

ADSORCIÓN DE HIDROCARBUROS CLORADOS EN SUSTRATOS CON MICROPOROS: CLINOPTILOLITAS DESALUMINIZADAS Y SiO_2

Miguel Ángel HERNÁNDEZ^{1,3}, Ana Isabel GONZÁLEZ^{1,3}, Fernando ROJAS², Maximiliano ASOMOZA², Silvia SOLÍS², Víctor Hugo LARA², Martha Alicia SALGADO⁴, Roberto PORTILLO⁴ y Vitalii PETRANOVSKII⁴

¹ Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla. Edif. 76, Complejo de Ciencias, C. U., San Manuel, C. P. 72570, Puebla, Puebla. México. mighern@siu.buap.mx

² Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Apartado Postal 55-434, México, D.F.

³ Posgrado de Ciencias Ambientales, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México

⁴ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, México. Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM

(Recibido abril 2005, aceptado diciembre 2005)

Palabras clave: sílices, zeolitas desaluminadas, clinoptilolita, adsorción, compuestos clorados

RESUMEN

Debido a que los compuestos clorados están considerados como compuestos contaminantes muy agresivos y a que los procesos de adsorción constituyen una opción viable para remover este tipo de compuestos, en el presente trabajo se estudia la adsorción de estos compuestos en sistemas dotados con poros con dimensiones moleculares, i.e. microporos. La adsorción de compuestos clorados (clorobenceno, cloroformo y tetracloruro de carbono) sobre sílices microporosas (SiO_2 y Ag/SiO_2) y clinoptilolita natural (CLINA) y desaluminizadas (CLIDA1 y CLIDA2) ha sido estudiada y comparada mediante la técnica de la cromatografía de adsorción. Todos los datos experimentales de adsorción de los compuestos clorados han sido evaluados por medio de la ecuación de Freundlich en su forma lineal. El grado de adsorción de todos estos compuestos clorados en ambos adsorbentes es dependiente de la temperatura. De manera adicional, el grado de interacción de los compuestos clorados con los adsorbentes microporosos fue estimado al evaluar los calores isostéricos de adsorción (q_{st}), por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Los calores isostéricos de adsorción de los compuestos clorados a coberturas nulas exhiben el siguiente orden: q_{st} (clorobenceno) $>$ q_{st} (cloroformo) $>$ q_{st} (tetracloruro de carbono).

Key words: silicas, dealuminated zeolites, clinoptilolite, adsorption, chlorinated compounds

ABSTRACT

The adsorption of chlorinated compounds (chlorobenzene, chloroform and carbon tetrachloride) on microporous SiO_2 (SiO_2 and Ag/SiO_2) and decationated clinoptilolites (CLINA, CLIDA1 and CLIDA2) has been studied and compared by using the gas chromatographic technique (GC) at different temperatures. All data corresponding to the adsorption of chlorinated compounds on these adsorbents were evaluated through

the Freundlich adsorption equation. The uptake degree of these chlorated compounds on both adsorbents was temperature dependent. Additionally, the degree of interaction of chlorinated compounds with the above microporous adsorbents was analyzed by evaluation of the isosteric heats of adsorption using the Clausius-Clapeyron equation. The isosteric heats of adsorption of the chlorinated compounds at different loadings, obtained from the adsorption isotherms, were found to follow the following order: q_{st} (chlorobenzene) $>$ q_{st} (chloroform) $>$ q_{st} (carbon tetrachloride).

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos clorados ($C_xH_yCl_z$) están considerados como compuestos contaminantes muy agresivos. Los procesos de adsorción constituyen actualmente una opción muy valiosa para remover hidrocarburos clorados de corrientes gaseosas (Macel 1996). 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. Adsorbentes con estas propiedades selectivas incluyen carbones activados, zeolitas y sílice microporosa. La recuperación de hidrocarburos clorados tanto de la atmósfera como de corrientes gaseosas por procesos de adsorción representa ventajas tanto con respecto a la menor contaminación como a la reutilización de estos compuestos. El entrapamiento de hidrocarburos clorados dentro de materiales porosos provistos de apreciables microporosidades (Khaleel *et al.* 2000) representa indudables ventajas en el manejo y la dosificación de estas sustancias debido a que es mucho más seguro, tanto para transportarlas contenidas en adsorbentes porosos como para liberarlas controladamente y no estar en contacto directo con fluidos almacenados en grandes contenedores.

La adsorción ideal de moléculas de estas características en sistemas porosos depende del carácter de sus poros: formas, tamaños y naturaleza química. En el caso particular de la adsorción en poros de tamaño similar al de los adsorbibles, llamado comúnmente llenado de microporos cobran gran importancia las zeolitas; sólidos porosos constituidos fundamentalmente de este tipo de entidades.

