

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

Textura de geles de fosfato de aluminio

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Miguel Ángel, Alario Franco

DIRECTOR:

Andrés Mata Arjona

Madrid, 2015

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A - n.º 110

SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303527543

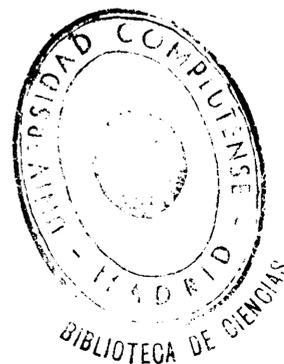
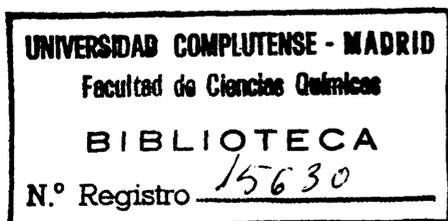
TEXTURA DE GELES DE
FOSFATO DE ALUMINIO

X-53-044079-1

TESIS DOCTORAL

por

MIGUEL ANGEL ALARIO FRANCO



Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID 1970

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Instituto de Química Inorgánica del C.S.I.C., a cuyo director, Profesor Gutiérrez Ríos, expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

Asimismo, quiero manifestar mi gratitud al Dr. D. Andrés Mata Arjona, Director de esta Tesis, quien me ha guiado desde el principio por el atrayente y arduo camino de la investigación científica. -- Sus valiosas sugerencias en la elección del tema, sus orientaciones en el desarrollo del mismo y su inestimable ayuda en la discusión de los resultados, han hecho posible este trabajo.

Igualmente valiosa ha sido la colaboración del Dr. D. Miguel Gayoso Andrade, Profesor Agregado de Química Inorgánica, en la interpretación de los resultados, y la de Juan Manuel Rojo, Alfonso Casal y Daniel Escolar en diferentes aspectos de la presente Tesis; la Srta. Concepción de la Cuesta se esmeró en la obtención de las curvas de análisis térmico y Luis Puebla efectuó los dibujos; para ellos también mi agradecimiento.

Este trabajo ha sido subvencionado por el Patronato de Igualdad de Oportunidades y la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación.

I N D I C E

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| I: INTRODUCCION | 3 |
| II: METODOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS | 11 |
| 1. Preparación de las muestras | 13 |
| a) Preparación del fosfato de aluminio | 13 |
| b) Tratamientos térmicos | 14 |
| 2. Análisis químico | 19 |
| 3. Difracción de rayos X | 20 |
| 4. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial | 23 |
| 5. Espectroscopía en el infrarrojo | 26 |
| 6. Microscopía electrónica y difracción de electrones | 31 |
| 7. Caracterización de las muestras por medio de los resultados obtenidos en los apartados anteriores | 33 |
| a) Muestra ácida | 33 |
| b) Muestra neutra | 44 |
| III: EVOLUCION DE LA TEXTURA DEL FOSFATO DE ALUMINIO DURANTE LA DESHIDRATAACION | 63 |
| 1. Determinación de la superficie específica a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno | 65 |
| a) Principio del método | 65 |
| b) Aparato de adsorción | 68 |
| c) Modo de operar | 73 |
| i) Calibrado previo | 73 |
| ii) Determinación del volumen muerto | 73 |
| iii) Obtención de los datos de adsorción y cálculo de la superficie específica | 74 |
| d) Límite de error de las medidas de superficie | 79 |
| e) Resultados | 88 |
| 2. Determinación de la distribución del volumen de poros a partir de las isotermas de adsorción-desorción | 92 |
| a) Principio del método | 92 |
| b) Técnica experimental y modo de operar | 106 |
| c) Corrección por la no idealidad del nitrógeno a bajas temperaturas | 106 |
| d) Forma de las isotermas y método de cálculo de las distribuciones de volumen de poros | 109 |
| e) Resultados | 115 |

| | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| 3. Evolución de la textura de la muestra ácida | 123 |
| i) Superficie específica | 123 |
| ii) Distribución de volumen de poros | 125 |
| 4. Evolución de la textura de la muestra neutra | 131 |
| i) Superficie específica | 131 |
| ii) Distribución de volumen de poros | 132 |
| IV: ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDRATACION DEL FOSFATO NEUTRO DE ALUMINIO | 141 |
| 1. Consideraciones iniciales | 143 |
| 2. Proceso de descomposición auxoterma | 144 |
| a) Estudio fenomenológico | 144 |
| b) Cálculo de la energía de activación | 144 |
| 3. Proceso de descomposición isoterma | 156 |
| a) Estudio fenomenológico | 156 |
| b) Cinética de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos | 165 |
| c) Evolución de la interfase reaccional; cálculo de la cantidad de reactivo transformado en función del tiempo | 166 |
| d) Estudio de las curvas α/t y elección de un modelo cinético | 169 |
| e) Interpretación de K | 176 |
| f) Cálculo de los errores absoluto y relativo de la energía de activación | 182 |
| 4. Cinética de la deshidratación y superficie específica del fosfato de aluminio | 185 |
| 5. Consideraciones acerca de los valores obtenidos para la energía de activación | 193 |
| V: CONCLUSIONES | 195 |
| VI: BIBLIOGRAFIA | 203 |

I: INTRODUCCION

La actividad de los catalizadores de cracking se debe en gran parte a la presencia de centros ácidos en la superficie de los mismos (1-7), habiéndose encontrado en algunos casos una ley de dependencia sencilla entre ambas propiedades (8-10). La naturaleza de estos centros ácidos se ha tratado de explicar por algunos investigadores basándose en consideraciones estructurales que postulan la existencia de regiones con deficiencia de carga en el gel, compensadas por protones que se comportan como centros ácidos Brønsted (12, 13). Para otros autores, sin embargo, las propiedades ácidas de los geles mixtos se deben a la presencia de cationes en la red cristalina que son capaces de compartir pares electrónicos, comportándose como centros ácidos de LEWIS -- (14). La fijación de moléculas de agua en estos centros activos y su eventual disociación justificaría la interconversión de los centros ácidos LEWIS en centros ácidos BRØNSTED y viceversa, como pretenden, entre otros, TRAMBOUZE "et al" (15-19) y MAPES y EISCHEMS (20).

Entre los factores que parecen determinar la aparición de centros ácidos en el gel, está la presencia en el mismo de cationes con diferente índice de coordinación. Por otro lado, los catalizadores mixtos que han demostrado mayor actividad para el cracking se encuentran formados por óxidos de distinta basicidad, como sucede por ejemplo con los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (21), $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, etc.

Entre los óxidos simples, la alúmina parece ser el único que presenta actividad catalítica para el cracking, y este hecho singular ha tratado de explicarse sobre una base estructural que tiene en cuenta el doble tipo de coordinación que presenta el aluminio en dicho compuesto (22). Como es sabido, la estructura de la alúmina puede considerarse formada por un empaquetamiento de átomos de oxígeno entre los que existen huecos octaédricos y tetraédricos. La dife-

rencia de energía entre un ion aluminio en coordinación octaédrica y tetraédrica es pequeña, y el que adonde una u -- otra dependerá, esencialmente, del entorno inmediato. La -- longitud del enlace entre el aluminio y el oxígeno, en el -- caso de la coordinación octaédrica, es del orden de $1,90 \text{ \AA}$, lo que implica una distancia entre dos átomos de oxígeno de $2,68 \text{ \AA}$. La coordinación tetraédrica supone un número menor de enlaces entre el aluminio y el oxígeno, pero los enlaces son más fuertes, debido a que la repulsión entre los átomos de oxígeno es menor. La longitud del enlace aluminio-oxígeno oscila en este caso entre $1,66$ y $1,76 \text{ \AA}$ (frente a $1,90$ en la coordinación octaédrica), mientras que la separación entre dos oxígenos contiguos es de $2,72$ a $2,88 \text{ \AA}$, mayor por tanto que en la coordinación octaédrica. Cuando el aluminio está hexacoordinado presenta carácter básico, mientras que cuando está coordinado tetraédricamente muestra carácter ácido de LEWIS (23).

Estos óxidos mixtos, cuando se obtienen por tratamiento térmico adecuado de geles hidratados, poseen generalmente una estructura abierta que les proporciona una superficie específica elevada y les confiere propiedades idóneas como catalizadores de contacto.

La accesibilidad de la superficie del catalizador a -- los gases reaccionantes es de considerable importancia en -- la selección de un material como catalizador de un proceso heterogéneo, y así, para un catalizador dado, cuanto mayor es la superficie accesible a las especies reaccionantes, mayor es su actividad. Hay que considerar, además, que, si -- bien la superficie del catalizador es rara vez homogénea, -- en el sentido de que todos los centros de adsorción sean -- equivalentes y que se intercambie la misma cantidad de energía entre cada molécula de adsorbato y cada centro del adsorbente, esta heterogeneidad energética no invalida la importancia de la superficie específica de un catalizador.

En todo caso, la superficie específica no es sino un --

aspecto, aunque muy interesante, de la propiedad física más importante de un catalizador, su textura. Esto se debe a -- que en un catalizador dado, la distribución del tamaño de -- poros puede ser tal que parte del mismo sea completamente -- inaccesible para moléculas de gran tamaño del reactante, y, más aún, puede restringir la velocidad de formación de los productos por impedir la difusión del reactante en la es--- tructura porosa interna. En consecuencia, el estudio de la textura de un sólido es de especial interés desde el punto de vista de su posible aplicación como catalizador de crack ing.

Estas exigencias de orden físico, junto con la ya man- cionada acerca del diferente carácter ácido de los componen- tes de un óxido mixto, limitan extraordinariamente el núme- ro de elementos susceptibles de dar lugar a catalizadores - de contacto.

De entre los posibles compuestos, se ha seleccionado - el fosfato de aluminio, PO_4Al , que puede considerarse forma- do por los óxidos P_2O_5 y Al_2O_3 , y que es susceptible de pre- paración en forma de gel hidratado, por lo que puede sumi-- nistrar un material de superficie específica elevada.

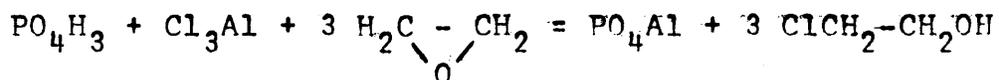
De los fosfatos de aluminio hidratados, los mejor ca-- racterizados son las especies naturales de fórmula $PO_4Al \cdot .2 H_2O$, para los que CECH y SLANSKY, en un detallado estu- dio (24) sobre más de 25 minerales procedentes de todo el - mundo, encuentran únicamente dos formas cristalinas: orto-- rómbica -VARISCITA- y monoclínica -CLINOVARISCITA o METAVA- RISCITA- cuyos homólogos e isomorfos fosfatos de hierro son la estrengita y la clinoestrengita respectivamente.

Otros investigadores (cf: JUO y ELLIS (25), MELTON (26) LINDSAY, PECH y CLARK (27), BACHE (28), etc) han estudiado la variscita como portador de fósforo en suelos ácidos, ha-

biendo encontrado para la superficie específica de la variscita cristalina sintética valores de $25 \text{ m}^2/\text{gr}$, y D'IVOIRE (29) ha realizado un estudio de estas formas cristalinas y de los diferentes hidratos intermedios desde el punto de vista de su estructura microcristalina.

Sin embargo, las propiedades de textura de estas sustancias, y las de sus productos de deshidratación, no han sido estudiados hasta ahora de manera sistemática, si bien de los trabajos de KEARBY (30), recientemente patentados en los Estados Unidos (31,32) se deduce que la textura del fosfato de aluminio es muy sensible al exceso de ácido fosfórico durante su preparación, así como a la rehidratación del material después de su tratamiento térmico previo, hecho este último notable, si se tiene en cuenta la resistencia de estos geles a la acción del vapor de agua a temperaturas elevadas.

El método utilizado por KEARBY (l.c.) que es en esencia una modificación del propuesto por ZIESE para obtener geles de hidróxido de aluminio (33), resulta sin embargo de masiado costoso para ser empleado a escala industrial. Por otra parte, no es evidente, en este caso, que las buenas cualidades del gel se deban exclusivamente al método de preparación, y hay razones para creer que la presencia del cloreto de etanol que se produce en la reacción:



contribuya, como la de otros disolventes orgánicos de baja tensión superficial, a inhibir el efecto perjudicial del agua sobre la textura del gel durante el proceso de desecación (34).

En el presente trabajo, hemos emprendido el estudio sistemático de la evolución de la textura del fosfato de calcio en el curso de tratamientos térmicos al aire y bajo vacío entre 25 y 500°C, en productos obtenidos en diferentes condiciones de preparación, para tratar de analizar la influencia que éstas tienen sobre la textura porosa y la superficie específica. Como parece probable que el mecanismo del proceso de deshidratación afecta a las propiedades de textura de estas sustancias, hemos creído conveniente estudiar la cinética del mismo en diversas condiciones experimentales, con el fin de obtener información acerca de dicho proceso.

En el transcurso de este estudio nos hemos servido de varias técnicas experimentales, y fundamentalmente de las de adsorción de gases a bajas temperaturas, difracción de rayos X y electrones, espectroscopia en el infrarrojo y análisis termogravimétrico y térmico diferencial.

II. METODOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

II.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

II.1.a: Preparación del fosfato de aluminio.

Se prepararon dos muestras que designaremos "ácida" y "neutra".

La muestra ácida se obtuvo por precipitación en frío - con exceso de disolución concentrada de hidróxido amónico - de una disolución 4 M de cloruro de aluminio y posterior disolución del gel de hidróxido de aluminio formado en ácido ortofosfórico 14 M, en condiciones tales que la relación -- pentóxido de fósforo/alúmina era de 2,75.

La disolución obtenida, de pH = 0,5, se calentó a re--flujo en baño de vapor durante dos horas, al cabo de las --cuales se formó un precipitado cristalino de fosfato de alu--minio. El precipitado se separó por centrifugación y des---pués de lavarle abundantemente con agua destilada se dejó -secar durante una semana sobre Cl_2Ca en vacío. A continua--ción se molió y tamizó, utilizándose la fracción compendi--da entre 0,50 y 0,08 mm.

La muestra neutra se preparó por precipitación en frío, con hidróxido sódico en disolución acuosa concentrada hasta pH = 4,9 a partir de una disolución de isopropilato de aluminio en ácido fosfórico en la que la relación pentóxido de fósforo/alúmina era, como en el caso anterior, de 2,75.

Esta muestra se separó por filtración y, a continua---ción, con el fin de eliminar el posible exceso de ácido fos--fórico, fue sometida a un proceso de dialización a través -de una membrana natural en agua pura a 50°C; dicho proceso

fue seguido por medidas de conductividad y se llevó a cabo hasta un valor constante de dicha magnitud. A continuación, la muestra fue filtrada, secada y tamizada en las mismas -- condiciones que la anterior.

Los reactivos utilizados en la preparación de las muestras fueron de calidad R.A., de la casa "E. Merck A.G. Darmstadt, Alemania", excepto el isopropilato de aluminio -- que, también de calidad R.A., era procedente de la casa --- "Dr. Theodor Schuchardt, Munich, Alemania".

II.1.b: Tratamientos térmicos.

Descripción de la técnica experimental para el trata-- miento de los geles:

El dispositivo utilizado para este fin consta de una -- línea de vacío y un sistema de calefacción, acoplado de mo-- do que permiten realizar el tratamiento de las muestras ba-- jo vacío a diferentes temperaturas.

La evacuación del sistema se consigue mediante una bom-- ba rotatoria de paletas y una difusora de mercurio. Como -- instrumento de medida de la presión se utiliza un manómetro McLeod.

Para el tratamiento térmico de los geles se utilizó -- una batería de cuatro hornos cilíndricos, de seis centíme-- tros de diámetro interior, calentados mediante resistencias, y dispuestos de tal manera que puedan desplazarse vertical-- mente a lo largo de dos guías paralelas fijadas en un basti-- dor metálico. La potencia de los hornos se calculó de mane-- ra que permitiese a éstos alcanzar rápidamente la temperatu-- ra de régimen sin riesgo para el material.

La regulación de la temperatura se realiza automáticamente mediante un termómetro de contacto asistido por un relé electrónico hasta los 250°C, y por encima de esta temperatura con ayuda de un regulador electromecánico mandado por un termopar de níquel-niquelcromo.

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

Para no sobrecargar las resistencias con intensidades innecesariamente altas y conseguir, al mismo tiempo, una temperatura más uniforme, se obtuvieron previamente las curvas tensión-temperatura para los distintos hornos, utilizándose después, para cada tratamiento térmico, una tensión sólo ligeramente superior a la necesaria para alcanzar la temperatura correspondiente.

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

Los diferentes tratamientos térmicos a que fueron sometidas ambas muestras se detallan en la Tabla I.

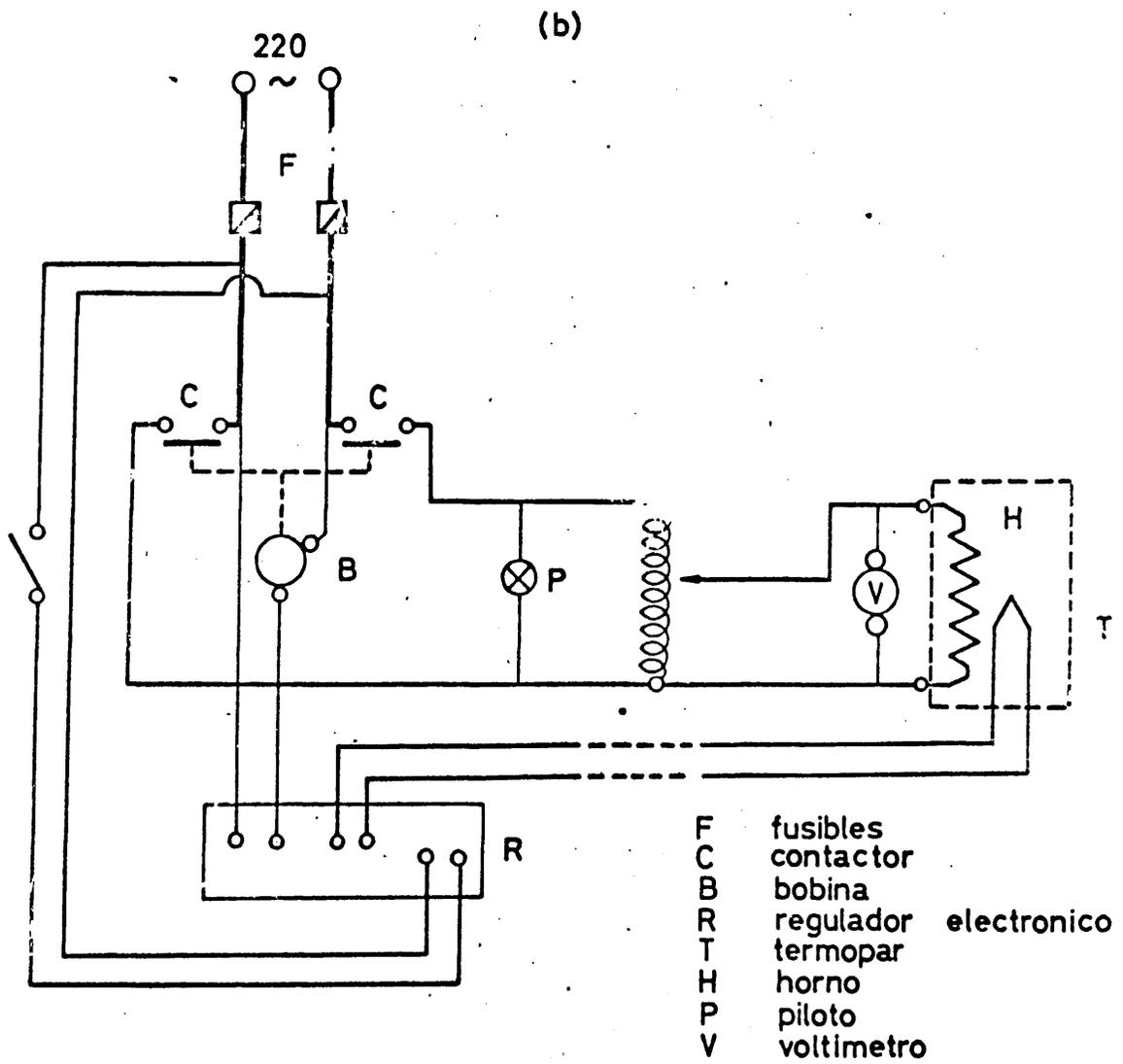
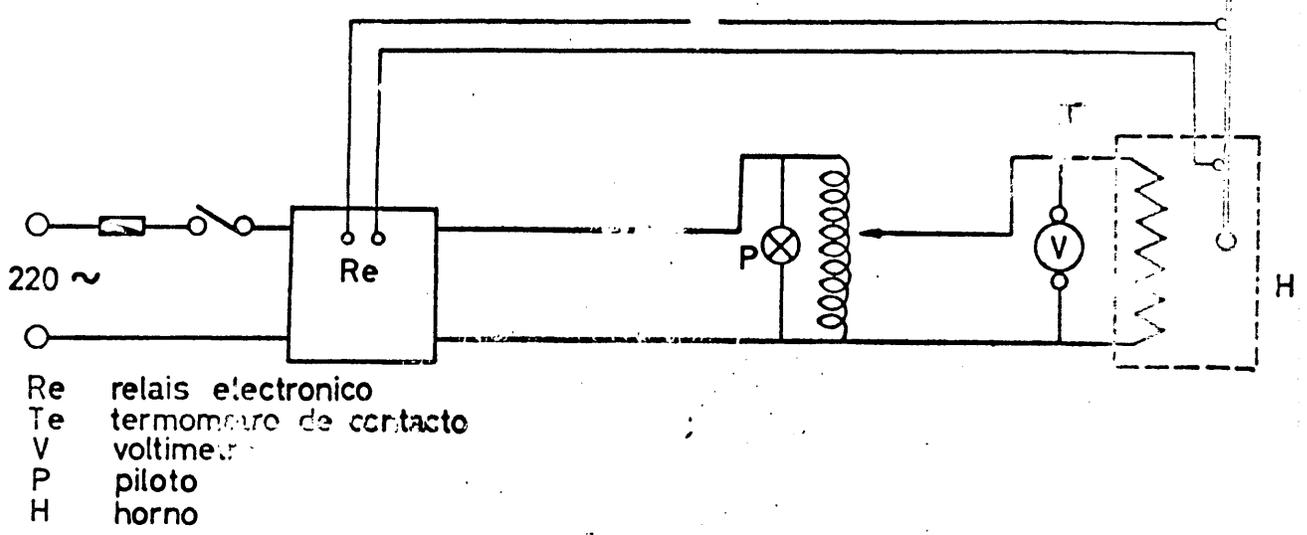


Fig. 1.- Esquemas de los circuitos de regulación automática de la temperatura.

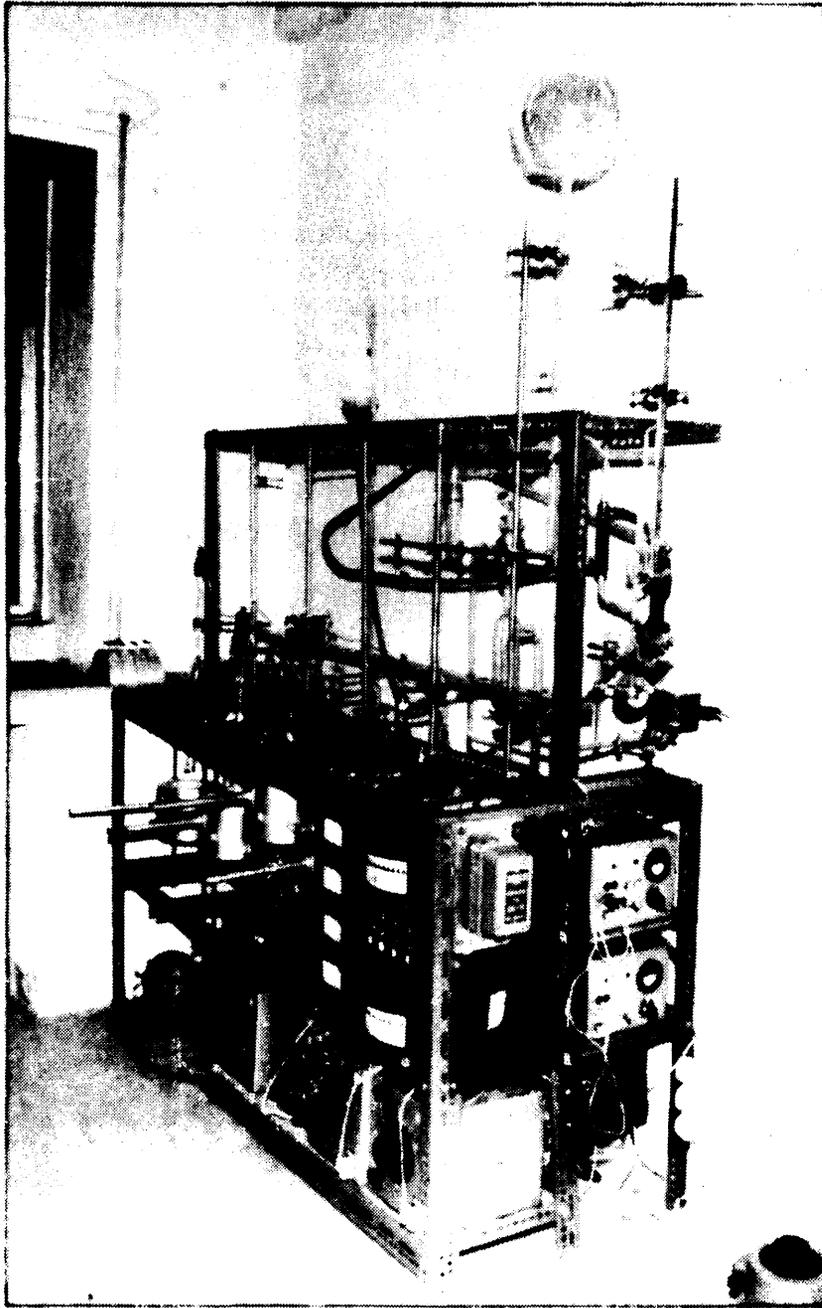


Fig. 2.- Vista general de la técnica experimental utilizada en el tratamiento de las muestras.

Tabla I

TRATAMIENTOS TERMICOS EFECTUADOS SOBRE LAS MUESTRAS (*)

| Muestra | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 | 300 | 350 | 400 | 450 |
|------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Acida tratada bajo vacío: A | A50 | A75 | A100 | A150 | A200 | A300 | A350 | A400 | A450 |
| Neutra tratada bajo vacío: B | | | B100 | B150 | B200 | B300 | B350 | B400 | B450 |
| Neutra tratada al aire: C | | | C100 | C150 | C200 | C300 | C350 | C400 | C450 |

(*) Estos tratamientos fueron acumulados, esto es desarrollados sucesivamente sobre una muestra, y el tiempo de tratamiento fue de 6 1/2 horas para la muestra ácida y de 5 horas para la muestra neutra, a cada temperatura.

II.2. ANALISIS QUIMICO.

El aluminio se determinó por gravimetría como oxinato. Una muestra del producto original, conteniendo aproximadamente el equivalente a 30 mg de Al_2O_3 , se disolvió en disolución 5 N de hidróxido sódico, para evitar la interferencia de los iones fosfato y, a continuación, se precipitó el aluminio con 8-hidroxiquinoleína en presencia de acetato amónico a pH = 7 (29).

El P_2O_5 se determinó por colorimetría del complejo fosfomolibdico formado en la reacción de la solución de fosfato con una de molibdato en medio ácido. El color, azul, se desarrolló por adición de sulfato de hidracina y ebullición posterior de la solución problema. La determinación exige una curva de calibrado (35,36).

El agua total se determinó como pérdida de peso por calcinación a $900^\circ C$.

Los resultados del análisis químico se expresan en la Tabla II.

Tabla II

COMPOSICION DE LAS MUESTRAS DE FOSFATO DE ALUMINIO

| Muestra | % P_2O_5 | % Al_2O_3 | % H_2O |
|----------|------------|-------------|----------|
| "ácida" | 55,0 | 16,0 | 29,0 |
| "neutra" | 44,9 | 32,3 | 22,8 |

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 $K\alpha$ de cobre filtrada por níquel con tiempos de exposición de seis horas.

