

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**Modificaciones, por tratamientos térmicos de propiedades de
superficie y estructura cristalina en geles de Tio₂**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Vallet Regí

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A-n.º 233



SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303529437

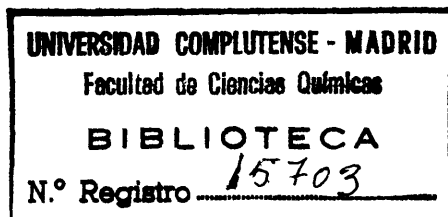
**MODIFICACIONES, POR TRATAMIENTOS
TERMICOS DE PROPIEDADES DE
SUPERFICIE Y ESTRUCTURA CRISTALINA
EN GELES DE TiO_2**

84-600-1907-1

TESIS DOCTORAL

por

MARIA VALLET REGI



Publicaciones de la Facultad de Ciencias

MADRID, 1975

ISBN 84-600-1907-1

Depósito Legal: M. 18.378 - 1975
Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad Complutense de Madrid

El presente trabajo ha sido realizado en el Instituto de Química Inorgánica ELHUYAR, del C.S.I.C., a cuyo Director, Prof. Gutiérrez Ríos, quiero expresarle mi más sincero agradecimiento por el enorme interés que, en todo momento, ha demostrado en el desarrollo y la consecución del mismo.

Asimismo, quiero dar las más expresivas gracias al Prof. Mata Arjona por haberse encargado de la dirección de esta Memoria.

A lo largo del trabajo he recibido muy eficaz colaboración del Prof. Gayoso Andrade y de María Luisa Veiga Blanco, María José Torralvo Fernández y Miguel Alario Franco. Esta tesis no hubiera podido finalizarse sin la cuidadosa ayuda de María del Carmen Velasco y de Luis Puebla, así como la de todos mis amigos y compañeros de este Centro.

INDICE

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| I: INTRODUCCION | 11 |
| II: METODOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS | 23 |
| 1. Preparación de las muestras | 25 |
| a) Preparación del óxido de titanio ... | 25 |
| b) Tratamientos térmicos | 28 |
| 2. Análisis químico | 34 |
| a) Análisis de impurezas | 35 |
| 3. Difracción de Rayos X | 37 |
| 4. Análisis termogravimétrico y térmico <u>diferencial</u> | 46 |
| 5. Espectroscopia en el infrarrojo | 54 |
| III: EVOLUCION DE LA TEXTURA DEL $TiO_2 \cdot nH_2O$ DURANTE LA DESHIDRATACION | 61 |
| 1. Determinación de la superficie específica a partir de las isoterma de adsorción de nitrógeno | 63 |
| a) Principio del método | 63 |
| b) Aparato de adsorción | 66 |
| c) Método de operar | 70 |
| i) Calibrado previo | 70 |
| ii) Determinación del "volumen muerto" | 70 |
| iii) Cálculo de los resultados | 71 |
| d) Límite de error en las medidas de <u>superficie</u> | 76 |
| e) Resultados | 84 |
| 2. Determinación de la distribución del volumen de poros a partir de las isoterma de adsorción-desorción | 97 |
| Principio del método | 97 |
| a) Cálculo de la distribución del volumen de poros por el método de PIERCE. | 10 |

| | |
|--|------------|
| b) Técnica experimental y modo de operar | 109 |
| c) Corrección de la no idealidad de N ₂ a bajas temperaturas | 109 |
| d) Resultados de las medidas de adsorción. Isotermas de adsorción-desorción | 110 |
| e) Resultados del cálculo de la distribución de radios de poros: Curvas acumulativas y diferenciales | 110 |
| IV: ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDRATACION DEL TiO₂.nH₂O | 155 |
| 1. Cinética del proceso de deshidratación. | 157 |
| a) Principio del método | 157 |
| b) Método de cálculo | 162 |
| c) Resultados | 163 |
| V: DISCUSION DE LOS RESULTADOS | 197 |
| 1. Caracterización de los materiales preparados | 199 |
| a) Composición química | 199 |
| b) Transformaciones de fase en los xerogeles de dióxido de titanio..... | 203 |
| 2. Deshidratación térmica de los xerogeles de dióxido de titanio..... | 207 |
| a) Aspecto fenomenológico | 207 |
| b) Cálculo de la energía de activación. | 210 |
| 3. Evolución de la textura de los xerogeles del óxido de titanio con el tratamiento térmico | 212 |
| a) Superficie específica | 212 |
| b) Volumen de poros | 220 |
| c) Distribución de radios de poros | 226 |
| d) Mecanismo de alteración de la textura | 232 |

Página

VI: CONCLUSIONES
VII: BIBLIOGRAFIA

239
247

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION.

El estudio de los óxidos de titanio presenta, en la actualidad, un gran interés, tanto desde el punto de vista básico como por lo que se refiere a sus aplicaciones in du st ri a l e s . En efecto, basta con recordar que el rutilo es el arquetipo de los óxidos de los metales de transición, que dan lugar a diversas series de óxidos con estequiometría a primera vista sorprendente, como Ti_7O_{13} ó $Ti_{18}O_{35}$, y de los que un estudio detallado ha permitido explicar que lo que se creía era un margen amplio de composición, se tra ta ba, en realidad, de una serie de óxidos en los que la fa l ta de estequiometría se materializaba en la estructura por la presencia de diversos tipos de defectos reticulares.

De otra parte, el dióxido de titanio constituye una materia prima importante para la fabricación de pi g m e n t o s y recubrimientos, dadas su gran opacidad y notable in er cia química, a lo que se une su relativa abundancia en la corteza terrestre. Sólo de ilmenita, $FeTiO_3$, uno de los mi ne ra l e s de los que se beneficia el titanio, se extranjeron, en 1960, 1.200.000 Tm.

El dióxido de titanio es una substancia polimorfa que se presenta en tres variedades cristalinas, ru ti l o, an at a s a y br o q u i t a, con propiedades y estructura cristalina diferentes. Los dos primeros cristalizan en el sistema tetragonal y son estables termodinámicamente a elevadas y bajas temperaturas, respectivamente, mientras que la ter ce ra, que se presenta en cristales rómicos, es relativamente estable a temperaturas intermedias.

Como cabe esperar de la relación de radios

$$\frac{r_{Ti^{4+}}}{r_{O^{2-}}} = 0.48$$

el titanio adopta, en las tres variedades, coordinación octaédrica, pero el empaquetamiento de los oxígenos varía ligeramente de una a otra forma. Estructuralmente, *rutilo*, *anatasa* y *brookita*, pueden considerarse formados por cadenas, en zig-zag, de octaedros TiO_6 , más o menos distorsionados, que tienen en común dos aristas dentro de la misma cadena. A su vez, estas cadenas se mantienen unidas entre sí por la compartición de vértices, de tal modo, que, en total, en el *rutilo*, cada octaedro comparte dos aristas con sus vecinos; en la *anatasa*, cuatro (dos con los tetraedros inmediatos de su propia cadena y otras dos con tetraedros de cadenas adyacentes) y en la *brookita*, tres.

En todos los casos, los oxígenos, que ocupan los vértices de los octaedros, pertenecen, simultáneamente, a tres octaedros diferentes, de modo que la carga negativa que rodea a cada Ti^{4+} es $6 \times 2/3 = 4$, resultando la red, eléctricamente, compensada.

Estas particularidades estructurales son consecuencia del empaquetamiento, ligeramente diferente de los planos de oxígenos en las tres variedades, y en la forma de ocupación de los huecos octaédricos por los iones metálicos. En el *rutilo*, el empaquetamiento es hexagonal compacto, ligeramente distorsionado, ocupando los Ti^{4+} filas alternas de huecos octaédricos, paralelas al eje C; en la *anatasa*, el empaquetamiento es cúbico y, finalmente, en la *brookita*, los oxígenos adoptan la configuración cúbica más hexagonal compactas. A la presión de una atmósfera y temperatura de $480^\circ C$, la *brookita* y *anatasa* son metaestables con respecto al *rutilo* que se convierte en la única variedad estable en la que se transformarán las otras formas a una velocidad que va a depender de la historia previa del material.

El *rutilo* y la *anatasa* son poco frecuentes en la Naturaleza, a pesar de la relativa abundancia del titanio

en la corteza terrestre. La anatasa se presenta a veces en yacimientos de minerales titaníferos, como la ilmenita, en forma microcristalina, procedente de la descomposición de aquéllos.

Las dos formas del dióxido de titanio, rutilo y anatasa, son inertes químicamente, aunque el primero se comporta como un fotocatalizador que induce a la oxidación de muchos compuestos, adsorbidos en su superficie en presencia de oxígeno cuando se irradia con luz ultravioleta. Un ejemplo bien conocido es la oxidación del alcohol isopropílico a acetona.

Aunque de precio más elevado, el dióxido de titanio ha desplazado a otros productos, como el carbonato cálcico en la industria de pigmentos por su mayor índice de refracción, opacidad y poder dispersante para la luz. Otros pigmentos, a base de dióxido de cinc, como el litopon, han sido igualmente desplazados por el TiO_2 , por su menor estabilidad fotoquímica, frente a los agentes de contaminación atmosférica.

La reflectancia del TiO_2 es función del tamaño de partícula y de la longitud de onda de la luz, que incide sobre el pigmento. La máxima opacidad se obtiene cuando el diámetro de las partículas es, aproximadamente, la mitad de la longitud de onda de la luz visible. El comportamiento de las variedades rutilo y anatasa es, en este aspecto, ligeramente diferente. Para el rutilo, con un índice de refracción mayor que el de la anatasa: =

$$(n_{e_{rut}} = 2'8993; n_{e_{anat}} = 2'4880)$$

el tamaño óptimo de partícula se sitúa entre 0'1 y 1'5 μ con un máximo a 0'23 μ , aproximadamente; para la anatasa,

menor índice de refracción, el máximo de opacidad se obtiene para partículas de 0'28 μ . Los cristalitas de este tamaño tienen una gran tendencia a formar agregados por lo que es necesario dispersarlos en un medio adecuado que impida su aglomeración, lo que disminuiría notablemente la opacidad del pigmento. Para la misma cantidad de muestra, el rutilo tiene un poder dispersivo de la luz superior en un 20% al de la anatasa. Asimismo, el rutilo se dispersa con más facilidad que la anatasa en vehículos grasos y ello contribuye también a su más extensa utilización.

Tanto el rutilo, como la anatasa, se han venido obteniendo en la industria, desde hace mucho tiempo, por el método del sulfato, que implica una cuidadosa hidrólisis del sulfato de titanio y la subsiguiente deshidratación del dióxido de titanio formado. El procedimiento se modificó en 1941 para la obtención selectiva del rutilo, mediante la siembra de la disolución de sulfato con un hidrosol de dióxido de titanio, que induce la cristalización del hidrogel procedente de la hidrólisis del sulfato de titanio en la variedad rutilo.

Transformaciones de fase cristalina en el dióxido de titanio y método de preparación.

Como hemos dicho antes, tanto la brokita como la anatasa son metaestables con respecto a la variedad rutilo, en la que se transforman exotérmica e irreversiblemente por encima de 500°C.

La naturaleza de la transformación monotrópica, anatasa \rightarrow rutilo, ha sido estudiada por SULLIVAN y COLE y por RAO, que encuentran que puede describirse como un pro-

ceso de nucleación -crecimiento de núcleos al que corresponde una cinética de primer orden con una energía de activación que varía entre 80 Kcal/mol, para el material puro, a 110 Kcal/mol, para un producto industrial. Estructuralmente, la transformación *anatasa* → *rutilo* presupone la reordenación de los planos {112} de empaquetamiento pseudo compacto de la anatasa hasta convertirse en los {100}, aproximadamente, hexagonal compactos, del rutilo, transformación que se lleva a cabo con una gran distorsión de la red de oxígenos en su conjunto.

La temperatura de la transformación varía entre 400 y 1200°C, y está muy influida por:

- a) Método de preparación
- b) Atmósfera en la que se realiza la transformación
- c) Presencia de iones extraños.

En un trabajo relativamente reciente SHANNON y PASK sugieren que la influencia de dichos factores en la cinética de la transformación *anatasa* → *rutilo* se debe a la modificación de la naturaleza y concentración de los defectos reticulares existentes en el sólido. Las condiciones de preparación son particularmente decisivas y así se ha encontrado que, cuando se prepara el dióxido de titanio por el método de hidrólisis, a la temperatura de ebullición, si se parte del sulfato, se obtiene la variedad *anatasa* y si se emplea un cloruro se obtiene *rutilo*.

El primer problema, sin embargo, radica en la naturaleza de las especies presentes en una solución de Ti(IV) de lo que dependerá, en gran medida, la del producto obtenido en la precipitación. DELAFOSE, por ejemplo, sugiere, basándose en los resultados de los estudios realizados mediante extracción con disolvente la coexistencia de $TiOH^{3+}$ y TiO^{2+} , predominando el primero a $pH < 0.3$ y el segundo a $pH > 0.4$. Sin embargo, BEUKEMKAMP y HERRINGTON, a partir de intercambio iónico, concluyen que sólo existen dos especies

iónicas $Ti(OH)_3^+$ y $Ti(OH)_2^{2+}$, mientras que NABIVANETS, utilizando la misma técnica de cambio iónico, llega a la conclusión de que a $pH < 1.3$ existe TiO^{2+} y, en cambio, a pH más elevados, el catión presente es $TiO(OH)^+$. Por último, BABKO, GRIDCHINA y NABIVANETS concluyen, de sus experiencias de diálisis e intercambio iónico, que el ión $Ti(IV)$, en disolución, permanece monómero como TiO^{2+} (el denominado frecuentemente ión titanilo), mientras que en las mismas condiciones, el ión $Zr(IV)$ forma especies polímeras.

Concluyendo, podemos decir con SELBIN que falta evidencia suficientemente conclusiva que permita establecer, de manera concreta, cuál o cuáles de estas especies están presentes para cada valor del pH .

Por otra parte, como es sabido, los alcóxidos metálicos pueden ser hidrolizados a hidróxidos u óxidos metálicos; sin embargo, bajo condiciones cuidadosamente controladas, es posible obtener especies intermedias polímeras; la polimerización tiene lugar tanto por la formación de puentes M-O-M, como por unión de los oxígenos del grupo alcoxy o grupo oxo, o de ambos, diferenciando así el grado de polimerización del de hidrólisis. BRADLEY y colaboradores consideran que el proceso de condensación del etóxido de titanio $Ti(EtO)_4$ se realiza a partir de una serie de unidades trímeras hidrolizadas, el primer miembro de la cual es el $Ti_3O_4(OEt)_{16}$ y los miembros superiores podrían representarse por la fórmula general $Ti_3(x+1)O_{4x}(OEt)_{4(x+2)}$. El grado de polimerización de etóxido crece al hacerlo el grado de hidrólisis del compuesto, llegándose finalmente, cuando la hidrólisis es completa, a un polímero de composición $\{Ti_3O_4(OEt)_4\}_\infty$.

Para valores del pH comprendidos entre 1 y 2 se produce la precipitación de un hidrogel, lo que viene en apoyo de la idea de la existencia de un proceso de polime-

- 19 -

rización con formación de cadenas $TiO-Ti$ y fijación de un número variable de grupos OH^- a los cationes.

Las propiedades del gel de dióxido de titanio hidratado dependen, en gran extensión, de su grado de polimerización y, por tanto, de su envejecimiento, ya que la polimerización es, en general, un proceso lento.

En algunos textos (PASCAL), se describen dos tipos de hidrogeles de óxido de titanio con las denominaciones de ácido ortotitánico y ácido metatitánico, que difieren en su grado de hidratación y en su comportamiento químico, particularmente durante el proceso de deshidratación. Probablemente, estas formas no son sino estados de mayor o menor polimerización de un mismo hidrogel de titanio.

El ácido ortotitánico se describe como un gel voluminoso, muy adsorbente, que se obtiene por neutralización en frío de una solución ácida de $Ti(IV)$ con $NaOH$, o de un titanato alcalino con ácido clorhídrico.

Su composición responde, aproximadamente, a la fórmula $TiO_2 \cdot 2H_2O$, aunque se ha señalado mayor contenido en agua. (BRITZINGER y TROEMER, WEISER, REINDERS y KIES, HURD y COLL, y KLOSKY).

Si la preparación del hidróxido de titanio se realiza por hidrólisis de una disolución de sulfato de titanio a ebullición, se obtiene un precipitado grumoso, poco adsorbente y de composición $TiO_2 \cdot H_2O$ (WAGNER, PAMFILOW) que presenta mucha menos actividad que el ácido ortotitánico. Este compuesto, al que se ha denominado ácido metatitánico, no es, sin duda, sino una fase fuertemente polimerizada del ácido ortotitánico.

En apoyo de esta idea, está el hecho de que este último evoluciona por calentamiento de manera irreversible en el primero, es decir, en condiciones en que se favorece la polimerización.

Propiedades de superficie del TiO_2

Debido a la gran importancia tecnológica del dióxido de titanio, no es sorprendente que se haya dedicado gran número de trabajos al estudio de la superficie de este compuesto. Estos estudios, aunque de diversa índole, se han dedicado casi exclusivamente a tratar de aclarar la naturalidad de los oxhidrilos superficiales y su relación con la fotoactividad; de ahí que las técnicas más utilizadas hayan sido las de espectroscopía en el infrarrojo, simultáneamente con la adsorción de agua y vapores orgánicos sobre la muestra (PARFITT, MUNUERA, etc) y la desorción térmica programada (MUNUERA y STONE). En el más reciente de estos estudios, se pone de manifiesto la influencia de la falta de estequiometría del rutilo sobre sus propiedades catalíticas en la reacción de conversión orto-para-hidrógeno.

La información de que se dispone acerca de la evolución de la textura de los xerogeles de dióxido de titanio en el curso de su deshidratación, así como de la influencia que, en la misma pueda tener el método de preparación, es, sin embargo, fragmentaria. TEICHER y colaboradores han realizado un extenso estudio para tratar de esclarecer la influencia de la heterogeneidad del medio de reacción, y la naturalidad del líquido orgánico utilizado para la precipitación del gel de óxido de titanio, sobre las propiedades de los aerogeles resultantes. En la mayor parte de sus experiencias, el gel de dióxido de titanio lo obtienen por hidrólisis controlada de diferentes alcoholóxidos, siguiendo la

pauta de trabajos anteriores con geles de sílice o alúmina. Los resultados obtenidos sugieren que las propiedades del xerogel o del aerogel están más relacionadas con la cantidad de agua retenida por el mismo al tiempo de iniciar su tratamiento térmico que con su historia previa. No obstante, parece evidente que el contenido en agua del gel depende de la naturaleza del medio reaccional y de la del líquido de lavado, por lo que estos factores han de tenerse en cuenta a la hora de preparar un material que requiere tenga superficie específica elevada. La existencia de agua en los poros o canales del hidrogel durante su deshidratación, produce una recristalización de aquél, al tiempo que, por efecto de la tensión superficial del menisco líquido formado en los capilares, tiende a colapsar la textura, conduciendo a una rápida disminución de la superficie específica del material.

CARRASCO, GONZALEZ y MUNUERA han estudiado, por otra parte, la evolución de la porosidad de un gel de dióxido de titanio, calcinando a 700° y 800°C, y proponen un mecanismo para la sinterización, según el cual, cuando el proceso se verifica a bajas temperaturas, se forman microcristales germinales, constituidos por octedros TiO_6 , con parte de los oxígenos substituidos por iones OH^- , ordenados en una forma abierta, semejantes a la de la estructura *anatasa*. Estos microcristales, que poseen una superficie porosa característica, pueden, a su vez, unirse entre sí cuando la temperatura de sinterización se hace elevada con formación de enlaces $Ti-O-Ti$, evolucionando simultáneamente la estructura a la forma más compacta del rutilo. Al unirse los microcristales, las zonas de unión forman los *poros moleculares* que aparecen como hendiduras poco profundas en la superficie de las nuevas partículas formadas, cuyo volumen es unas diez veces mayor que el de las originales de *anatasa*. Durante este proceso, la distribución de *poros de Kelvin* permanece prácticamente inalterada.

Se han efectuado asimismo, algunos trabajos sobre la descomposición térmica de los óxidos de titanio; así, por ejemplo, de acuerdo con HOULDSWORTH y COBB (1924), el rutilo TiO_2 , es térmicamente inactivo, pero KUKOVSKII y KONONOV (1962) han señalado dos efectos exotérmicos muy pequeños, alrededor de los 430°C y 840°C.

Por lo que se refiere a la temperatura de la transformación anatasa + rutilo, YOGAWARA SINHAN y RAO (1962) y KUKOVSKII y KONONOV (1962) la sitúan en los 750°C, mientras que SULLIVAN y COLE (1959) la fijan en 900°C.

La presente memoria refleja los resultados de un estudio en el que hemos intentado correlacionar las ideas que anteceden, preparando, en diversas condiciones, una amplia serie de hidro y alcogeles de óxido de titanio, que subsiguientemente hemos tratado a diversas temperaturas en presencia de diferentes atmósferas, para, a continuación, estudiar la influencia de dichas variables en la naturaleza y propiedades de textura del gel obtenido, en la temperatura y condiciones operantes en las transformaciones gel amorfo + anatasa y anatasa + rutilo, ya que, por lo dicho anteriormente, la forma cristalina tipo rutilo es la que más aplicaciones tecnológicas presenta, tanto como pigmento, que como catalizador y soporte catalítico, etc. Como a la temperatura a la que se inicia la transformación anatasa + rutilo comienza ya la sinterización del óxido con detrimento de sus propiedades de superficie, todos aquellos factores que rebajen dicha temperatura, ofrecen, en principio, nuevas posibilidades para mejorar los pigmentos de dióxido de titanio. Para llevar a cabo estas investigaciones hemos utilizado una serie de técnicas experimentales, entre las que destacan las de ATD, ATG, difracción de rayos X y espectroscopía en el infrarrojo, junto con la de adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición.

II.- METODOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

II.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

II.1.a. Preparación del óxido de titanio

Se prepararon dos series de muestras: En la primera de ellas se partió de Cl_4Ti que fue hidrolizado tanto en agua pura, como en el seno de diferentes alcoholes como medio reaccional. En la segunda serie se utilizaron como materiales de partida diferentes alcoholóxidos de titanio que fueron hidrolizados en las condiciones que se especifican a continuación:

Serie A: Método

Muestra A-1: 93 gr. de TiCl_4 se pusieron en contacto con 36 cc de agua en un matraz a la temperatura ambiente. A la suspensión de óxido hidratado de titanio se le añadió una disolución de amoníaco 1:1 hasta que el pH de la suspensión fue de 8. El precipitado de óxido de titanio hidratado así formado, se separó de las aguas madres por centrifugación, y después de lavarlo abundantemente con agua destilada, se sometió a un proceso de dialización para eliminar los cloruros. Finalmente se filtró, se dejó secar en vacio sobre cloruro cálcico en un desecador y se tamizó utilizándose la fracción comprendida entre 0,295 y 0,074 mm.

Muestra A-2: Se preparó análogamente a la muestra anterior, utilizandopara hidrólisis la cantidad estequiométrica de agua y alcohol etílico como medio reaccional.

Muestra A-3: Se operó de igual forma, empleando en este caso, isopropanol como medio de reacción.

Muestra A-4: Se operó en forma análoga utilizando butanol-normal como medio de reacción.

Serie B: Método

Todas las muestras de esta serie se prepararon por hidrólisis controlada de alcohóxidos de titanio.

Dichos alcohóxidos fueron suministrados por la firma "Dynamit Nobel" con las siguientes especificaciones:

| | <u>Estado</u> | <u>Densidad</u> | <u>T.F.(°C)</u> | <u>T.E.(°C)</u> |
|---------------------------|--------------------------------------|-----------------|----------------------|------------------------|
| Etiltitanato | líquido amarillo viscoso | 1,110 20°C | -47°C (DIN51583) | 150-155* (12 mm H |
| Isopropilti- tanato | líquido prácticamente incolore | 0,968 20°C | | 232° a 76 103° a 10 |
| Butiltitanato monómero | líquido amarillo viscoso | 1,000 | -70°C (DIN 51583) | 185-188° (a 11 mm |

Muestra B-1: Se preparó hidrolizando 50 cc. de etiltitanato con la cantidad estequiométrica de agua. El proceso de hidrólisis se realizó a 20°C con agitación constante. La suspensión obtenida se calentó a reflujo en baño de vapor durante seis horas y el precipitado se separó por centrifugación; después de lavarlo abundantemente con agua destilada se dejó secar en vacío y en presencia de cloruro cálcico durante cuarenta días. Finalmente el precipitado seco, se molió y tamizó, utilizándose la fracción comprendida entre 0,50 y 0,08 mm.

Muestra B-2: Se operó de forma análoga a la indicada en el caso anterior, utilizando como producto de partida isopropil titanato.

Muestra B-3: Se obtuvo en condiciones análogas a los casos anteriores pero empleando como material de partida butiltitanato.

Muestra B-4: Se preparó disolviendo 50 cc de etóxido de titanio en 175 cc de alcohol etílico y añadiendo la cantidad estequiométrica de agua para hidrolizar al titanato presente (9 cc). La hidrólisis se realizó a 20°C, en un matraz provisto de un refrigerante de reflujo y con agitación constante durante seis horas. El precipitado de color blanco, se separó por centrifugación, lavándolo con alcohol etílico y secándolo finalmente en vacío sobre Cl_2Ca .

Muestra B-5: Se preparó de la misma forma que la B-4, pero utilizando como sustancia de partida isopropil titanato, y como medio reaccional y líquido de lavado, alcohol isopropílico.

Muestra B-6: Se operó de la misma forma que se ha indicado para la muestra B₄, pero utilizando como sustancia de partida y líquido de lavado, alcohol butílico.

II.1.b. Tratamientos térmicos

Técnica experimental para el tratamiento de los xerogeles:

Se ha utilizado un dispositivo que consta de una línea de vacío y un sistema de calefacción, dispuesto de forma que permite realizar el tratamiento de las muestras bajo vacío a diferentes temperaturas (Fig. 1).

El vacío necesario se consigue mediante el acoplamiento en serie de una bomba de paletas con una difusora de mercurio. Para controlar la presión a la que se realiza la evacuación se ha empleado un manómetro de McLeod, capaz de medir 10^{-5} mm Hg.

Para el tratamiento térmico de los xerogeles se ha utilizado una batería de cuatro hornos cilíndricos, de seis centímetros de diámetro interior, calentados mediante resistencias y dispuestos de tal manera que puedan desplazarse verticalmente a lo largo de dos guías paralelas fijadas en un bastidor metálico. La potencia y el aislamiento térmico de los hornos ha sido calculada de manera que permitiese a éstos alcanzar rápidamente la temperatura de régimen para evitar tiempos muertos en el tratamiento del material.

La regulación de la temperatura hasta los 250°C se realiza automáticamente mediante un termómetro de contacto asistido por un relé electrónico. Por encima de esta temperatura se ha utilizado un regulador electromecánico mandado por un termopar níquel-níquelcromo.

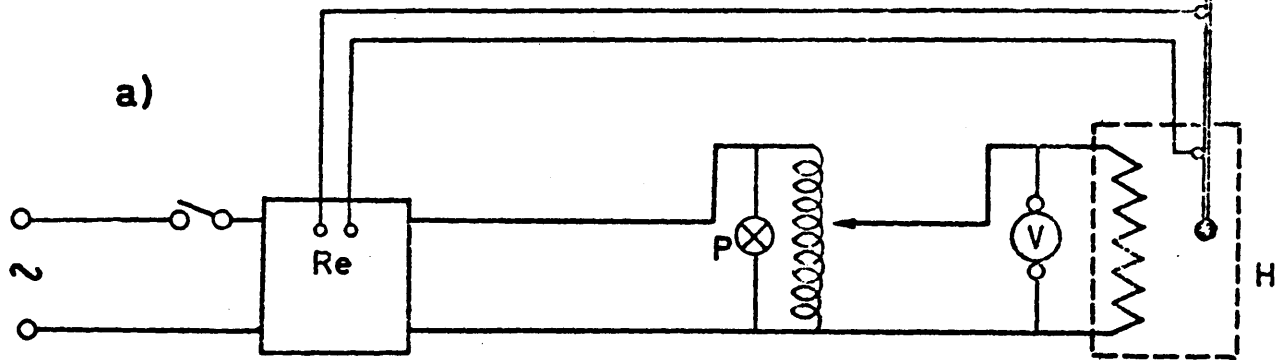
En la figura 1 se representan los esquemas de los circuitos de regulación y en la figura 2 se muestra una fotografía del aparato.

Los termopares utilizados (níquel-níquel-cromo según normas DIN) se calibraron previamente por el método de los puntos de solidificación, tomando como puntos fijos los de fusión del estaño (231,9 °C) y de la plata (960,8°C).

Los tratamientos térmicos a que se sometió el material tanto al aire como a vacío fueron en todos los casos acumulativos, por periodos de dos horas, para cada una de las temperaturas seleccionadas.

En las tablas I y II figura la notación de las muestras utilizadas en este trabajo, en la que se incluye la temperatura del tratamiento térmico a que han sido sometidas en cada caso.

Para las medidas de superficie, el tiempo fue, en cada caso, de dos horas a cada una de las temperaturas seleccionadas. Por el contrario, en el caso de la determinación de las isothermas completas, los tiempos de tratamiento previo, en vacío, acumulativos, fueron de tres horas.



- R_e = Relais electrónico
- T_c = Termómetro de contacto
- C = Contactor
- B = Bobina
- R = Regulador electrónico
- T = Termopar
- H = Horno
- P = Piloto
- V = Voltímetro
- F = Fusible

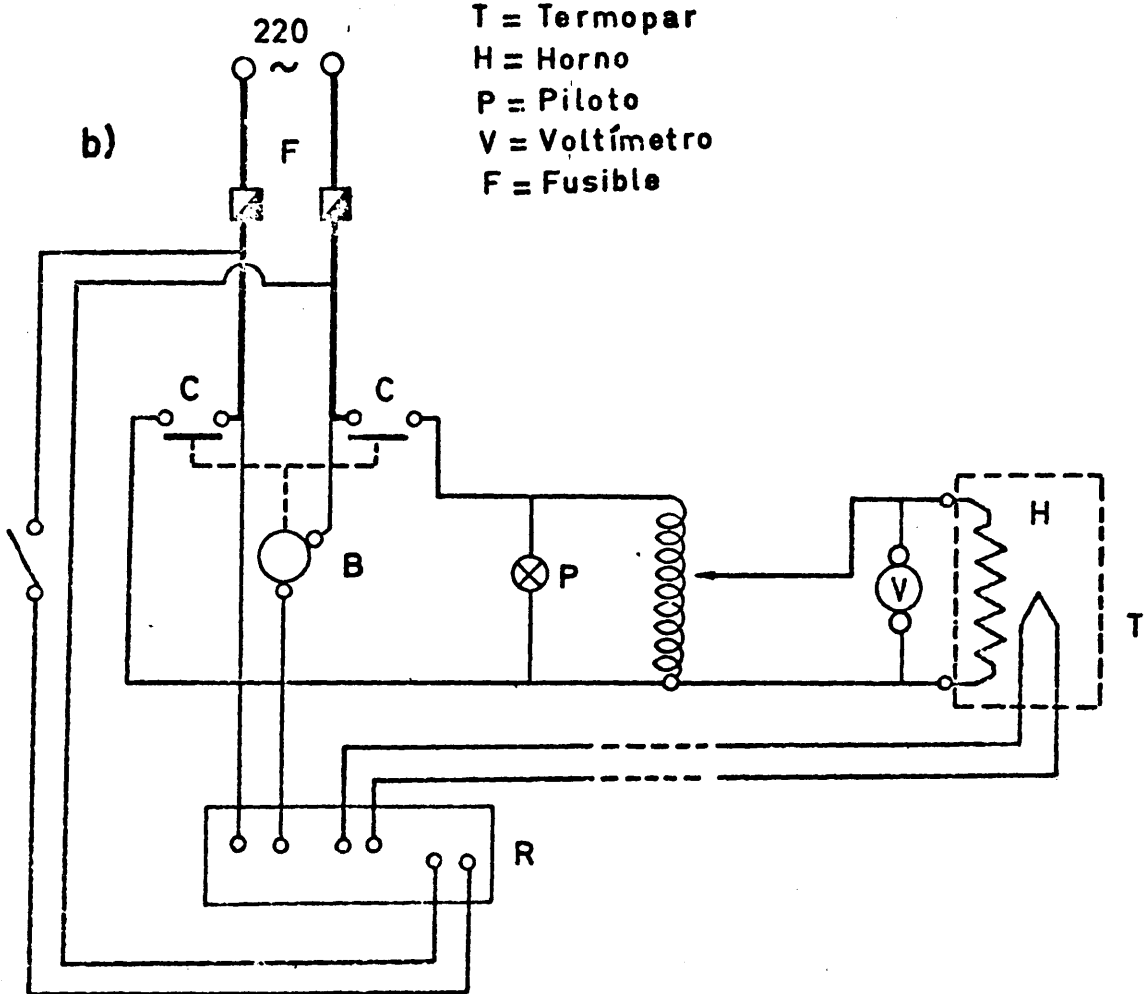


Fig. 1.- Esquemas de los circuitos de regulación automática de la temperatura.

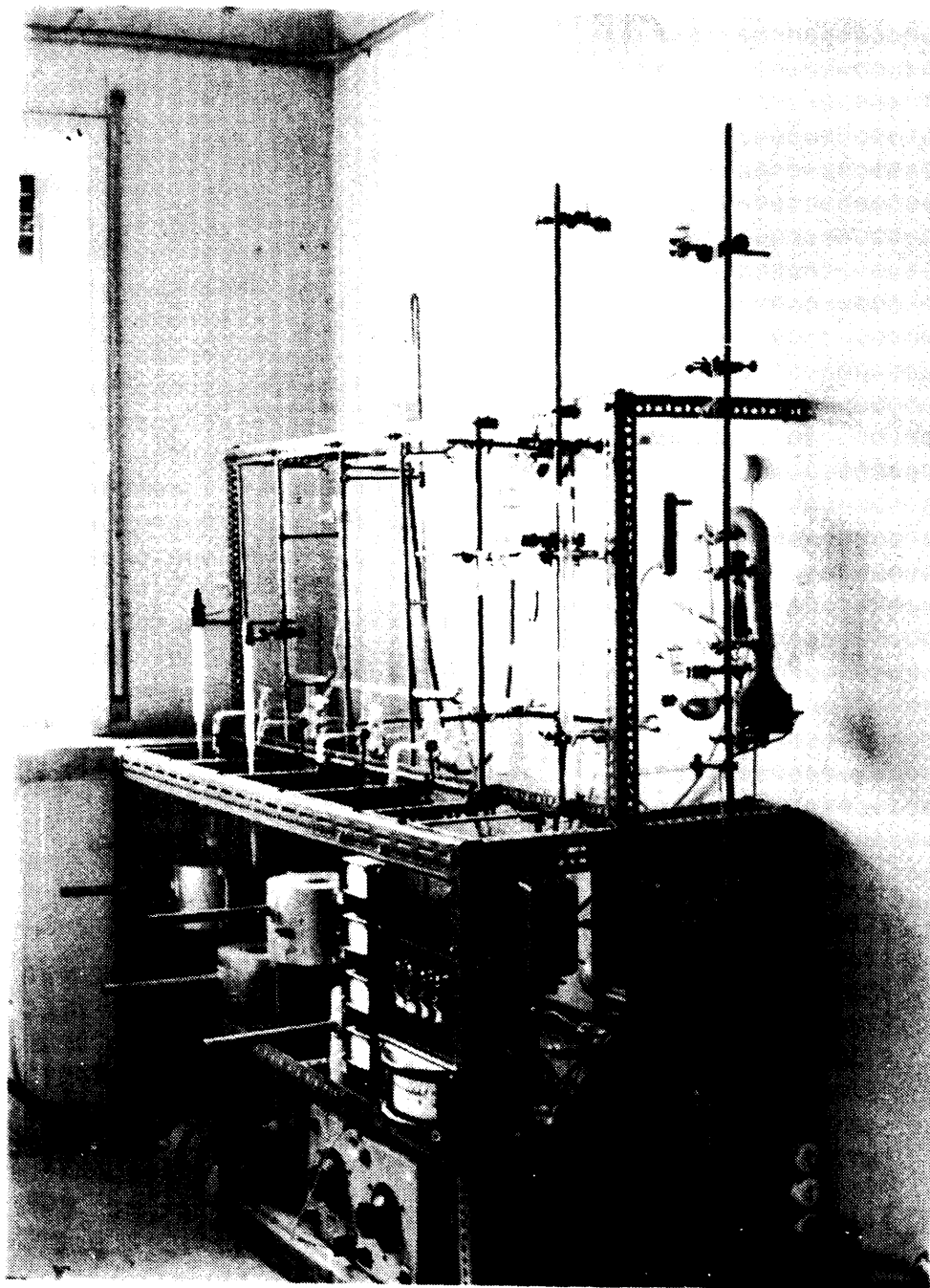


Fig. 2.- Vista general de la técnica experimental utilizada en el tratamiento de las muestras.

TABLA I
Tratamientos térmicos efectuados sobre las muestras de la serie A.

| <u>Muestra</u> | | <u>Temperaturas (°C)</u> | | | | | | | |
|----------------|---------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| | | 105 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | |
| A ₁ | tratada al aire | : A-1 ₁₀₅ | A-1 ₂₀₀ | A-1 ₂₅₀ | A-1 ₃₀₀ | A-1 ₃₅₀ | A-1 ₄₀₀ | A-1 ₄₅₀ | |
| A ₂ | " | : A-2 ₁₀₅ | A-2 ₂₀₀ | A-2 ₂₅₀ | A-2 ₃₀₀ | A-2 ₃₅₀ | A-2 ₄₀₀ | A-2 ₄₅₀ | |
| A ₃ | " | : A-3 ₁₀₅ | A-3 ₂₀₀ | A-3 ₂₅₀ | A-3 ₃₀₀ | A-3 ₃₅₀ | A-3 ₄₀₀ | A-3 ₄₅₀ | |
| A ₄ | " | : A-4 ₁₀₅ | A-4 ₂₀₀ | A-4 ₂₅₀ | A-4 ₃₀₀ | A-4 ₃₅₀ | A-4 ₄₀₀ | A-4 ₄₅₀ | |
| A ₁ | tratada bajo vacío: | A-10 ₁₀₅ | A-10 ₂₀₀ | A-10 ₂₅₀ | A-10 ₃₀₀ | A-10 ₃₅₀ | A-10 ₄₀₀ | A-10 ₄₅₀ | |
| A ₂ | " | : A-20 ₁₀₅ | A-20 ₂₀₀ | A-20 ₂₅₀ | A-20 ₃₀₀ | A-20 ₃₅₀ | A-20 ₄₀₀ | A-20 ₄₅₀ | |
| A ₃ | " | : A-30 ₁₀₅ | A-30 ₂₀₀ | A-30 ₂₅₀ | A-30 ₃₀₀ | A-30 ₃₅₀ | A-30 ₄₀₀ | A-30 ₄₅₀ | |
| A ₄ | " | : A-40 ₁₀₅ | A-40 ₂₀₀ | A-40 ₂₅₀ | A-40 ₃₀₀ | A-40 ₃₅₀ | A-40 ₄₀₀ | A-40 ₄₅₀ | |

TABLA II

Tratamientos térmicos efectuados sobre las muestras de la serie B

| Muestra | Temperaturas (°C) | | | | | | |
|---------|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | 105 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 |
| B1 | tratada al aire : B-1 ₁₀₅ | B-1 ₂₀₀ | B-1 ₂₅₀ | B-1 ₃₀₀ | B-1 ₃₅₀ | B-1 ₄₀₀ | B-1 ₄₅₀ |
| B2 | " " : B-2 ₁₀₅ | B-2 ₂₀₀ | B-2 ₂₅₀ | B-2 ₃₀₀ | B-2 ₃₅₀ | B-2 ₄₀₀ | B-2 ₄₅₀ |
| B3 | " " : B-3 ₁₀₅ | B-3 ₂₀₀ | B-3 ₂₅₀ | B-3 ₃₀₀ | B-3 ₃₅₀ | B-3 ₄₀₀ | B-3 ₄₅₀ |
| B4 | " " : B-4 ₁₀₅ | B-4 ₂₀₀ | B-4 ₂₅₀ | B-4 ₃₀₀ | B-4 ₃₅₀ | B-4 ₄₀₀ | B-4 ₄₅₀ |
| B5 | " " : B-5 ₁₀₅ | B-5 ₂₀₀ | B-5 ₂₅₀ | B-5 ₃₀₀ | B-5 ₃₅₀ | B-5 ₄₀₀ | B-5 ₄₅₀ |
| B6 | " " : B-6 ₁₀₅ | B-6 ₂₀₀ | B-6 ₂₅₀ | B-6 ₃₀₀ | B-6 ₃₅₀ | B-6 ₄₀₀ | B-6 ₄₅₀ |
| B1 | tratada bajo vacio: B-10 ₁₀₅ | B-10 ₂₀₀ | B-10 ₂₅₀ | B-10 ₃₀₀ | B-10 ₃₅₀ | B-10 ₄₀₀ | B-10 ₄₅₀ |
| B2 | " " : B-20 ₁₀₅ | B-20 ₂₀₀ | B-20 ₂₅₀ | B-20 ₃₀₀ | B-20 ₃₅₀ | B-20 ₄₀₀ | B-20 ₄₅₀ |
| B3 | " " : B-30 ₁₀₅ | B-30 ₂₀₀ | B-30 ₂₅₀ | B-30 ₃₀₀ | B-30 ₃₅₀ | B-30 ₄₀₀ | B-30 ₄₅₀ |
| B4 | " " : B-40 ₁₀₅ | B-40 ₂₀₀ | B-40 ₂₅₀ | B-40 ₃₀₀ | B-40 ₃₅₀ | B-40 ₄₀₀ | B-40 ₄₅₀ |
| B5 | " " : B-50 ₁₀₅ | B-50 ₂₀₀ | B-50 ₂₅₀ | B-50 ₃₀₀ | B-50 ₃₅₀ | B-50 ₄₀₀ | B-50 ₄₅₀ |
| B6 | " " : B-60 ₁₀₅ | B-60 ₂₀₀ | B-60 ₂₅₀ | B-60 ₃₀₀ | B-60 ₃₅₀ | B-60 ₄₀₀ | B-60 ₄₅₀ |

11.2. ANALISIS QUIMICO

11.2.a. Determinación de la composición.

El contenido de TiO_2 de los diferentes materiales preparados se determinó en todos los casos disolviendo muestras de 0,5 gr. de cada uno de ellos en SO_4H_2 caliente, diluyendo con agua y precipitando el titanio como hidróxido mediante NH_4OH a $pH = 8$, en presencia de $ClNH_4$.

El hidróxido se secó y calcinó en crisol de platino, obteniéndose los resultados que vienen reflejados en las tablas III y IV respectivamente.

Tabla III

Composición de las muestras de la serie A

| <u>Muestra</u> | <u>% TiO_2</u> | <u>% H_2O</u> |
|----------------|-----------------------------|----------------------------|
| A ₁ | 79,47 | 20,53 |
| A ₂ | 78,48 | 21,52 |
| A ₃ | 91,50 | 8,90 |
| A ₄ | 71,7 | 28,3 |

Tabla IV

Composición de las muestras de la serie B

| <u>Muestra</u> | <u>% TiO_2</u> | <u>% C</u> | <u>% H (*)</u> |
|----------------|-----------------------------|------------|----------------|
| B ₁ | 61,26 | 0,47 | 0,98 |
| B ₂ | 69,96 | 0,39 | 0,72 |
| B ₃ | 66,40 | 0,76 | 0,99 |
| B ₄ | 60,31 | 6,59 | 2,34 |
| B ₅ | 70,66 | 11,59 | 2,96 |
| B ₆ | 62,97 | 26,59 | 5,34 |

a) Análisis de impurezas

Se realizó con ayuda de la técnica de fluorescencia de rayos X, empleándose un aparato universal PHILIPS, tipo PN-1540 con tubo FA-100 de wolframio de 2 kw. y cámara de vacío incorporada. Como analizadores se emplearon cristales de fluoruro de litio (h, k, l. 20,0) y A.D.P. (h, k, l = 1,0,1, 2D = 10,64 Å) y como dispositivo de medida de la intensidad de la radiación de fluorescencia detectores de centelleo y flujo con tensiones de trabajo de 900 y 1650 volts, respectivamente. Las condiciones de excitación del tubo fueron 40 kw y 32 mA. Las muestras en estudio fueron preparadas en forma de pastillas de 3 mm. que se obtuvieron comprimiendo el material en un molde a una presión de 10 kgrs./cm².

Los resultados del análisis por fluorescencia ponen de manifiesta la presencia de trazas de Hierro y zinc en los materiales de la serie A y trazas de Hg en los materiales de la serie B.

(*) Las determinaciones de C e H se llevaron a cabo por microanálisis elemental en un aparato Perkin-Elmer que posee el Centro Nacional de Química Orgánica del Patronato "Juan de la Cierva" del C.S.I.C.

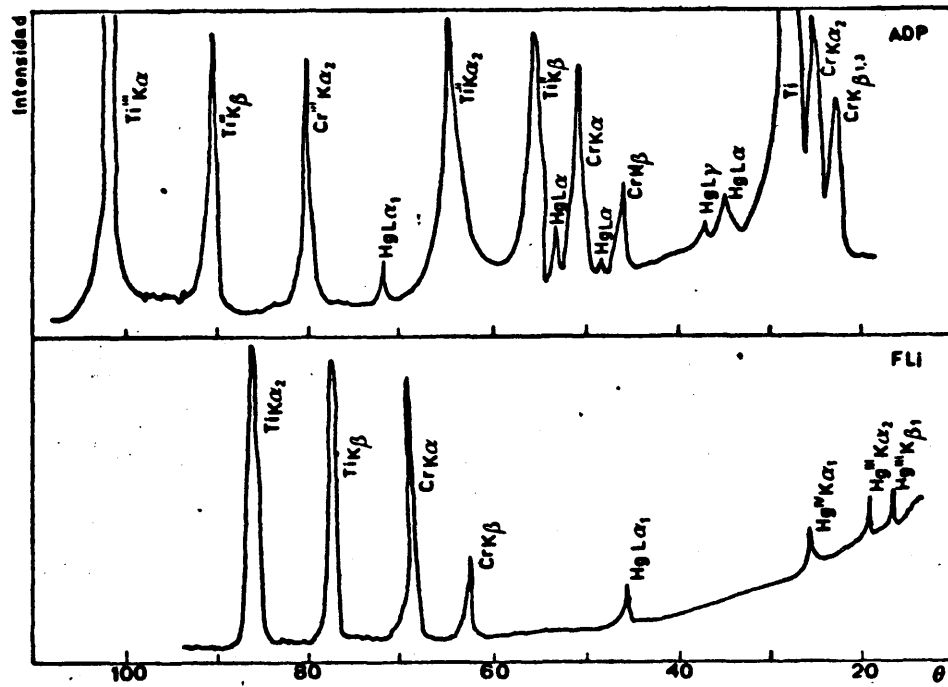


Fig. 3a.- Espectro de fluorescencia de rayos X. Serie A.

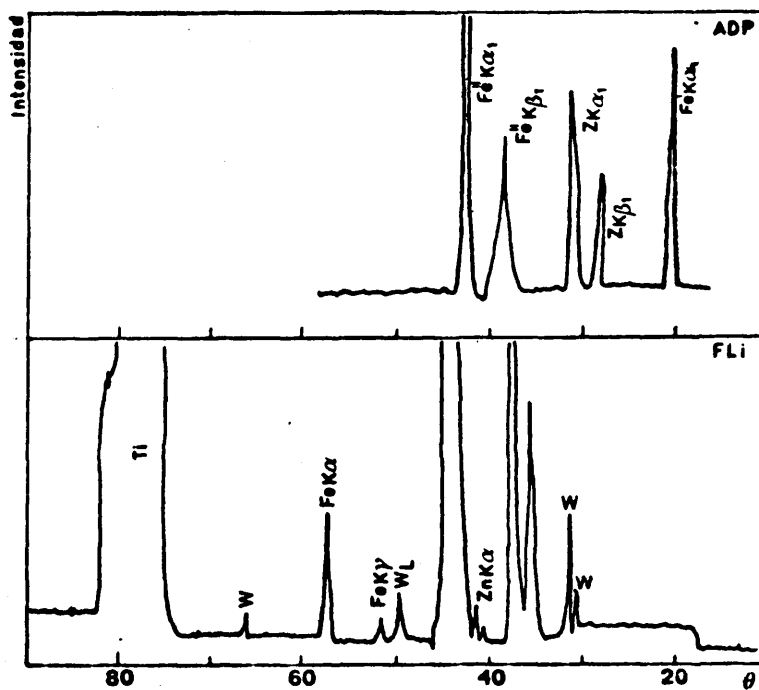


Fig. 3b.- Espectro de fluorescencia de rayos X. Serie B.

II.3. DIFRACCION DE RAYOS X

Técnica experimental:

Se ha seguido la técnica DEBYE-SCHERRER, utilizando una cámara PHILIPS, modelo P.W. 1024, de 114,83 mm. de diámetro y radiación k_{α} de cobre filtrado por níquel con tiempos de exposición de 8 horas.

Resultados:

En las tablas V, VI, VII, VIII, IX y X figuran los espaciados d que corresponden a diferentes reflexiones observadas en los diagramas de difracción de las dos series de muestras y en las de los productos resultantes de los tratamientos térmicos, junto con los encontrados en la bibliografía, para las distintas modificaciones cristalinas caracterizadas.

TABLA V

Espaciados reticulares correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en las muestras de la Serie A, así como en las sustancias de referencia.

| MUESTRA | | SUSTANCIA DE REFERENCIA | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--------|-------------------------|-----|--------|--------|--------|---------|------|----|------|-----|------|-----|------|-----|
| A-1 | A-1500 | A-11000 | A-2 | A-2600 | A-2900 | Rutilo | Anatasa | | | | | | | | |
| d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I |
| 3,49 | 100 | 3,53 | 100 | 3,53 | 100 | 3,49 | 100 | | | | | | | 3,51 | 100 |
| 2,34 | 30 | 2,34 | 10 | 2,36 | 40 | 2,36 | 10 | | | | | | | 2,37 | 22 |
| | | 2,01 | 50 | | | | | | | | | | | | |
| | | 1,96 | 30 | | | | | | | | | | | | |
| 1,88 | 50 | 1,89 | 10 | | | 1,88 | 90 | | | | | | | 1,89 | 33 |
| 1,68 | 50 | 1,67 | 10 | | | 1,69 | 90 | | | | | | | 1,69 | 21 |
| | | | | 3,22 | 100 | 3,28 | 100 | 3,23 | 80 | 3,23 | 100 | 3,24 | 100 | | |
| | | | | 2,46 | 90 | 2,49 | 40 | 2,47 | 40 | 2,47 | 90 | 2,48 | 41 | | |
| | | | | | | | | | | | | 2,29 | 7 | | |
| | | | | 2,17 | 50 | | | 2,17 | 10 | 2,18 | 20 | 2,18 | 22 | | |
| | | | | 1,99 | 90 | | | 2,01 | 50 | 2,04 | 20 | 2,05 | 9 | | |
| | | | | 1,68 | 99 | | | | | 1,67 | 90 | 1,68 | 50 | | |
| | | | | 1,61 | 20 | | | | | 1,62 | 10 | 1,62 | 16 | | |
| | | | | 1,46 | 10 | | | | | | | 1,48 | 8 | | |
| | | | | 1,44 | 20 | | | | | | | 1,45 | 6 | | |
| | | | | 1,35 | 50 | | | | | | | 1,36 | 16 | | |
| | | | | 1,34 | 20 | | | | | | | 1,34 | 7 | | |

TABLA VI

Espaciados reticulares correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en las muestras de la serie A, así como de las muestras de referencia.

| MUESTRAS ? | | SUSTANCIA DE REFERENCIA | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----|-------------------------|-----|---------------------|-----|------|----|--------------------|-----|--------------------|-----|--------|-----|---------|---|--|--|
| A-3 | | A-3 ₃₀₀ | | A-3 ₁₀₀₀ | | A-4 | | A-4 ₃₀₀ | | A-4 ₅₀₀ | | Rutilo | | Anatasa | | | |
| d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | | |
| | | | | | | 3,52 | 50 | 3,51 | 100 | | | 3,51 | 100 | | | | |
| | | | | | | 2,36 | 10 | 2,37 | 5 | | | 2,37 | 22 | | | | |
| | | | | | | | | 1,89 | 80 | | | 1,89 | 33 | | | | |
| 3,24 | 100 | 3,24 | 100 | 3,23 | 100 | 3,25 | 50 | 3,25 | 5 | 2,23 | 100 | 3,24 | 100 | | | | |
| 2,47 | 90 | 2,47 | 90 | 2,47 | 99 | 2,48 | 50 | | | 2,47 | 90 | 2,48 | 41 | | | | |
| | | | | | | | | 2,28 | 10 | | | 2,29 | 7 | | | | |
| 2,18 | 20 | 2,17 | 20 | 2,17 | 70 | 2,19 | 10 | | | 2,18 | 20 | 2,18 | 22 | | | | |
| | | | | | | 2,02 | 99 | 2,02 | 10 | 2,02 | 100 | 2,02 | 80 | | | | |
| 1,68 | 99 | 1,68 | 20 | 1,68 | 99 | 1,68 | 90 | | | 1,68 | 99 | 1,68 | 50 | | | | |
| 1,62 | 20 | 1,62 | 10 | 1,62 | 80 | | | | | 1,62 | 20 | 1,62 | 16 | | | | |
| 1,47 | 20 | 1,47 | 20 | 1,47 | 20 | | | | | 1,48 | 10 | 1,48 | 8 | | | | |
| | | | | | | 1,44 | 20 | | | 1,45 | 10 | 1,45 | 6 | | | | |

Tabla VII

Espaciados reticulares correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en las muestras de la serie B, así como en las sustancias de referencia.

| MUESTRA | | SUSTANCIA DE REFERENCIA | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----|-------------------------|-----|----------------|-----|--------------------|-----|--------------------|-----|---------------------|-----|--------|-----|---------|-----|
| B _{1300°} | | B _{1900°} | | B ₃ | | B _{3200°} | | B _{3300°} | | B _{31000°} | | rutilo | | anatasa | |
| d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I |
| 3,47 | 100 | | | 3,48 | 100 | 3,49 | 100 | 3,49 | 100 | | | | | 3,51 | 100 |
| 2,35 | 50 | | | 2,36 | 30 | 2,36 | 50 | 2,36 | 2 | | | | | 2,37 | 22 |
| 1,88 | 99 | | | 1,89 | 20 | 1,89 | 40 | 1,89 | 2 | | | | | 1,89 | 33 |
| 1,67 | 90 | | | 1,68 | 20 | | | 1,68 | 2 | | | | | 1,69 | 21 |
| 1,46 | 10 | | | | | 1,67 | 30 | | | | | | | 1,66 | 19 |
| | | 3,20 | 99 | | | | | | | 3,23 | 99 | 3,24 | 100 | | |
| | | 2,47 | 90 | | | | | | | 2,48 | 90 | 2,48 | 41 | | |
| | | 2,28 | 5 | | | | | | | 2,30 | 1 | 2,29 | 7 | | |
| | | 2,17 | 80 | | | | | | | 2,18 | 90 | 2,18 | 22 | | |
| | | 2,03 | 30 | | | | | | | 2,05 | 20 | 2,05 | 9 | | |
| | | 1,68 | 100 | | | | | | | 1,68 | 100 | 1,68 | 50 | | |
| | | 1,62 | 50 | | | | | | | 1,62 | 50 | 1,62 | 16 | | |
| | | 1,48 | 30 | | | | | | | 1,48 | 20 | 1,48 | 8 | | |
| | | 1,45 | 30 | | | | | | | 1,45 | 20 | 1,45 | 6 | | |

Tabla VII (continuación)

Espaciados reticulares correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en las muestras de la serie B, así como en las sustancias de referencia.

| MUESTRA | | SUSTANCIA DE REFERENCIA | | | | | | | | | | | | | |
|---------|----|-------------------------|---|----------------|---|--------------------|---|--------------------|---|---------------------|----|--------|----|---------|---|
| | | B _{1900°} | | B ₃ | | B _{3200°} | | B _{3300°} | | B _{31000°} | | rutilo | | anatasa | |
| d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I |
| 1,36 | 80 | | | | | | | | | 1,36 | 70 | 1,36 | 16 | | |
| 1,35 | 10 | | | | | | | | | 1,35 | 20 | 1,35 | 7 | | |
| 1,24 | 5 | | | | | | | | | | | 1,24 | 3 | | |
| 1,17 | 5 | | | | | | | | | | | 1,17 | 4 | | |
| 1,15 | 5 | | | | | | | | | | | 1,15 | 4 | | |

Tabla VIII

Espaciados reticulares correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en las muestras de la serie B, así como en las sustancias de referencia.