Algunas clasificaciones de sistemas porosos son notables, sobresaliendo la realizada por la IUPAC, en la cual se contempla la clasificación de los poros de acuerdo a su tamaño, más que a su forma, mecanismo capilar, fuerzas que actúan, etc. En esta clasificación se considera su amplitud w y se dividen en: microporos ($w < 2$ nm), mesoporos (2 nm $<$ $w <$ 50 nm)

y macroporos ($w > 50$ nm). A su vez, los microporos pueden ser reagrupados en tres subgrupos llamados: supermicroporos ($0.7 < w < 2$ nm), ultramicroporos ($w < 0.7$ nm) y ultraporos ($w < 0.35$ nm) (Sing 1985).

Entre las zeolitas naturales, sobresale la clinoptilolita por su abundancia, bajo costo y disponibilidad (Ackley *et al.* 2003). Las zeolitas de este tipo pertenecen a la familia de las heulandita y presentan una estructura similar a ésta, con una relación Si/Al $>$ 4, en la cual predominan Na^+ y K^+ en la zeolita que existe en forma natural.

Debido a su composición química este tipo de zeolita es conocida como heulandita de alto contenido de silicio. La celda unitaria es monoclinica centrada en el eje c , y se caracteriza por la presencia de 72 átomos de oxígeno y 24 moléculas de agua, con iones de Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} como los cationes más comunes para balancear la carga. Los parámetros representativos de la celda unitaria para la clinoptilolita de Tehuacán, Puebla (Hernández *et al.* 2005), son: $a = 1.763$ nm, $b = 1.791$ nm, $c = 0.744$ nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 116.40^\circ$. El contenido de la celda unitaria es: $Na_6 ((AlO_2)_6 (SiO_2)_{30}) \cdot 24 H_2O$, con una relación Si/Al = 5. Las moléculas de la fase gaseosa penetran la estructura cristalina de la clinoptilolita, a través de una serie de canales intersectantes; cada capa de canales está separada por una densa capa de tetraedros impermeables al gas. Este sistema de canales microporosos en dos dimensiones, 2-D, fue inicialmente caracterizado en la heulandita. La menor presencia de Al^{+3} en la red cristalina con posiciones extraestables de cationes parece otorgar mayor resistencia térmica a la clinoptilolita. El estudio de la clinoptilolita resulta extremadamente interesante debido a la existencia de diversos fenómenos que ocurren durante el proceso de adsorción. Los microporos localizados en estos materiales zeolíticos son canales y cavidades cuyas dimensiones pueden variar de acuerdo a la temperatura, constricciones, defectos estructurales, impurezas y porosidad secundaria. Los canales A (anillos de 10 miembros, D10R) y B (anillos de 8 miembros, D8R) están inclinados uno respecto del otro y al eje c de la celda unitaria, mientras que el canal C (anillo de 8 miem-

CUADRO I. CARACTERÍSTICAS DE LOS CANALES Y SITIOS EN LA CLINOPTILOLITA

Canal	Número de anillos del tetraedro	Eje del canal	Sitio del catión	Cationes mayoritarios	Dimensiones de los canales (nm x nm)
A	10	C	M(1)	Na, Ca	0.72 x 0.44
B	8	C	M(2)	Ca, Na	0.47 x 0.41
C	8	A	M(3)	K	0.55 x 0.40
A	10	C	M(4)	Mg	0.72 x 0.44

bros, D8R) se sitúa a lo largo del eje *a* interceptando los canales A y B. La forma elíptica de los anillos de 8 y 10 miembros que forman el sistema de canales no es plana y no puede ser determinada en forma simple. En estudios anteriores las proyecciones planares de estos anillos se relacionan a la estructura original de la heulandita. Las dimensiones de los canales están listados en el **cuadro I** en que se indica la descripción del canal correspondiente al tipo y eje del anillo tetraédrico. Basándose en las dimensiones que presentan los canales estos pueden ser clasificados como ultramicroporos. La existencia de grandes microporos (supermicroporos), en las zeolitas naturales y en las zeolitas modificadas químicamente puede ser atribuida a la existencia de impurezas o a la destrucción parcial de los constituyentes de la matriz de la zeolita durante el tratamiento químico.

Otro tipo de sólidos microporosos son las sílices obtenidas por el método sol-gel. Estudios de adsorción de hidrocarburos como butano y buteno en este tipo de sólidos han sido reportados (Jagiello *et al.* 1996). Estudios de adsorción de alcanos y de benceno, tolueno y p-xileno en sílices de estas características han sido publicados (Hernández *et al.* 2003 y Hernández *et al.* 2004); así como la de gases de bajo peso molecular (CO₂, N₂, H₂ y He) en membranas con base de SiO₂ (Brinker *et al.* 1995). Estudios de microscopía de fuerza atómica en este tipo de sólidos han sido reportados por Meixner *et al.* (1998) y otros autores como Limpo *et al.* (1994) y Narayan *et al.* (1996) quienes han hecho estudios de caracterización de sílice microporosa y aplicaciones de este tipo de sustratos como catalizadores, tamices moleculares, sensores químicos y adsorbentes selectivos.