Resultados:

En las Tablas III y IV figuran los espaciados d correspondientes a las diferentes reflexiones observadas en los diagramas de difracción de las muestras ácida y neutra y en los de los productos resultantes de su tratamiento térmico, junto con los encontrados en la bibliografía para las especies: $(PO_4H_2)_3Al$, variscita, PO_4Al , $(PO_3)_3Al$ y β -cristobalita.

Tabla IV

ESPACIADOS RETICULARES DE LA MUESTRA NEUTRA Y DE LOS PRODUCTOS DE SU DESHIDRATACION, ASI COMO DE LAS SUSTANCIAS DE REFERENCIA.

| Muestra | | C 450 | | Variscita (38) | | Sustancias de Referencia PO ₄ Al ortorrómbico (40) | | PO ₄ Al "B" (29) | |
|---------|-----|-------|-----|-------------------|-----|---|-----|--------------------------------|-----|
| d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I | d(Å) | I |
| 4,29 | 100 | 4,28 | 100 | | | 4,29 | 100 | 4,30 | 100 |
| 4,09 | 100 | 4,06 | 100 | | | 4,07 | 100 | 3,95 | 50 |
| 3,83 | 100 | 3,80 | 100 | 3,90 | 100 | | | | |
| 3,07 | 50 | 3,01 | | 3,05 | 100 | | | 3,04 | 50 |
| | | 2,96 | 80 | 2,92 | 100 | | | 2,91 | 50 |
| 2,88 | 50 | 2,86 | 10 | 2,87 | 100 | 2,86 | 12 | | |
| | | 2,50 | 90 | | | 2,50 | 18 | 2,51 | 50 |
| | | 2,32 | 40 | | | | | 2,32 | 40 |
| | | 2,09 | 20 | 2,08 | 50 | | | 2,10 | 40 |
| | | 1,71 | 10 | | | 1,71 | 3 | | |

II.4. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO.

Técnica experimental:

Las curvas de ATD fueron obtenidas en un aparato Delta therm, modelo D 2000; el calentamiento de la muestra se realiza en bloques de INCONEL, midiéndose las temperaturas con termopares protegidos de CROMEL-ALUMEL, y utilizándose como sustancia de referencia alúmina previamente calcinada a 1100°C; la cantidad de muestra utilizada fue de unos 40 mg y la velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, en todos los casos.

Por su parte, las curvas de ATG se obtuvieron en una termobalanza Deltatherm, modelo D 4000, que permite trabajar tanto al aire como bajo vacío; la cantidad de muestra utilizada fue de unos 15 mg y la velocidad de calentamiento fue en todas las experiencias de 10°C por minuto.

Resultados:

En las figuras 3 y 4 se representan las curvas termogravimétricas y termodiferenciales de las muestras ácida y neutra, indicándose, en cada caso, las condiciones en que fueron obtenidas.

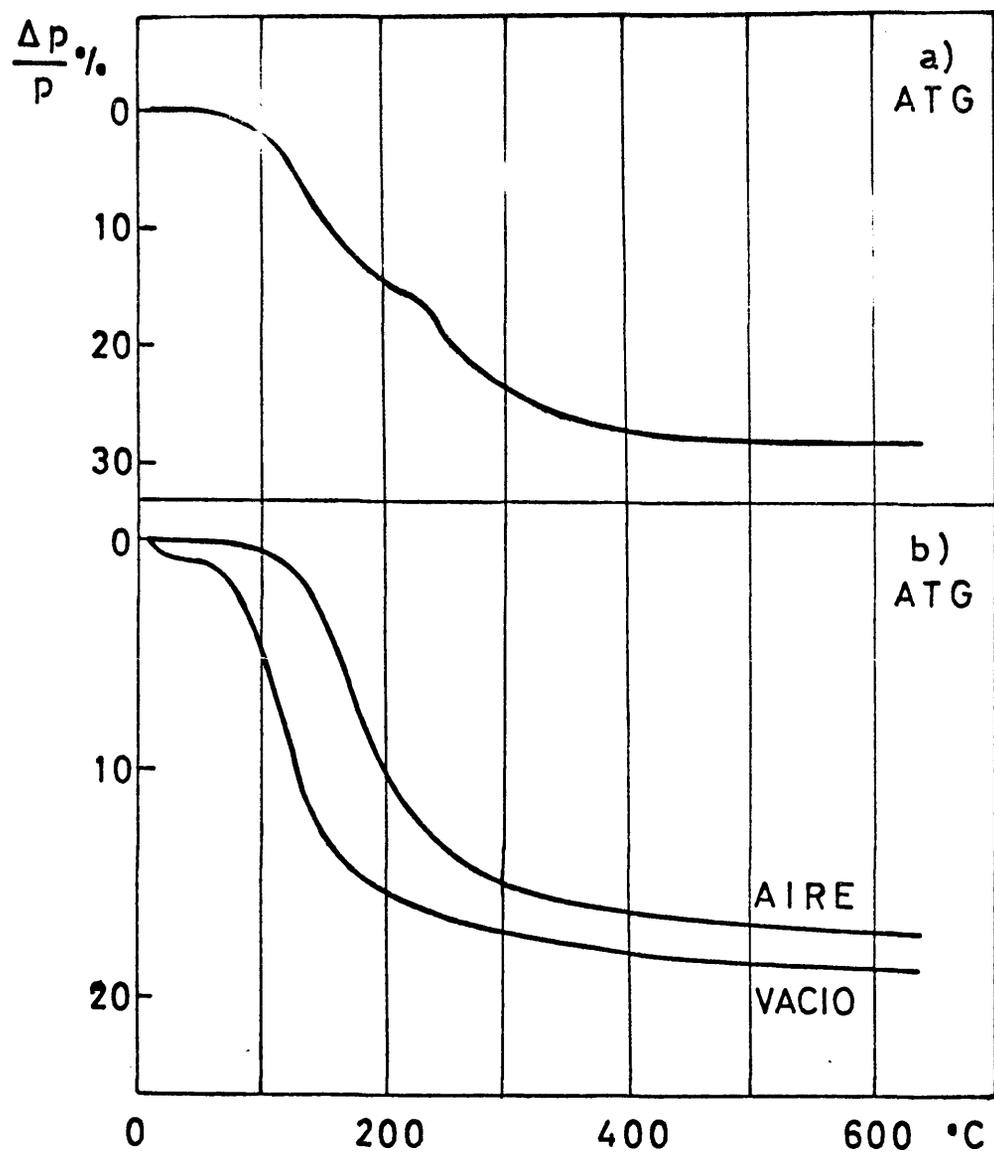


Fig. 3.- Curvas de análisis termogravimétrico.
 a) muestra ácida. b) muestra neutra.

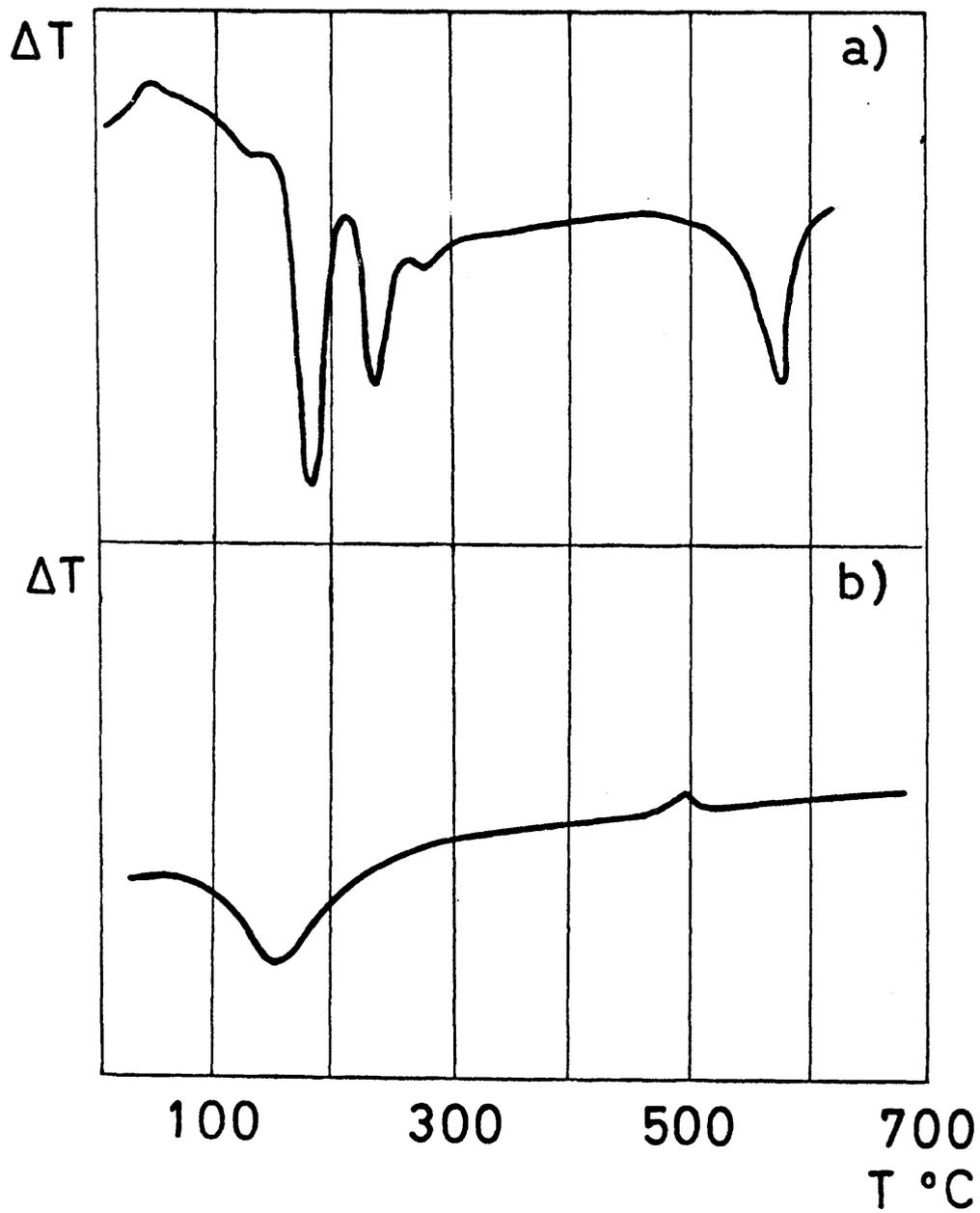


Fig. 4.- Curvas de análisis térmico diferencial.
a) muestra ácida. b) muestra neutra.

II.5. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.

Técnica experimental:

Se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 621, registrándose el espectro entre 4000 y 350 cm^{-1} . -- Las muestras, previamente tratadas en las condiciones que se especifican en cada caso, se diluyeron al 20% con bromuro potásico, preparándose con esta mezcla pastillas por compresión a 12000 kg/cm^2 bajo vacío.

Resultados:

En las figuras 5 y 6 se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras ácida y neutra respectivamente, y en la figura 7 se ha representado el espectro de esta última en la región de 900 a 1250 cm^{-1} , obtenido con mayor resolución.

En la Tabla V se dan las frecuencias de las bandas de absorción correspondientes a la primera de ellas.

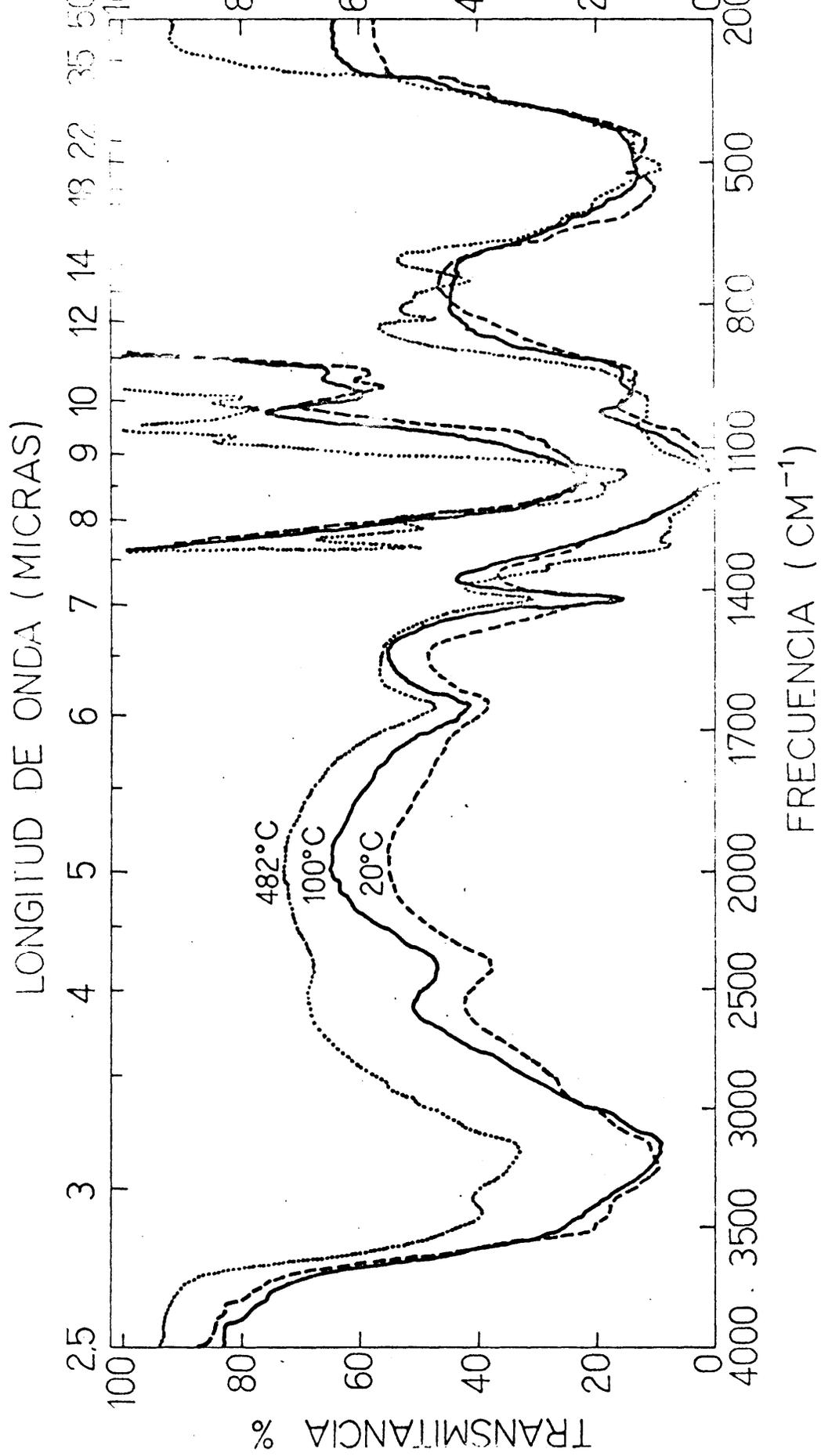


Fig. 5.- Espectro de infrarrojo de la muestra ácida y de los productos de su deshidratación.

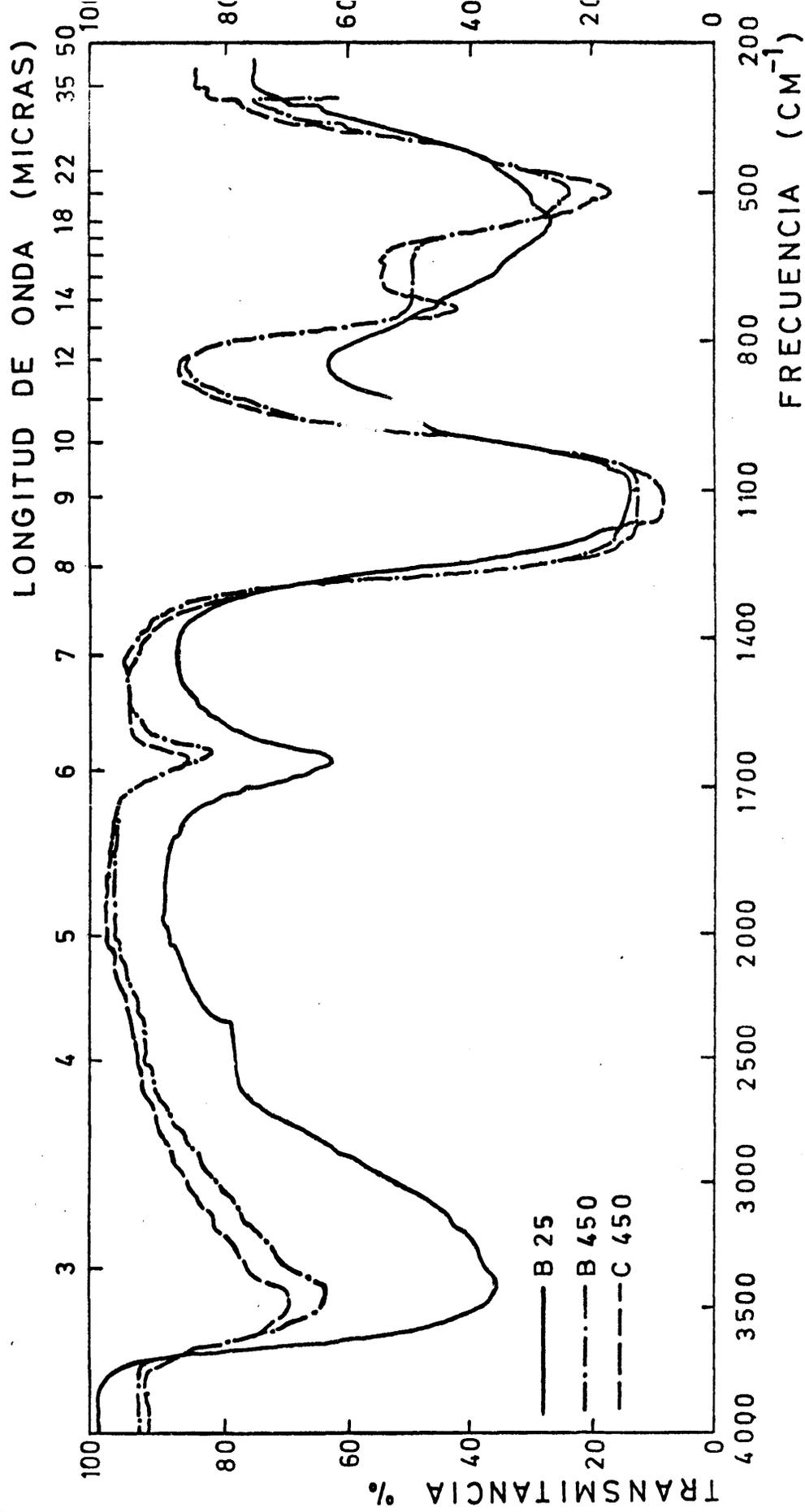


Fig. 6.- Espectro de infrarrojo de la muestra neutra y de los productos de su deshidratación.

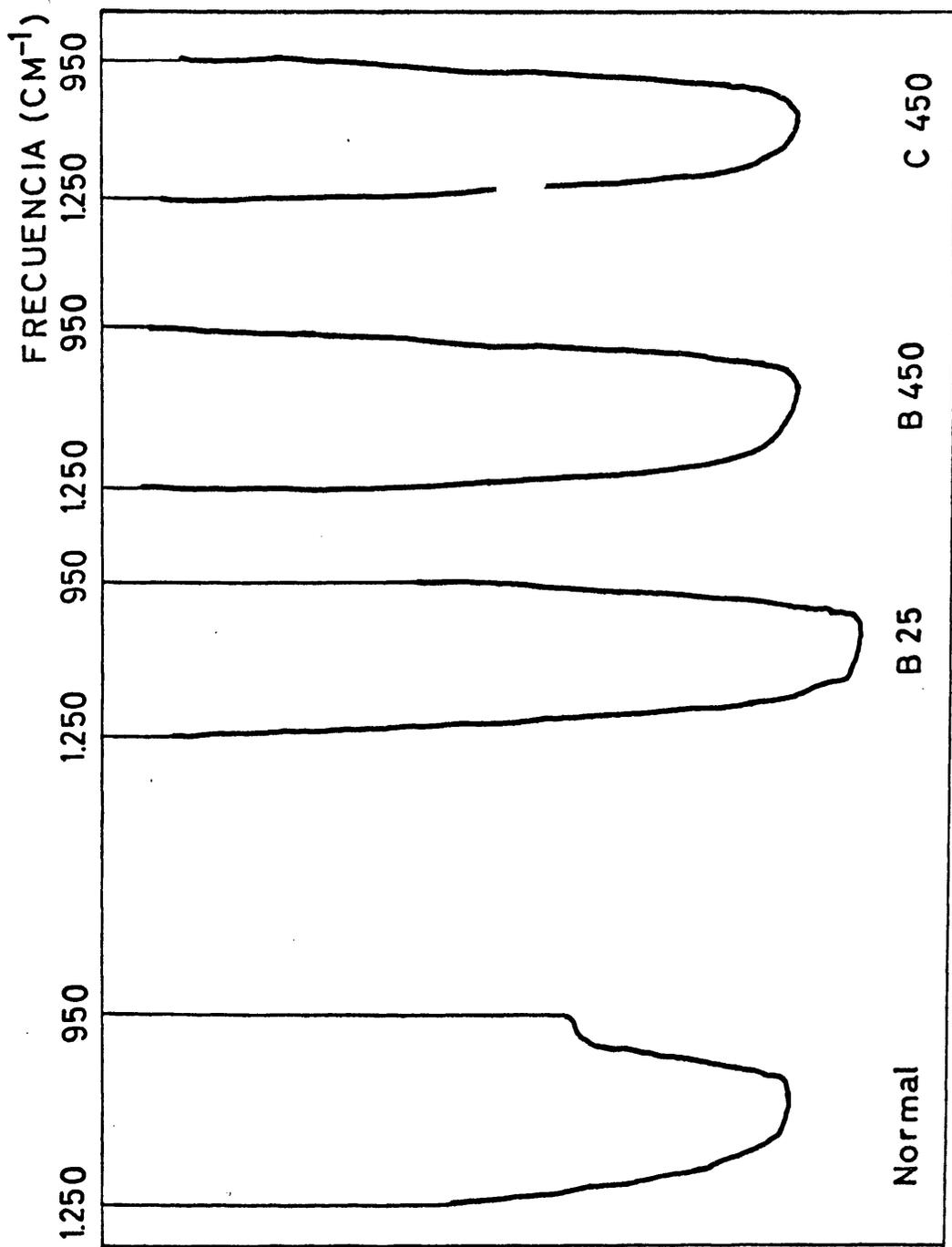


Fig. 7.- Espectro de infrarrojo de la muestra neutra, en la región de 950 a 1250 cm^{-1} , obtenido con mayor resolución.

Tabla V

FRECUENCIAS DE LAS BANDAS DE ABSORCION DEL ESPECTRO DE INFRARROJO DEL FOSFATO DE ALUMINIO.

| Modo de vibración | Grupo y especie de simetría | Frecuencias (cm^{-1}) e intensidades para las diferentes muestras | | |
|----------------------------------|-----------------------------|--|-----------|------------|
| | | A 25 (I) | A110 (II) | A450 (III) |
| ν_{as} PO_3 | A_1 | | | 1284 f |
| | B_2 | | | 1245 f |
| ν'_{as} PO_3 | B_1 | 1130 m | 1120 mf | 1165 mf |
| | $A_2(\text{in})$ | | | 1135 mf(h) |
| ν_{s} PO_3 | A_1 | | | 1052 f |
| ν_{as} POP | B_1 | 950 f | 960 f | 997 f |
| | | 920 f | 915 f | 972 f |
| ν_{s} POP | A_1 | | | 805 m |
| | | | | 725 m |

mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media;
 (h) = hombro; in = inactiva o prohibida en el infrarrojo

II.6. MICROSCOPIA ELECTRONICA Y DIFRACCION DE ELECTRONES.

Las observaciones por medio de esta técnica fueron realizadas en un microscopio Philips modelo EM 200, operando a 80 KV. La preparación de la muestra comprende una fase inicial en la que la sustancia objeto de estudio se suspende en un disolvente adecuado, en nuestro caso alcohol n-butílico, y a continuación se recoge una gota de dicha suspensión sobre una rejilla portaobjetos recubierta de Formvar, de acuerdo con la técnica habitual (41). Una vez evaporado el líquido la rejilla queda dispuesta para la observación.

Las diferentes muestras se exploraron en toda su extensión a bajo aumento, con objeto de obtener una información global sobre la morfología de los aglomerados, y a continuación se seleccionaron varias áreas representativas que fueron fotografiadas a gran aumento.

Asimismo, con el fin de conseguir información adicional sobre la estructura de los cristales, se obtuvieron una serie de diagramas de difracción de electrones.

En las figuras 8, 10, 11 y 12 se presentan las microfotografías de una serie de muestras, y en las figuras 9 y 13 se representan los diagramas de difracción correspondientes a algunas de las mismas.

Con el fin de determinar uno de los parámetros de la celda unidad de la muestra C 450 se obtuvo una nueva preparación evaporando oro sobre la anterior y, a continuación, se obtuvo el diagrama que se presenta en la figura 14.

Por comparación con el bien establecido parámetro del oro ($4,08 \text{ \AA}$) se calcularon las distancias interplanares de la muestra en estudio por medio de las cuales y con aplicación de las correspondientes ecuaciones cristalográficas se llega a calcular el parámetro correspondiente a dicha muestra.

En la Tabla VII figura el valor obtenido junto con el encontrado en la bibliografía para el fosfato de aluminio ortorrómbico (40).

Tabla VI
VALORES EN \AA DEL PARAMETRO c DE LA MUESTRA C 450 Y DEL PO_4Al ORTORRÓMBICO.

| | |
|---------------------------------------|-------|
| C 450 | 6,7 |
| PO_4Al (ortorrómbico) | 6,993 |

La precisión en la determinación de dicho parámetro no es muy grande, debido fundamentalmente a la imprecisión con que se conoce la constante del aparato y a la inercia de las lentes magnéticas. Sin embargo, la precisión es suficiente dado que no es este el único dato de que nos hemos servido para la caracterización de la mencionada muestra.

II.7. CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS POR MEDIO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS APARTADOS ANTERIORES.

II.7.a: Muestra ácida.

Los resultados del análisis químico, Tabla II, permiten asignar a la muestra ácida una fórmula empírica $2,5 P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot 10 H_2O$. El valor 2,5 de la relación P_2O_5/Al_2O_3 , intermedio entre el correspondiente al monofosfato ($r = 3$) y al fosfato neutro ($r = 1$), sugiere que más que una especie pura, la sustancia en cuestión es una mezcla de fosfatos de aluminio en la que debe predominar, evidentemente, el $(PO_4H_2)_3Al$.

Los diagramas de difracción de rayos X revelan en efecto la presencia de un fosfato cristalino, cuyas reflexiones más intensas se corresponden bien con las de las variedades de $(PO_4H_2)_3Al$ que D'YVOIRE (37) designa por las letras A y B (Tabla III).

Asimismo se observan en el diagrama tres reflexiones a 5,35, 3,95 y 3,05 Å, que se pueden identificar con los 5,39, 3,90 y 3,05 Å de la variscita $(PO_4Al \cdot 2 H_2O)$ rómbico (38). A juzgar por los difractogramas, el material preparado estaría entonces constituido por una mezcla de este fosfato neutro y del monofosfato antes citado. En las muestras tratadas a 110°C no se observa modificación cristalina sensible. En cambio, en las tratadas a 480°C aparecen las reflexiones más intensas de la forma fosfocristobalita (4,11; 3,17; 2,90 y 2,51 Å) (29), junto con las correspondientes a un polifosfato de aluminio designado por D'YVOIRE como polifosfato B (39) (5,44; 4,34; 3,77; 3,50 y 3,0 Å), Tabla III.

La curva de análisis termogravimétrico de la muestra ácida, figura 3a, pone de manifiesto que la deshidratación transcurre en tres fases bien diferenciadas; las pérdidas de peso correspondientes a las mismas figuran en la Tabla VII.