SUSTANCIAS DE REFERENCIA

MUESTRAS

| B _{4330°} | | B _{4500°} | | B _{41000°} | | B _{200°} | | B _{2330°} | | B _{2900°} | | rutilo | | anata | |
|--------------------|-----|--------------------|-----|---------------------|---|-------------------|-----|--------------------|-----|--------------------|---|--------|-----|-------|-----|
| d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I |
| 3,52 | 100 | 3,47 | 100 | | | 3,52 | 100 | 3,50 | 100 | | | 3,21 | 99 | 3,24 | 100 |
| 2,36 | 5 | 2,36 | 5 | | | 2,37 | 90 | 2,37 | 20 | | | 2,46 | 90 | 2,48 | 41 |
| 1,89 | 40 | 1,88 | 90 | | | 1,89 | 90 | 1,89 | 40 | | | 2,28 | 1 | 2,29 | 7 |
| 1,68 | 5 | 1,70 | 50 | | | 1,68 | 50 | 1,70 | 30 | | | 2,17 | 70 | 2,18 | 22 |
| | | 1,66 | 50 | | | | | 1,66 | 30 | | | 2,04 | 5 | 2,05 | 9 |
| 1,48 | 10 | 1,48 | 30 | | | | | 1,48 | 20 | | | 1,68 | 100 | 1,68 | 50 |
| | | | | | | | | | | | | 1,62 | 70 | 1,62 | 16 |
| | | | | | | | | | | | | 1,48 | 20 | 1,48 | 8 |
| | | | | | | | | | | | | 1,45 | 20 | 1,45 | 6 |

Tabla VIII (Continuación)

Espaciados reticulares correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en las muestras de la serie B, así como en las sustancias de referencia.

| MUESTRA | | SUSTANCIAS DE REFERENCIA | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------------|--------------------------|-----------------|------------------|------------------|--------|---------------|---------|---------------|---|---------------|---|--|
| B_{4330° | B_{4500° | B_{41000° | B_{200° | B_{2330° | B_{2900° | rutilo | | anatasa | | | | | |
| $d(\text{Å})$ | $d(\text{Å})$ | I | $d(\text{Å})$ | I | $d(\text{Å})$ | I | $d(\text{Å})$ | I | $d(\text{Å})$ | I | $d(\text{Å})$ | I | |
| | 1,36 | 5 | | | 1,36 | 80 | 1,36 | 16 | | | | | |
| | 1,35 | 5 | | | 1,35 | 10 | 1,35 | 7 | | | | | |
| | | | | | | | 1,24 | 3 | | | | | |
| | | | | | | | 1,17 | 4 | | | | | |
| | | | | | | | 1,15 | 4 | | | | | |

Tabla IX

Espaciados reticulares correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en las muestras de la serie B, así como en las sustancias de referencia.

| MUESTRA | | SUSTANCIA DE REFERENCIA | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----|-------------------------|-----|--------------------|-----|---------------------|-----|--------------------|-----|---------------------|-----|--------|----|---------|----|
| B _{5200°} | | B _{5300°} | | B _{5500°} | | B _{51000°} | | B _{6500°} | | B _{61000°} | | rutilo | | anatasa | |
| d(R) | I | d(R) | I | d(R) | I | d(R) | I | d(R) | I | d(R) | I | d(R) | I | d(R) | I |
| 3,48 | 100 | 1,47 | 100 | 3,50 | 100 | 3,23 | 99 | 3,24 | 100 | 3,51 | 100 | 2,37 | 22 | 2,37 | 22 |
| 2,37 | 50 | 2,37 | 30 | 2,36 | 50 | 2,48 | 90 | 2,48 | 41 | 1,89 | 33 | 1,89 | 33 | 1,89 | 33 |
| 1,89 | 90 | 1,89 | 90 | 1,88 | 99 | 2,29 | 1 | 2,29 | 7 | 1,69 | 21 | 1,69 | 21 | 1,69 | 21 |
| 1,69 | 60 | 1,69 | 80 | 1,69 | 80 | 2,18 | 70 | 2,18 | 22 | 1,66 | 19 | 1,66 | 19 | 1,66 | 19 |
| 1,66 | 60 | 1,66 | 80 | 1,66 | 80 | 2,04 | 2 | 2,05 | 9 | 1,48 | 13 | 1,48 | 13 | 1,48 | 13 |
| 1,48 | 50 | 1,48 | 70 | 1,48 | 90 | 3,22 | 199 | 3,24 | 100 | | | | | | |
| | | | | | | 2,47 | 90 | 2,48 | 41 | | | | | | |
| | | | | | | 2,17 | 40 | 2,29 | 7 | | | | | | |
| | | | | | | 2,01 | 40 | 2,18 | 22 | | | | | | |
| | | | | | | 1,68 | 100 | 2,04 | 9 | | | | | | |
| | | | | | | 1,62 | 40 | 1,68 | 50 | | | | | | |
| | | | | | | 1,47 | 20 | 1,62 | 16 | | | | | | |
| | | | | | | 1,45 | 20 | 1,48 | 8 | | | | | | |
| | | | | | | 1,36 | 20 | 1,45 | 6 | | | | | | |
| | | | | | | 1,35 | 20 | 1,36 | 16 | | | | | | |
| | | | | | | 1,7 | 10 | 1,35 | 7 | | | | | | |
| | | | | | | 1,17 | 2 | 1,35 | 4 | | | | | | |
| | | | | | | 1,17 | 4 | 1,35 | 7 | | | | | | |

TABLA X

Variación de la estructura microcristalina con la temperatura.

| Muestras | Temperaturas (°C) | | | | | | | | |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| | T. amb. | 200 | 300 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | |
| A ₁ | A | A _D | A | A | R | R | R | R | R |
| A ₂ | A _D +R _D | A _D +R _D | A+R | A+R | R | R | R | R | R |
| A ₃ | R _D | R _D | R | R | R | R | R | R | R |
| A ₄ | A _D +R _D | A _D +R _D | A+R | R | R | R | R | R | R |
| B ₁ | a | A _D | A | A | A+R | R+A | R+A | R | R |
| B ₂ | a | A _D | A | A | A+R | R+A | R+A | R | R |
| B ₃ | A _D | A _D | A | A | A+R | R+A | R+A | R | R |
| B ₄ | a | A _D | A | A | A+R | R+A | R+A | R | R |
| B ₅ | a | A _D | A | A | A+R | R+A | R+A | R | R |
| B ₆ | a | A _D | A | A | A+R | R+A | R+A | R | R |

Clave

A = Anatasa R = Rutilo a = Amorfo A_D = Anatasa (débil) R_D = Rutilo (débil)

II.4. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO

Técnica experimental:

Las curvas de A.T.D. se obtuvieron en un aparato Deltaherm, modelo D-2000. El calentamiento de las muestras se realiza en bloques de INCONEL, midiéndose las temperaturas con termopares protegidos de CROMEL-ALUMEL. La sustancia de referencia utilizada ha sido alumina previamente calcinada a 1100°C.

La cantidad de muestra utilizada fue de unos 20 mg y la velocidad de calentamiento de 10°C. por minuto, en todos los casos.

Las curvas de A.T.G. han sido obtenidas en una termobalanza Deltatherm, modelo D-4000. La cantidad de muestra utilizada fue de unos 15 mg y la velocidad de calentamiento de 10°C. por minuto en todos los casos.

Resultados:

En las figuras 4 a 16 - - se representan las curvas termogravimétricas y termodiferenciales de las dos series, indicándose, en cada caso, las condiciones en que han sido obtenidas.

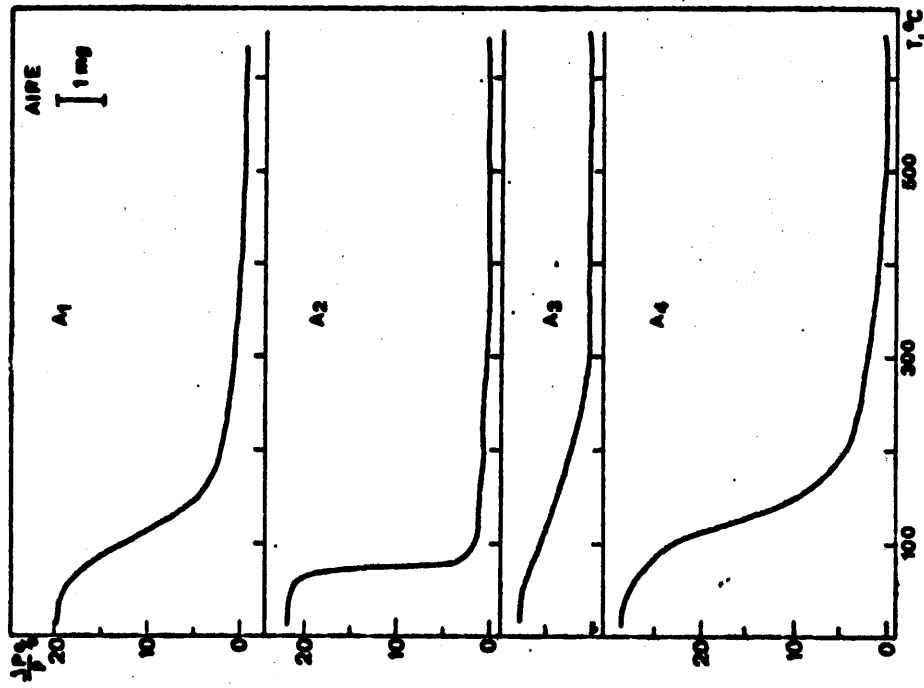


Fig. 4.- Curvas de análisis termogravimétrico. Serie A (aire).

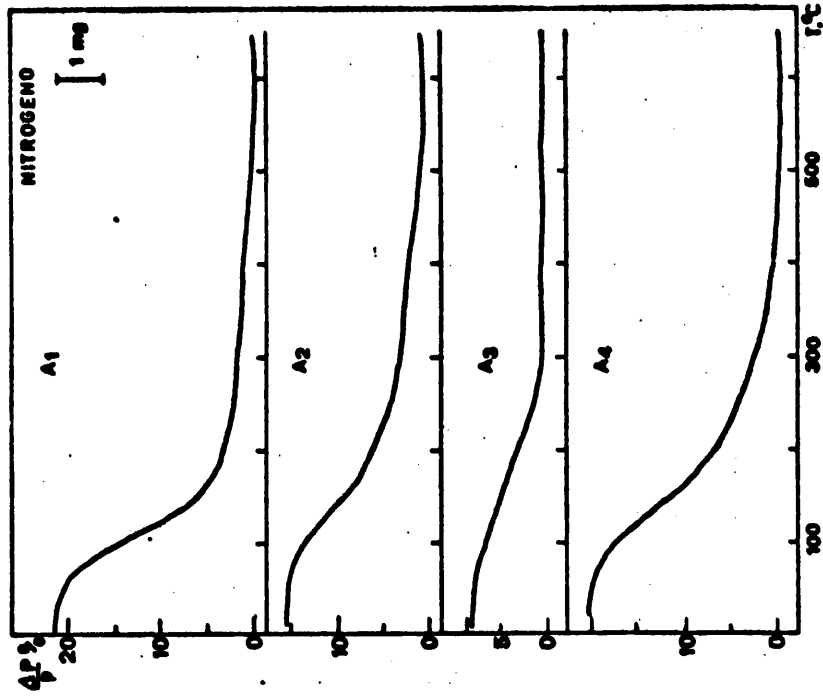


Fig. 5.- Curvas de análisis termogravimétrico. Serie A (nitrógeno).

Fig. 4.- Curvas de análisis termogravimétrico. Serie A (aire).

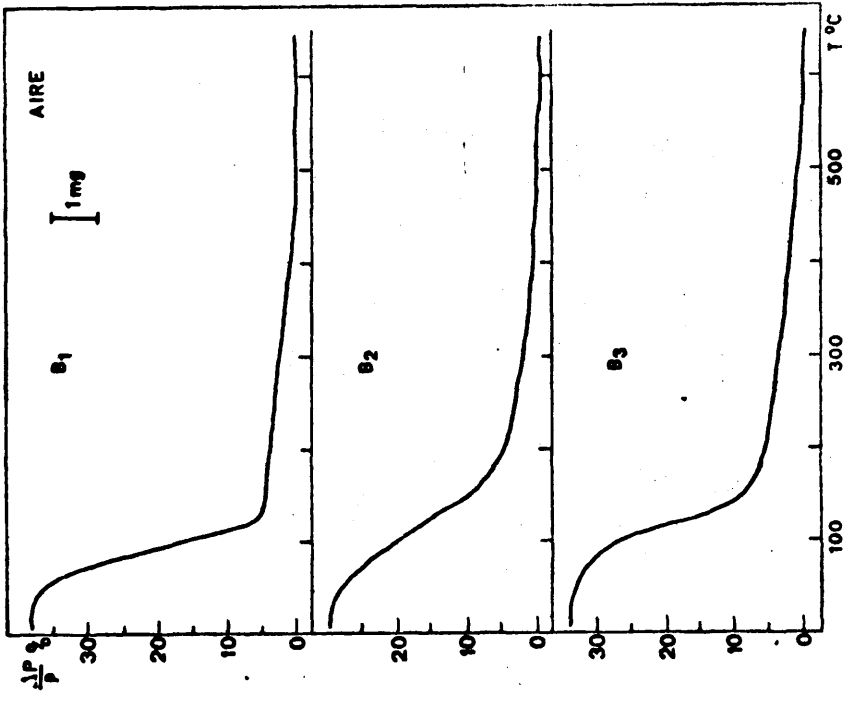


Fig. 7.- Curvas de análisis termogravimétrico. Serie B (aire).

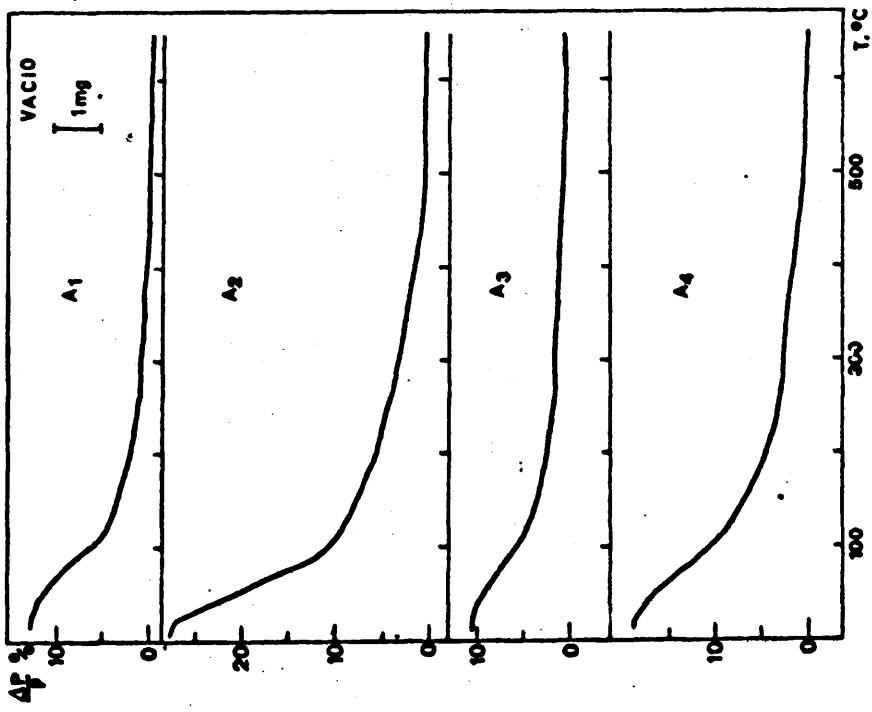


Fig. 6.- Curvas de análisis termogravimétrico. Serie A (vacío).

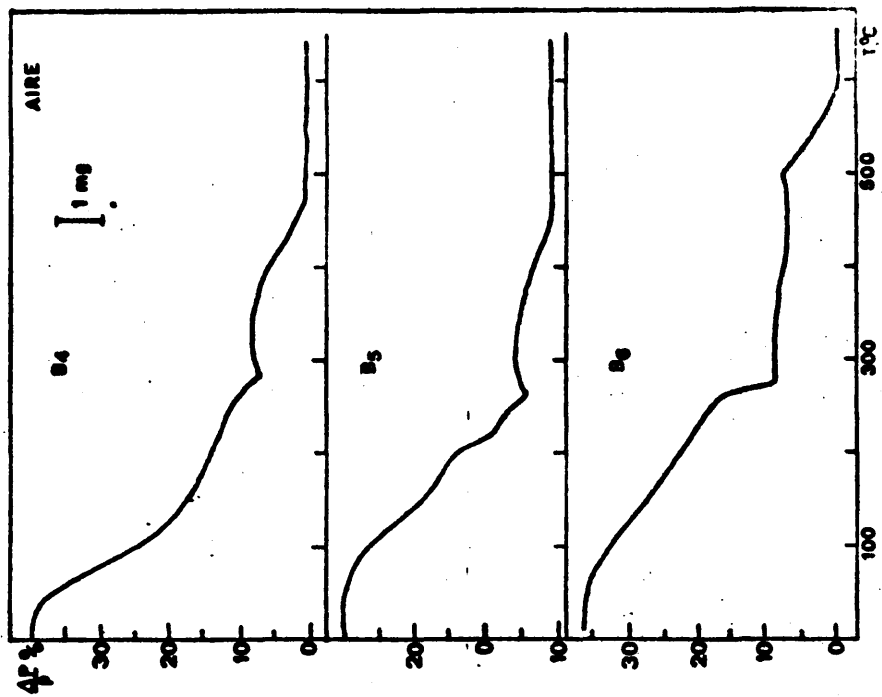


Fig. 8.- Curvas de análisis termogravimétrico. Serie B (aire).

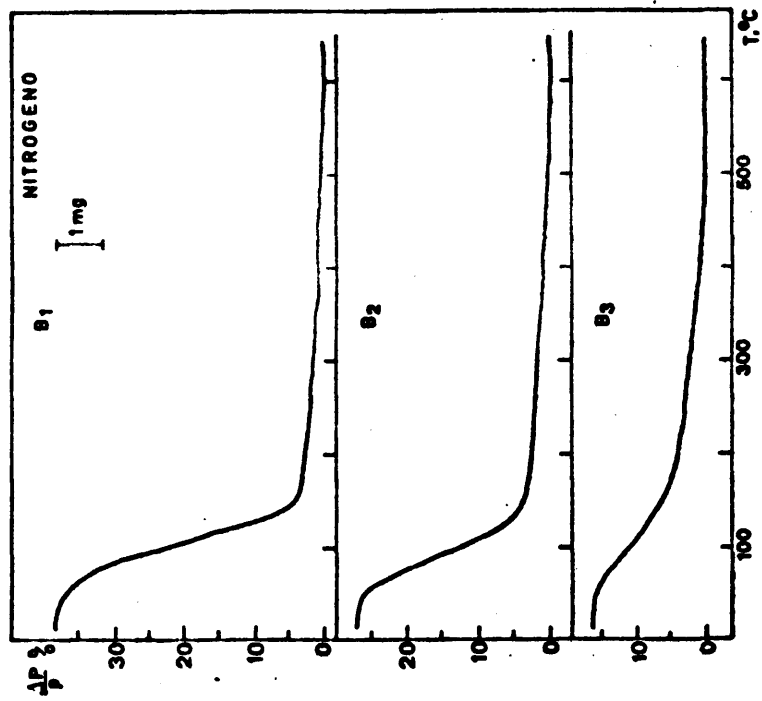


Fig. 9.- Curvas de análisis termogravimétrico. Serie B (nitrógeno).

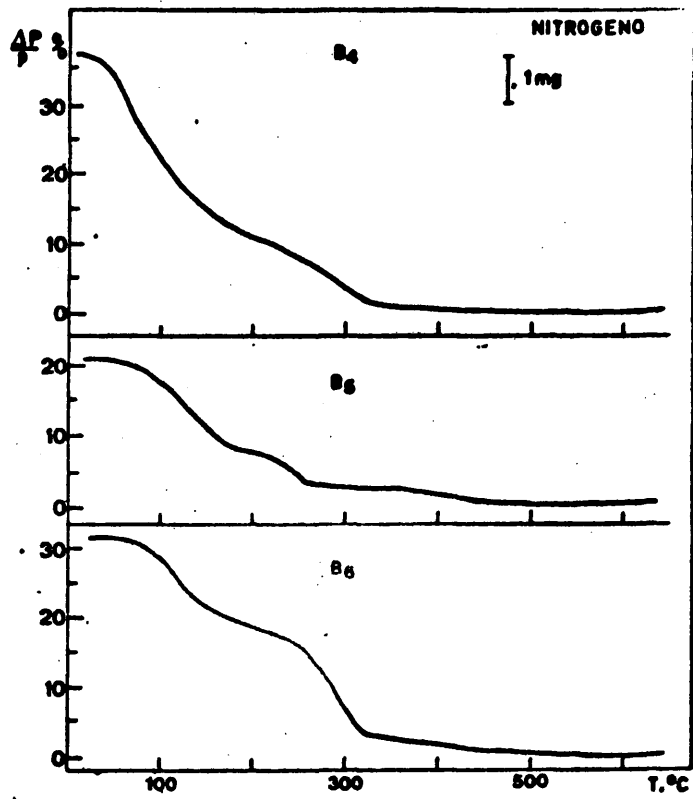


Fig. 10.- Curvas de análisis termogravimétrico.
Serie B (nitrógeno).

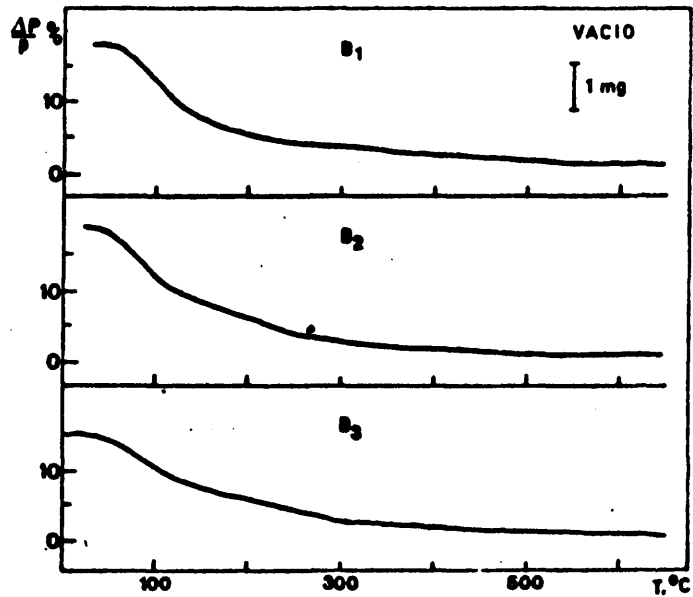


Fig. 11.- Curvas de análisis termogravimétrico.
Serie B (vacío).

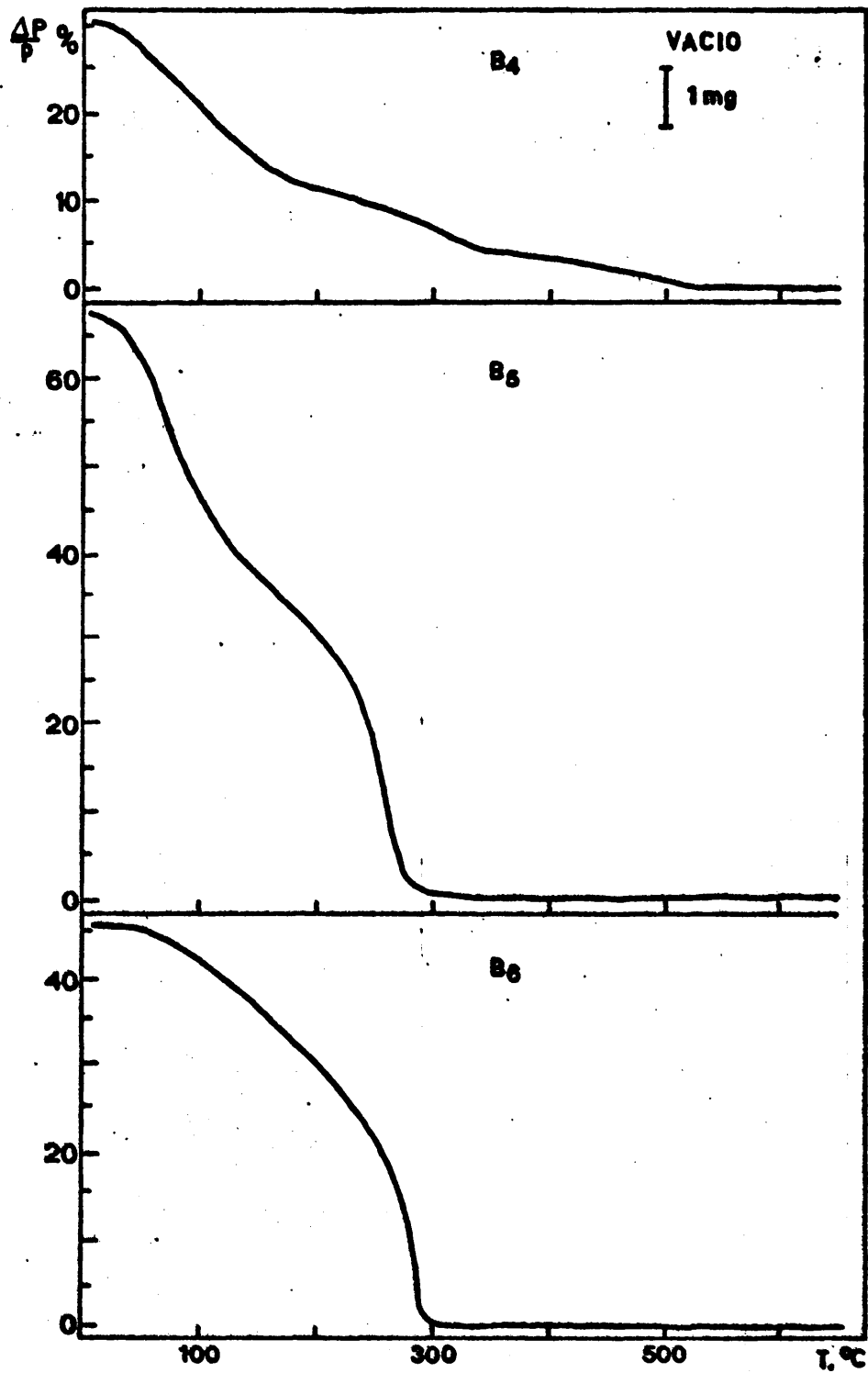


Fig. 12.- Curvas de análisis termogravimétrico. Serie B (vacío).

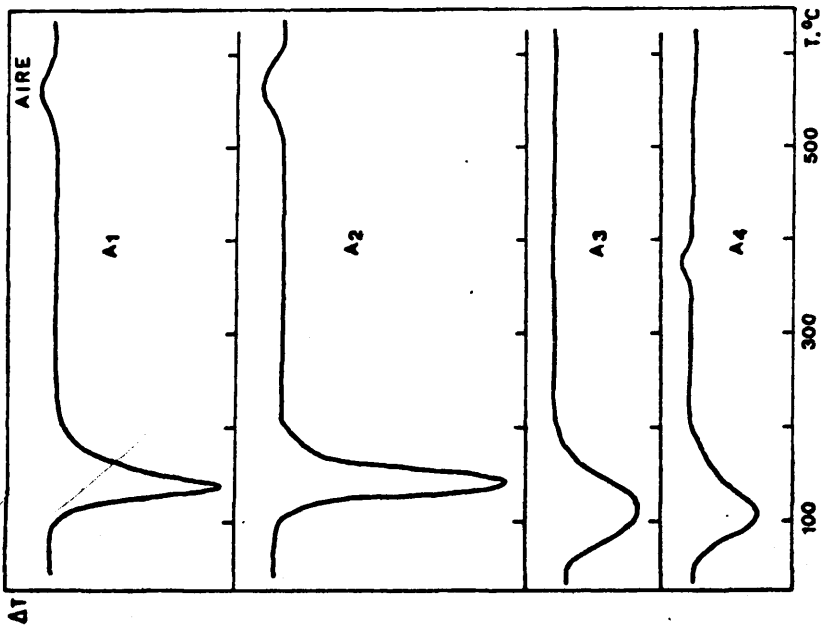


Fig. 13.- Curvas de análisis térmico diferencial. Serie A (aire).

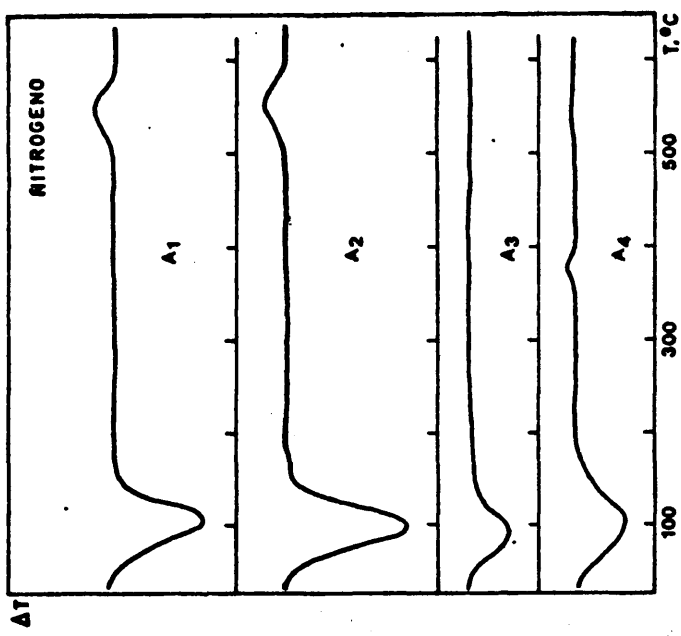


Fig. 14.- Curvas de análisis térmico diferencial. Serie A (nitrógeno).

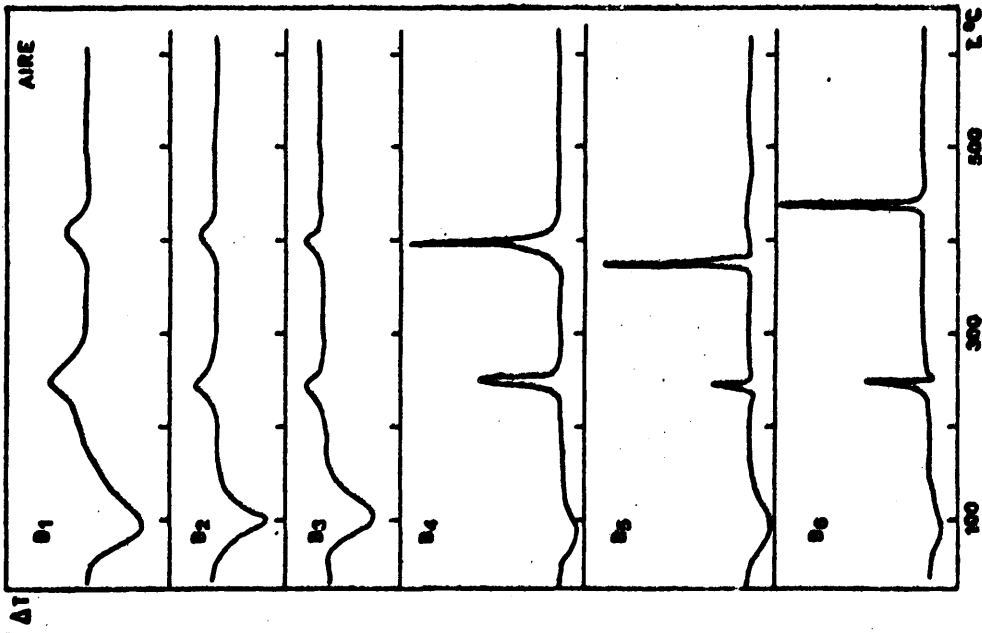


Fig. 15.- Curvas de análisis térmico diferencial. Serie B (aire)

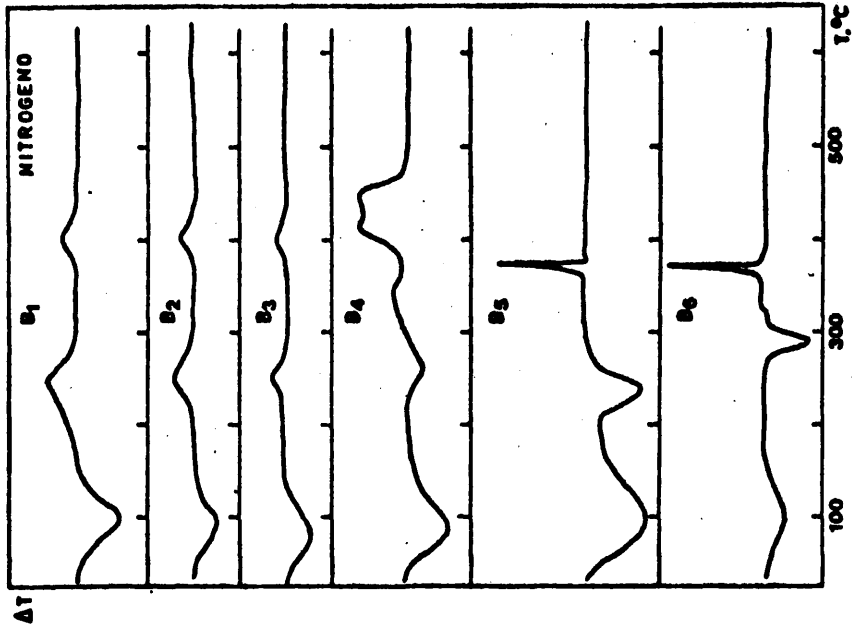


Fig. 16.- Curvas de análisis térmico diferencial. Serie B (nitrogeno).

11.5.- ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

Técnica experimental:

Se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 621.

Las muestras se diluyeron con Nujol y con bromuro potásico al 20%, preparándose pastillas por compresión a 12.000 Kgs/cm² bajo vacfo.

Resultados:

SERIE A

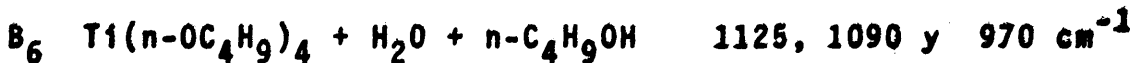
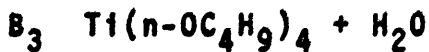
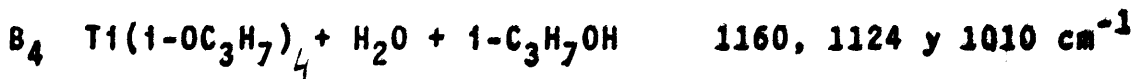
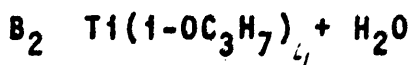
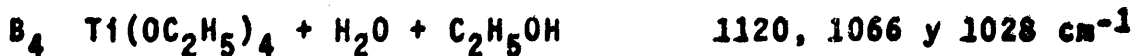
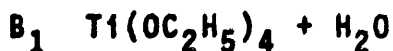
La hidrólisis del $TiCl_4$ en los cuatro medios (H_2O ; H_2O + etanol; H_2O + isopropanol y H_2O + n-butanol) ha sido completa, ya que los espectros de las muestras procedentes de la misma son los característicos del TiO_2 : una banda muy ancha desde los 900 a los 400 cm^{-1} y otra, también ancha, entre 370 y 310 cm^{-1} con un hombro a 270 cm^{-1} .

Estos espectros no permiten decir nada sobre la influencia que los diferentes alcoholes puedan tener en el proceso hidrolítico.

SERIE B

Al igual que en el caso anterior, el principal producto de la hidrólisis de los tetraalcóxidos de titanio es el TiO_2 . Sin embargo, aquí sí puede hablarse, a la vista de los espectros, de una influencia del medio. Cuando la hidrólisis se verifica en agua solamente, aquélla es total, pues las únicas bandas observadas son las del TiO_2 .

Pero la presencia en el medio hidrolizante del alcohol correspondiente al alcóxido la retrasa o la inhibe en medida apreciable, como lo indica la presencia en el espectro de bandas características de los alcóxidos:



Las bandas reseñadas en cada caso son propias del alcóxido respectivo y por su intensidad en los espectros hacen pensar que aquéllos son un componente importante del producto resultante en la hidrólisis.

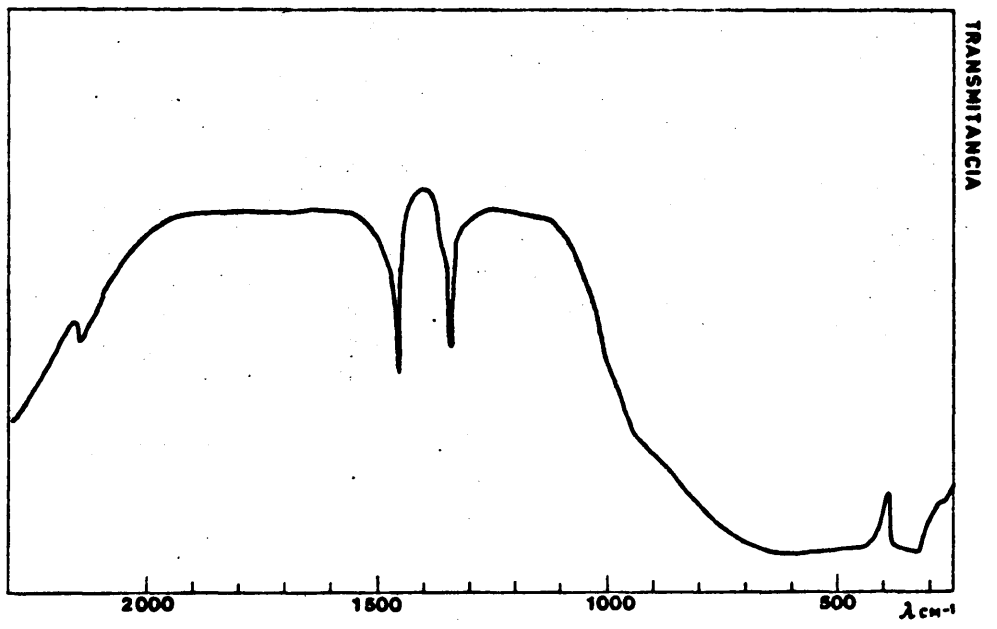


Fig. 17 a.- Espectro de infrarrojo. Serie A. (Nujol).

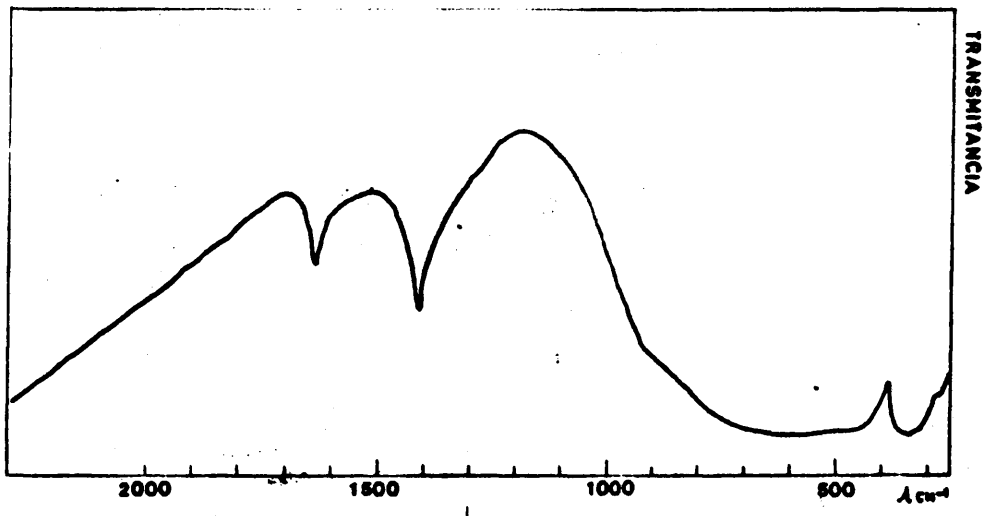


Fig. 17 b.- Espectro de infrarrojo. Serie A. (Brk).

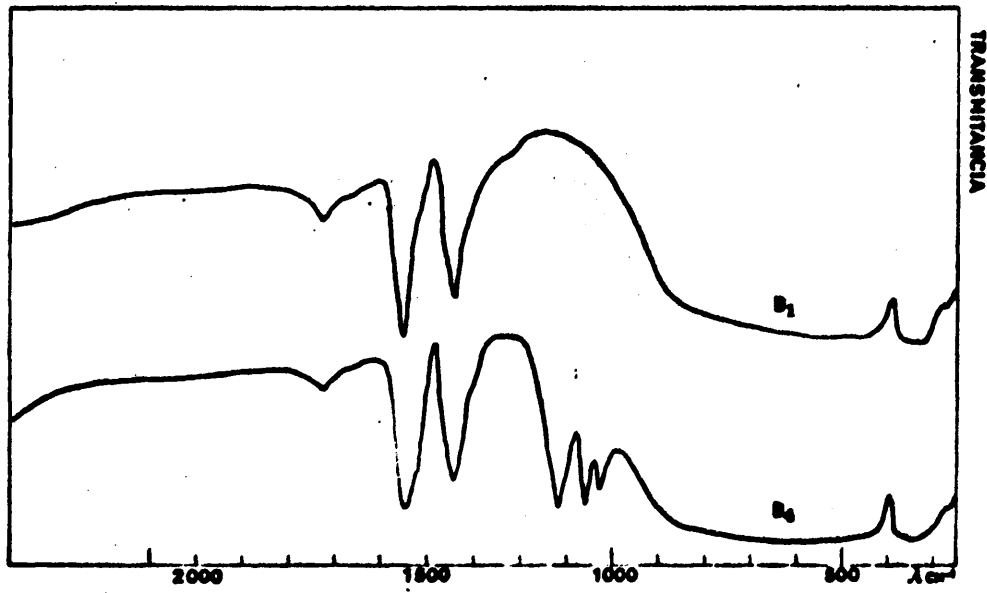


Fig. 18 a.- Espectros de infrarrojo de las muestras B-1 y B-4.

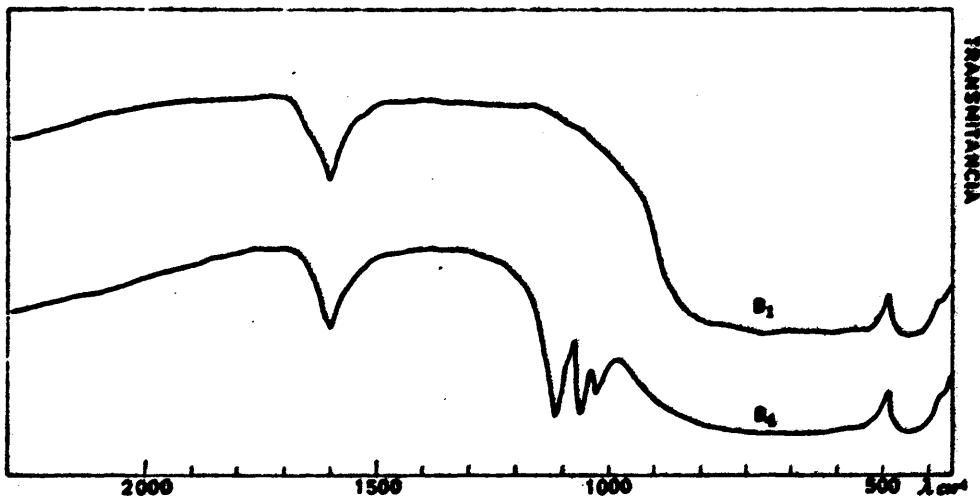


Fig. 18 b.- Espectros de infrarrojo de las muestras B-1 y B-4 (Brk).

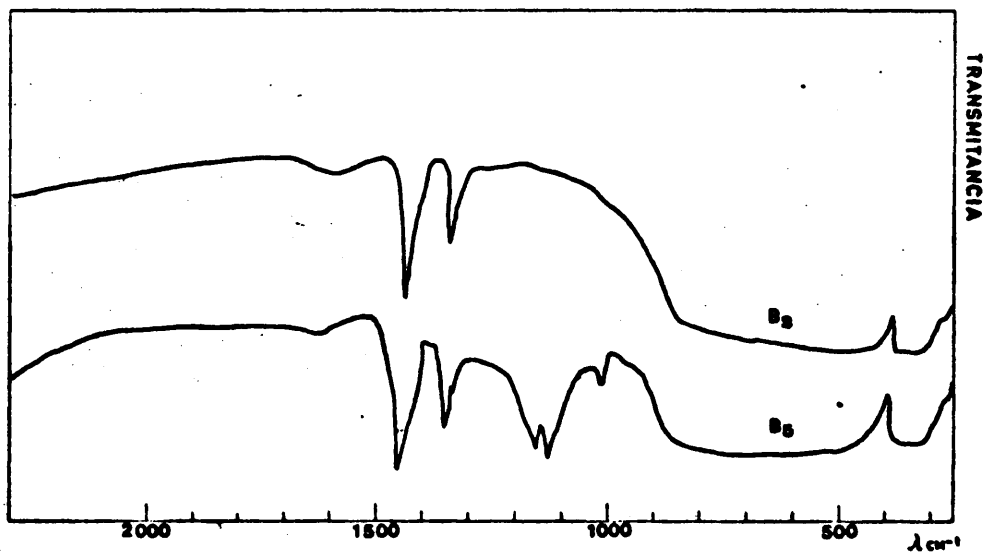


Fig. 18 c.- Espectros de infrarrojo de las muestras B-2 y B-5 (Nujol).

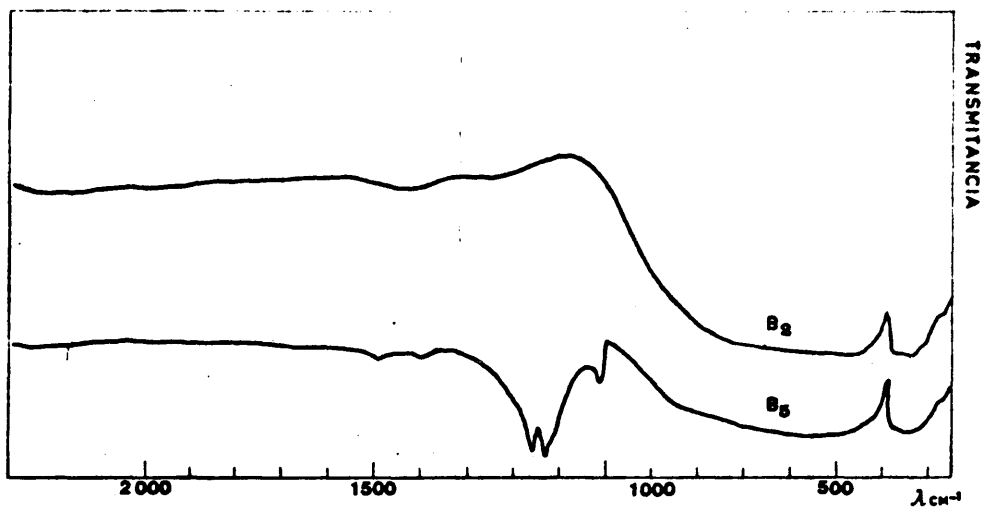


Fig. 18 d.- Espectros de infrarrojo de las muestras B-2 y B-5 (Brk).

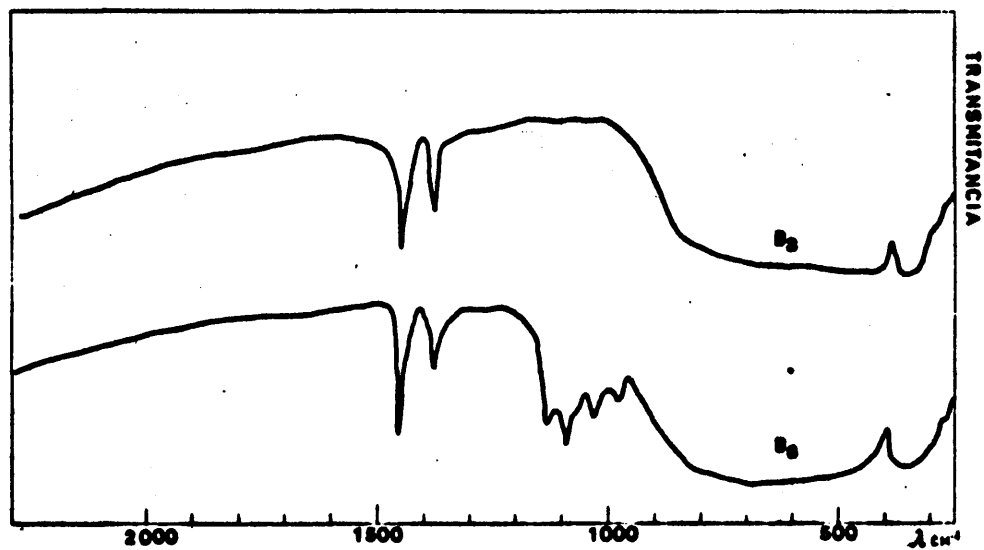


Fig. 18 e.- Espectros de infrarrojo de las muestras B-3 y B-6 (Nujol).

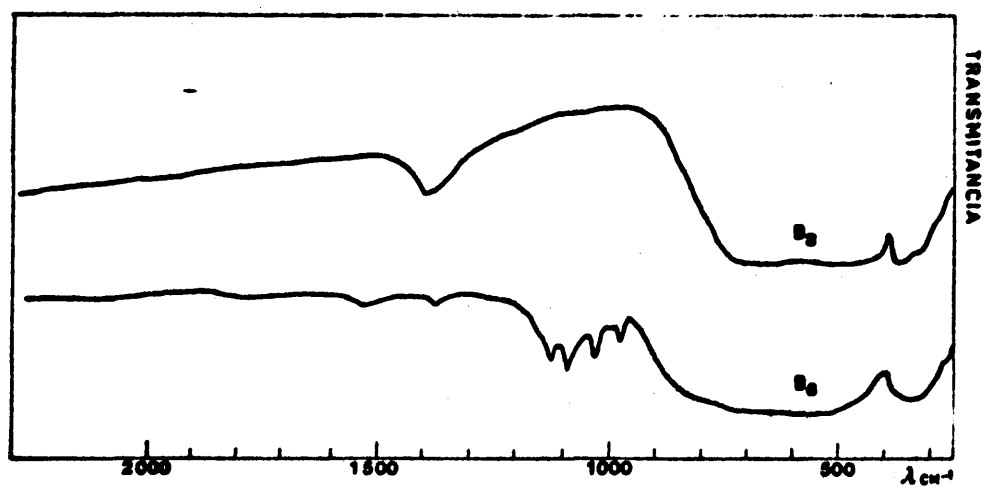


Fig. 18 f.- Espectros de infrarrojo de las muestras B-3 y B-6 (Brk).

**III: EVOLUCION DE LA TEXTURA DEL $TiO_2 \cdot nH_2O$ DURANTE LA
DESHIDRATACION.**

III.1.- DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA A PARTIR DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE NITROGENO.

III.1.a.- Principio del método

De los diversos métodos propuestos para la determinación de la superficie específica de un sólido, únicamente resultan adecuados los basados en la adsorción de un gas por un sólido, cuando, como en nuestro caso, éste es de naturaleza porosa o está finamente dividido.

La determinación de la superficie implica la obtención de la isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido, esto es, la determinación del volumen de gas adsorbido por gramo de sustancia para cada presión de equilibrio a una temperatura constante. Por otra parte, y dado el tipo de información que se desea obtener, es necesario que el gas se adsorba sobre toda la superficie del sólido y no únicamente sobre regiones limitadas de ésta como en el caso de la adsorción química.

La interpretación de los datos de adsorción y el cálculo de la superficie específica se harán en el marco de una teoría adecuada; de las diversas teorías propuestas una de las que mejor describe la forma de las isotermas de adsorción y proporciona al mismo tiempo valores más realistas y reproducibles de la superficie específica es la de BRUNAUER, EMMETT y TELLER, cuyo método de cálculo adoptaremos en lo que sigue para la determinación de la superficie específica de los materiales estudiados.

En el método B.E.T. se hace uso de la siguiente ecuación:

$$\frac{P_e}{V(P_0 - P_e)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P_e}{P_0}$$

en la que:

V = Volumen de gas adsorbido (c.c.(c.n.)/g. de sólido)

V_m = Volumen de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular (c.c.(c.n.)/g. de sólido)

C = Constante que relaciona el calor de adsorción de las moléculas en la primera capa E_1 con el calor de adsorción en la segunda y sucesivas capas E_L ; es decir, relaciona el calor de adsorción propiamente dicho con el calor de condensación, mediante la expresión:

$$C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

P_e = Presión de equilibrio del gas.

P_0 = Presión de saturación del gas a la t^a de la experiencia.

Esta ecuación ha sido deducida por BRUNAUER, EMMETT y TELLER (1937), suponiendo que las fuerzas de adsorción son de la misma naturaleza que las que operan en la condensación de los gases y, formalmente, se obtiene por aplicación reiterada del tratamiento de LANGMUIR de la adsorción monomolecular a la adsorción multilaminar.

La superficie específica se calcula representando los valores de $\frac{P}{V(P_0 - p)}$ en función de P/P_0 de acuerdo con la ecuación de BET. Para presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,35, los puntos experimentales se sitúan sobre una recta de pendiente $a = \frac{C-1}{V_m C}$ y ordenada en el origen $b = \frac{1}{V_m C}$ a partir de cuyos datos determinados gráficamente, se obtiene V_m por la relación:

$$V_m = \frac{1}{a+b}$$

Conocido V_m y el área cubierta por una molécula de N_2 , se puede calcular la superficie específica del sólido de forma inmediata. Para calcular el área de la molécula de nitrógeno, BRUNAUER y EMMETT admitieron que la unidad de la película de gas adsorbido sobre el sólido es igual a la del líquido resultante de la condensación de aquél y, por otra parte, que el empaquetamiento de las moléculas en el adsorbato correspondía a una estructura compacta; con éstos supuestos, el área ocupada por la molécula de nitrógeno viene dada por la expresión:

$$\delta = 1.53 \sqrt{M^2 V_{\text{esp}}} \quad (\text{\AA}^2)$$

en la que:

M = masa molecular del adsorbato

V_{esp} = Volumen específico del adsorbato líquido, expresado en c.c./g.

En el caso del nitrógeno a su temperatura de ebullición:

$$\delta = 16,27 \text{ \AA}^2$$

A partir de este valor, el área de la superficie específica del sólido viene dada por:

$$S_{\text{BET}} = 6,023 \times 10^{23} \times 16,27 \times 10^{-20} \times \frac{V_m}{22,414} \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

$$S_{\text{BET}} = 4,36 \cdot V_m \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

DE BOER y KRUGER demuestran que estas consideraciones no son siempre correctas, especialmente en el caso de la adsorción muy intensa, en el que la molécula de nitrógeno pierde un grado de libertad de rotación y en consecuencia ocupa una superficie diferente. Sin embargo, medidas llevadas a cabo por LIPPENS y MEIJS, por adsorción de ácido láurico demuestran que en casos análogos al que nos ocupa puede admitirse el valor de $16,27 \text{ \AA}^2$ para la determinación de la superficie específica, y es el adoptado por nosotros.

III.1.b. Aparato de Adsorción

Para la obtención de las isotermas de adsorción se utilizó una técnica experimental, figura 19, análoga en su fundamento a la de BRUNAUER, EMMETT y TELLER. Mediante dicha técnica es posible la determinación del volumen de gas adsorbido por la muestra sólida a cada presión de equilibrio.

El aparato utilizado consta, fundamentalmente, de un sistema de vacío y otro de adsorción junto con una serie de dispositivos auxiliares.

i) Sistema de vacío: Está constituido por una bomba difusora de mercurio, de doble efecto, conectada a una bomba de paletas con la que se obtiene el vacío necesario para el funcionamiento de la primera. El vacío conseguido se controla con un manómetro McLEOD.

ii) Sistema de adsorción: Está constituido por dos buretas de 50 c.c. de capacidad y un manómetro diferencial de mercurio de ramas graduadas. Este manómetro está intercalado entre el sistema de adsorción y el manómetro de mercurio (empleado para medir la presión en el sistema de adsorción), de tal forma que introduciendo la cantidad de aire necesaria o haciendo vacío en la rama que sirve de puente entre ambos manómetros, se puede igualar la presión en las mismas y leer así, en cada momento, la correspondiente al sis-

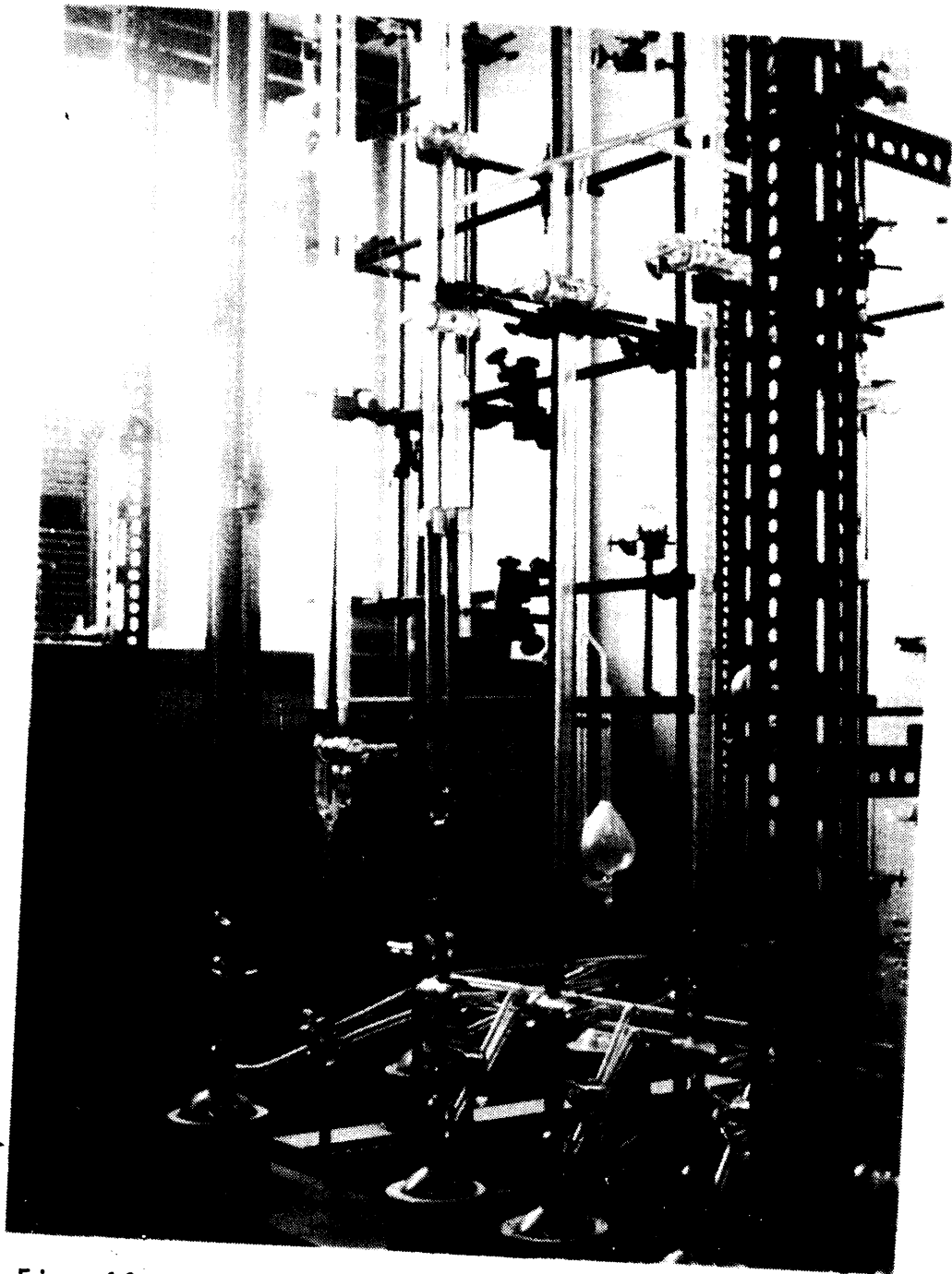


Fig. 19.- Vista general del aparato de adsorción.

tema de adsorción con el manómetro de mercurio. Con este dispositivo se pueden imponer de antemano las presiones de equilibrio y variar convenientemente el volumen según lo exija la experiencia, con lo que existe la posibilidad de distribuir los puntos de la isoterma en la forma más conveniente para cada caso.

iii) Dispositivos auxiliares:

Termómetro de gases.- La temperatura del baño de nitrógeno líquido, en que se sumerge la muestra durante las experiencias, se mide mediante un termómetro de oxígeno. La presión de vapor de éste, leída en una regla graduada provista de nonius, permite obtener la correspondiente temperatura haciendo uso de la ecuación:

$$\log_{10} P(\text{mm.Hg}) = \frac{0,05223 A}{T} + B + CT$$

en la que:

$$A = -8028$$

$$B = 8,1178$$

$$C = 0,00648$$

La expresión de las presiones de nitrógeno medidas experimentalmente como presiones relativas P/P_0 , exige el conocimiento de la presión de saturación del nitrógeno a cada temperatura.

Este dato se calcula con ayuda de la ecuación anterior en la que, los coeficientes que aparecen, toman valores que se indican a continuación:

$$A = -6407,0 \quad ; \quad B = 7,5777 \quad ; \quad C = -0,00476$$

En la práctica, tanto la temperatura del baño como la presión de saturación de nitrógeno se determina gráficamente mediante los ábacos de las figuras 20 y 21 construidas a partir de los valores de T y P_0N_2 obtenidos de la ecuación anterior.