El presente trabajo está enfocado a la determinación e interpretación en términos de parámetros fisicoquímicos de las isothermas de adsorción de hidrocarburos clorados (viz. clorobenceno, cloroformo y tetracloruro de carbono) sobre diversos especímenes de sílices microporosas sintetizadas por el procedimiento sol-gel y en clinoptilolitas desaluminizadas.

Estos sustratos son: (i) sólidos puros de SiO₂ procedentes de las reacciones de TEOS (tetraetoxisila-

no) con agua y en presencia de un disolvente ya sea metanol, etanol o propanol, respectivamente; (ii) un sólido Ag/SiO₂ que incorpora plata con sílice y que es preparado con TEOS en presencia de AgNO₃, agua y metanol como solvente, (iii) zeolita natural del tipo clinoptilolita (CLINA) y (iv) clinoptilolitas desaluminizadas (CLIDA1 y CLIDA2). Las isothermas de hidrocarburos clorados sobre estos adsorbentes microporosos han sido determinadas utilizando un método cromatográfico (Kiselev y Yashin 1968) a diversas temperaturas con el fin de calcular calores isostéricos y energías estándar de adsorción y cotejar así la especificidad de cada adsorbente con respecto a la adsorción de cada hidrocarburo clorado.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos. Hidrocarburos clorados de alta pureza (clorobenceno (99.99%), cloroformo (99.99%) y tetracloruro de carbono (99%)) fueron usados como adsorbatos. Todos estos compuestos se utilizaron sin realizar procesos previos de purificación. Se utilizó helio de alta pureza (> 99.998 %) como gas portador en los estudios de cromatografía de gases. El helio fue adquirido de la compañía LINDE y los hidrocarburos clorados fueron suministrados por Aldrich. Las propiedades físicas de los adsorbatos empleados en este trabajo se obtuvieron de la literatura (Lide 1999) y están listadas en el **cuadro II**.

CUADRO II. CONSTANTES FÍSICAS DE LOS ADSORBIBLES USADOS EN ESTE TRABAJO

Adsorbibles	<i>M</i> g mol ⁻¹	<i>P.E.</i> K	σ nm	<i>D.M</i> Debyes
Clorobenceno	113	405	0.728	1.60
Cloroformo	119	334	0.538	1.10
Tetracloruro de carbono	154	349.7	0.594	0

Donde *M* es el peso molecular, *P.E.* es el punto de ebullición, σ es el diámetro cinético y *D.M* es el momento dipolar

CUADRO III. PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DE ADSORBENTES

Adsorbentes	A_{S_B} $m^2 g^{-1}$	A_{S_L} $m^2 g^{-1}$	V_{Σ} $m^3 g^{-1}$	W_0 $cm^3 g^{-1}$	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Si/Al
SiO ₂	717	976	0.370	0.372/0.134			
Ag/SiO ₂	613	832	0.308	0.313/0.129			
CLINA	11.74	19.01	0.030		67.07	11.31	5.22
CLIDA1	65.06	100.50	0.066	0.029	68.19	12.51	5.45
CLIDA2	162.20	230	0.299	0.223	69.62	10.74	6.48

Donde A_{S_B} es la superficie específica evaluada por el método BET, A_{S_L} es la superficie específica evaluada por el método Langmuir, V_{Σ} es el volumen adsorbido cercano a la saturación ($p/p^0 = 0.95$), calculado como volumen de líquido, W_0 es el volumen de microporos calculado por el método α_s de Sing

Materiales. En este trabajo, las sílices (SiO₂ y Ag/SiO₂) obtenidas por el método sol-gel y las clinoptilolitas desaluminadas son estudiadas con respecto a la adsorción de hidrocarburos clorados. La síntesis de las sílices y su caracterización físico-química respectiva han sido reportadas previamente (Asozoza *et al.* 1998).

Desaluminización de clinoptilolita. Clinoptilolitas de origen natural (CLINA) procedentes de yacimientos ubicados en Tehuacán, Puebla, Mex. fueron usadas en la realización de este trabajo. Las zeolitas desaluminadas (CLIDA1 y CLIDA2) fueron preparadas a escala laboratorio por medio de tratamientos térmicos y subsecuentes tratamientos químicos. El procedimiento de modificación bajo estas condiciones consiste de distintos ciclos de lavado con HCl 0.5 N diluido (una y dos veces) y agua desionizada. Cada tratamiento ácido de las zeolitas fue realizado a 50 °C durante 6 h con soluciones ácidas. Este procedimiento, similar al reportado para zeolitas de estas características (Scherzer *et al.* 1984), produce el intercambio de cationes polivalentes por H⁺ y la remoción de algunas impurezas. Las propiedades de adsorción de las sílices y de las zeolitas, así como la relación Si/Al de las zeolitas empleadas en este trabajo están reportadas en el **cuadro III**. El proceso detallado de desaluminización de las clinoptilolitas (Hernández y Rojas 2000) y su respectiva caracterización físico-química ha sido reportado previamente (Hernández *et al.* 2000, 2003). Las propiedades estructurales de los adsorbentes empleados en este trabajo están reportadas en el **cuadro IV**.