La curva de análisis térmico diferencial de esta misma muestra, figura 4a, presenta en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 500°C, tres picos endotérmicos a 110, 128 y 230°C, lo que sugiere que estos procesos endotérmicos corresponden a la pérdida de agua de adsorción, cristalización y constitución respectivamente.

Tabla VII
DESHIDRATACION DE LA MUESTRA ACIDA

| Intervalo de temperatura | Pérdida de peso % referida al producto original | Tipo de agua |
|--------------------------|---|----------------|
| 100-120°C | 2,75 | adsorción |
| 120-180°C | 13,45 | cristalización |
| 180-500°C | 15,67 | constitución |

Los espectros de absorción en el infrarrojo del material original, figura 5, curva I, y del tratado a 110°C, curva II, presentan una banda a 1400 cm^{-1} , que puede atribuirse a las vibraciones de deformación de los grupos -OH, en los que el hidrógeno se encuentra formando puentes con otros grupos. Esta banda, que es característica de las sales ácidas (42, 43) aparece mucho más atenuada en el espectro de la muestra tratada a 450°C, curva III.

En la región correspondiente a las vibraciones de valencia PO_3 , y con mayor resolución, se observa una neta diferencia entre los espectros de las muestras A y A 110 y el de la A 450, que revela se ha producido una modificación esencial en la constitución de la sustancia en el curso del tratamiento térmico.

En los espectros de las muestras A y A 110 aparecen, en efecto, tres bandas intensas (I: 1130, 950 y 920 cm^{-1} ; II: 1120, 960 y 915 cm^{-1}), mientras que en el de la muestra III se observan hasta cinco bandas (1284, 1245, 1165, 1125, y 1052 cm^{-1}) que pueden identificarse con las vibraciones de valencia activas del grupo $P_2O_7^{4-}$ (44), cuyo número, calculado a partir de las propiedades de simetría es precisamente cinco: ν_1 , ν_2 , ν_{12} , ν_{13} y ν_{18} (Tablas VIII, IX, X y XI).

- - - - -

G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand, New Jersey, 1945.

Tabla VIII
 MODOS DE VIBRACION DEL GRUPO DE SIMETRIA Td $[\text{PO}_4]$.

| Clase | Modos de vibración | Actividad | |
|-------|------------------------------|-----------|-------|
| | | I.R. | Raman |
| A_1 | $\nu_1, \nu_3 \text{ PO}_4$ | - | + |
| A_2 | | ... | ... |
| E | $\nu_2, \nu_4 \text{ PO}_4$ | - | + |
| F_1 | | ... | ... |
| F_2 | $\nu_3, \nu_5 \text{ PO}_4$ | + | + |
| F_2 | $\nu_4, \delta \text{ PO}_4$ | + | + |

Cuando están presentes grupos tetraédricos $[\text{PO}_4]$, de las 9 vibraciones normales sólo 2 son activas en el infrarrojo, que son las F_2 (triplemente degeneradas). En el estado sólido pueden, cada una de estas dos vibraciones activas, desdoblarse en tres por influjo del entorno reticular.

Tabla IX

MODOS DE VIBRACION DEL GRUPO DE SIMETRIA D_{3d} | P_2O_7

| Clase | Modos de vibración | Actividad | |
|----------|-----------------------------|-----------|-------|
| | | I.R. | Raman |
| A_{1g} | ν_1, ν_{PO_3} | - | + |
| A_{1g} | ν_2, ν_{POP} | - | + |
| A_{1g} | ν_3, δ_{PO_3} | - | + |
| A_{1n} | $\nu_4, \tau_{O_3P-O-PO_3}$ | - | - |
| A_{2n} | ν_5, ν_{PO_3} | + | - |
| A_{2n} | ν_6, ν_{POP} | + | - |
| A_{2n} | ν_7, δ_{PO_3} | + | - |
| E_g | ν_8, ν_{PO_3} | - | + |
| E_g | ν_9, δ_{PO_3} | - | + |
| E_n | ν_{11}, ν_{PO_3} | + | - |
| E_n | ν_{12}, δ_{PO_3} | + | - |
| E_n | ν_{13}, ρ_{PO_3} | + | - |
| E_n | ν_{14}, δ_{POP} | + | - |

Para la disposición lineal de los subgrupos $O_3P-O-PO_3$, simetría D_{3d} , hay 7 vibraciones activas en el infrarrojo, 4 de las cuales, en el estado sólido por el influjo del entorno reticular, pueden desdoblarse en 2 cada una, dando así un total de 11 modos de vibración.

Tabla X

MODOS DE VIBRACION DEL GRUPO DE SIMETRIA C_{2v} [P_2O_7].

| Clase | Modos de vibración | Actividad | |
|-------|---|-----------|-------|
| | | I.R. | Raman |
| A_1 | ν_1, ν_{PO_3} | + | + |
| A_1 | ν_2, ν_{PO_3} | + | + |
| A_1 | ν_3, δ_{PO_3} | + | + |
| A_1 | ν_4, δ_{PO_3} | + | + |
| A_1 | ν_5, ν_{PO_3} | + | + |
| A_1 | $\nu_6, \rho_{PO_3} \parallel eie Z$ | + | + |
| A_1 | ν_7, δ_{PO_3} | + | + |
| A_2 | ν_8, ν_{PO_3} | - | + |
| A_2 | ν_9, δ_{PO_3} | - | + |
| A_2 | $\nu_{10}, \rho_{PO_3} \perp eie Z$ | - | + |
| A_2 | ν_{11}, τ_{PO_3} | - | + |
| B_1 | ν_{12}, ν_{PO_3} | + | + |
| B_1 | ν_{13}, ν_{PO_3} | + | + |
| B_1 | ν_{14}, ν_{PO_3} | + | + |
| B_1 | ν_{15}, δ_{PO_3} | + | + |
| B_1 | ν_{16}, δ_{PO_3} | + | + |
| B_1 | $\nu_{17}, \rho_{PO_3} \parallel eie Z$ | + | + |
| B_2 | ν_{18}, ν_{PO_3} | + | + |
| B_2 | ν_{19}, δ_{PO_3} | + | + |
| B_2 | $\nu_{20}, \rho_{PO_3} \perp eie Z$ | + | + |
| B_2 | ν_{21}, τ_{PO_3} | + | + |

Para la disposición angular de los subgrupos PO_3 en P_2O_7 con simetría C_{2v} , hay 17 vibraciones normales activas en el infrarrojo.

Tabla X

CORRESPONDENCIA ENTRE LOS MODOS DE VIBRACION DE LOS GRUPOS DE SIMETRIA T_d , D_{3d} y C_{2v} .

| <u>T_d</u> | <u>D_{3d}</u> | <u>C_{2v}</u> |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| ν_1 | ν | ν_1 |
| | ν_2 | ν_5 |
| | ν_3 | ν_{11} |
| | ν_4 | ν_{11} |
| ν_3 | ν_5 | ν_{12} |
| | ν_6 | ν_{14} |
| ν_2, ν_4 | ν_7 | ν_{16} |
| | ν_8 | ν_2, ν_{18} |
| | ν_9 | ν_3, ν_{19} |
| | ν_{10} | ν_{10}, ν_{17} |
| ν_3, ν_3 | ν_{11} | ν_8, ν_{13} |
| ν_4, ν_4 | ν_{12} | ν_9, ν_{15} |
| | ν_{13} | ν_6, ν_{20} |
| | ν_{14} | ν_{17}, ν_{21} |

Por otra parte, la transición del grupo PO_4 , de simetría F_d al P_2O_7 , de simetría C_{2v} cuando el ángulo P-O-P es menor de 180° se pone de manifiesto espectroscópicamente por el desdoblamiento de la vibración simétrica del $O-PO_3$, a 900 cm^{-1} , en dos componentes de diferente frecuencia, una situada en la región $920-980\text{ cm}^{-1}$ (ν_{as} POP) y otra de más baja frecuencia (ν_s POP) que aparece entre 750 y 800 cm^{-1} (70). La presencia en el espectro de las muestras I y II de una banda débil entre $915-960\text{ cm}^{-1}$, y la de los picos 997 y 725 y 805 que aparecen en el espectro de la muestra III sugiere pues que la transición $II \rightarrow III$ que se opera entre 100°C y 480°C consiste, desde el punto de vista estructural, en la unión de los tetraedros PO_4^{3-} entre sí, mediante puentes de oxígeno para formar grupos $P_2O_7^{4-}$.

Los datos de infrarrojo apoyan, por tanto, la idea de una condensación del fosfato ácido inicial (muestras I y II, A 20 y A 110 respectivamente) en grupos pirofosfato o cadenas de polifosfatos o metafosfatos (muestra III, A 450).

Determinación cuantitativa de las fases sólidas:

La fórmula empírica del producto, $2,5 P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot 10 H_2O$, de razón $P_2O_5/Al_2O_3 = 2,5$, sugiere, como dijimos, que éste se halla constituido en su mayor parte por un fosfato ácido. De las dos fases sólidas identificadas, el monofosfato, $(PO_4H_2)_3Al$, es más ácido ($r = 3$) que el fosfato preparado, mientras que el otro componente, la variscita, $PO_4Al \cdot 2 H_2O$, lo es mucho menos ($r = 1$). Cabe esperar, pues, que una mezcla en proporciones adecuadas de ambos fosfatos en la que el valor global de la razón P_2O_5/Al_2O_3 fuese el mismo que en el producto original, pudiera describir bien sus propiedades y comportamiento. Para calcular la composición de esta mezcla basta establecer el balance para el P_2O_5 y para el Al_2O_3 entre los dos supuestos componentes que forman aquella y el producto original, con la condición de que la razón P_2O_5/Al_2O_3 conserve el mismo valor en los dos miembros de la igualdad,

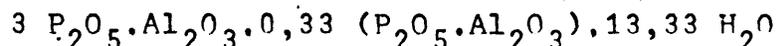
Como el agua que retiene el fosfato de aluminio varía con las condiciones de secado y no es posible conocer de antemano su cuantía y distribución con precisión, el cálculo indicado más arriba se realiza más fácilmente expresando la composición de los constituyentes de la mezcla problema en forma de óxidos, prescindiendo por tanto del agua, cualquiera que sea su naturaleza. Se puede, pues, establecer un sistema de dos ecuaciones cuyos coeficientes se correspondan con el % de P_2O_5 y Al_2O_3 en el monofosfato $(3 P_2O_5 \cdot Al_2O_3)$ y ortofosfato $(P_2O_5 \cdot Al_2O_3)$ y cuyos términos independientes representen los porcentajes de estas fases en el producto original, quedando como incógnitas las proporciones relativas de mono y ortofosfato en el producto. Es decir:

$$\alpha_A \cdot x + \alpha_B \cdot y = \alpha_C$$

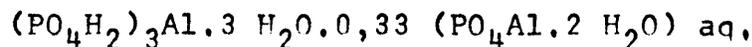
$$\beta_A \cdot x + \beta_B \cdot y = \beta_C$$

donde α_A , α_B y α_C y β_A , β_B y β_C representan el tanto por ciento de P_2O_5 y Al_2O_3 en los monofosfatos, ortofosfatos y producto original respectivamente, y x e y , como queda dicho, las proporciones relativas de mono y ortofosfato en la mezcla.

La resolución del sistema da como resultado 86,6 % de monofosfato y 13,3 % de ortofosfato. Teniendo ahora en cuenta el contenido total de agua del producto se llega como expresión de su composición a la fórmula:



que, de acuerdo con las fases sólidas caracterizadas, puede escribirse:



Descomposición térmica:

En la Tabla VII, obtenida a partir de la curva de ATG figura la pérdida de peso que experimenta el producto en cada intervalo de temperatura.

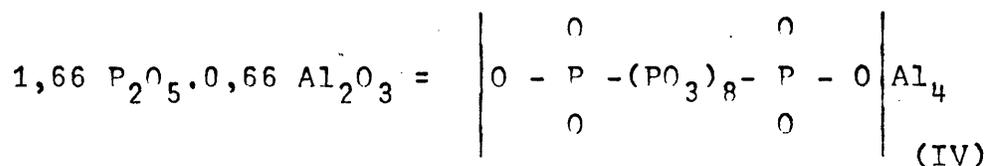
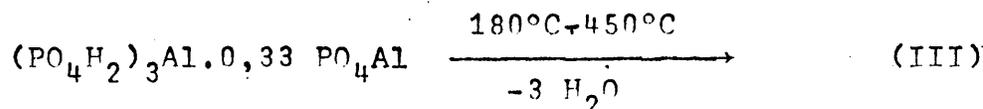
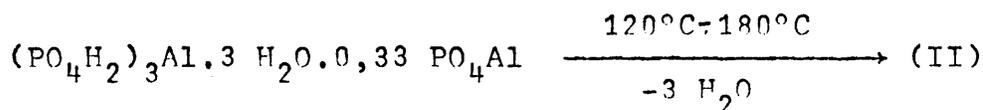
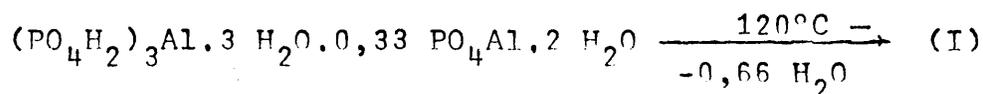
El agua que se pierde por debajo de 120°C (2,75 %) debe ser, evidentemente, agua adsorbida en la superficie del fosfato o de la variscita.

El agua perdida entre 120 y 180°C (13,43 %), es necesariamente un agua más fuertemente ligada y puede considerarse como agua de cristalización del monofosfato coordinada a los iones Al^{3+} y a los protones de los grupos ácidos

del fosfórico.

Por último, la pérdida de peso que experimenta el producto por encima de 180°C (15,67 %), corresponde a la eliminación del agua de constitución que estaba presente como grupos OH en la red cristalina.

De acuerdo con la composición asignada al producto -- original, la deshidratación del mismo podría representarse según el siguiente esquema:



Los valores obtenidos para la pérdida de peso en cada una de las etapas indicadas, calculados sobre la base de las ecuaciones I-III son 3,03, 13,48 y 15,61 % respectivamente, en buena concordancia con los consignados en la Tabla VII. El esquema parece, pues, coherente con los resultados experimentales.

II.7.b.: Muestra neutra.

Los resultados del análisis químico permiten asignar al producto B una fórmula empírica:



a la que se ajusta la fórmula $PO_4Al_2 \cdot 2 H_2O$, correspondiente al ortofosfato neutro de aluminio en cualquiera de sus formas cristalinas -VARISCITA y METAVARISCITA-.

Esta muestra B, aunque poco cristalina, como se deduce del reducido número de líneas encontrado en el correspondiente diagrama de rayos X y del aspecto que presenta en las fotografías de microscopio electrónico, figura 8, así como del hecho de que no dé lugar a difracción de electrones, figura 9, parece ser variscita (fosfato de aluminio dihidratado perteneciente al sistema ortorrómbico) de acuerdo con los datos de sus espaciados basales que figuran en la Tabla IV.

Por su parte, las muestras B 450 y C 450, productos finales de los tratamientos a vacío y al aire respectivamente, presentan una cristalinidad mayor y especialmente la C 450, como ponen de manifiesto las fotografías de microscopio electrónico, figuras 10, 11 y 12, y la difracción de electrones, figuras 13 y 14.

A partir de los diagramas obtenidos por medio de esta última técnica, se han podido calcular las dimensiones de la celda unidad en dicha muestra C 450, obteniéndose el valor que figura en la Tabla VI, que coincide dentro del mar-



Fig. 8.- Microfotografía de la muestra B.

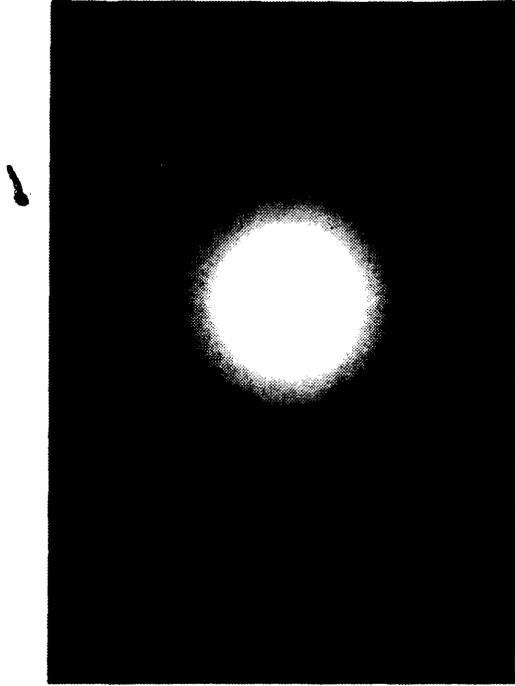
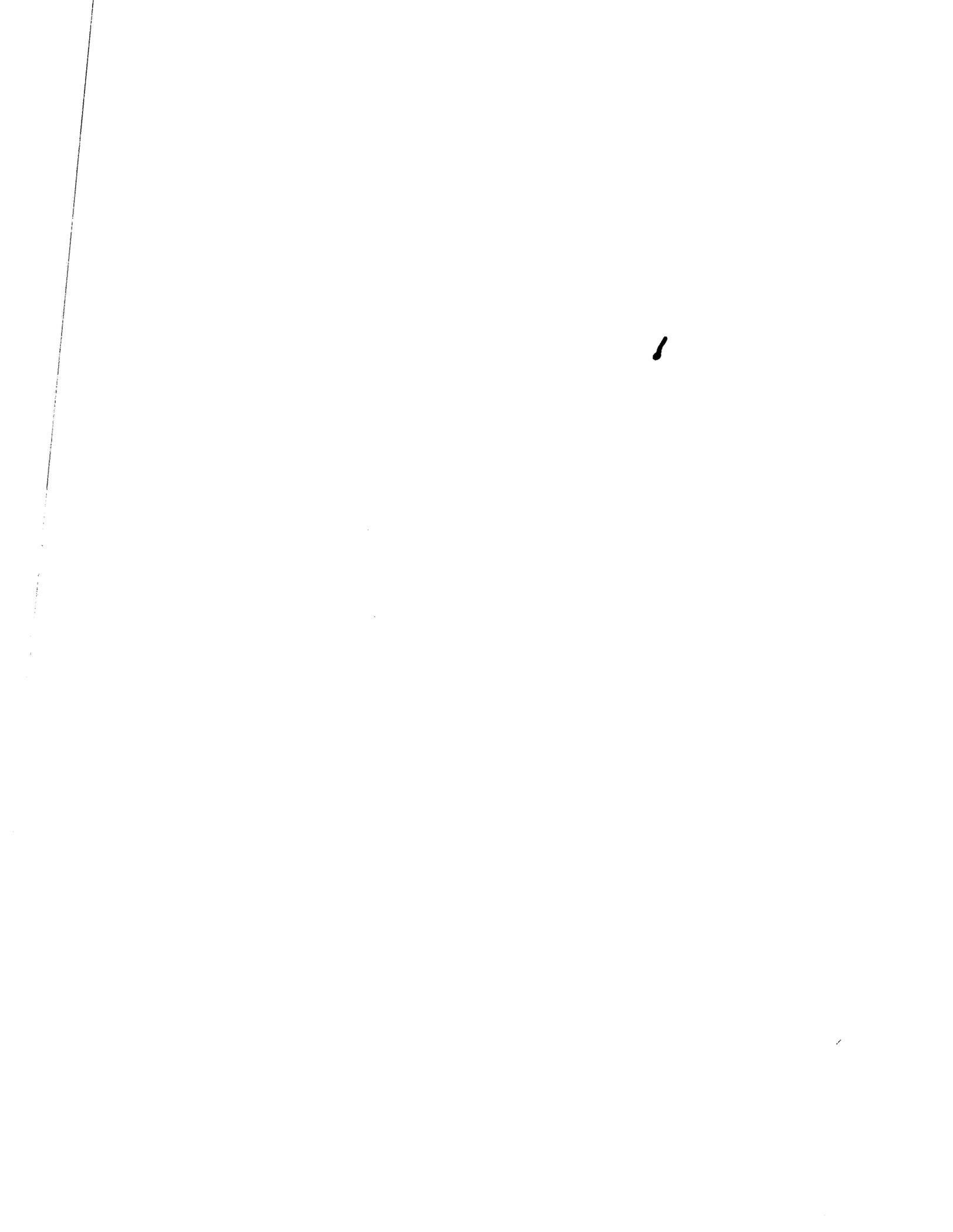


Fig. 9.- Diagrama de difracción de electrones de la muestra B.



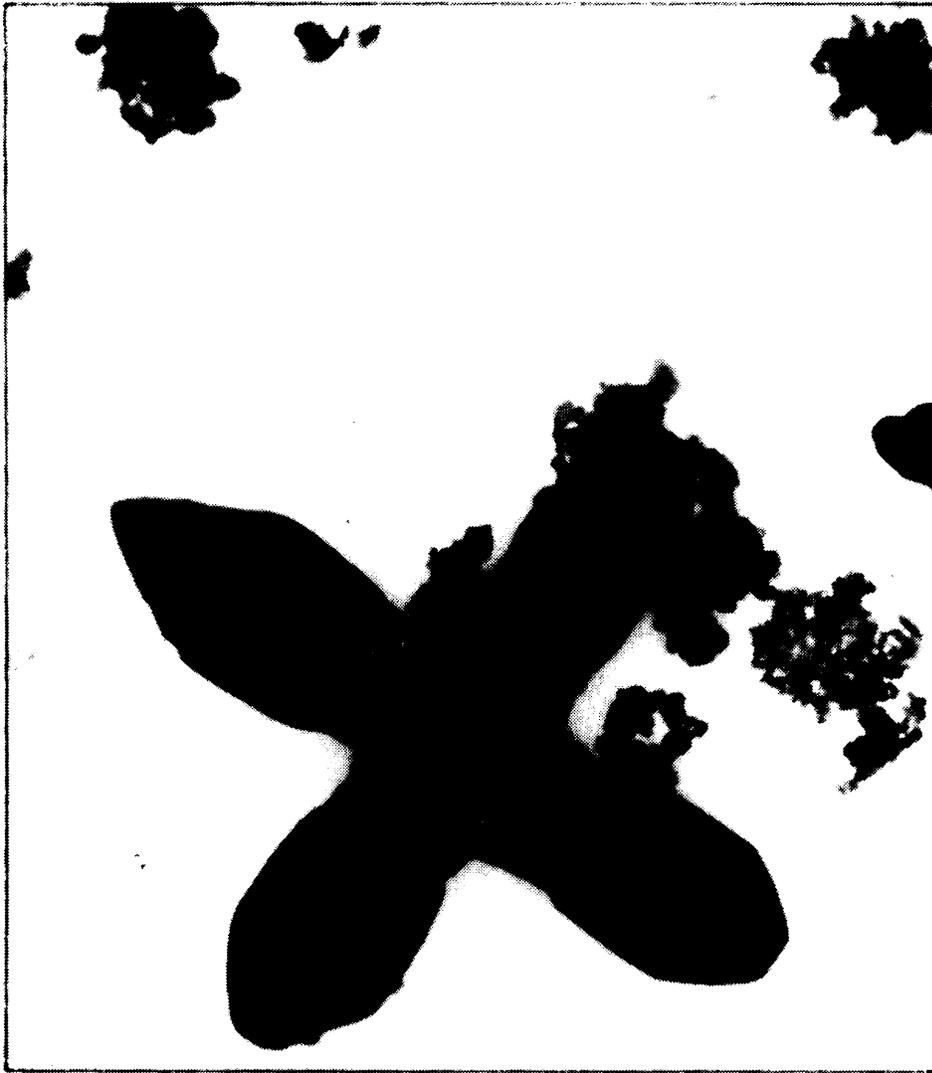


Fig. 10.- Microfotografía de la muestra C450.

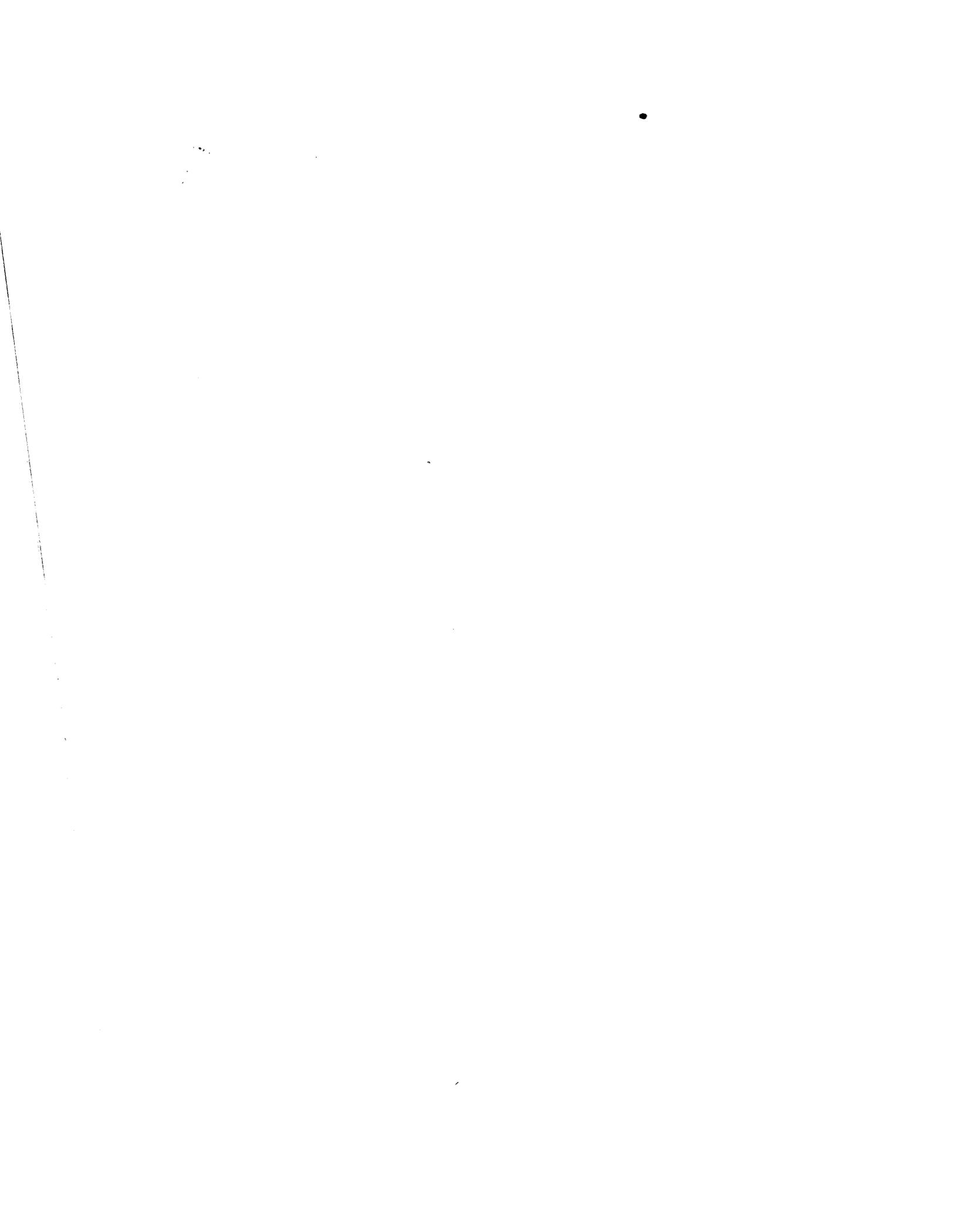




Fig. 11.- Microfotografía de la muestra U450.