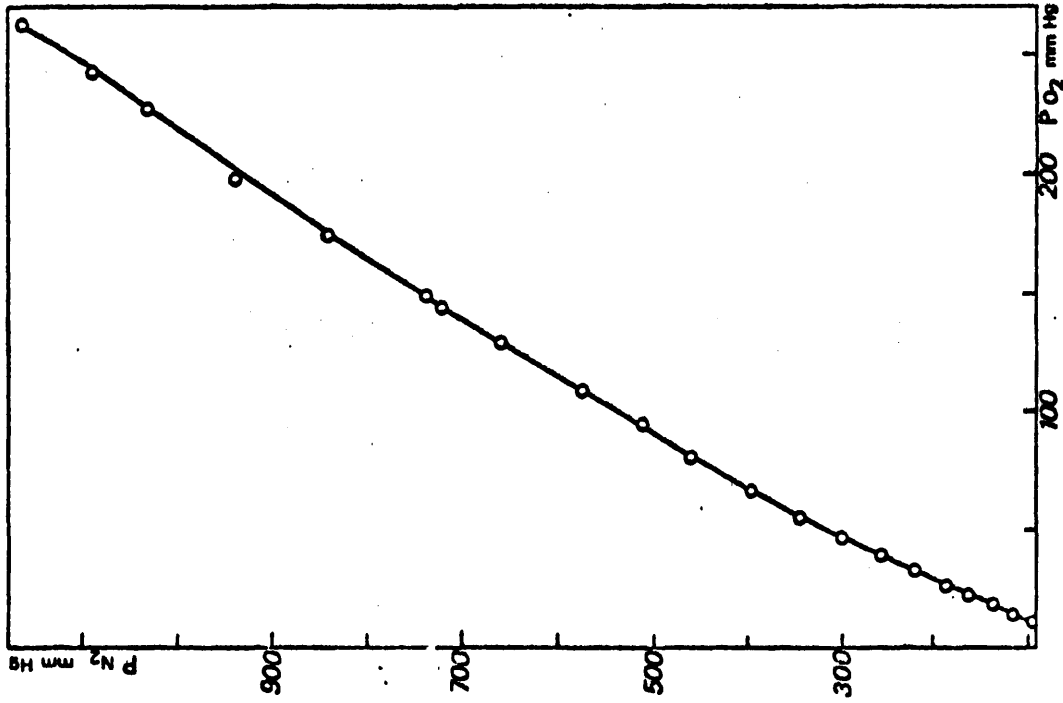


Fig. 21.- Valores de la presión de saturación del nitrógeno correspondientes a la presión de oxígeno leída en el termómetro de gases.

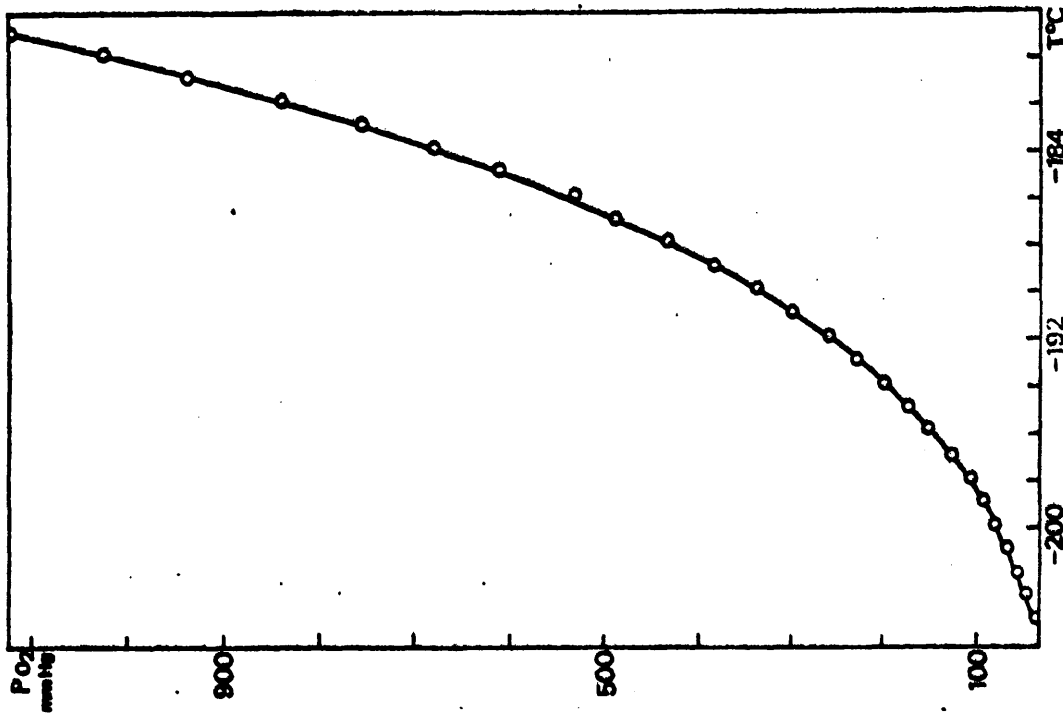


Fig. 20.- Valores de la presión de vapor del oxígeno en función de la temperatura.

Recipientes de gases.- Con el fin de almacenar el nitrógeno y el helio utilizados para la obtención de las isotermas se han dispuesto en el aparato tres balones de cinco litros de capacidad. Estos recipientes pueden evacuarse en régimen de alto vacfo antes de llenarse con el gas correspondiente.

Tanto el N_2 como el He empleados fueron suministrados por la Societé de l'Air Liquide de Francia, que garantizó una pureza de 99,9 y 99,98 % respectivamente.

III.1.c.- Modo de operar

i) Calibrado previo.- Antes de comenzar cada experiencia de adsorción es necesario determinar el volumen del sistema de adsorción que no es susceptible de medida directa. Para determinarlo es necesario seguir un camino indirecto que consiste en hacer variar el volumen del sistema de adsorción. (en el que previamente se ha introducido una cantidad conocida de He) y medir los cambios de presión que se producen en el mismo. El cálculo se basa en la ecuación de los gases ideales que, en las condiciones ordinarias de trabajo, se puede admitir que se cumple con suficiente aproximación.

ii) Determinación del "volumen muerto" del porta-muestras.- El "volumen muerto" es el volumen del bulbo no ocupado por la muestra más el volumen de poros del material. El conocimiento de este volumen es imprescindible para elaborar los datos de adsorción en las técnicas volumétricas. Puede obtenerse por un método análogo al de calibrado del aparato, siempre que se emplee un gas que no se adsorba sobre la muestra en las condiciones de la experiencia. En nuestro caso se ha utilizado el helio.

Para obtener el volúmen muerto se desgasifica previamente la sustancia problema y con la llave del portamuestras cerrada se hace llegar al sistema de adsorción una cierta cantidad de helio cuyo volumen (V_1) y presión (P_1) se miden seguidamente. A continuación se abre la llave del portamuestras con lo que el volumen del sistema aumenta a V_x , volúmen muerto, y su presión desciende a P_2 .

Para una temperatura, T , constante se tendrá:

$$V_1 \cdot P_1 = (V_1 + V_x) P_2$$

de donde:

$$V_x = \frac{V_1 \cdot P_1 - V_1 P_2}{P_2}$$

y por tanto:

$$V_x(\text{c.n.}) = V_x \cdot \frac{P}{T} \cdot \frac{273,16}{760} = F \cdot V_x \cdot \frac{P}{V}$$

Esta expresión nos da el volumen del gas contenido en el espacio muerto del portamuestras a cualquier presión y temperatura reducido a las condiciones normales.

iii) Cálculo de los resultados.- Una vez determinado el "volúmen muerto" del portamuestras se procede a evacuar el helio contenido en el sistema de adsorción, antes de comenzar la adsorción propiamente dicha.

Desalojado el gas, se cierra la llave del portamuestras, se sumerge éste en nitrógeno líquido y se hace llegar una cantidad conocida de N_2 al sistema de adsorción, midiéndose seguidamente su presión y su temperatura. A continuación se abre la llave del portamuestras, y después de restablecer el nivel de las ramas del manómetro auxiliar se determina nue

vamente la presión, con lo que se obtiene la presión de equilibrio, Este equilibrio se alcanza en un tiempo variable; por lo general se establece dentro de los primeros quince minutos. Obtenido el primer punto de la isoterma se hace llegar al sistema nuevas cantidades de gas, se opera análogamente a la forma descrita hasta completar la isoterma de adsorción. El cálculo es, en principio, igual al expuesto para el calibrado; pero hay que tener en cuenta que del gas que se hace llegar al bulbo, una parte se adsorbe sobre el sólido, mientras que el resto queda ocupando el volumen muerto de aquél. Esta última cantidad hay que restarla del total al finalizar cada determinación.

Consideraremos que V_1 y P_1 son el volumen y la presión del gas en el sistema de adsorción; el volumen que él mismo ocuparía en condiciones normales, $V_1(c.n.)$, será:

$$V_1(c.n.) = V_1 \cdot P_1 \frac{273,16}{760 \cdot T} = f_i \cdot V_1 \cdot P_1$$

en la que:

$$f_i = \frac{273,16}{760 \cdot T}$$

es el factor de corrección correspondiente a la temperatura ambiente T. Este factor se calcula previamente, tabulándose sus valores de 0,5°C en 0,5°C para distintas temperaturas.

Si P_e y V_e representan los valores correspondientes al equilibrio y V_x el "volumen muerto" se tendrá, análogamente:

$$V_e(c.n.) = f_i \cdot V_e \cdot P_e$$

y:

$$V_x(c.n.) = f'_i \cdot V_x \cdot P_e$$

donde $f'_i = \frac{273,16}{760} \cdot \frac{1}{T_{N_2}}$ es un factor análogo a f_i cuyos valores para las diferentes temperaturas del baño T_{N_2} se calculan de una vez para todas.

En las tablas XI y XII se representan los valores calculados para f'_i y f_i .

Tabla XI

Valores del factor de conversión de los volúmenes inicial, de equilibrio, y final, a las condiciones normales.

$$V(c.n) = V \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273,16}{T} = f_i \cdot V.P.$$

| <u>Temperatura (°C)</u> | <u>Temperatura (°K)</u> | <u>$f_i \cdot 10^3$</u> |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 18,0 | 291,16 | 1,2344 |
| 18,5 | 291,66 | 1,2323 |
| 19,0 | 292,16 | 1,2306 |
| 19,5 | 292,66 | 1,2281 |
| 20,0 | 293,16 | 1,2260 |
| 20,5 | 293,66 | 1,2239 |
| 21,0 | 294,16 | 1,2218 |
| 21,5 | 294,66 | 1,2197 |
| 22,0 | 295,16 | 1,2177 |
| 22,5 | 295,66 | 1,2156 |
| 23,0 | 296,16 | 1,2136 |
| 23,5 | 296,66 | 1,2115 |
| 24,0 | 297,16 | 1,2095 |
| 24,5 | 297,66 | 1,2074 |
| 25,0 | 298,16 | 1,2054 |
| 25,5 | 298,66 | 1,2034 |
| 26,0 | 299,16 | 1,2014 |
| 26,5 | 299,66 | 1,2994 |
| 27,0 | 300,16 | 1,1974 |

Para las temperaturas no comprendidas en la tabla:

$$V(c.n) = V \cdot \frac{P}{T} \cdot 0,359421$$

Tabla XII

Valores del factor de conversión del volumen muer
to a las condiciones normales.

$$V_x(\text{c.n}) = V_x \cdot \frac{P_e}{760} \cdot \frac{276,16}{T} = f_i' \cdot V_x \cdot P_e$$

| <u>Temperatura (°C)</u> | <u>Temperatura (°K)</u> | <u>$f_i' \cdot 10^3$</u> |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 197,0 | 76,16 | 4,7192 |
| 196,8 | 76,36 | 4,7069 |
| 196,6 | 76,56 | 4,6946 |
| 196,4 | 76,76 | 4,6824 |
| 196,2 | 76,96 | 4,6702 |
| 196,0 | 77,17 | 4,6581 |
| 195,8 | 77,36 | 4,6460 |
| 195,6 | 77,56 | 4,6341 |
| 195,4 | 77,76 | 4,6221 |
| 195,2 | 77,96 | 4,6103 |
| 195,0 | 78,16 | 4,5985 |
| 194,8 | 78,36 | 4,5867 |
| 194,6 | 78,56 | 4,5751 |
| 194,4 | 78,76 | 4,5634 |
| 194,2 | 79,96 | 4,5519 |
| 194,0 | 79,16 | 4,5404 |
| 193,8 | 79,36 | 4,5289 |
| 193,6 | 79,56 | 4,5176 |
| 193,4 | 79,76 | 4,5062 |

Para las temperaturas no comprendidas en la tabla:

$$V_x(\text{c.n}) = V_x \cdot \frac{P}{T} \cdot 0,359421$$

III.1.d. Límite de error en las medidas de superficie.

La superficie específica se ha calculado aplicando la ecuación de BET en el intervalo de presiones indicado anteriormente. Mediante ella se puede calcular V_m , volumen de gas adsorbido por unidad de peso del xerogel (1 g.), cuando está cubierto de una capa monomolecular del gas. Como este volumen está calculado en c.c., el número de moléculas que cubren la superficie de un gramo de muestra es:

$$N = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22400} \cdot V_m \text{ (} V_m \text{ en c.c./g.)}$$

La superficie ocupada por una molécula de nitrógeno en el supuesto admitido de que la fase adsorbida tenga la misma densidad del líquido, es $16,2 \text{ \AA}^2$; por tanto la superficie de 1 g. de muestra es:

$$S = N \cdot 16,2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{g}.$$

Como S es igual a una constante por V_m , el error relativo de la medida de superficie será:

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta V_m}{V_m}$$

V_m se ha calculado a partir de la pendiente de la 1ª terma de BET que vale:

$$a = \frac{C}{V_m C} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{C V_m}$$

Como $1/C V_m$ es pequeño frente a $1/V_m$, se puede despreciar.

Para la expresión de $1/V_m$ se puede escribir:

$$\frac{1}{V_m} = \frac{\frac{P_2}{V_2(P_0 - P_2)} \cdot \frac{P_1}{V_1(P_0 - P_1)}}{\frac{P_2}{P_0} - \frac{P_1}{P_0}} = \frac{P_0(X_2 - X_1)}{P_2 - P_1}$$

y:

$$X_1 = \frac{P_1}{V_1(P_0 - P_1)} ; X_2 = \frac{P_2}{V_2(P_0 - P_2)}$$

de donde:

$$V_m = \frac{P_2 - P_1}{P_0(X_2 - X_1)}$$

La diferencial logarítmica será:

$$\frac{d V_m}{V_m} = \frac{d P_1}{P_2 - P_1} + \frac{d P_1}{P_2 - P_1} - \frac{d P_0}{P_0} + \frac{d X_1}{X_2 - X_1} - \frac{d X_2}{X_2 - X_1}$$

$$\frac{d X_1}{X_1} = \frac{d P_1}{P_1} - \frac{d V_1}{V_1} - \frac{d P_0}{P_0 - P_1} + \frac{d P_1}{P_0 - P_1}$$

$$\frac{d X_2}{X_2} = \frac{d P_2}{P_2} - \frac{d V_2}{V_2} - \frac{d P_0}{P_0 - P_2} + \frac{d P_2}{P_0 - P_2}$$

V_1 y V_2 representan los volúmenes gaseosos adsorbidos por unidad de masa del xerogel a las presiones P_1 y P_2 . Estas magnitudes están ligadas a las presiones y podemos expresarlas explícitamente en función de P_1 y P_2 .

Experimentalmente se mide el volumen V de gas adsorbido por la masa m del xerogel, por lo que el volumen adsorbido por gramo, V , será:

$$V = \frac{V}{m}$$

El error relativo de V es:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta v}{v}$$

Veamos el cálculo del error cometido en una medida particular de superficie, con el fin de ver el orden de magnitud y precisión de esta medida. Esta precisión será sensiblemente la misma en todos los casos.

La obtención de v requiere primeramente determinar el volumen del sistema de adsorción y el volumen muerto.

i) Errores cometidos en la determinación del volumen del sistema de adsorción y el volumen muerto.

Al dejar expandir en el sistema de adsorción un volumen V_1 de He que está contenido en la bureta a la presión p, la presión toma un valor p' , más pequeño, al ocupar la misma cantidad de gas el volumen $V_i + V_r$. Esta masa de gas se deja expandir en el portamuestras; la presión se hace p'' , menor que p' , y el volumen $V_i + V_r + V_x$.

De acuerdo con la ley de los gases:

$$p \cdot V_i = p' (V_i + V_r) \text{ y } V_r = \frac{V_i (p - p')}{p'}$$

$$\frac{d V_r}{V_r} = \frac{d V_i}{V_i} + \frac{d P}{P - p'} - \frac{d p'}{P - p'} - \frac{d p'}{p'}$$

$$\frac{d V_r}{V_r} = \frac{d V_i}{V_i} + \frac{d P}{P - p'} - \frac{p dp'}{p' (p - p')}$$

El volumen muerto, V_x , del portamuestras está dado p

$$p V_i = p'' (V_i + V_r + V_x) \text{ y } V_x = \frac{p}{p''} V_i - V_i - V_r$$

Diferenciando:

$$d V_x = \left(\frac{V_1}{p''} - \frac{V_r}{p-p'} \right) dp + \left[\frac{P}{p''} - 1 - \frac{V_r}{V_1} \right] d V_1 + \frac{P V_r}{p'(p-p')} dp' - \frac{P V_1}{p''^2} dp''$$

Sustituyendo los coeficientes de las diferenciales por sus valores numéricos, en un caso determinado:

| | |
|----------------------|----------------------------|
| P = 131,00 mm de Hg. | V ₁ = 8,10 c.c. |
| P' = 83,00 " " " | V _r = 11,25 " |
| p'' = 55,00 " " " | V _x = 0,06 " |

$$dV_r = 1,38 dV_1 + 0,23 dP - 0,36 dP'$$

$$dV_x = - 0,35 dp'' + 0,36 dP' - 0,09 dp$$

En la bureta se lee V₁ con un error de:

$$\Delta V_1 = \frac{1}{20} \text{ c.c.}$$

Las medidas de presión se han hecho mediante un visor que se desplaza sobre una regla graduada que da 1/10 mm de Hg. Como hacen falta dos lecturas para medir la presión:

$$\Delta P = \Delta p' + \Delta p'' = 0,2 \text{ mm de Hg.}$$

Sustituyendo en las expresiones de ΔV_r y ΔV_x:

$$\Delta V_r = 1,38 \cdot 0,05 + 0,13 \cdot 0,2 = 0,08 \text{ c.c.}$$

$$\Delta V_r = 0,08 \text{ c.c.}$$

$$\Delta V_x = 0,09 \cdot 0,2 + 0,36 \cdot 0,2 = 0,09 \text{ c.c.}$$

$$\Delta V_x = 0,09 \text{ c.c.}$$

ii) La cantidad de gas adsorbido por la muestra a cada presión de equilibrio se determina, en todos los ca sos, como diferencia entre el volumen de gas introducido en el aparato de adsorción y el que queda en el mismo después de alcanzarse el equilibrio, expresando ambos en condiciones normales. El volumen inicial está formado por el de la bureta de gas V_i , más el volumen de rampa V_r , en el que el gas alcanza una presión p_i , y una temperatura T . En el por tamuestras, por otra parte, y procedente de la operación an terior, existe una masa de gas de volumen V_x , presión P_e y temperatura T_{N_i} , que no está adsorbida sobre la muestra.

En condiciones normales, la cantidad de gas que existe en el sistema de adsorción, ocuparía un volumen de:

$$V = \frac{(V_i + V_r) P_i \times 273}{760 T} + \frac{V_x \cdot P \cdot 273}{760 T_{N_2}} \quad (I)$$

Cuando se abre el portamuestras se establece una nueva presión de equilibrio P_1 , en todo el sistema, y la can tidad de gas no adsorbido que queda en el mismo es: (c.n).

$$V' = \frac{(V_i + V_r) P_1 \cdot 273}{760 T} + \frac{V_x P_1 \cdot 273}{760 T_{N_2}} \quad (II)$$

La cantidad de gas que ha adsorbido la muestra, se rá, evidentemente, la diferencia entre (I) y (II).

$$V_1 = \frac{(V_i + V_r)(P_1 - P_i) \cdot 273}{760 T} + \frac{V_x (P_1 - P) \cdot 273}{760 T_{N_2}} \quad (III)$$

Llamando:

$$X_1 = \frac{(V_i + V_r)(P_1 - P_i) \cdot 273}{760 T}$$

$$X_2 = \frac{V_x (P_1 - P) \cdot 273}{760 \cdot T_{N_2}}$$

se obtiene: $V_1 = X_1 + X_2$

y diferenciando:

$$d V_1 = d X_1 + d X_2$$

$$\frac{d X_1}{X_1} = \frac{d V_i}{V_2 + V_r} + \frac{d V_r}{V_2 + V_r} + \frac{d P_1}{P_1 - P_i} - \frac{d P_i}{P_1 - P_i} - \frac{d T}{T}$$

$$\frac{d X_2}{X_2} = \frac{d V_x}{V_x} + \frac{d P_1}{P_2 - P} - \frac{d P}{P_1 - P}$$

$$d V_1 = \frac{X_1}{V_i + V_r} d V_i + \frac{X_1}{V_i + V_r} d V_r + \frac{X_1}{P_1 - P_i} d P_1 - \frac{X_1}{P_1 - P_i} d P_i -$$

$$- \frac{X_1}{T} d T + \frac{X_2}{V_x} d V_x + \frac{X_2}{P_1 - P} d P_1 - \frac{X_2}{P_1 - P} d P$$

Sustituyendo los coeficientes de las diferenciales por los valores numéricos correspondientes a una medida real:

$$P = 260,00 \text{ mm de Hg.} \quad V_i = 8,94 \text{ c.c.}$$

$$P_i = 242,00 \text{ " " " } \quad V_r = 3,05 \text{ "}$$

$$P_1 = 304,00 \text{ " " " } \quad V_x = 2,17 \text{ "}$$

$$T = 293^\circ K \quad ; \quad X_1 = 0,16 \text{ c.c.} \quad ; \quad X_2 = 0,43 \text{ c.c.}$$

$$d V_1 = 0,01 d V_i + 0,04 d V_r + 0,002 d P_1 - 0,003 d P_i -$$

$$- 0,0005 d T + 0,19 d V_x + 0,009 d P_1 - 0,009 d P$$

El coeficiente de $d P_1$ es despreciable frente a los de $d P_i$ y $d P$, por lo que los términos:

$$\frac{X_1}{P_1 - P_i} d P_1 \text{ y } - \frac{X_2}{P_1 - P} d P_1$$

son eliminados de la expresión de $d V_1$.

Sustituyendo $d V_r$ y $d V_x$ por sus valores calculados anteriormente, se obtiene:

$$d V_1 = 0,06 d V_i - 0,001 d P + 0,05 d P' - 0,01 d P_i - 0,06$$

$$d P'' = 0,005 d T$$

Análogamente se calcula $d V_2$:

$$d V_2 = \frac{X'_1}{V_i + V_r} d V_i + \frac{X'_i}{V_i + V_r} d V_r + \frac{X'_1}{P_2 - P'_1} d P_2 - \frac{X'_1}{P_2 - P'_2} d P'_2$$

$$- \frac{X'_1}{T} d T + \frac{X'_2}{V_x} d V_x + \frac{X'_2}{P_2 - P'} d P_2 - \frac{X'_2}{P_2 - P'} d P'$$

Introduciendo los valores numéricos antes aludidos

$$P' = 61,00 \text{ mm Hg.} \quad X'_i = 1,70 \text{ c.c.}$$

$$P_i = 82,00 \text{ " " } \quad X'_1 = 0,50 \text{ c.c.}$$

$$P'_i = 115,00 \text{ " " } \quad V_i = 8,94 \text{ c.c.}$$

$$d V_2 = 0,05 d V_i - 0,01 d P'_i - 0,005 d T + 0,03 d P' -$$

$$- 0,001 d P - 0,005 d P''$$

iii) Errores cometidos en la medida de la superfi

$$d X_1 = X_1 \frac{d P_1}{P_1} - X_1 \frac{d V_1}{V_1} - \frac{X_1}{P_0 - P_1} d P_0 + \frac{X_1}{P_0 - P_1} d P_1$$

$$d X_2 = X_2 \frac{d P_2}{P_2} - X_2 \frac{d V_2}{V_2} - \frac{X_2}{P_0 - P_2} d P_0 + \frac{X_2}{P_0 - P_2} d P_2$$

Para:

| | |
|-------------------|---------------------|
| $P_0 = 775$ mm Hg | $V_1 = 22,10$ c.c. |
| $P_1 = 82$ " " | $V_2 = 122,10$ c.c. |
| $P_2 = 142$ " " | $X_1 = 0,16$ c.c. |
| | $X_2 = 0,43$ c.c. |

Se obtiene:

$$d X_1 = 0,001 d P_1 - 0,007 d V_1 - 0,0002 d P_0 + 0,0002 d P_1$$

$$d X_1 = 3 \cdot 10^{-7} d P_1 - 7 \cdot 10^{-3} d V_1 - 2 \cdot 10^{-4} d P_0$$

$$d X_2 = 0,003 d P_2 - 0,003 d V_2 - 0,0006 d P_0 + 0,0006 d P_2$$

$$d X_2 = 9 \cdot 10^{-7} d P_2 - 3 \cdot 10^{-3} d V_2 - 6 \cdot 10^{-4} d P_0$$

$$\frac{d Y_m}{Y_m} = -0,016 d P_1 + 0,016 d P_2 - 0,001 d P_0 + 3,70 \cdot 10^{-3} d X_1 - 4,16 \cdot 10^{-3} d X_2$$

Operando y sustituyendo las diferenciales por los correspondientes incrementos:

$$\frac{\Delta Y_m}{Y_m} = 0,001 \Delta P + 0,0005 \Delta T$$

$$\Delta T = 0,5^\circ K \quad ; \quad \Delta P = 0,2 \text{ mm Hg} \quad ; \quad \Delta V_1 = 1/20 \text{ c.c.}$$

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta V}{V} = 5 \cdot 10^{-3}$$

El error relativo de las medidas de superficie alcanza un valor menor del 1% aproximadamente.

En consecuencia, en los valores de V será significativa la cifra de las centésimas, y en los que exceden de 10 lo serán la de las décimas.

Al determinar el límite del error, se ha supuesto que éstos se suman. Esto no ocurrirá frecuentemente y el error del resultado será generalmente menor que el límite que se le ha asignado.

III.1.e. Resultados

En las tablas XII, XIV, XV y XVI, se indican los resultados de las determinaciones realizadas. En ellas V_{ads} representa el volumen de N_2 adsorbido por gramo de muestra, expresado en c.c. medidos en c.n. P/P_0 representa la presión relativa en cada caso; ya que, P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación del N_2 a la temperatura de la experiencia.

V_m es el volumen de N_2 necesario para cubrir la superficie de una capa monomolecular. Se ha calculado mediante la ecuación de BET y se expresa en c.c. en c.n.

En las tablas XVII y XVIII figuran los resultados obtenidos de las medidas de superficie específica de las diferentes muestras.

Tabla XIII

Adsorción de N₂ a su t^a de ebullición, en c.c. de gas, c.n. por gramo de sólido a cada presión relativa. Serie A.

Muestra A-1 en tratamiento a vacío

| Muestra | A-1 ₁₀₅ | A-1 ₂₅₀ | A-1 ₃₅₀ | A-1 ₄₅₀ | | | | | |
|---------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|------|
| | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po |
| | 0,013 | 14,68 | 0,026 | 14,55 | 0,053 | 14,51 | 0,066 | | |
| | 0,019 | 24,16 | 0,034 | 23,00 | 0,091 | 22,00 | 0,126 | | |
| | 0,046 | 35,31 | 0,121 | 27,12 | 0,1914 | 26,10 | 0,180 | | |
| | 0,096 | 49,92 | 0,213 | 35,16 | 0,293 | 28,02 | 0,226 | | |
| | V _m = 49,52 | | V _m = 34,44 | | V _m = 25,68 | | V _m = 16,77 | | |

Muestra A-2 en tratamiento a vacío

| Muestra | A-2 ₁₀₅ | A-2 ₂₅₀ | A-2 ₃₅₀ | A-2 ₄₅₀ | | | | | |
|---------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|------|
| | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po |
| | 0,053 | 24,13 | 0,055 | 20,10 | 0,057 | 18,49 | 0,060 | | |
| | 0,086 | 32,21 | 0,091 | 27,22 | 0,101 | 25,00 | 0,093 | | |
| | 0,143 | 43,12 | 0,150 | 32,40 | 0,134 | 31,02 | 0,133 | | |
| | 0,240 | 63,17 | 0,200 | 58,59 | 0,250 | 40,00 | 0,200 | | |
| | V _m = 80,73 | | V _m = 49,31 | | V _m = 31,91 | | V _m = 20,43 | | |

Tabla XIII (continuación)

Adsorción de N_2 a su t_a de ebullición, en c.c. de gas, c.n. por gramo de sólido a cada presión relativa. Serie A.

Muestra A-3 en tratamiento a vacío

| Muestra | A-3 ₁₀₅ | A-3 ₂₅₀ | A-3 ₃₅₀ | A-3 ₄₅₀ | | | | |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|-------|---------------|-------|
| | V_{ads} | P/Po | V_{ads} | P/Po | V_{ads} | P/Po | V_{ads} | P/Po |
| | 21,32 | 0,020 | 21,20 | 0,051 | 21,13 | 0,062 | 21,00 | 0,043 |
| | 32,00 | 0,061 | 30,15 | 0,092 | 28,00 | 0,101 | 27,00 | 0,093 |
| | 34,03 | 0,093 | 32,01 | 0,172 | 32,03 | 0,174 | 32,00 | 0,143 |
| | 35,01 | 0,120 | 34,31 | 0,241 | 34,00 | 0,232 | 34,03 | 0,220 |
| | $V_m = 39,70$ | | $V_m = 22,51$ | | $V_m = 12,88$ | | $V_m = 27,79$ | |

Muestra A-4 en tratamiento a vacío

| Muestra | A-4 ₁₀₅ | A-4 ₂₅₀ | A-4 ₃₅₀ | A-4 ₄₅₀ | | | | |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|-------|---------------|-------|
| | V_{ads} | P/Po | V_{ads} | P/Po | V_{ads} | P/Po | V_{ads} | P/Po |
| | 22,51 | 0,067 | 21,00 | 0,073 | 19,80 | 0,086 | 18,00 | 0,066 |
| | 30,00 | 0,100 | 25,17 | 0,102 | 24,15 | 0,121 | 23,13 | 0,113 |
| | 36,71 | 0,131 | 32,41 | 0,152 | 30,03 | 0,182 | 27,21 | 0,160 |
| | 43,00 | 0,160 | 39,16 | 0,173 | 34,42 | 0,213 | 31,00 | 0,246 |
| | $V_m = 50,67$ | | $V_m = 44,26$ | | $V_m = 29,36$ | | $V_m = 14,25$ | |

Tabla XIV

Adsorción de N_2 a su t^a de ebullición, en c.c. de gas, c.n. por gramo de sólido a cada presión relativa. Serie A

Muestra A-1 en tratamiento al aire

| Muestra | A-1 ₁₀₅ | A-1 ₂₅₀ | A-1 ₃₅₀ | A-1 ₄₅₀ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} |
| | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po |
| | 13,16 | 0,015 | 13,11 | 0,027 |
| | 20,32 | 0,019 | 18,26 | 0,042 |
| | 29,15 | 0,056 | 25,36 | 0,126 |
| | 42,02 | 0,098 | 34,91 | 0,215 |
| | $V_m = 47,01$ | | $V_m = 28,32$ | |
| | | | 12,98 | 0,064 |
| | | | 17,10 | 0,092 |
| | | | 17,17 | 0,201 |
| | | | 20,15 | 0,298 |
| | | | $V_m = 22,70$ | |
| | | | 12,94 | 0,071 |
| | | | 16,11 | 0,132 |
| | | | 16,15 | 0,192 |
| | | | 17,00 | 0,243 |
| | | | $V_m = 14,58$ | |

Muestra A-2 en tratamiento al aire

| Muestra | A-2 ₁₀₅ | A-2 ₂₅₀ | A-2 ₃₅₀ | A-2 ₄₅₀ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} |
| | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po |
| | 20,10 | 0,055 | 18,28 | 0,057 |
| | 32,91 | 0,090 | 26,36 | 0,101 |
| | 50,18 | 0,162 | 37,27 | 0,161 |
| | 75,75 | 0,251 | 57,32 | 0,203 |
| | $V_m = 68,80$ | | $V_m = 46,58$ | |
| | | | 14,25 | 0,062 |
| | | | 21,37 | 0,121 |
| | | | 26,55 | 0,184 |
| | | | 52,74 | 0,256 |
| | | | $V_m = 26,83$ | |
| | | | 12,64 | 0,073 |
| | | | 19,15 | 0,141 |
| | | | 25,17 | 0,173 |
| | | | 34,15 | 0,283 |
| | | | $V_m = 17,27$ | |

Tabla XIV (continuación)

Adsorción de N_2 a su t^a de ebullición, en c.c. de gas, c.n. por gramo de sólido a cada presión relativa. Serie A

Muestra A-3 en tratamiento al aire

| Muestra | A-3 ₁₀₅ | A-3 ₂₅₀ | A-3 ₃₅₀ | A-3 ₄₅₀ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 |
| | 19,21 | 0,019 | 19,09 | 0,062 |
| | 29,89 | 0,070 | 28,74 | 0,094 |
| | 31,92 | 0,090 | 29,90 | 0,182 |
| | 32,89 | 0,138 | 32,19 | 0,252 |
| | $V_m = 37,61$ | | $V_m = 12,61$ | |
| | | | V_{ads} | P/P_0 |
| | | | 19,02 | 0,072 |
| | | | 26,59 | 0,111 |
| | | | 29,88 | 0,184 |
| | | | 31,87 | 0,263 |
| | | | $V_m = 7,61$ | |
| | | | V_{ads} | P/P_0 |
| | | | 18,89 | 0,053 |
| | | | 25,50 | 0,083 |
| | | | 29,81 | 0,163 |
| | | | 30,02 | 0,330 |
| | | | $V_m = 4,76$ | |

Muestra A-4 en tratamiento al aire

| Muestra | A-4 ₁₀₅ | A-4 ₂₅₀ | A-4 ₃₅₀ | A-4 ₄₅₀ |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 |
| | 20,13 | 0,070 | 18,62 | 0,083 |
| | 27,62 | 0,101 | 22,79 | 0,112 |
| | 34,33 | 0,136 | 30,03 | 0,162 |
| | 40,62 | 0,172 | 36,78 | 0,183 |
| | $V_m = 59,65$ | | $V_m = 32,67$ | |
| | | | V_{ads} | P/P_0 |
| | | | 16,92 | 0,096 |
| | | | 21,77 | 0,132 |
| | | | 27,65 | 0,192 |
| | | | 32,04 | 0,271 |
| | | | $V_m = 23,98$ | |
| | | | V_{ads} | P/P_0 |
| | | | 15,62 | 0,077 |
| | | | 20,70 | 0,117 |
| | | | 24,83 | 0,180 |
| | | | 28,62 | 0,247 |
| | | | $V_m = 10,97$ | |

Tabla XY

Adsorción de N₂ a su t^a de ebullición, en cm³ de gas, c.n., por gramo de sólido a cada presión relativa: Serie B
 Muestra B-1 en tratamiento a vacío

| Muestra | B-1 ₁₀₅ | | B-1 ₂₅₀ | | B-1 ₃₅₀ | | B-1 ₄₅₀ | |
|---------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o |
| | 56,10 | 0,0787 | 49,58 | 0,0605 | 25,10 | 0,1300 | 2,61 | 0,0873 |
| | 13,22 | 0,1058 | 7,24 | 0,1084 | 3,41 | 0,1913 | 1,30 | 0,1312 |
| | 8,92 | 0,1484 | 5,57 | 0,1432 | 2,36 | 0,2338 | 1,00 | 0,2101 |
| | 4,89 | 0,1832 | 1,80 | 0,1897 | 1,58 | 0,2675 | 0,92 | 0,2900 |
| | V _m = 83,33 | | V _m = 67,11 | | V _m = 24,75 | | V _m = 2,33 | |

Muestra B-2 en tratamiento a vacío.

| Muestra | B-2 ₁₀₅ | | B-2 ₂₅₀ | | B-2 ₄₀₀ | | B-2 ₄₅₀ | |
|---------|-------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|
| | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o |
| | 65,55 | 0,0669 | 60,25 | 0,1062 | 53,35 | 0,0496 | 44,78 | 0,0412 |
| | 10,01 | 0,0997 | 8,07 | 0,1550 | 7,29 | 0,0969 | 7,89 | 0,0912 |
| | 7,07 | 0,1830 | 7,84 | 0,1987 | 5,21 | 0,1406 | 7,31 | 0,1875 |
| | 4,76 | 0,2147 | 4,90 | 0,2700 | 4,94 | 0,1842 | 3,18 | 0,2237 |
| | V _m = 196,07 | | V _m = 75,75 | | V _m = 50,00 | | V _m = 49,01 | |

Tabla XV (Continuación)

Adsorción de N_2 a su t^a de ebullición, en cm^3 de gas, c.n., por gramo de sólido a cada presión relativa: Serie B
 Muestra B-3 en tratamiento a vacío

| Muestra | B-3 ₁₀₅ | | B-3 ₂₅₀ | | B-3 ₃₅₀ | | B-3 ₄₅₀ | |
|---------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o |
| | 43,03 | 0,0350 | 34,47 | 0,0494 | 8,56 | 0,0510 | 7,00 | 0,048 |
| | 19,63 | 0,1025 | 1,76 | 0,1662 | 7,24 | 0,1522 | 2,52 | 0,017 |
| | 4,59 | 0,1337 | 1,44 | 0,1808 | 5,20 | 0,1714 | 1,30 | 0,180 |
| | 3,12 | 0,1918 | 1,31 | 0,2202 | 4,01 | 0,2100 | 1,10 | 0,220 |
| | V _m = 70,91 | | V _m = 30,02 | | V _m = 19,82 | | V _m = 3,23 | |

Muestra B-4 en tratamiento a vacío

| Muestra | B-4 ₁₀₅ | | B-4 ₂₅₀ | | B-4 ₃₅₀ | | B-4 ₄₅₀ | |
|---------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o |
| | 78,52 | 0,0254 | 80,24 | 0,0198 | 4,69 | 0,0787 | 3,91 | 0,0622 |
| | 23,72 | 0,0666 | 22,13 | 0,0810 | 0,83 | 0,1645 | 0,37 | 0,1280 |
| | 14,97 | 0,1284 | 10,74 | 0,1290 | 0,64 | 0,2138 | 0,27 | 0,1703 |
| | 14,27 | 0,1927 | 9,28 | 0,1633 | 0,15 | 0,2502 | 0,15 | 0,1997 |
| | V _m = 136,98 | | V _m = 113,63 | | V _m = 5,038 | | V _m = 3,45 | |

Tabla XY (Continuación)

Adsorción de N_2 a su t^a de ebullición, en cm^3 de gas, c.n., por gramo de sólido
 a cada presión relativa: Serie B
 Muestra B-5 en tratamiento vacío

| Muestra | B-5 ₁₀₅ | | B-5 ₂₅₀ | | B-5 ₃₅₀ | | B-5 ₄₅₀ | |
|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|
| | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 |
| | 38,48 | 0,0412 | 3,03 | 0,605 | 1,43 | 0,0702 | 1,35 | 0,0503 |
| | 8,48 | 0,0921 | 1,29 | 0,1103 | 0,86 | 0,1190 | 0,92 | 0,1002 |
| | 5,14 | 0,1333 | 0,75 | 0,1459 | 0,74 | 0,1429 | 0,70 | 0,1304 |
| | 2,99 | 0,2183 | 0,08 | 0,2173 | 0,10 | 0,1667 | 0,65 | 0,1502 |
| | $V_m = 49,50$ | | $V_m = 3,09$ | | $V_m = 6,18$ | | $V_m = 2,29$ | |

Muestra B-6 en tratamiento a vacío

| Muestra | B-6 ₁₀₅ | | B-6 ₂₅₀ | | B-6 ₃₅₀ | | B-6 ₄₅₀ | |
|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|--------------------|---------|
| | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 |
| | 3,71 | 0,1075 | 3,00 | 0,1200 | 2,02 | 0,1111 | 1,00 | 0,1013 |
| | 0,37 | 0,2100 | 2,32 | 0,1504 | 1,32 | 0,1500 | 0,93 | 0,1604 |
| | 0,10 | 0,2775 | 1,20 | 0,1710 | 1,20 | 0,1765 | 0,87 | 0,1800 |
| | 0,09 | 0,3125 | 0,70 | 0,2000 | 0,85 | 0,1876 | 0,08 | 0,2202 |
| | $V_m = 3,21$ | | $V_m = 2,77$ | | $V_m = 2,29$ | | $V_m = 2,13$ | |

Tabla XVI

Adsorción de N_2 a su t^a de ebullición, en cm^3 de gas, c.n., por gramo de sólido a cada presión relativa: Serie B
 Muestra B-1 en tratamiento al aire

| Muestra | B-1 ₁₀₅ | | B-1 ₂₅₀ | | B-1 ₃₅₀ | | B-1 ₄₅₀ | |
|---------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| | V_{ads} | P/P _o | V_{ads} | P/P _o | V_{ads} | P/P _o | V_{ads} | P/P _o |
| | 31,43 | 0,0418 | 20,92 | 0,0897 | 14,16 | 0,0305 | 11,47 | 0,0541 |
| | 6,88 | 0,1023 | 2,15 | 0,1124 | 4,49 | 0,1232 | 0,70 | 0,1023 |
| | 6,30 | 0,1581 | 1,90 | 0,1664 | 4,22 | 0,1713 | 0,26 | 0,1329 |
| | 2,63 | 0,1918 | 1,26 | 0,2129 | 0,68 | 0,2206 | 0,25 | 0,1811 |
| | Ym = 40,81 | | Ym = 21,69 | | Ym = 12,19 | | Ym = 10,49 | |

Muestra B-2 en tratamiento al aire

| Muestra | B-2 ₁₀₅ | | B-2 ₂₅₀ | | B-2 ₃₅₀ | | B-2 ₄₅₀ | |
|---------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| | V_{ads} | P/P _o | V_{ads} | P/P _o | V_{ads} | P/P _o | V_{ads} | P/P _o |
| | 26,75 | 0,0511 | 19,55 | 0,1124 | 7,18 | 0,0354 | 12,51 | 0,0320 |
| | 7,57 | 0,1255 | 1,98 | 0,1491 | 2,94 | 0,0800 | 5,42 | 0,0811 |
| | 3,97 | 0,1544 | 1,80 | 0,1902 | 1,64 | 0,1165 | 3,10 | 0,1154 |
| | 3,25 | 0,2133 | 1,44 | 0,2335 | 0,89 | 0,1611 | 2,11 | 0,1440 |
| | Ym = 35,45 | | Ym = 19,76 | | Ym = 5,64 | | Ym = 3,92 | |

Tabla XVI (Continuación)

Adsorción de N₂ a su t^a de ebullición, en cm³ de gas, c.n., por gramo de sólido a cada presión relativa: Serie B
Muestra B-3 en tratamiento al aire

| Muestra | B-3 ₁₀₅ | B-3 ₂₅₀ | B-3 ₃₅₀ | B-3 ₄₅₀ |
|---------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o |
| | 30,92 | 0,0438 | 22,67 | 0,0741 |
| | 3,50 | 0,1056 | 2,27 | 0,1056 |
| | 3,38 | 0,1269 | 2,10 | 0,1617 |
| | 1,48 | 0,1449 | 1,85 | 0,1948 |
| | V _m = 34,84 | | V _m = 24,38 | |
| | | | 14,06 | 0,0464 |
| | | | 2,30 | 0,0897 |
| | | | 1,37 | 0,1481 |
| | | | 1,07 | 0,2086 |
| | | | V _m = 16,86 | |
| | | | 9,90 | 0,0739 |
| | | | 0,96 | 0,1054 |
| | | | 0,68 | 0,1539 |
| | | | 0,34 | 0,1854 |
| | | | V _m = 9,93 | |

Muestra B-4 en tratamiento al aire

| Muestra | B-4 ₁₀₅ | B-4 ₂₅₀ | B-4 ₃₅₀ | B-4 ₄₅₀ |
|---------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o |
| | 30,74 | 0,0308 | 16,73 | 0,0527 |
| | 18,31 | 0,0525 | 5,30 | 0,1065 |
| | 12,27 | 0,0914 | 3,23 | 0,1384 |
| | 9,63 | 0,1485 | 2,75 | 0,1923 |
| | V _m = 96,15 | | V _m = 25,77 | |
| | | | 14,94 | 0,0750 |
| | | | 0,94 | 0,1175 |
| | | | 0,82 | 0,1475 |
| | | | 0,42 | 0,1962 |
| | | | V _m = 14,18 | |
| | | | 15,13 | 0,0606 |
| | | | 0,93 | 0,1018 |
| | | | 0,71 | 0,1490 |
| | | | 0,52 | 0,2141 |
| | | | V _m = 14,00 | |

Tabla XVI (Continuación)

Adsorción de N_2 a su t^a de ebullición, en cm^3 de gas, c.n, por gramo de sólido a cada presión relativa: Serie B
Muestra B-5 al aire

Muestra B-5₁₀₅ B-5₂₅₀ B-5₃₅₀ B-5₄₅₀

| V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 |
|---------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|
| 35,14 | 0,0300 | 26,01 | 0,0613 | 15,07 | 0,0509 | 8,12 | 0,0707 |
| 22,12 | 0,0510 | 6,03 | 0,1111 | 3,93 | 0,1216 | 1,72 | 0,1015 |
| 10,02 | 0,0922 | 3,18 | 0,1300 | 2,01 | 0,1614 | 0,82 | 0,1914 |
| 9,00 | 0,1500 | 1,21 | 0,1932 | 1,71 | 0,2311 | 0,61 | 0,2241 |
| $V_m = 45,87$ | | $V_m = 7,41$ | | $V_m = 3,47$ | | $V_m = 2,22$ | |

Muestra B-6 en tratamiento al aire

Muestra B-6₁₀₅ B-6₂₅₀ B-6₃₅₀ B-6₄₅₀

| V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 | V_{ads} | P/P_0 |
|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|
| 12,34 | 0,0833 | 6,51 | 0,0715 | 5,32 | 0,0803 | 5,30 | 0,1013 |
| 8,42 | 0,0572 | 4,12 | 0,1022 | 1,16 | 0,0210 | 0,98 | 0,1215 |
| 7,16 | 0,1001 | 2,10 | 0,1318 | 0,93 | 0,2002 | 0,71 | 0,2141 |
| 6,11 | 0,1503 | 1,92 | 0,2142 | 0,50 | 0,2329 | 0,32 | 0,2673 |
| $V_m = 4,62$ | | $V_m = 3,47$ | | $V_m = 2,32$ | | $V_m = 1,83$ | |

Tabla XVII

Superficie específica, en m²/g, de los geles de óxido de titanio

| Muestra | Temperaturas (°C) del tratamiento térmico (a vacío) | | |
|-----------------------|---|------------|------------|
| | <u>105</u> | <u>250</u> | <u>450</u> |
| A-1 | | | |
| S(m ² /g.) | 215,95 | 150,16 | 112,00 |
| A-2 | | | |
| S(M ² /g) | 352,00 | 215,00 | 139,16 |
| A-3 | | | |
| S(m ² /g) | 173,10 | 98,15 | 56,18 |
| A-4 | | | |
| S(m ² /g) | 282,00 | 193,00 | 125,71 |
| B-1 | | | |
| S(m ² /g) | 363,31 | 292,59 | 107,91 |
| B-2 | | | |
| S(m ² /g) | 854,86 | 330,27 | 218,00 |
| B-3 | | | |
| S(m ² /g) | 309,16 | 130,88 | 86,42 |
| B-4 | | | |
| S(m ² /g) | 597,23 | 495,42 | 21,96 |
| B-5 | | | |
| S(m ² /g) | 215,82 | 26,94 | 13,47 |
| B-6 | | | |
| S(m ² /g) | 13,99 | 12,10 | 10,02 |
| | | | 9,32 |

Tabla XVIII

Superficie específica, en m²/g, de los geles de óxido de titanio

| Muestra | Temperaturas(°C) del tratamiento térmico (al aire) | | |
|----------------------|--|------------|------------|
| | <u>105</u> | <u>250</u> | <u>450</u> |
| A-1 | | | |
| S(m ² /g) | 205,00 | 123,50 | 99,00 |
| A-2 | | | |
| S(m ² /g) | 300,00 | 203,10 | 117,00 |
| A-3 | | | |
| S(m ² /g) | 164,00 | 55,01 | 33,18 |
| A-4 | | | |
| S(m ² /g) | 260,10 | 142,48 | 104,56 |
| B-1 | | | |
| S(m ² /g) | 177,95 | 94,57 | 53,17 |
| B-2 | | | |
| S(m ² /g) | 154,60 | 86,16 | 24,60 |
| B-3 | | | |
| S(m ² /g) | 151,91 | 106,34 | 73,52 |
| B-4 | | | |
| S(m ² /g) | 419,23 | 112,37 | 61,84 |
| B-5 | | | |
| S(m ² /g) | 200,00 | 32,32 | 15,16 |
| B-6 | | | |
| S(m ² /g) | 20,15 | 15,16 | 10,12 |
| | | | 8,00 |

III.2. DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DEL VOLUMEN DE POROS A PARTIR DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION

III.2 a: Principio del método.

Conociendo las isotermas de desorción se puede obtener el radio de poros más frecuente de un material monodisperso, empleando la ecuación de KELVIN:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot R_k}$$

Esta ecuación relaciona la presión relativa, P/P_0 , a la que tiene lugar la desorción del gas y el radio del menisco líquido formado en el interior del capilar, R_k . En esta expresión, que nos describe el fenómeno de condensación capilar durante el proceso de adsorción, las letras utilizadas tienen el significado siguiente:

σ = Tensión superficial.

V_m = Volumen molar del líquido a la t^a de la experiencia.

T = Temperatura de la experiencia.

θ = Angulo de contacto.

R = Constante de los gases.

Fenomenológicamente expresa el hecho observado de que la tensión de vapor P de una superficie líquida cóncava (la que forma el líquido condensado en el interior de los poros) es inferior a la correspondiente a una superficie líquida plana, P_0 , y traduce la relación cuantitativa que existe entre el logaritmo de P/P_0 y el radio del menisco líquido, R_k , que con suficiente aproximación puede suponerse igual al radio del capilar.

ANDERSON admite que la adsorción se debe fundamentalmente a la condensación capilar, y que para cada presión el punto correspondiente en la rama de desorción de la isoterma representa el volumen de líquido condensado en todos los poros de radio inferior al que satisface la ecuación de KELVIN. Se puede obtener una curva de volúmenes desorbidos (calculados como líquido) en función del radio de poros, sin más que transformar las presiones relativas P/P_0 en los correspondientes valores de los radios de poros. La pendiente de dicha curva en cada uno de sus puntos (que se determina gráficamente) representa la frecuencia del tamaño de poros y será, en resumen, la función de distribución buscada.

Sin embargo, el proceso de adsorción no es debido únicamente a la condensación capilar, sino que a ésta ha de superponerse la adsorción multilaminar en las paredes internas de los capilares; ya que, si suponemos solamente la adsorción capilar se llega a unos valores de los radios de poros, que se ha comprobado son demasiado pequeños.

WHEELER desarrolló las ideas de ANDERSON introduciendo las modificaciones necesarias para tener en cuenta la adsorción multilaminar. Su tratamiento del problema se basa en las siguientes suposiciones:

1) En un punto cualquiera de la rama de desorción de la isoterma, los poros cuyo radio es inferior a un cierto valor, R_c , permanecen llenos de líquido. Los que tienen un radio mayor que R_c quedan recubiertos de una capa de moléculas adsorbidas, de espesor t .

2) El radio efectivo del menisco líquido de un poro de radio R_c , al que puede aplicarse la ecuación de KELVIN, no es R_c sino $R_c - t$, de acuerdo con lo aceptado en el supuesto anterior.

Según los supuestos establecidos el radio máximo "verdadero" de los poros que permanecen llenos de líquido a una presión p, es:

$$R_c = R_k + t$$

$$R_c = t + \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}$$

Mediante esta ecuación, si conociésemos t como función de p, se puede calcular R_c.

Con estos supuestos, veamos cómo puede obtenerse la ecuación de la isoterma de adsorción.

Sea V_s el volumen, expresado como líquido, adsorbido en un punto cualquiera de la isoterma:

$$V_s = V_c + V_m \tag{1}$$

en la que:

V_c = volumen de líquido contenido en los poros de radio < R_c.

V_m = volumen adsorbido en las paredes de los poros de radio > R_c, en los que, como se ha dicho, no hay líquido condensado.

Se puede introducir la función de distribución L(R)dR, definida como la magnitud (por gramo de adsorbente) de todos los poros comprendidos entre R y R + dR:

$$V_c = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR$$

Considerando V_m como el volúmen de una capa cilíndrica de radios R y $R-t$:

$$V_m = \int_{R_c}^{\infty} \pi(R^2 - (R-t)^2)L(R)dR = t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi RL(R)dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R)dR$$

En esta expresión el límite superior de la integral se interpreta físicamente como el valor del radio de poros por encima del cual se produce la condensación interparticular a la presión de saturación.

Llevando estos valores a (1):

$$V_s = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R)dR + t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi RL(R)dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R)dR$$

La superficie de los poros de radio $>R_c$ es S_c :

$$S_c = \int_{R_c}^{\infty} 2\pi RL(R)dR$$

La longitud de los poros de radio $>R_c$ es L_c :

$$L_c = \int_{R_c}^{\infty} L(R)dR$$

Teniendo ésto en cuenta, resulta:

$$V_s = V_c + tS_c - \pi t^2 L_c$$

Esta ecuación nos indica que: el volumen adsorbido, a cualquier presión, es igual al volúmen condensado en los capilares de radio R_c , más el volumen (tS_c) de la capa adsorbida (de espesor t) en la superficie libre de los poros vacíos de condensado, menos un término de corrección ($\pi t^2 L_c$)

que tiene en cuenta el que el volúmen de una capa de espesor t y área S_c es inferior a tS_c debido a la curvatura de los poros.

Sea V_g el volumen total adsorbido por gramo a la presión de saturación. Expresándolo como líquido es evidente que será igual al volumen de todos los capilares de radios comprendidos entre 0 y ∞ (300 \AA).

$$V_g = \int_0^{\infty} \pi R^2 L(R) dR = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR + \int_{R_c}^{\infty} \pi R^2 L(R) dR$$

Teniendo en cuenta (1):

$$V_g - V_s = V_g - V_c - V_m$$

Sustituyendo V_c , V_m y V_g por sus correspondientes expresiones, se puede escribir:

$$\begin{aligned} V_g - V_s &= \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR + \int_0^{\infty} \pi R^2 L(R) dR - \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR - \\ &\quad - \left(t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR \right) = \\ &\quad \int_{R_c}^{\infty} (\pi R^2 - 2\pi R t + \pi t^2) L(R) dR \\ V_g - V_s &= \int_{R_c}^{\infty} \pi (R-t)^2 L(R) dR \end{aligned} \quad (2)$$

Esta ecuación nos indica que: El volúmen de los poros que están parcialmente llenos viene dado por la suma de los volúmenes de los capilares de radio efectivo $R-t$, recubierto de una capa de espesor t .

En la expresión (2) se pueden obtener experimentalmente V_g y V_s mientras que R y t son funciones de la presión. Por tanto, para integrar dicha expresión es necesario conocer $L(R)$ o admitir para la misma una forma determinada que puede ser la distribución de MAXWELL o de GAUSS. Este método analítico de cálculo exige proceder por tanteos hasta encontrar unos parámetros adecuados para $L(R)$.

La ecuación (2) puede resolverse, por otra parte, con suficiente aproximación mediante una integración numérica como han hecho BARRETT, JOYNER y HALENDA, PIERCE, MONTARNAL y otros.

La diferencia esencial entre los distintos procedimientos de cálculo utilizados radica en la forma de corregir el volumen de gas desorbido en cada etapa del proceso de desorción de la contribución de la multicapa de gas que permanece adherido a las paredes de los poros una vez que éstos se han vaciado de su condensado capilar.

En el método de DULTON se supone que el espesor de la multicapa se conserva constante en todo el intervalo de presiones en que tiene lugar la desorción. Estas hipótesis simplifica extraordinariamente los cálculos, pero conduce a serios errores cuando se aplica a muestras con poros de gran diámetro. BARRETT, JOYNER y HALENDA, por su parte, corrigen el efecto de la multicapa adsorbida mediante la introducción de un cierto parámetro C al que se asigna, convencionalmente, un valor constante para simplificar el proceso de cálculo. La elección de este valor que requiere, por otro lado, un conocimiento previo del radio de poros más frecuente del adsorbente, resulta de alguna manera arbitraria y constituye una causa de imprecisión en los resultados. Para obviar este inconveniente MONTARNAL ha modificado el método original de B.J.H. de manera que la corrección indicada puede realizarse de forma continua a lo largo de la isoter

ma de desorción, introduciendo el valor adecuado de C en cada punto de ésta. Con ello el método de B.J.H. adquiere mayor rigor matemático si bien a expensas de una cierta complicación de los cálculos a realizar.

Dentro de la misma línea de razonamiento, pero basándose en un modelo físico más simple, PIERCE ha elaborado un método de análisis de las isothermas de desorción de sólidos que conduce a resultados que están en buen acuerdo con los obtenidos por el método de MONTARNAL, por lo que a volúmenes de poros y superficie acumulativa se refiere, presentando sobre aquél la ventaja de su mayor sencillez de cálculo.

Según PIERCE la causa de error más importante en el cálculo de la distribución de radios de poros de un adsorbente estriba en la indeterminación existente al estimar el espesor de la multicapa t , adsorbida sobre la pared de los capilares. Para evaluar éste, dicho autor admite la formación de un número n estadístico de capas que puede tomar un valor fraccionario. Físicamente, sin embargo, la formación de un film adsorbido parece que debe proceder por variación de un número entero de capas monomoleculares, mas bien que por un número fraccionario de éstas.

A presiones relativas elevadas a las que el espesor de la multicapa es considerable el empleo en el cálculo de t de valores medios para n no ofrece graves inconvenientes; a presiones bajas, sin embargo, cuando se vacían los poros de menor diámetro, y el número de capas monomoleculares que permanecen adsorbidos en las paredes es limitado, la asignación de valores fraccionarios a n no es completamente correcto. No obstante, la limitación de la validez de la ecuación de KELVIN en el caso de poros muy pequeños (derivada en parte del desconocimiento de los valores que adopta la tensión su-

parcial del líquido) hace que los cálculos pierdan su sentido para presiones inferiores a $0,4 p_0$, por lo que la objeción que pudiera hacerse al empleo de valores fraccionarios de n para el cálculo de la multicapa, no tendrá de mucha importancia.

La evaluación de t , en función de la presión relativa p/p_0 puede realizarse con ayuda de diferentes funciones empíricas basadas en la ecuación de B.E.T., en la de HALSEY o en la representación gráfica del número de capas adsorbidas V/V_m (V_m = volumen necesario para cubrir 1 m^2 de superficie con una monocapa) frente a la presión correspondiente obtenido de la isoterma de adsorción experimental.

La selección de los valores más adecuados de t para el cálculo de la distribución de radios de poros ha de hacerse, por otra parte, de acuerdo con el método de análisis numérico elegido y la naturaleza del adsorbente. IMELIK y col. han estudiado comparativamente en sólidos con isotermas de adsorción de los tipos I, II y IV los resultados obtenidos con los métodos de B.J.H. (modificación MONTARNAL) y PIERCE, empleando para t los valores propuestos por SHULL, HALSEY y el mismo PIERCE.

Dichos autores llegan a la conclusión de que el método de PIERCE con la introducción de la multicapa derivada de la ecuación de HALSEY proporciona con isotermas de los tipos II y IV valores para la superficie específica y el volumen de poros que están en buen acuerdo con los obtenidos con el método MONTARNAL y con la superficie BET, teniendo sobre este último método la ventaja de su mayor simplicidad operativa. En cambio, con la multicapa de PIERCE, se obtienen, sistemáticamente, valores demasiado bajos para la superficie y volumen de poros.