Procedimiento. Los tiempos de retención de los hidrocarburos clorados fueron obtenidos en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A equipado con un detector de conductividad térmica. El gas por-

tador He, fue pasado a través de un tamiz molecular 3A. Las columnas cromatográficas fueron de vidrio y empacadas con los adsorbentes a estudiar. Antes de realizar las corridas experimentales, los adsorbentes introducidos en las columnas se sometieron a un proceso de deshidratación *in situ* bajo un flujo regulado de gas portador a 573 K durante 8 h. Flujos del gas portador He de diferente velocidad fueron medidos a la salida de la columna con un flujómetro de burbuja. Inyecciones de distintos volúmenes de los adsorbibles fueron introducidos a la columna cromatográfica (d.i. = 5 mm y longitud 50 cm); los volúmenes inyectados fueron del orden de 10⁻⁶ cm³. El volumen muerto de la columna fue determinado inyectando CH₄ en forma simultánea con los hidrocarburos clorados. Los tiempos de retención del CH₄ fueron prácticamente imperceptibles y similares a los del aire y no existió variación respecto a los incrementos de temperatura que sufrió la columna. Todos los picos cromatográficos fueron registrados en un integrador Shimadzu CR 501 Chromatopack y no muestran evidencias de conversión química de los adsorbibles. Las isothermas de adsorción de clorobenceno, cloroformo y tetracloruro de carbono *a* (mmol por gramo de adsorbente) versus presión *p* (Torr) sobre los adsorbentes sometidos a estudio fueron estimados a distintas temperaturas. Los calores

CUADRO IV. ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR ($-\Delta U_0$, kJ mol⁻¹) DE HIDROCARBUROS CLORADOS EN SiO₂, Ag/SiO₂ Y CLIDA2

Adsorbible/ Adsorbente	Tetracloruro de carbono	Cloroformo	Clorobenceno
CLIDA2	27.468	27.361	15.385
SiO ₂	0.353	0.406	1.904
Ag/SiO ₂	0.155	0.130	1.311

isostéricos de adsorción fueron obtenidos utilizando los datos de las isothermas de adsorción.

Métodos de cálculo. Todos los datos de adsorción de clorobenceno, cloroformo y tetracloruro de carbono se trataron con la ecuación de adsorción de Freundlich por regresión lineal.

La ecuación de adsorción de Freundlich (Choudhary y Mantri 2000) puede escribirse como:

$$a = kp^{1/n} \text{ (donde } n > 1) \tag{1}$$

donde a (mmol g⁻¹) es la cantidad de sustancia adsorbida, k es la constante de adsorción de Freundlich y $1/n$ es el exponente de la presión del adsorbible. La variación de k con la temperatura suministra los valores de la energía de adsorción estándar ΔU_0 vía una ecuación tipo van't Hoff (Ruthven y Paul 1998):

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{\Delta U_0}{RT^2}; k = k_0 \exp(-\Delta U_0 / RT) \tag{2}$$

El proceso de adsorción es un proceso espontáneo durante el cual pasan moléculas del estado gaseoso desordenado a un estado adsorbido más ordenado, impuesto por la superficie. Bajo estas condiciones la entropía del sistema gas-sólido disminuye ($\Delta S < 0$), así como la energía libre de Gibbs ($\Delta G < 0$). De lo anteriormente expuesto se desprende que la variación de entalpía (ΔH) del proceso de adsorción es exotérmico ($\Delta H < 0$) y por lo tanto favorecido por la disminución de la temperatura, es decir:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0 \tag{3}$$

donde

$$\Delta H = \Delta U + RT \tag{4}$$

y

$$-q_{st} = \Delta H \tag{5}$$

El calor isostérico de adsorción q_{st} (kJ mol⁻¹) de los adsorbentes a distintos grados de cobertura a fue calculado a partir de los datos experimentales de las isothermas de adsorción usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Rudzinski y Everett 1992):

$$\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_a = \frac{q_{st}(a)}{RT^2} \tag{6}$$

donde p y T son la presión de equilibrio y la temperatura en una zona específica de cobertura a y R es la constante universal de los gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidrocarburos clorados sobre SiO₂. Las isothermas de adsorción reversible de hidrocarburos clorados a diferentes temperaturas en los adsorbentes Ag/SiO₂ y SiO₂ son mostradas en las **figuras 1 y 2**. Para todos los adsorbatos el gráfico $\log a$ versus $\log p$ es lineal, lo que indica un cumplimiento aceptable de esta ecuación, excluyendo para el cloroformo adsorbido a 473 K en SiO₂ (**Fig. 3**). Las isothermas de adsorción de clorobenceno en SiO₂ y Ag/SiO₂ exhiben una forma rectilínea Tipo I (Sing 1985) mostrando una fuerte interacción de la superficie de los adsorbentes con los hidrocarburos clorados. Este tipo de isothermas presenta un comportamiento similar a otras reportadas con diversos adsorbatos (Hernández *et al.* 2002).