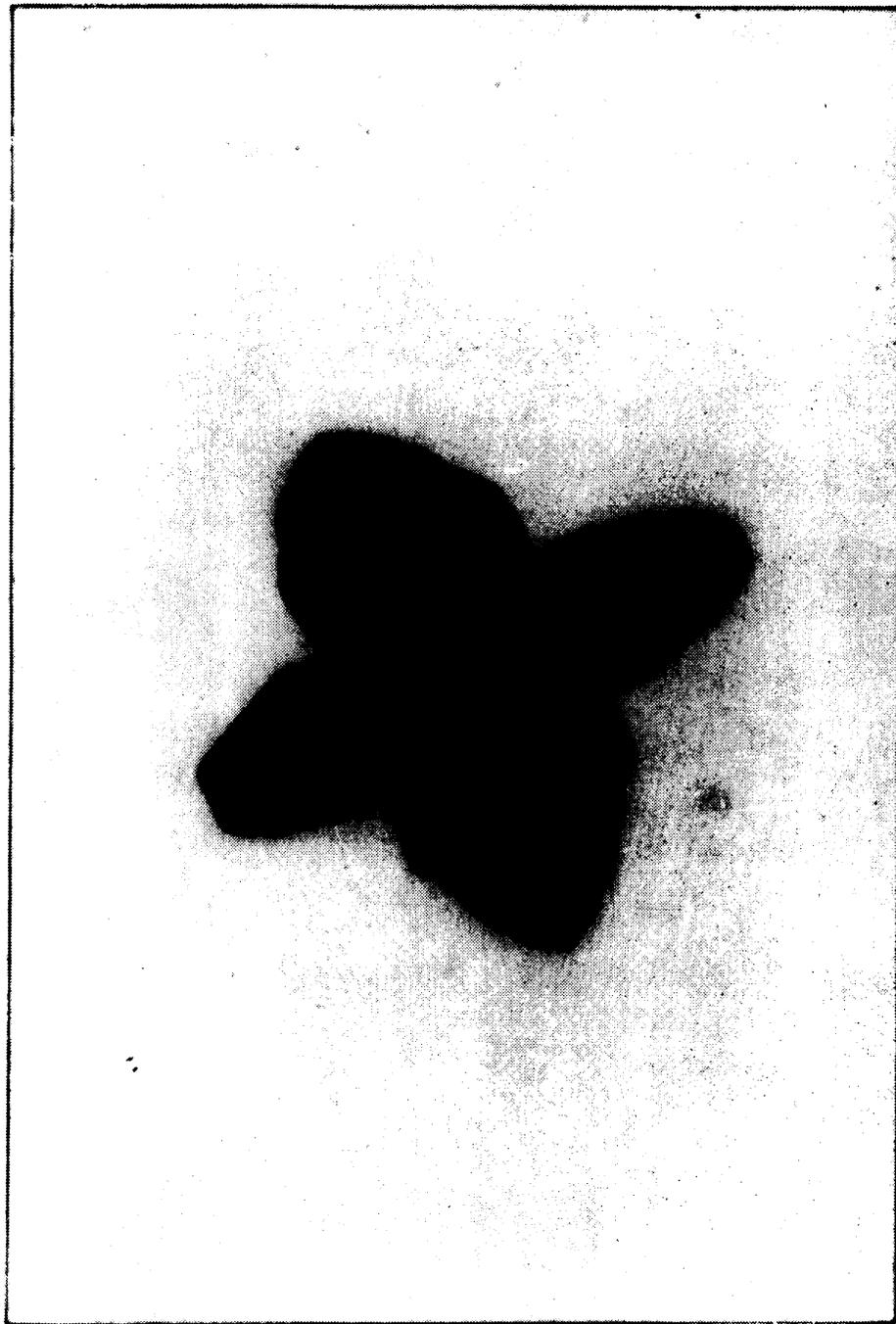


Fig. 12.- Microfotografía de la muestra C450.





Fig. 13.- Diagrama de difracción de electrones de la muestra C450.



Fig. 14.- Diagrama de difracción de electrones de la muestra C450 en el que se presentan además los anillos correspondientes al oro para su comparación.

gen de error experimental con el correspondiente al fosfato de aluminio anhidro, PO_4Al , perteneciente al sistema ortorrómbico.

Asimismo, los espaciados basales que figuran en la Tabla IV, calculados a partir de los diagramas de difracción de rayos X, coinciden con los correspondientes a esa misma sustancia y con la especie que D'YVOIRE (29) denomina PO_4Al "B".

En la figura 3b, en la que se representan las curvas termogravimétricas de la muestra neutra en tratamiento bajo vacío y al aire, se advierte que la deshidratación del fosfato neutro de aluminio no tiene lugar en un intervalo reducido de temperatura, sino que transcurre de manera progresiva, no completándose hasta temperaturas del orden de 900°C , como se deduce de la marcha de ambas curvas.

En cuanto al análisis térmico diferencial, figura 4b, presenta dos picos, uno de ellos endotérmico, alrededor de $140\text{-}150^\circ\text{C}$ y otro exotérmico a unos 500°C . El primero corresponde, evidentemente, a la pérdida del agua de cristalización, o más bien a la pérdida de la mayor parte de ella, -- mientras que el segundo parece estar relacionado con un proceso de recristalización de la sustancia.

A partir de la curva de análisis termogravimétrico se ha calculado la pérdida de peso de esta muestra, encontrándose el valor de 23,44 % que está en buena concordancia con el valor teórico, 22,81 %, que era de esperar de acuerdo -- con la deshidratación de la variscita.

Parece, pues, que la transformación experimentada por el fosfato neutro de aluminio, $\text{PO}_4\text{Al}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en los tratamientos térmicos bajo vacío y al aire a que ha sido sometido a lo largo de este estudio, es únicamente un proceso de deshi

dratación sin destrucción de la estructura cristalina ortorómbica inicial. Esta deshidratación consiste en la pérdida del agua de cristalización, 22,81 % junto con el agua adsorbida, que será $23,44 \% - 22,81 \% = 0,63 \%$.

Diremos por último que, en el tratamiento al aire, está mucho más favorecida la recristalización probablemente por ser un proceso más lento.

Los espectros de absorción en el infrarrojo de la muestra neutra, B, y de los productos de deshidratación bajo vacío, B 450, y al aire, C 450, figura 6, son mucho más simples que los que estudiamos en el caso de la muestra ácida, figura 5.

En dichos espectros se presentan dos bandas a 3400 y 1650 cm^{-1} , correspondientes, respectivamente, a las vibraciones de valencia y deformación de la molécula de agua, -- bandas sensiblemente más acusadas en el producto inicial P.

La banda a 500 cm^{-1} , común a las tres muestras, es --- atribuible a la vibración de deformación del enlace P-O, -- mientras que la banda a 1100 cm^{-1} , presente asimismo en las tres, puede asignarse a las vibraciones de valencia del grupo PO_3 (42,43).

Todas las bandas hasta aquí reseñadas se presentaban -- va en el estudio de la muestra ácida.

Es interesante señalar la ausencia de la banda a 1400 cm^{-1} característica, como dijimos, página , de las sales ácidas, y atribuible a vibraciones de deformación de grupos P-OH en los que el hidrógeno está formando puentes, --- puesto que esto constituye una prueba de que el producto B sea un fosfato neutro de aluminio.

Asimismo, la ausencia de desdoblamiento en la banda a $9 \mu < > 1100 \text{ cm}^{-1}$, cuando se trabaja a mayor resolución, figura 7, indica que, contrariamente a la muestra ácida, A, - en la muestra neutra y dentro del margen de temperaturas en que ha sido estudiada, no tiene lugar la polimerización de grupos PO_4^{3-} a grupos $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, y es lógico pensar que en una muestra neutra dicho proceso no tenga lugar hasta temperaturas más altas. Así, por ejemplo, pequeñas cantidades de ácido fosfórico o de fosfato diácido de sodio, provocan una -- disminución en la temperatura y un aumento en la velocidad de deshidratación y polimerización del $\text{PO}_4\text{H Na}_2$ (45); las sales de amonio producen un efecto similar (46).

III: EVOLUCION DE LA TEXTURA DEL FOSFATO DE ALUMINIO
DURANTE LA DESHIDRATAACION.

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 determina--
ción de la superficie específica de un sólido (47,48), úni--
camente 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 determi--
nación de la superficie implica, pues, 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 sus--
tancia 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 so--
bre toda la superficie del sólido y no únicamente sobre re--
giones limitadas de ésta como en el caso de la adsorción --
química.

La interpretación de los datos de adsorción y el cálcu--
lo de la superficie específica habrá de hacerse en el marco
de una teoría adecuada; de las diversas teorías propuestas
(47,49) una de las que describe mejor la forma de las iso--
termas de adsorción y proporcionan 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 su--
perficie específica de los materiales estudiados.

El método de cálculo de BET (El profesor W.D. HAWKINS
dio a la teoría el nombre de BET a partir de las iniciales
de sus autores) se basa en la ecuación:

$$\frac{p_e}{V(p_0 - p_e)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p_e}{p_0}$$

en la que:

V = volumen de gas adsorbido (cm^3 (c.n)/gr de sólido)

V_m = volumen de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular (expresada asimismo en cm^3 (c.n)/gr de sólido)

C = una constante que relaciona el calor de adsorción de las moléculas en la primera capa E_1 , con el calor de adsorción en las segunda y sucesivas capas E_2 ; es decir, relaciona el calor de adsorción propiamente dicho con el calor de condensación, por medio de la expresión:

$$C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}$$

p_e = presión de equilibrio del gas

p_0 = presión de saturación del gas a la temperatura de la experiencia.

Esta ecuación fue deducida por BRUNAUER, EMMETT y TELLER, en 1937, en el supuesto de 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 (50,51,52) de la adsorción monomolecular a la adsorción multilaminar (53).

El área de la superficie se obtiene representando:

$$\frac{p_e}{V(p_e - p_0)} \quad \text{frente a} \quad p_e/p_0$$

y en la mayoría de los casos se obtiene una línea recta para una serie de puntos correspondientes a presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,30-0,35; V_m puede calcularse a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de dicha recta.

Para calcular el área de la superficie específica a partir de V_m , es necesario conocer el área ocupada por una molécula del gas en la superficie.

EMMETT y BRUNAUER (54), asumen que la densidad de la multicapa adsorbida es igual a la del líquido a la misma temperatura; en estas condiciones, y suponiendo un empaquetamiento compacto,

$$S = 1,530 \sqrt[3]{M^2 \cdot V_{\text{esp}}^2} \text{ \AA}^2$$

en la que M es el peso molecular del adsorbato y V_{esp} el volumen específico del adsorbato líquido, expresado en cm^3/gr .

En el caso del nitrógeno a su temperatura de ebullición,

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

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

$$S_{\text{BET}} = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 16,27 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{V_m}{22.414} \text{ m}^2/\text{gr}$$

$$S_{\text{BET}} = 4,36 V_m \text{ m}^2/\text{gr}$$

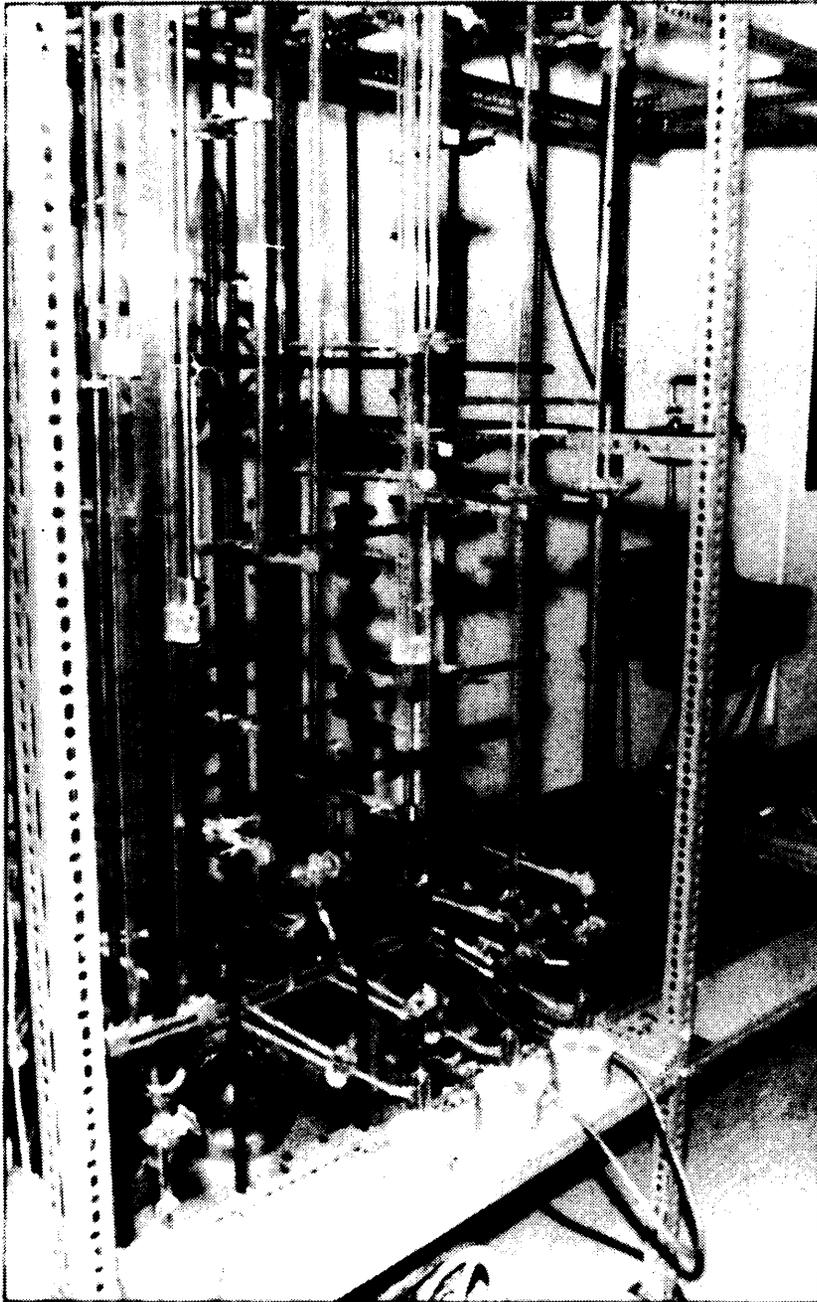
III.1.b. Aparato de adsorción.

Para la obtención de las isotermas de adsorción y --- desorción se utilizó una técnica experimental, figura 15, - análoga en su fundamento a la de BRUNAUER, EMMETT y TELLER (53). Mediante dicha técnica es posible la determinación -- del volumen de gas adsorbido o desorbido por la muestra s^olida a cada presión de equilibrio, con cuyos datos puede di- bujarse la isoterma correspondiente.

El aparato utilizado consta fundamentalmente de un sis- tema de vacío y otro de adsorción junto con una serie de -- dispositivos auxiliares.

i) Sistema de vacío: Está constituido por una trompa - de difusión de mercurio, de doble efecto, conectada a una - bomba de paletas con la que se obtiene el vacío previo nece- sario para el funcionamiento de la primera. El vacío conse- guido se controla con un manómetro McLeod.

ii) Sistema de adsorción: está constituido por dos bu- retas de 50 cm³ de capacidad y un manómetro diferencial de mercurio de ramas graduadas. Este manómetro está intercala- do entre el sistema de adsorción y el manómetro de mercurio (empleado para medir la presión en dicho sistema de adsor- ción), de tal manera que introduciendo la cantidad de aire necesaria o haciendo vacío en la rama de aire que sirve de puente a ambos manómetros, puede igualarse la presión en -- los mismos y leer así, en cada momento, la correspondiente al sistema de adsorción con el manómetro de mercurio. Con - este dispositivo pueden imponerse de antemano las presiones de equilibrio y variar convenientemente el volumen según lo exija la experiencia, con lo que se posibilita la distribu- ción de los puntos de la isoterma en la forma en que pueda convenir en cada caso.



g. 15.- Vista general del aparato de adsorción.

iii) Dispositivos auxiliares.

Termómetro de gases. La medida de la temperatura del baño de nitrógeno líquido, en que se sumerge la muestra durante las experiencias, se lleva a cabo 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

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

donde

$$A = -8028$$

$$B = 8,1173$$

$$C = 0,00648$$

La presión de saturación de nitrógeno a cada temperatura, necesaria para conocer las presiones relativas, se obtiene asimismo con la ecuación anterior, teniendo en cuenta que, para el nitrógeno líquido, los coeficientes toman los valores siguientes:

$$A = -6.407,0$$

$$B = 7,5777$$

$$C = -0,00476$$

En la práctica, tanto la temperatura del baño como la presión de saturación del nitrógeno, se determinan gráficamente mediante los ábacos de las figuras 16 y 17 construidos a partir de los valores de T y $p_0 N_2$ obtenidos de la ecuación anterior.

Recipientes de gases. Para almacenar el nitrógeno y el helio utilizados para la obtención de las isoterms, se han dispuesto en el aparato tres balones de cinco litros de ca-

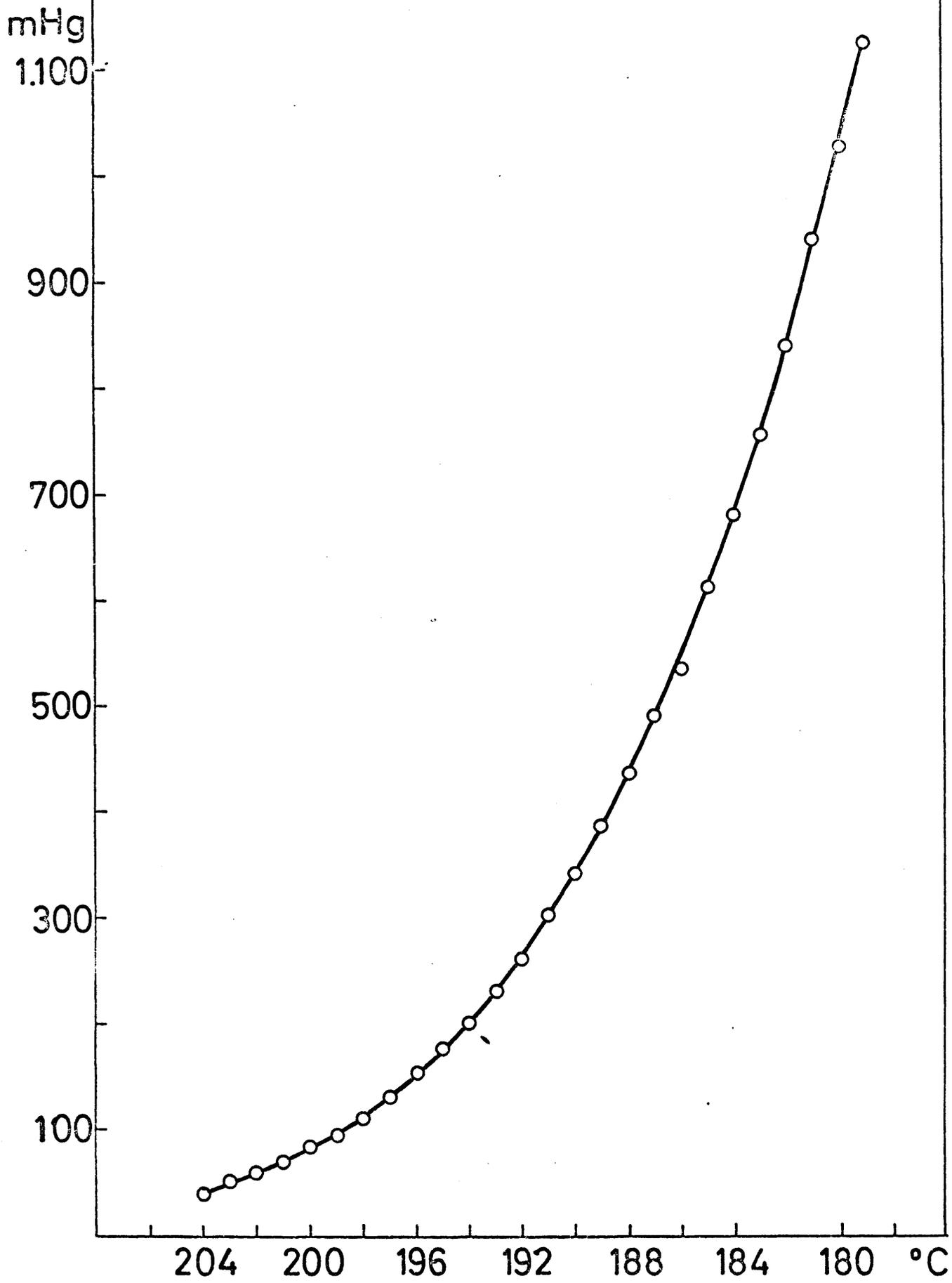


Fig. 16.- Valores de la presión de vapor del oxígeno en función de la temperatura.

mm Hg
1.100

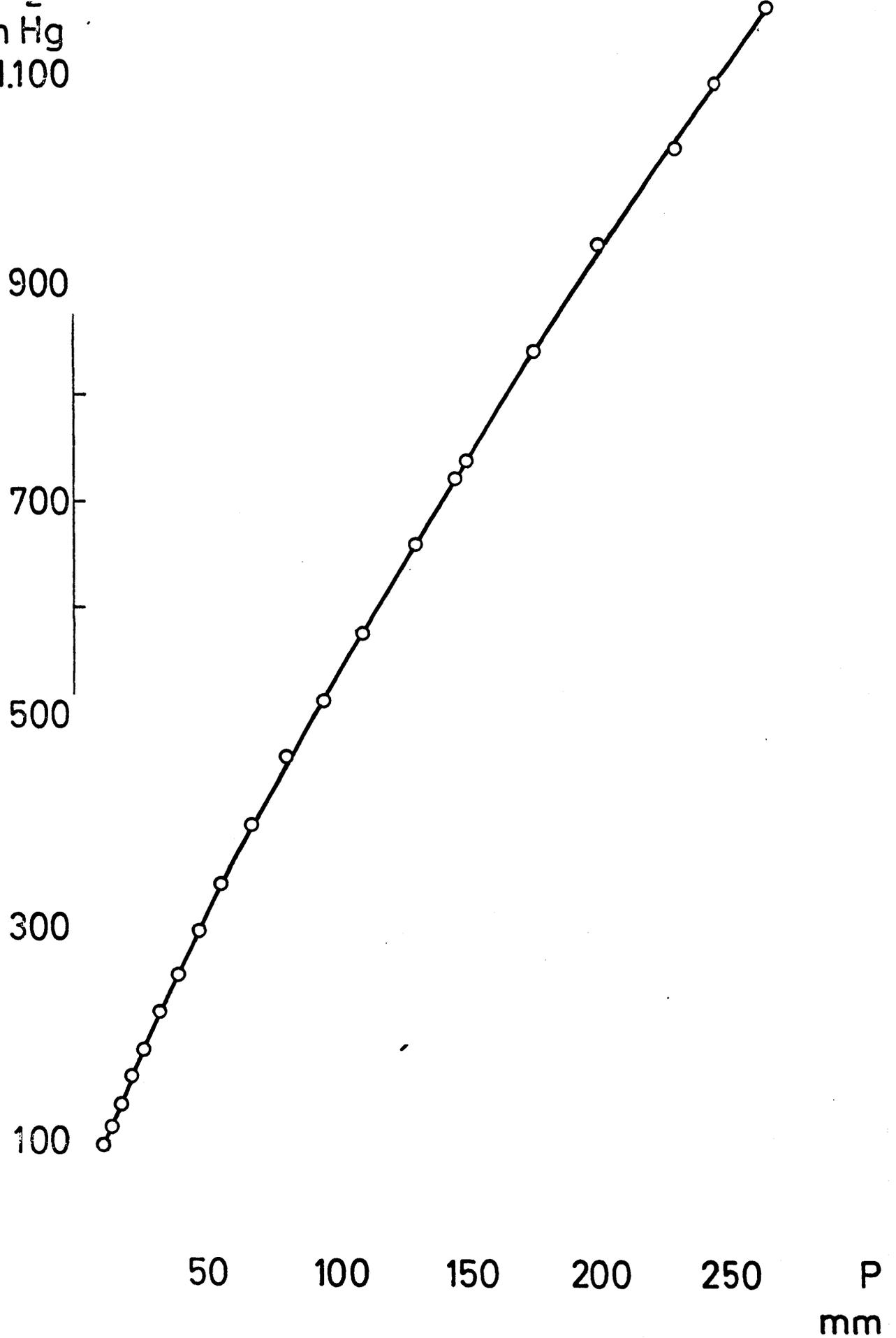


Fig. 17.- Valores de la presión de saturación del nitrógeno correspondientes a presión de oxígeno leída en el termómetro de gases.

pacidad. Estos recipientes pueden evacuarse en régimen de -
alto vacío mediante conexiones adecuadas, antes de llenar-
se con el gas correspondiente. Tanto el N_2 como el He em-
pleados fueron suministrados por la Societé de l'Air Liqui-
de de Francia, que garantizó una pureza del 99,9 y 99,98 %
respectivamente.

III.1.c. Modo de operar.

i) Calibrado previo: Antes de comenzar cada experiencia
de adsorción con el aparato descrito anteriormente, es nece-
sario realizar el calibrado del mismo, es decir, determinar
el volumen del sistema de adsorción que no es susceptible -
de medida directa. Para determinarlo es preciso seguir un -
camino indirecto, consistente en hacer variar el volumen --
del sistema de adsorción (en el que previamente se ha intro-
ducido una cantidad conocida de helio) y medir los corres-
pondientes cambios de presión que se producen en el mismo.-
El cálculo está basado en la ecuación de los gases perfec-
tos, que, en las condiciones ordinarias de trabajo, puede -
admitirse que se cumple con suficiente aproximación.

ii) Determinación del "volumen muerto" del portamuestras.
El "volumen muerto" es el volumen del bulbo no ocupado por
la muestra, y comprende asimismo el volumen de poros del ma-
terial. Este volumen, cuyo conocimiento es imprescindible -
para elaborar los datos de adsorción en las técnicas volumé-
tricas, puede obtenerse por un método análogo al de calibra-
do del aparato, siempre que se emplee un gas que no se ad-
sorba sobre la muestra en las condiciones de la experiencia.
El helio sirve muy bien a este propósito.

Para obtener el volumen muerto se desgasifica previa--
mente la sustancia problema y con la llave del portamues---
tras 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 en V_x , volumen muerto, y su presión desciende a p_2 . Para una temperatura constante T se tendrá:

$$V_1 p_1 = (V_1 + V_x) p_2$$

de donde

$$V_x = \frac{V_1 p_1 - V_1 p_2}{p_2}$$

y por consiguiente

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

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

iii) Obtención de los datos de adsorción y cálculo de la superficie específica: Determinado el volumen muerto del portamuestras se procede a evacuar el helio contenido en el sistema de adsorción, antes de comenzar la adsorción propiamente dicha.

Una vez que el gas ha sido desalojado, se cierra la llave del portamuestras, se sumerge éste en nitrógeno líquido y se hace llegar una cantidad conocida del N_2 al sistema de adsorción, midiéndose seguidamente su presión y su temperatura. Se abre a continuación la llave del portamuestras, y después de establecer el nivel de las ramas del manómetro auxiliar se determina nuevamente la presión, con lo que se obtiene la presión de equilibrio. El tiempo que tarda en alcanzarse dicho equilibrio es variable; por lo general se es

tablece dentro de los primeros quince minutos, pero a presiones elevadas es preciso, con frecuencia, esperar bastante más. Obtenido el primer punto de la isoterma se hacen llegar al sistema nuevas cantidades de gas, operándose después de cada una de ellas de la forma anteriormente descrita hasta completar la isoterma de adsorción. El cálculo es, en principio, igual al expuesto para el calibrado. Sólo 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 simplemente ocupando el volumen muerto de aquel. Esta última cantidad hay que restarla del total después de cada determinación.

Si denominamos V_1 y p_1 al volumen y a la presión del gas introducido en el sistema de adsorción, el volumen que el mismo ocuparía en condiciones normales, $V_1(\text{c.n.})$, será:

$$V_1(\text{c.n.}) = V_1 p_1 \frac{273,16}{760 \cdot T} = f_i \cdot V_1 p_1 \quad (\text{I})$$

donde f_i es el valor de la expresión $\frac{273,16}{760 \cdot T}$ correspondiente a la temperatura ambiente T . Este factor se calcula previamente, tabulándose sus valores de $0,5^\circ\text{C}$ en $0,5^\circ\text{C}$ para diferentes temperaturas, con lo que se logra una gran economía de tiempo en los cálculos subsiguientes.

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

$$V_e(\text{c.n.}) = f_i \cdot V_e p_e \quad (\text{II})$$

y

$$V_x(\text{c.n.}) = f'_i \cdot V_x p_e \quad (\text{III})$$

donde $f'_i = \frac{273,16}{760} \cdot \frac{1}{T_{N_2}}$ es un factor análogo a f_i cu-

vos valores para las diferentes temperaturas del baño T_{N_2} - se calculan de una vez para todas con el fin de facilitar los posteriores cálculos.

En las Tablas XII y XIII se presentan los valores calculados para f_i y f'_i .

