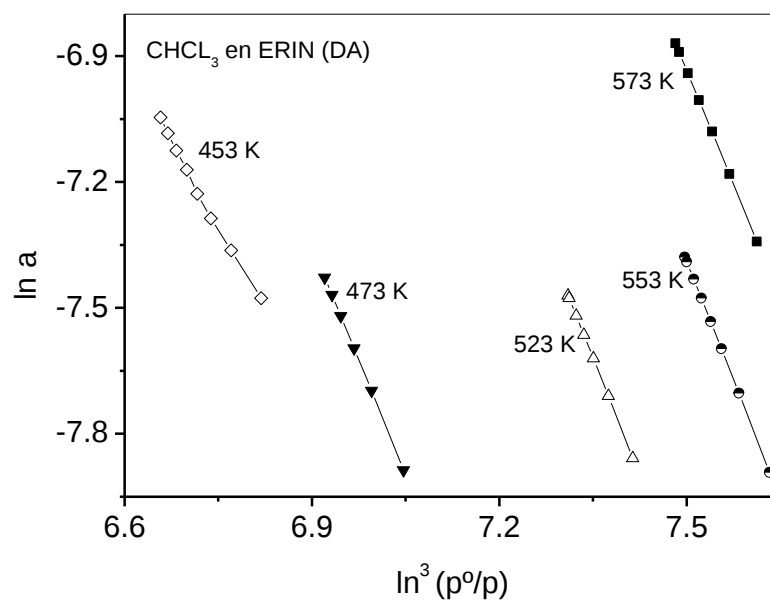


Figura 42. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de CHCl₃ en ERIN, a diferentes temperaturas.

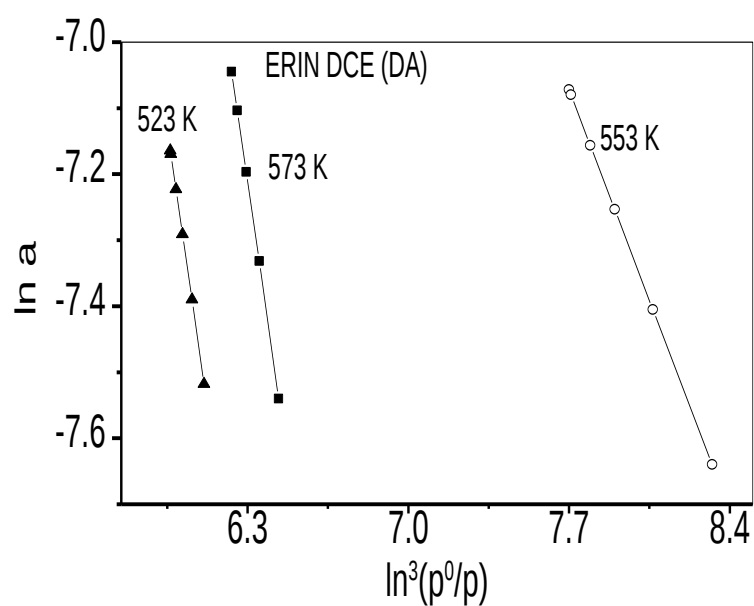


Figura 43. Isotermas de adsorción (DA) en forma lineal de DCE en ERIN a diferentes temperaturas.

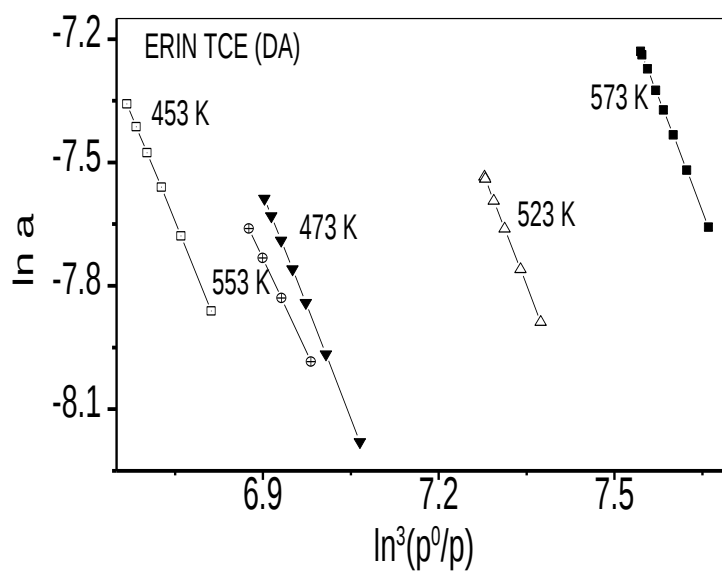


Figura 44. Isotermas de adsorción (DA) en forma lineal de TCE en ERIN a diferentes temperaturas.

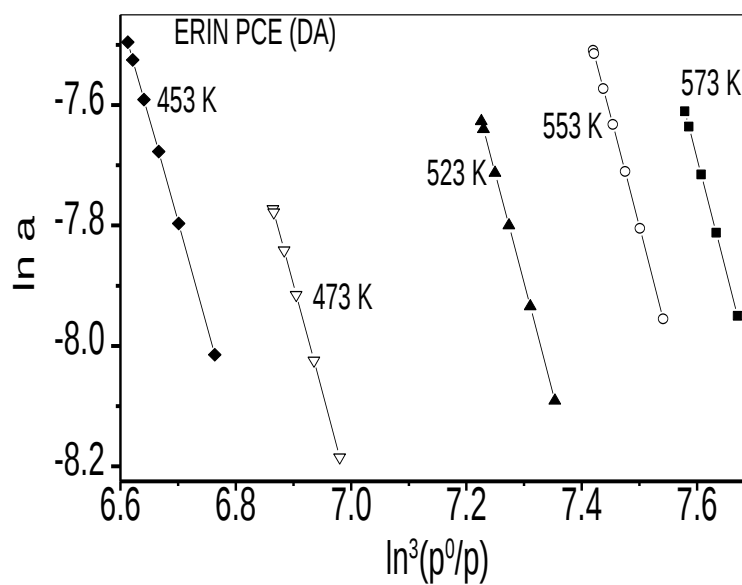


Figura 45. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de PCE en ERIN a diferentes temperaturas.

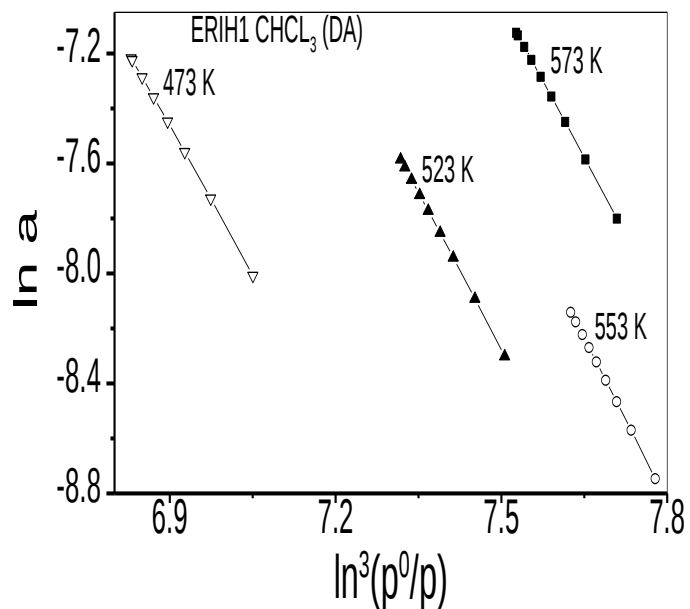


Figura 46. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de CHCl_3 en ERIH1 a diferentes temperaturas.

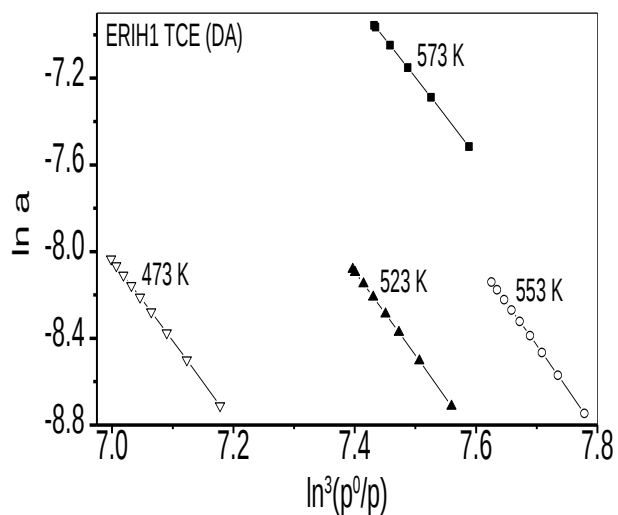


Figura 47. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de TCE en ERIH1 a diferentes temperaturas.

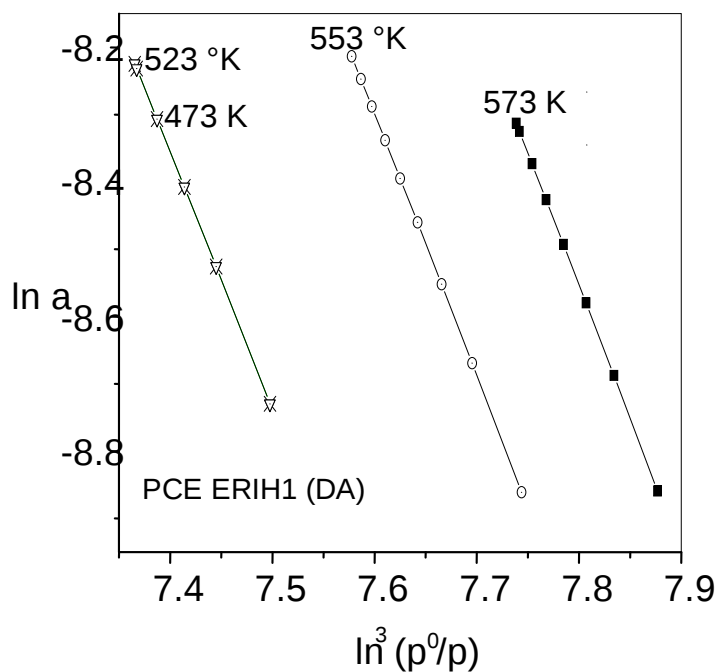


Figura 48. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de PCE en ERIH1 a diferentes temperaturas.

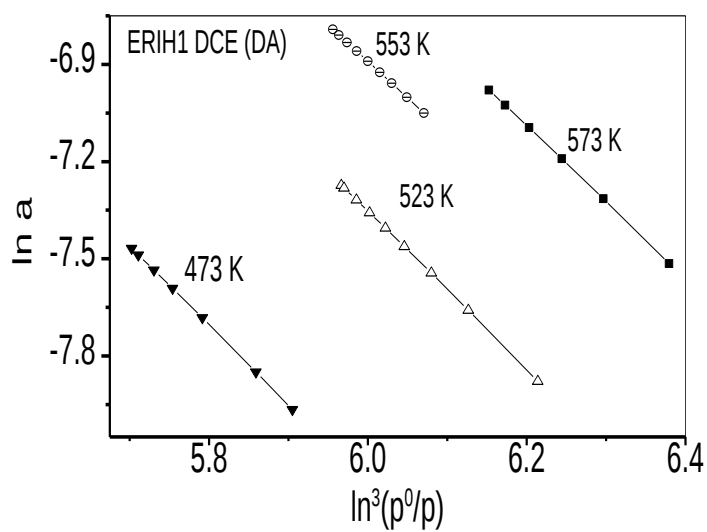


Figura 49. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de DCE en ERIH1 a diferentes temperaturas.