En lo que sigue y por las razones de sencillez ex-

puestas se utilizará el método de PIERCE para el análisis de las isothermas de adsorción-desorción, introduciendo en el desarrollo del cálculo la multicapa derivada de la ecuación de HALSEY, que para el nitrógeno adopta la forma

$$t(A) = 4,3 \left(\frac{5}{\ln p_0/p} \right)^{1/3}$$

donde 4,3 es el espesor de una monocapa de nitrógeno en Å.

III.2.a. Cálculo de la distribución del volumen de poros por el método de PIERCE.

El cálculo se inicia con la muestra equilibrada a p_0 ; al descender la presión de un valor P_1 a otro P_2 , se desorbe un volumen ΔV_1 determinable gráficamente sobre la isoterma. PIERCE supone que el nitrógeno desorbido en esta primera etapa procede exclusivamente del vaciado de los poros de mayor diámetro. El radio KELVIN, r_k , de éstos se calcula a partir de la presión relativa más baja a la que se desorbe ΔV_1 , mediante la ecuación

$$v_k = \frac{4.14}{\log(p_0/p)} \quad (*)$$

Debido a la capa de gas que permanece adsorbido sobre la pared de los poros después de que éstos han perdido su condensado, la relación entre el radio Kelvin (r_k) y el radio efectivo (geométrico), r_p , de un poro es

$$r_p = r_k + t \quad (1)$$

(*) El radio Kelvin, es, en rigor el radio del menisco líquido, que puede suponerse con suficiente aproximación igual al interno del capilar, en el modelo de poros cilíndricos.

donde t representa el espesor de la multicapa de HALSEY. Asimismo entre el volumen efectivo de un poro V_p y el volumen interior del capilar V_k , existe la reacción

$$\frac{V_p}{V_k} = \frac{(r_p)^2}{(r_k)^2} = R \quad (2)$$

que permiten calcular V_p a partir de V_k si éste se puede determinar directamente sobre la isoterma-, mediante la ecuación

$$\Delta V_p = R \Delta V_k \quad (3)$$

Durante la primera etapa de la desorción es:

$$\Delta V_1 = \Delta V_{k1}$$

ya que todo el nitrógeno desorbido procede del condensado en los capilares de $r_p > r_{p2}$. En la etapa siguiente, al descender la presión de p_2 a p_3 se desorbe un volumen ΔV_2 procedente en este caso del gas condensado en los poros de radios comprendidos entre r_{p2} y r_{p3} . y de la disminución del número estadístico de capas adheridas a las paredes de los poros de radio mayor que r_{p2} que han perdido su condensado en la etapa precedente. A este volumen de gas desorbido físicamente se le llamará ΔV_{f2} , verificándose la relación:

$$\Delta V_2 = \Delta V_{k2} + \Delta V_{f2} \quad (4)$$

y

$$\Delta V_{f2} = \Delta n_2 \cdot 0,23 \sum A_{p1} \quad (5)$$

donde Δn_2 = disminución del número de capas adsorbidas al descender la presión de p_2 a p_3

0,23 = volumen de nitrógeno (cm^3TPN) necesario para cubrir una superficie de 1m^2 con una monocapa

$\sum A_{p2}$ = suma de las áreas internas de todos los poros de $r_p > r_{p2}$ que han quedado vacíos de su condensado al descender la presión de p_2 a p_3 .

Para cada etapa del proceso de desorción el área que queda expuesta se calcula por la expresión, $A_p = \frac{2v_p}{r_p}$, que toma la forma: $A_p(m^2/g) = 31 \frac{v_p(cm^3N_2TPN)}{r_p(\text{Å})}$

en donde v_p es el volumen de nitrógeno desorbido medido en cm^3 a TPN; \bar{r}_p el radio medio de poros para el intervalo de presiones para el que se produce la desorción de V_p y 31 un factor que tiene en cuenta el hecho de que V_p viene dado en cm^3 de gas en condiciones normales y es necesario, para su cómputo, expresarlo en cm^3 de nitrógeno líquido multiplicando por el factor 0,001558.

Haciendo uso de (2), (3) y (4) se puede escribir para la segunda etapa de la desorción:

$$\frac{V_{p2}}{\Delta V_{k2}} = \frac{V_{p2}}{\Delta V_2 - \Delta V_{f2}} = \frac{(r_{p2})^2}{(r_{k2})^2} = R_2 \quad (6)$$

$$V_{p2} = R_2 (\Delta V_2 - \Delta V_{f2}) = R_2 (\Delta V_2 - 0,23.4H_2 \cdot \Delta p_1) \quad (7)$$

Durante la primera etapa de la desorción, se admite que

$$\Delta V_f = 0 \quad \text{y} \quad \Delta V_k = \Delta V$$

mientras que en las sucesivas desorciones

$$\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f$$

Para automatizar el proceso de cálculo de la distribución de volúmenes de poros se ha confeccionado un programa en lenguaje Fortran, IV, cuyo organigrama aparece esquematizado en la fig. A.

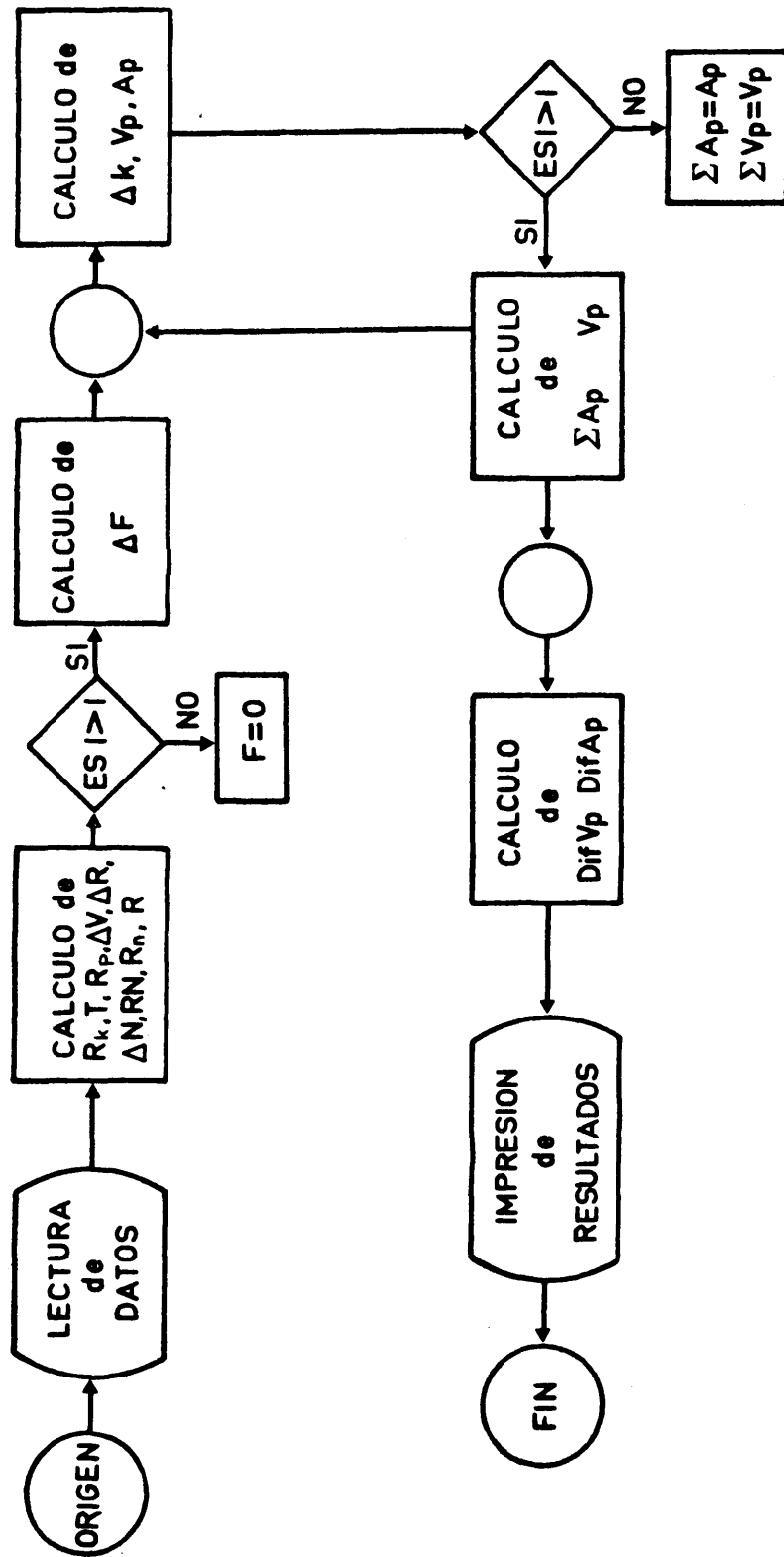


Fig. A.- Organigrama del proceso de cálculo de la distribución de volumen de poros.

III.2.b. Técnica experimental y modo de operar

El aparato utilizado es el descrito en el apartado III.1.b.

El modo de operar es también el mismo, pero en este caso, se va introduciendo N_2 en el portamuestras hasta que $\frac{P}{P_0} = 1$. Es decir, cuando el portamuestras alcanza la presión de saturación a la temperatura de la experiencia se ha llegado al punto final del tramo de adsorción.

A continuación, y con el portamuestras cerrado, se establece una presión relativa de 0,98 y se abre el portamuestras, con lo que se desorbe una cierta cantidad de N_2 y se desequilibra el Hg en el manómetro diferencial; se equilibra éste aumentando el volumen del sistema de adsorción por medio de las buretas y se continúa hasta que el manómetro diferencial esté en equilibrio. Mediante un balance de materia se calcula la cantidad de N_2 adsorbido (se expresa en c.c. en c.n.) y restándola del volumen total adsorbido en la etapa de adsorción se obtiene el volumen correspondiente al primer punto de desorción. A continuación se disminuye la presión hasta 0,96 y se hacen las mismas operaciones, continuando el proceso hasta presiones relativas del orden de 0,20.

III.2.c. Corrección de la no idealidad del N_2 a bajas temperaturas

A una temperatura del orden de $77^{\circ}12$, el N_2 no se comporta como un gas ideal y es necesario efectuar una corrección que se obtiene sin más que multiplicar V_m por el factor $1+\alpha P$, donde P es la presión de equilibrio expresada en mm. de Hg y α una constante característica del gas a cada temperatura. El valor de α en el caso del N_2 a su temperatura de ebullición es $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm. Hg}^{-1}$.

En todas las medidas efectuadas se ha tenido en cuenta dicha corrección. En la tabla XIX se presenta un ejemplo de la aplicación de la citada corrección a una isoterma de adsorción correspondiente a la muestra B-1105, en la que se advierte que ésta es tanto más importante cuando más alta es la presión. La influencia de la corrección se refleja en un aumento de V_m ; por lo que el volumen de gas realmente adsorbido por la muestra es menor que el que podría atribuírsele de no aplicar la corrección.

III.2.d. Resultados de las medidas de adsorción isotérmicas de adsorción-desorción.

En las tablas XX y XXI se recogen los datos numéricos correspondientes a las isotermas de adsorción-desorción de las muestras A-1, A-2, A-3, A-4, B-1, B-2, B-3, B-4, B-5 y B-6, tratadas previamente a las temperaturas que se indican, y en las figuras 22 a 31 se representan dichos resultados en la forma habitual.

III.2.e. Resultados del cálculo de la distribución de radios de poros: Curvas acumulativas y diferenciales.

En las tablas XXII a XLI se recogen los datos de las isotermas de desorción de nitrógeno y los cálculos numéricos realizados para la obtención de la distribución de volúmenes de poros de las diferentes muestras. Estos resultados aparecen representados en la forma usual como curvas acumulativas y diferenciales de volúmenes de poros en las figs. 32 a 51, que ponen de manifiesto las características de la textura de los materiales en estudio y su modificación con el tratamiento térmico sufrido.

Tabla XIX

Ejemplo de cálculo de la corrección del "volumen muerto"
del portamuestras, debida a la no idealidad del N₂.

| <u>P</u> | <u>αP(*)</u> | <u>1+αP</u> | <u>V_m</u> | <u>V_m[*](^{**})</u> |
|----------|--------------|-------------|----------------------|---|
| 43,00 | 0,0027 | 1,0027 | 2,70 | 2,70 |
| 152,00 | 0,0098 | 1,0098 | 9,57 | 9,66 |
| 216,00 | 0,0140 | 1,0140 | 13,61 | 13,80 |
| 329,00 | 0,0213 | 1,0213 | 20,73 | 21,17 |
| 365,00 | 0,0237 | 1,0237 | 23,00 | 23,54 |
| 429,00 | 0,0278 | 1,0278 | 27,03 | 27,78 |
| 548,00 | 0,0356 | 1,0356 | 34,53 | 35,75 |
| 661,00 | 0,0429 | 1,0429 | 41,65 | 43,43 |
| 700,00 | 0,0455 | 1,0455 | 44,11 | 46,11 |
| 815,00 | 0,0529 | 1,0529 | 51,36 | 54,07 |
| 854,00 | 0,0555 | 1,0555 | 53,81 | 56,79 |

(*) $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm.Hg}^{-1}$

(^{*}) $V_m^* = V_m (1 + \alpha P)$

Tabla XX

Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición.

A-1₁₀₅

A-1₄₅₀

A-2₁₀₅

| Adsorción | | Desorción | | Adsorción | | Desorción | | Adsorción | | Desorción | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} |
| 0,013 | 14,73 | 0,986 | 181,32 | 0,066 | 14,51 | 0,993 | 171,50 | 0,053 | 25,95 | 0,992 | 226,81 |
| 0,019 | 26,22 | 0,946 | 169,00 | 0,126 | 22,00 | 0,973 | 165,00 | 0,086 | 38,76 | 0,956 | 219,00 |
| 0,046 | 39,10 | 0,853 | 158,92 | 0,180 | 26,10 | 0,933 | 161,38 | 0,143 | 56,03 | 0,913 | 209,32 |
| 0,096 | 57,03 | 0,780 | 153,34 | 0,226 | 28,02 | 0,893 | 153,14 | 0,240 | 81,60 | 0,860 | 201,01 |
| 0,233 | 73,50 | 0,700 | 146,07 | 0,313 | 34,15 | 0,856 | 147,16 | 0,406 | 103,38 | 0,773 | 188,03 |
| 0,400 | 86,12 | 0,573 | 132,00 | 0,493 | 38,52 | 0,793 | 138,10 | 0,640 | 120,08 | 0,680 | 154,09 |
| 0,753 | 112,13 | 0,466 | 166,13 | 0,660 | 48,02 | 0,758 | 133,15 | 0,886 | 155,90 | 0,606 | 140,00 |
| 0,909 | 141,00 | 0,400 | 102,00 | 0,793 | 69,12 | 0,724 | 122,00 | 0,960 | 180,00 | 0,553 | 123,02 |
| 0,973 | 163,02 | 0,358 | 88,15 | 0,913 | 102,00 | 0,686 | 110,00 | 0,980 | 200,00 | 0,512 | 115,00 |
| 1,000 | 185,00 | 0,313 | 81,00 | 0,966 | 136,00 | 0,633 | 92,17 | 0,990 | 219,03 | 0,472 | 109,00 |
| | | | | 0,986 | 159,00 | 0,506 | 67,14 | 1,000 | 231,08 | 0,446 | 106,00 |
| | | | | 0,987 | 168,00 | 0,500 | 52,10 | | | | |
| | | | | 0,999 | 175,03 | 0,443 | 41,83 | | | | |
| | | | | 1,000 | 178,82 | 0,406 | 37,00 | | | | |

Tabla XX (continuación)

Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición.

A-2₄₅₀

A-3₁₀₅

A-3₄₅₀

| Adsorción | | | Desorción | | | Adsorción | | | Desorción | | |
|-----------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-----------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} |
| 0,60 | 18,49 | 0,993 | 191,02 | 0,020 | 21,00 | 0,986 | 175,01 | 0,043 | 21,32 | 0,993 | 178,00 |
| 0,093 | 25,00 | 0,966 | 184,98 | 0,061 | 32,00 | 0,953 | 168,16 | 0,093 | 27,00 | 0,953 | 169,13 |
| 0,133 | 32,02 | 0,913 | 176,00 | 0,093 | 34,03 | 0,933 | 161,10 | 0,143 | 32,00 | 0,910 | 158,16 |
| 0,200 | 40,00 | 0,826 | 163,01 | 0,120 | 35,01 | 0,900 | 152,31 | 0,220 | 37,03 | 0,841 | 145,00 |
| 0,386 | 59,03 | 0,690 | 146,31 | 0,153 | 37,00 | 0,853 | 143,00 | 0,373 | 44,91 | 0,713 | 122,17 |
| 0,573 | 77,16 | 0,583 | 128,00 | 0,206 | 39,05 | 0,793 | 130,00 | 0,560 | 53,89 | 0,620 | 100,00 |
| 0,706 | 98,10 | 0,489 | 107,43 | 0,400 | 45,00 | 0,706 | 113,18 | 0,766 | 80,00 | 0,486 | 76,03 |
| 0,833 | 120,00 | 0,433 | 85,00 | 0,600 | 60,02 | 0,626 | 94,43 | 0,953 | 140,03 | 0,340 | 51,00 |
| 0,933 | 155,08 | 0,373 | 65,00 | 0,793 | 89,33 | 0,506 | 71,12 | 1,000 | 181,16 | 0,267 | 41,33 |
| 1,000 | 195,00 | 0,320 | 54,82 | 0,926 | 129,15 | 0,420 | 57,14 | | | | |
| | | | | 0,973 | 171,00 | 0,378 | 52,12 | | | | |
| | | | | 0,990 | 180,00 | 0,312 | 46,31 | | | | |
| | | | | 0,996 | 185,00 | 0,307 | 45,00 | | | | |
| | | | | 1,000 | 190,00 | 0,267 | 42,00 | | | | |

Tabla XX (continuación)

Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición.

A-4 105

A-4 450

| Adsorción | | | Desorción | | | Adsorción | | | Desorción | | | |
|-----------|------------------|-------|-----------|------------------|-------|-----------|------------------|-------|-----------|------------------|-------|------------------|
| P/Po | V _{ads} | P/Po | P/Po | V _{ads} | P/Po | P/Po | V _{ads} | P/Po | P/Po | V _{ads} | P/Po | V _{ads} |
| 0,067 | 18,00 | 0,986 | 0,066 | 156,00 | 0,066 | 0,066 | 22,51 | 0,998 | 0,998 | 160,00 | 0,998 | 160,00 |
| 0,100 | 23,13 | 0,946 | 0,113 | 150,00 | 0,113 | 0,113 | 30,00 | 0,933 | 0,933 | 146,51 | 0,933 | 146,51 |
| 0,131 | 27,21 | 0,887 | 0,160 | 142,31 | 0,160 | 0,160 | 36,71 | 0,793 | 0,793 | 129,00 | 0,793 | 129,00 |
| 0,160 | 31,00 | 0,793 | 0,246 | 129,42 | 0,246 | 0,246 | 43,00 | 0,713 | 0,713 | 120,00 | 0,713 | 120,00 |
| 0,310 | 43,01 | 0,700 | 0,433 | 117,12 | 0,433 | 0,433 | 50,00 | 0,626 | 0,626 | 110,00 | 0,626 | 110,00 |
| 0,546 | 55,00 | 0,620 | 0,626 | 108,00 | 0,626 | 0,626 | 60,00 | 0,487 | 0,487 | 89,92 | 0,487 | 89,92 |
| 0,760 | 81,02 | 0,541 | 0,786 | 94,12 | 0,786 | 0,786 | 78,17 | 0,416 | 0,416 | 72,14 | 0,416 | 72,14 |
| 0,901 | 119,08 | 0,463 | 0,900 | 81,10 | 0,900 | 0,900 | 100,00 | 0,376 | 0,376 | 62,17 | 0,376 | 62,17 |
| 0,973 | 147,13 | 0,400 | 0,973 | 65,00 | 0,973 | 0,973 | 131,32 | 0,364 | 0,364 | 58,13 | 0,364 | 58,13 |
| 1,000 | 160,00 | 0,346 | 0,996 | 46,02 | 0,996 | 0,996 | 150,00 | 0,340 | 0,340 | 52,21 | 0,340 | 52,21 |
| | | | 1,000 | | 1,000 | 1,000 | 165,00 | 0,300 | 0,300 | 45,00 | 0,300 | 45,00 |

Tabla XXI

Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición.

| B-1 ₁₀₅ | | | | B-1 ₄₅₀ | | | | B-2 ₁₀₅ | | | | | |
|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| P/P _o | V _{ads} | P/P _o | Desorción V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | Desorción V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | Desorción V _{ads} | P/P _o | Desorción V _{ads} |
| 0,025 | 40,53 | 0,973 | 152,00 | 0,085 | 23,31 | 0,933 | 108,00 | 0,0670 | 60,24 | 0,953 | 191,09 | | |
| 0,039 | 43,69 | 0,921 | 151,20 | 0,111 | 26,74 | 0,900 | 107,21 | 0,099 | 67,31 | 0,847 | 191,00 | | |
| 0,060 | 46,02 | 0,826 | 150,40 | 0,146 | 28,81 | 0,843 | 106,80 | 0,183 | 77,32 | 0,810 | 188,40 | | |
| 0,165 | 58,78 | 0,686 | 148,00 | 0,173 | 30,54 | 0,780 | 105,61 | 0,214 | 81,98 | 0,679 | 188,00 | | |
| 0,234 | 71,11 | 0,633 | 147,21 | 0,224 | 32,96 | 0,686 | 98,40 | 0,280 | 90,01 | 0,593 | 183,06 | | |
| 0,284 | 77,84 | 0,586 | 145,60 | 0,261 | 34,63 | 0,620 | 90,00 | 0,353 | 103,20 | 0,523 | 172,20 | | |
| 0,377 | 87,33 | 0,540 | 143,20 | 0,327 | 37,39 | 0,610 | 84,00 | 0,473 | 119,98 | 0,463 | 157,19 | | |
| 0,475 | 99,68 | 0,506 | 139,22 | 0,381 | 40,16 | 0,573 | 76,41 | 0,623 | 144,00 | 0,384 | 119,92 | | |
| 0,585 | 113,14 | 0,473 | 130,40 | 0,518 | 47,03 | 0,546 | 68,80 | 0,809 | 174,16 | 0,324 | 99,61 | | |
| 0,737 | 138,28 | 0,433 | 113,61 | 0,624 | 55,24 | 0,526 | 60,82 | 1,000 | 192,00 | 0,310 | 92,40 | | |
| 0,893 | 148,73 | 0,406 | 100,00 | 0,716 | 73,60 | 0,486 | 56,00 | | | | | | |
| 0,950 | 152,33 | 0,346 | 85,62 | 0,839 | 85,94 | 0,473 | 50,40 | | | | | | |
| 0,997 | 153,04 | 0,320 | 80,80 | 0,902 | 95,66 | 0,446 | 46,41 | | | | | | |
| | | | | 0,966 | 112,52 | 0,420 | 42,40 | | | | | | |

Tabla XXI (Continuación)

Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición

| B-4 ₁₀₅ | | B-4 ₄₅₀ | | B-5 ₁₀₅ | | | | | | | |
|--------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Adsorción | | Adsorción | | Adsorción | | | | | | | |
| P/P ₀ | V _{ads} | P/P ₀ | V _{ads} | P/P ₀ | V _{ads} | | | | | | |
| 0,025 | 78,52 | 0,966 | 217,00 | 0,062 | 3,90 | 0,956 | 10,02 | 0,041 | 38,48 | 0,920 | 127,20 |
| 0,067 | 102,24 | 0,920 | 214,20 | 0,128 | 4,18 | 0,923 | 9,87 | 0,092 | 46,96 | 0,786 | 121,68 |
| 0,128 | 117,21 | 0,863 | 212,94 | 0,170 | 4,39 | 0,886 | 9,70 | 0,133 | 52,10 | 0,686 | 106,48 |
| 0,192 | 132,00 | 0,763 | 211,96 | 0,199 | 4,55 | 0,843 | 9,60 | 0,213 | 55,09 | 0,646 | 97,84 |
| 0,313 | 142,80 | 0,644 | 210,00 | 0,276 | 4,95 | 0,710 | 9,06 | 0,446 | 60,00 | 0,626 | 84,00 |
| 0,453 | 151,90 | 0,542 | 203,00 | 0,465 | 5,82 | 0,618 | 8,52 | 0,733 | 72,00 | 0,553 | 75,04 |
| 0,640 | 163,81 | 0,463 | 188,31 | 0,666 | 6,84 | 0,533 | 7,86 | 0,880 | 88,01 | 0,506 | 69,60 |
| 0,797 | 180,60 | 0,406 | 173,60 | 0,812 | 8,05 | 0,443 | 7,20 | 0,953 | 105,06 | 0,433 | 63,20 |
| 0,903 | 196,84 | 0,340 | 154,01 | 0,886 | 8,64 | 0,364 | 6,18 | 0,993 | 125,84 | 0,360 | 59,60 |
| 0,997 | 217,14 | 0,260 | 138,60 | 0,940 | 9,43 | 0,320 | 5,34 | 1,000 | 132,00 | 0,306 | 57,60 |
| | | | | 1,000 | 10,29 | 0,306 | 5,10 | | | | |

Tabla XXI (Continuación)

Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición.

B-5₄₅₀

B-6₁₀₅

B-6₄₅₀

| Adsorción | | Desorción | | Adsorción | | Desorción | | Adsorción | | Desorción | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} | P/P _o | V _{ads} |
| 0,071 | 1,43 | 0,947 | 6,76 | 0,097 | 3,22 | 0,973 | 11,05 | 0,108 | 3,71 | 0,970 | 10,96 |
| 0,119 | 2,29 | 0,880 | 6,68 | 0,179 | 4,10 | 0,933 | 10,80 | 0,210 | 4,00 | 0,933 | 10,80 |
| 0,142 | 3,03 | 0,820 | 6,47 | 0,250 | 4,12 | 0,886 | 10,48 | 0,277 | 4,07 | 0,886 | 10,48 |
| 0,166 | 3,13 | 0,721 | 6,36 | 0,286 | 4,31 | 0,840 | 10,40 | 0,312 | 4,57 | 0,800 | 10,08 |
| 0,216 | 3,52 | 0,626 | 6,08 | 0,333 | 4,38 | 0,746 | 9,76 | 0,453 | 5,20 | 0,666 | 9,20 |
| 0,373 | 4,24 | 0,546 | 5,55 | 0,412 | 4,89 | 0,637 | 8,96 | 0,600 | 6,08 | 0,567 | 8,41 |
| 0,444 | 4,44 | 0,487 | 5,24 | 0,666 | 5,92 | 0,553 | 7,85 | 0,700 | 6,80 | 0,506 | 7,60 |
| 0,666 | 5,04 | 0,456 | 4,92 | 0,787 | 6,88 | 0,513 | 7,04 | 0,900 | 8,72 | 0,443 | 6,64 |
| 0,824 | 5,64 | 0,370 | 4,36 | 0,926 | 8,80 | 0,440 | 5,84 | 0,953 | 9,60 | 0,413 | 5,76 |
| 0,946 | 6,36 | 0,313 | 4,07 | 0,953 | 9,68 | 0,360 | 5,04 | 0,986 | 10,40 | 0,393 | 5,36 |
| 1,000 | 6,84 | 0,273 | 3,84 | 0,986 | 10,40 | 0,313 | 4,72 | 1,000 | 11,20 | 0,376 | 4,80 |
| | | | | 1,000 | 11,20 | 0,266 | 4,48 | | | | |

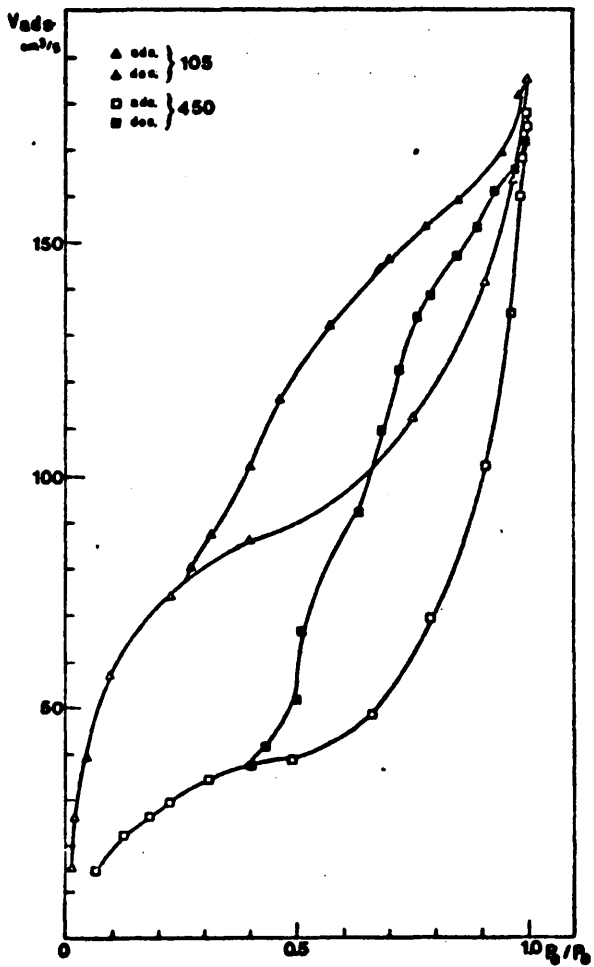


Fig. 22.- Isotermas de adsorción-desorción de las muestras A-1₁₀₅ y A-1₄₅₀.

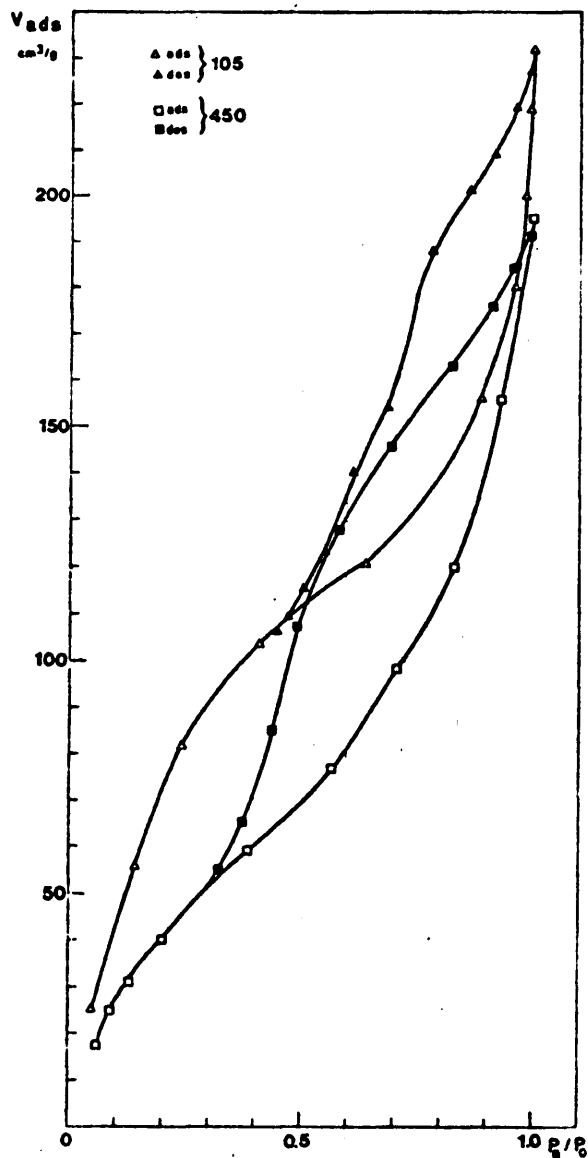


Fig. 23.- Isotermas de adsorción-desorción de las muestras A-2₁₀₅ y A-2₄₅₀.

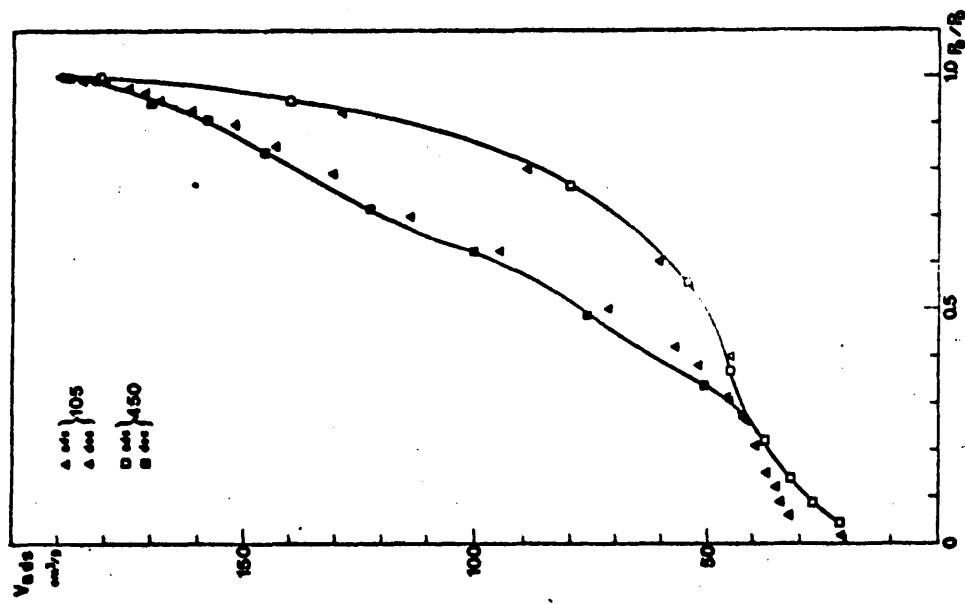


Fig. 24.- Isothermas de adsorción-desorción de las muestras A-3₁₀₅ Y A-3₄₅₀.

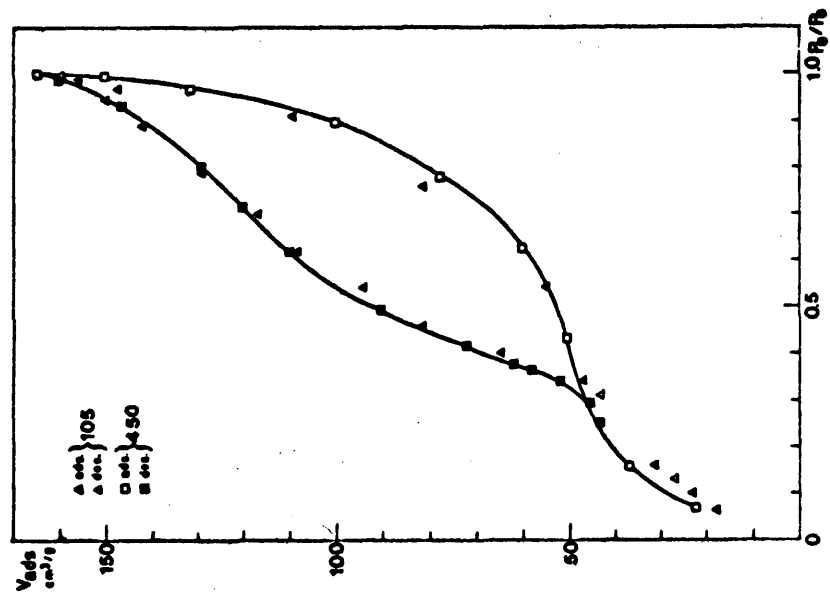


Fig. 25.- Isothermas de adsorción-desorción de las muestras A-4₁₀₅ Y A-4₄₅₀.

Tabla XXII

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra A-1₁₀₅.

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,986 | 181,32 | | | | | | | 503,49 | | | | | | |
| 0,946 | 169,00 | 12,32 | 6,70 | 0 | 12,32 | 1,11 | 13,67 | 179,03 | 341,26 | 1,24 | 1,24 | 13,67 | 324,46 | 0,042 |
| 0,853 | 158,92 | 10,08 | 4,50 | 1,28 | 8,89 | 1,25 | 11,00 | 68,48 | 123,75 | 2,75 | 3,99 | 24,67 | 110,55 | 0,099 |
| 0,780 | 153,34 | 5,58 | 1,45 | 1,33 | 4,25 | 1,47 | 6,24 | 46,88 | 57,68 | 3,35 | 7,34 | 30,91 | 21,60 | 0,288 |
| 0,700 | 146,07 | 7,27 | 1,01 | 1,70 | 5,57 | 1,63 | 9,07 | 35,09 | 40,98 | 6,86 | 14,20 | 39,98 | 11,79 | 0,769 |
| 0,573 | 132,00 | 14,07 | 0,64 | 2,09 | 11,98 | 1,79 | 21,44 | 28,93 | 32,01 | 20,76 | 34,96 | 61,42 | 6,16 | 3,480 |
| 0,466 | 116,13 | 15,87 | 1,26 | 10,13 | 5,74 | 2,03 | 11,65 | 18,99 | 23,96 | 15,07 | 50,03 | 73,07 | 9,94 | 1,72 |
| 0,400 | 102,00 | 14,13 | 0,39 | 4,48 | 9,65 | 2,42 | 23,35 | 16,55 | 17,77 | 40,73 | 90,76 | 96,42 | 2,44 | 0,569 |
| 0,358 | 88,15 | 13,85 | 0,22 | 4,59 | 9,26 | 2,60 | 24,07 | 15,22 | 15,88 | 46,99 | 137,75 | 111,64 | 1,33 | 18,097 |

Tabla XXIII
 Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra A-1,450.

| P/Po | V | ΔV | Δt | $\Delta V/\Delta t$ | ΔV_k | R | y_p | R_p | \bar{R}_p | P | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|---------------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,993 | 171,50 | | | | | | | 990,59 | | | | | | |
| 0,973 | 165,00 | 6,50 | 8,60 | 0 | 6,50 | 1,07 | 6,95 | 342,63 | 666,61 | 0,32 | 0,32 | 6,95 | 647,96 | 0,010 |
| 0,933 | 161,98 | 10,12 | 4,60 | 0,34 | 9,78 | 1,15 | 11,24 | 155,41 | 249,02 | 1,40 | 1,72 | 18,19 | 187,22 | 0,060 |
| 0,893 | 153,14 | 8,24 | 1,90 | 0,75 | 7,49 | 1,24 | 9,28 | 104,01 | 129,71 | 2,21 | 3,93 | 27,47 | 51,40 | 0,180 |
| 0,856 | 147,16 | 5,98 | 2,60 | 2,35 | 3,62 | 1,52 | 4,79 | 70,80 | 87,41 | 1,69 | 5,62 | 32,26 | 33,21 | 0,144 |
| 0,793 | 138,10 | 9,06 | 0,23 | 1,29 | 7,76 | 1,43 | 11,10 | 51,10 | 60,95 | 5,64 | 11,26 | 43,36 | 19,70 | 0,563 |
| 0,758 | 133,15 | 4,95 | 0,66 | 1,70 | 3,24 | 1,56 | 5,05 | 43,53 | 47,32 | 3,31 | 14,57 | 48,41 | 7,57 | 0,660 |
| 0,724 | 122,00 | 11,15 | 0,42 | 1,40 | 9,74 | 1,64 | 15,97 | 38,38 | 40,96 | 12,09 | 26,63 | 64,38 | 5,15 | 3,100 |
| 0,686 | 110,00 | 12,00 | 0,58 | 3,55 | 8,44 | 1,71 | 14,44 | 33,39 | 35,89 | 12,47 | 39,10 | 78,82 | 4,99 | 2,893 |
| 0,633 | 92,17 | 17,83 | 0,37 | 3,32 | 14,54 | 1,75 | 25,44 | 32,15 | 32,77 | 24,07 | 63,17 | 104,26 | 1,24 | 20,516 |
| 0,506 | 67,14 | 25,03 | 1,01 | 14,67 | 10,35 | 1,91 | 19,77 | 20,78 | 26,47 | 23,16 | 86,33 | 124,03 | 11,37 | 1,738 |

Tabla XXIV

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra A-2₁₀₅

| P/Po | V | ΔV | At | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|-------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,992 | 226,81 | | | | | | | 990,69 | | | | | | |
| 0,956 | 219,00 | 7,81 | 11,60 | 0 | 7,81 | 1,01 | 7,88 | 211,58 | 601,13 | 0,40 | 0,40 | 7,88 | 779,11 | 0,010 |
| 0,913 | 209,32 | 9,68 | 3,30 | 0,30 | 9,38 | 1,20 | 11,25 | 113,00 | 162,29 | 2,15 | 2,55 | 19,13 | 98,58 | 0,114 |
| 0,860 | 201,01 | 8,31 | 1,70 | 0,99 | 7,32 | 1,31 | 9,58 | 75,48 | 94,24 | 3,15 | 5,70 | 28,71 | 37,52 | 0,255 |
| 0,773 | 188,03 | 12,98 | 2,84 | 2,41 | 10,57 | 1,45 | 15,32 | 46,89 | 61,18 | 7,76 | 13,46 | 44,03 | 28,59 | 0,535 |
| 0,680 | 154,09 | 33,94 | 1,23 | 3,80 | 30,14 | 1,65 | 49,73 | 32,97 | 39,93 | 28,60 | 52,06 | 93,76 | 13,92 | 3,572 |
| 0,606 | 140,00 | 14,09 | 0,69 | 8,26 | 5,83 | 1,85 | 10,78 | 26,57 | 29,77 | 11,23 | 63,29 | 104,54 | 6,40 | 1,684 |
| 0,553 | 123,02 | 16,98 | 0,42 | 6,11 | 10,87 | 2,01 | 21,84 | 23,18 | 24,87 | 27,23 | 90,52 | 156,38 | 3,39 | 6,442 |
| 0,512 | 115,00 | 8,02 | 0,27 | 5,62 | 2,40 | 2,13 | 5,11 | 21,12 | 22,15 | 7,15 | 97,67 | 161,49 | 2,06 | 2,480 |

Tabla XXY

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra A-2₄₅₀

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,993 | 191,02 | | | | | | | 990,69 | | | | | | |
| 0,966 | 184,98 | 6,04 | 10,30 | 0 | 6,04 | 1,07 | 6,46 | 261,69 | 625,90 | 0,32 | 0,32 | 6,46 | 729,57 | 0,008 |
| 0,913 | 176,00 | 8,94 | 4,50 | 0,33 | 8,61 | 1,18 | 10,15 | 113,10 | 187,11 | 1,68 | 2,00 | 16,61 | 200,72 | 0,050 |
| 0,826 | 163,01 | 12,99 | 2,70 | 5,40 | 7,59 | 1,33 | 10,09 | 60,40 | 86,75 | 3,60 | 5,60 | 26,70 | 52,70 | 0,191 |
| 0,690 | 146,31 | 16,70 | 2,07 | 2,66 | 14,04 | 1,55 | 21,76 | 33,98 | 47,19 | 14,29 | 19,89 | 48,46 | 26,42 | 0,823 |
| 0,583 | 128,00 | 18,31 | 0,99 | 4,53 | 13,78 | 1,85 | 25,49 | 24,91 | 29,44 | 26,84 | 46,73 | 73,95 | 9,07 | 2,810 |
| 0,489 | 107,43 | 20,57 | 0,64 | 6,87 | 13,70 | 2,11 | 28,90 | 20,07 | 22,49 | 39,84 | 86,57 | 102,85 | 4,84 | 5,971 |
| 0,433 | 85,00 | 22,43 | 0,35 | 6,96 | 15,47 | 2,33 | 36,04 | 17,73 | 18,90 | 59,12 | 145,69 | 138,89 | 2,34 | 15,401 |
| 0,373 | 65,00 | 20,00 | 0,33 | 11,05 | 8,95 | 2,52 | 22,55 | 15,69 | 16,71 | 41,83 | 187,52 | 161,44 | 2,04 | 11,053 |

Tabla XXVI

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra A-3₁₀₅.

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_G | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p/\Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|-------------------------|
| 0,986 | 175,01 | | | | | | | 106,35 | | | | | | |
| 0,953 | 168,16 | 6,85 | 12,10 | 0 | 6,85 | 1,07 | 7,32 | 213,54 | 638,52 | 0,35 | 0,35 | 7,32 | 849,96 | 0,008 |
| 0,933 | 161,10 | 7,06 | 1,80 | 0,14 | 6,91 | 1,19 | 8,22 | 152,60 | 183,07 | 1,39 | 1,74 | 15,54 | 60,94 | 0,134 |
| 0,900 | 152,31 | 8,79 | 1,90 | 0,76 | 8,02 | 1,25 | 10,03 | 104,70 | 128,65 | 2,41 | 4,15 | 25,57 | 47,90 | 0,209 |
| 0,853 | 143,00 | 9,31 | 2,60 | 2,48 | 6,82 | 1,32 | 9,01 | 70,98 | 87,84 | 3,18 | 7,33 | 34,58 | 33,72 | 0,267 |
| 0,793 | 130,00 | 13,00 | 0,23 | 0,38 | 12,61 | 1,42 | 17,90 | 51,27 | 61,12 | 9,08 | 16,41 | 52,48 | 19,78 | 0,904 |
| 0,706 | 113,18 | 16,82 | 1,28 | 4,83 | 11,98 | 1,61 | 19,30 | 35,82 | 43,54 | 13,74 | 30,15 | 71,78 | 15,38 | 1,254 |
| 0,626 | 94,43 | 18,75 | 0,93 | 6,44 | 12,31 | 1,80 | 22,15 | 27,95 | 31,88 | 21,54 | 51,69 | 93,93 | 7,87 | 2,814 |
| 0,506 | 71,12 | 23,31 | 0,83 | 10,22 | 13,08 | 2,02 | 26,43 | 20,81 | 24,38 | 33,61 | 85,30 | 120,36 | 7,14 | 3,701 |
| 0,420 | 57,14 | 13,98 | 0,60 | 11,77 | 2,20 | 2,51 | 5,54 | 17,24 | 19,02 | 9,03 | 99,33 | 125,90 | 3,57 | 1,551 |
| 0,378 | 52,12 | 5,02 | 0,15 | 3,25 | 1,76 | 2,53 | 4,46 | 15,89 | 16,56 | 8,36 | 107,69 | 130,36 | 1,35 | 3,303 |

Tabla XXVII

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra A-3₄₅₀

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,993 | 178,00 | | | | | | | 141,13 | | | | | | |
| 0,953 | 169,13 | 8,87 | 14,80 | 0 | 8,87 | 1,06 | 9,40 | 213,64 | 812,47 | 0,35 | 0,35 | 9,40 | 119,76 | 0,007 |
| 0,910 | 158,16 | 10,97 | 3,40 | 0,28 | 10,69 | 1,20 | 12,82 | 114,07 | 163,85 | 2,42 | 2,77 | 22,22 | 99,57 | 0,128 |
| 0,841 | 145,00 | 13,16 | 2,30 | 1,46 | 11,70 | 1,32 | 15,44 | 66,00 | 90,03 | 5,31 | 8,08 | 37,66 | 48,07 | 0,321 |
| 0,713 | 122,17 | 22,83 | 2,17 | 4,03 | 18,80 | 1,51 | 28,38 | 36,99 | 51,49 | 0,55 | 8,63 | 66,04 | 29,01 | 0,972 |
| 0,620 | 100,00 | 22,17 | 0,96 | 1,90 | 20,27 | 1,78 | 34,45 | 27,67 | 32,33 | 33,04 | 41,67 | 100,49 | 9,32 | 3,696 |
| 0,486 | 76,03 | 23,97 | 1,00 | 9,58 | 14,39 | 2,05 | 29,49 | 19,85 | 23,76 | 38,48 | 80,15 | 129,98 | 7,82 | 3,771 |
| 0,340 | 51,00 | 25,03 | 0,83 | 15,30 | 11,73 | 2,46 | 28,85 | 14,69 | 17,27 | 51,79 | 131,94 | 158,83 | 5,16 | 5,591 |

Tabla XXVIII

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra A-4₁₀₅.

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | Y_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,986 | 156,00 | | | | | | | | 714,80 | | | | | |
| 0,946 | 150,00 | 6,00 | 9,10 | 0 | 6,00 | 1,09 | 6,54 | 188,20 | 451,50 | 0,44 | 0,44 | 6,54 | 526,60 | 0,012 |
| 0,887 | 142,31 | 7,69 | 3,60 | 0,36 | 7,33 | 1,23 | 9,01 | 91,71 | 139,95 | 1,99 | 2,43 | 15,55 | 96,49 | 0,093 |
| 0,793 | 129,42 | 12,89 | 2,36 | 5,75 | 7,14 | 1,39 | 9,92 | 50,73 | 71,22 | 4,31 | 6,74 | 25,47 | 40,98 | 0,242 |
| 0,700 | 117,12 | 12,30 | 1,30 | 2,01 | 10,29 | 1,60 | 16,46 | 35,15 | 42,94 | 11,88 | 18,62 | 41,93 | 15,58 | 1,070 |
| 0,620 | 108,00 | 9,12 | 0,79 | 3,38 | 5,74 | 1,81 | 10,38 | 27,55 | 31,35 | 10,27 | 28,89 | 52,31 | 7,60 | 1,365 |
| 0,541 | 94,12 | 13,88 | 0,60 | 3,98 | 9,90 | 2,00 | 19,80 | 22,59 | 25,07 | 24,48 | 53,37 | 72,11 | 4,96 | 3,991 |
| 0,463 | 81,10 | 13,02 | 0,51 | 6,26 | 6,76 | 2,20 | 14,87 | 18,79 | 20,69 | 22,28 | 75,65 | 86,98 | 3,80 | 3,913 |
| 0,400 | 65,00 | 16,10 | 0,38 | 6,61 | 0,49 | 2,40 | 22,77 | 16,56 | 17,67 | 39,95 | 115,60 | 109,75 | 2,23 | 10,210 |
| 0,346 | 46,02 | 18,98 | 0,29 | 7,71 | 11,27 | 2,62 | 29,52 | 14,85 | 15,70 | 58,30 | 173,90 | 139,27 | 1,71 | 17,263 |

Tabla XXIX

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra A-4₄₅₀

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔRP | $\Delta V_p / \Delta RP$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|--------|--------|-------------|-------|------------|------------|-------------|--------------------------|
| 0,998 | 160,00 | | | | | | | 418,75 | | | | | | |
| 0,993 | 146,51 | 13,49 | 32,90 | 0 | 13,49 | 1,02 | 13,75 | 152,60 | 217,00 | 0,19 | 0,19 | 13,75 | 403,49 | 0,003 |
| 0,793 | 129,00 | 17,51 | 4,86 | 0,21 | 17,30 | 1,29 | 223,17 | 50,73 | 101,66 | 68,05 | 68,24 | 236,92 | 101,87 | 2,19 |
| 0,713 | 120,00 | 9,00 | 1,15 | 18,05 | 9,05 | 1,60 | 14,48 | 36,75 | 43,74 | 10,26 | 78,50 | 250,68 | 13,98 | 1,035 |
| 0,626 | 110,00 | 10,00 | 0,88 | 15,88 | 5,88 | 2,01 | 11,81 | 28,10 | 34,42 | 13,03 | 91,53 | 262,49 | 8,65 | 1,36 |
| 0,487 | 89,92 | 20,08 | 1,02 | 21,47 | 1,39 | 2,03 | 2,82 | 19,96 | 24,03 | 3,64 | 95,17 | 265,31 | 8,14 | 0,34 |
| 0,416 | 72,14 | 17,78 | 0,43 | 9,41 | 8,37 | 2,35 | 19,66 | 17,13 | 18,54 | 32,88 | 128,05 | 284,97 | 2,83 | 6,94 |
| 0,376 | 62,17 | 9,97 | 0,22 | 6,47 | 3,50 | 2,55 | 8,92 | 15,78 | 16,45 | 16,81 | 144,86 | 293,89 | 1,35 | 6,60 |
| 0,364 | 58,13 | 4,04 | 0,08 | 2,86 | 1,38 | 2,28 | 3,14 | 15,39 | 15,58 | 6,26 | 151,12 | 297,03 | 0,39 | 8,05 |
| 0,340 | 52,21 | 5,92 | 0,12 | 4,17 | 1,75 | 2,46 | 4,30 | 14,69 | 15,04 | 8,87 | 159,99 | 301,33 | 0,70 | 6,14 |

TABLA XXX

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-1₁₀₅

| P/P _o | V | ΔV | Δt | ΔVg | ΔV _k | R | V _p | R _p | R̄ _p | A _p | ΣA _p | ΣV _p | ΔR _p | ΔV _p /ΔKp |
|------------------|--------|-------|-------|-------|-----------------|------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 0,973 | 152,00 | | | | | | | 322,63 | | | | | | |
| 0,921 | 151,20 | 0,80 | 12,88 | 0, | 0,80 | 1,03 | 0,82 | 109,04 | 2158,41 | 0,01 | 0,01 | 0,82 | 213,59 | 001 |
| 0,826 | 150,40 | 0,80 | 17,95 | 0,04 | 0,76 | 1,07 | 52,63 | 69,25 | 579,84 | 2,81 | 2,82 | 53,45 | 102,11 | 051 |
| 0,686 | 148,00 | 2,40 | 2,43 | 1,57 | 0,83 | 1,50 | 1,24 | 36,49 | 52,87 | 0,72 | 3,54 | 54,69 | 32,76 | 0,037 |
| 0,633 | 147,21 | 0,79 | 0,47 | 0,38 | 0,41 | 1,75 | 0,71 | 31,25 | 33,87 | 0,64 | 4,18 | 55,40 | 5,24 | 0,135 |
| 0,586 | 145,60 | 1,61 | 0,66 | 0,63 | 0,98 | 1,89 | 1,85 | 25,33 | 28,29 | 2,02 | 6,20 | 57,25 | 5,92 | 0,312 |
| 0,540 | 143,20 | 2,40 | 0,26 | 0,37 | 2,03 | 2,03 | 4,12 | 23,29 | 24,30 | 5,25 | 11,45 | 61,37 | 2,06 | 2,000 |
| 0,506 | 139,22 | 3,98 | 0,21 | 0,55 | 3,43 | 2,11 | 7,23 | 21,67 | 22,47 | 9,98 | 21,43 | 68,60 | 1,60 | 4,518 |
| 0,473 | 130,40 | 8,82 | 0,31 | 1,52 | 7,30 | 2,22 | 16,20 | 19,45 | 20,56 | 24,43 | 45,86 | 84,80 | 2,22 | 7,297 |
| 0,433 | 113,61 | 16,79 | 0,26 | 2,74 | 14,05 | 2,35 | 33,01 | 17,78 | 18,61 | 54,99 | 100,85 | 117,81 | 1,11 | 29,738 |
| 0,406 | 100,00 | 13,61 | 0,10 | 2,31 | 11,30 | 2,45 | 27,68 | 17,10 | 17,44 | 49,21 | 150,06 | 145,49 | 0,68 | 40,705 |
| 0,346 | 85,62 | 14,38 | 1,33 | 11,38 | 3,00 | 2,57 | 7,71 | 15,15 | 16,12 | 14,82 | 164,88 | 153,20 | 1,95 | 3,953 |
| 0,320 | 80,80 | 4,82 | 0,18 | 6,82 | 2,00 | 2,75 | 5,51 | 14,15 | 14,65 | 11,67 | 176,55 | 158,71 | 1,00 | 5,510 |

TABLA XXXI
 Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-1₄₅₀

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | Vp | Kp | Rp | Ap | Ap | $\sum Vp$ | ΔRp | $\Delta Vp/\Delta Rp$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|--------|---------|--------|--------|-------|--------|-----------|-------------|-----------------------|
| 0,933 | 108,00 | | | | | | | 152,11 | | | | | | |
| 0,900 | 107,21 | 0,79 | 1,90 | 0 | 0,79 | 1,2530 | 0,9898 | 103,26 | 127,68 | 0,24 | 0,24 | 0,9898 | 48,85 | 0,0202 |
| 0,843 | 106,80 | 0,41 | 1,89 | 0,1044 | 0,30 | 1,3457 | 0,4111 | 66,65 | 84,95 | 0,15 | 0,39 | 1,4009 | 36,61 | 0,0382 |
| 0,780 | 105,61 | 1,19 | 2,35 | 0,2107 | 0,97 | 1,5195 | 1,4879 | 35,17 | 50,91 | 0,90 | 1,29 | 2,8888 | 31,48 | 0,0917 |
| 0,686 | 98,40 | 7,21 | 0,15 | 0,0445 | 7,16 | 1,7447 | 12,5016 | 33,58 | 34,37 | 11,27 | 12,56 | 15,3904 | 1,59 | 9,6794 |
| 0,625 | 90,00 | 8,40 | 0,59 | 0,3920 | 8,00 | 1,8229 | 14,5977 | 27,97 | 30,77 | 14,70 | 27,26 | 29,9881 | 5,61 | 5,3454 |
| 0,595 | 84,00 | 6,00 | 0,25 | 1,5674 | 4,43 | 1,9437 | 8,6155 | 25,80 | 26,88 | 9,93 | 37,19 | 38,6036 | 2,17 | 0,0638 |
| 0,568 | 76,41 | 7,59 | 0,21 | 1,7965 | 5,80 | 2,0080 | 11,6464 | 24,08 | 24,94 | 14,47 | 51,66 | 50,2500 | 1,72 | 29,2151 |
| 0,546 | 68,80 | 7,61 | 0,16 | 1,9013 | 5,71 | 2,0697 | 11,8179 | 22,82 | 23,45 | 15,62 | 67,28 | 62,0679 | 1,26 | 49,2602 |
| 0,515 | 60,82 | 7,98 | 0,21 | 3,2497 | 4,73 | 2,1378 | 10,1122 | 21,23 | 22,02 | 14,23 | 81,51 | 72,1801 | 1,59 | 45,3962 |
| 0,495 | 56,00 | 4,82 | 0,13 | 2,4371 | 2,38 | 2,2114 | 5,2694 | 20,29 | 20,76 | 7,86 | 89,37 | 77,4495 | 0,94 | 82,3930 |
| 0,473 | 50,40 | 5,60 | 0,14 | 2,8779 | 2,73 | 2,2705 | 6,1984 | 19,32 | 19,80 | 9,70 | 99,07 | 83,6479 | 0,97 | 86,2334 |
| 0,446 | 46,41 | 3,99 | 0,17 | 3,8738 | 0,11 | 2,3439 | 0,2723 | 18,22 | 18,77 | 0,44 | 99,51 | 83,9202 | 1,10 | 76,2910 |
| 0,420 | 42,40 | 4,01 | 0,15 | 3,4334 | 0,58 | 2,4258 | 1,4069 | 17,26 | 17,74 | 2,45 | 101,96 | 85,3892 | 0,96 | 88,9470 |

TABLA XXXII

Cañulo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-2₁₀₅

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔVg | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|-------------|--------------|-------|-------|--------|-------------|--------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,933 | 191,09 | | | | | | | 407,49 | | | | | | |
| 0,900 | 191,00 | 0,09 | 9,67 | 0 | 0,09 | 1,14 | 0,10 | 68,57 | 238,03 | 0,01 | 0,01 | 0,10 | 338,92 | 0,003 |
| 0,843 | 188,40 | 2,60 | 0,44 | 0,001 | 2,59 | 1,43 | 3,71 | 61,39 | 64,98 | 1,77 | 1,78 | 3,81 | 7,18 | 0,199 |
| 0,780 | 188,09 | 0,40 | 2,25 | 0,91 | 0,51 | 1,55 | 0,79 | 32,87 | 47,13 | 0,52 | 2,29 | 4,60 | 28,52 | 0,054 |
| 0,686 | 183,04 | 4,94 | 0,79 | 0,41 | 4,08 | 1,86 | 7,58 | 25,68 | 29,27 | 8,03 | 10,32 | 12,18 | 7,19 | 0,258 |
| 0,620 | 172,20 | 10,86 | 0,65 | 1,54 | 9,32 | 2,04 | 19,01 | 21,49 | 23,58 | 24,99 | 35,31 | 33,67 | 4,19 | 4,536 |
| 0,610 | 157,59 | 15,01 | 0,23 | 1,86 | 13,15 | 2,22 | 29,19 | 18,93 | 20,21 | 44,77 | 80,08 | 62,86 | 2,56 | 11,402 |
| 0,573 | 119,92 | 37,37 | 0,47 | 8,65 | 28,72 | 2,45 | 70,36 | 16,05 | 17,49 | 124,71 | 204,79 | 133,22 | 2,88 | 24,430 |
| 0,546 | 99,61 | 20,31 | 0,44 | 20,72 | 0,41 | 0,37 | 0,15 | 14,09 | 15,07 | 0,31 | 205,10 | 133,37 | 1,96 | 0,076 |
| 0,526 | 92,40 | 7,21 | 0,03 | 1,41 | 5,80 | 0,002 | 0,01 | 13,80 | 0,29 | 1,24 | 206,34 | 133,38 | 0,20 | 0,034 |