De (I), (II) y (III) se obtiene, generalizando para cualquier etapa:

$$V(\text{cm}^3, \text{c.n}) \text{ de } N_2 \text{ adsor/gr} = \frac{1}{a} \left[f_n \cdot V_n \cdot p_n + f'_{n-1} V_{x(n-1)} \cdot p_{e(n-1)} - (f_n \cdot V_{en} \cdot p_{en} + f'_n \cdot V_{xn} \cdot p_{en}) \right] \quad (\text{IV})$$

siendo a el peso en gramos de la muestra sólida. La fórmula (IV) expresa que para obtener el volumen adsorbido en la etapa n , al volumen inicial de esta etapa hay que sumar el volumen muerto de la etapa $n-1$ y sustraerle el conjunto de los volúmenes final y muerto de la etapa n , como fácilmente puede deducirse estableciendo el balance de materia correspondiente al proceso de adsorción.

Tabla XII

VALORES DEL FACTOR DE CONVERSION DE LOS VOLUMENES INICIAL DE EQUILIBRIO Y FINAL A LAS CONDICIONES NORMALES.

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

| Temperatura (°C) | (°K) | $f_i \cdot 10^3$ |
|------------------|--------|------------------|
| 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 | 1,1994 |
| 27,0 | 300,16 | 1,1974 |

Para las temperaturas no comprendidas en la Tabla:

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

Tabla XIII

VALORES DEL FACTOR DE CONVERSION DEL VOLUMEN MUERTO A LAS CONDICIONES NORMALES.

$$V_x(\text{c.n.}) = V_x \frac{P_e}{760} \cdot \frac{273,16}{T} = f_i' V_x P_e$$

| Temperatura (°C) | T (°K) | $f_i' \cdot 10^3$ |
|------------------|--------|-------------------|
| -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 | 77,16 | 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 | 78,96 | 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:

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

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

La superficie se calcula por aplicación de la ecuación de BET en un intervalo de presiones convenientemente escogido. Esta ecuación nos permite calcular V_m , volumen de gas adsorbido por la unidad de peso del sólido (1 gr) cuando está cubierto de una capa monomolecular del gas. Este volumen está calculado en C.N., por consiguiente el número de moléculas que cubren la superficie de un gramo de muestra es:

$$N = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22400} V_m \quad (V_m \text{ en cm}^3/\text{gr})$$

La superficie ocupada por una molécula de nitrógeno su puesto líquido es $16,2 \text{ \AA}^2$; de aquí que la superficie de la unidad de masa de la muestra será:

$$S = N \cdot 19,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{gr}$$

Puesto que S es igual a una constante por V_m , el error relativo que viene afectada la medida de superficie será:

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

V_m se calcula a partir de la pendiente de la isoterma de BET que vale:

$$\frac{1}{V_m} - \frac{1}{cV_m}$$

Dado que $1/V_m c$ es pequeño frente a $1/V_m$, se puede des

precisar el cálculo de errores. Como la pendiente de una recta queda determinada por dos puntos, se puede escribir para la expresión de $1/V_m$:

$$\frac{1}{V_m} = \frac{\frac{p_2}{V_2(p_0 - p_2)} \cdot \frac{p_1}{V_1(p_0 - p_1)}}{\frac{p_2}{p_0} - \frac{p_1}{p_0}} = \frac{p_0(x_2 - x_1)}{p_2 - p_1}$$

en la que

$$x_1 = \frac{p_1}{V_1(p_0 - p_1)} \quad ; \quad x_2 = \frac{p_2}{V_1(p_0 - p_2)}$$

de donde

$$V_m = \frac{p_2 - p_1}{p_0(x_2 - x_1)}$$

obteniendo la diferencial logarítmica:

$$\frac{dV_m}{V_m} = \frac{dp_1}{p_2 - p_1} - \frac{dp_2}{p_2 - p_1} - \frac{dp_0}{p_0} - \frac{dx_1}{x_2 - x_1} + \frac{dx_2}{x_2 - x_1}$$

$$\frac{dx_1}{x_1} = \frac{dp_1}{p_1} - \frac{dV_1}{V_1} - \frac{dp_0}{p_0 - p_1} + \frac{dp_1}{p_0 - p_1}$$

$$\frac{dx_2}{x_2} = \frac{dp_2}{p_2} - \frac{dV_2}{V_2} - \frac{dp_0}{p_0 - p_2} + \frac{dp_2}{p_0 - p_2}$$

V_1 y V_2 representan los volúmenes caseosos adsorbidos por la unidad de masa del gel a las presiones p_1 y p_2 . Son, pues, magnitudes ligadas a las presiones y podemos expresarlas en forma explícita en función de p_1 y p_2 : por otro lado, experimentalmente se mide el volumen V de gas adsorbi

do por la masa m del gel, por lo que V , volumen adsorbido - por gramo, será igual a:

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

y el error relativo de V :

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

ya que el error relativo cometido al pesar la muestra es -- despreciable frente al que se comete al medir v .

Sentado esto, vamos a efectuar 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.

Para obtener v es necesario 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 del volumen muerto.-

Si se deja expandir en el sistema de adsorción un volumen v_i de helio 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 misma masa de gas se deja expandir después 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:

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

de donde:

$$\frac{dV_r}{V_r} = \frac{dV_i}{V_i} + \frac{dp}{p-p'} - \frac{dp'}{p-p'} - \frac{dp'}{p'}$$

$$\frac{dV_r}{r} = \frac{dV_i}{V_i} + \frac{dp}{p-p'} - \frac{p dp'}{p'(p-p')}$$

Por otro lado, el volumen muerto del portamuestras V_x está dado por la ecuación

$$pV_i = p''(V_i + V_r + V_x) \implies V_x = \frac{p}{p''} V_i - V_i - V_r$$

$$dV_x = \left(\frac{V_i}{p''} - \frac{V_r}{p-p'} \right) dp + \left(\frac{p}{p''} - 1 - \frac{V_r}{V_i} \right) dV_i + \frac{pV_r}{p'(p-p')} dp' - \frac{pV_i}{p''^2} dp''$$

Reemplazando ahora los coeficientes de las diferenciales por sus valores numéricos en un caso concreto:

| | |
|-----------------------------|----------------------------|
| $p = 440,0 \text{ mm Hg}$ | $V_i = 10,00 \text{ cm}^3$ |
| $p' = 237,8 \text{ mm Hg}$ | $V_r = 8,50 \text{ cm}^3$ |
| $p'' = 181,7 \text{ mm Hg}$ | $V_x = 5,72 \text{ cm}^3$ |

se tiene:

$$dV_r = 0,85dV_i + 0,04 dp - 0,08 dp'$$

$$dV_x = 0,57dV_i - 0,13 dp'' + 0,08 dp' + 0,01 dp$$

El volumen V_i puede leerse en la bureta con un error - de

$$\Delta V_i = \frac{1}{20} \text{ cm}^3$$

Las medidas de presión se hacen por medio de un visor desplazable sobre una regla graduada que da 1/10 mm Hg; como hacen falta dos lecturas para medir la presión,

$$\Delta p = \Delta p' = \Delta p'' = 0,2 \text{ mm Hg}$$

Se tendrá pues, sustituyendo en las expresiones de V_r y V_x :

$$\Delta V_r = 0,85 \cdot 0,05 + 0,12 \cdot 0,2 = 0,06 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_r = 0,06 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_x = 0,57 \cdot 0,05 + 0,22 \cdot 0,2 = 0,07 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V_x = 0,07 \text{ cm}^3$$

ii) Errores cometidos en la medida de V_1 y V_2 .

Se introduce nitrógeno en la bureta y en las conducciones. Se parte de un volumen $V_i + V_r$ de nitrógeno a la presión p_i . Por otro lado el volumen encerrado en el portamuestras será V_x , a la presión p (siendo p la presión del gas encerrado en la ampolla). El volumen inicial, reducido a las condiciones normales, será:

$$V = \frac{(V_i + V_r)p_i}{760 T} + \frac{V_x \cdot p \cdot 273}{760 T_{N_2}}$$

siendo T la temperatura ambiente y T_{N_2} la temperatura del baño de nitrógeno líquido, expresadas ambas en °K.

A continuación se abre el portamuestras; en el equilibrio, la presión es p_1 y el volumen:

$$V' = \frac{(V_i + V_r) p_1}{760 T} + \frac{V_x p_1}{760 T_{N_2}} + \frac{273}{273}$$

el volumen adsorbido es, pues:

$$V_1 = \frac{(V_i + V_r)(p_1 - p_i)}{760 T} + \frac{V_x (p_1 - p)}{760 T_{N_2}} + \frac{273}{273}$$

y haciendo

$$x_1 = \frac{(V_i + V_r)(p_1 - p_i)}{760 T} + \frac{273}{273}$$

$$x_2 = \frac{V_x (p_1 - p)}{760 T_{N_2}} + \frac{273}{273}$$

se obtiene:

$$V_1 = x_1 + x_2$$

$$dV_1 = dx_1 + dx_2$$

$$\frac{dx_1}{x_1} = \frac{dV_i}{V_i + V_r} + \frac{dV_r}{V_i + V_r} + \frac{dp_1}{p_1 - p_i} - \frac{dp_i}{p_1 - p_i} - \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dx_2}{x_2} = \frac{dV_x}{V_x} + \frac{dp_1}{p_1 - p} - \frac{dp}{p_1 - p}$$

$$dV_1 = \frac{x_1}{V_i + V_r} dV_i + \frac{x_1}{V_i + V_r} dV_r + \frac{x_1}{p_1 - p_i} dp_1 - \frac{x_1}{p_1 - p_i} dp_i - \frac{x_1}{T} dT + \frac{x_2}{V_x} dV_x + \frac{x_2}{p_1 - p} dp_1 - \frac{x_2}{p_1 - p} dp$$

$$- \frac{x_1}{p_1 - p_i} dp_i - \frac{x_1}{T} dT + \frac{x_2}{V_x} dV_x + \frac{x_2}{p_1 - p} dp_1 - \frac{x_2}{p_1 - p} dp$$

Reemplazando los coeficientes de las diferenciales, por ser valores numéricos:

$$\begin{array}{ll} p = 28,2 \text{ mm Hg} & V_i = 10,00 \text{ cm}^3 \\ p_i = 245,6 \text{ mm Hg} & V_2 = 8,50 \text{ cm}^3 \\ p_1 = 52,2 \text{ mm Hg} & V_x = 5,70 \text{ cm}^3 \\ T = 293^\circ\text{K} & x_1 = 1,39 \text{ cm}^3 : x_2 = 0,64 \text{ cm}^3 \end{array}$$

$$dV_1 = 0,24 dV_i + 0,24 dV_r + 0,11 dV_x + 0,02 dp_i - 0,03 dp - 0,01 dT$$

El coeficiente de dp_1 es despreciable frente a los de dp_i y dp , por lo que los términos

$$\frac{x_1}{p_1 - p_i} dp_1 \text{ y } - \frac{x_1}{p_1 - p_2} dp_2$$

son eliminados de la expresión de dV_1 . Reemplazando ahora dV_r y dV_x por sus valores calculados anteriormente, se obtiene:

$$dV_1 = 0,50 dV_i + 0,02 dp_2 - 0,01 dT - 0,03 dp + 0,01 dP - 0,01 dP' - 0,01 dP''$$

De la misma manera se calcula dV_2 :

$$\begin{aligned} dV_2 &= \frac{x'_1}{V_i + V_r} dV_i + \frac{x'_1}{V_i + V_r} dV_r + \frac{x'_1}{p_2 - p'_i} dp_2 - \frac{x'_1}{p_2 - p'_i} dp_2 \\ &\quad - \frac{x'_1}{T} dT + \frac{x'_2}{V_x} dV_x + \frac{x'_2}{p_2 - p'} dp_2 - \frac{x'_2}{p_2 - p'} dp' \end{aligned}$$

Reemplazando los valores numéricos:

$$\begin{array}{ll}
 p_1' = 143,4 \text{ mm Hg} & x_1' = 1,22 \text{ cm}^3 \\
 p_1 = 189,5 \text{ mm Hg} & x_1' = 1,67 \text{ cm}^3 \\
 p_2' = 395,7 \text{ mm Hg} & V_1 = 10,00 \text{ cm}^3
 \end{array}$$

$$dV_2 = 0,002dV_2 + 0,02dp_1' - 0,02dT - 0,03dp' + 0,01dp - 0,03da''$$

iii) Error cometido en la medida de la superficie:

A partir de las expresiones (1), (2) y (3) se obtiene:

$$\begin{aligned}
 dx_1 &= x_1 \frac{dp_1}{p_1} - x_1 \frac{dV_1}{V_1} - \frac{x_1}{p_0 - p_1} dp_0 + \frac{x_2}{p_0 - p_1} dp \\
 dx_2 &= x_2 \frac{dp_2}{p_2} - x_2 \frac{dV_2}{V_2} - \frac{x_2}{p_0 - p_2} dp_0 + \frac{x_1}{p_0 - p_2} dp
 \end{aligned}$$

Y para:

$$\begin{array}{ll}
 P_0 = 819 \text{ mm Hg} & V_1 = 36,30 \text{ cm}^3 \\
 P_1 = 52,2 \text{ mm Hg} & V_2 = 48,86 \text{ cm}^3 \\
 P_2 = 189,5 \text{ mm Hg} & x_1 = 0,45 \cdot 10^{-3} \\
 & x_2 = 1,43 \cdot 10^{-3}
 \end{array}$$

se obtiene:

$$dx_1 = 10^{-5} dp_1 - 5 \cdot 10^{-7} dp_0 - 10^{-5} dV_1 \approx 10^{-5} dp_1 - 10^{-5} dV_1$$

$$dx_2 = 10^{-5} dp_2 - 3 \cdot 10^{-5} dV_2$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dV_m}{V_m} &= -0,008 dp_1 + 0,008 dp_2 - 0,001 dp_0 - 10^3 dx_1 + \\
 &\quad + 10^3 dx_2
 \end{aligned}$$

$$\frac{dV_m}{V_m} = -0,008dP_1 + 0,008dP_2 - 0,001dP_0 - 0,01dP_1 + 0,01dV_1 + \\ + 0,01dP_2 - 0,03dV_2$$

$$\frac{dV_m}{V_m} = -0,018dP_1 + 0,018dP_2 - 0,001dP_0 - 0,01dV_1 + 0,0002dP_i + \\ + 0,0006dP_i + 0,0005dT - 0,0003dn - 0,0002dP - 0,0001dP' + \\ + 0,0008dP'' + 0,0003dP'''$$

Sustituyendo las diferenciales por los correspondientes incrementos:

$$\frac{\Delta V_m}{V_m} = 0,01\Delta V_i + 0,0005\Delta T + 0,04\Delta P$$

$$\Delta T = 0,5^\circ K$$

$$\Delta P = 0,2 \text{ mm Hg}$$

$$\Delta V_i = 1/20 \text{ cm}^3$$

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta V}{V} = 5 \cdot 10^{-4} + 2,5 \cdot 10^{-4} + 8 \cdot 10^{-3} \approx 9 \cdot 10^{-3}$$

El error relativo de las medidas de superficie alcanza pues un 1% aproximadamente.

En consecuencia, en los valores de V que no excedan de 10, será insegura la cifra de las centésimas, y en los que excedan de 10 la de las décimas. No obstante, siguiendo la costumbre más generalizada se han consignado dichas cifras en los resultados. Por otra parte, al determinar el límite de error nos hemos situado en el caso en que se sumen los errores. 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 XIV, XV y XVI figuran los resultados de las determinaciones realizadas; en ellas V representa el volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de muestra, expresado en centímetros cúbicos medidos en condiciones normales y p la correspondiente presión de equilibrio. Como p_0 es la presión de saturación del nitrógeno a la temperatura de la experiencia, p/p_0 representa la presión relativa en cada caso.

Por su parte, V_m representa el volumen de nitrógeno necesario para cubrir la superficie con una capa monomolecular, calculado a partir de los datos anteriores por medio de la ecuación de BET y expresado asimismo en cm^3 medidos en condiciones normales.

Tabla XIV

ADSORCION DE NITROGENO A SU TEMPERATURA DE EBULLICION, EN cm^3 DE GAS, c.n., POR GRAMO DE SOLIDO, A CADA PRESION RELATIVA.

| Muestra ácida en tratamiento a vacío | | | | | | |
|--------------------------------------|------------------|---------|------------------|---------|------------------|---------|
| Muestra: | A 100 | A 150 | A 200 | A 250 | | |
| | V_{ads} | p/p_0 | V_{ads} | p/p_0 | V_{ads} | p/p_0 |
| | 2,76 | 0,050 | 2,58 | 0,042 | 2,71 | 0,058 |
| | 3,87 | 0,175 | 3,15 | 0,146 | 3,30 | 0,159 |
| | 4,80 | 0,280 | 3,52 | 0,253 | 3,73 | 0,247 |
| | $V_m = 3,00$ | | | 2,80 | 2,80 | |
| | | | | | | 2,66 |
| Muestra: | A 300 | A 350 | A 400 | A 450 | | |
| | V_{ads} | p/p_0 | V_{ads} | p/p_0 | V_{ads} | p/p_0 |
| | 2,38 | 0,055 | 2,34 | 0,047 | 2,52 | 0,078 |
| | 2,94 | 0,170 | 2,80 | 0,133 | 2,98 | 0,185 |
| | 2,39 | 0,263 | 3,15 | 0,243 | 3,28 | 0,279 |
| | $V_m = 2,50$ | | | 2,31 | 2,24 | |
| | | | | | | 2,20 |

Tabla XVI

ADSORCION DE NITROGENO A SU TEMPERATURA DE EBULLICION EN cm^3 DE GAS, c.n., POR GRAMO DE SOLIDO A CADA PRESION RELATIVA.

Muestra neutra en tratamiento al aire

| Muestra: | C 100 | C 150 | C 200 | C 250 |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | V_{ads} | V_{ads} | V_{ads} | V_{ads} |
| | p/p_0 | p/p_0 | p/p_0 | p/p_0 |
| | 13,41 | 13,00 | 13,01 | 12,85 |
| | 0,083 | 0,057 | 0,051 | 0,050 |
| | 15,24 | 15,58 | 17,33 | 16,16 |
| | 0,148 | 0,164 | 0,205 | 0,150 |
| | 17,90 | 17,73 | 18,14 | 19,45 |
| | 0,276 | 0,279 | 0,240 | 0,250 |
| | $V_m = 13,10$ | 12,90 | 13,88 | 14,49 |

| Muestra: | C 300 | C 350 | C 400 | C 450 |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | V_{ads} | V_{ads} | V_{ads} | V_{ads} |
| | p/p_0 | p/p_0 | p/p_0 | p/p_0 |
| | 14,88 | 13,90 | 12,59 | 9,97 |
| | 0,085 | 0,089 | 0,044 | 0,065 |
| | 18,21 | 15,67 | 15,92 | 11,58 |
| | 0,196 | 0,151 | 0,148 | 0,142 |
| | 19,57 | 19,06 | 18,50 | 13,66 |
| | 0,248 | 0,279 | 0,250 | 0,248 |
| | $V_m = 15,19$ | 13,94 | 14,10 | 10,44 |

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

III.2.a. Principio del método.

A partir de las isotermas de desorción puede obtenerse el radio de poros más frecuente de un material monodisperso, haciendo uso de la ecuación de KELVIN:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\sigma V_m \cos \theta}{R T R_k}$$

que establece una relación entre la presión relativa, p/p_0 , a que tiene lugar la desorción del gas y el radio R_k del menisco líquido formado en el interior del capilar. En esta ecuación, que viene a dar cuenta del fenómeno de condensación capilar durante el proceso de adsorción, σ representa la tensión superficial, V_m el volumen molar del líquido a la temperatura de la experiencia T , θ el ángulo de contacto y R la 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 establece una relación cuantitativa entre el logaritmo de la presión relativa p/p_0 y el radio del menisco líquido R_k , que puede suponerse, con suficiente aproximación, igual al radio del capilar.

Los valores del radio de poros obtenido de este modo, si bien sirven para caracterizar la textura de un sólido -- cuando éste presenta una porosidad homogénea, no proporcionan una descripción adecuada de la misma cuando la gama de

diámetros es muy extensa, como ocurre en nuestro caso, según puede inducirse de la forma de las isotermas de adsorción, figuras 18 a 24.

V_{ads}
cm³/gr 50

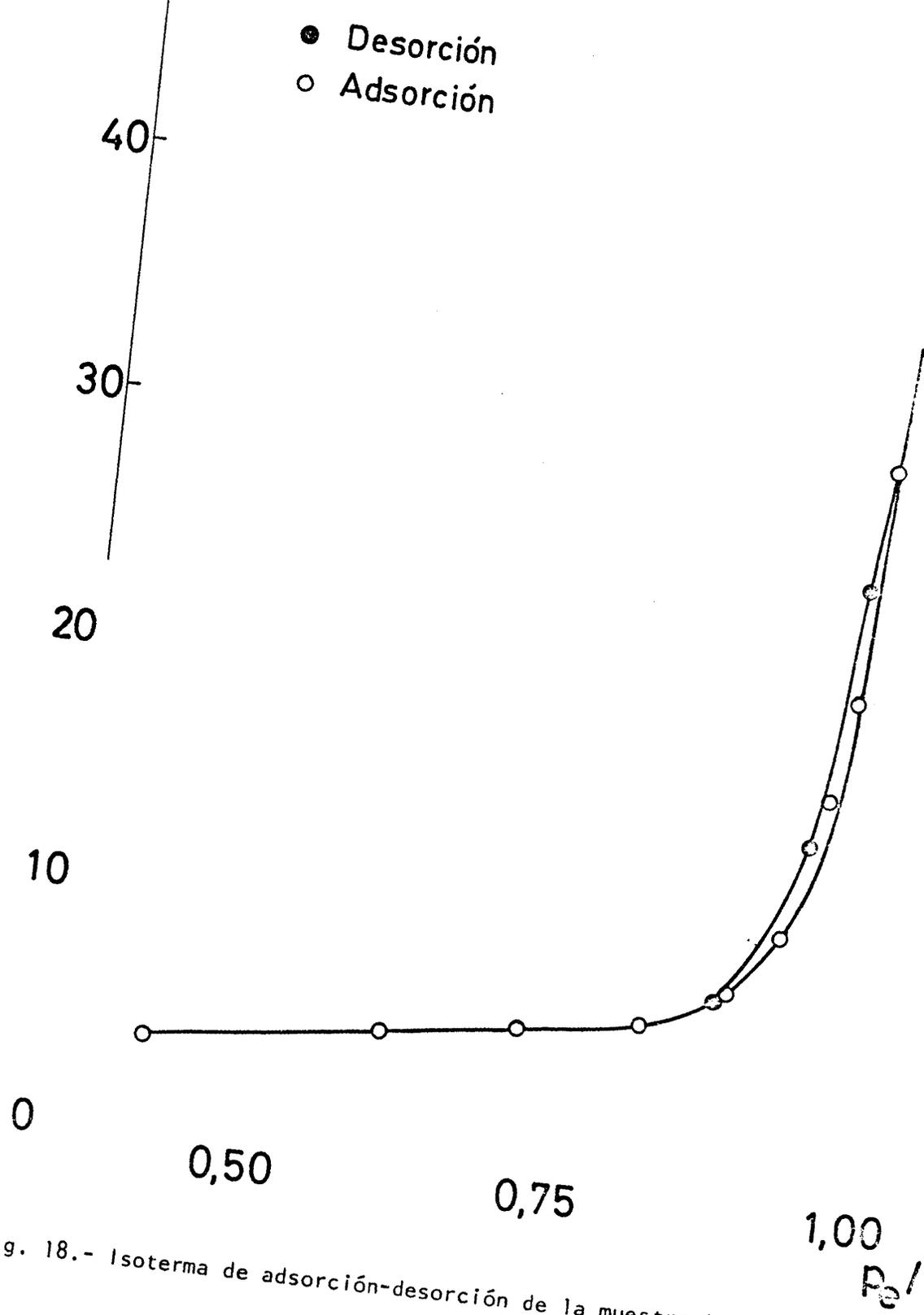


Fig. 18.- Isotherma de adsorción-desorción de la muestra A.

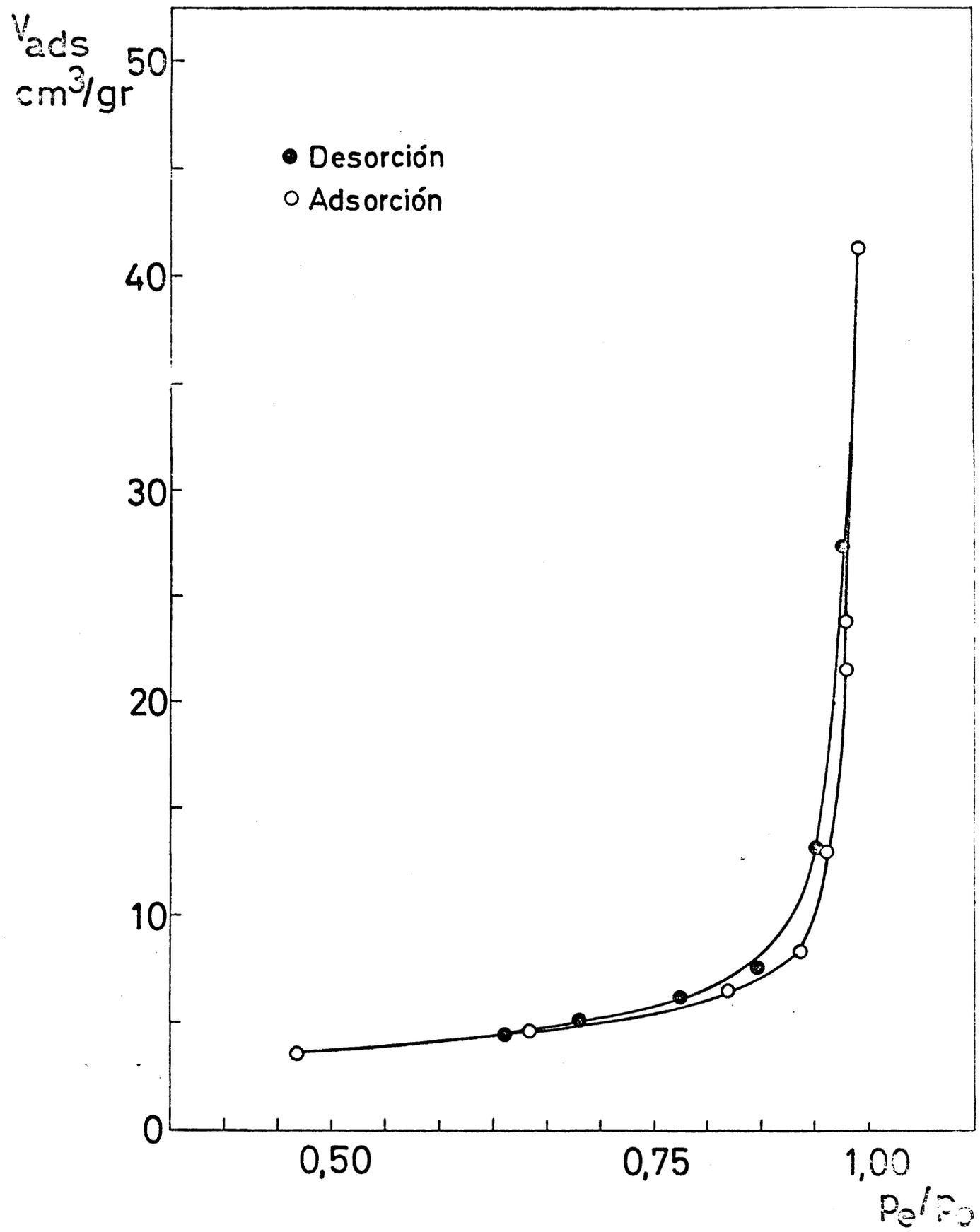


Fig. 19.- Isotherma de adsorción-desorción de la muestra A 110.