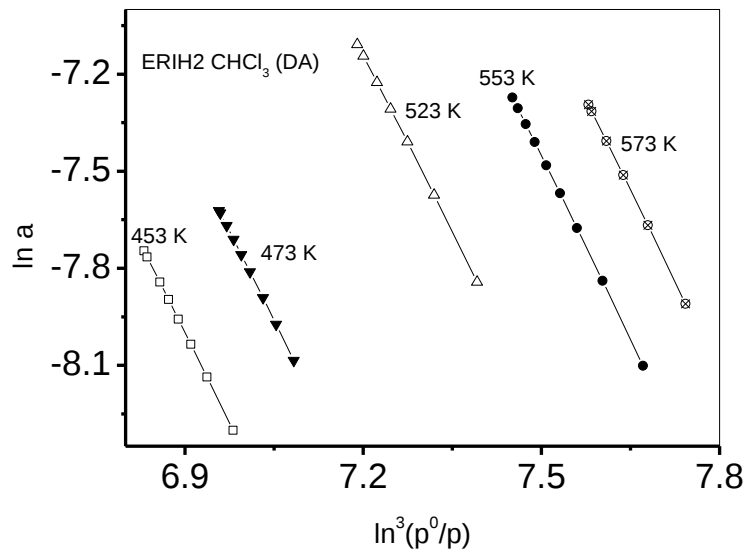


Figura 50. Isothermas (DA) en forma lineal para la adsorción de CHCl_3 en ERIH2, a diferentes temperaturas.

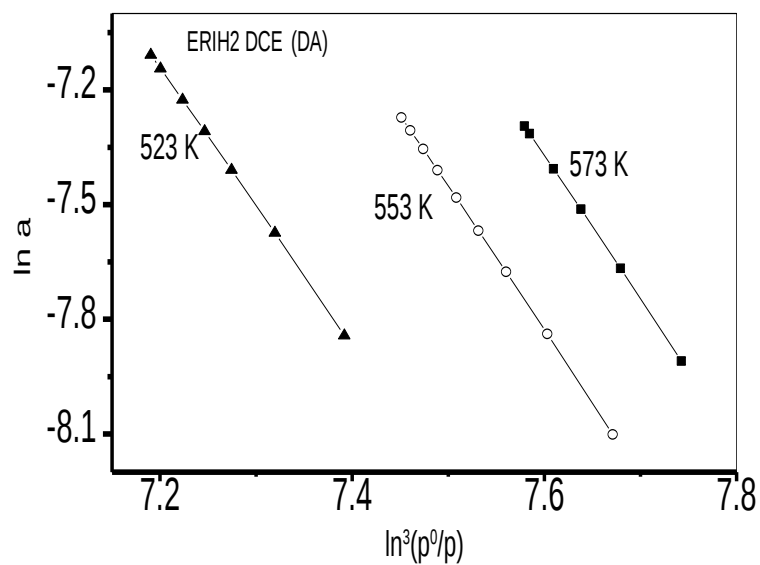


Figura 51. Isothermas (DA) en forma lineal para la adsorción de DCE en ERIH2 a diferentes temperaturas.

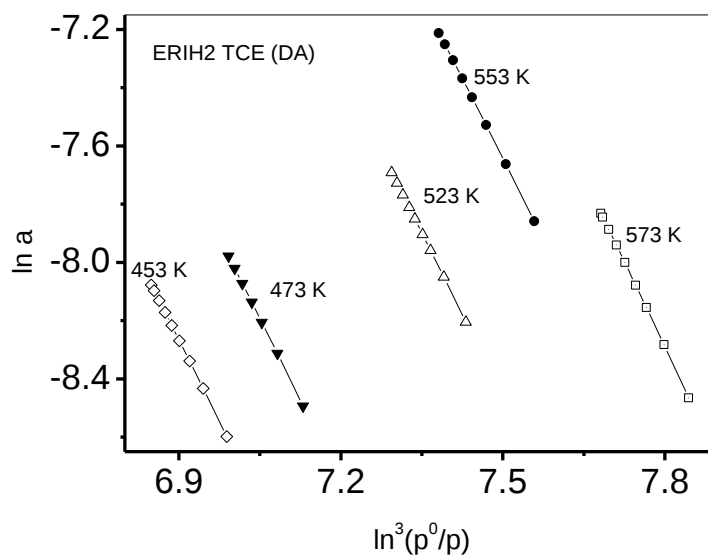


Figura 52. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de TCE en ERIH2 a diferentes temperaturas.

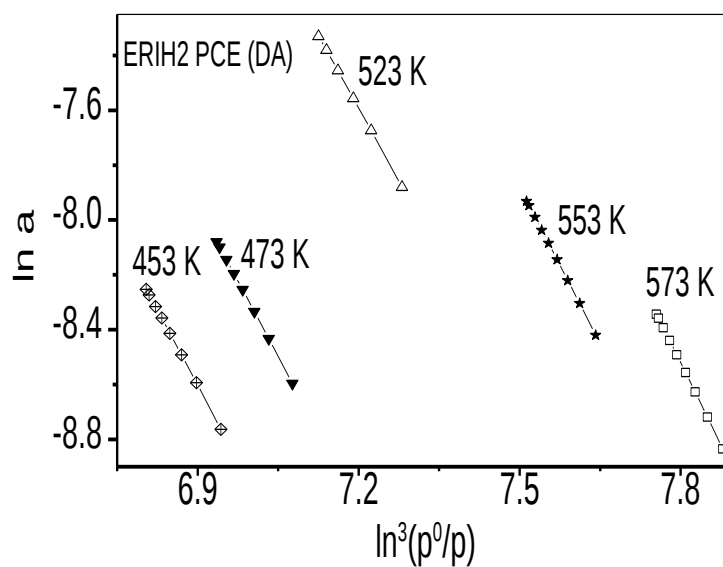


Figura 53. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de PCE en ERIH2 a diferentes temperaturas.

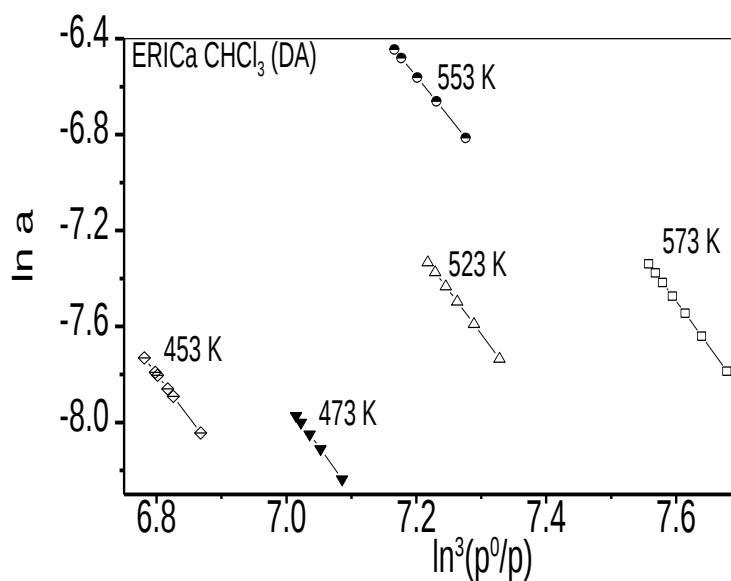


Figura 54. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de CHCl_3 en ERICa a diferentes temperaturas.

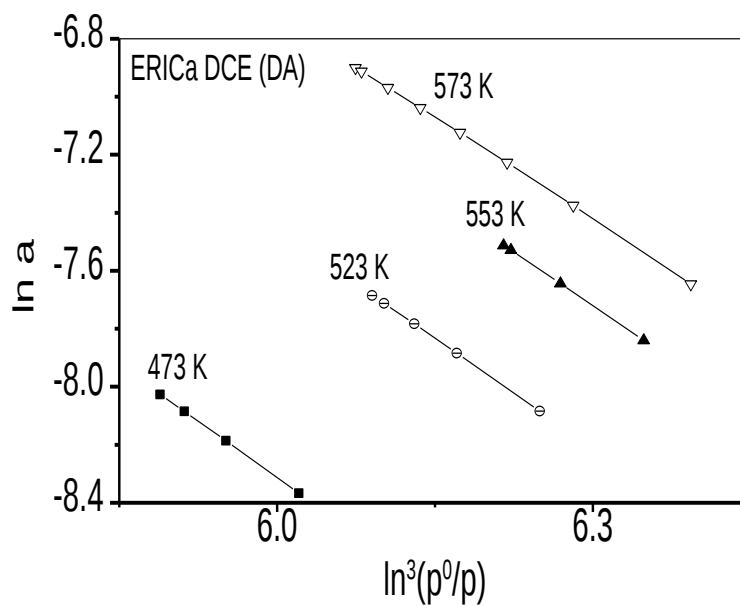


Figura 55. Isotermas (DA) en forma lineal para la adsorción de DCE en ERICa a diferentes temperaturas.

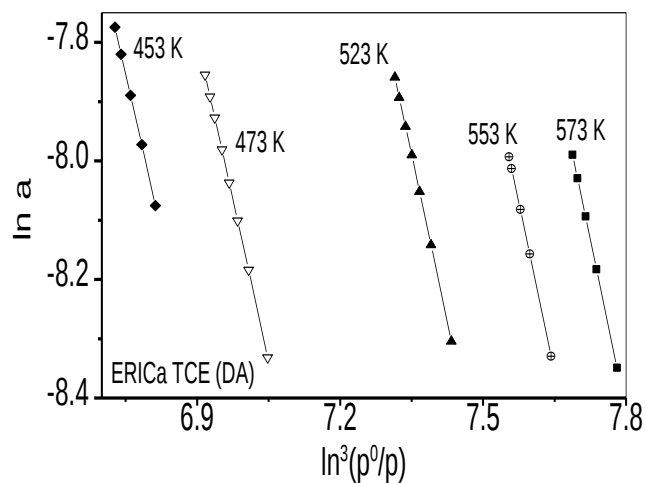


Figura 56. Isothermas (DA) en forma lineal para la adsorción de TCE en ERICa a diferentes temperaturas

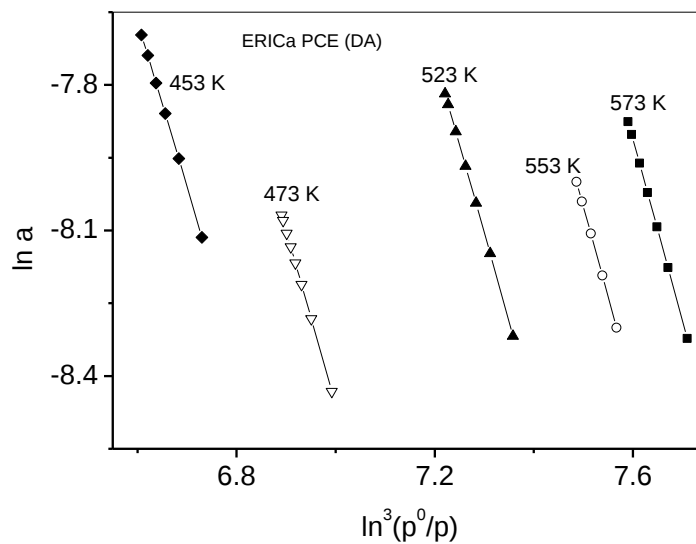


Figura 57. Isothermas (DA) en forma lineal para la adsorción de PCE en ERICa a diferentes temperaturas.

Dada las condiciones experimentales de temperatura y bajas presiones de vapor relativas (p/p°) para la cuantificación de la microporosidad se aplicó el modelo (DA) específico para materiales microporosos. Tal es el caso para la erionita sin tratar: ERIN como para las muestras tratadas: ERIH1, ERIH2 y ERICa de acuerdo a la ecuación de Dubinin-Astakov (DA) ecuación [13]. En todos los casos, los gráficos (DA) presentan una zona lineal en el intervalo comprendido entre $\ln^3(p^\circ/p)$ reproduciendo la recta característica de la ecuación (DA) (Tablas 11-14), (Figuras 42-57).

En el modelo (DA) se explica el potencial de adsorción en materiales microporos siendo significativamente grande estando asociados con la adsorción en mesoporos debido al solapamiento del potencial de las paredes que emanan a partir de paredes opuestas de los microporos; consecuentemente, los microporos mas pequeños (ultramicroporos) son llenados a muy bajas presiones relativas (correspondiendo a altos potenciales de adsorción), y entonces los microporos mas grandes (supermicroporos) son ocupados o llenados posteriormente^{42, 64}.

Tabla 11. Resultados de la aplicación de la ecuación (DA) para la adsorción en ERIN de los diferentes clorados.