Adsorción de hidrocarburos clorados en clinoptilolitas desaluminizadas. Isothermas de adsorción reversible de hidrocarburos clorados a diferentes temperaturas en los adsorbentes CLINA, CLIDA1 y CLIDA2 se muestran en las **figuras 4 a 6**, en las que existe una baja capacidad de adsorción de estos adsorbibles en la zeolita CLINA, atribuida al bloqueo de poros ocasionado por la presencia de material residual en las bocas de los poros. Conforme aumenta el

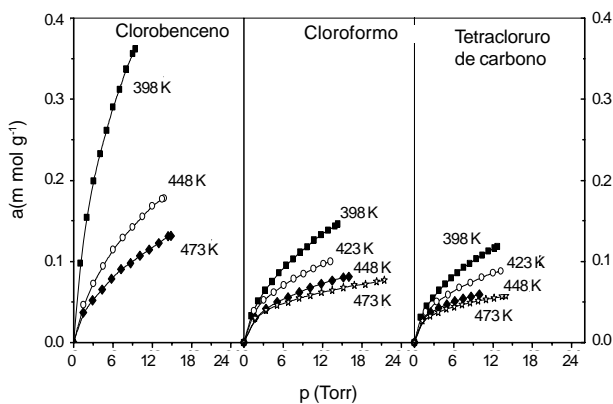


Fig. 1. Isothermas de adsorción de compuestos clorados en Ag/SiO₂

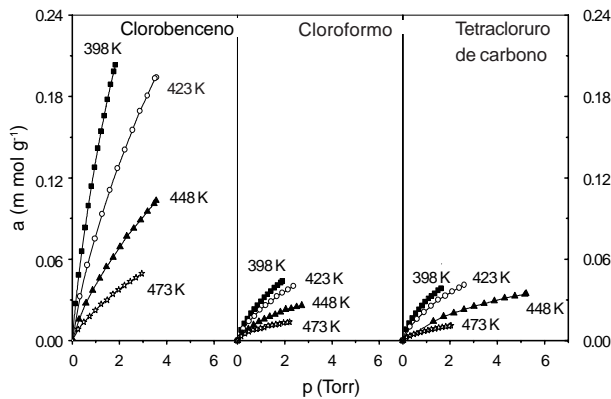


Fig. 2. Isotermas de adsorción de compuestos clorados en SiO_2

número de tratamientos de desaluminización, aumenta también la capacidad de adsorción en virtud del desplazamiento de materia residual de la entrada de los poros. Este efecto abre la participación de los sitios de adsorción ubicados en los canales (A, B y C) que conforman la estructura microporosa de la zeolita CLIDA1. Microporos de aproximadamente 0.518 nm correspondientes a los canales de la clinoptilolita son abiertos a las moléculas de adsorbibles por los tratamientos de desaluminización de estas zeolitas naturales y han producido un adsorbente modificado llamado CLIDA2 (Hernández y Rojas 2005). El efecto de bloqueo en los poros (cationes e impurezas) en este tipo de zeolitas es minimizado por los tratamientos de desaluminización, disminuyendo así su capacidad de intercambio iónico por la extracción de Al^{+3} e introduciendo en su lugar H^+ en los pocos sitios que aún permanecen (Ackley *et al.* 2003).

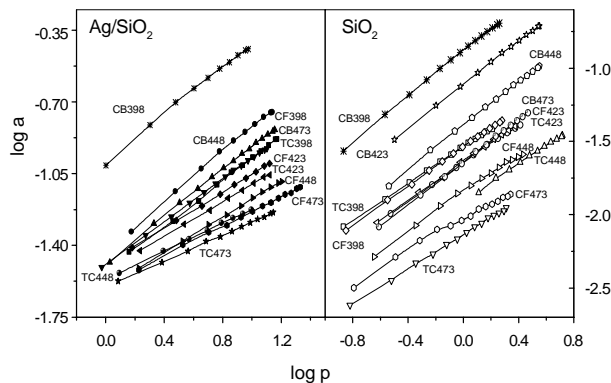


Fig. 3. Forma lineal de la ecuación Freundlich para compuestos clorados adsorbidos en Ag/SiO_2 y SiO_2 . CB es clorobenceno, CF es cloroformo y TC es tetracloruro de carbono

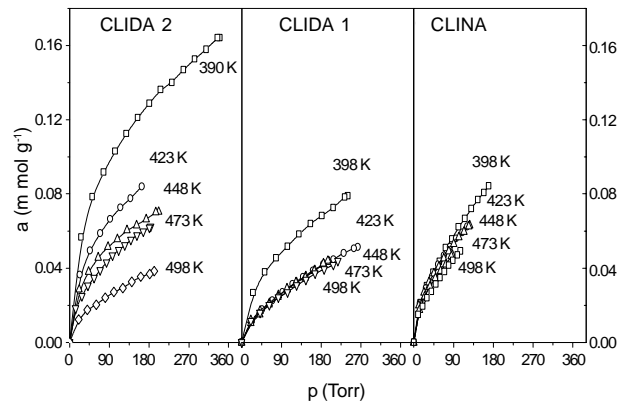


Fig. 4. Isotermas de adsorción de cloroformo en clinoptilolitas desaluminadas

Las evaluaciones de la energía de adsorción estándar ΔU_0 para estos adsorbentes están listadas en el **cuadro III**. Cabe hacer mención que los resultados experimentales para los adsorbentes CLINA y CLIDA1 no se ajustaron a la ecuación de van't Hoff. En este cuadro se observa que el adsorbente CLIDA2 despliega una mayor interacción sólido-adsorbato.