V_{ads} 50
cm³/gr

- Desorción
- Adsorción

40

30

20

10

0,25

0,50

0,75

1,00
 P_e/P_0

Fig. 20.- Isotherma de adsorción-desorción de la muestra A 450

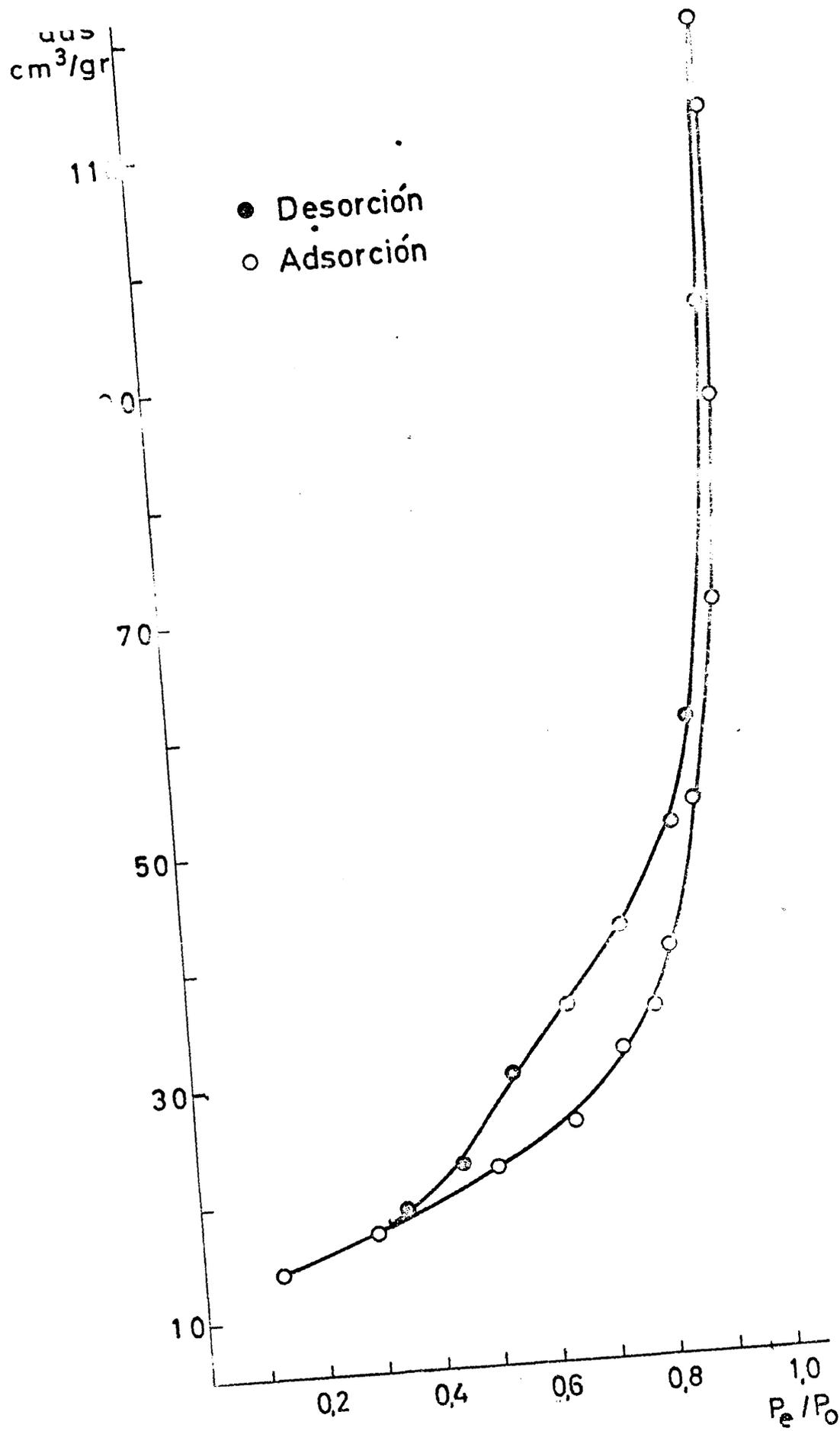


Fig. 21.- Isotherma de adsorción-desorción de la muestra B

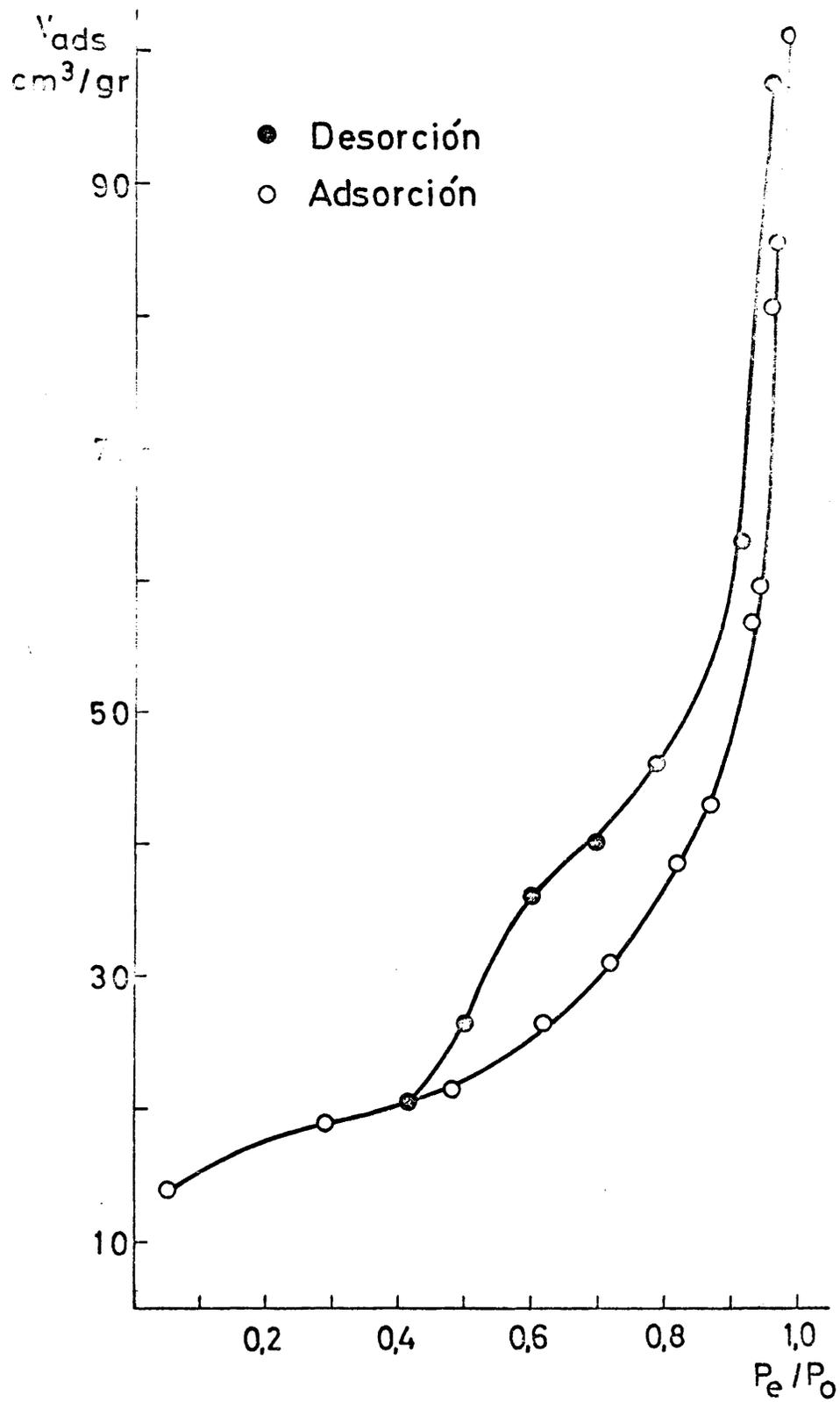


Fig. 22.- Isotherma de adsorción-desorción de la muestra B 400.

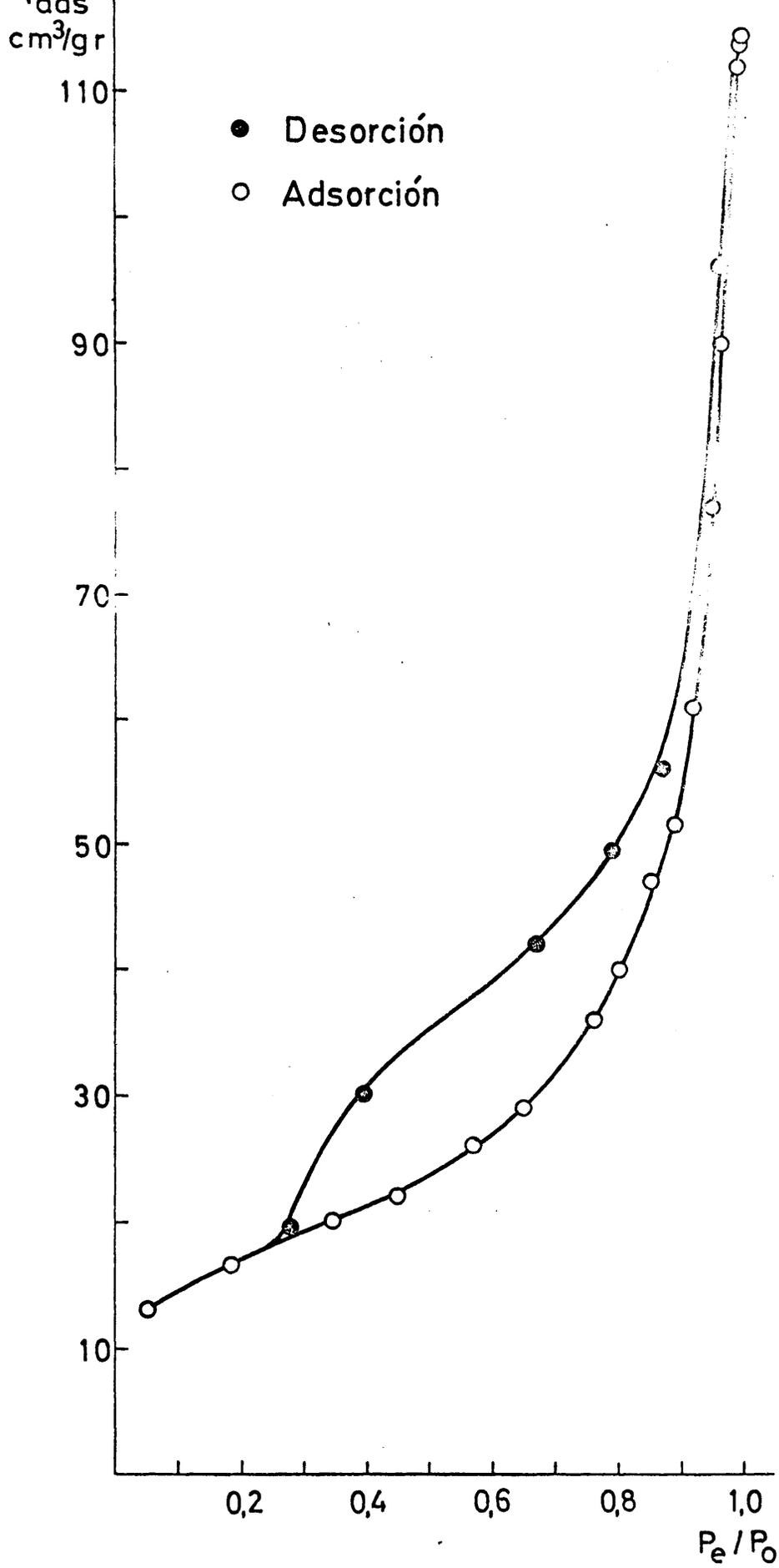


Fig. 23.- Isotherma de adsorción-desorción de la muestra B 450.

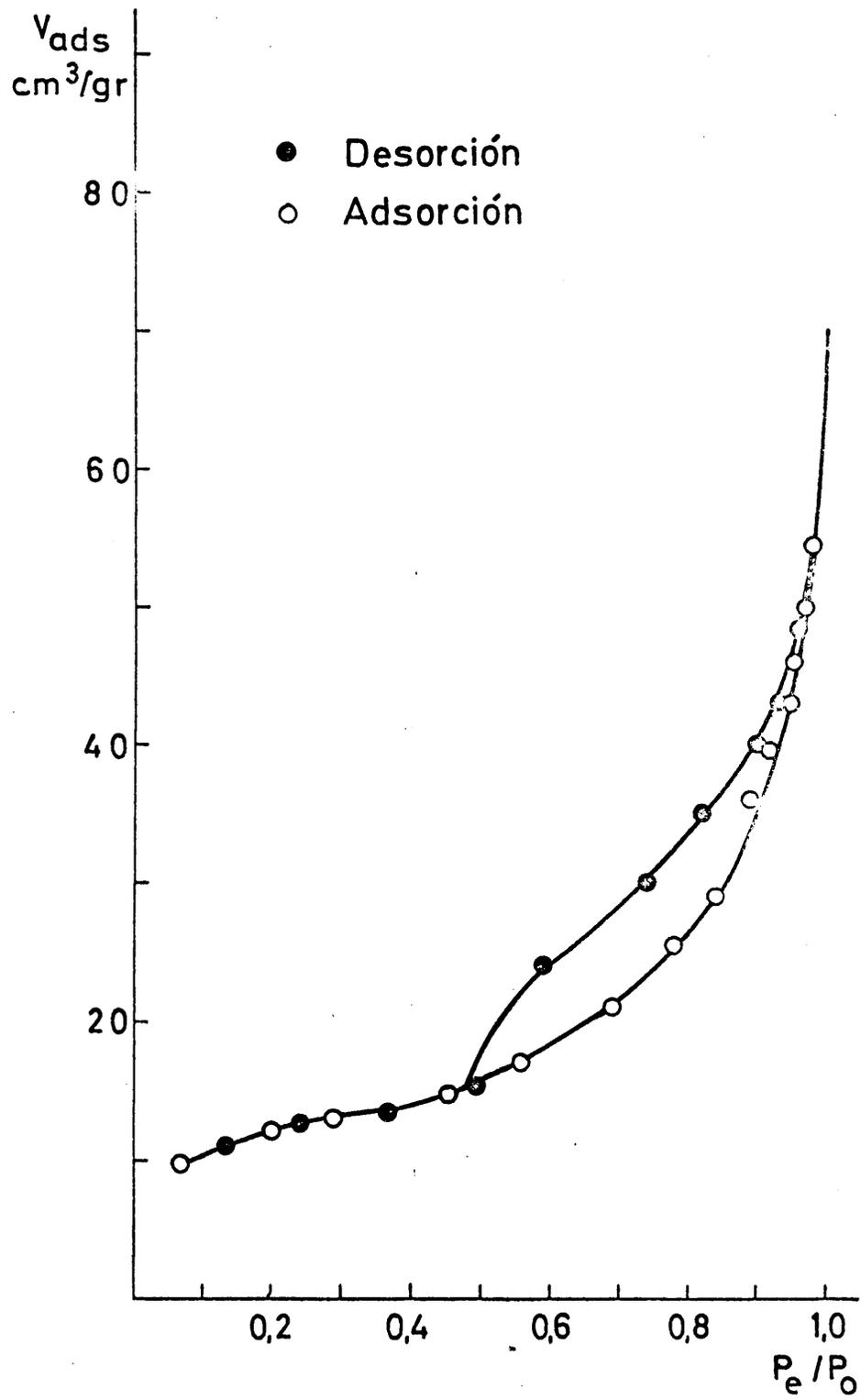


Fig. 24.- Isotherma de adsorción-desorción de la muestra C 450

No obstante, a partir de dichas isotermas y con ciertas hipótesis complementarias, puede obtenerse la curva de repartición de volúmenes de poros de un sólido, utilizando la ecuación de KELVIN, que viene a constituir la base teórica de los diferentes métodos de cálculo ideados para resolver este problema.

Admitiendo con Anderson (55) que la adsorción es debida 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, es posible obtener una curva de volúmenes desorbidos -calculados como líquido- en función del radio de poros, sin más que convertir las presiones relativas p/p_0 en los correspondientes valores de los radios de poros, mediante la ecuación citada. La pendiente de dicha curva en cada uno de sus puntos -que puede ser determinada de manera gráfica-, representaría la frecuencia del respectivo tamaño de poro y sería en resumen la función de distribución buscada.

Sin embargo, operando de este modo se llega a valores de los radios de poros, que se ha comprobado son demasiado pequeños. Esto es debido a un defecto de planteamiento al no tenerse en cuenta el hecho de que la superficie interna de los capilares que han sido vaciados del condensado quedan tapizados por una capa de moléculas de adsorbato cuyo espesor varía de acuerdo con la presión del sistema. En otros términos, que el proceso de adsorción no es debidamente a la condensación capilar, sino que a ésta ha de superponerse la adsorción multilaminar en las paredes internas de los capilares.

En 1945, WHEELER (56) desarrolló las ideas de ANDERSON introduciendo las modificaciones necesarias para tener

en cuenta la adsorción multilaminar. Para desarrollar su teoría he las suposiciones siguientes:

1) En cualquier punto de la rama de desorción de la isoterma, los poros cuyo radio es inferior a un cierto valor R_c permanecen llenos de líquido, mientras que los de 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 pueda aplicarse la ecuación de KELVIN no es R_c sino $R_c - t$ de acuerdo con lo aceptado en el supuesto anterior. Con arreglo pues a dicha ecuación, el radio máximo "verdadero" de los poros que permanecen llenos de líquido a una presión p será:

$$R_c = R_k + t ; R_c = t + \frac{2\sigma V_m}{RT \ln p/p_0} / D \quad (2)$$

Si conociésemos t como función de p podríamos calcular R_c mediante la ecuación (2).

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

Designando por V_a al volumen (expresado como líquido) adsorbido en un punto cualquiera de la isoterma, se tendrá:

$$V_a = V_c + V_m$$

donde V_c representa el volumen de líquido contenido en los poros de radio menor que R_c , y V_m el volumen adsorbido en las paredes de los poros de radio mayor que R_c , en los que, como hemos dicho, no hay líquido condensado.

Introduciendo la función de distribución $L(R)dR$, definida como la longitud, por gramo de adsorbente, de todos los poros de radios comprendidos entre R y $R+dR$,

$$V_c = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR \quad (4)$$

Asimismo, considerando V_m como el volumen de una capa cilíndrica de radios R y $R-t$,

$$V_m = \int_{R_c}^{\infty} \pi [R^2 - (R-t)^2] L(R) dR = t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR \quad (5)$$

expresión en la que el límite superior de la integral ha de interpretarse 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 (3),

$$V_a = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR + t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR \quad (6)$$

y teniendo en cuenta que

$$\int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR = S_c \quad (7) \quad \text{superficie de los poros de radio mayor que } R_c$$

$$\int_{R_c}^{\infty} L(R) dR = L_c \quad (8) \quad \text{longitud de los poros de radio mayor que } R_c$$

resulta:

$$V_a = V_c + tS_c - \pi t^2 L_c \quad (9)$$

Esta ecuación expresa que el volumen adsorbido a cualquier presión es igual al volumen condensado en los capilares de radio menor que 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 correctivo --- (t^2L_c) que tiene en cuenta el hecho de que, debido a la curvatura de los poros, el volumen de una capa de espesor t y área S_c es inferior a tS_c .

Llamando ahora V_g al volumen total adsorbido por gramo a la presión de saturación, y expresándolo asimismo como líquido, es evidente que será igual al volumen de todos los capilares de radios comprendidos entre 0 e ∞ (300 Å).

$$V_g = \int_0^{\infty} \pi R^2 L(R) dR = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR + \int_{R_c}^{\infty} \pi R^2 L(R) dR \quad (10)$$

y teniendo en cuenta (3),

$$V_g - V_a = V_g - V_c - V_m \quad (11)$$

que de acuerdo con (4), (5) y (10) puede escribirse:

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

$$V_g - V_a = \int_{R_c}^{\infty} \pi (R-t)^2 L(R) dR \quad (12)$$

ecuación que expresa que el volumen 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 ecuación (12), V_g y V_a se pueden obtener experimentalmente, mientras que R y t son funciones de la presión p , por lo que para integrar dicha ecuación es necesario conocer $L(R)$, o admitir para la misma una forma determinada, que puede ser la de una distribución de MAXWELL o de GAUSS. Este método analítico de cálculo exige proceder por tanteos hasta encontrar unos parámetros adecuados para $L(R)$, que conduzcan a una buena concordancia entre la isoterma teórica y la experimental.

La expresión (12) puede calcularse, no obstante, con suficiente aproximación numérica, tal y como han hecho BARRETT, JOYNER y HOLENDÁ (57) por un lado, y PIERCE por otro (58).

El método de cálculo de PIERCE es más simple que el de B.J.H., pero con los valores que utiliza su autor para la multicapa se obtienen en general resultados bajos para el volumen de poros y la superficie específica. Sin embargo, si se toman para t los valores propuestos por HALSEY (59), el método de PIERCE da resultados muy concordantes con los obtenidos con el de BJH y MONTARNAL (60), que, aunque más rigurosos desde el punto de vista matemático, son mucho más laboriosos y lentos. Por otro lado, con la introducción de la monocapa de HALSEY,

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

se obtienen, con el método PIERCE, valores para la superficie acumulada en buena concordancia con los experimentales calculados mediante la ecuación de BET (53).

Por las razones de sencillez expuestas, en el análisis de las isotermas de adsorción utilizaremos el método de PIERCE, con la introducción de los valores de t obtenidos

con la ecuación de HALSEY.

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

El aparato utilizado es el mismo empleado para las -- isotermas de adsorción, y ha sido descrito en el apartado - III.1.b, pág. .

El modo de operar es también el mismo, si bien en este caso se va introduciendo nitrógeno en el portamuestras - hasta que la presión del mismo alcanza la presión de saturación a la temperatura de la experiencia, con lo que la presión relativa p/p_0 se hace igual a 1, alcanzándose así el - punto final del tramo de adsorción.

A continuación, y con el portamuestras cerrado, se establece una presión relativa de alrededor de 0,98 y se abre el portamuestras, con lo que se desorbe una cierta cantidad de nitrógeno y se desequilibra el mercurio en el manómetro diferencial; se equilibra este aumentando el volumen del sistema de adsorción por medio de las buretas y se continúa -- hasta que el manómetro diferencial esté en equilibrio. Por medio de un balance de materia se calcula la cantidad de -- nitrógeno desorbido, que se expresa en cm^3 en condiciones - normales, 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 por la no idealidad del nitrógeno a bajas temperaturas.

En las condiciones en que tiene lugar la determinación de las isotermas de adsorción, temperaturas del orden de --

77°K, en nitrógeno no se comporta como gas ideal, y es necesario efectuar una corrección que se obtiene sin más que -- multiplicar el volumen de gas en el portamuestras V_m por el factor de corrección $1+\alpha p$, donde p es la presión de equilibrio expresada en mm de mercurio y α una constante característica del gas a cada temperatura. El valor de α en el caso del nitrógeno a su temperatura de ebullición es de $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm Hg}^{-1}$ (61).

En todas las medidas efectuadas se ha tenido en cuenta la mencionada corrección; en la Tabla XVII se presenta un ejemplo de la aplicación de dicha corrección en una isoterma de adsorción correspondiente a la muestra B 400, en la que se advierte que esta es tanto más importante cuanto más alta es la presión, como es de esperar de acuerdo con las propiedades de los gases reales. La influencia de la corrección se refleja en un aumento de V_m , con lo que el volumen realmente adsorbido por la muestra es menor.

Tabla XVII

EJEMPLO DE CALCULO DE LA CORRECCION DEL "VOLUMEN MUFF-TO" DEL PORTAMUESTRAS, DEBIDA A LA NO IDEALIDAD DEL NITROGENO.

| p | $\alpha p(*)$ | $1+\alpha p$ | V_m | $V_m^*(\frac{**}{*})$ |
|--------|---------------|--------------|-------|-----------------------|
| 42,50 | 0,0027 | 1,0027 | 1,87 | 1,87 |
| 225,45 | 0,0146 | 1,0146 | 9,91 | 10,05 |
| 371,65 | 0,0241 | 1,0241 | 16,35 | 16,74 |
| 482,40 | 0,0313 | 1,0313 | 21,22 | 21,88 |
| 562,00 | 0,0365 | 1,0365 | 24,72 | 25,62 |
| 633,20 | 0,0411 | 1,0411 | 27,86 | 29,00 |
| 673,55 | 0,0437 | 1,0437 | 29,63 | 30,92 |
| 718,75 | 0,0467 | 1,0467 | 31,62 | 33,09 |
| 726,65 | 0,0472 | 1,0472 | 31,97 | 33,47 |
| 746,85 | 0,0485 | 1,0485 | 32,86 | 34,45 |
| 753,95 | 0,0490 | 1,0490 | 33,17 | 34,79 |
| 768,85 | 0,0499 | 1,0499 | 33,82 | 35,50 |

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

(**) $V_m^* = V_m (1 + \alpha p)$

III.2.d. Forma de las isothermas y método de cálculo de las distribuciones de volumen de poros.

En las figuras 18 a 24 se han representado las isothermas de adsorción-desorción de las diferentes muestras, todas ellas pertenecientes al grupo II de la clasificación de BRUNAUER, DEMING, DEMING y TELLER (62).

La presencia de un bucle de histéresis en cada una de ellas sugiere que estas sustancias son de naturaleza porosa, por lo que puede hacerse el estudio de las distribuciones de radio de poros de acuerdo con el método desarrollado en el apartado anterior.

La integración numérica de la ecuación (12) se lleva a cabo comenzando por los valores correspondientes a la presión de saturación.

Al iniciarse la desorción empiezan vaciándose los poros de mayor radio y su superficie interna quedará tapizada de una capa de moléculas. Aunque esta capa no tiene el mismo espesor en todos los puntos de la superficie, se razona como si así fuera, admitiendo que está formada por un número estadístico n de capas monomoleculares. Dicha multicapa limita en el capilar un cilindro de radio R_k , dado por la ecuación de KELVIN, que para el caso del nitrógeno a -196°C vale:

$$R_k = \frac{4,14}{\log p/p_0}$$

por lo que el radio "geométrico" del poro será:

$$R_p = t + R_k = 4,3 n + R_k$$

donde 4,3 (Å) es el espesor de la monocapa.

\underline{n} se obtiene en nuestro caso de la ecuación de HALSEY, y su valor en función de la presión se tabula de una vez para todas.

Al descender la presión de un valor $(p/p_0)_1$ a otro $(p/p_0)_2$ se desorberá un volumen ΔV , que puede determinarse gráficamente sobre la isoterma. En la primera desorción, el nitrógeno desorbido procede "únicamente" del vaciado de los poros de radio mayor que R_{p_1} , siendo R_{p_1} la media aritmética entre R_{p_1} y R_{p_2} .

Por otra parte, entre el volumen real del poro V_{p_1} y el volumen "efectivo" del mismo, V_{k_1} , existe la relación:

$$V_{p_1} / V_{k_1} = R_{p_1}^2 / R_{k_1}^2 = R_1$$

que permite calcular los valores de V_p a partir de los de V_k , determinados directamente sobre la isoterma de desorción, por la relación

$$V_{p_i} = R_i \cdot V_{k_i}$$

En la etapa siguiente, al descender la presión de $(p/p_0)_2$ a $(p/p_0)_3$, se produce una nueva desorción. El volumen de nitrógeno desorbido, ΔV_2 , procederá en este caso del condensado contenido en los poros de radio mayor que R_{p_2} y de la disminución del número estadístico de capas adsorbidas sobre las paredes de los capilares de radio mayor que R_{p_1} , volumen que designaremos por ΔV_{f_1} ; podemos pues escribir:

$$\Delta V_2 = \Delta V_{k_2} + \Delta V_{f_1}$$

Si representamos por ΣA_p a la superficie de todos los poros de radio mayor que R_p , el volumen ΔV_{f_1} se puede calcular por la expresión:

$$\Delta V_{p_1} = \Sigma A_{p_1} \cdot \Delta n_2 \cdot 0,23$$

en la que Δn_2 es el decrecimiento en el número de capas al pasar la presión de $(p/p_0)_2$ a $(p/p_0)_3$, y 0,23 es el volumen de nitrógeno medido en condiciones normales necesario para cubrir con una monocapa un metro cuadrado de superficie.