ADSORBENTE ERIN	T(K)	-E _o (KJ. mmol ⁻¹)	a _o (mmol ⁻¹)	A	B	R (coef. Correlación)
CHCl₃	573	1.3156	1.020	20.22261	-3.62083	0.999
	553	1.2184	1.0211	20.91271	-3.77346	0.999
	523	1.1658	1.0199	19.79445	-3.72969	0.999
	473	1.0809	1.0179	17.75051	-3.63795	0.999
	453	1.0791	1.0162	16.1519	-3.49006	0.999
DCE	573	1.9701	1.0080	8.02295	-2.41814	0.999
	553	1.8953	1.0078	7.78468	2.42588	0.999
	523	1.8140	1.0071	7.12974	-2.39703	0.999
	473	No determinado	-----	No determinado	No determinado	No determinado
	453	No determinado	-----	No determinado	No determinado	No determinado
TCE	573	-1.2920	1.0208	20.58882	-3.68709	0.999
	553	-1.5043	1.0134	13.35432	-3.05633	0.999
	523	-1.1798	1.0194	19.2878	-3.68531	0.999
	473	-1.1231	1.0176	17.5174	-3.63684	0.999
	453	-1.0756	1.0161	15.9908	-3.50158	0.999
PCE	573	-1.2816	1.0207	20.56099	-3.71714	0.999
	553	-1.2533	1.0199	19.70933	-3.66827	0.999
	523	-1.1944	1.0188	18.68053	-3.64059	0.999
	473	-1.1041	1.0168	16.67745	-3.56168	0.999
	453	-1.0945	1.0153	15.2605	-3.44108	0.999

Tabla 12. Resultados de la aplicación de la ecuación (DA) para la adsorción en ERIH1 de los diferentes clorados.

ADSORBENTE	T(K)	$-E_o(\text{KJ mmol}^{-1})$	$a_o(\text{mmol}^{-1})$	A	B	R (coef. Correlación)
Cloroformo	573	-1.2863	1.02097	20.75491	-3.70370	0.999
	553	-1.2854	1.01950	19.32063	-3.57690	0.999
	523	-1.1473	1.02035	20.14841	-3.78979	0.999
	473	-1.0987	1.0173	17.23102	-3.57905	0.999
	453	-----	-----	no determinado	no determinado	No determinado
DCE	573	-2.0155	1.0075	7.56564	-2.36362	0.999
	553	-2.0433	1.0066	6.61001	-2.25015	0.999
	523	-1.1221*	1.02079	20.58166	-3.8748	
	473	-1.5694	1.0065	6.52386	-2.45332	0.999
	453	-----	-----	No determinado	No determinado	No determinado
TCE	573	-1.3323	1.0198	19.62074	-3.57585	0.999
	553	-1.1640	1.0222	21.97956	-3.94977	0.999
	523	-1.1221*	1.0207	20.58166	-3.87480	0.999
	473	-1.0451	1.0184	18.30146	-3.76267	
	453	-----	-----	No determinado	No determinado	No determinado
PCE	573	1.2068	1.0224	22.23754	-3.94762	0.999
	553	1.1803	1.0215	21.30572	-3.89525	0.999
	523	1.1393	1.0200	19.88758	-3.81660	0.999
	473	1.0683	1.0175	17.40161	-3.68111	0.999
	453	-----	-----	No determinado	No determinado	No determinado

Tabla 13. Resultados de la aplicación de la ecuación (DA) para la adsorción en ERIH2 de los diferentes clorados.

ADSORBENTE	T(K)	-E _o (KJ mmol ⁻¹)	a _o (mmol ⁻¹)	A	B	R (coef. correlación)
cloroformo	573	1.2666	1.0214	21.2117	-3.76091	0.999
	553	1.2207	1.02101	20.79538	-3.76643	0.999
	523	1.1937	1.01926	19.08549	-3.64256	0.999
	473	1.0692	1.01813	17.96928	-3.67807	0.999
	453	1.0186	1.0176	17.51195	-3.69737	0.999
DCE	573	1.8595	1.0089	8.88333	-2.56193	0.999
	553	2.1272	1.0061	6.09817	-2.16145	0.999
	523	1.8137	1.0070	7.07404	-2.39739	0.999
	473	1.5399	1.0071	7.14225	-2.55384	0.999
	453	-----	-----	No determinado	No determinado	No determinado
TCE	573	1.2254	1.0222	22.03286	-3.88756	0.999
	553	1.2574	1.0199	19.77829	-3.65624	0.999
	523	1.1655	1.0197	19.52123	-3.7307	0.999
	473	1.0537	1.0182	18.11645	-3.73183	0.999
	453	1.0143	1.0175	17.35351	-3.71306	0.999
PCE	573	1.2031	1.0226	22.3651	-3.95978	0.999
	553	1.2136	1.0207	20.53153	-3.78841	0.999
	523	1.2286	1.0180	17.88922	-3.53914	0.999
	473	1.0740	1.0174	17.31625	-3.66150	0.999
	453	1.0294	1.01677	16.64063	-3.65852	0.999

Tabla 14. Resultados de la aplicación de la ecuación (DA) para la adsorción **ERICa** de los diferentes clorados.

ADSORBENTE	T(K)	-E _o (KJ mmol ⁻¹)	a _o (mmol ⁻¹)	A	B	R (coef. Correlación)
Cloroformo	573	1.2844	1.0209	20.69347	-3.70895	0.999
	553	1.3651	1.0178	17.69077	-3.36783	0.999
	523	1.2002	1.0189	18.81512	-3.62282	0.999
	473	1.0570	1.0182	18.12492	-3.72019	0.999
	453	1.0449	1.0168	16.71	-3.60414	0.999
DCE	573	2.0416	1.0073	7.27819	-2.33340	0.999
	553	1.8668	1.0078	7.79518	-2.46287	0.999
	523	1.7330	1.0076	7.59673	-2.50903	0.999
	473	1.5221	1.0072	7.18774	-2.58350	0.999
	453	-----	-----	no definido	no definido	no definido
TCE	573	1.2350	1.0219	21.6653	-3.85739	0.999
	553	1.2036	1.0210	20.86292	-3.81962	0.999
	523	1.1606	1.0197	19.54711	-3.74653	0.999
	473	1.0821	1.0174	17.28297	-3.63412	0.999
	453	1.0647	1.0161	16.02204	-3.53714	0.999
PCE	573	1.2712	1.0207	20.56913	-3.74741	0.999
	553	1.2330	1.0201	19.91406	-3.72865	0.999
	523	1.1945	1.0186	18.46641	-3.64002	0.999
	473	1.0969	1.0167	16.63634	-3.58508	0.999
	453	1.1011	1.0150	14.90675	-3.42043	0.999

5.12 Capacidad de saturación de adsorción.

La capacidad de saturación de adsorción de los microporos (a_m), y la energía característica de adsorción ($-\Delta E_o$), se determinaron a partir de los gráficos reportados anteriormente junto con los coeficientes de regresión R (Tablas. 11 a 14). El comportamiento observado esta relacionado por la variación del calor de adsorción llevado a cabo por el adsorbente zeolítico^{50,65}. (Figuras 58 y 59).

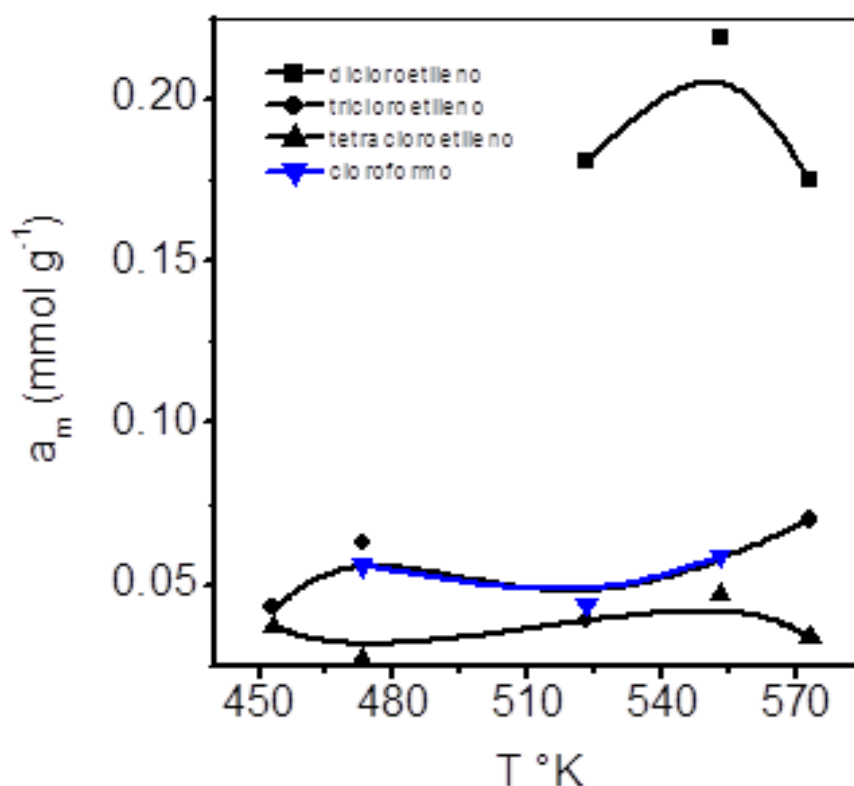


Figura 58. Variación de adsorción de saturación (a_m) a diferentes temperaturas para *dicloroetileno*, *tricloroetileno*, *tetracloroetileno* y *cloroformo* en zeolitas ERIN y ERICa.

En el caso de la molécula dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$), presenta una importancia mayor de adsorción en términos de accesibilidad al volumen de poro lo que le da una capacidad de saturación alta a diferencia de los demás cloroetileno y cloroformo ⁶². El dicloroetileno rinde un valor de concentración de aproximadamente de 0.20 mmol.gr⁻¹. Esto se muestra en la figura 58.

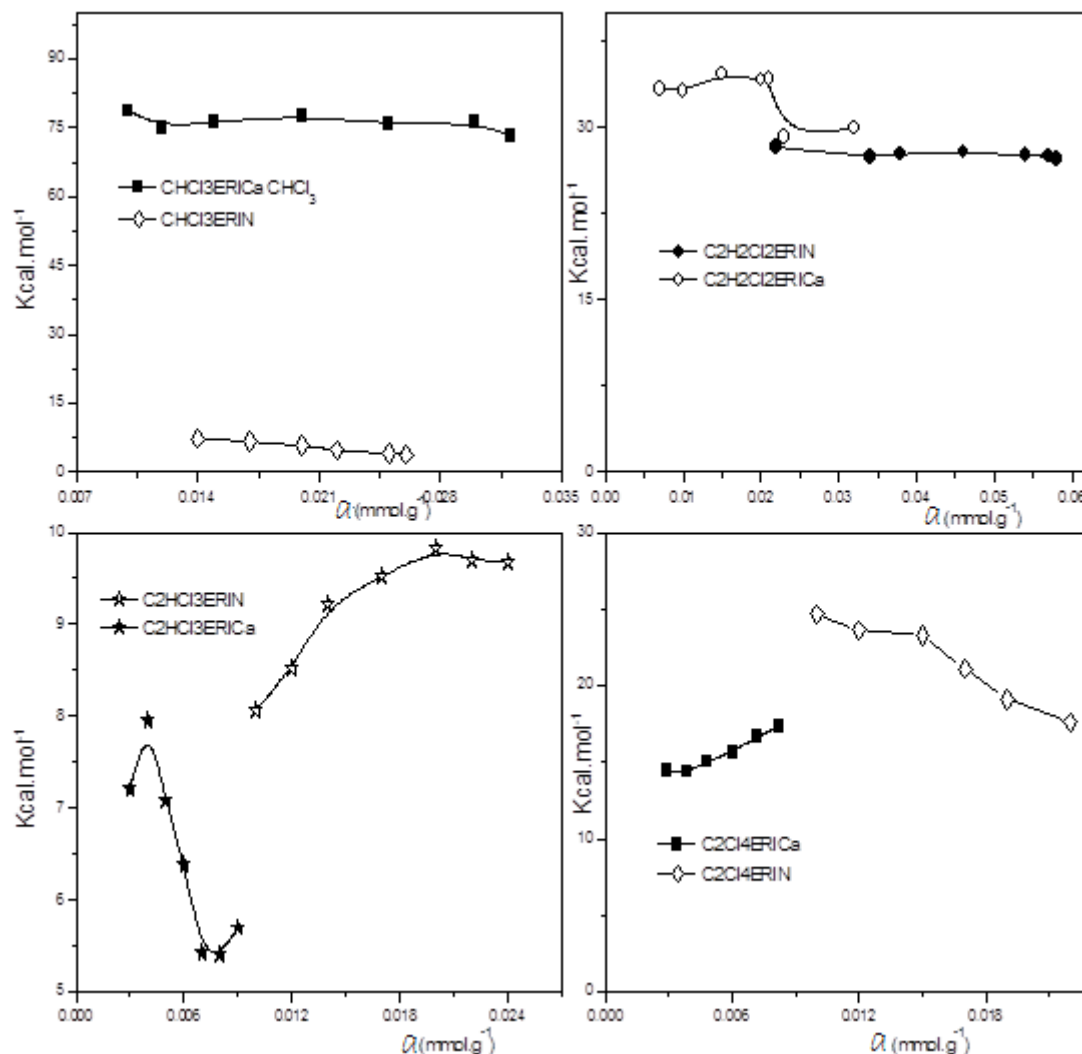


Figura 59. Variación del calor de adsorción para dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno y cloroformo en zeolitas ERIN y ERICa.