Tabla XXXIII

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-2₄₅₀

| P/Po | V | ΔV | Δt | $\Delta V/g$ | $\Delta V/k$ | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,960 | 159,00 | | | | | | | 255,43 | | | | | | |
| 0,913 | 158,98 | 0,02 | 4,30 | 0 | 0,02 | 1,18 | 0,02 | 118,27 | 186,85 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 137,16 | 0,0001 |
| 0,861 | 158,95 | 0,03 | 1,90 | 0,001 | 0,02 | 1,31 | 0,03 | 75,18 | 96,72 | 0,001 | 0,015 | 0,05 | 43,09 | 0,0006 |
| 0,800 | 157,00 | 1,95 | 1,52 | 0,005 | 1,94 | 1,44 | 2,80 | 52,50 | 63,84 | 1,36 | 1,37 | 2,85 | 22,68 | 0,122 |
| 0,733 | 155,00 | 2,00 | 1,06 | 0,33 | 1,67 | 1,56 | 2,60 | 39,43 | 45,96 | 1,75 | 3,12 | 5,45 | 13,07 | 0,198 |
| 0,676 | 148,00 | 7,00 | 0,59 | 0,42 | 6,58 | 1,70 | 11,18 | 32,49 | 35,96 | 9,64 | 12,76 | 16,63 | 6,94 | 1,610 |
| 0,647 | 142,31 | 5,69 | 0,36 | 4,59 | 1,10 | 1,80 | 1,98 | 29,68 | 31,08 | 1,97 | 14,73 | 18,61 | 2,81 | 0,074 |
| 0,543 | 133,10 | 9,21 | 0,71 | 10,46 | 1,25 | 1,94 | 2,42 | 22,68 | 26,18 | 2,87 | 17,60 | 21,03 | 7,00 | 0,345 |
| 0,503 | 121,98 | 11,12 | 0,27 | 4,75 | 6,39 | 2,15 | 13,69 | 20,74 | 21,71 | 19,55 | 37,15 | 34,72 | 1,94 | 7,056 |
| 0,477 | 108,00 | 13,98 | 0,17 | 1,45 | 12,53 | 2,25 | 28,19 | 19,50 | 20,12 | 43,43 | 80,58 | 62,91 | 1,24 | 22,730 |
| 0,470 | 91,50 | 16,50 | 0,05 | 4,02 | 12,48 | 2,30 | 28,70 | 19,20 | 19,35 | 45,98 | 126,56 | 91,61 | 0,30 | 95,660 |
| 0,421 | 80,00 | 11,50 | 0,29 | 8,44 | 3,06 | 2,38 | 7,28 | 17,30 | 18,25 | 12,37 | 138,93 | 98,89 | 1,90 | 3,830 |
| 0,370 | 73,02 | 6,98 | 0,29 | 9,26 | 2,28 | 2,54 | 5,80 | 15,58 | 16,44 | 10,95 | 149,88 | 104,69 | 1,72 | 3,370 |
| 0,310 | 68,00 | 5,02 | 0,32 | 11,03 | 6,01 | 3,33 | 20,01 | 16,81 | 16,19 | 38,32 | 188,20 | 124,70 | 1,23 | 16,270 |

Tabla XXXIV

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-3₁₀₅

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,966 | 115,60 | | | | | | | 296,27 | | | | | | |
| 0,916 | 115,20 | 0,40 | 4,91 | 0 | 0,40 | 1,17 | 0,47 | 123,03 | 209,65 | 0,07 | 0,07 | 0,47 | 173,24 | 0,0027 |
| 0,783 | 113,19 | 2,01 | 3,94 | 0,27 | 1,74 | 1,78 | 2,05 | 48,55 | 85,79 | 0,74 | 0,81 | 2,52 | 74,47 | 0,0275 |
| 0,710 | 111,21 | 1,98 | 1,01 | 0,18 | 1,80 | 2,61 | 4,69 | 36,43 | 42,50 | 3,43 | 4,24 | 7,21 | 12,12 | 0,3870 |
| 0,653 | 110,00 | 1,21 | 0,61 | 0,59 | 0,62 | 1,76 | 1,09 | 30,33 | 33,39 | 1,01 | 5,25 | 8,30 | 6,10 | 0,1787 |
| 0,576 | 105,44 | 4,56 | 0,65 | 0,78 | 3,78 | 1,19 | 4,49 | 24,58 | 27,46 | 5,07 | 10,32 | 12,79 | 5,76 | 0,7795 |
| 0,500 | 95,60 | 9,84 | 0,54 | 1,28 | 8,56 | 2,11 | 18,06 | 20,52 | 22,55 | 24,82 | 35,14 | 30,85 | 4,06 | 4,4483 |
| 0,453 | 80,00 | 15,60 | 0,01 | 0,08 | 15,52 | 2,22 | 34,14 | 20,44 | 20,48 | 51,68 | 86,82 | 64,99 | 0,08 | 4,2675 |
| 0,430 | 71,68 | 8,32 | 0,42 | 8,38 | 0,06 | 2,32 | 0,14 | 17,63 | 19,04 | 0,23 | 87,04 | 65,13 | 2,81 | 0,1428 |
| 0,386 | 55,20 | 16,48 | 0,25 | 5,00 | 11,48 | 2,50 | 28,70 | 16,10 | 16,87 | 52,73 | 139,77 | 93,83 | 1,53 | 18,7582 |
| 0,357 | 49,84 | 5,36 | 0,16 | 5,14 | 0,22 | 2,63 | 0,58 | 15,18 | 15,64 | 1,15 | 8,84 | 94,41 | 0,92 | 0,6304 |
| 0,323 | 46,24 | 3,60 | 0,18 | 0,37 | 3,23 | 2,75 | 8,88 | 14,18 | 14,68 | 18,76 | 27,60 | 103,29 | 1,00 | 8,8800 |

TABLA XXXY

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-3450

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔVg | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | Ap | $\sum Ap$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|-------------|--------------|------|--------|--------|-------------|-------|-----------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,970 | 115,60 | | | | | | 335,27 | | | | | | | |
| 0,916 | 113,61 | 1,99 | 5,76 | 0 | 1,99 | 1,17 | 2,33 | 122,14 | 228,71 | 0,32 | 0,32 | 2,33 | 213,13 | 0,0109 |
| 0,873 | 112,80 | 0,81 | 1,82 | 0,13 | 0,68 | 1,30 | 0,88 | 82,96 | 102,11 | 0,27 | 0,59 | 3,21 | 40,07 | 0,0220 |
| 0,830 | 110,08 | 1,72 | 1,16 | 0,16 | 1,56 | 1,39 | 2,17 | 61,86 | 71,97 | 0,93 | 1,52 | 5,38 | 20,21 | 0,1074 |
| 0,690 | 107,20 | 2,88 | 2,17 | 0,76 | 2,12 | 1,51 | 3,20 | 38,03 | 49,95 | 1,99 | 3,51 | 8,58 | 23,83 | 0,1343 |
| 0,566 | 101,28 | 5,92 | 1,11 | 0,90 | 5,02 | 1,74 | 8,73 | 23,29 | 39,66 | 8,83 | 12,34 | 17,31 | 14,74 | 0,5923 |
| 0,464 | 90,00 | 11,28 | 0,69 | 1,96 | 9,32 | 2,10 | 19,57 | 18,95 | 21,12 | 28,72 | 41,06 | 36,88 | 4,34 | 4,5092 |
| 0,390 | 81,60 | 8,40 | 0,43 | 9,87 | 1,47 | 2,43 | 3,57 | 16,24 | 17,60 | 6,29 | 47,35 | 40,45 | 2,71 | 1,3173 |
| 0,333 | 62,40 | 19,20 | 0,30 | 3,27 | 15,93 | 2,66 | 42,37 | 14,47 | 15,36 | 85,51 | 132,86 | 82,82 | 1,77 | 23,9379 |
| 0,316 | 55,40 | 7,00 | 0,09 | 2,75 | 4,25 | 2,82 | 11,99 | 13,98 | 14,23 | 26,12 | 158,98 | 94,81 | 0,48 | 24,9792 |
| 0,280 | 47,20 | 8,20 | 0,19 | 6,95 | 1,25 | 2,92 | 3,65 | 13,00 | 13,50 | 8,38 | 167,36 | 98,46 | 0,99 | 3,6869 |
| 0,233 | 40,00 | 7,20 | 0,24 | 9,24 | 2,04 | 3,13 | 6,39 | 11,82 | 12,42 | 15,95 | 183,31 | 104,85 | 1,17 | 5,4615 |

TABLA XXXVI

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-4₁₀₅

| P/Po | Y | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p \Delta R_p$ | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|-------------|-------|------------|-----------------------|---------------------------|
| 0,966 | 217,00 | | | | | | | 288,84 | | | | | |
| 0,920 | 214,20 | 2,80 | 4,6200 | 0 | 2,80 | 1,17 | 3,28 | 126,75 | 207,80 | 0,49 | 0,049 | 3,28162,10 | 0,0202 |
| 0,863 | 212,94 | 1,26 | 2,1900 | 0,24 | 1,02 | 1,30 | 1,33 | 76,44 | 101,60 | 0,41 | 0,90 | 4,6150,31 | 0,0264 |
| 0,763 | 211,96 | 0,98 | 2,1860 | 0,46 | 0,52 | 1,46 | 0,76 | 44,58 | 60,52 | 0,39 | 1,29 | 5,3731,85 | 0,0239 |
| 0,644 | 210,00 | 1,96 | 1,3870 | 0,41 | 1,55 | 1,69 | 2,62 | 29,57 | 37,08 | 2,19 | 3,48 | 7,9915,02 | 0,1744 |
| 0,544 | 203,00 | 7,00 | 0,8290 | 0,66 | 6,34 | 1,93 | 12,24 | 22,60 | 25,82 | 14,70 | 18,18 | 20,23 | 6,971,7561 |
| 0,463 | 188,31 | 14,69 | 0,5150 | 2,13 | 12,56 | 2,22 | 27,88 | 18,91 | 20,76 | 41,63 | 59,81 | 48,11 | 3,697,5556 |
| 0,406 | 173,60 | 14,71 | 0,3580 | 4,82 | 9,89 | 2,43 | 24,03 | 16,63 | 17,77 | 41,92 | 101,73 | 72,14 | 2,2810,5395 |
| 0,340 | 154,01 | 19,59 | 0,3370 | 7,72 | 11,87 | 2,62 | 31,10 | 14,67 | 15,65 | 61,60 | 163,33 | 103,24 | 1,9615,8673 |
| 0,260 | 138,60 | 15,41 | 0,4170 | 15,40 | 0,01 | 2,92 | 0,03 | 12,49 | 13,59 | 0,07 | 163,40 | 103,27 | 2,170,0138 |

TABLA XXXVII

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-4₄₅₀

| P/Po | Y | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | y_p | R_p | $\cdot A_p$ | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | ΔV_p | $\Delta V/\Delta R_p$ |
|-------|-------|------------|------------|--------------|--------------|--------|--------|--------|-------------|------------|------------|--------------|--------------|-----------------------|
| 0,956 | 10,02 | | | | | | | 229,14 | | | | | | |
| 0,923 | 9,87 | 0,15 | 2,92 | 0 | 0,15 | 1,1940 | 0,1791 | 133,57 | 181,3605 | 0,0306 | 0,0306 | 0,1791 | 95,5745 | 0,0019 |
| 0,886 | 9,70 | 0,17 | 1,82 | 0,0127 | 0,1573 | 1,2796 | 0,2013 | 90,80 | 112,1902 | 0,0250 | 0,0556 | 0,3804 | 42,7660 | 0,0047 |
| 0,843 | 9,60 | 0,10 | 1,39 | 0,0178 | 0,0822 | 1,3680 | 0,1124 | 66,50 | 78,6561 | 0,0443 | 0,0999 | 0,4928 | 24,3021 | 0,0046 |
| 0,710 | 9,06 | 0,54 | 2,15 | 0,0495 | 0,4905 | 1,5136 | 0,7424 | 36,43 | 51,4725 | 0,4471 | 0,5470 | 1,2352 | 24,0653 | 0,0308 |
| 0,618 | 8,52 | 0,54 | 0,92 | 0,1157 | 0,4243 | 1,7948 | 0,7615 | 27,45 | 31,9490 | 0,7389 | 1,2859 | 1,9967 | 8,9817 | 0,0848 |
| 0,533 | 7,86 | 0,66 | 0,65 | 0,1923 | 0,4677 | 2,0113 | 0,9407 | 22,13 | 24,7989 | 1,1759 | 2,4618 | 2,9374 | 5,3184 | 0,1769 |
| 0,443 | 7,20 | 0,66 | 0,58 | 0,3284 | 0,3316 | 2,2461 | 0,7448 | 18,11 | 20,1294 | 1,1470 | 3,6088 | 3,6822 | 4,0206 | 0,1852 |
| 0,364 | 6,18 | 1,02 | 0,44 | 0,3652 | 0,6548 | 2,5138 | 1,6460 | 15,39 | 16,7594 | 3,0446 | 6,6534 | 5,3282 | 2,7194 | 0,6053 |
| 0,320 | 5,34 | 0,84 | 0,24 | 0,3673 | 0,4727 | 2,7466 | 1,2983 | 14,09 | 14,7480 | 2,7290 | 9,3824 | 6,6265 | 1,3034 | 0,9961 |
| 0,306 | 5,10 | 0,24 | 0,07 | 0,1511 | 0,3911 | 2,8693 | 1,1222 | 13,70 | 13,9026 | 2,5023 | 11,8847 | 7,7487 | 0,3875 | 2,8960 |

TABLA XXXVIII

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros.- Muestra B-5₁₀₅

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | Rp | \bar{R}_p | A_p | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|--------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|-------|-------------|--------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,920 | 127,20 | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | 126,77 | | |
| 0,786 | 121,68 | 5,52 | 4,0300 | 0 | 5,52 | 1,32 | 7,29 | 49,28 | 88,03 | 2,57 | 2,57 | 7,29 | 77,49 | 0,0941 |
| 0,686 | 106,48 | 15,20 | 1,3410 | 0,79 | 14,41 | 1,64 | 23,63 | 33,57 | 41,43 | 17,68 | 20,25 | 30,92 | 15,70 | 1,5051 |
| 0,646 | 97,84 | 8,64 | 0,3990 | 1,82 | 6,82 | 1,80 | 12,28 | 29,71 | 31,65 | 12,03 | 32,28 | 43,20 | 3,87 | 3,1731 |
| 0,626 | 84,00 | 13,84 | 0,1830 | 1,34 | 12,50 | 1,88 | 23,50 | 28,05 | 28,88 | 25,23 | 57,51 | 66,70 | 1,66 | 14,1666 |
| 0,553 | 75,04 | 8,96 | 0,5770 | 7,54 | 1,42 | 1,99 | 2,83 | 23,22 | 25,64 | 3,42 | 60,93 | 69,53 | 4,82 | 0,5871 |
| 0,506 | 69,60 | 5,44 | 0,3240 | 4,48 | 0,96 | 2,13 | 2,04 | 20,80 | 22,02 | 2,87 | 63,80 | 71,57 | 2,42 | 0,8430 |
| 0,433 | 63,20 | 6,40 | 0,4550 | 6,60 | 0,20 | 2,31 | 0,46 | 17,73 | 19,28 | 0,74 | 64,54 | 72,03 | 3,07 | 0,1498 |
| 0,360 | 59,60 | 3,60 | 0,4060 | 5,94 | 2,34 | 2,53 | 5,52 | 15,27 | 16,51 | 11,12 | 75,66 | 77,55 | 2,47 | 2,2348 |
| 0,306 | 57,60 | 2,00 | 0,2850 | 21,25 | 19,25 | 2,79 | 53,71 | 13,71 | 14,49 | 114,91 | 190,57 | 131,26 | 1,56 | 34,4295 |

Tabla XXXIX

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-5₄₅₀

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔV_g | ΔV_k | R | V_p | R_p | R_p | A | $\sum A_p$ | $\sum V_p$ | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|------|------------|------------|--------------|--------------|------|-------|--------|--------|------|------------|------------|--------------|---------------------------|
| 0,946 | 6,76 | | | | | | | 191,22 | | | | | | |
| 0,880 | 6,68 | 0,08 | 3,90 | 0 | 0,08 | 1,23 | 0,10 | 86,76 | 138,99 | 0,02 | 0,02 | 0,10 | 104,46 | 0,0010 |
| 0,820 | 6,47 | 0,21 | 1,64 | 0,0075 | 0,20 | 1,39 | 0,28 | 58,23 | 72,49 | 0,12 | 0,14 | 0,38 | 28,53 | 0,0098 |
| 0,721 | 6,36 | 0,11 | 1,58 | 0,05 | 0,06 | 1,56 | 0,09 | 37,77 | 48,01 | 0,06 | 0,20 | 0,47 | 20,45 | 0,0044 |
| 0,626 | 6,08 | 0,28 | 0,76 | 0,04 | 0,28 | 1,80 | 0,50 | 28,26 | 33,03 | 0,47 | 0,67 | 0,97 | 9,51 | 0,0526 |
| 0,546 | 5,55 | 0,53 | 0,85 | 0,13 | 0,40 | 2,02 | 0,81 | 22,82 | 25,55 | 0,98 | 1,65 | 1,78 | 5,45 | 0,1486 |
| 0,487 | 5,24 | 0,31 | 0,39 | 0,15 | 0,16 | 2,16 | 0,35 | 19,92 | 21,37 | 0,51 | 2,16 | 2,13 | 2,90 | 0,1207 |
| 0,456 | 4,92 | 0,32 | 0,19 | 0,10 | 0,22 | 2,31 | 0,51 | 18,62 | 19,27 | 0,82 | 2,98 | 2,64 | 1,30 | 0,3923 |
| 0,370 | 4,36 | 0,56 | 0,50 | 0,35 | 0,21 | 2,50 | 0,53 | 15,59 | 17,11 | 0,96 | 3,94 | 3,17 | 3,07 | 0,1749 |
| 0,313 | 4,07 | 0,29 | 0,30 | 0,27 | 0,02 | 2,76 | 0,06 | 13,90 | 14,75 | 0,13 | 4,07 | 3,23 | 1,69 | 0,0355 |
| 0,273 | 3,84 | 0,23 | 0,21 | 0,20 | 0,03 | 2,96 | 0,09 | 12,83 | 13,37 | 0,21 | 4,28 | 3,32 | 1,07 | 0,0841 |

Tabla XL

Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-6₁₀₅

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔVg | ΔV _k | R | V _p | R _p | K _p | A _p | ΣA _p | ΣV _p | ΔR _p | ΔV _p /ΔR _p |
|-------|-------|------|------|------|-----------------|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| 0,973 | 11,05 | | | | | | | 367,74 | | | | | | |
| 0,933 | 10,80 | 0,25 | 5,28 | 0 | 0,25 | 1,14 | 0,29 | 152,11 | 259,93 | 0,03 | 0,03 | 0,29 | 215,64 | 0,0013 |
| 0,886 | 10,48 | 0,32 | 2,45 | 0,02 | 0,30 | 1,25 | 0,38 | 91,27 | 121,70 | 0,10 | 0,13 | 0,67 | 60,83 | 0,0062 |
| 0,840 | 10,40 | 0,08 | 1,39 | 0,04 | 0,04 | 1,37 | 0,05 | 65,56 | 78,42 | 0,02 | 0,15 | 0,72 | 25,72 | 0,0019 |
| 0,746 | 9,76 | 0,64 | 1,72 | 0,05 | 0,59 | 1,51 | 0,89 | 41,59 | 53,58 | 0,51 | 0,66 | 1,61 | 23,97 | 0,0371 |
| 0,637 | 8,96 | 0,80 | 1,21 | 0,18 | 0,62 | 1,72 | 1,07 | 28,94 | 35,27 | 0,94 | 1,60 | 2,68 | 12,65 | 0,0846 |
| 0,553 | 7,85 | 1,11 | 0,67 | 0,25 | 0,86 | 1,96 | 1,69 | 23,22 | 26,09 | 2,01 | 3,61 | 4,37 | 5,71 | 0,2960 |
| 0,513 | 7,04 | 0,81 | 0,28 | 0,23 | 0,58 | 2,13 | 1,24 | 21,12 | 22,18 | 1,73 | 5,34 | 5,61 | 2,10 | 0,5905 |
| 0,440 | 5,84 | 1,20 | 0,46 | 0,57 | 0,63 | 2,28 | 1,44 | 18,01 | 19,57 | 2,28 | 7,62 | 7,05 | 3,12 | 0,4615 |
| 0,360 | 5,04 | 0,80 | 0,45 | 0,79 | 0,01 | 2,37 | 0,02 | 14,15 | 16,08 | 0,04 | 7,66 | 7,07 | 3,86 | 0,0052 |
| 0,313 | 4,72 | 0,32 | 0,25 | 0,44 | 0,12 | 2,56 | 0,31 | 13,90 | 14,03 | 0,68 | 8,34 | 7,38 | 0,25 | 1,2400 |
| 0,266 | 4,48 | 0,24 | 0,24 | 0,46 | 0,22 | 2,96 | 0,65 | 12,65 | 13,28 | 1,52 | 0,86 | 8,03 | 1,25 | 0,5200 |

Tabla XLI
 Cálculo de la distribución de volúmenes de poros: Muestra B-6₄₅₀

| P/Po | V | ΔV | Δt | ΔVg | ΔVk | R | V _p | R _p | \bar{R}_p | A _p | ΣA _p | ΔV _p | ΔR _p | ΔVp/ΔR _p |
|-------|-------|------|------|------|------|------|----------------|----------------|-------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| 0,970 | 10,96 | | | | | | | 342,82 | | | | | | |
| 0,933 | 10,80 | 0,16 | 4,81 | 0 | 0,16 | 1,14 | 0,18 | 152,12 | 247,48 | 0,02 | 0,02 | 0,18 | 190,71 | 0,009 |
| 0,886 | 10,48 | 0,32 | 2,46 | 0,01 | 0,31 | 1,17 | 0,36 | 91,28 | 116,70 | 0,10 | 0,12 | 0,54 | 60,84 | 0,0059 |
| 0,800 | 10,08 | 0,40 | 2,25 | 0,07 | 0,33 | 1,39 | 0,46 | 52,59 | 71,94 | 0,20 | 0,32 | 1 | 38,69 | 0,0119 |
| 0,666 | 9,20 | 0,88 | 1,79 | 0,13 | 0,75 | 1,61 | 1,21 | 31,52 | 42,06 | 0,89 | 1,21 | 2,21 | 21,07 | 0,0574 |
| 0,567 | 8,41 | 0,79 | 0,85 | 0,24 | 0,55 | 1,90 | 1,05 | 24,02 | 27,78 | 1,17 | 2,38 | 3,26 | 7,49 | 0,1402 |
| 0,506 | 7,60 | 0,81 | 0,43 | 0,24 | 0,57 | 2,13 | 1,21 | 20,80 | 22,42 | 1,67 | 4,05 | 4,47 | 3,23 | 0,3746 |
| 0,443 | 6,64 | 0,96 | 0,39 | 0,36 | 0,60 | 2,28 | 1,37 | 18,11 | 19,46 | 2,18 | 6,23 | 5,84 | 2,69 | 0,5093 |
| 0,413 | 5,76 | 0,88 | 0,18 | 0,26 | 0,62 | 2,43 | 1,51 | 17,01 | 17,56 | 2,67 | 8,90 | 7,35 | 1,10 | 1,3727 |
| 0,393 | 5,36 | 0,40 | 0,11 | 2,16 | 1,76 | 2,53 | 4,45 | 16,33 | 16,67 | 8,28 | 17,18 | 11,80 | 0,68 | 6,5441 |
| 0,376 | 4,80 | 0,56 | 0,09 | 0,36 | 0,20 | 2,59 | 0,52 | 15,77 | 16,06 | 1,00 | 18,18 | 12,32 | 0,55 | 0,9455 |

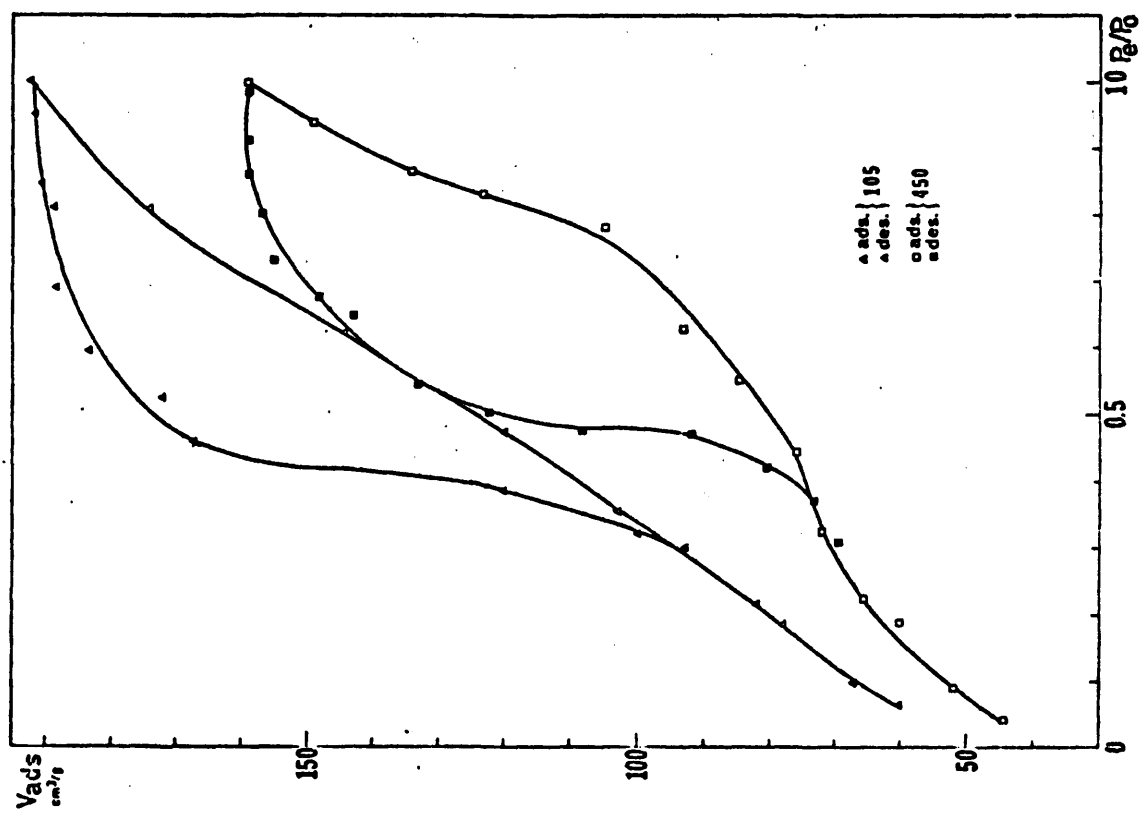


Fig. 27.- Isotermas de adsorción-desorción de las muestras B-2105 y B-2450.

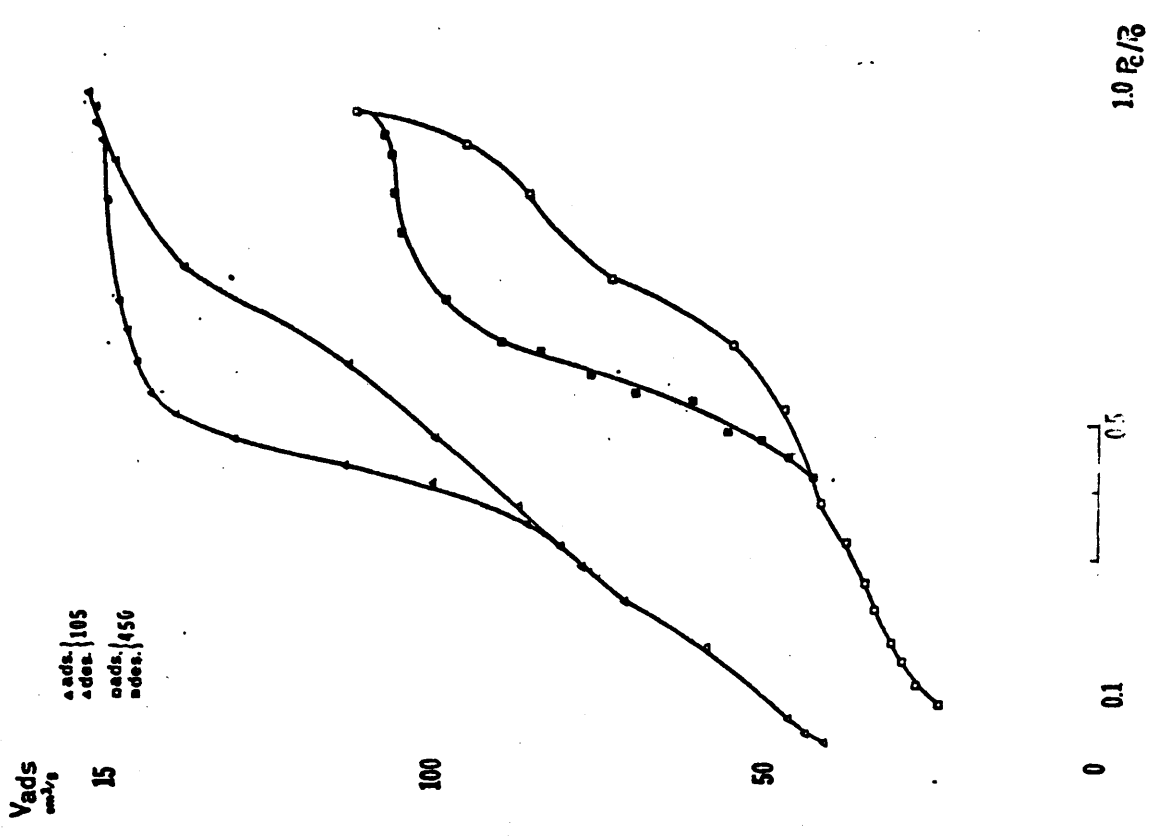


Fig. 26.- Isotermas de adsorción-desorción de las muestras B-1105 y B-1450.

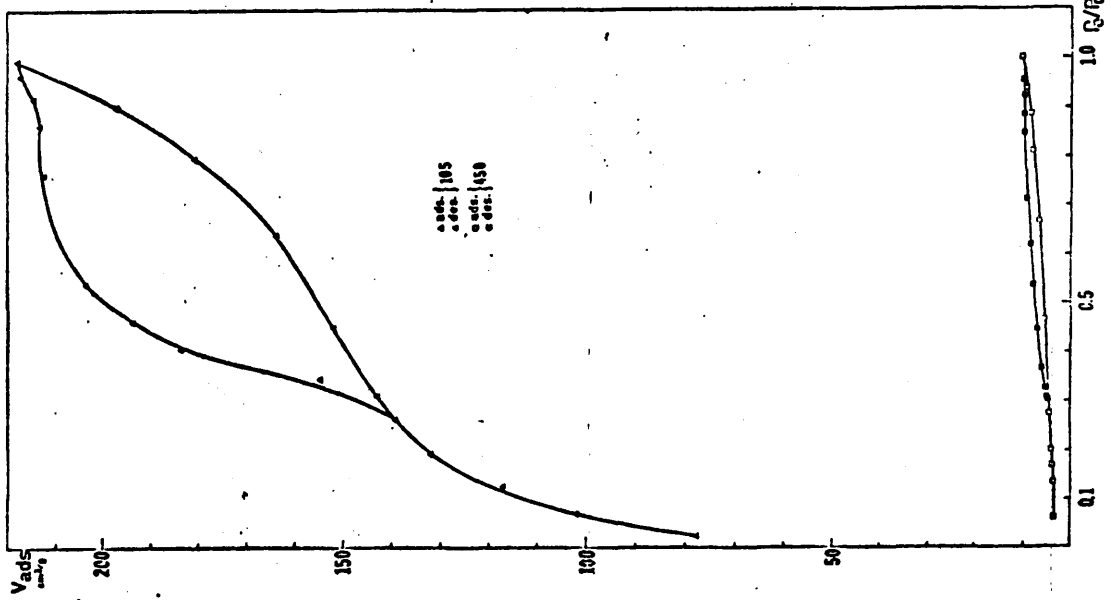


Fig. 28.- Isotermas de adsorción-desorción de las muestras B-3₁₀₅ y B-3₄₅₀.

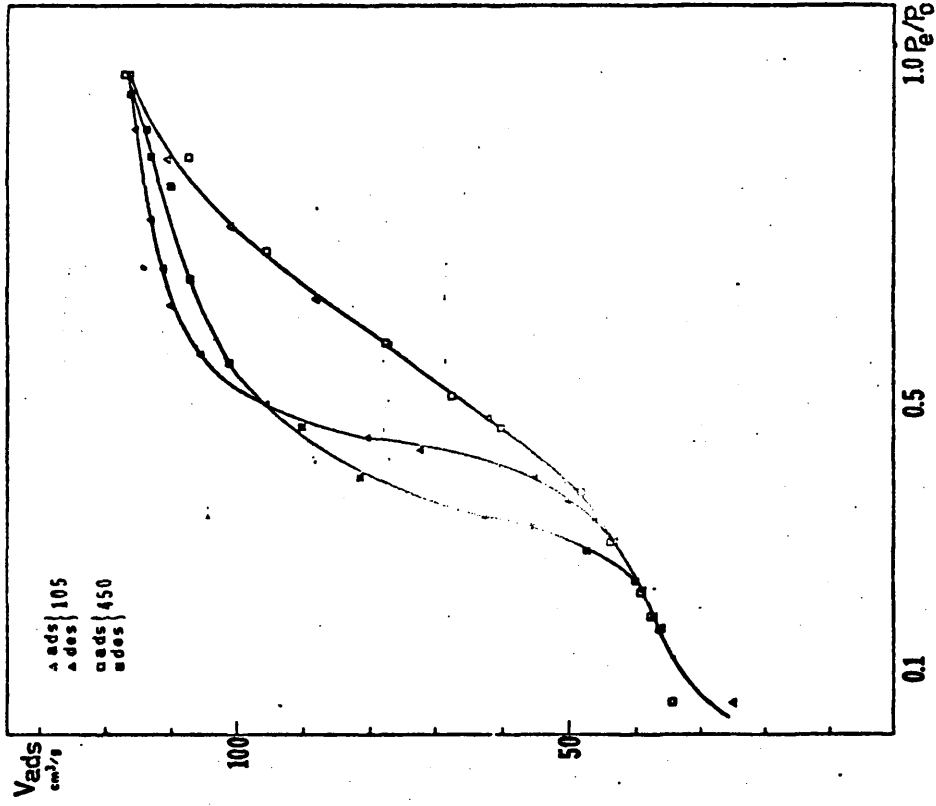


Fig. 29.- Isotermas de adsorción-desorción de las muestras B-4₁₀₅ y B-4₄₅₀.

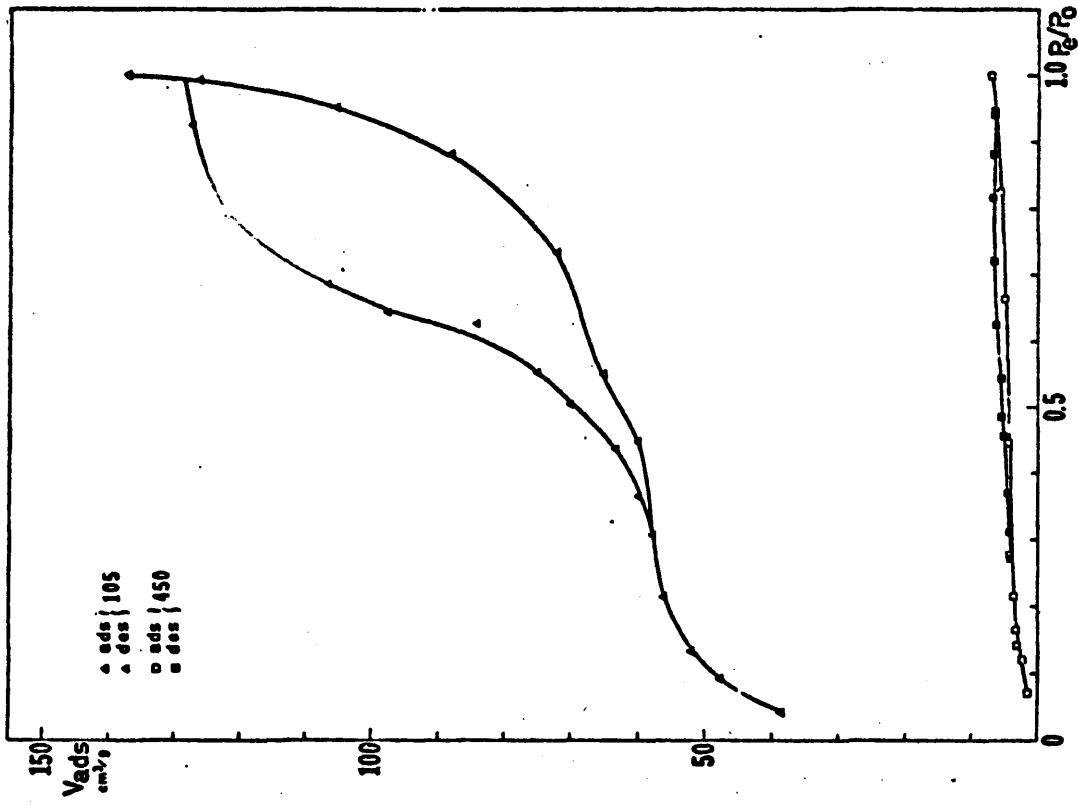


Fig. 30.- Isothermas de adsorción-desorción de las muestras B-5₁₀₅ y B-5₄₅₀.

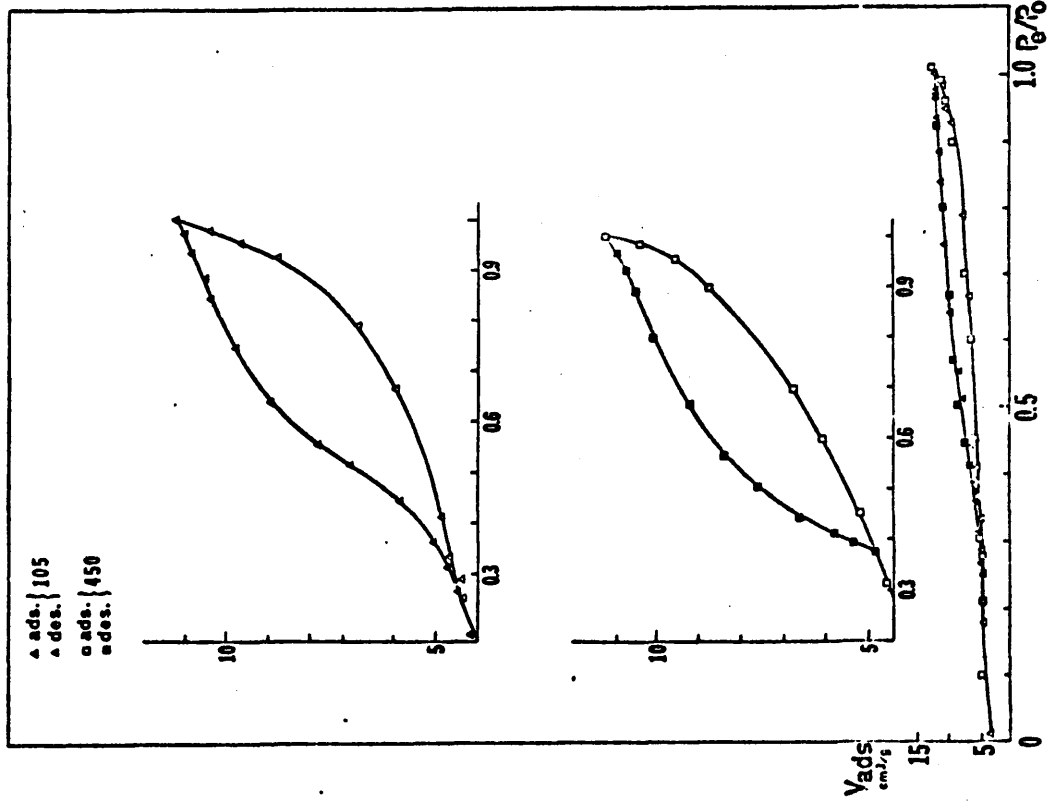


Fig. 31.- Isothermas de adsorción-desorción de las muestras B-6₁₀₅ y B-6₄₅₀.

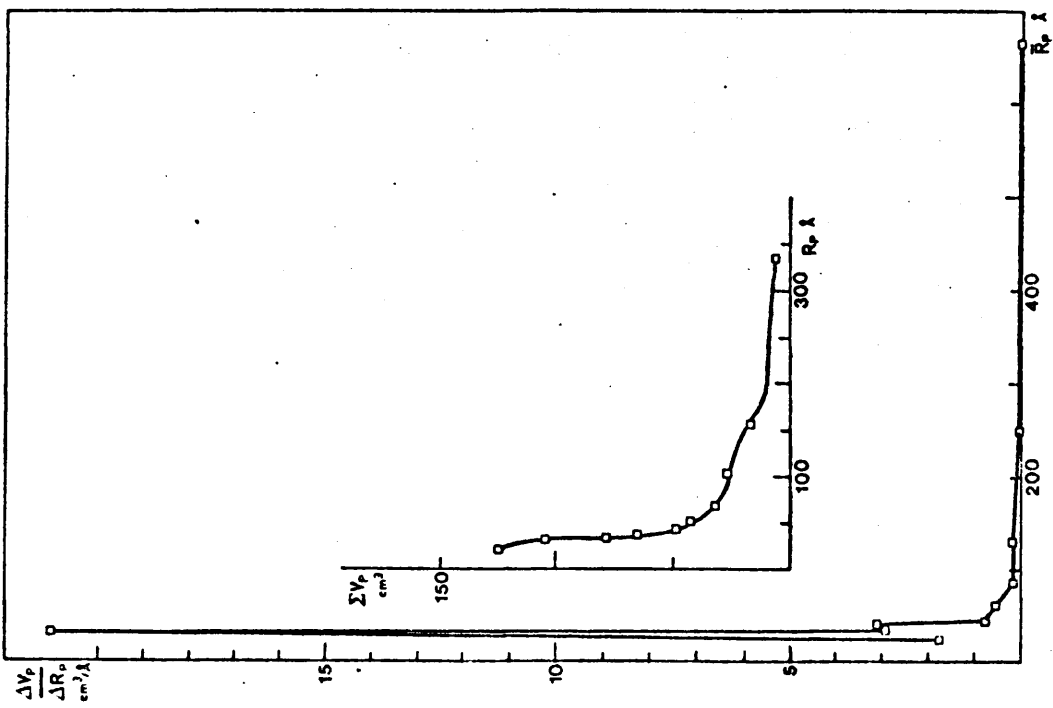


Fig. 33.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-1450.

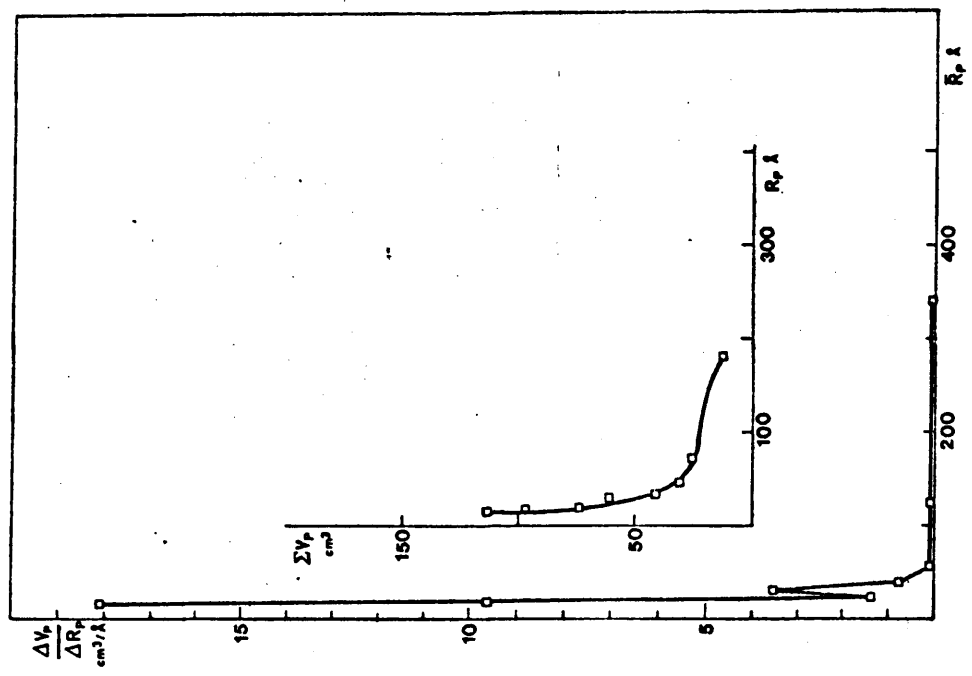


Fig. 32.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-1105

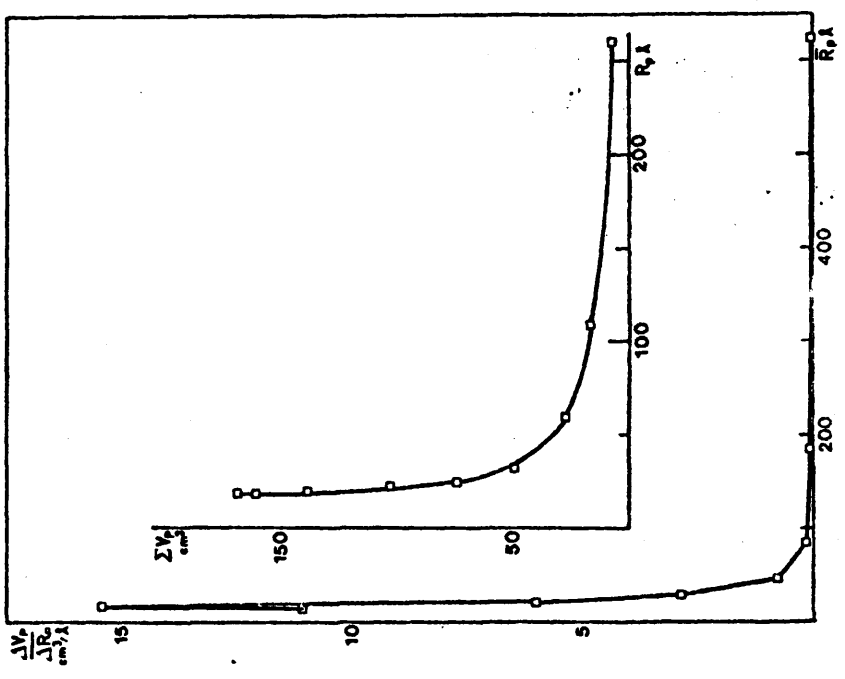


Fig. 35.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-2450.

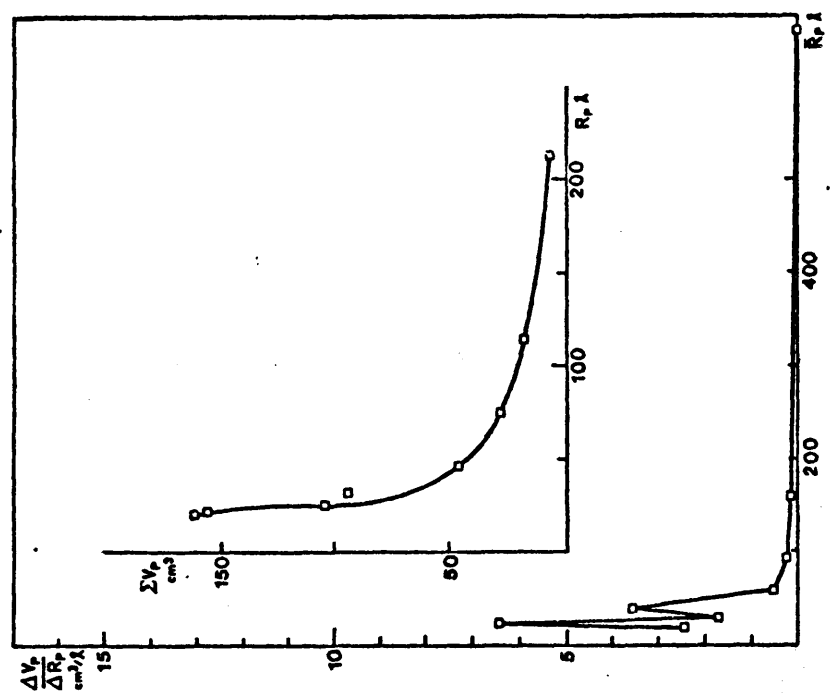


Fig. 34.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-2105.

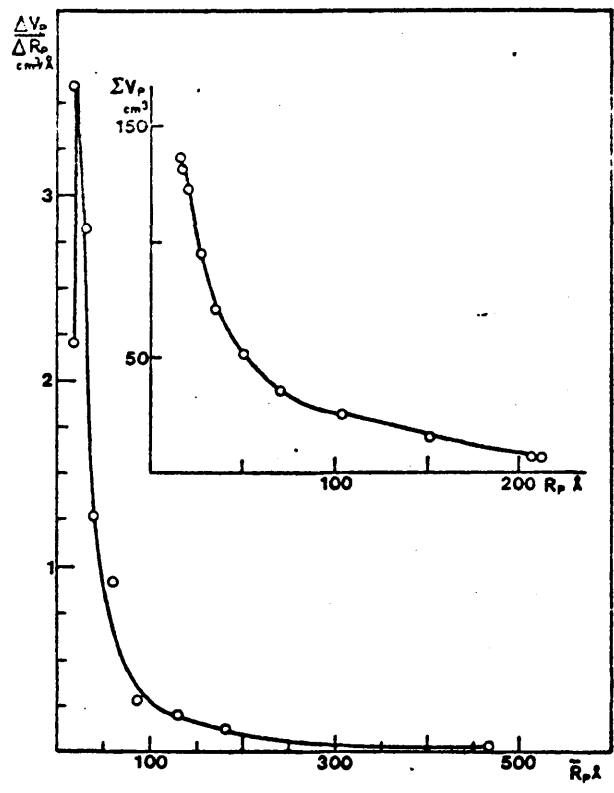


Fig. 36.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-3₁₀₅.

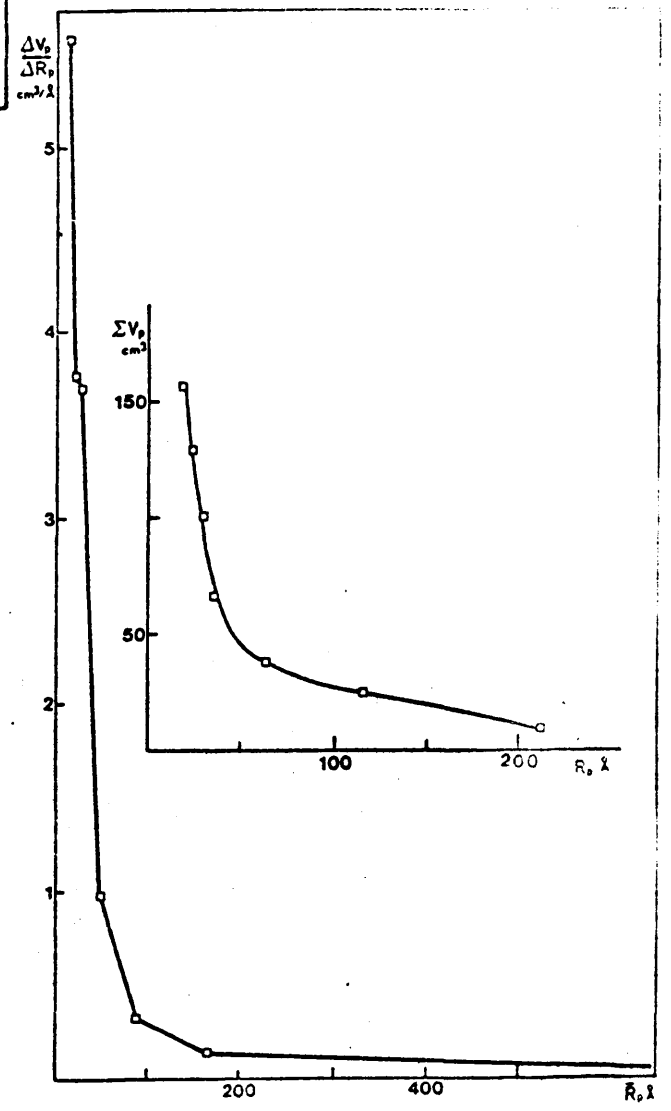


Fig. 37.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-3₄₅₀.

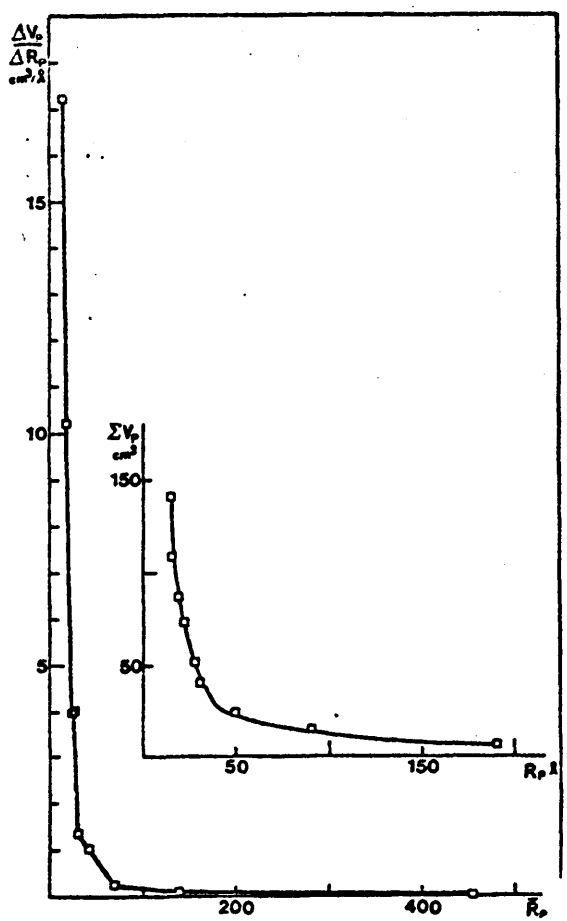


Fig. 38.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-4₁₀₅.

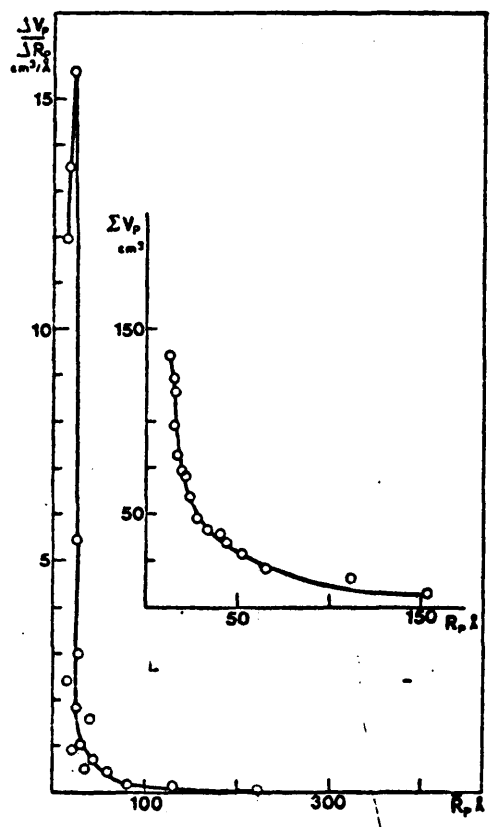


Fig. 39.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A-4₄₅₀.