Calores de adsorción sobre SiO_2 . Los gráficos del calor isostérico de adsorción (q_{st} , kJ mol^{-1}) de los hidrocarburos clorados en los materiales SiO_2 y Ag/SiO_2 se muestran en la **figura 7**. En ambos materiales, estos calores conforman el siguiente orden de acuerdo a sus valores de q_{st} : clorobenceno > cloroformo > tetracloruro de carbono. Este comportamiento de los q_{st} se asocia en gran medida con las interacciones entre los átomos de cloro de los hidro-

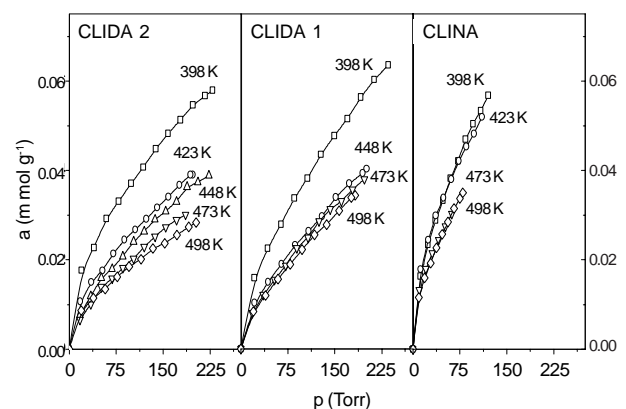


Fig. 5. Isotermas de adsorción de tetracloruro de carbono en clinoptilolitas desaluminadas

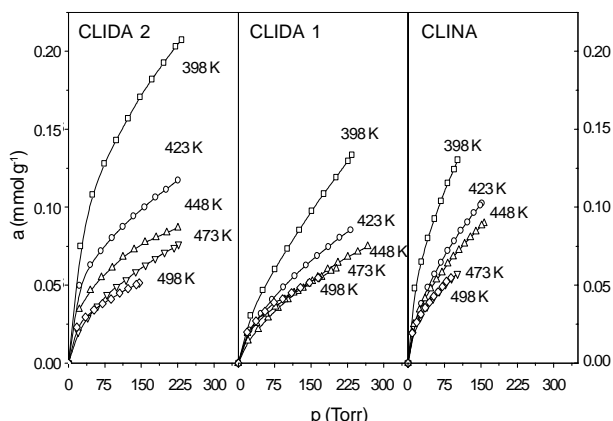


Fig. 6. Isothermas de adsorción de clorobenceno en clinoptilolitas desaluminizadas

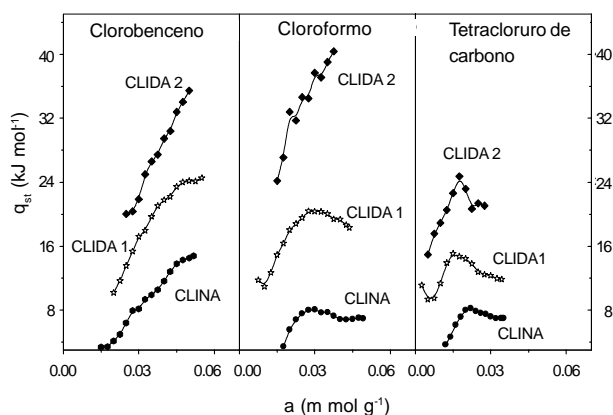


Fig. 8. Variación del calor isostérico de adsorción de compuestos clorados en clinoptilolitas dealuminizadas

carburos clorados y los grupos silanol (Si-OH) adheridos a las superficies de la sílice (Suzuki *et al.* 1996). La diferencia entre los valores de los q_{st} de los adsorbibles se asocia al momento dipolar de cada adsorbato (ver **cuadro II**). En esta figura se observa que el comportamiento correspondiente al clorobenceno en SiO₂ presenta un incremento inicial asociado a la adsorción en superficies homogéneas. En este efecto las interacciones de las moléculas de adsorbato cobran gran importancia y son debidas a fuerzas de atracción con la superficie. La posterior constancia en los q_{st} se relaciona a que el efecto cooperativo (interacciones laterales) de las moléculas de adsorbato es menos intenso. En el caso de este mismo adsorbato en Ag/SiO₂ solamente el primer efecto es observado, es decir el adsorbente muestra una homogeneidad energética, pero las interacciones del adsorbato con el adsorbente son ligera-

mente de menor intensidad. Para la adsorción del tetracloruro y el cloroformo sobre estos adsorbentes el efecto es similar, es decir, existe un incremento inicial a bajas concentraciones de sustancia adsorbida indicando que para estos adsorbatos el adsorbente presenta una homogeneidad energética, que puede ser causada por una distribución estrecha de poros (micro o mesoporos) con tamaño, forma y naturaleza química similar (Rao y Sircar 1999).