La variación de los calores isostéricos de adsorción para el tetracloroetileno (cloroetilenos) y cloroformo en ERIN y ERICa, los adsorbentes muestran una escasa disminución de q_{st} indicando un comportamiento característico de superficies porosas (Figuras 58 y 59).

Esta disminución de q_{st} puede ser atribuido a las interacciones con los iones: Ca^{+2} , K^{+1} , Na^{+1} , Mg^{+2} , Al^{+3} etcétera, con los átomos de oxígeno. Además se observa que hay una interacción altamente específica entre el adsorbente y el adsorbato y que la magnitud de calor decrece con el incremento de la cantidad adsorbida, manifestando un comportamiento típico de un adsorbente energéticamente heterogéneo^{64,65}.

5.13 Calor Isotérico de adsorción (q_{st}) de los cloroetilenos y cloroformo.

Calores isostéricos de adsorción q_{st} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de los adsorbatos (C_2HCl_n) y cloroformo, en los diferentes adsorbentes: ERIN, ERICa, ERIH1 y ERIH2; fueron evaluados a partir de los datos de las isothermas de adsorción por medio de la ecuación Clausius-Clapeyron [15], como un método ampliamente usado para calcular los calores de adsorción^{47,61} (Tabla 15). Los calores de adsorción han sido considerados como un indicador de la heterogeneidad energética de un adsorbente en la adsorción⁶⁶.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la figura 59, para el caso del cloroformo en ERICa el calor isotérico de adsorción es casi constante al mismo tiempo que aumenta la cantidad adsorbida, es decir, existe una fuerte interacción adsorbato-adsorbato. En esta figura se observa que para la misma molécula pero en adsorbente ERIN el calor isotérico de adsorción disminuye considerablemente es probable que se trate de un fenómeno de fisisorción. Para el caso de la molécula TCE en ERICa se obtiene un valor negativo ($-4.385 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), indicando que se trata de una reacción exotérmica ($\Delta H < 0$)⁶⁷, tabla 15.

Tabla 15. Calores isostéricos de adsorción ($-q_{st}$, kJ. mol⁻¹) de C₂H₂Cl₂, C₂HCl₃, C₂Cl₄, y CHCl₃ en diferentes adsorbentes.

Adsorbente	Adsorbato			
	C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	CHCl ₃
ERIN	21.527	2.971	3.194	13.188
ERICa	24.024	-4.385	8.316	4.104
ERIH1	-0.578	-7.886	21.108	-2.338
ERIH2	11.030	-6.423	-2.092	-6.046

Otro proceso lo cual hace difícil su interpretación se da por el intercambio iónico de los calores de adsorción en este tipo de materiales debido a que presiones bajas (0.4 Torr) la proporción de la adsorción irreversible aumenta; entonces los cloroetilenos y cloroformo, puede obedecer a que los adsorbatos ocupen los centros de adsorción (determinados cationes) más activos, lo que conduce a que sea más difícil desorberlas^{47, 65,68}.

5.14 Efecto de tamíz molecular.

Por último el tamaño de las moléculas (tri, tetra, y cloroformo) del presente estudio (comparado con el diámetro de poro de la erionita) reduce grandemente el contacto y la extensión de interacción entre las moléculas más próximas. Esto puede explicar la congruencia de nuestros resultados experimentales respecto al modelo ideal de Langmuir, como probablemente lo observado en los hidrocarburos aromáticos en zeolitas NaX (Na₈₈Al₁₈₈Si₁₀₄O₃₈₄) otro sistema que fue construido por adición con 32 cationes en sitios específicos^{54,69}. Aquí parece ser que la molécula PCE es adsorbida dentro de dos configuraciones: la primera dos cationes de sodio, uno en el sitio II y el otro en el sitio III. La segunda configuración es mas estable involucrando a tres

cationes de sodio, uno en el sitio II, y el segundo en el sitio III y los restantes en el sitio III'. Los átomos de cloro de la molécula del PCE solo están interaccionando con los cationes de la red con restricciones estéricas severas para la difusión y adsorción. A diferencia, de la interacción mucho mas grande entre sorbato-sorbato es posible para el dicloroetileno como el mas importante de la desviación significativa desde el modelo ideal de Langmuir y una variación pronunciada principalmente con los calores de adsorción ⁷⁰ (Figura 59 y 60).

Tabla 16. Relación entre los pesos moleculares y los tiempos de retención (t_r) ERICa/300°C (573 K), 100 KPa (presión de entrada).

PARÁMETRO	CHCl ₃	<i>trans</i> -DCE	TCE	PCE
(PM) g.mol ⁻¹	119.39	98.96	131.40	165.85
t_r (min)	0.090	1.235	0.221	0.081

De acuerdo a los datos para la molécula *trans*-DCE (Tabla 16) comparándolos con las demás moléculas; se presenta una diferencia considerable por lo que, se ajusta más al tamaño de poro para ERICa presentándose el fenómeno de quimiosorción y, por lo tanto los calores de adsorción son mayores, así como; los tiempos de retención (t_r) con el resto de las moléculas en estudio. Es probable que debido a esta propiedad fisicoquímica se trate de un proceso irreversible y por lo tanto la molécula pierda sus propiedades a diferencia del resto de las moléculas en estudio ^{41, 63,70}.

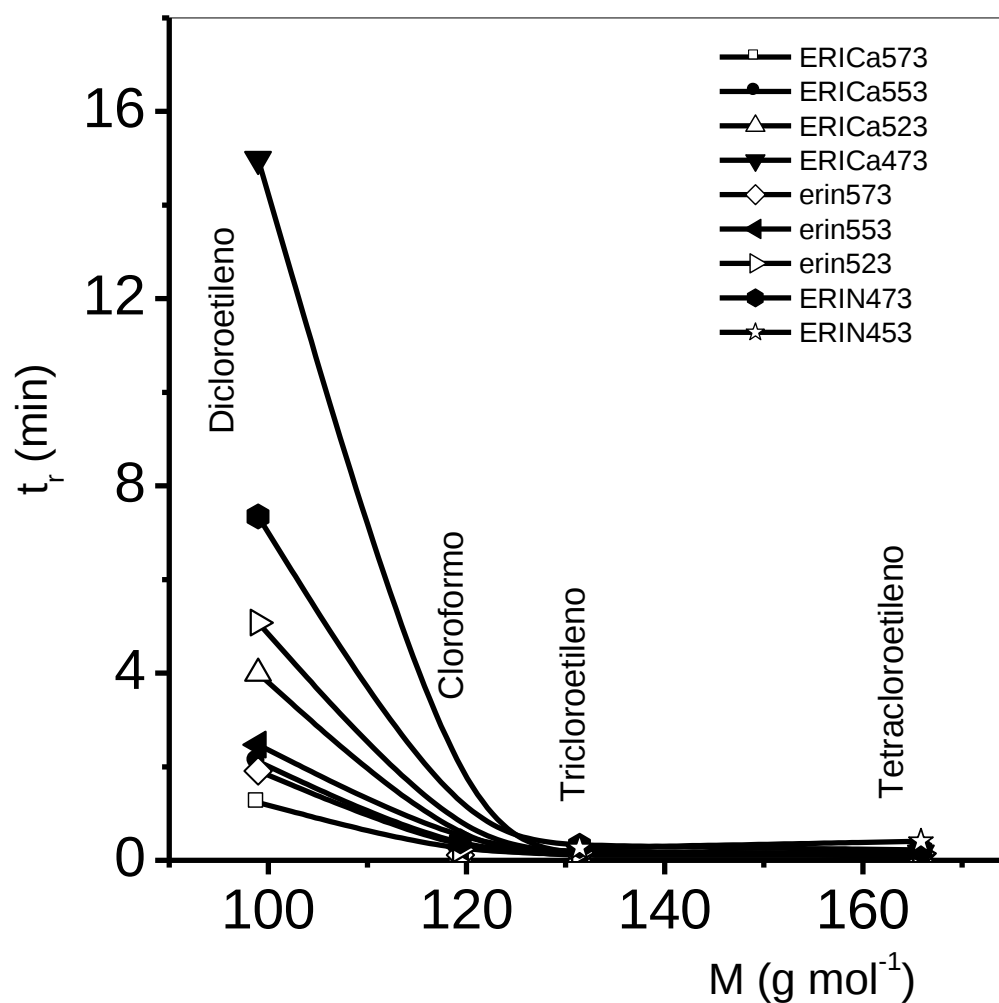


Figura 60. Comparación entre los t_r y el PM de HCCl_3 , *trans*-1,2-DCE, TCE y PCE en ERIN a diferentes temperaturas: 573, 553, 523, 473 y 453 K.

Finalmente, el fenómeno de adsorción del dicloroetileno en ERIN presenta un comportamiento muy poco usual o común respecto de este proceso. Aunque los poros de la ERIN son heterogéneos el sistema presenta también un comportamiento heterogéneo debido al tamaño de poro comparables con el de las moléculas en estudio. Por lo tanto, el sistema no tiene ni sigue una tendencia generalizada de

adsorción homogénea porque la movilidad de las moléculas en los poros es altamente restringida.

Las anomalías son explicadas por argumentos basados en los efectos estructurales dentro del contexto de este modelo. De igual comportamiento causado por la “heterogeneidad estructural” sería común en otras condiciones selectivas del sistema, donde la adsorción ocurre primeramente más bien en los canales que en las cavidades⁶⁸.

La adsorción física de un gas es un método común para caracterizar las propiedades estructurales de materiales porosos; permitiendo determinar la morfología de materiales mesoporosos y microporosos. Como podemos observar de la figura 60, la molécula de dicloroetileno presenta un mayor tiempo de retención (t_r) de aproximadamente de 15 minutos en el adsorbente ERICa a una temperatura de 473 K, en relación a su peso molecular de cada adsorbato: cloroformo, PCE y TCE, con diferentes t_r respectivamente lo cual se deduce que hace el adsorbente el papel de tamíz molecular⁶⁹.

CAPÍTULO VI

Conclusiones

La erionita natural representa alta cristalinidad, por la desaluminización e intercambiada por los tratamientos químicos indicando así la presencia inicial de cierto grado de contaminación de la estructura por materiales cristalinos amorfos o arcillas e incluso por clinoptilolita. Por lo tanto, indicando la participación de ambos, los microporos (especialmente de supermicroporos) y los mesoporos parecen estar destruidos de su estructura en los poros de la erionita desaluminizada.

Se concluye que:

- 1.- La zeolita tipo ERIN es un material heterogéneo y altamente microporoso.
- 2.- Presenta rugosidades características proporcionándole mayor área de adsorción.
- 3.- Los procesos de adsorción, se ajustan a las ecuaciones de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Astakhov (DA) y Clausius-Clapeyron para la interpretación de los resultados.
- 4.- La desaluminización de la erionita incrementa sus propiedades adsorbentes para la muestra tratada ERICa.