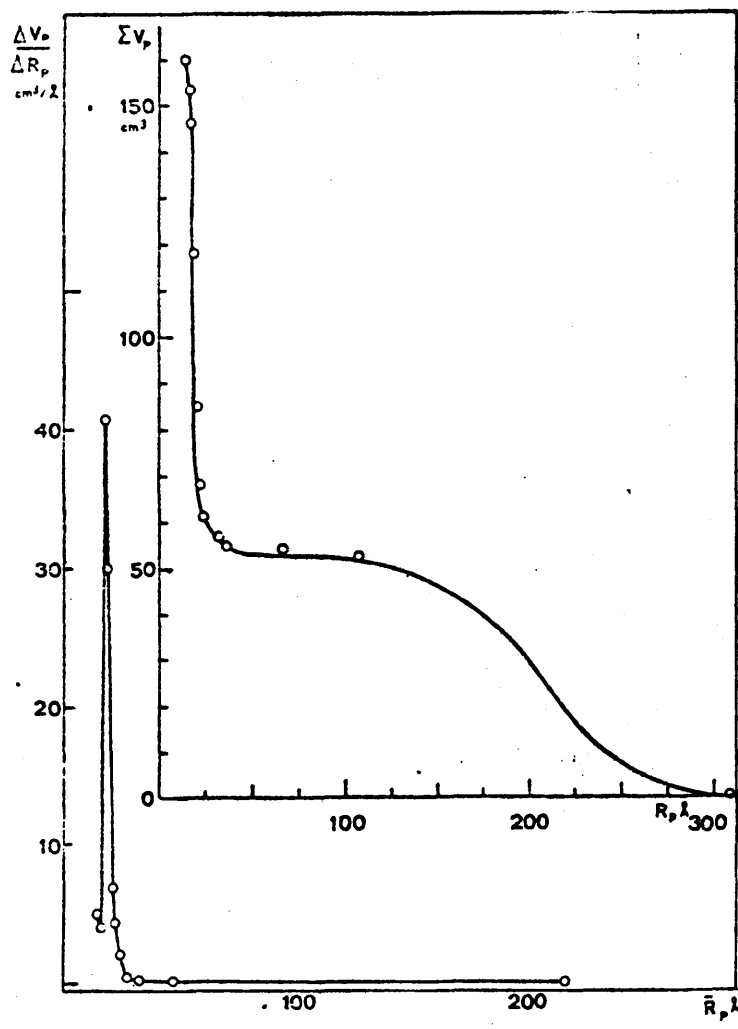
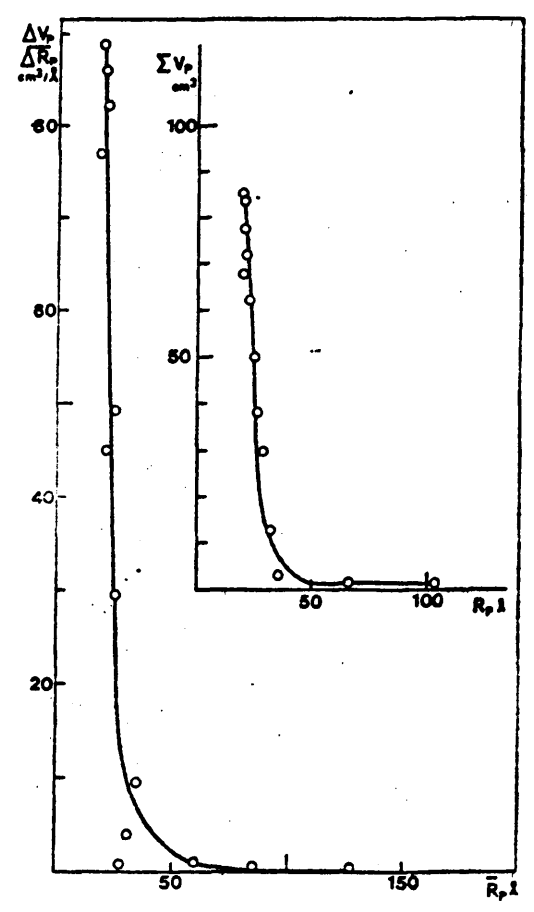


Fig. 40.- Curvas acumulativ y diferencial de volumen de poros de la muestra B-1

Fig. 41.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B-1₄₅₀



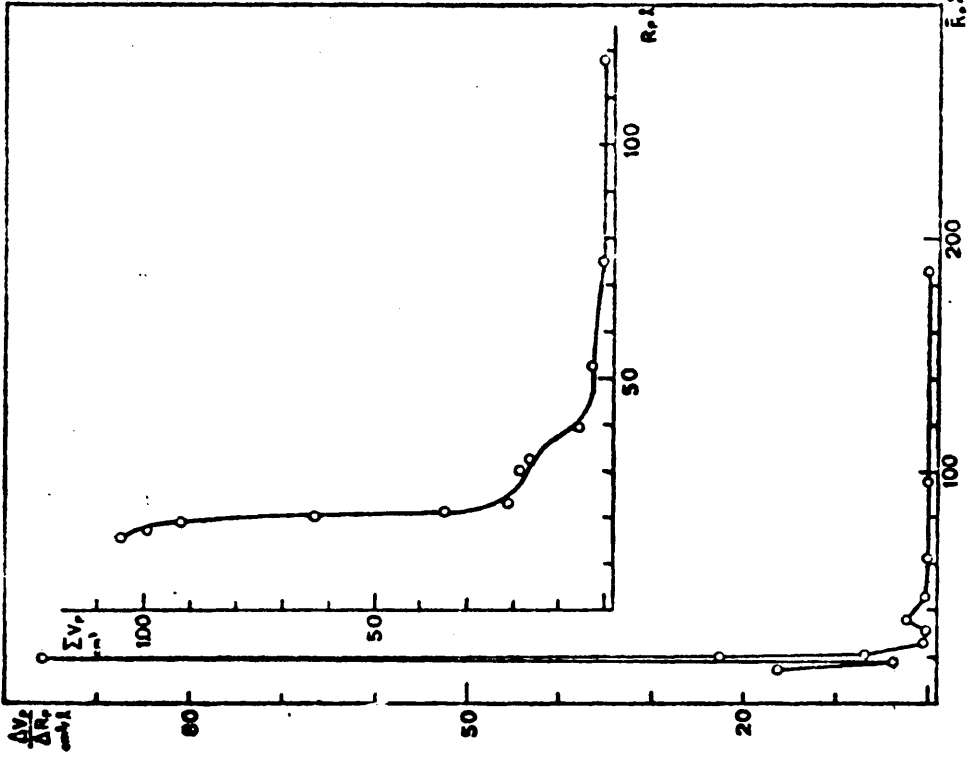


Fig. 42.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-2,105.

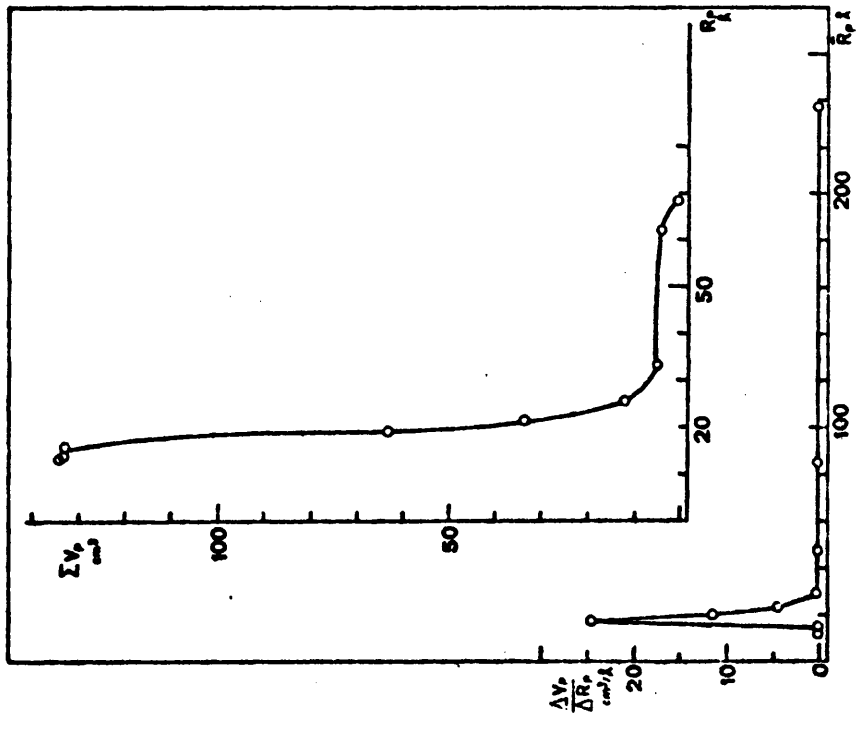


Fig. 43.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-2,450.

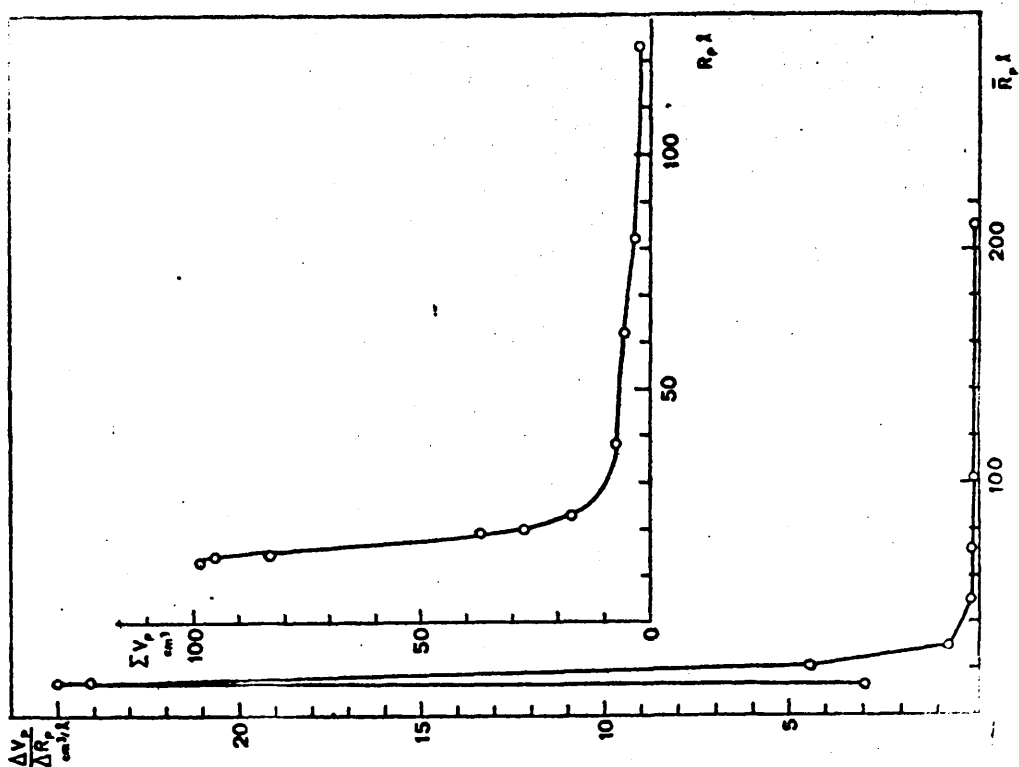


Fig. 45.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-3450.

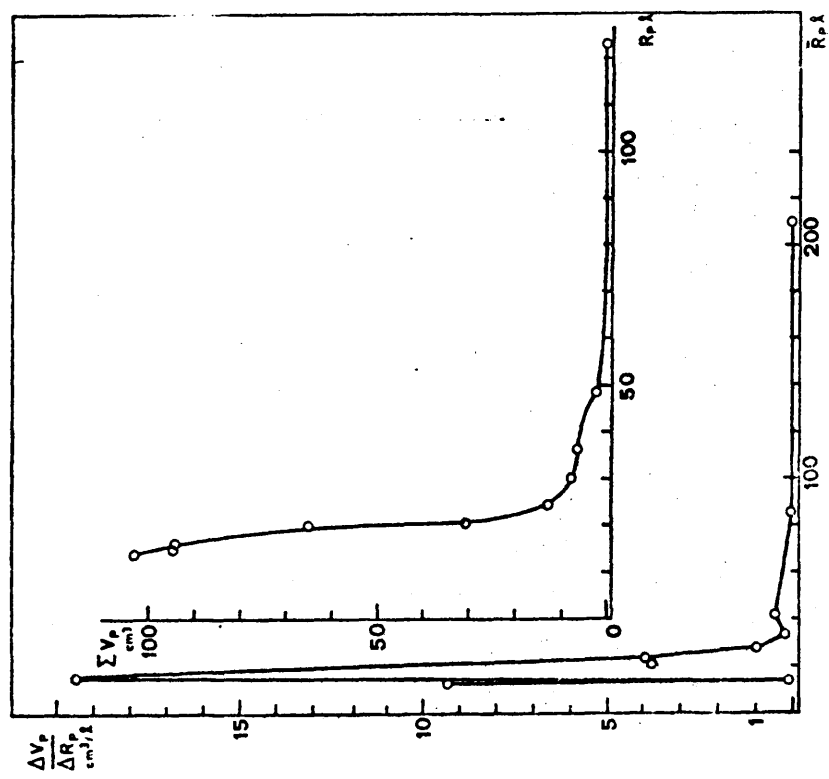


Fig. 44.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-3105.

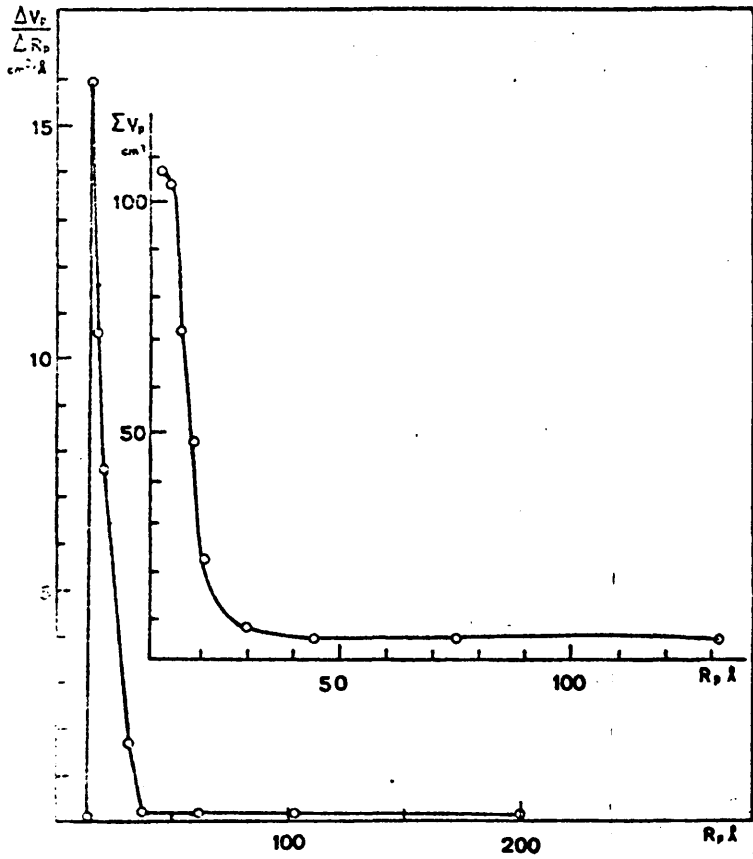


Fig. 46.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-4105.

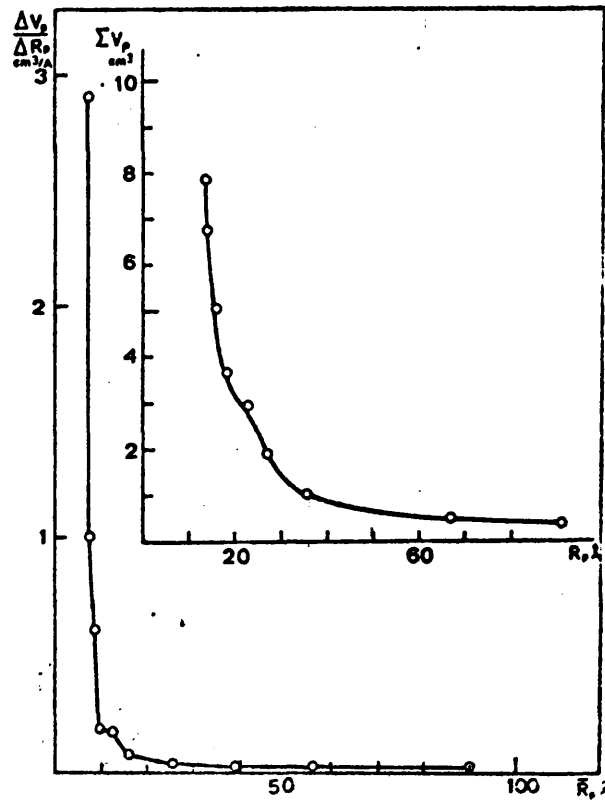


Fig. 47.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-4450.

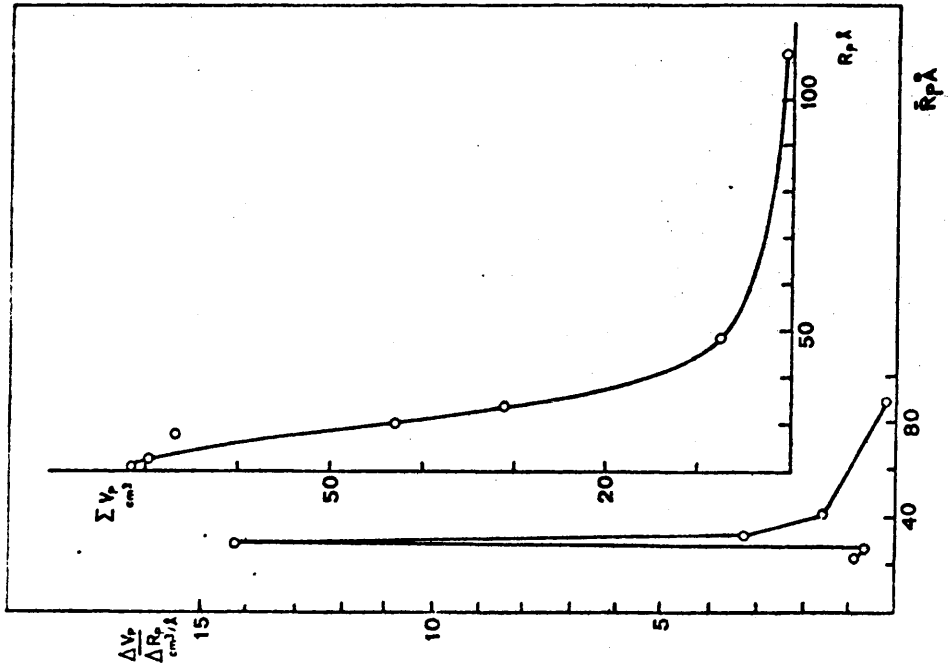


Fig. 48.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-5105

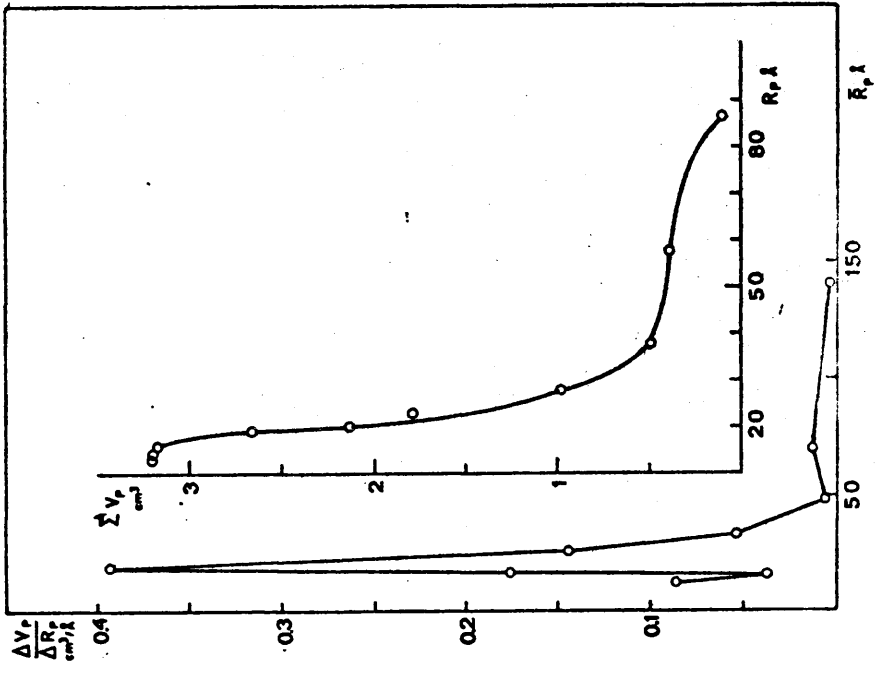


Fig. 49.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-5450.

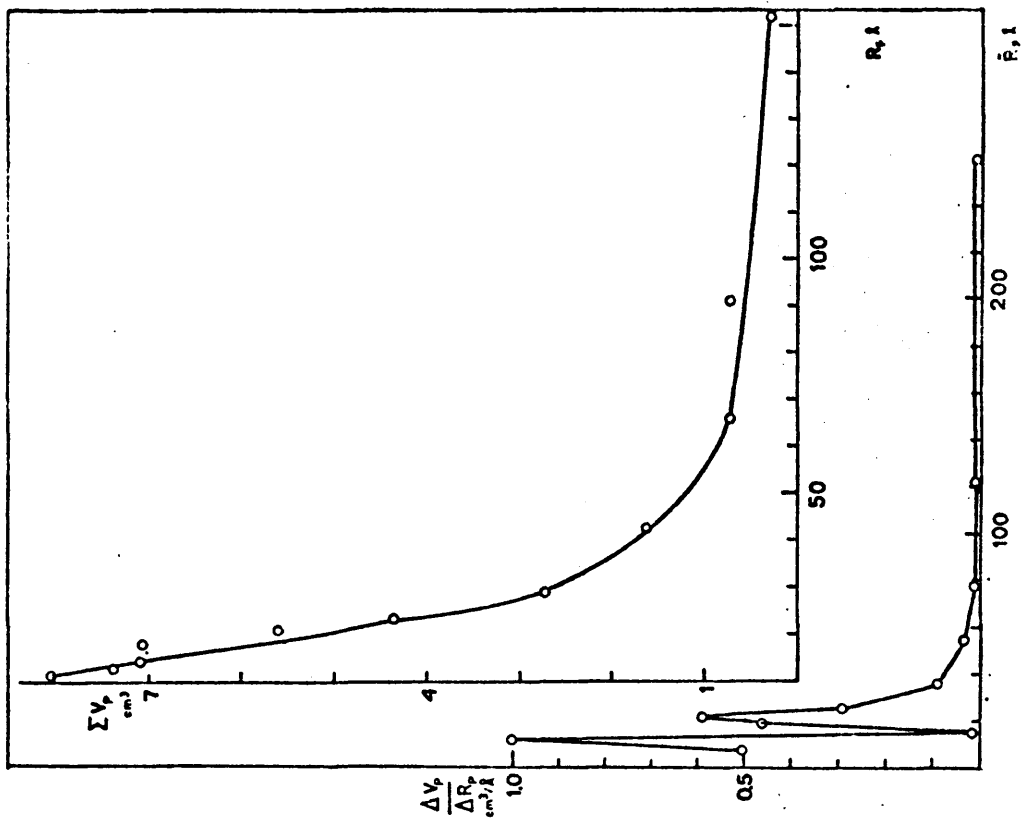


Fig. 50.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-6105.

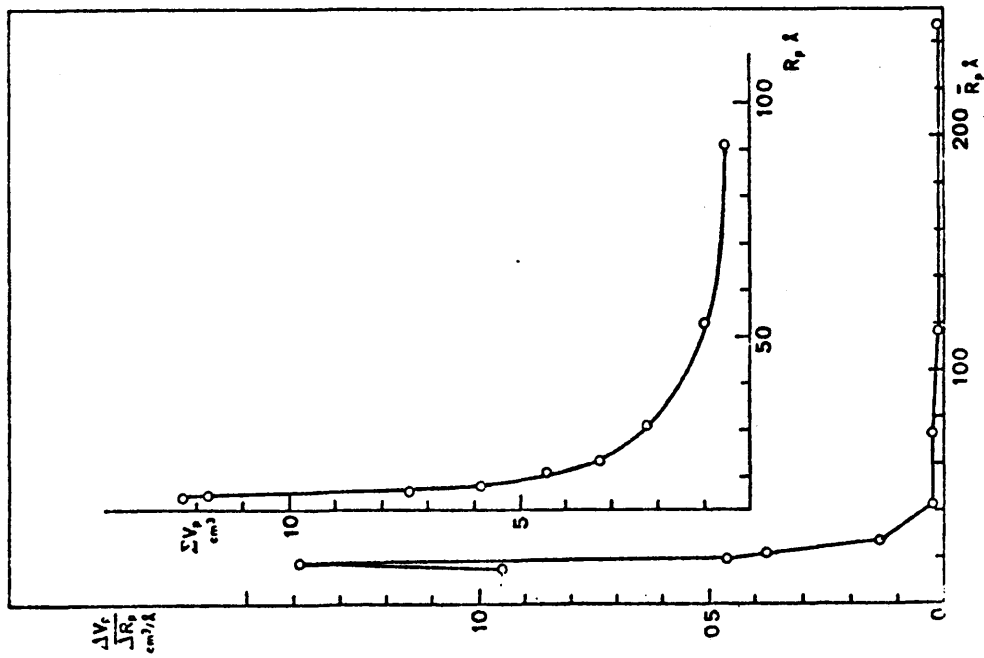


Fig. 51.- Curvas acumulativa y diferencial de volumen de poros B-6450.

IV. ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESHIDRATACION DEL $TiO_2 \cdot nH_2O$

IV. 1. CINÉTICA DEL PROCESO DE DESHIDRATACION

IV. 1.a. Principio del método.

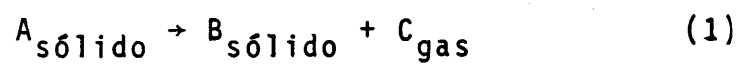
El estudio experimental de la cinética de la descomposición térmica de un sólido puede realizarse por vía isoterma o auxotérmica. En el primer caso, la temperatura se mantiene constante durante la experiencia y el dato experimental directo lo constituye la pérdida de peso que sufre la sustancia durante el tratamiento en función del tiempo.

En el método auxotermo, en cambio, la muestra se somete a un calentamiento progresivo en régimen lineal de aumento de temperatura y la pérdida de peso se registra (automáticamente), en función de aquella en cada instante. Dada la linealidad del programa de calentamiento, la curva pérdida de peso/temperatura puede transformarse fácilmente en la de pérdida de peso/tiempo que es la que se utiliza en el análisis cinético de los resultados.

Desde el punto de vista fenomenológico, el método isotermo se aproxima más a las condiciones termodinámicas de equilibrio que el método auxotérmico y permite, por otro lado, la adopción de modelos reaccionales en la interpretación de los datos experimentales. En contrapartida, exige la obtención de un cierto número de isotermos a temperaturas próximas para calcular la energía libre de activación de la reacción, en tanto que el método auxotérmico permite estudiar el proceso de descomposición en un amplio margen de temperaturas y aún determinar los parámetros característicos del mismo (energía de activación, orden de la reacción), mediante la realización de una sola experiencia.

De los diferentes tratamientos ideados para analizar los termogramas de descomposición de sólidos, quizá, el que ha encontrado, hasta ahora, más difusión sea el

de FREEMAN y CARROLL que se puede aplicar a procesos irreversibles de descomposición (o deshidratación) de sólidos en los que uno de los productos es gaseoso:



La hipótesis de partida consiste en suponer que la velocidad de descomposición de la sustancia que reacciona es proporcional a la concentración, fracción molar o cantidad de reactivo que queda sin descomponer:

Aunque para el estudio de la cinética de la descomposición puede elegirse cualquier propiedad extensiva del sistema, (masa, capacidad calorífica, etc.) lo más adecuado, en nuestro caso, será, evidentemente, el peso de la muestra.

Si llamamos X la cantidad de muestra no descompuesta en un momento t, la velocidad de reacción vendrá dada por

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n \quad (2)$$

donde k es la constante de velocidad y n el orden de reacción.

De acuerdo con la ecuación de ARRHENIUS, k vale:

$$k = z \cdot e^{-E^*/RT} \quad (3)$$

en la que z es el factor de frecuencia y E* la energía de activación global del proceso.

Combinando (2) y (3) se obtiene:

$$z \cdot e^{-E^*/RT} = \frac{-dx/dt}{x^n} \quad (4)$$

Tomando logaritmos y diferenciando:

$$\frac{E^*}{RT^2} dT = d \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right) - n d \ln x \quad (5)$$

Integrando esta expresión entre valores próximos de la temperatura, y dividiendo ambos miembros por $\Delta \ln x$, se obtiene:

$$\frac{-\frac{E^*}{R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \ln x} = \frac{\Delta \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \ln x} = -n \quad (6)$$

En logaritmos decimales se escribe:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3 \cdot R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log x} = \frac{\Delta \log \left(-\frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \ln x} - n$$

Representando:

$$\frac{\Delta \log \left(-\frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \log x} \text{ frente a } \frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log x} \quad (7)$$

se obtiene una línea recta de cuya pendiente, $E^*/2,3 \cdot R$. y ordenada en el origen, n , se puede obtener gráficamente los valores de la energía de activación y el orden de reacción de descomposición.

Para la aplicación de la ecuación (7) a un caso concreto es necesario expresarla en la forma adecuada a como se exprese la variable x . En el presente caso, dada la naturaleza del sistema que experimenta la transformación, lo más adecuado es expresar la velocidad de reacción como variación del número de moles de óxido de titanio hidratado en la unidad de tiempo.

Si en la reacción (1), n_0 representa el número inicial de moles de óxido de titanio hidratado y x el de moles del mismo descompuesto en un tiempo t , el número de moles que quedan en el instante t es:

$$n_t = n_0 - x \tag{8}$$

Siendo W la pérdida de peso en el tiempo t y W_c la correspondiente al término de la reacción, se puede escribir:

$$W = 2 \cdot x \cdot M = 36 \cdot x \tag{9}$$

$$W_c = 2 \cdot n_0 \cdot M = 36 \cdot n_0 \tag{10}$$

donde $M = 18$ g/mol, es la masa molecular del agua.

Si se divide la ecuación (9) por la (10) y se sustituye x por el valor obtenido de (8), se obtiene:

$$n_t = n_0 - n_0 \frac{W}{W_c} \tag{11}$$

Diferenciándola con respecto a t :

$$\frac{d n_t}{d t} = - \frac{n_0}{W_c} \cdot \frac{d W}{d t} \tag{12}$$

Como la reacción en estudio presupone la descomposición de un sólido, la ecuación (6a) se puede expresar en términos de la cantidad de reactivo descompuesto, suponiendo $x = n_t$, en la forma:

$$\frac{- \frac{E^*}{2,3 \cdot R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log n_t} = - n + \frac{\Delta \log \left(- \frac{d n_t}{d t} \right)}{\Delta \log n_t} \tag{13}$$

Teniendo en cuenta (12), la ecuación (13) se puede escribir:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3 \cdot R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log n_t} = -n + \frac{\Delta \log \left(\frac{n_0}{W_c}, - \frac{d n_t}{dt} \right)}{\Delta \log n_t} \quad (14)$$

Restando la ecuación (9) de la (10) se comprueba que la cantidad de sustancia que queda sin descomponer es proporcional a $W_c - W$:

$$W_c - W = 2M (n_0 - x) \quad (15)$$

La ecuación (14) puede transformarse de modo que las magnitudes que figuran en la misma sean directamente accesibles a la experimentación. Llamando W_r a $W_c - W$, y teniendo en cuenta la ecuación (8) se obtiene:

$$n_t = \frac{1}{2M} (W_c - W) = \frac{W_r}{2M} \quad (16)$$

Sustituyendo en la ecuación (14) el valor de n_t que se obtiene en (16) y observando que la constante de proporcionalidad, $1/2M$, desaparece en las expresiones en que figuran incrementos de logaritmos, la ecuación (14) se puede escribir finalmente:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3 \cdot R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log W_r} = -n + \frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \log W_r} \quad (17)$$

En esta forma será utilizada para analizar los resultados experimentales.

IV.1.b. Método de cálculo

La representación de la ecuación (17) exige determinar gráficamente, sobre el termograma, los valores de dW/dt y ΔP para cada temperatura. A partir de los mismos se calcula $\Delta \log(-dW/dt)$ y $\Delta \log W_r$ que corresponde a cada intervalo ΔT^{-1} .

La pendiente de los distintos puntos de la curva se ha obtenido dividiendo ésta en intervalos de un minuto por un sistema de rectas paralelas al eje vertical y trazando por los extremos de los diferentes intervalos paralelos al eje de los tiempos, tal como se indica en la figura 52. La velocidad de descomposición en cada punto B del termograma expresada en mg/2 min., viene medida por la distancia vertical A'C entre las intersecciones con la curva de las dos rectas verticales que pasan a la distancia de un minuto, a uno y otro lado del punto B.

En las tablas XLVI a LIX figuran los datos correspondientes a las diferentes experiencias. En ellas las sucesivas columnas representan las magnitudes siguientes:

1ª: Tiempos

2ª: $(\frac{dW}{dt})_t$, velocidad con que disminuye el peso de la muestra en el instante t, expresada en mm/2 min. (1 mm = $1,57 \cdot 10^{-2}$ mg).

3ª: $\log (dW/dt)_t$

$$4ª: \Delta \log(dW/dt) = \log \left(\frac{dW}{dt}\right)_{t+1} - \log \left(\frac{dW}{dt}\right)_t = \log \frac{(dW/dt)_{t+1}}{(dW/dt)_t}$$

5^a: Pérdida de peso en el instante t, expresada en mm.

6^a: $W_r = W_c - W$: cantidad de materia volátil que contiene la muestra en el instante t.

7^a: $\log W_r = \log (W_c - W)$

8^a: $\Delta \log W_r = \log W_{r(t+1)} - \log W_{r(t)}$

9^a: Temperatura, expresada en °K.

10^a: $T^{-1} \cdot 10^{-3}$

11^a: $\Delta T^{-1} \cdot 10^{-3}$

12^a: $\gamma = \frac{\Delta \log(dW/dt)}{\Delta \log W_r}$

13^a: $X = \frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r} \cdot 10^3$

IV. 5c. Resultados

La elaboración de los datos experimentales, tomados de las auxotermas de descomposición térmica de los xerogeles de dióxido de titanio para su representación, de acuerdo con la ecuación de FREEMAN y CARROLL, figura en las tablas XLII a LXXI, que recogen los resultados de las experiencias de termólisis, realizadas al aire, en atmósfera de nitrógeno y bajo vacío.

En la fig. 53, se han representado gráficamente, a título de ejemplo, los datos correspondientes a la muestra A-1. Puede observarse que, dentro de las limitaciones del método, los puntos se alinean razonablemente. De la pendiente de cada recta se ha calculado la energía de activación del proceso de deshidratación térmica de la muestra correspondiente por el procedimiento descrito. En la tabla LXXII se recogen, linealmente, los valores de la energía de activación del proceso de termólisis de las diferentes muestras, con especificación de las condiciones experimentales en que se llevó a cabo.

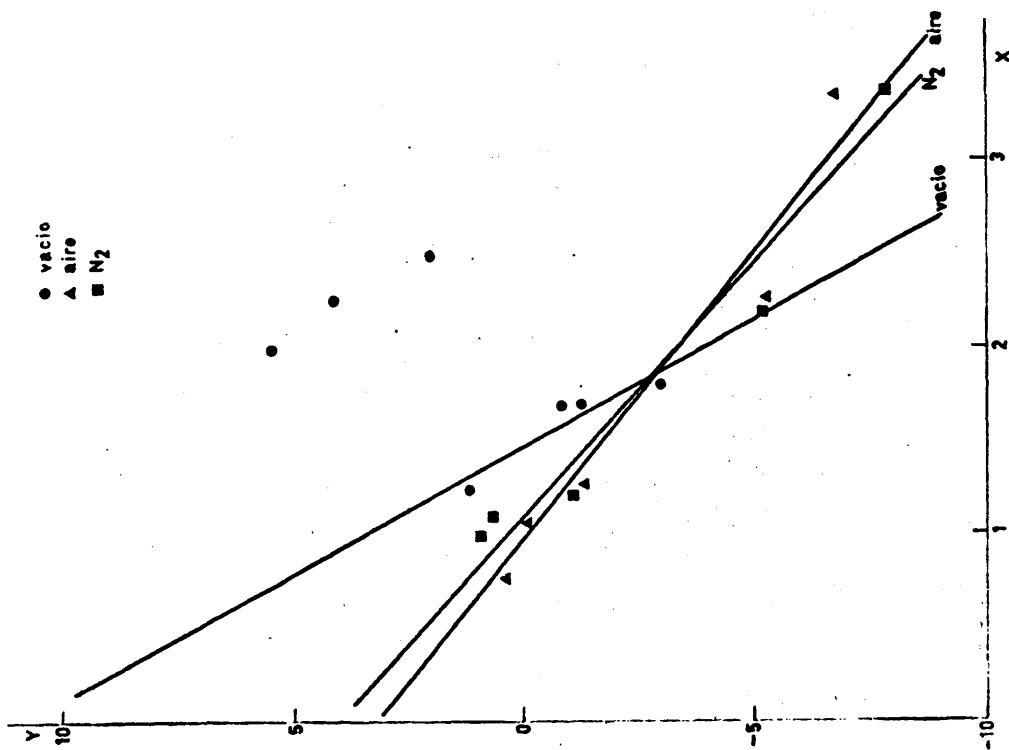


Fig. 53.- Representación de los datos de velocidad de descomposición del $TiO_2 \cdot nH_2O$, de acuerdo con la ecuación FREEMAN y CARROLL. Muestra A-1 (en aire, en atmósfera de nitrógeno y en vacío).

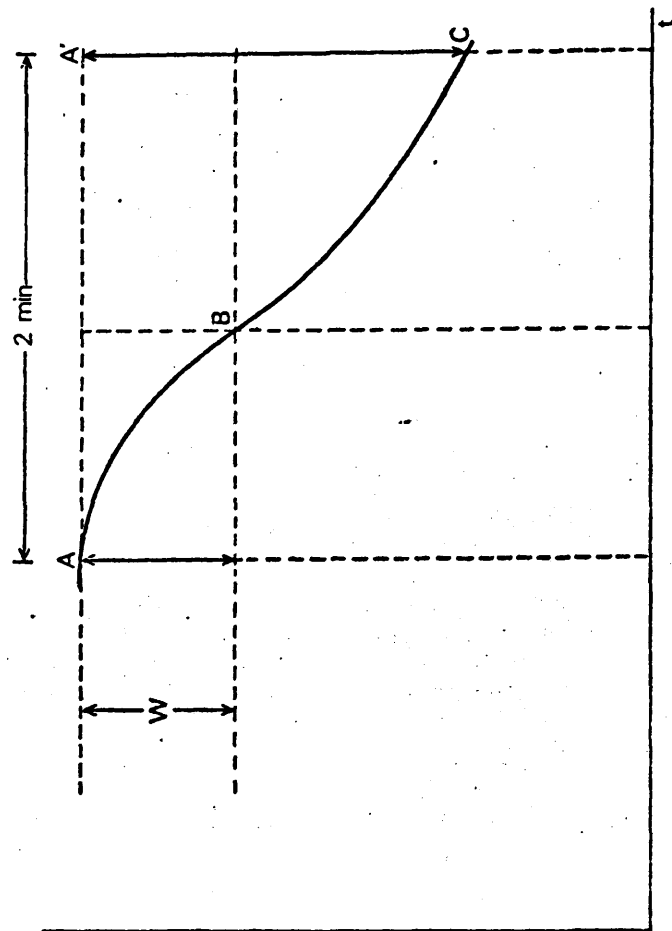


Fig. 52.- Determinación de la pendiente de la curva de ATG según el método de FREEMAN y CARROLL.

Tabla XLII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.
 Muestra A-1 Tratamiento a vacío.

| A | pend | log pend | Alog pend | w | w _r | log w _r | Alog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ | ΔT ⁻¹ 10 ³ | Y | X |
|---|-------|----------|-----------|-------|----------------|--------------------|---------------------|-----|---------------------------------|----------------------------------|---------|--------|
| 1 | 7,50 | 0,8751 | 0,0910 | 8,75 | 61,25 | 1,7872 | -0,0313 | 333 | 3,003 | -0,088 | -2,9073 | 2,8115 |
| 2 | 9,25 | 0,9661 | 0,0339 | 13,00 | 57,00 | 1,7559 | -0,0378 | 343 | 2,915 | -0,082 | -0,8968 | 2,1693 |
| 3 | 10,00 | 1,0000 | 0,0607 | 17,75 | 52,25 | 1,7181 | -0,0460 | 353 | 2,833 | -0,078 | -1,3195 | 1,6956 |
| 4 | 11,50 | 1,0607 | -0,0830 | 23,00 | 47,00 | 1,6721 | -0,0620 | 363 | 2,755 | -0,074 | 1,3387 | 1,1935 |
| 5 | 9,50 | 0,9777 | -0,1995 | 29,25 | 40,75 | 1,6101 | -0,0361 | 373 | 2,681 | -0,070 | 5,5263 | 1,9390 |
| 6 | 6,00 | 0,7782 | -0,1250 | 32,50 | 37,50 | 1,5740 | -0,0299 | 383 | 2,611 | -0,066 | 4,1806 | 2,2073 |
| 7 | 4,50 | 0,6532 | -0,0511 | 35,00 | 35,00 | 1,5441 | -0,0256 | 393 | 2,545 | -0,064 | 1,9950 | 2,5000 |
| 8 | 4,00 | 0,6021 | | 37,00 | 33,00 | 1,5185 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla XLIII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.
Muestra A-2 Tratamiento a vacfo.

| \dot{A} | pend | logpend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w_r | $\log w_r$ | $\Delta \log w_r$ | T | $T^{-1} 10^3$ | $\Delta T^{-1} 10^3$ | Y | X |
|-----------|-------|---------|---------------------------|-------|-------|------------|-------------------|-----|---------------|----------------------|------|------|
| 1 | 19,50 | 1,2900 | -0,0287 | 28,00 | 82,00 | 1,9138 | -0,0580 | 333 | 3,003 | -0,088 | 0,49 | 1,52 |
| 2 | 18,25 | 1,2613 | -0,0781 | 38,25 | 71,75 | 1,8558 | -0,0530 | 343 | 2,915 | -0,082 | 1,47 | 1,55 |
| 3 | 15,25 | 1,1832 | -0,0449 | 46,50 | 63,50 | 1,8028 | -0,0508 | 353 | 2,833 | -0,078 | 0,88 | 1,53 |
| 4 | 13,75 | 1,1383 | -0,0969 | 53,50 | 56,50 | 1,7520 | -0,0530 | 363 | 2,755 | -0,074 | 1,83 | 1,40 |
| 5 | 11,00 | 1,0414 | -0,1521 | 60,00 | 50,00 | 1,6990 | -0,0410 | 373 | 2,681 | -0,070 | 3,71 | 1,71 |
| 6 | 7,75 | 0,8893 | -0,1489 | 64,50 | 45,50 | 1,6580 | -0,0296 | 383 | 2,611 | -0,066 | 5,03 | 2,23 |
| 7 | 5,50 | 0,7404 | -0,1383 | 67,50 | 42,50 | 1,6284 | -0,0209 | 393 | 2,545 | -0,064 | 6,62 | 3,06 |
| 8 | 4 | 0,6021 | | 69,50 | 40,50 | 1,6075 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla XLIV

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
 Muestra A-3 Tratamiento a vacío.

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w_r | $\log w_r$ | $\Delta \log w_r$ | T | $T^{-1}10^3$ | $\Delta T^{-1}10^3$ | Y | X |
|---|------|----------|---------------------------|-------|-------|------------|-------------------|-----|--------------|---------------------|--------|--------|
| 1 | 3,75 | 0,5740 | | 5,50 | 34,50 | 1,5378 | | 333 | 3,003 | | | |
| | | | -0,0299 | | | | -0,0226 | | | -0,088 | 1,3230 | 3,8938 |
| 2 | 3,50 | 0,5441 | | 7,25 | 32,75 | 1,5152 | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | -0,0322 | | | | -0,0238 | | | -0,082 | 1,3529 | 3,4453 |
| 3 | 3,25 | 0,5119 | | 9,00 | 31,00 | 1,4914 | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | -0,0726 | | | | -0,0216 | | | -0,078 | 3,3611 | 3,6111 |
| 4 | 2,75 | 0,4393 | | 10,50 | 29,50 | 1,4698 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | -0,0871 | | | | -0,0150 | | | -0,074 | 5,4000 | 4,9333 |
| 5 | 2,25 | 0,3522 | | 11,50 | 28,50 | 1,4548 | | 373 | 2,681 | | | |

Tabla XLY

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
 Muestra A-4 Tratamiento a vacfo.

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w_r | log w_r | $\Delta \log w_r$ | T | $T^{-1} 10^3$ | $\Delta T^{-1} 10^3$ | Y | X |
|---|-------|----------|---------------------------|-------|-------|-----------|-------------------|-----|---------------|----------------------|--------|-------|
| 1 | 12,00 | 1,0792 | 0,0263 | 19,75 | 90,25 | 1,9554 | -0,0311 | 333 | 3,003 | -0,088 | -0,846 | 2,733 |
| 2 | 12,75 | 1,1055 | 0,0248 | 26,00 | 84,00 | 1,9243 | -0,0336 | 343 | 2,915 | -0,082 | -0,738 | 2,440 |
| 3 | 13,50 | 1,1303 | -0,0081 | 32,25 | 77,75 | 1,8907 | -0,0410 | 353 | 2,833 | -0,078 | 0,198 | 1,902 |
| 4 | 13,25 | 1,1222 | -0,0808 | 39,25 | 70,75 | 1,8497 | -0,0385 | 363 | 2,755 | -0,074 | 2,184 | 2,000 |
| 5 | 11,00 | 1,0414 | -0,0872 | 45,25 | 64,75 | 1,8112 | -0,0330 | 373 | 2,681 | -0,070 | 2,642 | 2,121 |
| 6 | 9,00 | 0,9542 | -0,0377 | 50,00 | 60,00 | 1,7782 | -0,0339 | 383 | 2,611 | -0,066 | 1,112 | 1,947 |
| 7 | 8,25 | 0,9165 | -0,0414 | 54,50 | 55,50 | 1,7443 | -0,0346 | 393 | 2,545 | -0,064 | 1,196 | 1,850 |
| 8 | 7,50 | 0,8751 | | 58,75 | 51,25 | 1,7097 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla XLVI

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
Muestra A-1 Tratamiento al aire

| A | pend | log | pend | $\Delta \log$ | pend | w | w_r | log | w_r | $\Delta \log$ | w_r | T | $T^{-1}10^3$ | $\Delta T^{-1}10^3$ | Y | X |
|---|-------|--------|---------|---------------|-------|--------|--------|---------|-------|---------------|-------|-----|--------------|---------------------|---------|------|
| 1 | 5,00 | 0,6990 | | | 3,00 | 112,00 | 2,0492 | | | | | 333 | 3,003 | | | |
| | | | 0,2552 | | | | | -0,0118 | | | | | | -0,0880 | -21,627 | 7,20 |
| 2 | 9,00 | 0,9542 | | | 6,25 | 108,75 | 2,0374 | | | | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | 0,1664 | | | | | -0,0246 | | | | | | -0,0820 | -6,754 | 3,33 |
| 3 | 13,25 | 1,1206 | | | 11,75 | 103,25 | 2,0128 | | | | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | 0,1804 | | | | | -0,0342 | | | | | | -0,0780 | -5,275 | 2,28 |
| 4 | 20,00 | 1,3010 | | | 19,75 | 95,25 | 1,9786 | | | | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | 0,0792 | | | | | -0,0585 | | | | | | -0,0740 | -1,354 | 1,26 |
| 5 | 24,00 | 1,3802 | | | 31,75 | 83,25 | 1,9201 | | | | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | 0,0090 | | | | | -0,0658 | | | | | | -0,0700 | -0,137 | 1,06 |
| 6 | 24,50 | 1,3892 | | | 43,50 | 71,50 | 1,8543 | | | | | 383 | 2,611 | | | |
| | | | -0,0275 | | | | | -0,0871 | | | | | | -0,0660 | +0,316 | 0,76 |
| 7 | 23,00 | 1,3617 | | | 56,50 | 58,50 | 1,7672 | | | | | 393 | 2,545 | | | |

TABLA XLVII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll

Muestra A-2 Tratamiento al aire

| A | pend | log | pend | $\Delta \log$ | pend | w | w_r | log | w_r | $\log w_r$ | $\Delta \log w_r$ | T | T-1103 | $\Delta T-1103$ | Y | X |
|---|-------|---------|----------|---------------|-------|--------|---------|-----|-------|------------|-------------------|---|--------|-----------------|---------|------|
| 1 | 2 | 0,30103 | | | 1,75 | 118,25 | 2,07280 | | 333 | 3,003 | | | | | | |
| | | | 0,05115 | | | | | | | | -0,00461 | | | -0,045 | -11,09 | 9,76 |
| 2 | 2,25 | 0,35218 | | | 3 | 117,00 | 2,06819 | | 338 | 2,958 | | | | | | |
| | | | 0,24988 | | | | | | | | -0,00468 | | | -0,043 | -53,39 | 9,18 |
| 3 | 4 | 0,60206 | | | 4,25 | 115,75 | 2,06351 | | 343 | 2,915 | | | | | | |
| | | | 1,20918 | | | | | | | | -0,01043 | | | -0,042 | -115,93 | 4,02 |
| 4 | 64,75 | 1,81124 | | | 7 | 113,00 | 2,05308 | | 348 | 2,873 | | | | | | |
| | | | 0,14058 | | | | | | | | -0,34339 | | | -0,040 | -0,40 | 0,11 |
| 5 | 89,50 | 1,95182 | | | 68,75 | 51,21 | 1,70969 | | 353 | 2,833 | | | | | | |
| | | | -0,45008 | | | | | | | | -0,32948 | | | -0,040 | +1,36 | 0,12 |
| 6 | 31,75 | 1,50174 | | | 96 | 24,00 | 1,38021 | | 358 | 2,793 | | | | | | |
| | | | -0,61244 | | | | | | | | -0,09018 | | | -0,038 | +6,79 | 0,42 |
| 7 | 7,75 | 0,88930 | | | 100,5 | 19,50 | 1,29003 | | 363 | 2,755 | | | | | | |

Tabla XLVIII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll

Muestra A-3 Tratamiento al aire

| A | pend | log | pend | $\Delta \log$ | w | w_r | $\log w_r$ | $\Delta \log w_r$ | T | $T^{-1} 10^3$ | $\Delta T^{-1} 10^3$ | Y | X |
|---|------|-------|--------|---------------|-------|-------|------------|-------------------|-------|---------------|----------------------|------|---|
| 1 | 4,25 | 0,602 | 0,098 | 2,50 | 37,50 | 1,574 | -0,033 | 333 | 3,003 | -0,088 | -4,76 | 2,57 | |
| 2 | 5,75 | 0,760 | 0,070 | 5,52 | 34,75 | 1,541 | -0,043 | 343 | 2,915 | -0,082 | -1,63 | 1,92 | |
| 3 | 6,75 | 0,830 | 0,000 | 8,50 | 31,50 | 1,498 | -0,051 | 353 | 2,833 | -0,078 | 0,00 | 1,53 | |
| 4 | 6,75 | 0,830 | -0,070 | 12,00 | 28,00 | 1,447 | -0,058 | 363 | 2,755 | -0,074 | 1,20 | 1,28 | |
| 5 | 5,75 | 0,760 | -0,383 | 15,25 | 24,50 | 1,389 | -0,047 | 373 | 2,681 | -0,070 | 1,77 | 1,50 | |
| 6 | 4,75 | 0,377 | 0,167 | 18,00 | 22,00 | 1,342 | -0,041 | 383 | 2,611 | -0,066 | 3,20 | 1,59 | |
| 7 | 3,50 | 0,544 | | 20,00 | 20,00 | 1,301 | | 393 | 2,545 | | | | |

Tabla XLIX

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
Muestra A-4 Tratamiento al aire

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w_r | $\log w_r$ | $\Delta \log w_r$ | T | $T-110^3$ | $\Delta T-110^3$ | Y | X |
|---|-------|----------|---------------------------|-------|--------|------------|-------------------|-----|-----------|------------------|--------|-------|
| 1 | 4,25 | 0,6284 | | 3,50 | 136,50 | 2,1351 | | 333 | 3,003 | | | |
| | | | 0,1675 | | | | -0,0070 | | | -0,088 | -23,93 | 12,14 |
| 2 | 6,25 | 0,7959 | | 5,75 | 134,25 | 2,1281 | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | 0,1461 | | | | 0,0000 | | | -0,082 | -12,38 | 6,95 |
| 3 | 8,75 | 0,9420 | | 9,25 | 130,75 | 2,1281 | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | 0,1963 | | | | -0,0325 | | | -0,078 | -11,09 | 4,41 |
| 4 | 13,75 | 1,1383 | | 14,50 | 125,50 | 2,0986 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | 0,1461 | | | | -0,0322 | | | -0,074 | -0,64 | 2,35 |
| 5 | 19,25 | 1,2844 | | 23,50 | 116,50 | 2,0664 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | 0,0820 | | | | -0,0399 | | | -0,070 | -2,05 | 1,75 |
| 6 | 23,25 | 1,3664 | | 33,75 | 106,25 | 2,0265 | | 383 | 2,611 | | | |
| | | | 0,0527 | | | | -0,0569 | | | -0,066 | -0,93 | 1,16 |
| 7 | 26,25 | 1,4191 | | 46,75 | 93,25 | 1,9696 | | 393 | 2,545 | | | |
| | | | -0,0299 | | | | -0,0678 | | | -0,064 | +0,44 | 0, |
| 8 | 24,50 | 1,3892 | | 60,25 | 79,75 | 1,9018 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla L

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

Muestra A-1

Tratamiento en atmósfera de N₂

| A | pend | log pend | Δlog pend | w | w _r | log w _r | Δlog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ | ΔT ⁻¹ 10 ³ | Y | X |
|---|-------|----------|-----------|-------|----------------|--------------------|---------------------|-----|---------------------------------|----------------------------------|--------|------|
| 1 | 4,50 | 0,65321 | +0,26324 | 2,75 | 107,25 | 2,0334 | -0,0122 | 333 | 3,003 | -0,0880 | -21,58 | 6,97 |
| 2 | 8,25 | 0,91645 | +0,18906 | 5,75 | 104,25 | 2,0212 | -0,0243 | 343 | 2,915 | -0,0820 | -7,78 | 3,37 |
| 3 | 12,75 | 1,10551 | 0,18452 | 10,75 | 99,25 | 1,9969 | -0,0355 | 353 | 2,833 | -0,0780 | -5,20 | 2,20 |
| 4 | 19,50 | 1,29003 | 0,06215 | 18,50 | 91,50 | 1,9614 | -0,0610 | 363 | 2,755 | -0,0740 | -1,02 | 1,21 |
| 5 | 22,50 | 1,35218 | -0,04043 | 30,50 | 79,50 | 1,9004 | -0,0634 | 373 | 2,681 | -0,0700 | +0,64 | 1,10 |
| 6 | 20,50 | 1,31175 | -0,06255 | 41,25 | 68,75 | 1,8370 | -0,0661 | 383 | 2,611 | -0,0660 | +0,95 | 1,00 |
| 7 | 17,75 | 1,24920 | -0,13526 | 51,00 | 59,00 | 1,7709 | -0,0591 | 393 | 2,545 | -0,0640 | +2,29 | 1,08 |
| 8 | 13,00 | 1,11394 | | 58,50 | 51,50 | 1,7118 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla LI
 Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.
 Muestra A-2 Tratamiento en atmósfera de N₂.

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w _r | log w _r | $\Delta \log w_r$ | T | T-110 ³ | $\Delta T-110^3$ | Y | X |
|----|-------|----------|---------------------------|-------|----------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|------------------|---------|--------|
| 1 | 3,25 | 0,5119 | | 2,75 | 197,25 | 2,2949 | | 333 | 3,003 | | | |
| | | | 0,2840 | | | | -0,0045 | | | -0,088 | -63,111 | 18,889 |
| 2 | 6,25 | 0,7959 | | 4,75 | 195,25 | 2,2904 | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | 0,2253 | | | | -0,0090 | | | -0,082 | -25,033 | 9,111 |
| 3 | 10,50 | 1,0212 | | 8,75 | 191,25 | 2,2814 | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | 0,1691 | | | | -0,0150 | | | -0,078 | -11,273 | 5,200 |
| 4 | 15,50 | 1,1903 | | 15,25 | 184,75 | 2,2664 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | 0,0997 | | | | -0,0217 | | | -0,074 | -4,595 | 3,410 |
| 5 | 19,50 | 1,2900 | | 24,25 | 175,75 | 2,2447 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | 0,1208 | | | | -0,0267 | | | -0,070 | -4,524 | 2,622 |
| 6 | 25,75 | 1,4108 | | 34,75 | 165,25 | 2,2180 | | 383 | 2,611 | | | |
| | | | 0,0627 | | | | -0,0419 | | | -0,066 | -1,496 | 1,575 |
| 7 | 29,75 | 1,4735 | | 50 | 150,00 | 2,1761 | | 393 | 2,5454 | | | |
| | | | -0,0225 | | | | -0,0442 | | | -0,064 | +0,509 | 1,447 |
| 8 | 28,75 | 1,4510 | | | 135,50 | 2,1319 | | 403 | 2,481 | | | |
| | | | -0,0575 | 64,50 | | | -0,0456 | | | -0,060 | +1,260 | 1,315 |
| 9 | 24,75 | 1,3935 | | 78,00 | 122,00 | 2,0863 | | 413 | 2,421 | | | |
| | | | -0,0611 | | | | -0,0410 | | | -0,057 | +1,490 | 1,219 |
| 10 | 21,50 | 1,3324 | | 89,00 | 111,00 | 2,0453 | | 423 | 2,364 | | | |

Tabla LII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

Muestra A-3 Tratamiento en atmósfera de N₂.

| A | pend | log pend | Alog pend | w | w _r | log w _r | Δlog w _r | T | T ⁻¹¹⁰³ | ΔT ⁻¹¹⁰³ | Y | X |
|---|------|----------|-----------|-------|----------------|--------------------|---------------------|-----|--------------------|---------------------|--------|-------|
| 1 | 2,75 | 0,4393 | 0,1048 | 1,75 | 58,25 | 1,7653 | -0,0113 | 343 | 2,915 | -0,082 | -9,274 | 7,256 |
| 2 | 3,50 | 0,5441 | 0,1091 | 3,25 | 56,75 | 1,7540 | -0,0176 | 353 | 2,833 | -0,078 | -6,198 | 4,432 |
| 3 | 4,50 | 0,6532 | 0,0670 | 5,50 | 54,40 | 1,7364 | -0,0183 | 363 | 2,755 | -0,074 | -3,661 | 4,043 |
| 4 | 5,25 | 0,7202 | -0,0212 | 7,75 | 52,25 | 1,7181 | -0,0213 | 373 | 2,681 | -0,070 | +0,995 | 3,286 |
| 5 | 5,00 | 0,6990 | -0,0223 | 10,25 | 49,75 | 1,6968 | -0,0247 | 383 | 2,611 | -0,066 | +0,902 | 2,672 |
| 6 | 4,75 | 0,6767 | | 13,00 | 47,00 | 1,6721 | | 393 | 2,545 | | | |

Tabla LIII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
 Muestra A-4 Tratamiento en atmósfera de N₂.