A su vez, la superficie de los poros de radio R_p puede obtenerse, en el supuesto de poros cilíndricos, por la relación:

$$A_p \text{ (m}^2\text{/gr)} = \frac{31 V_p \text{ (cm}^3 \text{ c.n)}}{R_p \text{ (Å)}}$$

en la que el factor 31 tiene en cuenta el hecho de que V_p viene dado en cm^3 de nitrógeno en condiciones normales y es preciso expresarlo en cm^3 de nitrógeno líquido (multiplicando por 0,001558) ya que el volumen de los poros del sólido se mide por el de nitrógeno líquido contenido en ellos.

El cálculo de la distribución de volúmenes de poros se realiza como se indica en la Tabla XVIII, cuyos datos proceden de la isoterma de desorción correspondiente a la muestra A 25. En ella, y en la primera desorción:

$$\Delta V_f = 0 \quad \text{y} \quad \Delta V = \Delta V_k, \quad \text{si bien } n_1 \neq 0$$

En la segunda desorción hay una disminución de 0,647 para n , que para el área disponible de $0,96 \text{ m}^2$ supone 0,06

Tabla XVIII

EJEMPLO DEL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE VOLUMENES DE POROS CON ARREGLO AL METODO DE PIERCE (58), MUESTRA A 25.

| p/p_0 | V | ΔV | Δn | ΔV_f | ΔV_k | R |
|---------|-------|------------|------------|--------------|--------------|------|
| 0,98 | 29,57 | | 1,423 | | | 1,12 |
| 0,96 | 19,50 | 10,07 | 1,530 | 0 | 10,07 | 1,18 |
| 0,94 | 13,00 | 6,50 | 0,647 | 0,06 | 6,44 | 1,25 |
| 0,92 | 10,75 | 2,25 | 0,409 | 0,20 | 2,05 | 1,31 |
| 0,90 | 9,05 | 1,70 | 0,293 | 0,18 | 1,52 | 1,37 |
| 0,88 | 7,75 | 1,30 | 0,228 | 0,17 | 1,13 | 1,42 |
| 0,86 | 6,75 | 1,00 | 0,183 | 0,15 | 0,85 | 1,47 |
| 0,84 | 6,26 | 0,49 | 0,147 | 0,14 | 0,35 | 1,53 |
| 0,82 | 6,10 | 0,22 | 0,133 | 0,13 | 0,09 | 1,59 |
| 0,80 | 5,88 | 0,16 | 0,112 | 0,11 | 0,05 | 1,65 |
| 0,78 | 5,77 | 0,11 | 0,100 | 0,10 | 0,01 | 1,70 |
| 0,76 | 5,66 | 0,11 | 0,088 | 0,09 | 0,02 | 1,75 |
| 0,74 | 5,55 | 0,11 | 0,079 | 0,08 | 0,03 | 1,81 |
| 0,72 | 5,45 | 0,11 | 0,072 | 0,07 | 0,04 | 1,86 |
| 0,70 | 5,34 | 0,11 | 0,067 | 0,07 | 0,04 | 1,92 |
| 0,68 | 5,23 | 0,11 | 0,063 | 0,06 | 0,05 | 1,98 |
| 0,66 | 5,12 | 0,11 | 0,058 | 0,06 | 0,05 | 2,04 |
| 0,64 | 5,01 | 0,11 | 0,053 | 0,05 | 0,06 | 2,10 |
| 0,62 | 4,91 | 0,11 | 0,051 | 0,05 | 0,06 | 2,16 |
| 0,60 | 4,80 | 0,11 | 0,047 | 0,05 | 0,06 | 2,22 |
| 0,58 | 4,69 | 0,11 | 0,047 | 0,05 | 0,06 | 2,28 |
| 0,54 | 4,58 | 0,11 | 0,040 | 0,04 | 0,07 | 2,33 |
| 0,52 | 4,47 | 0,11 | 0,040 | 0,05 | 0,06 | 2,42 |
| 0,50 | 4,37 | 0,11 | 0,037 | 0,04 | 0,07 | 2,49 |
| 0,48 | 4,26 | 0,11 | 0,037 | 0,05 | 0,06 | 2,56 |
| 0,46 | 4,15 | 0,11 | 0,035 | 0,04 | 0,07 | 2,64 |

Tabla XVIII (Continuación)

EJEMPLO DEL CALCULO DE LA DISTRIBUCION DE VOLUMENES DE POROS CON ARREGLO AL METODO DE PIERCE (58), MUESTRA A 25.

| V_p | R_p | \bar{R}_p | A_p | ΣA_p | ΣV_p | ΔR_p | $\Delta V_p / \Delta R_p$ |
|-------|-------|-------------|-------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|
| | 501 | 740,5 | | | | | |
| 11,88 | 266,3 | 383,61 | 0,96 | 0,96 | 11,88 | 356,89 | 0,037 |
| 8,05 | 173,0 | 219,63 | 1,14 | 2,10 | 19,93 | 163,98 | 0,049 |
| 2,68 | 131,4 | 152,21 | 0,54 | 2,64 | 22,61 | 67,42 | 0,039 |
| 2,08 | 106,3 | 118,85 | 0,54 | 3,18 | 24,69 | 33,36 | 0,062 |
| 1,60 | 89,34 | 97,80 | 0,51 | 3,69 | 26,29 | 21,05 | 0,076 |
| 1,24 | 77,06 | 83,20 | 0,46 | 4,15 | 27,53 | 14,60 | 0,084 |
| 0,53 | 67,97 | 72,52 | 0,23 | 4,38 | 28,06 | 10,68 | 0,049 |
| 0,14 | 60,75 | 64,36 | 0,06 | 4,44 | 28,20 | 8,16 | 0,017 |
| 0,08 | 54,94 | 57,84 | 0,04 | 4,48 | 28,28 | 6,52 | 0,012 |
| 0,01 | 50,15 | 52,55 | 0,005 | 4,48 | 28,29 | 5,29 | 0,002 |
| 0,03 | 46,13 | 48,14 | 0,02 | 4,50 | 28,32 | 4,41 | 0,006 |
| 0,05 | 42,70 | 44,41 | 0,03 | 4,53 | 28,37 | 3,73 | 0,013 |
| 0,07 | 39,75 | 41,22 | 0,05 | 4,58 | 28,44 | 3,19 | 0,021 |
| 0,07 | 37,16 | 38,45 | 0,05 | 4,63 | 28,51 | 2,77 | 0,025 |
| 0,10 | 34,88 | 36,02 | 0,08 | 4,71 | 28,61 | 2,43 | 0,041 |
| 0,10 | 32,85 | 33,86 | 0,09 | 4,80 | 28,71 | 2,16 | 0,046 |
| 0,12 | 31,03 | 31,94 | 0,11 | 4,91 | 28,83 | 1,92 | 0,062 |
| 0,12 | 29,39 | 30,21 | 0,12 | 5,03 | 28,95 | 1,73 | 0,069 |
| 0,13 | 27,91 | 28,65 | 0,14 | 5,17 | 29,08 | 1,56 | 0,083 |
| 0,13 | 26,54 | 27,22 | 0,14 | 5,31 | 29,21 | 1,43 | 0,090 |
| 0,16 | 25,29 | 25,95 | 0,19 | 5,50 | 29,37 | 1,27 | 0,125 |
| 0,14 | 24,15 | 24,72 | 0,17 | 5,67 | 29,51 | 1,23 | 0,113 |
| 0,17 | 23,08 | 23,61 | 0,22 | 5,89 | 29,68 | 1,11 | 0,153 |
| 0,15 | 22,10 | 22,59 | 0,20 | 6,09 | 29,83 | 1,02 | 0,147 |
| 0,21 | 21,17 | 21,63 | 0,30 | 6,39 | 30,04 | 0,96 | 0,218 |

cm^3 . Sustrayendo este valor del volumen desorbido ($6,50 \text{ cm}^3$) se obtiene $\Delta V_k = 6,44$; multiplicando V_k por R ($R_1 = 1,25$) - se obtiene $V_p = 8,05$, que para un radio medio $R_p = 219,63$ da una superficie de $1,14 \text{ m}^2$; superficie que sumada a la anterior ($1,14 + 0,96 = 2,10 \text{ m}^2$) da ΣA_p , con cuyo valor se continúan los cálculos.

El desarrollo matemático prosigue de este modo hasta alcanzar un radio medio de poros de unos 18 a 20 \AA , más --- allá de los cuales las limitaciones inherentes a la ecua--- ción de KELVIN la hacen perder su sentido físico.

La representación de los datos de la columna 13, ΣV_D , frente a los correspondientes valores de R_D , proporciona la curva acumulativa de volúmenes de poros. A partir de ésta puede obtenerse la curva diferencial representando los valores de la pendiente en función del radio medio en el intervalo; los datos necesarios para esta última pueden obtenerse asimismo de los valores de $\Delta V / \Delta R_D$, expresados en la columna 15, si bien, debido a los errores inherentes a la determinación gráfica de los incrementos ΔV_D , suele encontrarse cierta dispersión en los puntos, que conviene corregir de acuerdo con la curva diferencial obtenida a partir de la pendiente de la acumulativa.

III.2.e. Resultados.

En las figuras 25 a 31 se han representado las curvas acumulativas y diferenciales de distribución de volúmenes de poros de las diferentes muestras calculadas a partir -- de las isotermas de adsorción-desorción con arreglo al método de cálculo descrito en el apartado anterior.

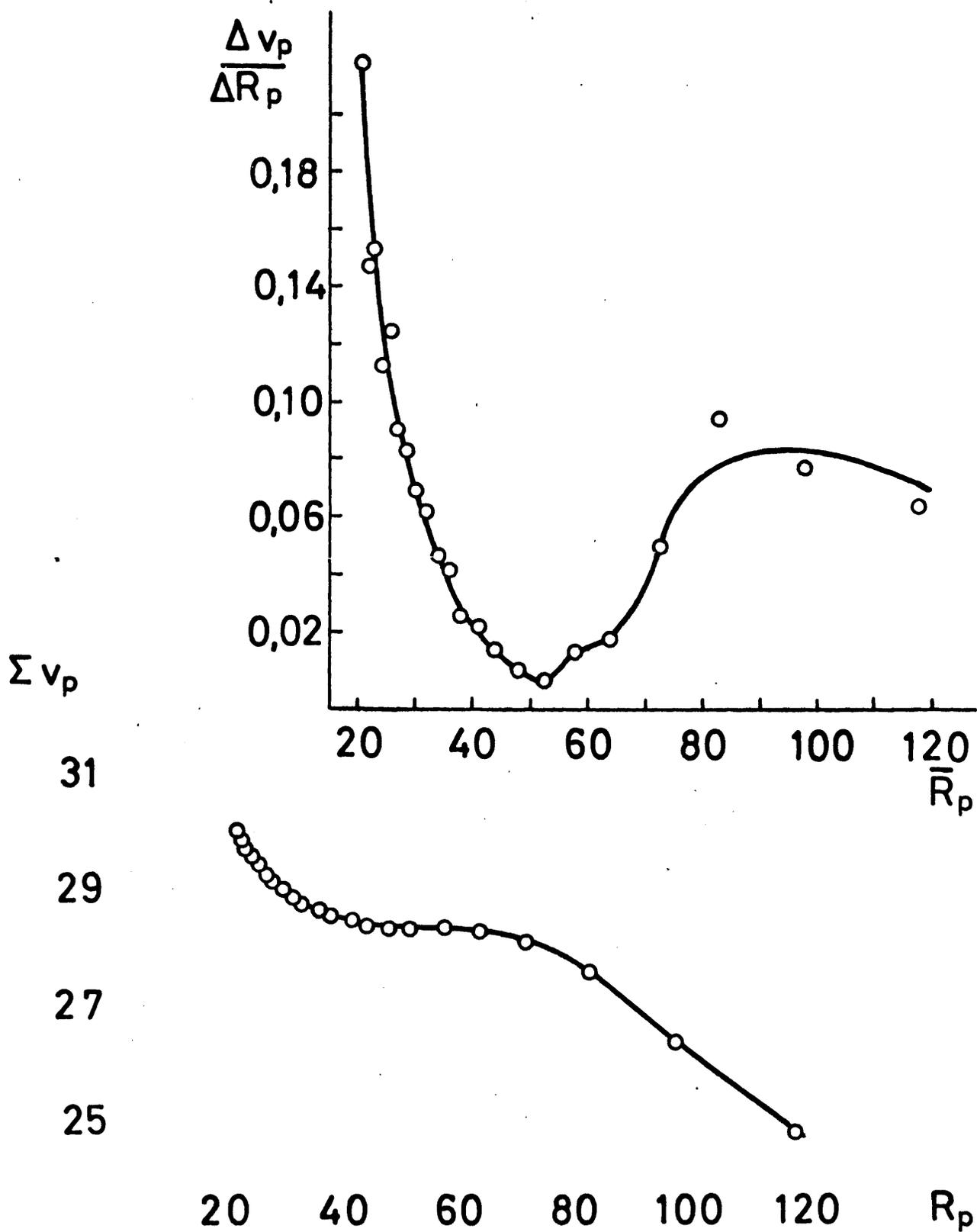


Fig. 25.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestr

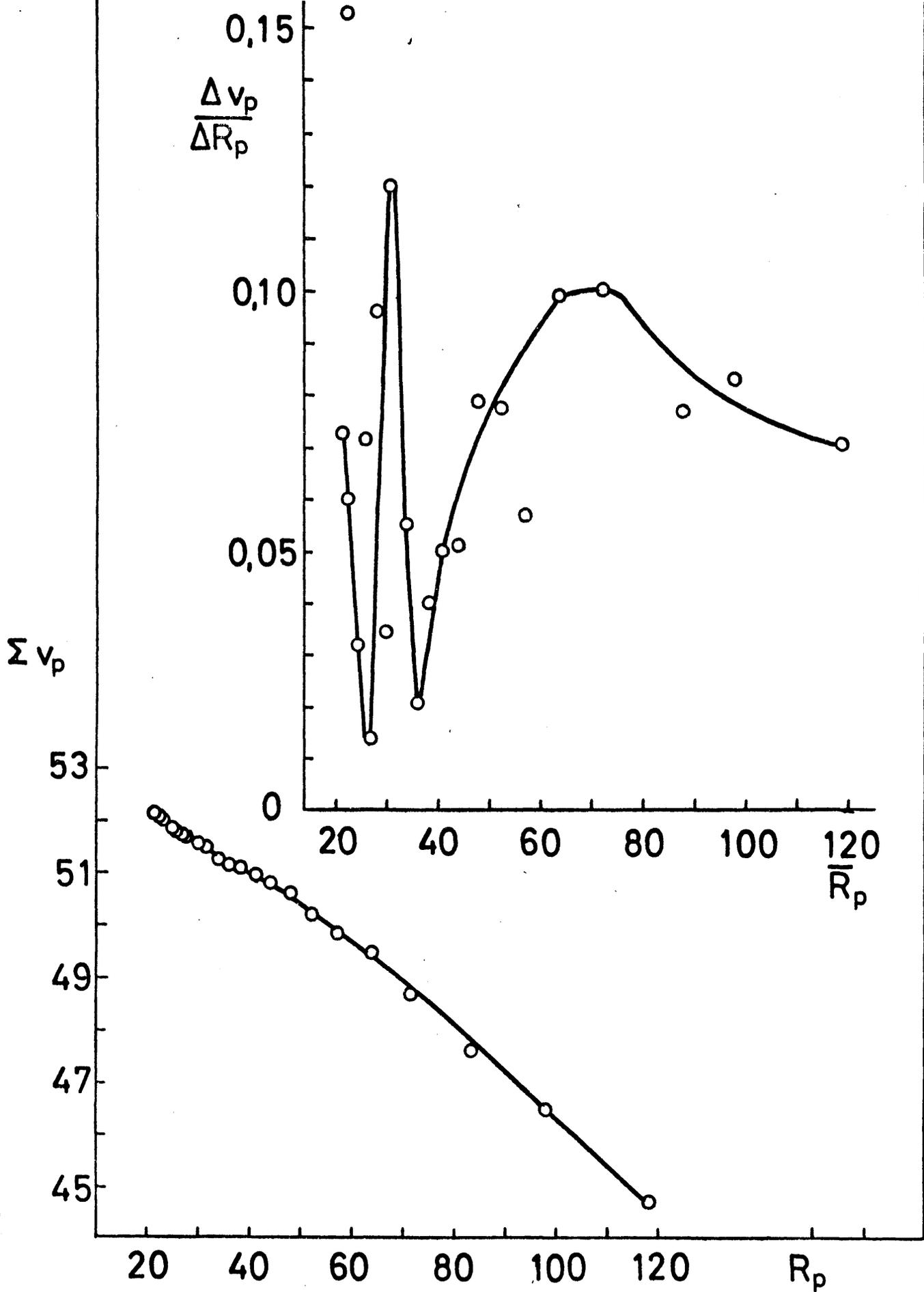


Fig. 26.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra A110.

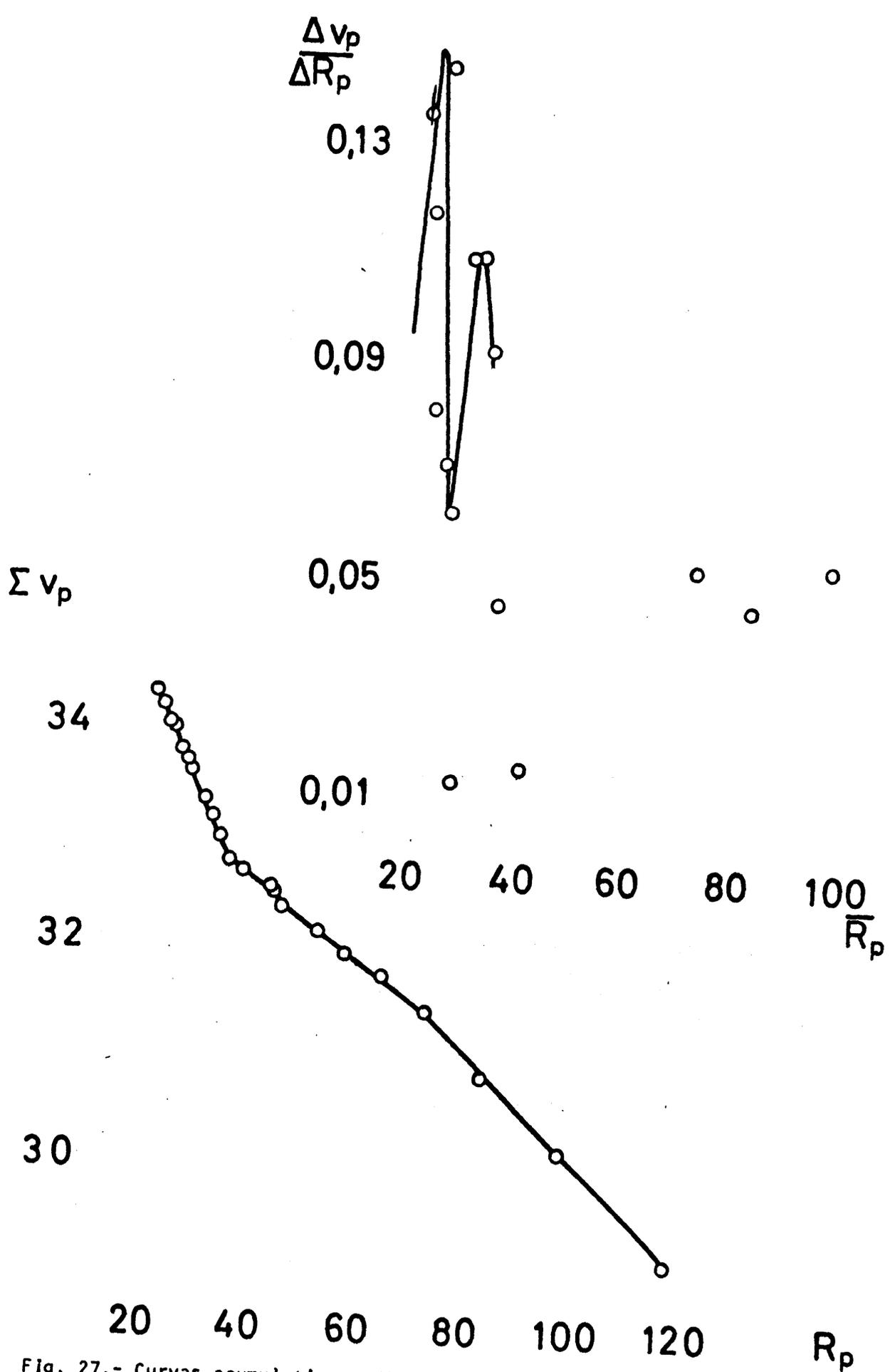


Fig. 27.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestr 450.

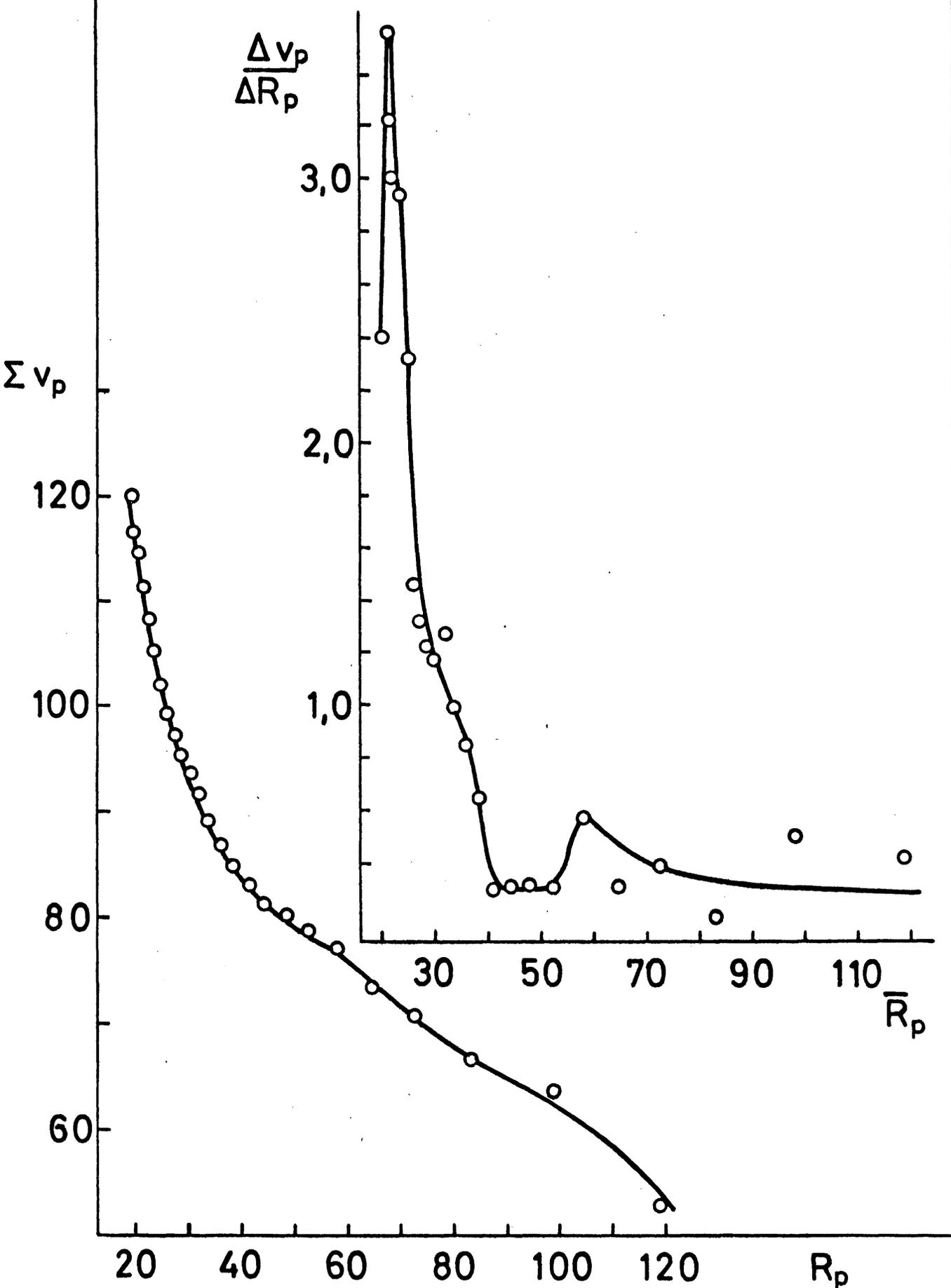


Fig.28.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B.

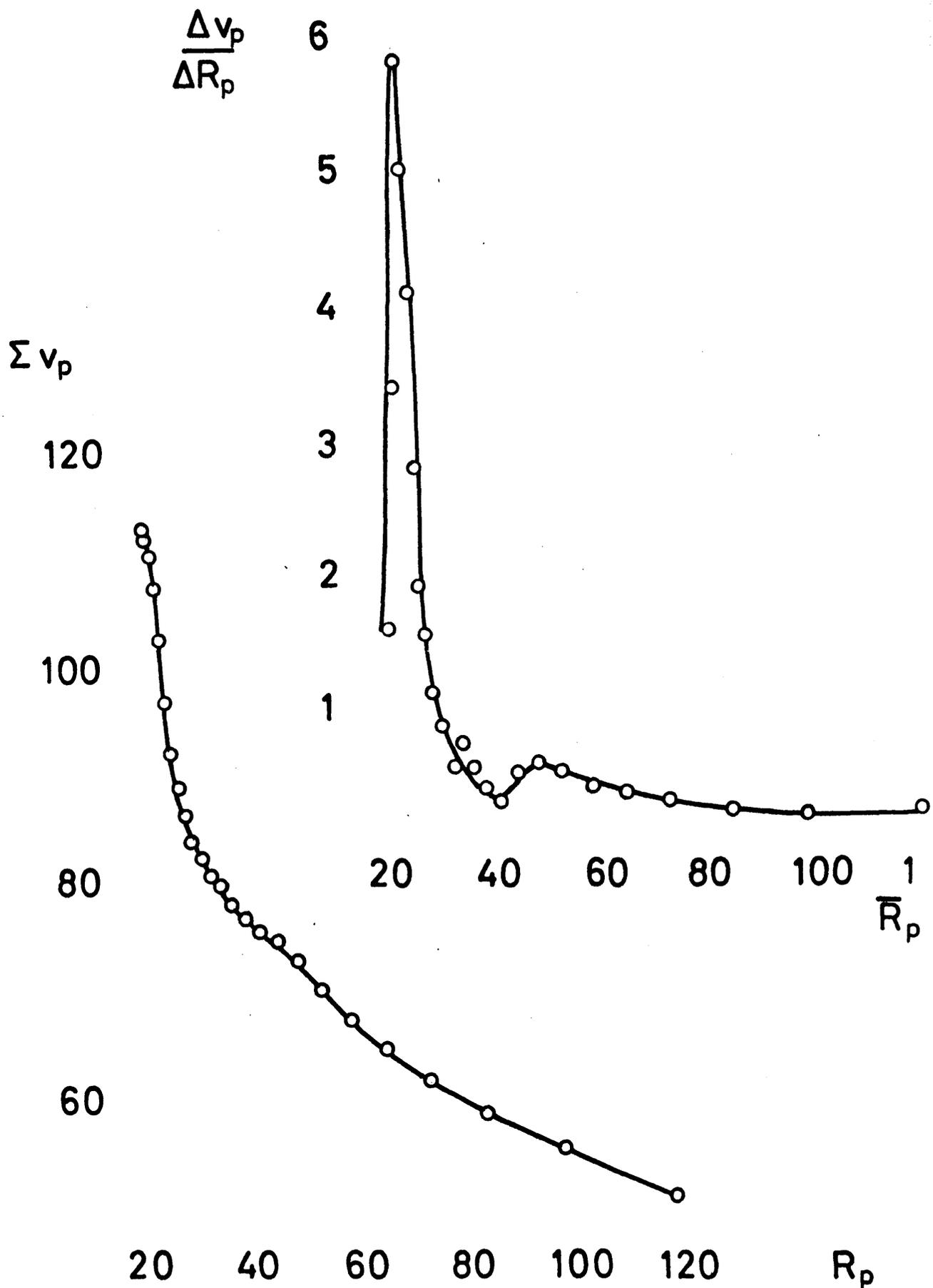


Fig. 29.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra 400.