- 5.- La presencia de cationes o depósitos de minerales bloquean los canales de poros de la erionita, y la consecuente perturbación de esta estructura cristalina, puede reducir su actividad de adsorción para hacer inaccesibles el volumen del microporo de la molécula adsorbida.
- 6.- Los procesos de intercambio catiónico favorecen los procesos de adsorción superando a la erionita sin tratar (ERIN).
- 7.- La erionita realiza la función de tamíz molecular respecto al diámetro molecular del dicloroetileno.
- 8.- Estos materiales zeolíticos (natural y modificadas) pueden tener aplicabilidad en procesos industriales como adsorbentes.
- 9.- El compuesto organoclorado: *trans*-1,2-C₂H₂Cl₂ presenta mayor adsorción con respecto al CHCl₃, CHCl₃ y C₂Cl₄.
- 10.- El proceso de adsorción del *trans*-1,2-dicloroetileno en adsorbentes modificados, probablemente son de tipo activado o de quimisorción.

CAPÍTULO VII

Bibliografía

- (1) Hernández M.A., Rojas F., y Lara V.H. “Nitrogen-Sorption Characterization of the Microporous Structure of Clinoptilolite-Type Zeolites. *Journal of Porous Materials*”.7. 443-454. **2000**.
- (2) Rodríguez A.R. *Las Toxinas Ambientales y sus Efectos Genéticos*. La ciencia para todos. México. **1997**.
- (3) Dickson, T.R. *Química Enfoque Ecológico*. Limusa. México. **2006**.
- (4) Bao Lian-Jun, Maruya K.A., Snyder S.A., y Zeng E. Y. “China’s water pollution by persistent organic pollutants”. *Environmental Pollution*, J., Elsevier.163. 100-108. **2012**.
- (5) Angeles, O.G., Fabila G.F., Juárez C.J. M. y Col. *Fundamentos de Química 2*. México. **1994**.
- (6) Brailowsky S. *Las sustancias de los sueños. Neurosicofarmacología*. La ciencia 1130 desde México. México. **1995**.
- (7) Bathen, D., and Schmidt-Traub, H. “Electrothermal regeneration of adsorbers Survey of research and development.” *Chem. Ing.Tech.*, 71, 12. 1359–1363. **1999**.
- (8) Baird C. *Química Ambiental*. Ed. Reverté. España. **2009**.
- (9) Brañes R. *Manual de Derecho Ambiental Mexicano*. Fondo Mexicana para la Educación Ambiental. México. **2000**.

- (10) Left E., Ecurra E., Pisanty I. y Romero L.P. (compiladores). “*La Transición hacia el desarrollo sustentable*”. *Perspectiva de América Latina y el Caribe*. México. **2002**.
- (11) Young-Ki., Jay-Woo Ch., Sang-Yun J. and chang-Ha L. “*Adsorption Isotherms of Toluene and Gasoline Vapors on DAY Zeolite*”. *J. Chem. Eng. Data*. Korea. **2002**.
- (12) Páez-Martínez N., López-Rubalcava C. y L. Cruz S. “*Avances en la investigación básica de los efectos in vivo del abuso de los disolventes. Salud mental, Instituto de Psiquiatría Ramón de la Fuente*”. 26, 006. México. **2003**.
- (13) Chang, R. *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*. 3ª. Ed. Mc Graw Hill. México. **2008**.
- (14) Devore G. *Química Orgánica*. México. **1985**.
- (15) González A. A. Vega de Lamadrid F.A. “*Programa para mejorar la Calidad del Aire. Tijuana Rosarito*”. México. **2000-2005**.
- (16) Ramírez, R., Monsalvo V. *Química 1*. México. **1997**.
- (17) Santamarta J. “*Los agujeros del cambio climático*”. *World. Watch*. 62-65. **2000**.
- (18) Tao T., Jane J. Y. & Gary E. M. “*Photoinduced Decomposition of Trichloroethylene on Soil Components*”. *Environ. Sci. Technol.* 33, 74-80. **1999**.
- (19) Pina M.P., Irusta S., Menéndez M., Santamaría J. “*Eliminación de COVs mediante combustión catalítica*”. España. **2002**.
- (20) Langmann B., Duncan B., Textor C., Trentmann J., Van der Werf G.R. “*Vegetation fire emissions and their impact on air pollution and climate*”. *Atmospheric Enviroment*. 43, 107-116. **2009**.
- (21) Pandey G., and Jain K., R. “*Bacterial Chemotaxis toward Enviromental Pollutants: Role in Biorremediation*”. *Applied and Enviromental, Microbiology*. 68, 12, 5789-5795. **2002**.
- (22) Jjemba K. Patrick. “*Environmental Microbiology. Principles and Applications*”. Science Publishers, Inc. USA. **2004**.
- (23) Robert, G. B., Jr. And Conklin M.A. “*Adsorption of Trichloroethene at the Vapor/Agua Interface*”. Tucson Arizona. *Environ. Sc. Thecnol.* **2001**.

- (24) Roque-Malherbe R. “Applications of natural zeolites in pollutions Abatement and Industry Chapter 12. *Biomolecules, Biointerfaces, and applications*”. 5. Puerto Rico. **2001**.
- (25) Jaimes-López, J. L., González-Ávalos, E. y Ramírez-Garnica. “Derivation of volatile organic compounds surrogate for the maximum incremental ozone reactivity in Mexico City metropolitan area”. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 31. 1. **2015**.
- (26) Mexican American Studies & Research Center. *The University of Arizona*. “The Report”. Spring. 6. 1. **2002**.
- (27) Zhang W., Jia M., Yu J., y Wu T. “Vegetation Properties of Nitrogen Monoxide on Silver Ion-Exchanged Zeolites”. *Chem. Mater.* 11, 920-923. **1999**.
- (28) Parales R.E., Bruce N.C., Schmid A. “Biodegradación, Biotransformation, and Biocatalysis (B3)”. *MINIREVIEW. American Society for Microbiology.* 68, 10. **2002**.
- (29) IARC. Silica and Some Silicates. “Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Lyon France Agency for Research on Cancer”. 42, 289. France. **1987a**.
- (30) Baumgardner D., Varela S., Escobedo F.J. “The role of a peri-urban foresto in air quality improvement in the Mexico City megalopolis”. *Environmental Pollution.* 163, 174-183. **2012**.
- (31) Sing, K. S. W; Everett, D. H; Haul, R. A. W; Moscou, L; Pierrotti, R; Rouquerol, J; Siemienieswka; T. “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems”. *Pure Applied Chemical.* 57, 603. **1985**.
- (32) Hernandez M.A., Corona L., Rojas F. “Adsorption Characteristics of Natural Erionite, Clinoptilolite and Mordenite Zeolites from Mexico Adsorption. 6, 33-45. **2000**.
- (33) Filisova L.D., Kirov G. N. & Tsitsishvili G.V. “Natural Zeolites”. London. **1992**.
- (34) Gregg, S. J. & Sing K.S.W. “Adsorption, Surface Area and Porosity”. *Second edition. Academic Press, London*, **1991**.
- (35) Hernández M.A., Rojas F., Lara V.H., Portillo R. y *et al.* “Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita”. *Superficies y Vacío.* 23 (S). 51-56. **2010**.
- (36) Sherry H. S. “Ion-Exchange properties of the natural Zeolites Erionite. *Clay and Clay Minerals*”, 27. 3, 231-237. **1979**.

- (37) Alberti A., Matucci A., Galli E. and Vezzallini G. "*A reexamination of the Crystal Structure on Erionite*". *Zeolites*. 19. 349-352. **1997**.
- (38) Chávez R., F. Petranovskii, V. Zamorano U. R. "*Crecimiento de nanopartículas de cobre en matriz de erionita*". *Revista Mexicana de Física*. 56, 4. 328-333. **2010**.
- (39) Hernández E. M.A., Rojas González F. y col. "*Textura y métodos porosos (Métodos de investigación en las ciencias ambientales)*". *Publicación especial de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*. 127-139. México. **2000**.
- (40) Agámez P.Y., Oviedo L.A., Navarro U., Centeno M. A. & Odriozola J. A. "*Análisis de la microporosidad de catalizadores de FCC*". *Química. Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 30, (115). 271-278. **2006**.
- (41) Aguilera A. G., Patiño I. M.E. "*Erionita premodificada con K^+ y zeolita 4A para la adsorción de propano y propileno*". *Revista de la sociedad Mexicana. Química de México*. 45, 2. 60-65. **2001**.
- (42) Hernández M. A., Corona L., and González A. I. "*Quantitative Study of the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons (Benzene, Toluene, and p-Xylene) on Dealuminated Clinoptilolites*". *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2908-2916. **2005**.
- (43) Tompsett G.A, Krogh L., Griffin D.N. and Conner W.C. "*Hysteresis and Scanning behavior of Mesoporous Molecular Sieves*". *Langmuir*. 21. 8214-8225. **2005**.
- (44) Ehrburger-Dolle, F. "*Some new correlations between Dubinin-Radushkevich and Freundlich Equations and Fractal Dimension of Microporous Solids*". *Langmuir*. 10, 2052-2055. **1994**.
- (45) Hernandez M.A., and J.A. Velasco. "*Alkane Adsorption on Microporous SiO_2 Substrata. I. Textural Characterization and Equilibrium*". *Energy & Fuels* 17, No 2. 262-270. **2003**.
- (46) Tim S. J. and David E. M. "*Modified Dubinin-Raduskevich/Dubinin-Astakhov Adsorption Equations*". *Journal of Colloid and Interface Science*. 252, 263-268. **2002**.
- (47) Yu F. D., Luo L. A. and Grevillot G. "*Adsorption Isotherms of VOCs onto an activated Carbon Monolith: Experimental Measurement and Correlation with Different Models*". *J. Chem. Eng. Data*. 47, 467-473. **2002**.
- (48) José A.C. Silva and Alirio E.R. "*Multisite Langmuir Model applied to the Interpretation of Sorption of n-Paraffins in Zeolite*". *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2434-2438. **1999**.

- (49) Smith B., Maesen T. L.M. “Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, diffusion, and Shape Selectivity”. *Chem. Rev.* 108, 4125-4184. **2008**.
- (50) Treacy, M. M. J; Higgins, J. B; Von Ballmoos, R. “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”. 16, 440. **1996**.
- (51) Pan H., Ritter J. A., Balbuena P.B. “Examination of the Aproximations used in determining the Isosteric Heat of Adsorption from de Clausius-Clapeyron”. *Langmuir*. 14, 6323-6327. **1998**.
- (52) Amarasekera G., Scarlett M. J., “High-Resolution Adsorption Isotherms of Microporous Solids”. *J. Phys. Chem.* 100. 18. 7580-7585. **1996**.
- (53) Roubani-Kalantzopoulou F. “Determination of isotherms by gas-solid chromatography”. *J. Chr. Elsevier*. 1037, 191-221. Grecia. **2004**.
- (54) Hernández M. A. and González I. “Adsorption of Chlorinated Compounds (Chlorobenzene, Chloroform, and Carbon Tetrachloride) on Microporous SiO₂, Ag-Doped SiO₂ and Natural and Dealuminated Clinoptilolites”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 3373-3381. **2007**.
- (55) Flores J., Maubert A., y Martín N. “Evaluación de los Intercambios Iónicos en una Zeolita Natural Mexicana para la Separación de N₂-O₂ en el Aire Atmosférico”. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 5, 119-129. **2006**.
- (56) Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba, Vrublevs'ka T., Gun'ko V. M., Ryczkowski J. “Structural and physicochemical properties of natural zeolites : clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials* ” 87, 243-254. **2006**.
- (57) Thomas, J. M., Terasaki O., Gai P. L., Zhou W. and Calbet-Gonzalez J. “Stuctural Elucidation of Microporous and Mesoporous Catalysts and Molecular Sieves by High-Resolution Electron Microscopy”. *Acc. Chem. Res.* 34. 583-594. **2001**.
- (58) Silva Andrade F., Chávez F., Prutskij T.A. y Ilinski A.Y. “Microscopía de Fuerza Atómica: control de la superficie de los semiconductores”. *Ciencia y Desarrollo*. 28,163, 71-77. **2002**.
- (59) Voltolini M., Artioli G., Moret M. “Molecular resolution images of the surfaces of natural zeolitas by atomic force microscopy”. *Jour. Inter.* 61.79-84. **2003**.
- (60) Rowland F. W. “La práctica de la cromatografía de gases”. División de Abonadle, Hewlett-Packard. U.S.A. **1977**.