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w _r | log w _r | $\Delta \log w_r$ | T | T ⁻¹¹⁰³ | ΔT^{-1103} | Y | X |
|---|-------|----------|---------------------------|-------|----------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|--------------------|--------|------|
| 1 | 3,75 | 0,5740 | | 2,75 | 107,25 | 2,0306 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | 0,1027 | | | | | -0,0094 | | | -0,074 | -10,92 | 7,87 |
| 2 | 4,75 | 0,6767 | | 5,00 | 105,00 | 2,0212 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | 0,1016 | | | | | -0,0114 | | | -0,070 | -8,90 | 6,14 |
| 3 | 6,00 | 0,7782 | | 7,75 | 102,25 | 2,0098 | | 383 | 2,611 | | | |
| | | 0,0821 | | | | | -0,1142 | | | -0,066 | -0,72 | 0,58 |
| 4 | 7,25 | 0,8603 | | 11,00 | 99,00 | 1,9956 | | 393 | 2,545 | | | |
| | | 0,0562 | | | | | -0,0179 | | | -0,064 | -3,14 | 3,57 |
| 5 | 8,25 | 0,9165 | | 15,00 | 95,00 | 1,9777 | | 403 | 2,481 | | | |
| | | 0,0612 | | | | | -0,0199 | | | -0,060 | -3,07 | 3,01 |
| 6 | 9,50 | 0,9777 | | 19,25 | 90,75 | 1,9578 | | 413 | 2,421 | | | |
| | | 0,0330 | | | | | -0,0258 | | | -0,057 | -1,28 | 2,21 |
| 7 | 10,25 | 1,0107 | | 24,50 | 85,50 | 1,9320 | | 423 | 2,364 | | | |

Tabla LIY

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

| Muestra B-1 | | Tratamiento a vacío | | | | | | | | | | |
|-------------|--------|---------------------|-----------|------|----------------|--------------------|---------------------|-----|---------------------------------|----------------------------------|---------|--------|
| A | pend | log pend | Alog pend | w | w _r | log w _r | Alog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ | ΔT ⁻¹ 10 ³ | Y | X |
| 1 | 7,75 | 0,8893 | 0,0884 | 9,5 | 80,5 | 2,9058 | -0,0221 | 343 | 2,915 | -0,0820 | -4,0000 | 3,7104 |
| | 9,50 | 0,9777 | 0,0223 | 13,5 | 76,5 | 2,8837 | -0,0324 | 353 | 2,833 | -0,0780 | -0,6883 | 2,4074 |
| 10 | 1,0000 | | -0,0458 | 19 | 71 | 2,8513 | -0,0318 | 363 | 2,755 | -0,0740 | 1,4403 | 2,3270 |
| 9 | 0,9542 | | -0,0511 | 24 | 66 | 2,8195 | -0,0271 | 373 | 2,681 | -0,0700 | 1,8856 | 2,5830 |
| 8 | 0,9031 | | -0,0580 | 28 | 62 | 2,7924 | -0,0252 | 383 | 2,611 | -0,0660 | 2,3016 | 2,6190 |
| 7 | 0,8451 | | -0,0158 | 31,5 | 58,5 | 2,7672 | -0,0268 | 393 | 2,545 | -0,0640 | 0,5896 | 2,3881 |
| 6,75 | 0,8293 | | | 35 | 55 | 2,7404 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla LY

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

Muestra B-2

Tratamiento a vacío

| A | pend | log pend | $\Delta \log$ pend | w | w_r | $\log w_r$ | $\Delta \log w_r$ | T | $T^{-1} 10^3$ | $\Delta T^{-1} 10^3$ | Y | X |
|---|------|-------------|-----------------------|-------|-------|------------|-------------------|-----|---------------|----------------------|---------|--------|
| 1 | 7,25 | 0,8603 | -0,0644 | 9,25 | 50,75 | 2,7054 | -0,0333 | 333 | 3,003 | -0,0880 | +1,9339 | 2,6426 |
| 2 | 6,25 | 0,7959 | -0,0969 | 13,00 | 47,00 | 2,6721 | -0,0237 | 343 | 2,915 | -0,0820 | +4,0886 | 3,4599 |
| 3 | 5,00 | 0,6990 | -0,0706 | 15,50 | 44,50 | 2,6484 | -0,0226 | 353 | 2,833 | -0,0780 | +3,1239 | 3,4513 |
| 4 | 4,25 | 0,6284 | -0,0843 | 17,75 | 42,25 | 2,6258 | -0,0183 | 363 | 2,755 | -0,0740 | 4,6066 | 4,0437 |
| 5 | 3,50 | 0,5441 | | 19,50 | 40,50 | 2,6075 | | 373 | 2,681 | | | |

Tabla LYI

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll

Muestra B-3 Tratamiento a vacío

| A | pend | log pend | Δlog pend | w | w _r | log w _r | Δlog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ ΔT ⁻¹ 10 ³ | Y | X | |
|---|-------|----------|-----------|-------|----------------|--------------------|---------------------|-----|--|---------|---------|--------|
| 1 | 11,25 | 1,0501 | -0,0087 | 12,25 | 97,75 | 2,9901 | -0,0275 | 333 | 3,003 | -0,0880 | 0,3164 | 3,2000 |
| 2 | 11 | 1,0414 | -0,0307 | 18,25 | 91,75 | 2,9626 | -0,0256 | 343 | 2,915 | -0,0820 | 1,1992 | 3,2031 |
| 3 | 10,25 | 1,0107 | -0,0107 | 23,5 | 86,5 | 2,9370 | -0,0245 | 353 | 2,833 | -0,0780 | 0,4367 | 3,1837 |
| 4 | 10 | 1,0000 | -0,1249 | 28,25 | 81,75 | 2,9125 | -0,0288 | 363 | 2,755 | -0,0740 | 4,3368 | 2,5694 |
| 5 | 7,5 | 0,8751 | -0,1154 | 33,5 | 76,5 | 2,8837 | -0,0174 | 373 | 2,681 | -0,0700 | 6,6322 | 4,0230 |
| 6 | 5,75 | 0,7597 | +0,0696 | 36,5 | 73,5 | 2,8663 | -0,0150 | 383 | 2,611 | -0,0660 | -4,6400 | 4,4000 |
| 7 | 6,75 | 0,8293 | | 39 | 71 | 2,8513 | | 393 | 2,545 | | | |

Tabla LYII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll

Muestra B-4 Tratamiento a vacío

| A | pend | log pend | $\Delta \log$ pend | w | w_r | log w_r | $\Delta \log w_r$ | T | $T^{-1}10^3$ | $\Delta T^{-1}10^3$ | Y | X |
|---|-------|----------|--------------------|-------|--------|-----------|-------------------|-----|--------------|---------------------|---------|--------|
| 1 | 8,75 | 0,9420 | | 9,25 | 110,75 | 2,04415 | | 333 | 3,003 | | | |
| | | | 0,0687 | | | | -0,0168 | | | -0,0880 | -4,089 | 5,238 |
| 2 | 10,25 | 1,0107 | | 13,50 | 106,50 | 2,02735 | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | 0,0500 | | | | -0,0252 | | | -0,0820 | -1,9840 | 3,2539 |
| 3 | 11,50 | 1,0607 | | 19,50 | 100,50 | 2,00217 | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | -0,0292 | | | | -0,0244 | | | -0,0780 | 1,1967 | 3,1967 |
| 4 | 10,75 | 1,0315 | | 25,00 | 95,00 | 1,97772 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | -0,0292 | | | | -0,0259 | | | -0,0740 | -1,1274 | 2,8571 |
| 5 | 11,50 | 1,0607 | | 30,50 | 89,50 | 1,95182 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | 0,0094 | | | | -0,0301 | | | -0,0700 | -0,3123 | 2,3256 |
| 6 | 11,75 | 1,0701 | | 36,50 | 83,50 | 1,92169 | | 383 | 2,611 | | | |

Tabla LVIII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

| Muestra B-5 | | Tratamiento a vacío | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|---------------------|-----------|-------|----------------|--------------------|---------------------|-----|--------------------|---------------------|--------|--------|
| A | pend | log pend | Alog pend | w | w _r | log w _r | Alog w _r | T | T-110 ³ | ΔT-110 ³ | Y | X |
| 1 | 13,00 | 1,1139 | | 17,50 | 332,5 | 2,52179 | | 333 | 3,003 | | | |
| | | | 0,0322 | | | | -0,0086 | | | -0,0880 | -3,744 | 10,232 |
| 2 | 14,00 | 1,1461 | | 24,00 | 326,0 | 2,51322 | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | 0,0442 | | | | -0,0101 | | | -0,0820 | -4,376 | 8,119 |
| 3 | 15,50 | 1,1903 | | 31,50 | 318,5 | 2,50311 | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | 0,0272 | | | | -0,0110 | | | -0,0780 | -2,473 | 7,091 |
| 4 | 16,50 | 1,2175 | | 39,50 | 310,5 | 2,49206 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | -0,0414 | | | | -0,0118 | | | -0,0740 | +3,508 | 6,271 |
| 5 | 15,00 | 1,1761 | | 47,75 | 302,25 | 2,48029 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | -0,0147 | | | | -0,0105 | | | -0,0700 | +1,400 | 6,666 |
| 6 | 14,50 | 1,1614 | | 55,00 | 295,0 | 2,46982 | | 383 | 2,611 | | | |
| | | | -0,0475 | | | | -0,0104 | | | -0,0660 | +4,567 | 6,346 |
| 7 | 13,00 | 1,1139 | | 62,00 | 288,0 | 2,45939 | | 393 | 2,545 | | | |

Tabla LIX

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

| | | Muestra B-6 | | | | Tratamiento a vacío | | | | | | | |
|---|------|-------------|-----------------------|-------|----------------|---------------------|-------------------|-----|--|---------|---------|---------|----------|
| A | pend | log pend | $\Delta \log$ pend | w | w _r | log w _r | $\Delta \log w_r$ | T | T-110 ³ ΔT-110 ³ | Y | X | | |
| 1 | 6,50 | 0,8129 | | 6,25 | 123,75 | 2,08237 | | 353 | 2,833 | | | | |
| | | | -0,0347 | | | | -0,0032 | | | -0,0780 | 10,844 | 24,375 | |
| 2 | 6,00 | 0,7782 | | 10,00 | 120,00 | 2,07981 | | 363 | 2,755 | | | | |
| | | | -0,0792 | | | | -0,0191 | | | | -0,0740 | 4,146 | 3,874 |
| 3 | 5,00 | 0,6990 | | 12,50 | 117,50 | 2,06004 | | 373 | 2,681 | | | | |
| | | | -0,0223 | | | | -0,0005 | | | | -0,0700 | 44,600 | 140,000 |
| 4 | 4,75 | 0,6767 | | 15,25 | 114,75 | 2,05056 | | 383 | 2,611 | | | | |
| | | | -0,0235 | | | | -0,0184 | | | | -0,0660 | 1,277 | 3,587 |
| 5 | 4,50 | 0,6532 | | 17,50 | 112,50 | 2,04115 | | 393 | 2,545 | | | | |
| | | | 0,1250 | | | | 0,0002 | | | | -0,0640 | 625,000 | -320,000 |
| 6 | 6,00 | 0,7782 | | 20,00 | 110,00 | 2,04139 | | 403 | 2,481 | | | | |
| | | | 0,0821 | | | | -0,0140 | | | | -0,0600 | -5,864 | 4,286 |
| 7 | 7,25 | 0,8603 | | 23,50 | 106,50 | 2,02735 | | 413 | 2,421 | | | | |
| | | | -0,0474 | | | | -0,0145 | | | | -0,0570 | 3,269 | 3,931 |
| 8 | 6,50 | 0,8129 | | 27,00 | 103,00 | 2,01284 | | 423 | 2,364 | | | | |

Tabla LX

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
Tratamiento al aire

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w_r | $\log w_r$ | $\log w_r$ | $\log w_r$ | $\log w_r$ | $T T^{-1} 10^3$ | $\Delta T^{-1} 10^3$ | Y | X |
|----|-------|----------|---------------------------|--------|--------|------------|------------|------------|------------|-----------------|----------------------|--------|---|
| 1 | 8,75 | 0,9420 | 0,1635 | 6,50 | 153,50 | 2,1861 | -0,0143 | 333 | 3,003 | -0,0880 | -11,4336 | 6,1538 | |
| 2 | 12,75 | 1,1055 | 0,1901 | 11,50 | 148,50 | 2,1718 | -0,0242 | 343 | 2,915 | -0,0820 | -7,8554 | 3,3884 | |
| 3 | 19,75 | 1,2956 | 0,1358 | 19,50 | 140,50 | 2,1476 | -0,0397 | 353 | 2,833 | -0,0780 | -3,4027 | 1,9647 | |
| 4 | 27,00 | 1,4314 | 0,0737 | 31,75 | 128,25 | 2,1079 | -0,0529 | 363 | 2,755 | -0,0740 | -1,3932 | 1,0335 | |
| 5 | 32,00 | 1,5051 | 0,0602 | 46,50 | 113,50 | 2,0550 | -0,0716 | 373 | 2,681 | -0,0700 | -0,8408 | 0,9777 | |
| 6 | 36,75 | 1,5653 | -0,0060 | 63,75 | 96,25 | 1,9834 | -0,0983 | 383 | 2,611 | -0,0660 | +0,0610 | 0,6714 | |
| 7 | 36,25 | 1,5593 | -0,0679 | 83,25 | 76,75 | 1,8851 | -0,1069 | 393 | 2,545 | -0,0640 | +0,6352 | 0,5987 | |
| 8 | 31,00 | 1,4914 | -0,2301 | 100,00 | 60,00 | 1,7782 | -0,1131 | 403 | 2,481 | -0,0600 | +2,0345 | 0,5305 | |
| 9 | 18,25 | 1,2613 | -0,5016 | 113,75 | 46,25 | 1,6651 | -0,0445 | 413 | 2,421 | -0,0570 | +11,2719 | 1,2809 | |
| 10 | 5,75 | 0,7597 | -0,3204 | 118,25 | 41,75 | 1,6206 | -0,0159 | 423 | 2,364 | -0,0550 | +20,1509 | 3,4591 | |
| 11 | 2,75 | 0,4393 | | 119,75 | 40,25 | 1,6047 | | 433 | 2,309 | | | | |

Tabla LXI

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
Muestra B-2

| Tratamiento al aire | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|----------|-----------------------|-------|--------|------------|-------------------|-----|--------------|---------------------|----------|--------|
| A | pend | log pend | $\Delta \log$ pend | w | w_r | $\log w_r$ | $\Delta \log w_r$ | T | $T^{-1}10^3$ | $\Delta T^{-1}10^3$ | Y | X |
| 1 | 6,50 | 0,8129 | 0,1291 | 5,00 | 105,00 | 2,0212 | -0,0148 | 333 | 3,003 | -0,0880 | -8,7230 | 5,9459 |
| 2 | 8,75 | 0,9420 | 0,1091 | 8,50 | 101,50 | 2,0064 | -0,0196 | 343 | 2,915 | -0,0820 | -1,3305 | 4,1837 |
| 3 | 11,25 | 1,0511 | 0,1103 | 13,00 | 97,00 | 1,9868 | -0,0326 | 353 | 2,833 | -0,0780 | -1,4141 | 2,3926 |
| 4 | 14,50 | 1,1614 | 0,0816 | 20,00 | 90,00 | 1,9542 | -0,0404 | 363 | 2,755 | -0,0740 | -1,1027 | 1,8317 |
| 5 | 17,50 | 1,2430 | 0,0183 | 28,00 | 82,00 | 1,9138 | -0,0505 | 373 | 2,681 | -0,0700 | -0,2614 | 1,3861 |
| 6 | 18,25 | 1,2613 | -0,0781 | 37,00 | 73,00 | 1,8633 | -0,0555 | 383 | 2,611 | -0,0660 | +1,1833 | 1,1892 |
| 7 | 15,25 | 1,1832 | -0,1225 | 45,75 | 64,25 | 1,8078 | -0,0481 | 393 | 2,545 | -0,0640 | +1,9141 | 1,3306 |
| 8 | 11,50 | 1,0607 | -0,9717 | 52,50 | 57,50 | 1,7597 | -0,0416 | 403 | 2,481 | -0,0600 | +16,1950 | 1,4423 |
| 9 | 9,75 | 0,9890 | -0,0725 | 57,75 | 52,25 | 1,7181 | -0,0391 | 413 | 2,421 | -0,0570 | +1,2719 | 1,4578 |
| 10 | 8,25 | 0,9165 | | 62,25 | 47,75 | 1,6790 | | 423 | 2,364 | | | |

Tabla LXII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
 Muestra B-1 Tratamiento al aire

| A | pend | log pend | log pend | w | w _r | log w _r | Alog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ | ΔT ⁻¹ 10 ³ | Y | X |
|----|-------|----------|----------|--------|----------------|--------------------|---------------------|-----|---------------------------------|----------------------------------|----------|----------|
| 1 | 2,75 | 0,4393 | 0,4210 | 0,75 | 199,25 | 2,3010 | -0,0743 | 333 | 3,003 | -0,0880 | -97,9069 | +20,4651 |
| 2 | 7,25 | 0,8603 | 0,3244 | 2,75 | 197,25 | 2,2967 | -0,0111 | 343 | 2,915 | -0,0820 | -29,2252 | +7,3873 |
| 3 | 15,25 | 1,1847 | 0,2184 | 7,75 | 192,25 | 2,2856 | -0,0255 | 353 | 2,833 | -0,0780 | -8,5647 | +3,0588 |
| 4 | 25,25 | 1,4031 | 0,1088 | 18,00 | 182,00 | 2,2601 | -0,0400 | 363 | 2,755 | -0,0740 | -2,7200 | +1,8500 |
| 5 | 32,50 | 1,5119 | 0,0444 | 33,50 | 166,50 | 2,2204 | -0,0440 | 373 | 2,681 | -0,0700 | -1,0090 | +1,5909 |
| 6 | 36,00 | 1,5563 | 0,0565 | 50,50 | 149,50 | 2,1761 | -0,0588 | 383 | 2,611 | -0,0660 | -0,9608 | +1,1224 |
| 7 | 41,00 | 1,6128 | 0,0052 | 69,25 | 130,75 | 2,1173 | -0,0799 | 393 | 2,545 | -0,0640 | -0,0650 | +0,8010 |
| 8 | 41,50 | 1,6180 | -0,1225 | 91,25 | 108,75 | 2,0374 | +0,9921 | 403 | 2,481 | -0,0600 | -0,1234 | -0,0604 |
| 9 | 31,25 | 1,4955 | -0,2402 | 110,75 | 89,25 | 1,0453 | +0,0411 | 413 | 2,421 | -0,0570 | -0,8442 | -1,3868 |
| 10 | 18,00 | 1,2553 | -0,2553 | 121,25 | 78,75 | 1,0864 | +0,0242 | 423 | 2,364 | -0,0550 | -30,5495 | -2,2727 |
| 11 | 10,00 | 1,0000 | -0,1707 | 128,50 | 71,50 | 1,1106 | +0,0133 | 433 | 2,309 | -0,0520 | -12,8345 | -3,9097 |
| 12 | 6,75 | 0,8293 | -0,0696 | 132,25 | 67,75 | 1,1239 | +0,0064 | 443 | 2,257 | -0,0490 | -10,8750 | -7,6562 |
| 13 | 5,75 | 0,7597 | -0,1065 | 135,00 | 65,00 | 1,1303 | +0,0032 | 453 | 2,208 | -0,0482 | -33,2812 | -15,0625 |
| 14 | 4,50 | 0,6532 | | 137,50 | 62,50 | 1,1335 | | 463 | 2,160 | | | |

Tabla LXIII
 Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll
 Muestra B-4
 Tratamiento al aire

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w_r | $\log w_r$ | $\Delta \log w_r$ | T | $T-110^3$ | $\Delta T-110^3$ | Y | X |
|---|-------|----------|---------------------------|-------|--------|------------|-------------------|-----|-----------|------------------|---------|---------|
| 1 | 12,25 | 1,0881 | 0,1791 | 9,25 | 130,75 | 2,1162 | -0,0256 | 333 | 3,003 | -0,0880 | -6,9961 | +3,4375 |
| 2 | 18,50 | 1,2672 | 0,0992 | 16,75 | 123,25 | 2,0906 | -0,0205 | 343 | 2,915 | -0,0820 | -4,8390 | +4,0000 |
| 3 | 23,25 | 1,3664 | 0,0183 | 22,50 | 117,50 | 2,0701 | -0,0680 | 353 | 2,833 | -0,0780 | -0,2691 | +1,1471 |
| 4 | 24,25 | 1,3847 | -0,0782 | 39,50 | 100,50 | 2,0021 | -0,0540 | 363 | 2,755 | -0,0740 | +1,4481 | +1,3704 |
| 5 | 20,25 | 1,3065 | -0,1451 | 51,25 | 88,75 | 1,9481 | -0,0450 | 373 | 2,681 | -0,0700 | +3,2244 | +1,5556 |
| 6 | 14,50 | 1,1614 | -0,1007 | 60,00 | 80,00 | 1,9031 | -0,0368 | 383 | 2,611 | -0,0660 | +2,7364 | +1,7935 |
| 7 | 11,50 | 1,0607 | -0,0830 | 66,50 | 73,50 | 1,8663 | -0,0306 | 393 | 2,545 | -0,0640 | +2,7124 | +2,0915 |
| 8 | 9,50 | 0,9777 | | 71,50 | 68,50 | 1,8357 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla LXIV

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

| Muestra B-5 | | Tratamiento al aire | | | | | | | | | |
|-------------|---------------|---------------------------|-------|----------------|-------------------|---------------------|-----|---------------------------------|---------------------|----------|---------|
| A | pend log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w _r | $\Delta \log w_r$ | Alog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ | $\Delta T^{-1}10^3$ | Y | X |
| 1 | 4,25 | 0,6284 | 2,75 | 197,25 | 2,2949 | | 333 | 3,003 | -0,0880 | -36,1167 | 14,6667 |
| | | 0,2167 | | | | -0,0060 | | | | | |
| 2 | 7,00 | 0,8451 | 5,50 | 194,50 | 2,2889 | | 343 | 2,915 | -0,0820 | -13,6701 | 8,4536 |
| | | 0,1326 | | | | -0,0097 | | | | | |
| 3 | 9,50 | 0,9777 | 9,75 | 190,25 | 2,2792 | | 353 | 2,833 | -0,0780 | -9,6000 | 6,7826 |
| | | 0,1104 | | | | -0,0115 | | | | | |
| 4 | 12,25 | 1,0881 | 14,75 | 185,25 | 2,2677 | | 363 | 2,755 | -0,0740 | -7,1889 | 4,1111 |
| | | 0,1294 | | | | -0,0180 | | | | | |
| 5 | 16,50 | 1,2175 | 22,25 | 177,75 | 2,2497 | | 373 | 2,681 | -0,0700 | -5,0841 | 3,0973 |
| | | 0,1149 | | | | -0,0226 | | | | | |
| 6 | 21,50 | 1,3324 | 31,25 | 168,75 | 2,2271 | | 383 | 2,611 | -0,0660 | -1,9611 | 1,9760 |
| | | 0,0655 | | | | -0,0334 | | | | | |
| 7 | 25,00 | 1,3979 | 43,75 | 156,25 | 2,1937 | | 393 | 2,545 | -0,0640 | +0,1185 | +1,7631 |
| | | -0,0043 | | | | -0,0363 | | | | | |
| 8 | 24,75 | 1,3936 | 56,25 | 143,75 | 2,1574 | | 403 | 2,481 | -0,0600 | -0,1138 | +1,5873 |
| | | +0,0043 | | | | -0,0378 | | | | | |
| 9 | 25,00 | 1,3979 | 68,25 | 131,75 | 2,1196 | | 413 | 2,421 | | | |

Tabla LXV

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

Muestra B-6

Tratamiento al aire

| A | pend | log | pend | w _r | Δlog w _r | Δlog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ ΔT ⁻¹ 10 ³ | Y | X |
|---|-------|--------|---------|----------------|---------------------|---------------------|-----|--|---------|----------|
| 1 | 3,50 | 0,5441 | | 3,25 | 156,75 | 2,1951 | 333 | 3,003 | | |
| | | | 0,1549 | | | | | | -0,0880 | -27,6607 |
| 2 | 5,00 | 0,6990 | | 5,25 | 154,75 | 2,1895 | 343 | 2,915 | | 15,7143 |
| | | | 0,0969 | | | | | | -0,0820 | -11,4000 |
| 3 | 6,25 | 0,7959 | | 8,25 | 151,75 | 2,1810 | 353 | 2,833 | | 9,6471 |
| | | | 0,0792 | | | | | | -0,0780 | -8,6087 |
| 4 | 7,50 | 0,8751 | | 11,50 | 148,50 | 2,1718 | 363 | 2,755 | | 5,7813 |
| | | | 0,1026 | | | | | | -0,0740 | -8,0156 |
| 5 | 9,50 | 0,9777 | | 15,75 | 144,25 | 2,1590 | 373 | 2,681 | | 4,0230 |
| | | | 0,0637 | | | | | | -0,0700 | -3,6609 |
| 6 | 11,00 | 1,0414 | | 20,75 | 139,25 | 2,1436 | 383 | 2,611 | | 3,4555 |
| | | | -0,0099 | | | | | | -0,0660 | +0,5183 |
| 7 | 10,75 | 1,0315 | | 26,75 | 133,25 | 2,1245 | 393 | 2,545 | | 4,1026 |
| | | | -0,0654 | | | | | | -0,0640 | +4,1923 |
| 8 | 9,25 | 0,9661 | | 31,50 | 128,50 | 2,1089 | 403 | 2,481 | | 3,8710 |
| | | | -0,0119 | | | | | | -0,0600 | +0,7677 |
| 9 | 9,00 | 0,9542 | | 36,00 | 124,00 | 2,0934 | 413 | 2,421 | | |

Tabla LXVI

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

Muestra B-1

Tratamiento en atmósfera de N₂.

| A | pend | log pend | Alog pend | w | w _r | log w _r | Δlog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ | ΔT ⁻¹ 10 ³ | Y | X |
|---|-------|----------|-----------|--------|----------------|--------------------|---------------------|-----|---------------------------------|----------------------------------|---------|--------|
| 1 | 14,75 | 1,1688 | 0,1585 | 11,50 | 158,50 | 2,2001 | -0,0240 | 343 | 2,915 | -0,0820 | -6,6042 | 3,4167 |
| 2 | 21,25 | 1,3273 | 0,1314 | 20,00 | 150,00 | 2,1761 | -0,0388 | 353 | 2,833 | -0,0780 | -3,3866 | 2,0103 |
| 3 | 28,75 | 1,4587 | 0,1460 | 32,50 | 137,50 | 2,1373 | -0,0537 | 363 | 2,755 | -0,0740 | -2,7188 | 1,3780 |
| 4 | 40,25 | 1,6047 | 0,0787 | 48,75 | 121,25 | 2,0836 | -0,0946 | 373 | 2,681 | -0,0700 | -0,8319 | 0,7400 |
| 5 | 48,25 | 1,6834 | -0,0278 | 72,50 | 97,50 | 1,9890 | -0,1242 | 383 | 2,611 | -0,0660 | +0,2238 | 0,5314 |
| 6 | 45,25 | 1,6556 | -0,1470 | 96,75 | 73,25 | 1,8648 | -0,1426 | 393 | 2,545 | -0,0640 | +1,0309 | 0,4488 |
| 7 | 32,25 | 1,5086 | | 117,25 | 52,75 | 1,7222 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla LXVII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.
 Muestra B-2 Tratamiento en atmósfera de N₂.

| A | pend | lg pend | Alog pend | w | w _r | log w _r | Alog w _r | T | T ⁻¹ 10 ³ | ΔT ⁻¹ 10 ³ | Y | X |
|---|-------|---------|-----------|-------|----------------|--------------------|---------------------|-----|---------------------------------|----------------------------------|---------|--------|
| 1 | 12,00 | 1,0792 | 0,1383 | 9,25 | 90,75 | 1,9578 | -0,0361 | 343 | 2,915 | -0,0820 | -3,8310 | 2,2715 |
| 2 | 16,50 | 1,2175 | 0,1099 | 16,50 | 83,50 | 1,9217 | -0,0525 | 353 | 2,833 | -0,0780 | -2,0933 | 1,4857 |
| 3 | 21,25 | 1,3274 | 0,0958 | 26,00 | 74,00 | 1,8692 | -0,0768 | 363 | 2,755 | -0,0740 | -1,2474 | 0,9635 |
| 4 | 26,50 | 1,4232 | -0,0758 | 38,00 | 62,00 | 1,7924 | -0,1157 | 373 | 2,681 | -0,0700 | +0,6551 | 0,6050 |
| 5 | 22,25 | 1,3474 | | 52,50 | 47,50 | 1,6767 | | 383 | 2,611 | | | |

Tabla LXVIII

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.
 Muestra B-3
 Tratamiento en atmósfera de N₂.

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w _r | log w _r | $\Delta \log w_r$ | T | T-110 ³ | $\Delta T-110^3$ | Y | X |
|---|-------|----------|---------------------------|-------|----------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|------------------|---------|--------|
| 1 | 5,75 | 0,7597 | | 4,75 | 75,25 | 1,8765 | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | 0,1154 | | | | -0,0192 | | | -0,0820 | -6,0104 | 4,2708 |
| 2 | 7,50 | 0,8751 | | 8,00 | 72,00 | 1,8573 | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | 0,1249 | | | | -0,0265 | | | -0,0780 | -4,7132 | 2,9434 |
| 3 | 10,00 | 1,0000 | | 12,25 | 67,75 | 1,8308 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | 0,0607 | | | | -0,0349 | | | -0,0740 | -1,7393 | 2,1203 |
| 4 | 11,50 | 1,0607 | | 17,50 | 62,50 | 1,7959 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | -0,0193 | | | | -0,0439 | | | -0,0700 | +0,4396 | 1,5945 |
| 5 | 11,00 | 1,0414 | | 23,50 | 56,50 | 1,7520 | | 383 | 2,611 | | | |
| | | | -0,0637 | | | | -0,0444 | | | -0,0660 | +1,4347 | 1,4865 |
| 6 | 9,50 | 0,9777 | | 29,00 | 51,00 | 1,7076 | | 393 | 2,545 | | | |
| | | | -0,0612 | | | | -0,0401 | | | -0,0640 | +1,5262 | 1,5960 |
| 7 | 8,25 | 0,9165 | | 33,50 | 46,50 | 1,6675 | | 403 | 2,481 | | | |
| | | | -0,0562 | | | | -0,0366 | | | -0,0600 | +1,5355 | 1,6393 |
| 8 | 7,25 | 0,8603 | | 37,25 | 42,75 | 1,6309 | | 413 | 2,421 | | | |

Tabla LXIX

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.

Muestra B-4

Tratamiento en atmósfera de N₂.

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w _r | log w _r | $\Delta \log w_r$ | T | T-1103 | $\Delta T^{-1} 10^3$ | Y | X |
|---|-------|----------|---------------------------|-------|----------------|--------------------|-------------------|-----|--------|----------------------|---------|--------|
| 1 | 15,00 | 1,1761 | | 11,25 | 128,75 | 2,1098 | | 333 | 3,003 | | | |
| | | | 0,1083 | | | | -0,0298 | | | -0,0880 | -3,6342 | 2,9530 |
| 2 | 19,25 | 1,2844 | | 19,75 | 120,25 | 2,0800 | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | 0,0912 | | | | -0,0405 | | | -0,0820 | -2,2519 | 2,0247 |
| 3 | 23,75 | 1,3756 | | 30,50 | 109,50 | 2,0395 | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | 0,0046 | | | | -0,0550 | | | -0,0780 | -0,0836 | 1,4182 |
| 4 | 24,00 | 1,3802 | | 43,50 | 96,50 | 1,9845 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | -0,0902 | | | | -0,0525 | | | -0,0740 | +1,7181 | 1,4095 |
| 5 | 19,50 | 1,2900 | | 54,50 | 85,50 | 1,9320 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | -0,1139 | | | | -0,0455 | | | -0,0700 | +2,5033 | 1,5385 |
| 6 | 15,00 | 1,1761 | | 63,00 | 77,00 | 1,8865 | | 383 | 2,611 | | | |

Tabla LXX

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll

Muestra B-5 Tratamiento en atmósfera de N₂

| A | pend | log pend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w _r | log w _r | $\Delta \log w_r$ | T | T-110 ³ | $\Delta T-110^3$ | Y | X |
|---|-------|----------|---------------------------|-------|----------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|------------------|---------|--------|
| 1 | 10,75 | 1,0315 | | 14,50 | 145,50 | 2,1629 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | 0,1146 | | | | -0,0183 | | | -0,0740 | -6,2623 | 4,0437 |
| 2 | 14,00 | 1,1461 | | 20,50 | 139,50 | 2,1446 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | 0,0779 | | | | -0,0257 | | | -0,0700 | -3,0311 | 2,7237 |
| 3 | 16,75 | 1,2240 | | 28,50 | 131,50 | 2,1189 | | 383 | 2,611 | | | |
| | | | 0,0660 | | | | -0,0308 | | | -0,0660 | -2,1429 | 2,1429 |
| 4 | 19,50 | 1,2900 | | 37,50 | 122,50 | 2,0881 | | 393 | 2,545 | | | |
| | | | 0,0524 | | | | -0,0389 | | | -0,0640 | -1,3470 | 1,6452 |
| 5 | 22,00 | 1,3424 | | 48,00 | 112,00 | 2,0492 | | 403 | 2,481 | | | |
| | | | -0,0202 | | | | -0,0471 | | | -0,0600 | +0,4289 | 1,2739 |
| 6 | 21,00 | 1,3222 | | 59,50 | 100,50 | 2,0021 | | 413 | 2,421 | | | |
| | | | -0,0669 | | | | -0,0431 | | | -0,0570 | +1,5522 | 1,3225 |
| 7 | 18,00 | 1,2553 | | 69,00 | 91,00 | 1,9590 | | 423 | 2,364 | | | |
| | | | -0,0939 | | | | -0,0425 | | | -0,0550 | +2,2094 | 1,2941 |
| 8 | 14,50 | 1,1614 | | 77,50 | 82,50 | 1,9165 | | 433 | 2,309 | | | |

Tabla LXXI

Valores de las magnitudes que intervienen en la ecuación de Freeman y Carroll.
 Muestra B-6 Tratamiento en atmósfera de N₂.

| A | pend | logpend | $\Delta \log \text{pend}$ | w | w _r | log w _r | $\Delta \log w_r$ | T | T-110 ³ | $\Delta T-110^3$ | Y | X |
|---|-------|---------|---------------------------|-------|----------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|------------------|---------|--------|
| 1 | 7,50 | 0,8751 | | 9,00 | 131,00 | 2,1173 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | 0,1026 | | | | -0,0145 | | | -0,0740 | -7,0759 | 5,1034 |
| 2 | 9,50 | 0,9777 | | 13,25 | 126,75 | 2,1028 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | 0,0435 | | | | -0,0186 | | | -0,0700 | -2,3387 | 3,7634 |
| 3 | 10,50 | 1,0212 | | 18,25 | 121,75 | 2,0842 | | 383 | 2,611 | | | |
| | | | -0,0212 | | | | -0,0178 | | | -0,0660 | +1,1990 | 3,7079 |
| 4 | 10,00 | 1,000 | | 23,50 | 116,50 | 2,0664 | | 393 | 2,545 | | | |
| | | | -0,0223 | | | | -0,0192 | | | -0,0640 | +1,1615 | 3,3333 |
| 5 | 9,50 | 0,9777 | | 28,50 | 111,50 | 2,0472 | | 403 | 2,481 | | | |
| | | | -0,0483 | | | | -0,0178 | | | -0,0600 | +2,7135 | 3,3708 |
| 6 | 8,50 | 0,9294 | | 33,00 | 107,00 | 2,0294 | | 413 | 2,401 | | | |

Tabla LXXII

Energías de activación del proceso $TiO_2 \cdot nH_2O + TiO_2 + nH_2O$ para los diferentes materiales estudiados en Kcal/mol.

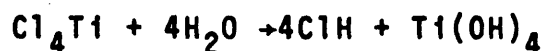
| Muestra | E_{aire}^* (Kcal/mol) | $E_{N_2}^*$ (Kcal/mol) | E_{vacio}^* (Kcal/mol) | Intervalos de temperatura (°C) |
|----------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| A ₁ | 14,8 | 17,9 | --- | 50 - 200 |
| A ₂ | 8,7 | 15,3 | --- | 50 - 100 |
| A ₃ | 20,7 | 10,8 | --- | 50 - 150 |
| A ₄ | 11,8 | 8,2 | --- | 50 - 200 |
| B ₁ | 15,2 | 10,8 | --- | 50 - 150 |
| B ₂ | 18,7 | 12,3 | --- | 50 - 200 |
| B ₃ | 21,6 | 9,9 | --- | 50 - 200 |
| B ₄ | 15,1 | 15,9 | --- | 50 - 150 |
| B ₅ | 12,0 | 10,7 | --- | 50 - 200 |
| B ₆ | 7,0 | 20,7 | --- | 50 - 200 |

V. DISCUSSION

V. 1.- CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES PREPARADOS

V. 1a.- Composición Química

En las tablas III y IV de la sección II. 2a, figuran los resultados del análisis químico de los xerogeles de dióxido de titanio preparados, expresados en % de TiO_2 y de H_2O total. Con excepción de la muestra A-1, que se preparó en medio acuoso, las restantes de la serie A se obtuvieron mediante hidrólisis controlada de Cl_4Ti , con la cantidad teórica de agua requerida por la estequiometría de la reacción:



No obstante, en ningún caso la pérdida de peso corresponde a lo que cabía esperar si la composición del bihidrato $TiO_2 \cdot 2H_2O$, como se pone de manifiesto en la tabla siguiente, en la que se expresa la composición de los geles en moles de H_2O por mol de TiO_2 .

Tabla LXXIII

Composición en moles % de xerogel de TiO_2

| <u>Muestra</u> | <u>H_2O/TiO_2</u> |
|----------------|--------------------------------|
| A-1 | 1'12 |
| A-2 | 1'19 |
| A-3 | 0'39 |
| A-4 | 1'75 |

Se observa que la relación H_2O/TiO_2 varía entre límites amplios dentro de la serie, siendo mayor para la muestra preparada en alcohol butílico normal. Este hecho sugiere que la cantidad de agua retenida por el hidrogel depende de la naturaleza del disolvente orgánico empleado como medio de reacción.

En las muestras B-1, B-2 y B-3, se repiten las condiciones de preparación descritas para la muestra A-1, con la única salvedad de que el producto de partida es ahora un alcóxido de titanio. El análisis elemental de la muestra sólida arrojó el contenido en carbono que refleja la tabla IV de la sección II. 2a; estos datos sugieren que, en el caso de las muestras que fueron, después de hidrolizadas, abundantemente lavadas con agua, la pequeña proporción de carbono presente proceda de la fracción no hidrolizada del alcóxido. El contenido en carbono es más importante en las muestras B-4, B-5 y B-6, que fueron lavadas con alcohol, después de hidrolizadas. La presencia de alcohol probablemente limita la extensión de la hidrólisis del alcóxido, aumentando, así, la proporción de éste sin hidrolizar en la muestra del hidrogel.

Los resultados del estudio de las muestras sólidas, mediante espectroscopía infrarroja, apoyan las conclusiones del análisis químico. En efecto, en el espectro de las muestras B-4, B-5 y B-6, aparecen las bandas características del etóxido (1.120 , 1.066 y 1.028 cm^{-1}), isopropóxido (1.160 , 1.124 y 1.010 cm^{-1}) y butóxido normal (1.125 , 1.090 , 1.030 y 930 cm^{-1}), respectivamente, lo que confirma la presencia, en dichas muestras, de una cierta cantidad de los alcóxidos de titanio correspondientes, que no han sufrido la hidrólisis.

Por lo que se refiere a las muestras B-1, B-2 y B-3, el estudio, mediante infrarrojo, no proporciona información decisiva. La ausencia de las bandas de absorción de los tetraóxidos de titanio podría deberse a las limitaciones de la técnica para detectar la presencia de estos compuestos en la pequeña proporción que cabe esperar del contenido en carbono, puesto de manifiesto por el análisis elemental.

El análisis del conjunto de resultados expuestos nos lleva a la conclusión, de que el método de preparación seguido en la obtención de las muestras de la serie B conduce, en todos los casos, a hidrogeles de TiO_2 con un cierto contenido del alcóxido utilizado como material de partida, cuya presencia hay que atribuir a la limitación del proceso de hidrólisis, base de la preparación. Cuando las muestras se lavan con agua, la extensión de la hidrólisis es mucho mayor que cuando se lavan con el correspondiente alcohol, y ello condiciona la composición química del material resultante.

En la tabla LXXIV, figura la composición de los geles A y B, expresada en %. La proporción de alcóxido se ha calculado a partir del contenido en carbono de las diferentes muestras. Los datos ponen de manifiesto cómo la contribución a la pérdida de peso total de la fracción de alcóxido no hidrolizado aumenta considerablemente en las muestras que se lavaron con alcohol.

El método de preparación, pues, al influir en la composición del material sólido parece, en principio, que deba condicionar las propiedades y comportamiento de los xerogeles de dióxido de titanio.

Tabla LXXIV

Pérdida de peso

| Muestra | % TiO ₂ | % H ₂ O | % alcóxico | Total | % $\frac{\text{alcóxico}}{\text{total}}$ |
|----------------|--------------------|--------------------|------------|-------|--|
| A ₁ | 79'47 | 20'53 | -- | 20'53 | -- |
| A ₂ | 78'48 | 21'52 | -- | 21'52 | -- |
| A ₃ | 91'50 | 8'90 | -- | 8'90 | -- |
| A ₄ | 71'70 | 28'30 | -- | 28'30 | -- |
| B ₁ | 61'26 | 37'84 | 1'12 | 39'06 | 0'028 |
| B ₂ | 69'96 | 29'39 | 0'77 | 30'16 | 0'025 |
| B ₃ | 66'40 | 31'57 | 1'36 | 32'93 | 0'041 |
| B ₄ | 60'31 | 24'06 | 15'63 | 39'69 | 0'393 |
| B ₅ | 70'66 | 6'50 | 22'84 | 35'84 | 0'637 |

V. 1b.- Transformaciones de fase en los xerogeles de dióxido de titanio.

De los datos de difracción de rayos X, de las diferentes muestras, puede obtenerse información acerca del dominio de existencia de las fases *anatasa* y *rutilo* presentes, y de la dependencia entre la temperatura de transición y la historia previa del material. En las tablas V, VI, VII, VIII y IX, se recogen los espaciados reticulares correspondientes a la reflexiones observadas en los roentgenogramas de las muestras de las series A y B, y en los de los productos resultantes de su tratamiento térmico, a diferentes temperaturas. Para facilitar la identificación, figuran, asimismo, en dichas tablas, los datos correspondientes a las fases cristalinas *rutilo* y *anatasa*, que se utilizaron como sustancias de referencia.

El análisis de los datos, consignados en dichas tablas, ha conducido a los resultados que, en forma resumida, se presentan en la tabla X, donde se recogen las fases identificadas en las distintas muestras a cada temperatura. Hay que hacer observar, no obstante, que la ausencia de reflexiones no puede considerarse inequívocamente como falta de cristalinidad del producto o de ausencia de transformaciones de fase, que podrían, en algún caso, ponerse de manifiesto con otras técnicas. Cuando una fase cristalina se encuentra en pequeña proporción, en una matriz de una fase distinta, las reflexiones de la primera pueden quedar enmascaradas y pasar desapercibidas en el roentgenograma.

Refiriéndonos, en primer término, a las muestras de la serie A, el hecho más destacado es, sin duda, que mientras que la muestra A-1 (preparada por hidrólisis de Cl_4Ti en exceso de agua) conserva la estructura *anatasa* hasta los 500°C , aproximadamente, en que se transforma en

la variedad *rutilo*, las restantes muestras de la serie (preparadas en presencia de distintos alcoholes) acusan ya la presencia de la fase *rutilo* a la temperatura ambiente, e, incluso, en una de ellas (la A-3) no es detectable la fase *anatasa* a ninguna de las temperaturas ensayadas.

En las muestras de la serie B, preparadas todas ellas por hidrólisis de los alcóxidos de titanio, en las condiciones descritas previamente, se observa como hecho más importante la presencia en todas ellas de una fase amorfa o muy poco cristalina (muestra B-4) a la temperatura ambiente, que inicia su transformación en *anatasa* hacia los 200°C. La intensidad y nitidez de las reflexiones características de la fase *anatasa* aumenta en los materiales tratados a temperaturas superiores, lo que indica, evidentemente, que, en el xerogel, tiene lugar un proceso de reorganización interna acompañado de un crecimiento de los microcristales. A los 600°C se aprecian ya las reflexiones propias de la fase *rutilo*, que, como sucedía antes con la *anatasa*, va aumentando de intensidad al tiempo que disminuyen las propias de la *anatasa* al aumentar la temperatura del tratamiento hasta que, por encima de 900°C, sólo se aprecian las reflexiones del *rutilo*.

Del examen del conjunto de datos expuestos, se deducen dos tipos de comportamiento de los xerogeles de dióxido de titanio: los de la serie A, que, con excepción del primero, se presentan ya a temperatura ordinaria como un sistema bifásico en el que coexisten las variedades *anatasa* y *rutilo*, y los de la serie B que inicialmente presentan carácter amorfo (con excepción del B-3, débilmente cristalino), para evolucionar primero a *anatasa*, desde los 200°C y, finalmente, a *rutilo*, a los 900°C, con un dominio de coexistencia de ambas fases entre 600° y 900°C.

Lo más destacado de las transformaciones de fase, señaladas es, sin duda, el hecho singular de la presencia de la fase *rutilo* en las muestras de la serie A, en condiciones ambientales, y la temperatura relativamente baja, 600°C, a que se inicia la transformación *anatasa+rutilo* en las muestras de la serie B. La velocidad de transformación parece, sin embargo, que es notablemente diferente de una serie a otra.

SHANNON y PASK han mostrado que la cinética de la transformación *anatasa+rutilo* puede describirse por un proceso de nucleación seguido de crecimiento de los núcleos, con energías de activación de 109 a 148 Kcal/mol, para la nucleación y de 100 a 190 Kcal/mol para el crecimiento de los núcleos, dependiendo de la naturaleza de los defectos presentes en el material. La presencia de los núcleos de *rutilo* en las muestras de la serie A a la temperatura ambiente, puesta de manifiesto por los rayos X, debe disminuir, en el valor de la energía de activación de nucleación, la energía total de activación del proceso de cambio de fase, con lo que, cabe esperar que la velocidad a la que éste transcurre sea más elevada en las muestras de la serie A que en las de la B, en estas últimas, la iniciación de la nucleación requiere suministrar, al sistema en transformación, la energía de activación necesaria para que los núcleos alcancen el tamaño crítico a partir del cual el proceso transcurran espontáneamente; a esto hay que añadir, la energía de activación del proceso de interfase o de crecimiento de los núcleos. De acuerdo con los resultados de los autores citados la suma de ambas energías de activación alcanza de 200 a 350 Kcal/mol para el proceso que nos ocupa, mientras que sería de 100 a 200 para la progresión de la transformación *anatasa+rutilo*, una vez iniciada. Esto justifica que, hasta los 600°C, no se observe, en las muestras de la serie B, la presencia

de *rutilo*, y que la transformación no sea completa hasta los 900 °C.

Cabe esperar, por otro lado, que el proceso de nucleación de la fase *rutilo* tenga lugar al tiempo que se produce la deshidratación del hidrogel. La energía de activación del proceso de deshidratación (que ha sido calculada a partir de los termogramas obtenidos en régimen lineal de temperatura creciente por el método de FREEMAN y CAROLL) debe englobar la suma de las energías de activación de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos durante la transformación de fase. Si se examinan los valores obtenidos para dicha magnitud (tabla LXXII), se observa que, dentro de las fluctuaciones inherentes a la imprecisión del método, la energía de activación del proceso de deshidratación es más elevada, en general, para los geles de la serie B que para los de la A, de acuerdo con lo que cabía esperar de los hechos comentados más arriba.

V. 2.- DESHIDRATACION TERMICA DE LOS XEROGELES DE DIOXIDO DE TITANIO.

V. 2a.- Aspecto fenomenológico

En las fig. 4, 5 y 6, aparecen los termogramas de deshidratación de las muestras A-1, A-2, A-3 y A-4, obtenidos al aire, en atmósfera de nitrógeno y bajo vacío, respectivamente, y en las fig. 13 y 14, las correspondientes curvas de análisis térmico diferencial, obtenidas análogamente al aire y en atmósfera de nitrógeno. Dificultades experimentales impidieron realizar las experiencias de ATD bajo vacío.

Salvo en la muestra A-2, que sufre una deshidratación rápida al aire y mucho más lenta en atmósfera de nitrógeno, los termogramas de las restantes muestras no se modifican substancialmente al variar las condiciones de experimentación. El agua se pierde, en su mayor parte, entre 100 y 200°C, acompañando a este proceso un efecto endotérmico, como ponen de manifiesto las curvas de ATD. En éstas se observa, asimismo, un pico exotérmico poco acusado a 570°C (muestras A-1 y A-2) y 370°C (muestra A-4). Estas temperaturas coinciden, aproximadamente, con las que, a juzgar por los datos de difracción de rayos X, determinan la transición *anatasa*→*rutilo*. La muestra A-3, que contiene la variedad *rutilo* a la temperatura ambiente, no presenta efecto térmico alguno en el margen de temperaturas ensayadas.

El comportamiento de las muestras de la serie B es algo más complicado, particularmente el de las B-4, B-5 y B-6 que contienen, como los datos de absorción demuestran, una cierta cantidad de alcóxido, que no ha experimentado hidrólisis.

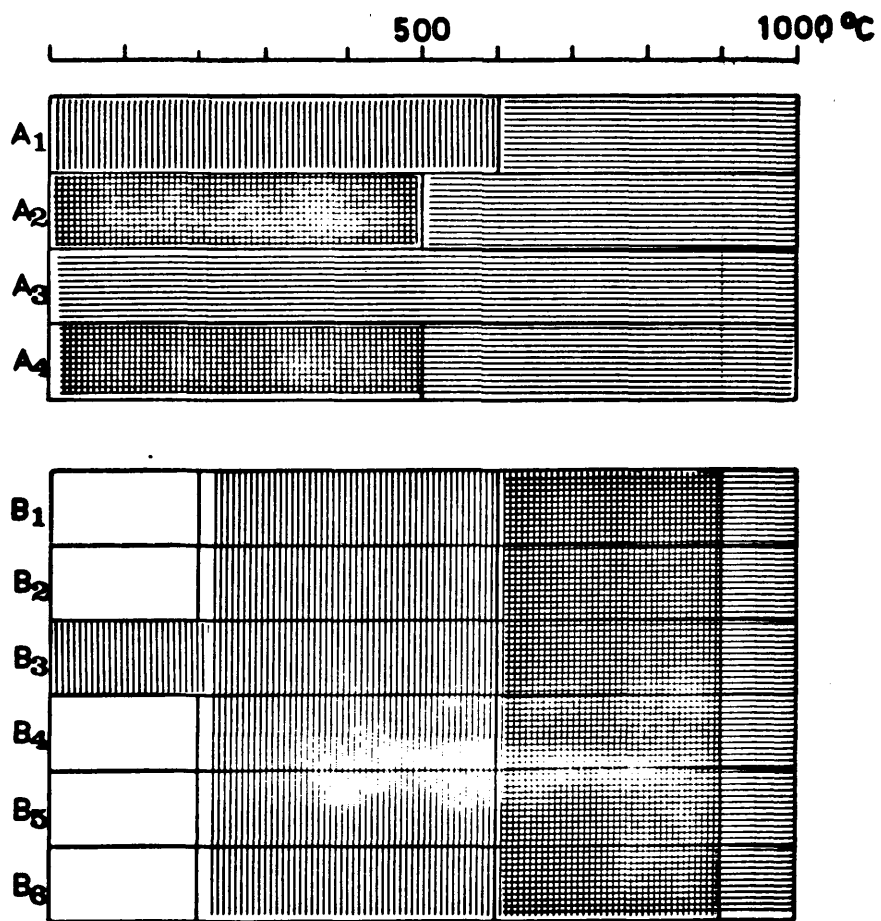


Fig. B.- Dominios de la estabilidad de las fases rutilo y anatasa en los xerogeles de TiO₂.

Los termogramas de las tres primeras muestras (B-1, B-2 y B-3) no experimentan modificación sensible al variar las condiciones de obtención (fig. 7, 8 y 9). Las correspondientes curvas de ATD muestran sendos picos exotérmicos a 250° y 450°C, que, según ponen de manifiesto los datos de difracción de rayos X, que fueron discutidos en la sección V. 1b., deben corresponder a la transformación *xerogel amorfo*→*anatasa*, el primero y *anatasa*→*rutilo*, el segundo.

Por lo que se refiere a los termogramas de las muestras B-4, B-5 y B-6, se observan marcadas diferencias entre los obtenidos al aire (fig. 8), en nitrógeno (fig. 10) y bajo vacío (fig. 12). Los dos últimos revelan que el proceso de descomposición térmica no es homogéneo, observándose "cuasi" mesetas en el termograma que sugiere la existencia de dominios de estabilidad con fuerte incidencia en la velocidad de descomposición. Este fenómeno se acusa mucho más en el termograma obtenido a la presión atmosférica, donde se aprecia, particularmente en las muestras B-4 y B-5, una ganancia de peso entre 250° y 350°C.

Las curvas de ATD de las muestras B-4, B-5 y B-6 presentan un pico exotérmico muy pronunciado a 250°C y otro, igualmente exotérmico, a 375°C (B-5), 400°C (B-4) y 430°C (B-6). La circunstancia de que el primero de esos picos pase de exotérmico a endotérmico, en las curvas obtenidas en atmósfera de nitrógeno y, asimismo, que los termogramas correspondientes no presenten ganancia de peso, entre 250° y 350°C, a diferencia de lo que sucede en los obtenidos al aire, sugiere que el efecto observado, se deba a una oxidación del alcóxido de titanio no transformado, catalizada por la superficie del sólido, suposición que viene apoyada por la presencia de residuo de carbón, que recubre aquél después de realizarse la experiencia.

En atmósfera de nitrógeno, a 250°C, el alcóxido no hidrolizado experimenta una descomposición, dando lugar a un pico endotérmico; pero, en presencia de oxígeno, tiene lugar, probablemente, una oxidación "in situ" con ganancia de peso y desprendimiento de calor. El segundo pico, por el contrario, que no cambia de signo con la modificación de la atmósfera circundante, debe corresponder a la reorganización de la fase *anatasa* para transformarse en la variedad más estable, a temperaturas altas, *rutilo*.

V. 2b.- Cálculo de la energía de activación

Siguiendo el método de FREEMAN y CARROLL, se ha calculado la energía de activación del proceso de deshidratación para las diferentes muestras, a partir de las auxotermas correspondientes. Los resultados se recogen en la tabla LXXII, y en la fig. 53 se representan algunas de las series de datos experimentales (tablas XLII a LXXI), de acuerdo con la ecuación de los autores antes citados.

Cabe señalar que, si bien existen algunas variaciones de una a otra muestra, la energía de activación es del mismo orden para una y otra serie de muestras, oscilando alrededor de 10 a 20 Kcal/mol y siendo, en promedio, más elevada para las muestras obtenidas por hidrólisis de los alcoholatos de titanio, que para los preparados a partir de Cl_4Ti . Este hecho parece que pueda relacionarse con el desplazamiento de la temperatura de transformación *anatasa*→*rutilo* que era, asimismo, más baja para las muestras de la serie A que para las de la B, como se discutió en el apartado V. 1b.

No se dispone de datos de energía de activación para el proceso de descomposición térmica bajo vacío, debido a la gran dispersión de los puntos experimentales que

- 211 -
hacen muy impreciso el trazado de la recta de cuya pendien
te se obtien el valor de la energfa de activación.

- 212 -

V. 3. EVOLUCION DE LA TEXTURA DE LOS XEROGELAS DEL OXI-
DO DE TITANIO CON EL TRATAMIENTO TERMICO.

V. 3 a.- Superficie específica

En las figuras 54 y 55 hemos representado los valores de la superficie, obtenidos utilizando el procedimiento de BET, en los geles correspondientes a la serie A, tratados a diversas temperaturas en aire y vacío respectivamente.

Es interesante tener en cuenta, llegados a este punto que el valor de la superficie, obtenido por el procedimiento de BET, no es necesariamente la superficie específica entendida como la superficie que posee un gramo del material objeto de estudio, ya que, en casos como el que nos ocupa, y, en general, en la descomposición térmica de sólidos, la presencia casi obligada de microporos implica que el valor obtenido por el método de BET se compone, en realidad, de dos términos, uno debido a la superficie libre externa y otro debido al volumen de microporos que por sus especiales características de tamaño no sólo se recubren de una monocapa, sino que se llenan de líquido a presiones relativamente bajas.

Puede observarse que, en todos los casos, el tratamiento a 105°C produce un gel de superficie elevada, del orden de 300m²/gr y que, en tratamientos acumulativos a temperaturas superiores, se produce una marcada disminución en el valor del área BET.

De todas maneras, los valores finales, una vez tratadas las muestras hasta 450°C, siguen siendo bastante altos, del orden de 80 m²/gr.

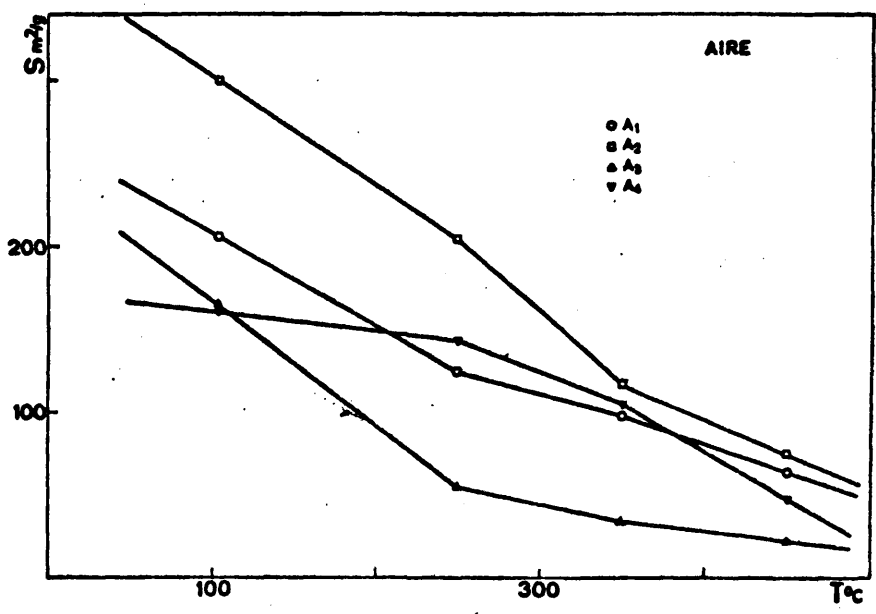


Fig. 54.- Superficie específica en función de la temperatura. Serie A (aire).

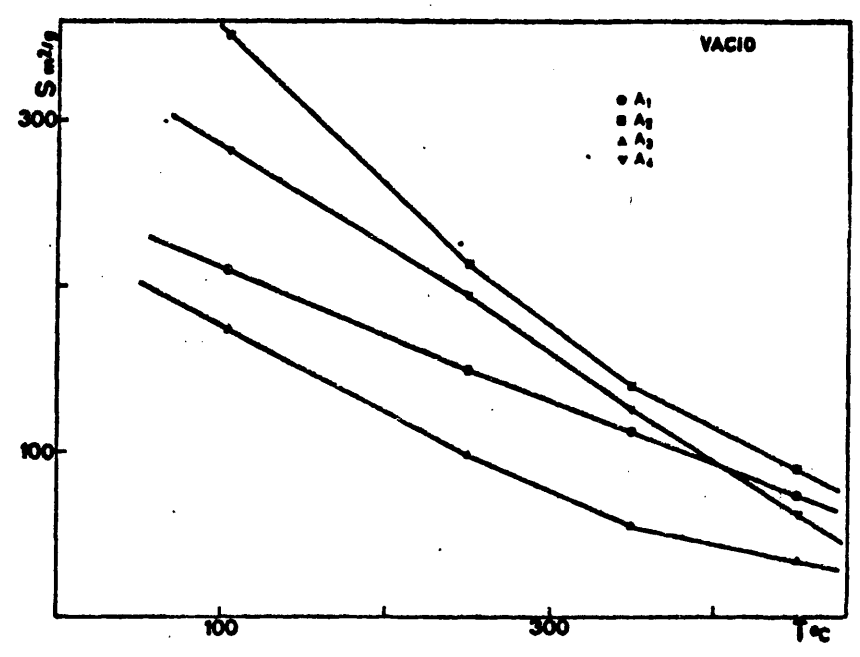


Fig. 55.- Superficie específica en función de la temperatura. Serie A (vacío).

De especial importancia parece ser el efecto producido por la presencia del alcohol etílico en el medio de precipitación, ya que da lugar a xerogeles con superficie más elevada que los obtenidos por hidrólisis del Cl_4Ti en agua pura o agua y otro alcohol, tal como isopropílico y n-butílico, y esto, tanto si el subsiguiente tratamiento térmico se realiza en aire, como si tiene lugar en vacío. Si bien las diferencias entre los puntos de ebullición de estas sustancias no son muy grandes, está claro que es el etanol el de punto de ebullición más bajo, como se advierte en la tabla siguiente:

Tabla LXXV

| <u>Substancia</u> | <u>Punto de ebullición (°C)</u> |
|-------------------|---------------------------------|
| agua | 100 |
| etanol | 78'4 |
| isopropanol | 82'4 |
| n-butanol | 118 |

Por el contrario, para un mismo gel no parecen existir grandes diferencias entre los valores de las superficies obtenidas en tratamiento a vacío o al aire.

La aplicación del método BET a las muestras en las que se efectuaron las isotermas completas de adsorción-desorción, y que, como decíamos en el capítulo II, fueron sometidas a tratamiento térmico más prolongado, suministran valores de la superficie que son ligeramente más altos, en el caso de las muestras A-1 y A-2, que los obtenidos después del tratamiento de dos horas en vacío a una misma temperatura y en el subsecuente tratamiento a 450°C, la textura se altera en proporción análoga, con lo que los valores finales de la superficie son, asimismo, más altos, como puede verse en la tabla siguiente.