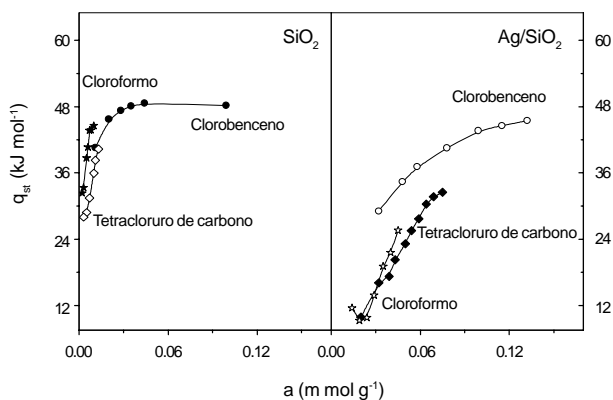


Fig. 7. Variación del calor isostérico de adsorción de compuestos clorados en SiO₂

Calores de adsorción en clinoptilolita desaluminizada. Los gráficos del calor isostérico de adsorción de los hidrocarburos clorados en las zeolitas CLINA, CLIDA1 y CLIDA2 se muestran en la **figura 8**. Para estas zeolitas, estos calores conforman el siguiente orden descendente: clorobenceno CLIDA2 > CLIDA1 > CLINA. Comportamientos con tendencias similares se observan tanto para el cloroformo como para el tetracloruro de carbono. El incremento inicial en los calores de adsorción se asocia a fuerzas de atracción de las moléculas de adsorbato. Este comportamiento se debe en gran parte a las interacciones de los átomos de cloro de los hidrocarburos clorados y los H⁺ que desplazan a cationes e impurezas presentes en los canales de las zeolitas. El decremento en los q_{st} se debe a que interacciones específicas de estos adsorbatos hacen contribuciones apreciables. Este comportamiento también puede ser el resultado de fuertes interacciones de dispersión en superficies que son parcialmente homogéneas, como en el caso de las sílices, cuya diferencia en los valores de los q_{st} de los adsorbatos se asocia a las diferencias en sus momentos dipolares. Los calores isostéricos de adsorción para la adsorción de los hidrocarburos

CUADRO V. CALORES ISOSTÉRICOS DE ADSORCIÓN (q_{st} , kJ mol^{-1}) DE HIDROCARBUROS CLORADOS

Adsorbente	Tetracloruro de carbono	Cloroformo	Clorobenceno
CLIDA2	20.559	33.897	27.576
CLIDA1	12.468	17.491	9.386
CLINA	6.872	6.924	19.391
SiO ₂	39.581	33.794	46.413
Ag/SiO ₂	15.813	23.444	39.242
Fransil	34.308		
Gel B	42.258		
V ₂ O ₅ /γ-Al ₂ O ₃			73

clorados en los adsorbentes estudiados son presentados en el **cuadro V**. A manera de comparación en este mismo cuadro se observan los calores isostéricos de adsorción de tetracloruro de carbono en dos tipos de SiO₂ (Fransil y Gel B, constituidas de meso y microporos) y clorobenceno en el catalizador V₂O₅/γ-Al₂O₃ (Asnin *et al.* 2001).

CONCLUSIONES

Las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente para ambas sílices (SiO₂ y Ag/SiO₂) se ajustan al modelo de adsorción de Freundlich. En contraparte, entre las clinoptilolitas desaluminadas, solamente la CLIDA2 se ajustó a este modelo de adsorción. Los valores de la energía libre estándar de estos hidrocarburos clorados en SiO₂ y Ag/SiO₂ son menores respecto a los de CLIDA2. Los calores isostéricos de adsorción en las sílices se asocian a las interacciones entre las moléculas de los hidrocarburos clorados y los grupos silanol (Si-OH) adheridos a las superficies de la sílice. Los calores isostéricos de adsorción en las zeolitas desaluminadas de los adsorbibles clorados son más intensos en el sustrato CLIDA2 que en CLIDA1 y CLINA lo que sugiere que los tratamientos de desaluminización aumentan el grado de interacción. Los calores isostéricos de adsorción en las zeolitas desaluminadas son más constantes conforme aumenta el grado de desaluminización en las zeolitas estudiadas debido a las interacciones de las moléculas de los hidrocarburos clorados con un número más grande en sitios en la superficie.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de la VIEP-

BUAP, México, a través del proyecto II 160-04/NAT/I y al CONACyT a través del proyecto 47631-F.