- (61) Ruthven D. M., Kaul B. K. “*Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in NaX Zeolite*”. 1. *Equilibrium*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2047-2052. **1993**.
- (62) Erdem, E., Karapinar N. & Donat R. “*The removal of heavy metal cations by natural zeolites*”. *Journal of Colloid and Interface Science.* 280, 309-314. **2004**.
- (63) Farrell J., Luo J., Blowers P. & Curry J. “*Experimental and Molecular Mechanics and Ab Initio Investigation of activated Adsorption and Desorption of Trichloroethylene in Mineral Micropores*”. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1524-1531. **2002**.
- (64) Carmo A.M., Hundal C. S., & Thompson M.L. “*Sorption of Hidrophobic Organic Compounds by Soil Materials: Aplication of Unit Equivalent Freundlich Coefficients*”. *Environ. Sci. Thecnol.* 34, 4363-4369. **2000**.
- (65) Krishna R. & van Baten J. M. “*Describing Mixture Diffusion in Microporous Materials under Conditions of pore Saturation*”. *J. Phys. Chem. C.* 114, 11557-11563. **2010**.
- (66) Hernández-Huesca R. y Aguilar-Armenta G. “*Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en zeolitas naturales mexicanas*”. *Revista de la Sociedad Química de México.* 46, 2. 109-114. **2002**.
- (67) Corona L., Hernández M.A., Rojas F., Asomoza M., Portillo R. y et al. “*Calores de adsorción de n-hexano, n-heptano, n-octano y n-nonano en microporos (erionita, clinoptilolita y SiO₂) a bajos grados de cobertura*”. *Superficie y Vacío.* 22 (3), 38-43. **2009**.
- (68) Garcés S.I. Villarroel-Rocha J., Sapag K. “*Comparative Stady of the Adsorption Equilibrium of CO₂ on Microporous Commercial Materials at Low Pressures*”. *Ind. Eng. Chem. Res* 52, 6785-6793. **2013**.
- (69) Siriwardane R.V., Shen Ming-Sheing, Fisher E.P. & Poston J.A. “*Adsorption of CO₂ en Molecular Sieves and Activated Carbon*”. *Energy & Fuels.* 15, 279-284. **2001**.
- (70) Kruk M. & Jaroniec, Sayari A. “*Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements*”. *Langmuir.* 13, 6267-6273. **1997**.

PÁGINAS WEB.

- ✓ http://www.ubp.edu.ar/todoambiente/agenda_21/calidad_airehtml
- ✓ <http://wwwpersonal.uich.edu/~lwdavis/papers.ht>
- ✓ www.dfmg.com.tw/member/chemical/cas/75-35-4.htm
- ✓ <http://www.unfccc.de> La web oficial, donde pueden consultarse todos los documentos oficiales, incluido el protocolo de kyoto.
- ✓ <http://www.iisd.ca> La web del IISD contiene todos los detalles de la negociación de la COP6.
- ✓ www.iza-structure.org/databases
- ✓ <https://www.google.com.mx/#q=protocolo+de+kioto>

CONGRESOS

Este trabajo fue presentado en los siguientes Congresos y centros de Investigación:

- ✓ X Congreso Nacional y IV Internacional de Ciencias Ambientales Celebrado en Chetumal, Quintana Roo, los días 8, 9 y 10 de junio de 2005.
Con el trabajo titulado: “ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CLORADOS VOLÁTILES EN MATERIALES MICROPOROSO”.
- ✓ V Symposium de Contaminación Atmosférica. Colegio Nacional. México. 2005
- ✓ V CONGRESO INTERNACIONAL y XI NACIONAL DE CIENCIAS AMBIENTALES
Con el título del trabajo. “ADSORCIÓN DE CLOROFORMO Y DICLOROETILENO EN ERIONITA NATURAL”.
Celebrado del 7 al 9 de junio del 2006, en Oaxtepec, Morelos, México.
- ✓ XI Symposium en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. México. 2006.
- ✓ Centro de Microscopía Electrónica “Dr. Ernesto Palacios Prü”. Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela. Junio de 2007.
- ✓ XII Symposium en Física de Materiales, del 6 al 9 de Febrero de 2007. Ensenada, B.C. Con título del trabajo: “EFECTO DE ADSORCIÓN ACTIVADA DE LOS DERIVADOS DEL CLOROETILENO Y CLOROFORMO EN ZEOLITAS ERIONITA DESALUMINIZADA E INTERCAMBIADA CON Ca. (Modalidad. Poster).

ANEXO TABLAS Y FIGURAS

Datos experimentales para la obtención de los picos cromatográficos de adsorción de cada uno de los clorados en las columnas correspondientes; así como, las propiedades fisicoquímicas de cada uno de los solventes se enlistan en las tablas correspondientes.

Tabla 1. Datos experimentales y teóricos de los organoclorados para la obtención de isothermas a diferentes temperaturas.

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS	CHCl ₃	<i>trans</i> -1,2-DCE	TCE	PCE
P.M. (g/mol)	119.39	96.94	131.40	165.85
Densidad (g/cm ³)	1.489	1.21	1.46	1.62
T _{eb} /K	334.3	321.8	360.21	394.5
T _c / K	536.4	516.5	544.2	620.2
P _c (atm)	54.0	55.31	49.54	49.54 (n/r)
W _{carta} (min./cm)	1.25	1.25	1.25	1.25
P de entrada/ KPa	100	100	100	100
	750 mmHg	750 mmHg	750 mmHg	750 mmHg
W _{He} mL/min	42	42	42	42
Area del cuadrado (cm ²)	9	9	9	9
Cantidad de muestra en la columna (g)	1.11	1.11	1.11	1.11
Nº de átomos	1	2	2	2

Tabla 2. t_r (tiempos de retención) y volúmenes (μL) inyectados de los COVs a diferentes temperaturas en ERIN y tratadas.

ZEOLITA (en la columna)	$t^\circ\text{C}$ \ COMP	CHCl_3	<i>trans</i> -1,2- DCE	TCE	PCE
ERIN 1.11 g	300	$t_r=0.116$ $V=5 \mu\text{L}$	$t_r=1.913$ $V=3 \mu\text{L}$	$t_r=0.143$ $V=2 \mu\text{L}$	$t_r=0.126$ $V=1.5 \mu\text{L}$
	280	$t_r=0.286$ $V=2 \mu\text{L}$	$t_r=2.470$ $V=2 \mu\text{L}$	$t_r=0.163$ $V=1 \mu\text{L}$	$t_r=0.133$ $V=1 \mu\text{L}$
	250	$t_r=0.236$ $V=2 \mu\text{L}$	$t_r=5.08$ $V=2 \mu\text{L}$	$t_r=0.166$ $V=1.5 \mu\text{L}$	$t_r=0.146$ $V=1 \mu\text{L}$
	200	$t_r=0.410$ $V=2 \mu\text{L}$	$t_r=7.35$ $V=7 \mu\text{L}$	$t_r=0.31$ $V=1 \mu\text{L}$	$t_r=0.223$ $V=1 \mu\text{L}$
	180	$t_r=0.266$ $V=3 \mu\text{L}$	$t_r=$ $V=\text{PENDIENTE}$	$t_r=0.410$ $V=1.5 \mu\text{L}$	$t_r=0.813$ $V=1.5 \mu\text{L}$
ERIH1 1.4 g	300	$t_r=0.670$ $V=4 \mu\text{L}$	$t_r=1.063$ $V=5 \mu\text{L}$	$t_r=0.836$ $V=0.4 \mu\text{L}$	$t_r=0.510$ $V=0.4$
	280	$t_r=0.450$ $V=3 \mu\text{L}$	$t_r=1.486$ $V=6 \mu\text{L}$	$t_r=0.526$ $V=0.04 \mu\text{L}$	$t_r=0.443$ $V=0.4$
	250	$t_r=0.570$ $V=1 \mu\text{L}$	$t_r=1.090$ $V=3 \mu\text{L}$	$t_r=0.553$ $V=0.4 \mu\text{L}$	$t_r=1.253$ $V=0.4$
	200	$t_r=0.916$ $V=1.5 \mu\text{L}$	$t_r=3.146$ $V=2 \mu\text{L}$	$t_r=0.890$ $V=0.5 \mu\text{L}$	$t_r=0.936$ $V=0.5 \mu\text{L}$
	180	No se realizó	No se realizó	No se realizó	No definido

Tabla 3. Datos experimentales a partir de los picos de adsorción a diferentes temperaturas de los COV's.

ZEOLITA (en la columna)	t°C	COMP	CHCl ₃	<i>trans</i> -1,2- DCE	TCE	PCE
ERIH2 1.3 g	300		t _r =0.283 V=1.5 µL	t _r =0.763 V=1.5 µL	t _r =0.430 V= 0.2 µL	t _r =0.300 V= 0.4µL
	280		t _r =0.306 V= 1µL	t _r =1.480 V= 2.5µL	t _r =0.476 V= 0.2µL	t _r =0.273 V= 0.5µL
	250		t _r =0.220 V= 2 µL	t _r =1.363 V= 4 µL	t _r =0.330 V= 1 µL	t _r =0.270 V= 2 µL
	200		t _r =0.386 V= 1 µL	t _r =3.086 V= 2 µL	t _r =0.416 V= 0.5 µL	t _r =0.613 V=0.5 µL
	180		t _r =0.466 V= 1.0µL	NO SE DEFINE	t _r =0.450 V= 0.5 µL	t _r =0.480 V= 0.4 µL
ERICa 1.8 g	300		t _r =0.090 V=3 µL	t _r =1.235 V= 5 µL	t _r =0.221 V=1 µL	t _r =0.081 V=1 µL
	280		t _r =0.106 V=3 µL	t _r =2.110 V=2 µL	t _r =0.235 V= 1 µL	t _r =0.081 V=1 µL
	250		t _r =0.130 V= 4µL	t _r =4.76 V=1.5µL	t _r =0.101 V=1 µL	t _r =0.110 V=1 µL
	200		t _r =0.140 V=2 µL	t _r =14.98 V=1 µL	t _r =0.156 V=1 µL	t _r =0.158 V=1 µL
	180		t _r =0.133 V= 2 µL	NO SE DEFINE	t _r =0.183 V=2 µL	t _r =0.160 V=2 µL

Tabla 4. Datos experimentales de los cloroetilenos y cloroformo a diferentes temperaturas, para la obtención de las isotermas en la columna ERIN.

COLUMN A	SOLVEN TE	°T exp. en la columna /K	Cant. de muestra inyect. (μL)	Cant. de muestra inyect. (mM)	Peso del pico (g)	Peso del cuadrado (g)	Altura max. del pico (cm)	Cantidad de muestra en la columna	Nº de carbones
ERIN	CHCl ₃	573	5	6.1X10 ⁻⁸	0.035	0.070	6.6	1.11 g	1
		553	2	2.4X10 ⁻⁸	0.059	0.067	7.3		
		523	2	2.4X10 ⁻⁸	0.092	0.070	6.2		
		473	2	2.4X10 ⁻⁸	0.070	0.068	6.0		
		453	3	3.7X10 ⁻⁸	0.040	0.066	8.9		
	DCE	573	3	3.9X10 ⁻⁸	0.095	0.067	4.8	1.11 g	2
		553	2	2.6X10 ⁻⁸	0.047	0.066	5.1		
		523	2	2.6X10 ⁻⁸	0.027	0.069	4.1		
		473	n/reportado	n/reportad	n/reportado	n/reportado	n/reportado		
		453	n/reportado	n/reportad	n/reportado	n/reportado	n/reportado		
	TCE	573	2	2.22X10 ⁻⁸	0.036	0.065	7.3	1.11 g	2
		553	1	1.11X10 ⁻⁸	0.027	0.067	4		
		523	1.5	1.6 X10 ⁻⁸	0.039	0.068	5.1		
		473	1	1.11X10 ⁻⁸	0.033	0.068	6.9		
		453	1.5	1.6 X10 ⁻⁸	0.022	0.066	5.6		
	PCE	573	1.5	1.4X10 ⁻⁸	0.036	0.067	4.5	1.11 g	2
		553	1.5	1.4X10 ⁻⁸	0.033	0.064	6.2		
		523	1	9.0X10 ⁻⁹	0.023	0.069	5.3		
		473	1	9.0X10 ⁻⁹	0.036	0.069	5.2		
		453	1.5	1.4X10 ⁻⁸	0.030	0.065	5.5		

Tabla 5. Valores de las muestras tratadas para cada una de las temperaturas experimentales en la columna ERH1.