Tabla LXXVI

| Muestra | 2 horas | 3 horas | 2 horas | 3 horas |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 105°C | 105°C | 450°C | 450°C |
| A-1 | 215'95 | 250'03 | 73'14 | 130'15 |
| A-2 | 352'00 | 407'48 | 89'10 | 193'78 |
| A-3 | 173'10 | 153'52 | 34'00 | 140'00 |
| A-4 | 282'00 | 163'00 | 62'16 | 184'75 |

Esto muestra las ventajas que pueden seguirse de la eliminación del disolvente a la temperatura más baja posible, aun con tiempos más largos, para evitar la alteración de la textura original del material.

En las fig. 56 y 57, hemos representado los valores de las superficies de las muestras B-1, B-2 y B-3, obtenidos por el procedimiento de BET. Independientemente de los valores absolutos que, por las razones que más adelante expondremos, están sujetos a un cierto error, en el caso de los sólidos microporosos, de la comparación de ambas figuras, puede deducirse que el tratamiento en vacío es mucho más favorable que uno análogo efectuado al aire para la obtención de un material de textura abierta y con gran superficie específica, lo que es probablemente debido a que, en el caso del tratamiento a vacío, se facilita la eliminación del disolvente y, consecuentemente, la apertura de los poros.

Por otra parte, si bien los datos de espectroscopia en el infrarrojo indicaban que la hidrólisis había sido total, el análisis elemental de estas muestras (tabla IV) indica que aun está presente un ligero porcentaje de materia orgánica, cuya oxidación en el caso del tra

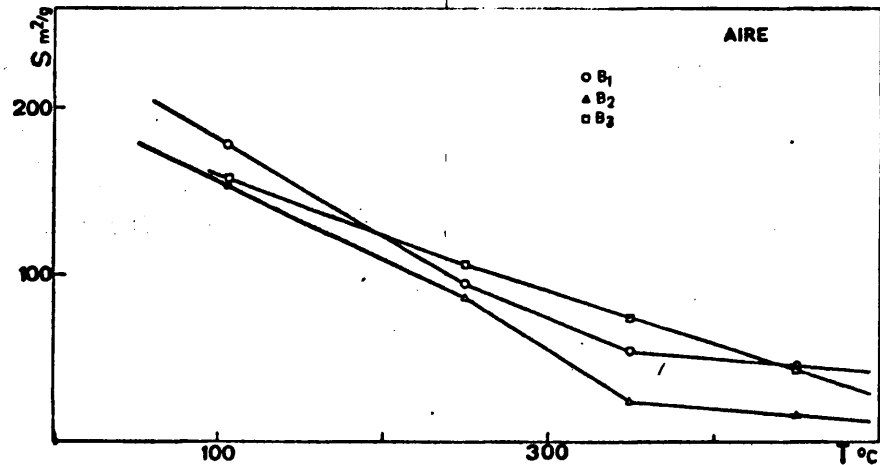


Fig. 56.- Superficie específica en función de la temperatura. Muestras B-1, B-2 y B-3 al aire.

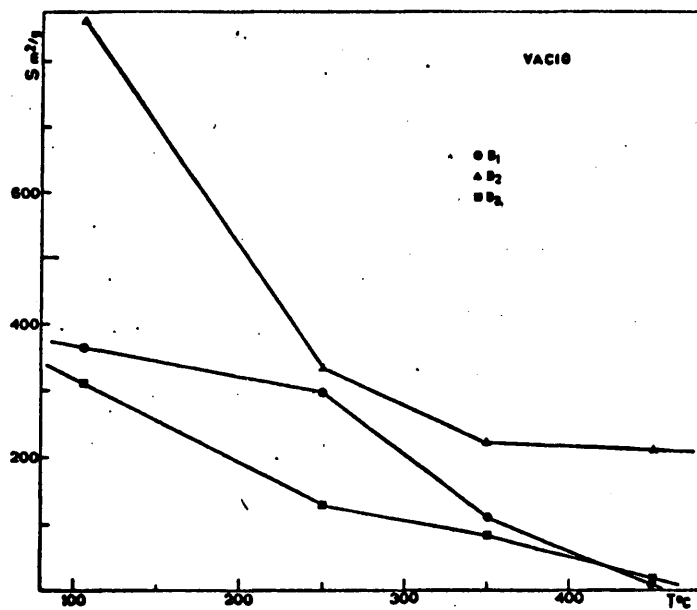


Fig. 57.- Superficie específica en función de la temperatura. Muestras B-1, B-2 y B-3 (vacío).

217

tamiento al aire, puede dar lugar a depósitos carbonosos con la consiguiente obturación de algunos poros. Esto conduciría a encontrar menores superficies, en el caso de las muestras tratadas al aire. Este efecto es mucho más marcado, sin embargo, en el caso de las muestras B-4, B-5 y B-6, de las que nos ocuparemos a continuación.

De cualquier forma, el tratamiento a 450°C da lugar a la alteración de la textura, en una magnitud análoga, en todos los casos, esto es, el gel que tenía la superficie más alta después de tratarlo a 105°C sigue teniendo la superficie más alta después de tratarlo a 450°C.

Por lo que respecta a los valores de la superficie BET, para las muestras B-4, B-5 y B-6, fig. 58 y 59, éstos no hacen sino reflejar de manera numérica lo que referiremos al hablar de la evolución de la textura.

La consideración global de los valores de la superficie BET indica que, en todos los casos, es más favorable un tratamiento a vacío a 105°C (2 horas), donde se obtiene una superficie media de, aproximadamente, $361 \text{ m}^2/\text{gr}$ que un tratamiento equivalente al aire, donde la superficie media es de sólo $226 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Sin embargo, en el tratamiento a 450°C, la alteración de la textura da lugar a valores medios de las superficies sólo ligeramente distintos: en vacío, $38'5 \text{ m}^2/\text{gr}$, y en aire, $47'5 \text{ m}^2/\text{gr}$.

Si consideramos, de una parte, los geles obtenidos a partir de los alcóxidos, y, de la otra, los procedentes de la hidrólisis del Cl_4Ti , vemos que, por un tratamiento al aire, la superficie BET media obtenida, es equivalente a $220 \text{ m}^2/\text{gr}$ y $232 \text{ m}^2/\text{gr}$, respectivamente, mientras que, a va

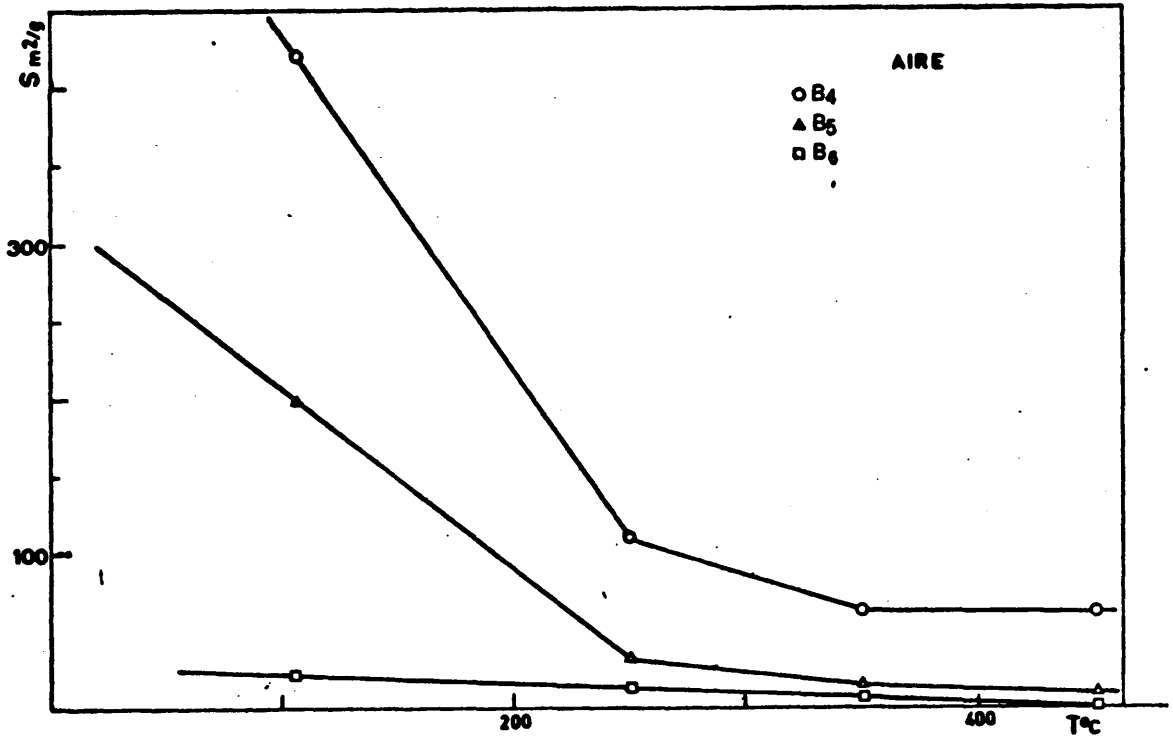


Fig. 58.- Superficie específica en función de la temperatura. Muestras B-4, B-5 y B-6 al aire.

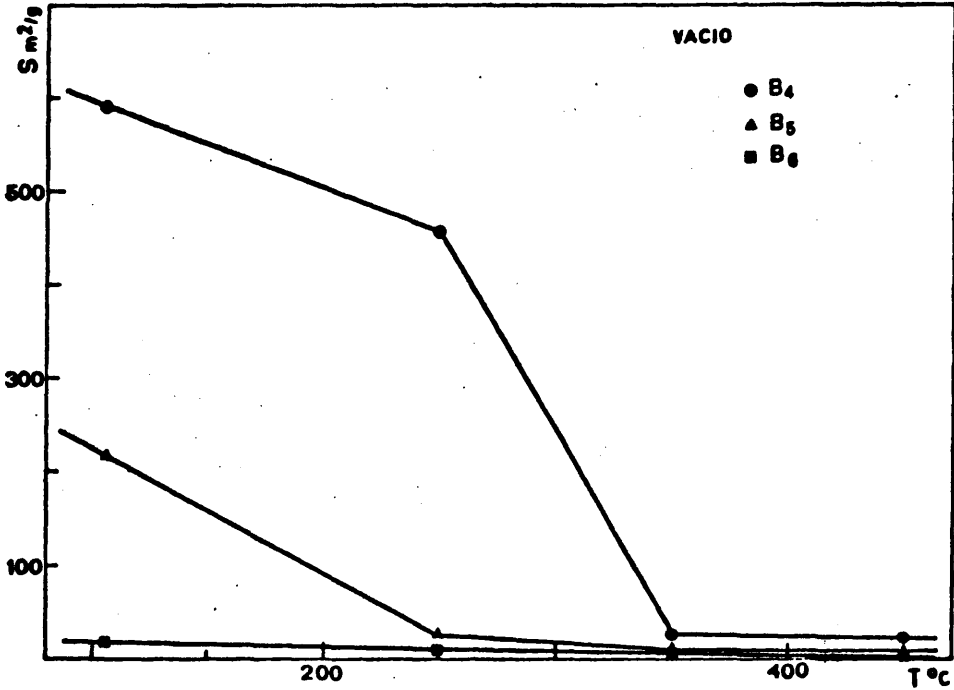


Fig. 59.- Superficie específica en función de la temperatura. Muestras B-4, B-5 y B-6 (vacío).

cfo, son de textura más abierta los geles obtenidos de los alcóxidos, cuya superficie media es de 467 m²/gr, frente a 255 m²/gr en el caso de los obtenidos al aire.

Por el contrario, en el tratamiento a 450°C en vacío, la superficie media final es mayor en el caso de los geles procedentes de la hidrólisis de Cl₄Ti (65 m²/gr, frente a 12 m²/gr) y, asimismo, si este tratamiento a 450°C se efectúa al aire sigue siendo mayor la superficie media de los geles procedentes del tetracloruro (S_{BET} media = 60 m²/gr, frente a 35 m²/gr, para los procedentes de la hidrólisis de los alcóxidos). Estos resultados se pueden presentar en forma de tabla como se indica a continuación:

Tabla LXXVII
SUPERFICIE BET MEDIA (m²/gr.).

| | Tratamiento a vacío | | Tratamiento al aire | |
|---|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | 105°C | 450°C | 105°C | 450°C |
| <u>Serie B:</u> | | | | |
| geles procedentes de alcóxidos | 467 | 12 | 220 | 35 |
| <u>Serie A:</u> | | | | |
| geles procedentes de Cl ₄ Ti | 255 | 65 | 232 | 60 |
| Media global | 361 | 38'5 | 226 | 47'5 |

V. 3b.- Volumen de poros

En las fig. 22 a 25 hemos representado las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77°K para las muestras correspondientes a la serie A, una vez tratadas a 105 °C y 450°C en vacío.

Puede observarse que presentan una forma intermedia entre las de los tipos II y IV y en las que, además, se pone de manifiesto la existencia de bucles de histéresis lo que sugiere la presencia de una textura porosa en todos los geles obtenidos por este procedimiento.

Asimismo, el elevado valor de la adsorción para valores relativamente bajos de la presión relativa sugiere la presencia de microporos, poros de tamaño muy pequeño -algunos autores sitúan el límite superior del tamaño de microporos hacia los 15 ó 20 Å- y en los que, por la proximidad de las paredes, existe un solapamiento de los potenciales de adsorción, con lo que ésta se ve favorecida con respecto al caso de una superficie libre.

Puede observarse, además, que las diferencias entre los distintos geles son relativamente pequeñas, presentando todos una textura extensa, como indica el área de los bucles de histéresis y con un amplio espectro de tamaños de poros. En todos los casos, el bucle de histéresis se cierra alrededor de $P/P_0 = 0'4$, lo que corresponde a un radio de KELVIN de unos 10 Å. Esto podría tomarse como un límite mínimo en el tamaño de poros de nuestro material, pero las limitaciones inherentes a la ecuación de KELVIN, en el caso de poros tan pequeños, unido a que, por lo dicho anteriormente, la propia forma de las isothermas sugiere la presencia de microporos, nos indican que es mejor no pronunciarse sobre el valor del tamaño mínimo de dichos poros.

Por lo que respecta a la evolución de la textura, en el curso del tratamiento térmico en vacío a 450°C, puede observarse que, en los casos de las muestras A-3 y A-4, esto es, las precipitadas con la cantidad estequiométrica de agua en medio alcohólico (isopropílico y n-butílico, respectivamente), no existen variaciones marcadas en la misma, como lo sugiere el que las isotermas obtenidas, después de tratar a 105 y 450°C, son bastante parecidas.

Por el contrario, en los casos de las muestras A-1 y A-2, procedentes de la hidrólisis del Cl_4Ti en agua pura y en agua más etanol, respectivamente, el tratamiento a 450°C produce una marcada disminución en la superficie y textura porosa, con respecto a los valores encontrados después del tratamiento a 105 °C.

Con el fin de obtener valores numéricos de estos cambios hemos efectuado el cálculo de la superficie por el método BET y, asimismo, hemos obtenido las distribuciones de tamaño de poros por medio del método PIERCE.

En las fig. 32 a 39 hemos representado las curvas acumulativas de volumen de poros, en función del radio de éstos, así como las correspondientes curvas diferenciales que representan el incremento de volumen por incremento de radio de poro, en función del radio de éstos. Las curvas están dispuestas de tal manera que las fig. 32 y 33 corresponden a la muestra A-1, tratada a 105 y 450°C, respectivamente, y así sucesivamente.

Puede observarse que, en todos los casos, las curvas presentan una forma análoga, excepto en la zona correspondiente a radios pequeños. Esto limita la información que podemos obtener, puesto que, al estar el método PIERCE (y la mayoría de los métodos de cálculo de distri-

buciones de tamaño de poros) basado en la ecuación de KELVIN poseen, naturalmente, las mismas limitaciones que ella y a las que nos referimos anteriormente.

En cualquier caso puede verse que las diferencias en la textura son más bien de índole cuantitativa, lo cual indica que dichas diferencias proceden fundamentalmente de la eliminación de una mayor o menor cantidad de disolvente, (agua más alcohol), en el curso de los tratamientos térmicos, lo que dejaría libre un volumen de poros mayor o menor, respectivamente.

En las fig. 26 a 28 hemos representado las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77°K , obtenidas en las muestras procedentes de la hidrólisis en agua pura de los alcóxidos de titanio, correspondientes a los alcoholes etílico, isopropílico y n-butílico. De acuerdo con los datos de infrarrojo, capítulo II, la hidrólisis era, en estos casos, total.

La forma de las isothermas, en analogía con la serie A, que discutimos anteriormente, es intermedia entre los tipos II y IV, aunque a bajas presiones se aprecia un cierto carácter de tipo I.

De las propias isothermas parece deducirse que es el isopropilato el que da lugar a un gel de textura más abierta. Por otra parte, el tratamiento térmico a 450°C , en vacío, produce una disminución drástica de la superficie específica, excepto en el caso de la muestra B-3, donde ya el producto inicial poseía menor superficie y el tratamiento no le afecta en gran medida.

Como en los casos anteriores hemos efectuado el cálculo de las distribuciones de volúmenes de poros por el procedimiento de PIERCE, que hemos representado en las fi

guras 40 a 45. Desgraciadamente, la variaciones de tamaños de poros parecen ocurrir en la zona de radios pequeños, donde de el método pierde validez y no es posible extraer datos cuantitativos fidedignos.

En las fig. 29, 30 y 31 hemos representado las isothermas de adsorción-desorción, correspondientes a las muestras preparadas por hidrólisis de un alcóxido en presencia del alcohol correspondiente. Una simple observación de las mismas indica que, en este caso, la obtenida a partir del etilato de titanio es la que, después de tratada a 105°C en vacio, posee una superficie mayor y una textura más abierta.

Recordemos que, en el caso de las muestras de la serie A, preparadas por hidrólisis del Cl_4Ti en solución hidro-alcohólica, era la muestra A-2, obtenida en presencia de etanol, la que daba lugar a un gel de textura más abierta.

Por el contrario, la muestra B-6 presenta una superficie bastante menor, encontrándose la obtenida a partir del isopropilato en una situación intermedia. Asimismo, del estudio estructural de las muestras, capítulo II, se deducía que, en todos los casos, se obtiene un sólido amorfo que ulteriormente se transforma en fase cristalina anatasa, para, a unos 900°C, convertirse en la fase rutilo. Por otra parte, de los datos de espectroscopía en el infrarojo se deducía que, en los casos de hidrólisis de los alcóxidos en presencia del alcohol, la hidrólisis, con la cantidad estequiométrica de agua, no es total, obteniéndose geles con una cantidad variable de sustancias volátiles.

El tratamiento a vacio a 450°C produce, en todos los casos la casi destrucción de la textura, como puede obu

servarse de la pequeñísima adsorción de gas, incluso para una presión relativa elevada. En este aspecto, la presencia de alcóxido en el gel parece ser la responsable de la disminución drástica de la superficie durante el tratamiento térmico, lo que podría deberse, al menos en parte, a la obturación de las entradas de los poros, por formación de depósitos carbonosos; ya que, en conjunto, es en la serie A donde los valores de esta magnitud se mantienen más altos después de la descomposición térmica.

Como en los casos anteriores, y, teniendo en cuenta las mismas limitaciones a que antes nos referíamos, hemos efectuado los cálculos numéricos de las distribuciones de tamaños de poros y de las superficies BET.

En las fig. 46 a 51 hemos representado las distribuciones de tamaños de poros.

Antes de referirnos en concreto a ellas, hemos de advertir que, por marcadas diferencias en las capacidades adsorptivas, no ha sido posible unificar las escalas. En cualquier caso está claro que para la muestra B-4, obtenida a partir del etanolato de titanio en medio hidro-etílico y, como era de esperar de la información de las isotermas, es aquí donde se produce una mayor variación de la textura porosa, aunque ésta es más bien cuantitativa. Así, aunque el máximo de poros posee un radio de, aproximadamente 40 Å, tanto después del tratamiento a 105°C, como a 450°C, el volumen y, por consiguiente, el número de estos poros, es muchísimo menor. Compárense las fig. 46 y 47 en las que se aprecia que la reducción es del orden de 40 veces.

En el caso de la muestra B-6, el proceso evolutivo es poco importante, tanto cuantitativa como cualitativamente, fig. 50 y 51.

Por último, de la muestra B-5 podemos decir que se encuentra en una situación intermedia.

V.3.c. Distribución de radios de poros

En las fig. 32, 34, 36 y 38, se han representado las curvas acumulativas y diferenciales de volúmenes de poros de las muestras A-1, A-2, A-3 y A-4, y en las fig. 33, 35, 37 y 39 las de los materiales obtenidos por tratamiento térmico de los xerogeles originales a 450°C durante dos horas, a la presión atmosférica. Las curvas de distribución correspondientes a los xerogeles de la serie B no tratados, y tratados, en las mismas condiciones que los de la serie A, aparecen en las fig. 40, 42, 44, 46, 48 y 50, y 41, 43, 45, 47, 49 y 51, respectivamente.

Como cabía esperar de la forma de las isotermas de adsorción (fig. 22 a 31), la distribución de radios de poros es heterogénea, aunque presenta un máximo muy acusado que se sitúa hacia los 20 Å para las muestras de la serie A (naturales y tratadas a 450°C) y entre los 20 y 40 Å en las de la serie B (naturales y tratadas a 450°C).

De las muestras de la serie A, la A-1 y la A-2 naturales son las únicas que presentan dos máximos de frecuencia en las curvas de distribución, pero los picos están tan próximos que puede decirse que se sitúan en el límite del poder resolutivo del método. En la muestra A-1, la contribución al volumen de poros total de los poros de radio mayor de 40 Å es de un 29%, mientras que los poros de radio comprendido entre los dos máximos contribuyen con un 35% aproximadamente. Para la muestra A-2, las contribuciones al volumen de poros total son 21% ($r > 45$ Å) y 52% ($20 < r < 45$ Å), respectivamente. La fracción de poros de $r < 20$ es, pues, en ambos casos poco significativa, y este hecho es aun más acusado en las muestras de la serie A, tratada a 450°C. Es de observar igualmente, que, a diferencia de la superficie específica, que se reduce considerablemente en los materiales tratados, el volumen de po-

ros experimenta una alteración muy pequeña.

Lo mismo puede añadirse para las muestras de la serie B, de las que sólo la B-6 natural presenta una distribución bimodal. El efecto del tratamiento térmico sobre la textura de las muestras de esta serie es más bien, cuantitativo que cualitativo, como se deduce de la comparación de las curvas de distribución de los diferentes materiales, antes y después de ser tratados.

Para hacer un análisis comparativo de las características texturales de los materiales en estudio, se han reunido, en las tablas LXXVIII y LXXIX, los parámetros más representativos de la distribución de radio de poros de cada muestra.

El examen de estas tablas pone de manifiesto que el tratamiento térmico afecta, fundamentalmente, a la superficie específica que experimenta una considerable reducción. Esta es particularmente acusada para las muestras de la serie B, es decir, las obtenidas por hidrólisis de alcóxidos de titanio. El volumen total de poros determinado a partir del nitrógeno adsorbido por gramo de muestra a $P/P_0 = 0.95$ (volumen de Gurvitsch), es siempre superior al que se obtendría sumando los incrementos, ΔV_p , correspondientes a cada presión de la curva de distribución, con la sola excepción de la muestra B-1 para la que ocurre lo contrario. El orden de magnitud de las discrepancias entre el volumen de Gurvitsch y el acumulativo, es el normal en este tipo de determinaciones. En todo caso, la diferencia es atribuible a la presencia de poros en las muestras de $r < 20 \text{ \AA}$, que no son tenidos en cuenta en el método de cálculo utilizado, pero que evidentemente contribuyen al volumen total en poros de la muestra, $v_{0.95}$. En efecto, como el procedimiento de evaluación de la porosidad de PIERCE pierde su significación para radios de poros inferiores a 15 \AA , debido

a las limitaciones de la ecuación de KELVIN, la fracción de volumen de poros de radio inferior a dicho valor no entra en el cómputo y ΣV_p debe ser inferior al volumen experimental, medido sobre la isoterma. La falta de concordancia entre V_p y ΣV_p implica, asimismo, la de las áreas correspondientes S_{BET} y ΣA_p , como puede observarse en las tablas LXXVIII y LXXIX.

La comparación del radio más frecuente de la distribución con el radio medio $\bar{r} = \frac{2V}{S}$ para los diferentes xerogeles pone de manifiesto que la concordancia es buena para las muestras de las series A y B naturales, pero las diferencias se hacen muy marcadas en los materiales tratados a 450°C, cuya textura ha evolucionado en cierta extensión.

Dado el volumen de poros, relativamente reducido de los xerogeles, es de esperar que una parte importante del nitrógeno adsorbido a cada presión de equilibrio proceda de la multicapa que recubre la superficie externa, y no solamente de la condensación capilar. Como la relación $\bar{r} = \frac{2V}{S}$ es válida, en rigor, cuando S corresponde a la superficie interna de un sistema de poros cilíndricos, cuanto más importante sea la contribución de la superficie externa a la total, más pequeño será el valor del radio medio aparente de poros.

El hecho quizá más destacado a señalar, por lo que se refiere a la evolución de la textura de los xerogeles por el tratamiento térmico es la brusca disminución de la superficie específica de las muestras de la serie B, lo que sugiere que la estructura interna de estos xerogeles es menos resistente que la de los correspondientes de la serie A. Esta suposición está apoyada, asimismo, por la disminución que experimenta el volumen de poros, particularmente, en el caso de las muestras B-1, B-4, B-5 y

B-6,y que podria deberse a un proceso de transporte y de de
posicion de material sobre las paredes internas de los po
ros, que provocaria su desaparicion parcial.

Tabla LXXVIII

Características texturales de las muestras A-1, A-2, A-3 y A-4 y de las A-1₄₅₀, A-2₄₅₀, A-3₄₅₀ y A-4₄₅₀, obtenidas por tratamiento térmico de las primeras a 450°C

| Muestra | S(m ² /g) | Volumen de Poros | | | máx. | ΣV _P | V _P |
|--------------------|----------------------|---|---------------------------|---------------------------|------|-----------------|----------------|
| | | cm ³ /g N ₂ (TPN) | cm ³ /g | RP en el | | | |
| | B.E.T. | ΣAP | a P/P ₀ = 0'95 | a P/P ₀ = 0'95 | | | |
| A-1 | 216 | 138 | 170 | 0'265 | 20 | 25 | 0'174 |
| A-2 | 352 | 98 | 219 | 0'341 | 25 | 20 | 0'251 |
| A-3 | 173 | 99 | 168 | 0'262 | 25 | 30 | 0'209 |
| A-4 | 282 | 174 | 151 | 0'235 | 20 | 17 | 0'217 |
| A-1 ₄₅₀ | 79 | 86 | 163 | 0'254 | 30 | 69 | 0'193 |
| A-2 ₄₅₀ | 89 | 188 | 183 | 0'285 | 20 | 64 | 0'251 |
| A-3 ₄₅₀ | 34 | 124 | 169 | 0'263 | 25 | 155 | 0'220 |
| A-4 ₄₅₀ | 52 | 176 | 150 | 0'234 | 25 | 72 | 0'210 |

Tabla LXXIX

Características texturales de las muestras B-1, B-2, B-3, B-4, B-5 y B-6, y de las B-1₄₅₀, B-2₄₅₀, B-3₄₅₀, B-4₄₅₀, B-5₄₅₀ y B-6₄₅₀, obtenidas por tratamiento térmico de las primeras a 450°C

| Muestra | B.E.T. | S(m ² /g) | Volumen de poros | | | | RP en el máx. | RP | ΣV | V _P |
|--------------------|--------|----------------------|------------------|---|--------------------|---------------------------|---------------|-------|----|----------------|
| | | | ΣAP | cm ³ /g N ₂ (TPN) | cm ³ /g | a P/P ₀ = 0'95 | | | | |
| B-1 | 363 | 177 | 152 | 0'236 | 20 | 13 | 159 | 0'247 | | |
| B-2 | 855 | 206 | 192 | 0'299 | 20 | 7 | 133 | 0'208 | | |
| B-3 | 309 | 28 | 116 | 0'180 | 16 | 12 | 103 | 0'161 | | |
| B-4 | 597 | 163 | 217 | 0'337 | 12 | 11 | 103 | 0'161 | | |
| B-5 | 216 | 191 | 130 | 0'202 | 25 | 19 | 131 | 0'204 | | |
| B-6 | 14 | 1 | 11 | 0'017 | 16 | 24 | 8 | 0'012 | | |
| B-1 ₄₅₀ | 10 | 102 | 109 | 0'170 | 20 | 335 | 85 | 0'133 | | |
| B-2 ₄₅₀ | 214 | 188 | 159 | 0'247 | 26 | 23 | 125 | 0'194 | | |
| B-3 ₄₅₀ | 14 | 183 | 115 | 0'179 | 14 | 254 | 105 | 0'163 | | |
| B-4 ₄₅₀ | 15 | 12 | 10 | 0'015 | 20 | 20 | 8 | 0'012 | | |
| B-5 ₄₅₀ | 10 | 4 | 7 | 0'010 | 18 | 20 | 3 | 0'005 | | |
| B-6 ₄₅₀ | 9 | 18 | 11 | 0'017 | 18 | 36 | 12 | 0'019 | | |

V. 3d. Mecanismo de alteración de la textura

Los datos que anteceden ponen de manifiesto que la modificación de la textura de los xerogeles de dióxido de titanio, por efecto del tratamiento térmico, consiste, esencialmente, en la reducción de la superficie específica, mientras que el volumen de poros resulta muy poco afectado salvo en las muestras B-4 y B-5, en la que se reduce en tre 20 y 60 veces. Como consecuencia, el radio medio de po ros aumenta considerablemente en los materiales tratados.

Los xerogeles están constituidos, como es sabido, por agregados poco densos de partículas pequeñas, de contor no irregular, y constituyen un sistema termodinámicamente inestable, a causa de su elevada energía superficial. De una manera parecida a lo que sucede en los líquidos, las regiones de mínima energía se encuentran en las zonas de contacto entre las partículas en las que el radio de curva tura de la superficie cóncava es más pequeña. Puede suponerse con fundamento, por tanto, que cualquier proceso de transporte de materia tenderá a depp sitar ésta, preferentemente, en dichas regiones, soldando las partículas entre sí y disminuyendo la superficie específica del material.

Aunque, con los datos de que se dispone, no es po sible dilucidar, sin ambigüedad, los mecanismos de tras porte de materia que son responsables de la desactivación del xe rogel, la consideración de los resultados que anteceden permite obtener alguna información acerca de los factores que parecen tener una influencia más decisiva en el pro ceso de alteración de la textura de los distintos materia les.

Dadas las características de las sustancias en estudio, cabe pensar que, a las temperaturas ensayadas, únicamente los fenómenos de difusión de superficie y trans

porte por evaporación-condensación son los que pueden jugar un papel significativo en el proceso de sinterización.

Para que los átomos de la superficie de un sólido puedan adquirir suficiente movilidad como para distinguir la temperatura de éste, debe ser superior a $0.3 T_m$, siendo T_m la temperatura TAMMAN o temperatura del punto de fusión de la sustancia en °K. La emigración de defectos reticulares, que caracterizan a la difusión de volumen, exige temperaturas de hasta 0.5 ó $0.6 T_m$. Para un óxido de titanio con $Pf=1830$, la temperatura que sería necesaria alcanzar, para que se iniciasen los procesos de difusión de superficie, sería del orden de los 357°C y, para que operase la difusión de volumen, se necesitaría subir hasta los 777°C .

La segunda de estas temperaturas es más alta que la utilizada en el tratamiento previo de las muestras bajo vacío, forzosamente limitada a 450°C , por la resistencia mecánica del vidrio de los portamuestras donde se realiza aquél.

Cuando se inicia la deshidratación del xerogel de dióxido de titanio, éste contiene una cantidad de agua que oscila entre uno y dos moles por mol de TiO_2 . Este agua, que se pierde a unos 350°C , en la mayoría de los casos, podría considerarse, de alguna manera, como la temperatura de fusión del sistema $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, aunque no pueda hablarse, en este caso, de una fusión congruente. En esta suposición la temperatura necesaria para que se inicien los procesos de difusión de superficie ($0.3 T_m$) se sitúa a temperaturas lo suficientemente bajas como para quedar comprendidas en la gama de las utilizadas en los tratamientos. Por otro lado, la presencia de vapor de agua, originado durante la deshidratación del gel, favorece, igualmente, la difusión al disminuir la energía de activación de este pro

ceso. Se admite actualmente, estableciendo analogías entre el comportamiento de superficies de separación de fases en sistemas sólido-gas y líquido-gas, que la presión de vapor de una superficie convexa es superior a la de una superficie cóncava de la misma naturaleza y a la misma temperatura. Este supuesto permite justificar el transporte de materia desde la primera a la segunda por un mecanismo de evaporación-condensación que conducirá a una densificación del material como consecuencia del relleno de sus intersticios o poros.

Tanto el proceso de difusión superficial como el de transporte en fase de vapor (evaporación-condensación) pueden dar lugar a la formación de aglomerados de partículas primarias, mediante el establecimiento, como una primera fase, de contactos intermicelares, seguida del relleno de las fisuras y la consiguiente reducción del área superficial. De estos dos procesos, el segundo operaría, preferentemente, de forma más selectiva, relleno de los poros por deposición de materia en las paredes internas de éstos o en las superficies cóncavas de los contactos intermicelares.

Para obtener información acerca de cuál de estos procesos puede considerarse como predominante, conviene analizar los valores que toma la relación S/V en las muestras originales y en las tratadas. En un sistema de poros cilíndricos, la relación de la superficie interna al volumen de los capilares vale $2/r$. Si como consecuencia de la deposición de materia en el interior de éstos, el radio varía en Δr , la relación vale ahora:

$$\frac{S}{V} = \frac{2\pi L(r - \Delta r)}{\pi L(r - \Delta r)^2} = \frac{2}{r - \Delta r}$$

tendiendo a aumentar a medida que crece el espesor de la capa depositada. Considerando los poros como los intersticios vacíos que quedan entre las partículas primarias del gel, se puede demostrar de un modo análogo, completamente general, por simples argumentos geométricos, que el área interna de los poros decrece más lentamente que su volumen, al disminuir el radio de los poros como consecuencia del depósito formado en su interior.

Cabe esperar, por consiguiente, que, si el proceso de transporte en fase de vapor predomina sobre el de difusión de superficie, el progresivo relleno de los poros se traduciría en un aumento de la relación S/V , mientras que, si el mecanismo determinante de la sinterización es la soldadura de las partículas y la formación de aglomerados de orden superior con disminución acusada de la superficie externa, la razón S/V debe decrecer en las muestras tratadas.

En la tabla LXXX se dan los valores S/V para las distintas muestras que han sido calculadas a partir de magnitudes directamente experimentales, sin supuestos previos acerca de la forma de los poros.

Puede observarse que, en las muestras de la serie B, la relación S/V varía mucho más acusadamente con el tratamiento térmico.

Tabla LXXX

Modificación de la relación S/V para los distintos materiales con el tratamiento térmico.

| | <u>S/V.10⁻²</u> | | <u>S/V.10⁻²</u> |
|--------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|
| A-1 ₁₀₅ | 8'14 | B-1 ₁₀₅ | 13'59 |
| A-1 ₄₅₀ | 2'87 | B-1 ₄₅₀ | 0'59 |
| A-2 ₁₀₅ | 10'32 | B-2 ₁₀₅ | 28'59 |
| A-2 ₄₅₀ | 3'12 | B-2 ₄₅₀ | 8'65 |
| A-3 ₁₀₅ | 6'60 | B-3 ₁₀₅ | 17'17 |
| A-3 ₄₅₀ | 1'29 | B-3 ₄₅₀ | 0'78 |
| A-4 ₁₀₅ | 12'00 | B-4 ₁₀₅ | 17'72 |
| A-4 ₄₅₀ | 2'65 | B-4 ₄₅₀ | 10'02 |
| | | B-5 ₁₀₅ | 10'68 |
| | | B-5 ₄₅₀ | 10'00 |
| | | B-6 ₁₀₅ | 8'22 |
| | | B-6 ₄₅₀ | 5'48 |

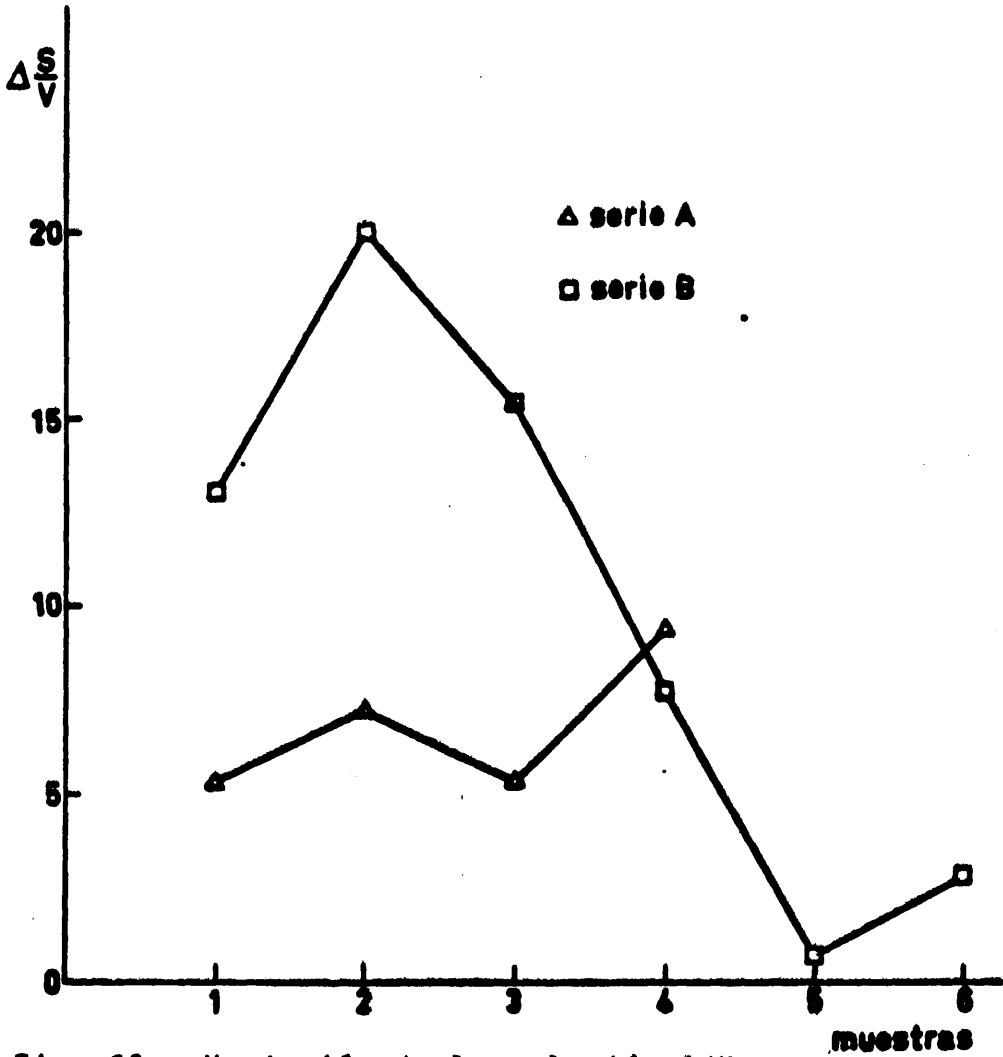


Fig. 60.- Variación de la relación S/V por efecto del tratamiento térmico en los diferentes xerogeles.

VI. CONCLUSIONES

En esta memoria se estudian las propiedades de superficie y transformaciones de fase de dos series de muestras de dióxido de titanio, que han sido preparadas utilizando dos métodos diferentes. La primera serie de muestras, a la que hemos denominado serie A, se obtuvo por hidrólisis de tetracloruro de titanio en agua pura o en disolución hidroalcohólica, en la que la cantidad de agua presente correspondió siempre a la requerida por la estequiometría de la reacción de hidrólisis; la segunda serie de muestras, o serie B, se preparó en las mismas condiciones que la primera, pero utilizando como material de partida distintos óxidos de titanio. Los estudios llevados a cabo sobre ambos tipos de materiales, nos han conducido a las siguientes conclusiones:

1. Los materiales preparados a partir de tetracloruro de titanio están constituidos por *anatasa*, *rutilo*, o por una mezcla de ambas variedades cristalinas, transformándose íntegramente en *rutilo* a 600°C. Los xerogeles obtenidos partiendo de alcoholatos de titanio, por el contrario, son amorfos a la temperatura ambiente, iniciando su transformación, en la forma *anatasa* a 200°C, y en la variedad *rutilo*, a 600°C. En ambos casos, las transformaciones de fase tienen lugar a temperaturas inferiores a las consignadas en la bibliografía, y van acompañadas de un efecto exotérmico.
2. Las transformaciones *anatasa+rutilo* se producen a temperaturas comparativamente más bajas de forma más completa en los xerogeles preparados por hidrólisis de tetracloruro de titanio que en los obtenidos a partir de los tetraóxidos de titanio. Este hecho cabe atribuirlo a la presencia de núcleos de rutilo en los primeros de estos materiales (puestos de manifiesto por difracción de rayos X) que disminuye la energía de activación total que requiere dicha transformación de fase, en la ener-

272

gía de activación correspondiente al proceso de formación de núcleos de *rutilo*. Contrariamente, en las muestras de la serie B, de carácter amorfo, la energía de activación total, necesaria para introducir las sucesivas transiciones, *gel amorfo*→*anatasa*→*rutilo*, comporta la suma de las energías de activación de nucleación de cada especie y las correspondientes al desplazamiento de las interfases, por lo que, cabe esperar, que la velocidad de transformación global sea más pequeña, y se requieran temperaturas significativamente más altas para completar la transformación que, en el caso anterior, de acuerdo con lo observado.

3. El método de obtención de los xerogeles parece influir en el comportamiento de éstos durante su termólisis. Si bien, todos ellos pierden su agua de constitución entre 100° y 130°C, acompañando este fenómeno de un efecto endotérmico, mientras los de la serie A, obtenidos por hidrólisis de Cl_4Ti , sólo presentan, en sus termogramas, un efecto exotérmico, correspondiente a la transición *anatasa*→*rutilo*; en los de la serie B, que fueron lavados con alcohol y no completamente hidrolizados, se observa un efecto exotérmico suplementario entre 250° y 350°C, acompañado de ganancia de peso, cuando la experiencia se realiza en presencia de aire. Este hecho hay que atribuirlo a la oxidación del resto de alcóxido no hidrolizado sobre la superficie del TiO_2 , como lo corrobora la ausencia tanto del pico exotérmico como del efecto de ganancia de peso mencionados cuando la experiencia se realiza en nitrógeno o bajo vacío.
4. Las energía de activación del proceso de deshidratación son significativamente más altas para los xerogeles de la serie B que para los de la serie A, si bien las diferencias entre los de las muestras de la misma serie no son muy notorios. Si se admite que, en dicha energía

de activación se engloban las energías de activación de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos de las fases *anatasa* y *rutilo*, las diferencias observadas entre los valores medios de esta magnitud en una y otra serie justifica que la transformación *anatasa*→*rutilo* se realice mejor y a temperatura más baja en las muestras de la serie A que en las de la serie B.

5. Los xerogeles preparados tanto por hidrólisis del Cl_4Ti , como de tetraalcoxido de titanio, ya sea en medio acuoso o en presencia de los correspondientes alcoholes, presentan una textura abierta, caracterizada por una superficie específica y un volumen de poros elevados, que oscilan, en promedio, de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.275 \text{ cm}^3/\text{g}$ para los materiales obtenidos a partir de Cl_4Ti a $470 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.251 \text{ cm}^3/\text{g}$ para los obtenidos a partir de tetraalcoxido, con la notable excepción del material procedente de la hidrólisis del butilato normal que posee una superficie y un volumen de poros excepcionalmente reducidos.
6. El tratamiento térmico de los xerogeles conduce, en todos los casos, a una reducción notable de la superficie específica que es mucho más acusada para los materiales preparados por hidrólisis de los tetraalcoxidos de titanio, que para los obtenidos a partir de Cl_4Ti . A 400°C , los primeros conservan una superficie que representa en promedio el 50% del área del material original, mientras que los segundos mantienen hasta un 25% de su superficie inicial.
7. El volumen de poros se reduce igualmente por efecto del tratamiento térmico y como en el caso anterior, la reducción es mucho más acusada para los materiales preparados a partir de los tetraalcoxidos de titanio (50%) que para los obtenidos por hidrólisis de tetracloruro de titanio (6%).

8. El tratamiento térmico a vacío conduce, en general, a superficies específicas más elevadas que el tratamiento al aire a temperaturas bajas, pero a temperaturas más altas, la reducción de la superficie es más importante en las muestras tratadas bajo vacío que en las tratadas al aire. Este fenómeno se acusa, particularmente, en los xerogeles preparados a partir de tetralcóxido de titanio en medio alcohólico.

- 9.-La modificación de la textura de los xerogeles de dióxido de titanio durante el tratamiento térmico, consiste, esencialmente para los de la serie A en la reducción de la superficie específica, mientras que los de la serie B experimentan una reducción simultánea de su área superficial y de su volumen de poros.

A las temperaturas utilizadas el proceso de sinterización viene determinado por la acción simultánea de los mecanismos de transporte denominados difusión de superficie y evaporación-condensación (transporte en fase vapor). El primero de estos mecanismos que opera a temperaturas entre $0'3$ y $0'4 T_m$, tiende a la aglomeración de las partículas primarias para formar núcleos de mayores dimensiones con notable disminución de la superficie específica del material, mientras que el segundo mecanismo conduciría a una disminución del volumen de poros, al producir un depósito de materia sobre las paredes internas de estos, como consecuencia del juego de las tensiones de vapor relativas de las superficies cóncavas y convexas del sistema de partículas.

En los xerogeles preparados por hidrólisis de Cl_4Ti , la relación superficie específica/volumen de poros disminuye menos por el tratamiento térmico que en el caso de los materiales obtenidos a partir de los tetralcóxidos de titanio. Esto, unido a la reducción mucho más

acusada del volumen de poros que experimentan los segundos sugiere que, de los mecanismos de transporte citados, en la sinterización de los xerogeles de la serie A operaría, esencialmente, la difusión de superficie, mientras que en el caso de los xerogeles de la serie B, operarían conjuntamente los mecanismos de difusión de superficie y transporte en fase de vapor produciendo, al mismo tiempo una disminución de la superficie específica y del volumen de poros.

10. Como se deduce de la representación de la variación de $\Delta \frac{S}{V}$ entre 105 y 450°C para los diferentes geles, la alteración de la textura es, en general, mucho más acusada en los materiales obtenidos a partir de los alcóxidos de titanio (especialmente en presencia de los alcoholes correspondientes) que en los preparados por hidrólisis de Cl_4Ti , en las condiciones descritas. No obstante el radio de poros más frecuente, conserva con ligeras oscilaciones su valor en los distintos materiales, con independencia del tratamiento térmico sufrido.

según el volumen de gases que experimentan los gases
- los gases que, de los mecanismos de transporte a
los, en la interacción de los gases de la serie A
operan, esencialmente, la difusión de superficie, más
que en el caso de los gases de la serie B, que
varían considerablemente los mecanismos de difusión de su-
perficie y transporte en fase de vapor produciendo, al
mismo tiempo una disminución de la superficie específica
de y del volumen de gases.

10. Como se puede ver de la representación de la variación de
a $\frac{2}{3}$ entre los gases para los diferentes gases, la
diferencia de la textura es, en general, mucho más gran-
de en los materiales obtenidos a partir de los electri-
cos de litio (aproximadamente en presencia de los li-
tos correspondientes) que en los otros gases por
los cuales se obtiene, en las condiciones descritas, la
mayoría de los gases de litio más frecuentes, conser-
vando características de los gases de litio referi-
dos, con independencia del tratamiento térmico sufrido.

VII. BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

- (1) L. BURSILL y B. HYDE. Progress in S.S. Ch., 7, (1972).
- (2) N.N. GREENWOOD. Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometría (versión española). Ed. Alhambra (1970).
- (3) R.J.H. CLARK. The chemistry of titanium and vanadium. (1968).
- (4) G. MUNUERA y F.S. STONE. Faraday disc. 52, 205, (1971).
- (5) C.F. GOODEVE y J.A. KITCHENER. Trans. Faraday Soc., 34, 902, (1938).
- (6) G. COHN y J.A. HEDVALL, J. Phys. Chem., 47, 603, (1943).
- (7) D.R. KENNEDY, M. RITCHIE y J. MACKENZIE, Trans. Faraday Soc., (1958), 54, 119.
- (8) R.I. BICKLEY, G. MUNUERA y F.S. STONE, citado por G. MUNUERA y F.S. STONE en Faraday disc. 52, 206, (1971).
- (9) R.D. MURLEY, citado por R.J.H. CLARK, The Chemistry of titanium and vanadium (1968).
- (10) D.R. GLASSON, J.S. JOHNSON y MARGARET A. SHEPPARD, J. appl. Chem., vol. 19 (1969).
- (11) Paint Industry, Processing and Materials Manual, vol.7, (1963).
- (12) G. KORTUM y G. HERZOG; Z. analyt. Chem., 190, 239, (1962).
- (13) R.D. SHANNON y J.A. PASK. J. Am. Ceram. Soc., 48 {8}, 391, (1965).
- (14) W.F. SULLIVAN y S.S. COLE. J. Am. Ceram. Soc., 42 {3}, 127, (1959).
- (15) C.N.R. RAO, Can. J. Chem., 39 {3}, 498, (1961).
- (16) J. SELBIN. J. Chem. Educ., 41{2}, 86, (1964).
- (17) D. DELAFOSSE, C.R. Acad. Sci. Paris, 240, 1991, (1955).
- (18) J. BEUKEMKAMP y K.D. HERRINGTON. J. Am. Chem. Soc., 82, 3025, (1960).
- (19) B.I. NABIVANETS. Russ. J. Inorg. Chem., 7, 210, 212, (1962).
- (20) A.K. BABKO, G.I. GRIDCHINA y B.I. NABIVANETS; Russ.J. Inorg. Chem., 7, 66 (1962).

- (21) D.C. BRADLEY, Coord. Chem. Rev., 2, 299 (1967).
- (22) T. BOYD, J. Polymer. Sci., 7, 591 (1951).
- (23) J. MITRE, El bióxido de titanio en el proceso de coloreado de plásticos. Medidas reológicas en plastógrafo. Conferencia pronunciada en Expoquímica, Bilbao (1970).
- (24) P. PASCAN, Nouveau traité de Chimie minérale, Tomo IX, Masson, Paris, 101, (1963).
- (25) F.S. STONE, Anales Real Soc. Esp. Fís. Quím., 61, 109, (1965).
- (26) U. KALUZA y H.P. BOEHM, J. , J. Catalysis,
- (27) P.C. RICHARDSON, R. RUDHAM, A.D. TULLETT y K.P. WAGSTAFF, J.C.S. Faraday I, 68 {12}, 2200, (1972).
- (28) M.A. VICARINI, G.A. NICOLAON y S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim., nº5, 1651, (1970).
- (29) G.D. PARFITT, J. RAMSBOTHAM y C.H. ROCHESTER, J.C.S. Faraday I, 67 {3}, (1971).
- (30) P. JACKSON y G.D. PARFITT, J.C.S. Faraday I, 67 {8}, (1971).
- (31) P. JONES y J.A. HOCKEY, J.C.S. Faraday I, 67 {9}, (1971).
- (32) P. JONES y J.A. HOCKEY, J.C.S. Faraday I, 67 {9}, (1971).
- (33) G.D. PARFITT, J. RAMSBOTHAM y C.H. ROCHESTER, J.C.S. Faraday I, 67 {10}, (1971).
- (34) H. REMY. Treatise on inorganic Chemistry. Elsevier publishing company (1956).

II. METODOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

- (35) S. FUKUZAWA, K.M. SANCIER y T. KWAN, J. of Catalysis 11, 364-369, (1968).
- (36) M.A. VICARINI, G.A. NICOLAON y S.S. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. de France, 5, 1651, (1970).
- (37) M.R. HARRIS y G. WHITAKER, J. appl. Chem., 12, nov., (1962).
- (38) D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA y W. WARDLAW, J. Chem. Soc. 2027, (1952).

- (39) D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA y W.WARDLAW, J. Chem. Soc. 4204, (1952).
- (40) D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA y W.WARDLAW, J.Chem.Soc., 4220, (1952).
- (41) D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA, J.D. SWANWICK y W. WARDLAW, J. Chem. Soc. 2025 (1953).
- (42) R.C. MEHROTRA, Inorg. Chem. (1954).
- (43) J. CASARES y R. CASARES. Tratado de análisis químico. Madrid (1963).
- (44) B.H. WEISER y W.O. MILLIGAN, J. Phys. Chem., 514-519, (1933).
- (45) A. NAVROTSKY, J.C. JAMIESON y O.J. KLEPPA, Science, oct. 20, vol. 158, nº3799, 388-389 (1967).
- (46) A. NAVROTSKY y O.J. KLEPPA, J. Am. Ceram. Soc., 50, Nº11, (1967).
- (47) F.A. MILLER, G.L. CARLSON, F.F. BENTLEY y W.H. JONES; Spectrochimica Acta, 16, 135-235, (1960).
- (48) H. KRIEGSMANN y K. LICHT, Zeit. Elektrochem., 62, (10), 1163-1174, (1958).
- (49) A. JAMAMOTO y S. KAMBARA, J. Am. Chem. Soc., 81, 2663-2667, (1959).
- (50) R.J.H. CLARK. The Chemistry of titanium and vanadium, (1968).

III. EVOLUCION DE LA TEXTURA

- (51) T.D. DULTON, J. phys. Chem., 52, 1206, (1948).
- (52) E.P. BARRETT, L. G. JOYNER y P.P. HALENDA, J. A.C.S., 73, 373, (1951).
- (53) R. MONTARNAL; J. de Physique, 14, 732, (1953).
- (54) C. PIERCE; J. Phys. Chem., 57, 149, (1953).
- (55) S. BRUNAUER, P.M. EMMETT y E. TELLER, J.A.C.S., 60, 309, (1938).
- (56) C.D. HALSEY, J. Chem. Phys., 16, 937, (1948).
- (57) C.G. SHULL; J.A.C.S., 70, 1405, (1948).

- (58) J.H. DE BOER, B.C. LIPPENS, B.G. LINSEN, J.C.P. BROEKHOFF, A VAN DER MEUREL y TH. J. OSINGA, *J. of Coll. and Interface Sci.* 21, 405, (1966).
- (59) G.G. SHULL, P.B. ELKIN y L.C. ROESS, *J.A.C.S.*, 70, 1405, (1948).
- (60) B. IMELIK y J. FRANÇOIS-ROSSETTI, *Bull. Soc. Chim. France*, 153, (1957).
- (61) P.H. EMMETT: "Catalysis", J. Reinhold Pub. Co. New York, p. 31-69 (1954).
- (62) P.H. EMMETT y S. BRUNAUER; *J.A.C.S.*, 59, 1553, (1937).
- (63) A.WHEELER ;"Catalysis" , vol II. Reinhold Pub. Co. New York (1955).
- (64) S. BRUNAUER, L.E. COPELAND y D.L. KANTRO: "The solid-gas interface", vol. I, p. 413, Ed. E.A. Flood. Marcel Dekker Inc. New York (1966).
- (65) I. LANGMUIR: *J.A.C.S.*, 38, 2221, (1946).
- (66) I. LANGMUIR: *J.A.C.S.*, 39, 1848, (1947).
- (67) I. LANGMUIR: *J.A.C.S.*, 40, 1361, (1948).
- (68) C. ORR y J.M. DALLA VALLE: Referencia 48, p. 179.
- (69) S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING y E. TELLER; *J. A.C.S.*, 62, 1723, (1940).
- (70) P.W.M. JAKOBS y F.C. TOMPKINS en W.E. GARNER: "Chemistry of the solid state", Butterworths Sci. Publ. London, cap. III, p. 184-223, (1955).
- (71) S.J. GREGG: "The surface Chemistry of solids" 2nd. Ed. Cap. 7, Chapman & Hall Ltd. London (1968).
- (72) S.J. GREGG y K.S.W. SING: "Adsorción surface area and porosity", (1967).

IV. ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDRATAACION DEL $TiO_2 \cdot nH_2O$.

- (73) C.S. FREEMAN Y B. CARROLL. *J. Phys. Chem.* 62, 394, (1958).
- (74) K.L. MAMPEL. *Z. Physik. Chemie. A.*, 187, 43, (1940)
- (75) H.T.S. BRITTON, S.J. GREGG Y G.W. WINSOR, *Trans. Faraday Soc.* 48, 63 (1952).

(76) R. DELLYES. J. Chim. Phys. 60, 7-8, 1008 (1963).

V. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

(77) R. D. SHANNON y J.A. PASK., J. Am. Ceram. Soc.,
48 {8}, 391 (1965).

(78) C.S. FREEMAN y B. CARROLL, J. Phys. Chem. 62,
394 (1958).

(79) HOULDSWORTH, H.S. and J.W. COBB. Trans. Br. Ceram.
Soc., 23, 279-292 (1924), citados por MACKENZIE en
"Differential Thermal Analysis", vol. 1, p.229(1970).

(80) E.G. KUKOVSKII and Yu.V. KONONOV, Rentgen. miner.
Syrya, 1, 120-127 (1962), citados por MACKENZIE en
"Differential Thermal Analysis", Academic Press, vol.
1, p. 229 (1970).

(81) S.R. YOGANARASIMHAN and C.N.R. RAO, Trans. Faraday
Soc., 58, 1579-1589 (1962), citados por MACKENZIE
op. cit.

(81) W.F. SULLIVAN and S.S. COLE, J. Am. Ceram. Soc. 42,
127-133 (1959). citados por MACKENZIE, op. cit.

(82) I. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. 38, 2221 (1916).

(83) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT and E. TELLER, J. Amer. chem.
Soc. 60, 309 (1938).

(84) J. H. DE BOER "The Dynamical Character of Adsorption",
p. 34, Oxford University Press, London (1953) and D.
H. EVERET, Proc. chem. Soc. 38 (1957).

(85) J.H. DE BOER. op. cit. p. 61.

(86) C.M. HOLLABAUGH and J.J. CHESSICK, J. phys Chem. 65,
109 (1961).

(87) J.A. HOCKEY and B.A. PETHICA, Trans. Faraday Soc. 58,
2017 (1962) J.W. WHALEN, J. phys. Chem. 67, 2114 (1963).

(88) J.R. SAMS, G. CONSTABARIS and G.D. HASLEY, J. phys.
Chem. 66, 2154 (1962).

(89) J.M. HAYNES, J. phys. Chem. 66, 182 (1962).

(90) D.M. YOUNG and A. D. CROWELL, "Physical Adsorption of
gases", p. 120, Butterworth, London (1962).

- (91) J. de D. LOPEZ GONZALEZ, F.G. CARPENTER and. V.R. DEITZ, J. phys. Chem., 65, 112 (1961).
- (92) C. PIERCE and B. EWING, J. phys. Chem. 68, 2562 (1964).
- (93) K.S.W. SING y J.D. MADELEY, J. appl. Chem. 4, 365 (1954).
- (94) W.H. WADE, J. phys. Chem. 69, 322 (1965).
- (95) D.H. EVERETT, "The structure and Properties of Porous Materials", p. 95, Butterworth, Londres (1958).
- (96) D. DOLLIMORE y G.R. HEAL, J. appl. Chem. 14, 109 (1964).
- (97) J.P. IRVING y J.B. BUTT, J. appl. Chem. 15, 139 (1965).
- (98) W.H. WADE, J. phys. Chem. 68, 1029 (1964).
- (99) W.H. WADE, J. phys.Chem. 69, 322, (1965).
- (100) J.H. DE BOER y B.C. LIPPENS, J. Cat. 3, 38 (1965).
- (101) F.H. REID, Metal Finishing J. Londres (1960).