REFERENCIAS

- Ackley M.W., Rege S.U. y Saxen H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous & Mesoporous Mater*, 61, 25-42.
- Asomoza M., Domínguez M.P., Solís S., Lara V.H., Bosch P. y López T. (1998). Hydrolysis catalyst effect on sol-gel silica structure. *Mat. Letter*. 36, 249-254.
- Asnin L.D., Fedorov A.A., Chekryshkin Y.S. y Yakushev R.M. (2001). Adsorption of chlorobenzene on V₂O₅/γ-Al₂O₃. *Catalyst Russian J. of Applied Chem*. 74, 1458-1460.
- Brinker C.J., Wallace S., Raman N.K., Sehgal R., Samuel J., Contakes S. M. (1996). Sol-gel processing of amorphous nanoporous silica. En *Access in nanoporous materials* (T.J., Pinnavaia y M.F. Thorpe, Eds.) Kluwer Academic Publishers, Boston, MA.
- Choudhary V.R. y Mantri K. (2000). Adsorption of aromatic hydrocarbons on highly siliceous MCM-41. *Langmuir*, 16, 7031-7046.
- Hernández M.A. y Rojas F. (2000). Adsorption characteristics of natural zeolites from Mexico. *Adsorption*, 6, 33-45.
- Hernández M.A., Velasco J.A., Asomoza M., Solís S., Rojas F. y Lara V. H. (2004). Adsorption of benzene, toluene, and p-xylene on microporous SiO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1779-1787.
- Hernández M.A., Asomoza M., Solís S., Rojas F., Lara V.H., Portillo R. y Salgado M.A. (2003). Alkane adsorption on microporous SiO₂ Substrata. 1. Textural Characterization and Equilibrium. *Energy and Fuel*, 17, 262-270.
- Hernández M.A., Rojas F. y Corona L. (2000). Nitrogen sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Porous Materials*, 7, 443-454.
- Hernández M.A., Asomoza M., Rojas F. (2002). Adsorción de n-alcanos sobre sólidos microporosos de SiO₂ y Ag/SiO₂. En *Contaminación atmosférica IV* (H. Varela y L. García-Colín Eds.) Colegio Nacional, México.
- Hernández M.A., Rojas F. (2005). A quantitative study of adsorption of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene and p-xylene) on dealuminated clinoptilolite zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2908-2916.
- Jaguieello J., Bandosz T.J., Putyiera K. y Schwarz J.A. (1996). Thermodynamically consistent analysis of silica surface heterogeneity using alkane adsorption isotherm. En *Proceedings of fundamentals of adsorption V* (M.D. Le Van, Ed.) Kluwer Academic Publishers, Boston, MA. pp 417-424.

- Khaleel A. y Dellinger B. (2000). FTIR Investigation of adsorption and chemical decomposition of CCl_4 by high surface-area aluminum oxide. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1620-1624.
- Kiselev A.V. y Yashin Y.L. (1968). *Gas adsorption chromatography*. Plenum, Nueva York.
- Lide D.R. (1999). *Handbook of chemistry and physics*, 80th Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Limpo J. y Bautista M.C. (1994). Effect of heating on surface area and pore size distribution of monolithic silica gels. En *Proceedings of the characterization of porous solids III* (J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, y K.K. Unger, Eds.) Elsevier, Netherlands, pp 429-437.
- Macel R.I. (1996). *Principles of adsorption and reactions on solids surface*, Wiley, Nueva York.
- Meixner D.L., Gilicinski A.G. y Dyer P.N. (1998). "Figure/ground" study of colloidal silica nano-particles and corresponding microporous xerogels. *Langmuir* 14, 3202-3209.
- Narayan K.R., Anderson M.T. y Brinker C.J. (1996). Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. *Chem. Mater.* 8, 1682-1701.
- Rao D.V. y Sircar S. (2001). Heats of adsorption of pure SF_6 and CO_2 on silicalite pellets with alumina binder. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 156-162.
- Ruthven D.M. y Paul B.K. (1998). Compensation theory of adsorption: Correlation and prediction of Henry constants for linear paraffins on zeolite adsorbents. *Adsorption*. 4, 269-274.
- Rudzinski W., Everett D.H. (1992). *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. Academic Press, San Diego, p. 7.
- Scherzer J. (1984). En *Catalytic materials: relationship between structure and reactivity*, ACS Symposium Series 248 (T.E. Whyte, R.A.D. Betta, E.G. Derouane, y R.T.K. Baker, Eds) ACS, San Francisco, CA.
- Sing K.S.W. (1985). The use of physisorption for pore structural characterization. En *Principles and applications of pore structural characterization* (J.M. Haynes y P. Rossi-Doria, Eds.) Arrowsmith, J.W. Ltd. Bristol.
- Suzuki T., Tamon H., Okazaki M. (1996). An ab initio study on adsorptive interactions of alcohols and aromatic compounds onto the surface of silica gel. En *Fundamentals of adsorption V* (M.D. Le Van, Ed.) Kluwer, Boston, MA. pp. 897-904.