COLUMNA	SOLVENTE	°T exp. en la columna /K	Cant. de muestra inyect (μL)	Cant. de muestra inyect (mM)	Peso del pico (g)	Peso del cuadrado (g)	Altura max. del pico (cm)	Cantidad de muestra en la columna	Nº de carbones
ERIH1	CHCl ₃	573	4	4.9x10 ⁻⁸	0.062	0.069	8.2	1.4	1
		553	3	3.7x10 ⁻⁸	0.009	0.070	5.1		
		523	1	1.2x10 ⁻⁸	0.036	0.068	8.8		
		473	1.5	1.8x10 ⁻⁸	0.012	0.069	7.1		
		453	no/reportado	-----	no/reportado	no/reportado	no/reportado		
	DCE	573	5	6.6x10 ⁻⁸	0.071	0.069	5.9	1.4	2
		553	6	7.9x10 ⁻⁸	0.064	0.066	12.7		
		523	3	3.9x10 ⁻⁸	0.080	0.069	8.3		
		473	2	2.6x10 ⁻⁸	0.084	0.068	6.6		
		453	no/reportado	-----	no/reportado	no/reportado	no/reportado		
	TCE	573	0.4	4.0x10 ⁻⁹	0.015	0.069	5.1	1.4	2
		553	0.4	4.0x10 ⁻⁹	0.051	0.067	8.9		
		523	0.4	4.0x10 ⁻⁹	0.031	0.069	7.3		
		473	0.5	5.0x10 ⁻⁹	0.044	0.068	8.8		
		453	no/reportado	-----	no/reportado	no/reportado	no/reportado		
	PCE	573	0.4	3.0x10 ⁻⁹	0.048	0.067	7.2	1.4	2
		553	0.4	3.0x10 ⁻⁹	0.042	0.067	8.8		
		523	0.4	3.0x10 ⁻⁹	0.023	0.067	5.2		
		473	0.5	4.0x10 ⁻⁹	0.044	0.070	8.7		
		453	no/definido	-----	no/definido	no/definido	no/definido		

Tabla 6. Valores de las muestras tratadas para cada una de las temperaturas experimentales en la columna ERIH2.

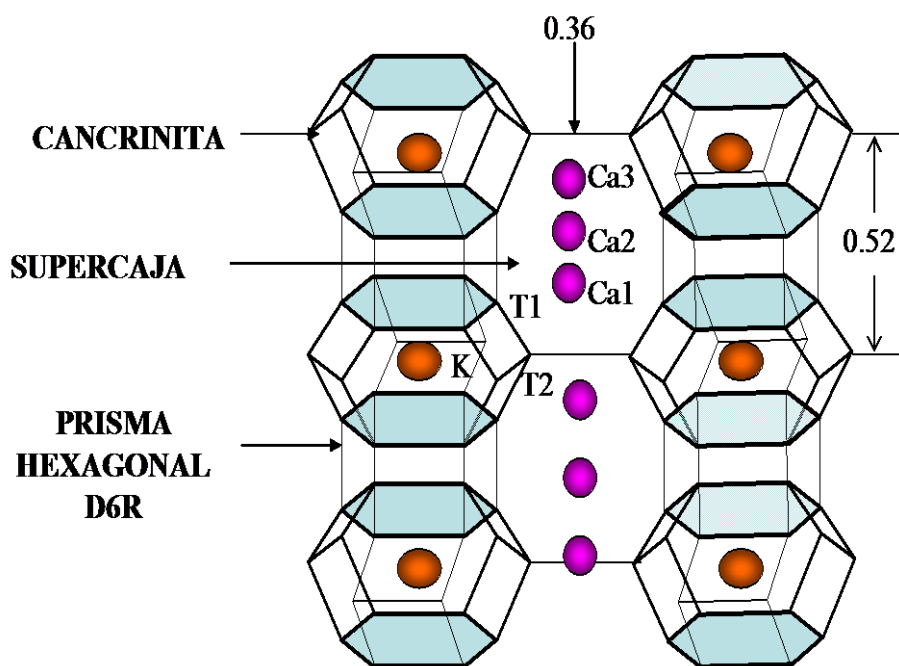
COLUMNA	SOLVENTE	°T exp. en la columna /K	Cant. de muestra inyect. (μ L)	Cant. de muestra inyect. (mM)	Peso del pico (g)	Peso del cuadrado (g)	Altura max. del pico (cm)	Cantidad de muestra en la columna (g)	Nº de carbones
ERIH2	CHCl ₃	573	1.5	1.8×10^{-8}	0.018	0.071	5.3	1.3	1
		553	1	1.2×10^{-8}	0.014	0.066	8.6		
		523	2	2.4×10^{-8}	0.018	0.070	6.5		
		473	1	1.2×10^{-8}	0.046	0.067	9.4		
		453	1	1.2×10^{-8}	0.072	0.068	8.5		
	DCE	573	1.5	1.8×10^{-8}	0.078	0.066	9.0	1.3	2
		553	2.5	3.1×10^{-8}	0.014	0.068	6.4		
		523	4	4.9×10^{-8}	0.062	0.067	8.8		
		473	2	2.4×10^{-8}	0.238	0.068	4.6		
		453	No se define	No se define	No se define	No se define	No se define		
	TCE	573	0.5	6.2×10^{-9}	0.032	0.069	8.2	1.3	2
		553	0.2	2.4×10^{-9}	0.028	0.068	7.8		
		523	1	1.1×10^{-8}	0.057	0.073	10		
		473	0.5	6.2×10^{-9}	0.049	0.068	7.0		
		453	0.5	6.2×10^{-9}	0.102	0.068	8.7		
	PCE	573	0.2	1.9×10^{-9}	0.039	0.067	9.3	1.3	2
		553	0.5	4.8×10^{-9}	0.035	0.066	9.5		
		523	2	1.9×10^{-8}	0.020	0.067	5.8		
		473	0.5	4.8×10^{-9}	0.051	0.067	7.5		
		453	0.4	3.9×10^{-9}	0.084	0.069	7.7		

Tabla 7. Valores de las muestras tratadas para cada una de las temperaturas experimentales en columna ERICa.

COLUMNA	SOLVENTE	T exp. en la columna /K	Cant. de muestra inyect (μL)	Cant. De muestra inyect. (mM)	Peso del pico (g)	Peso del cuadrado (g)	Altura max. del pico (cm)	Cantidad de muestra en la columna	Nº de carbones
ERICa	CHCl_3	573	3	3.7×10^{-8}	0.044	0.068	6.9	1.8	1
		553	3	3.7×10^{-8}	0.051	0.069	5.0		
		523	4	4.9×10^{-8}	0.071	0.068	6.0		
		473	1	1.2×10^{-8}	0.062	0.067	4.6		
		453	2	2.4×10^{-8}	0.028	0.067	5.8		
	DCE	573	5	6.60×10^{-8}	0.060	0.067	7.3	1.8	2
		553	2	2.6×10^{-8}	0.063	0.068	3.1		
		523	1.5	1.87×10^{-8}	0.082	0.070	4.5		
		473	1	1.2×10^{-8}	0.129	0.067	3.8		
		453	2	2.6×10^{-8}	No se define	No se define	No se define		
	TCE	573	1	1.11×10^{-8}	0.062	0.068	4.8	1.8	2
		553	1	1.11×10^{-8}	0.054	0.069	4.4		
		523	1	1.11×10^{-8}	0.041	0.065	6.8		
		473	1	1.11×10^{-8}	0.049	0.069	8.0		
		453	2	2.22×10^{-8}	0.022	0.066	5.0		
	PCE	573	1	9.7×10^{-9}	0.034	0.069	6.6	1.8	2
		553	1	9.7×10^{-9}	0.042	0.070	4.8		
		523	1	9.7×10^{-9}	0.028	0.069	6.5		
		473	1	9.7×10^{-9}	0.099	0.068	7.4		
		453	2	1.9×10^{-8}	0.103	0.066	6.0		

Tabla 8. Constantes de Antoine, (Reid-Sherwood).

Disolvente	ANT A	ANT B	ANT C
Cloroformo	15.9732	2696.79	-46.16
1,1- DCE	4.1078	1104.726	-35.40
1,1,2-TCE	16.1827	3028.13	-43.15
PCE	16.1642	3259.29	-52.15

**Fig. 1.** Estructura de la erionita.

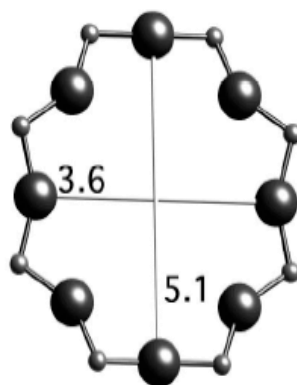


Fig. 2. Aberturas de poro (ventanas de las cavidades) de Erionita (3.6 X 5.1 Å).



Fig. 3. Cromatógrafo de Gases (CG), Zimadzu-14 A.



Fig. 4. Erionita natural (ERIN), roca de Agua Prieta, Sonora. México (Z1-ERI-ZAPS).

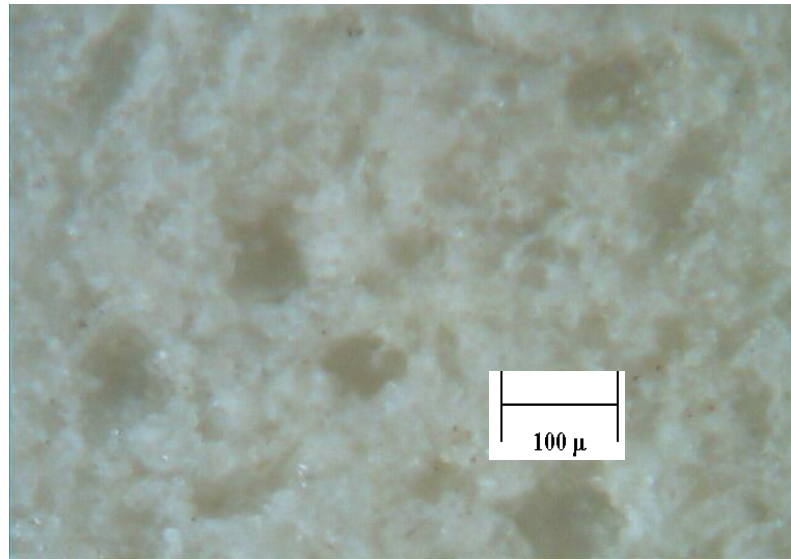


Fig. 5. ERIN-Z-10, campo oscuro, 8X.

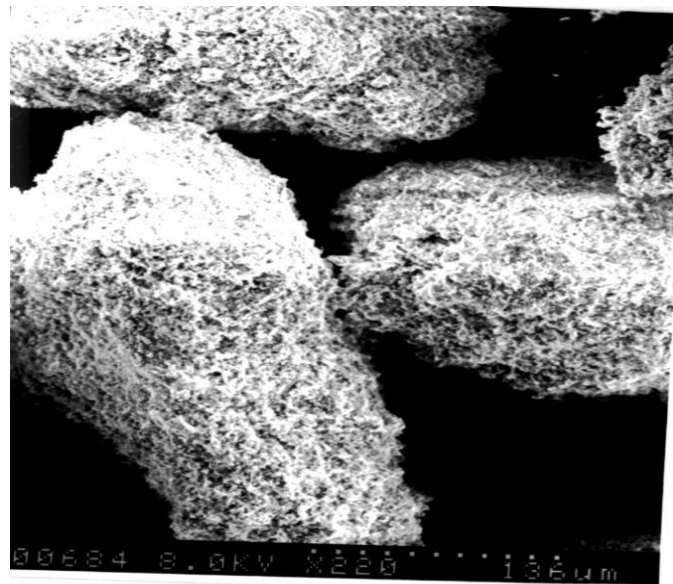


Fig. 6. MEB de cristales de ERIN (ULA- Mérida, Ven.).

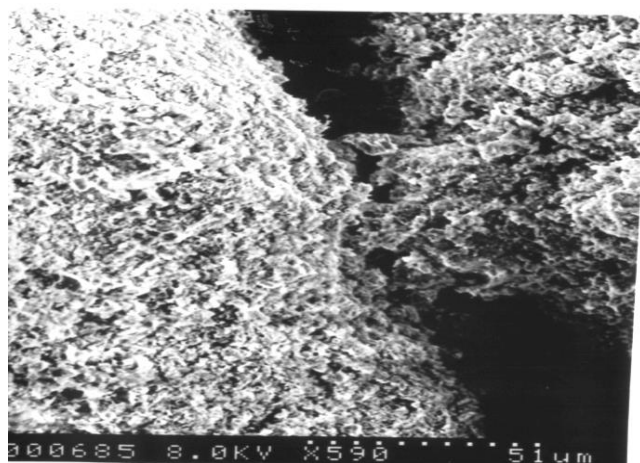


Fig. 7. MEB de cristales de ERIN, a baja resolución, (ULA-Mérida, Ven.).

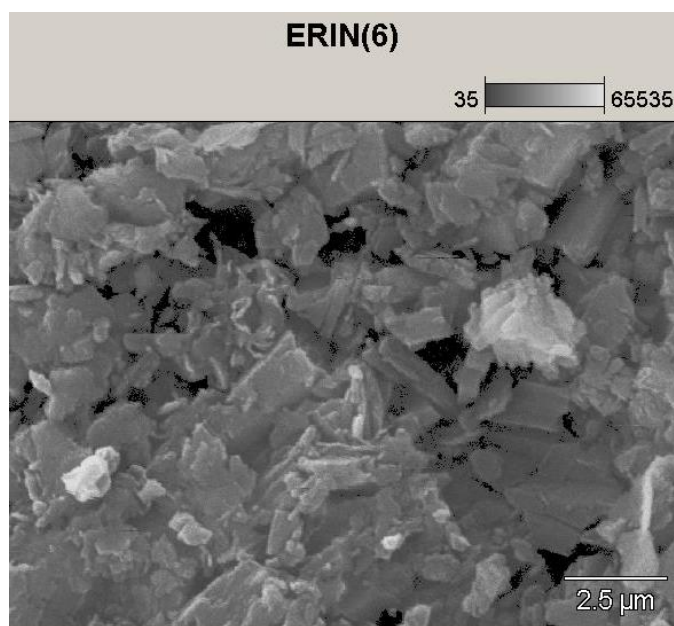


Fig. 8. MEB de ERIN en 3D. (ULA- Mérida, Ven.).

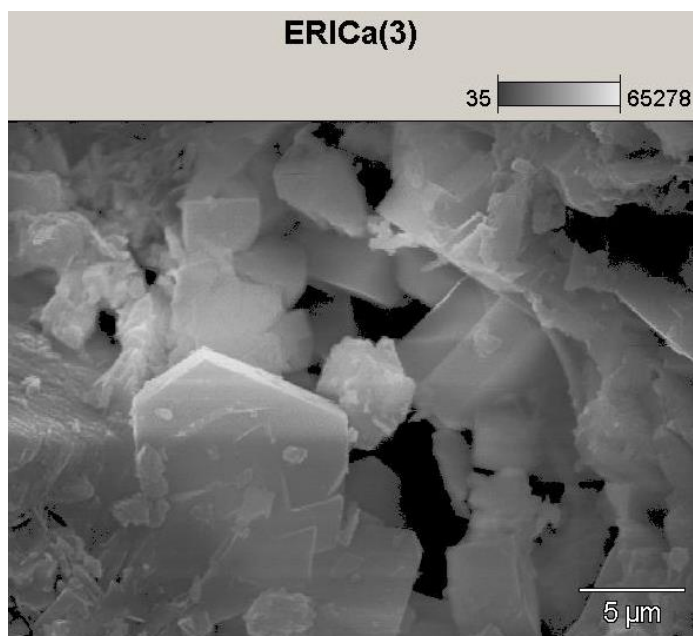


Fig. 9. MEB de ERICa, 3D. (ULA- Mérida, Ven.).

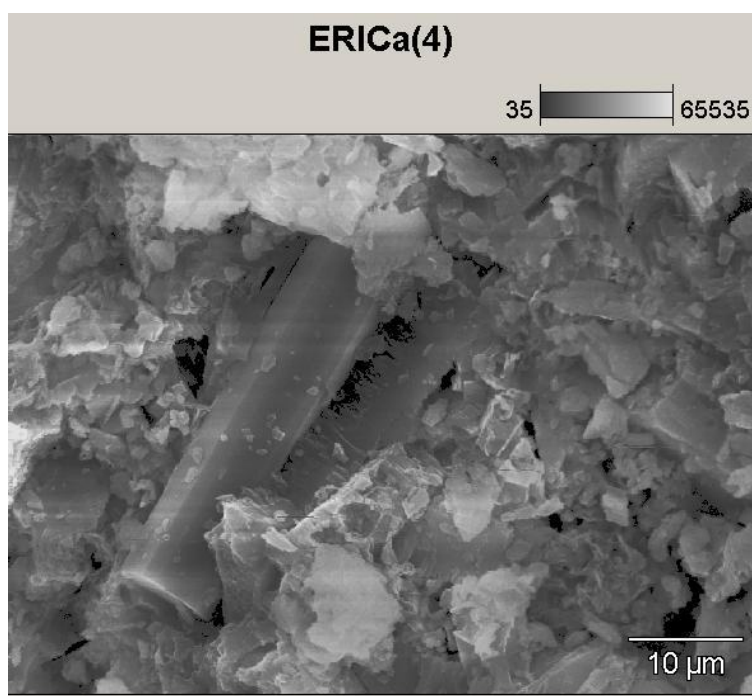


Fig. 9 a. MEB de ERICa, 3D. (ULA- Mérida, Ven.).

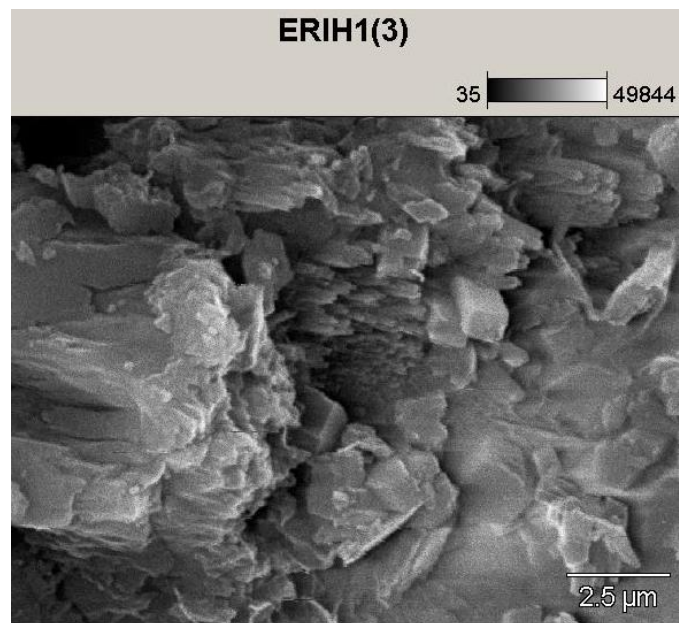


Fig. 10. MEB de ERIH1 en 3D. (ULA- Mérida, Ven.).

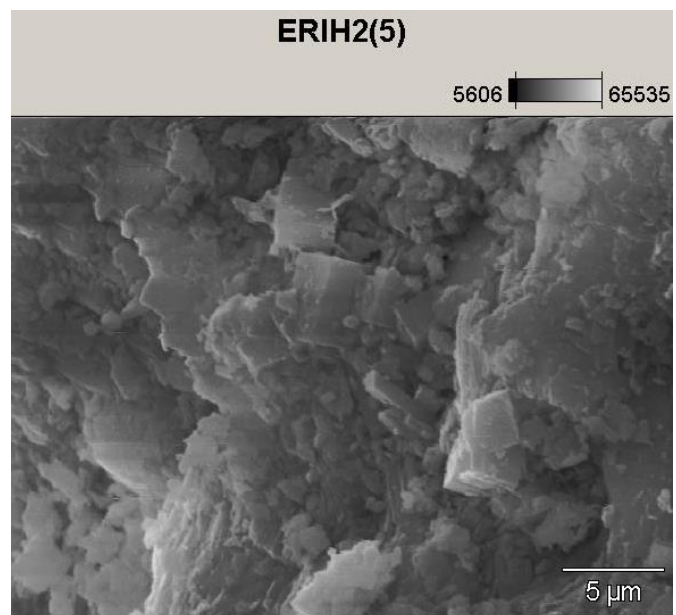


Fig. 11. MEB de ERIH2 en 3D. (ULA- Mérida, Ven.).

ANEXO B

CONVENIOS, CONVENCIONES NACIONALES E INTERNACIONALES

En mayo de 2001, en Estocolmo, Suecia, 127 países adoptaron un tratado de las Naciones Unidas. El objetivo del [Convenio de Estocolmo](#) es la eliminación o restricción en la producción y uso de los contaminantes orgánicos persistentes que se fabrican internacionalmente. La Convención de Estocolmo fue firmada por el gobierno de México el 22 de mayo del 2001 y el senado la aprobó en octubre del 2002, y se ratificó en febrero del 2003.

El Convenio sobre los COPs es un acuerdo importante, que viene a complementar otros pactos de acción mundiales o regionales relacionados con el manejo de productos químicos, tales como el **Convenio de Basilea** sobre el control de los movimientos transfronterizos de desechos peligrosos y su eliminación y el Convenio de Róterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo (PCFP) para ciertos productos químicos peligrosos y plaguicidas en el comercio internacional.

http://es.wikipedia.org/wiki/Compuestos_org%C3%A1nicos_persistentes

Acuerdo de París cambio climático.

Fundamento del Microscopio de Fuerza Atómica (MFA).

El microscopio de Fuerza Atómica consta de una pequeña punta o sonda montada en un sistema de barrido, una etapa electrónica para controlarlo y una interfase electrónica para capturar la señal y obtener la imagen. El movimiento de la punta sobre la superficie se controla por un elemento cerámico piezoelectrónico, que puede moverse en las direcciones x, y, z, en respuesta a diferentes valores del voltaje aplicado, y ese movimiento permite realizar el barrido en la muestra. Un circuito eléctrico de retroalimentación controla el voltaje aplicado al elemento piezoelectrónico para desplazamientos en la dirección z, de tal forma que la flexión del cantilever se mantiene constante mientras se realiza el barrido de la superficie.

La imagen de la superficie se construye a partir de una serie de líneas de barrido, cada una desplazada en la dirección y respecto a la anterior, así cada línea individual es una gráfica del voltaje aplicado al elemento piezoelectrónico para la dirección z, en función del voltaje aplicado para la dirección x⁵⁸.

Estos tipos de microscopios permiten analizar la superficie de muestras en un ambiente lo más parecido posible al normal, sumergidas en líquidos, en medios muy cercanos al fisiológico, en el aire o en el vacío. Esto es de gran utilidad para el estudio de detalles a nivel atómico, molecular o macromolecular; sin necesidad de fijación ni deshidratación ni de tratamientos sobre las superficies. El análisis de superficies que permite este instrumento, va desde las superficies naturales de tejidos y células hasta la forma superficial de moléculas y conjuntos moleculares. Una de las limitaciones que pudiera tener este tipo de microscopio es menos útil en estudios que impliquen revisión de grandes áreas^{58,59}.