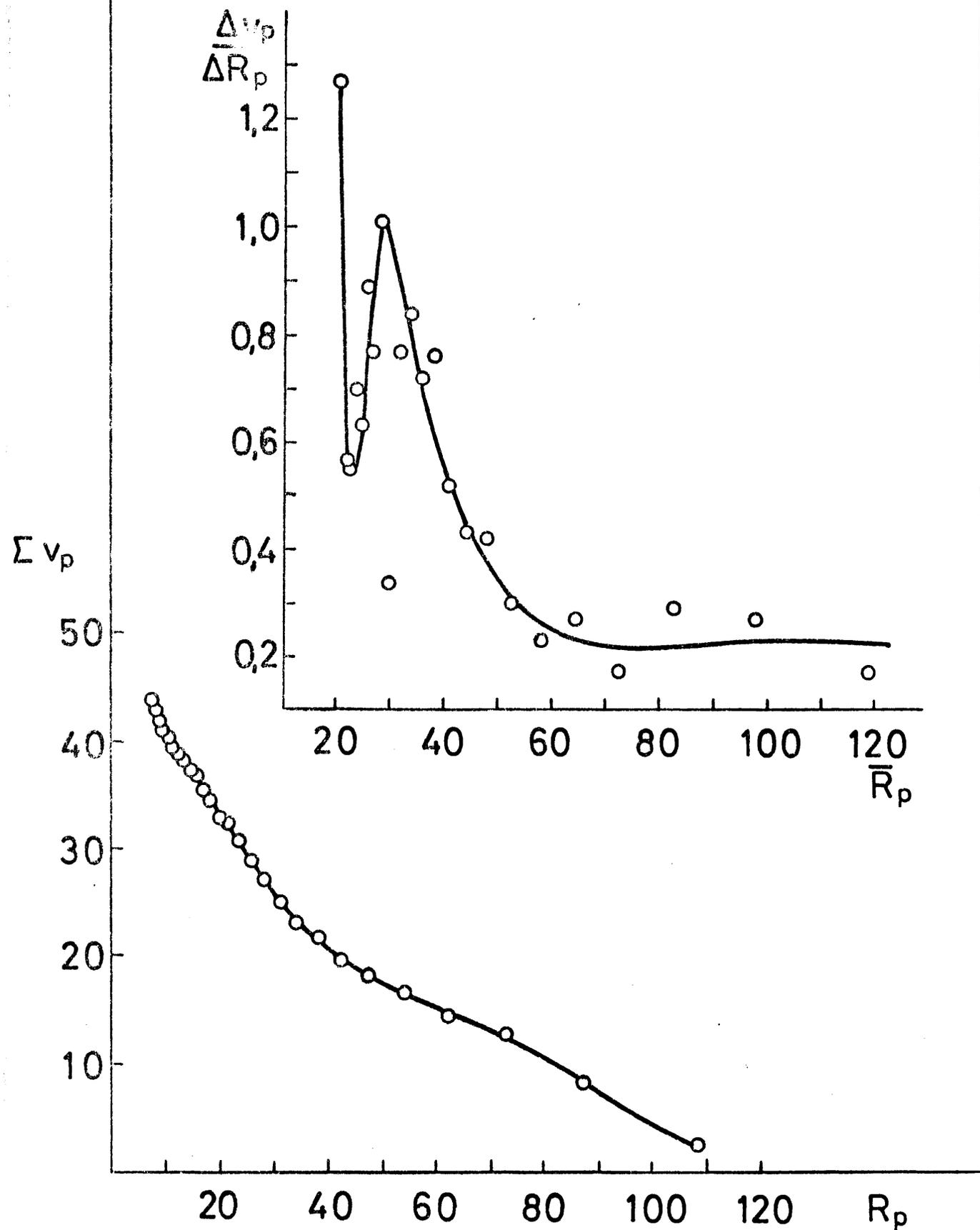


Fig. 30.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra B 450.

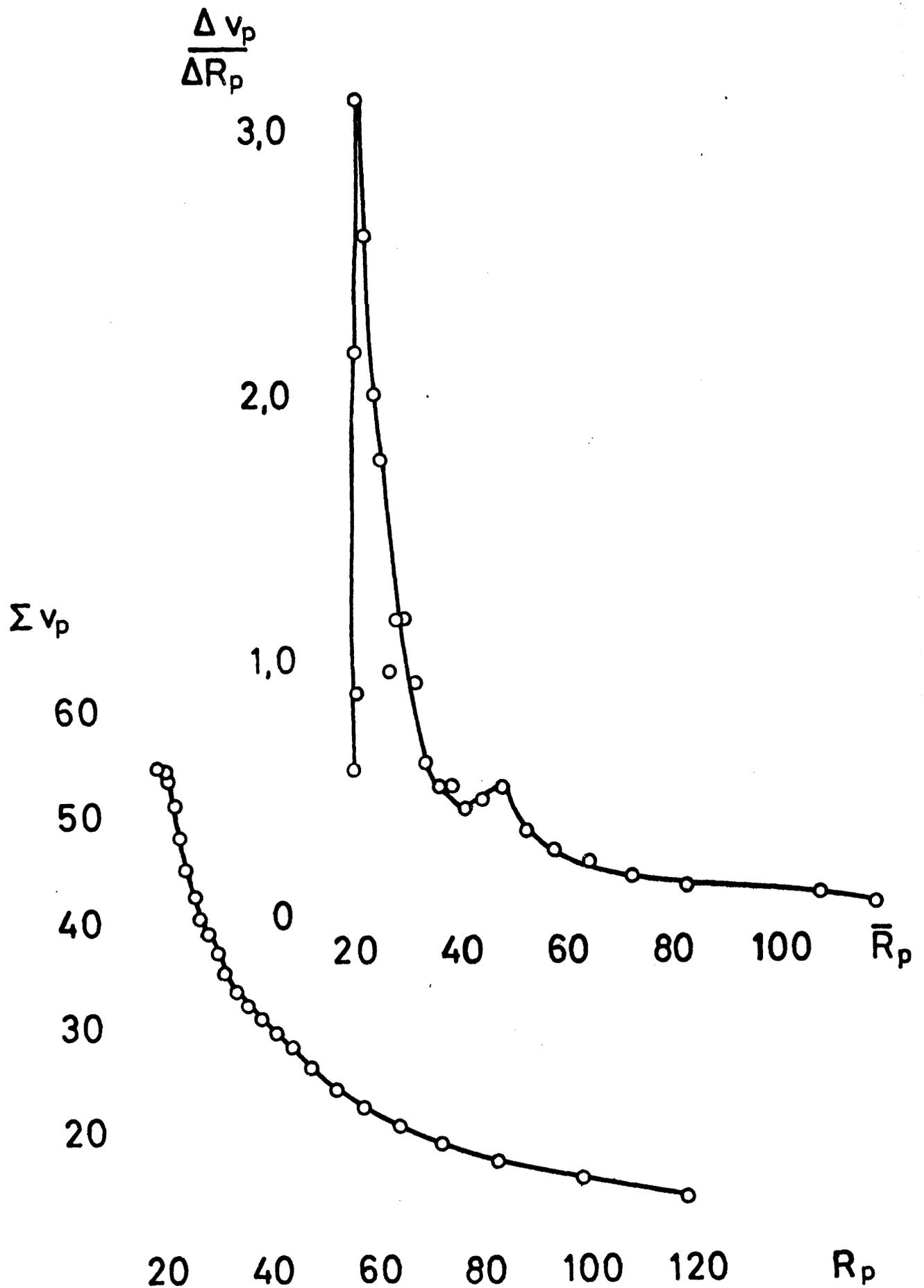


Fig. 31.- Curvas acumulativa y diferencial de volúmenes de poros de la muestra C-450.

III.3. EVOLUCION DE LA TEXTURA DE LA MUESTRA ACIDA.

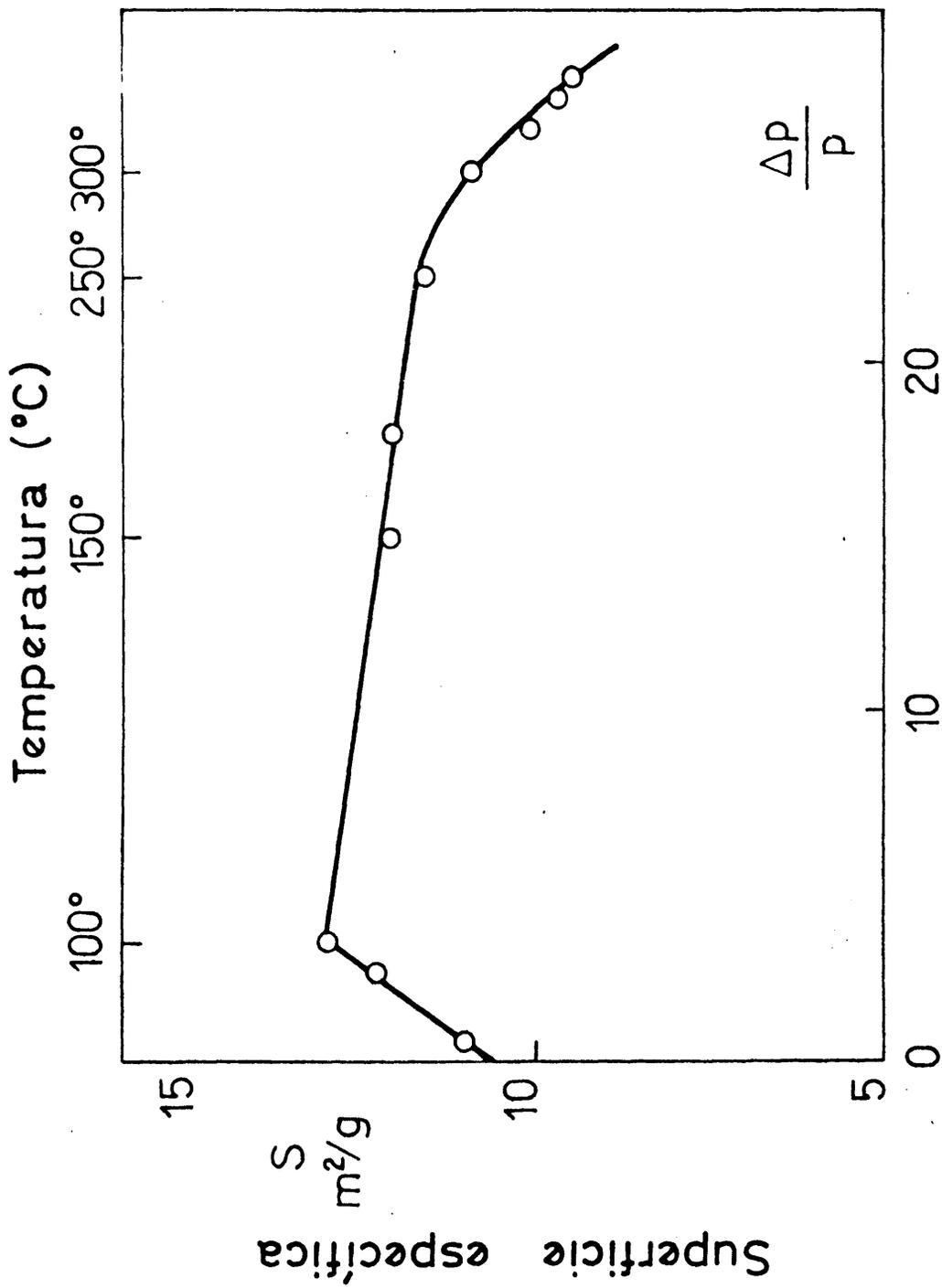
i) Superficie específica.

En la figura 32 se ha representado la superficie específica de la muestra ácida en función de la pérdida de peso experimentada por la misma. Por tratarse de un sistema con dos fases sólidas es más general utilizar la pérdida de peso como medida del grado de descomposición que la fracción α de producto descompuesto, que habría que definir para cada una de las fases independientemente (63).

Se observa en dicha gráfica que la superficie aumenta al principio con la pérdida de peso hasta que esta alcanza aproximadamente un 5%. Entre un 5 y un 22% la superficie -- disminuye ligeramente y por encima de este último valor decrece bruscamente al aumentar la pérdida de peso.

Estos hechos sugieren que el aumento inicial de superficie específica se debe a la desgasificación progresiva -- del material y a la pérdida de agua de cristalización de la variscita. La evacuación de esta dejaría libre una red de canales en su estructura que, al cubrirse de una capa de nitrógeno en el proceso de adsorción justificaría el aumento de superficie observado.

La ligera disminución de superficie que experimenta el material entre 120 y 180°C, coincidiendo con la pérdida de agua de cristalización del fosfato ácido, sugiere que este proceso lleva anejo una cierta destrucción o colapso de la textura más abierta del hidrato, en cuya configuración -- juegan probablemente su papel importante las moléculas de agua coordinadas a los grupos ácidos del fosfato. A partir de 230°C empiezan a separarse los oxhidrilos de constitución del monofosfato de aluminio y a formarse un polifosfato; a este proceso de condensación cabe atribuir la disminu



Pérdida de peso

Fig. 32.- Superficie específica de la muestra ácida en función de la pérdida de peso.

ción acusada de superficie que se opera más allá de dicha temperatura.

La comparación de la curva de ATG de la figura 4a con la de la figura 32, pone de manifiesto que el proceso de descomposición se inicia en este caso a temperaturas ligeramente más bajas que las que se deducen del termograma. La razón de esta discrepancia se encuentra en el hecho de que la curva termogravimétrica ha sido obtenida en régimen dinámico, mientras que los datos de pérdida de peso que han servido para construir la curva de variación de superficie específica se obtuvieron por calentamiento en tramos isotermos.

ii) Distribución de radio de poros:

El examen de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del material original A y de las muestras tratadas a 110°C, A 110 y 450°C, A 450 (figuras 18, 19 y 20) sugiere que la alteración que experimenta la textura de la muestra ácida por efecto del tratamiento térmico es más de tipo cuantitativo que cualitativo. Las curvas diferenciales de volúmenes de poros (obtenidas representando el incremento de volumen de poros por Å , $\Delta V/\Delta R_p$ en función del radio medio en el intervalo R_p , figuras 25, 26 y 27, ponen de manifiesto que el material original tiene una porosidad heterogénea con dos máximos de volumen de poros para radios de 20 Å y 90 Å . El tratamiento térmico a 450°C produce esencialmente un desplazamiento del radio más frecuente de 90 Å a 32 Å .

El análisis de los datos de la Tabla XIX, que han sido calculados a partir de las curvas acumulativas de volúmenes de poros, figuras 25, 26 y 27, permite obtener alguna información complementaria interesante acerca de la evolu-

ción de la textura de la muestra ácida. Se observa, en primer lugar, que la fracción del volumen total de poros que representan los poros de radio mayor de 100 \AA disminuye al pasar de la muestra A 110 a la A 450. Inversamente, la fracción de volumen de poros correspondiente a radios menores de 50 \AA , aumenta considerablemente en la muestra A 450 con respecto a la A 110. El mismo fenómeno se observa para los otros valores de radios consignados en la Tabla. El tratamiento térmico parece pues producir una disminución de la porosidad en la región de poros medios y grandes y un significativo aumento relativo del volumen de poros de radio inferior a 50 \AA .

Estos resultados sugieren que el mecanismo según el cual se modifica la textura del fosfato de aluminio consiste esencialmente en la deposición de materia en las paredes internas de los poros, proceso que daría lugar a un engrosamiento de las mismas con la consiguiente reducción del radio de aquellos. Desde un punto de vista termodinámico, la menor tensión de vapor de una superficie cóncava con respecto a una plana, análogamente a lo que sucede con los líquidos, justificaría el mecanismo de relleno de los poros mediante procesos de difusión y arrastre, favorecidos estos últimos por la liberación de agua de constitución a temperaturas elevadas.

A este proceso de reducción de la porosidad parece unirse la formación de una nueva porosidad fina que tendría su origen en los huecos que quedan entre las micelas del sólido al unirse entre sí para formar nuevas partículas secundarias al iniciarse la sinterización, figura 33. Este fenómeno podría explicar el aumento relativo del volumen de poros menores de 50 \AA y la disminución paralela de superficie que se observa en el material tratado a 450°C , figura 32.

Tabla XIX
 CARACTERISTICAS TEXTURALES DE LA MUESTRA ACIDA.

Fracción del volumen total de poros que representan los poros de radio $R > R_p$ Fracción del volumen total de poros que representan los poros de radio $R < R_p$

| MUESTRA | R_p | | | R_p | | |
|---------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| | 100 | 50 | 25 | 100 | 50 | 25 |
| A 110 | 0,86 | 0,96 | 0,98 | 0,14 | 0,040 | 0,017 |
| A 450 | 0,82 | 0,91 | 0,96 | 0,18 | 0,082 | 0,034 |

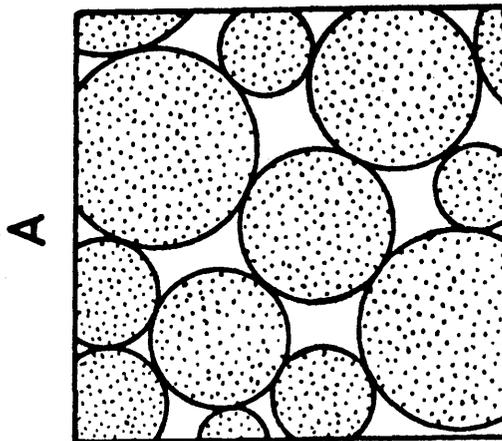
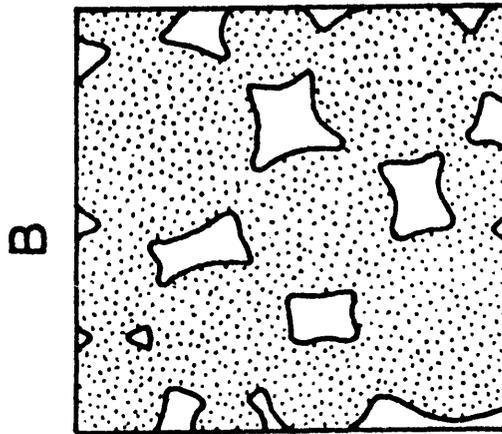
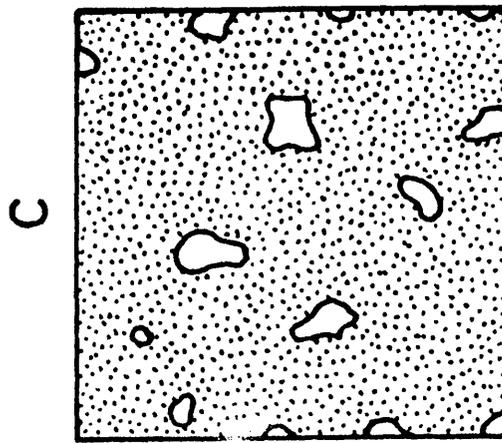


Fig. 33.- Esquema del mecanismo de sinterización del fosfato ácido de aluminio, con aparición de una poridad fi na secundaria.

Puede asimismo considerarse, dentro del estudio de la textura de un sólido poroso el valor del denominado "radio medio", igual al de un cilindro que tuviese por volumen el volumen adsorbido por la muestra, expresado como líquido, y por superficie la superficie específica de la misma. Geométricamente se demuestra que este radio vale:

$$r = \frac{2V}{S}$$

y el valor de V, expresado como líquido, a partir del volumen gaseoso adsorbido por la muestra, medido en condiciones normales, vale:

$$V = \frac{V(c.n.) \cdot M}{M_v \cdot \rho_a}$$

donde:

M = peso molecular del adsorbato

M_v = volumen molecular del mismo

ρ_a = densidad de la fase adsorbida

En el caso del nitrógeno a su temperatura de ebullición:

$$V = \frac{V(c.n.) \cdot 28}{22,4 \cdot 10^3 \cdot 0,808} = V(c.n.) \cdot 15,58 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$$

de donde

$$r = \frac{2 \cdot 15,58 \cdot V(c.n)}{5 \cdot 10^4} \cdot 10^8 \text{ \AA} = 31,16 \frac{V(\text{cm}^3 \text{ c.n})}{S(\text{m}^2/\text{gr})} \text{ \AA}$$

Una disminución del radio medio implica un aumento de la porosidad fina o disminución de la porosidad gruesa, y viceversa.

En el caso de la muestra en estudio, la disminución - del radio medio de poros, que pasa de 50 Å en A 110 a 20 Å en A 450, apoya las ideas que acabamos de apuntar en el sentido de la formación de una porosidad fina.

III.4. EVOLUCION DE LA TEXTURA DE LA MUESTRA "NEUTRA" CON EL TRATAMIENTO TERMICO.

i) Superficie específica.

En la figura 34 a y b, se han representado en función de la temperatura los valores de la superficie específica, - figura 34a, así como la pérdida de peso, figura 34b, experimentada por la muestra en el curso del tratamiento térmico.

En este caso, dada la composición de la muestra, ---- $\text{PO}_4\text{Al}.2 \text{H}_2\text{O}$, y las temperaturas de tratamiento, inferiores a 500°C , la pérdida de peso se debe únicamente a la eliminación del agua de cristalización del ortofosfato de aluminio; ahora bien, el término agua de cristalización no implica -- que el fosfato de aluminio objeto de este estudio sea un hidrato simple tal y como lo es por ejemplo el $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}.2 \text{H}_2\text{O}$, - sino que, como se advierte en las curvas de análisis termogravimétrico, figura 3b, el agua de cristalización no se -- pierde en un intervalo reducido de temperaturas, sino que -- lo hace de manera progresiva, no completándose hasta los -- 900°C . Del estudio de las curvas que dan la variación de la superficie con la temperatura del tratamiento, figura 34a, - se deduce en primer lugar que la superficie específica alcanza valores más altos en tratamiento bajo vacío que en -- tratamiento al aire.

Por otra parte, en el tratamiento bajo vacío, la superficie específica aumenta hasta los 400°C , temperatura a partir de la cual se produce una disminución acusada de la misma.

En el caso del tratamiento al aire, la temperatura a que comienza el proceso de desactivación del material, esto es la disminución de su superficie, es mucho más bajo, 300° C, y además la disminución es mucho más pronunciada.

Estos resultados están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía en el estudio de superficies (64), en los que siempre un tratamiento a vacío produce un aumento más acusado de la superficie que uno análogo al aire, y, asimismo, el hecho de que la desactivación comience antes de que se haya alcanzado la pérdida total de agua, se debe a que la eliminación de las últimas fracciones del agua de cristalización sólo se verifica a temperaturas muy altas, que implican la sinterización del material, lo que se comprende bien en este caso por la especial disposición de la misma.

Como veremos más adelante, apartado IV.4, consideraciones cinéticas permiten explicar el aumento de la superficie hasta valores más altos en un tratamiento a vacío que en uno análogo al aire.

ii) Distribución de radios de poros:

El examen de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las diferentes muestras, figuras 21 a 24, sugiere que la alteración que experimenta la textura porosa del fosfato neutro de aluminio es más bien de tipo cuantitativo que cualitativo.

Las curvas diferenciales de volúmenes de poros, figuras 28 a 31 (obtenidas representando el incremento de volumen de poros por Δ , $\Delta V/\Delta r$, en función del radio medio del intervalo R_p), indican que la contribución fundamental al volumen total de poros corresponde en todos los casos a los poros más pequeños, esto es, de radio comprendido entre 20

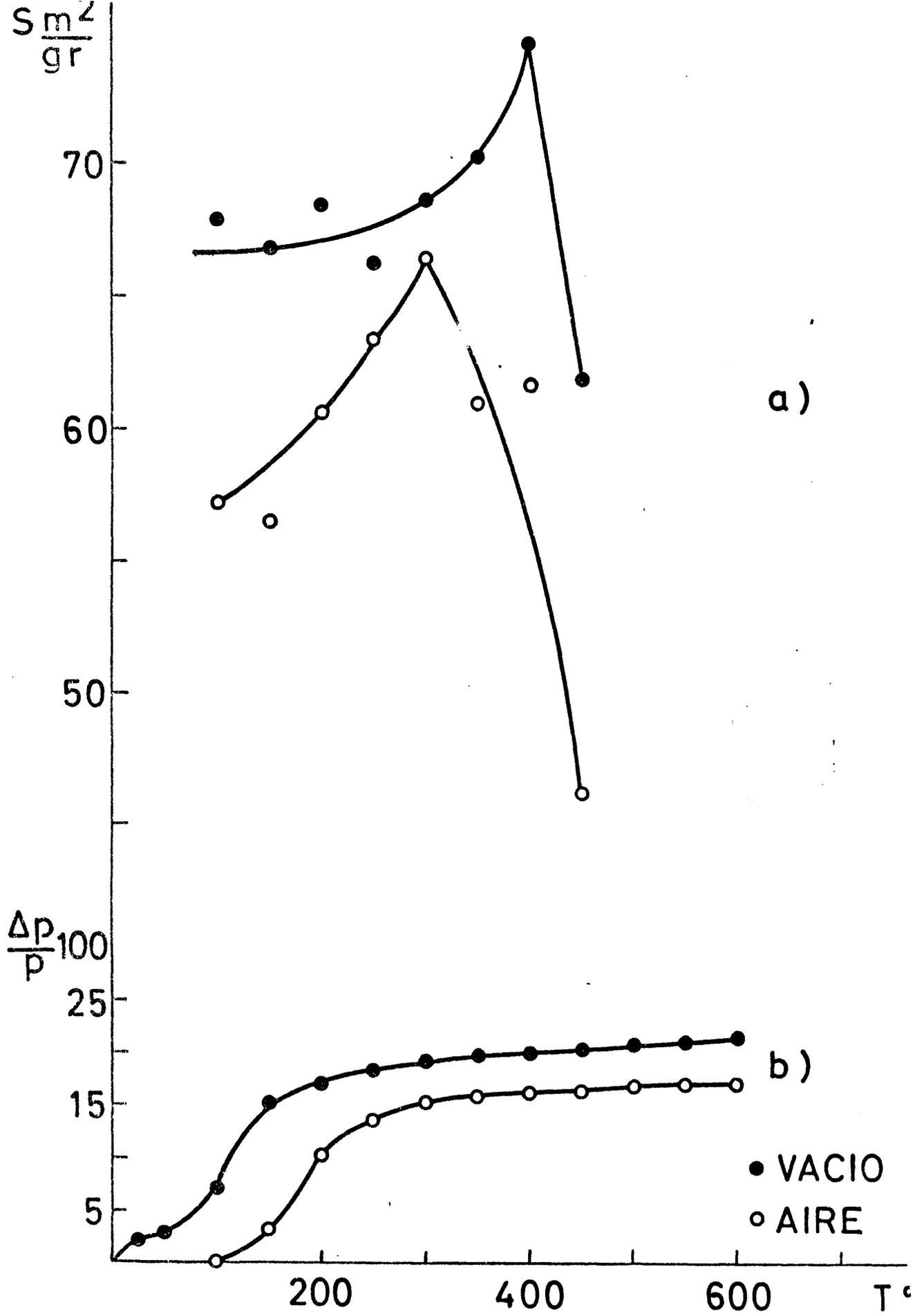


Fig.34.- a) Superficie específica y b) pérdida de peso de la muestra neutra, en tratamiento al aire y en vacío, en función de la temperatura.

y 30 Å, y que las diferencias en la textura radican en la distinta proporción de estos poros en las correspondientes muestras.

El examen de los datos de la Tabla XX, obtenidos a partir de las curvas acumulativas de volúmenes de poros, figuras 28 a 31, pone de manifiesto que, en el tratamiento bajo vacío, el dominio de poros pequeños, de radio menor que 25 Å aumenta ligeramente para la muestra que da la superficie máxima, B 400, y luego disminuye de manera muy acusada para la muestra a que corresponde superficie mínima, B 450.

Estas variaciones se correlacionan claramente con las que se observan en el dominio de poros grandes ($R_p > 100 \text{ Å}$) cuyo porcentaje disminuye en la muestra de superficie máxima y aumenta mucho en la superficie mínima.

Asimismo, como indican los datos expresados en la mencionada Tabla, el radio medio de poros, al que ya nos referíamos en el estudio de la muestra ácida, página , disminuye sensiblemente de la muestra inicial, B 100, a la que da superficie máxima, B 400, y aumenta ligeramente al pasar de ésta a la que tiene superficie mínima, B 450, lo que viene en apoyo del anterior esquema de evolución de la textura.

Tabla XX

CARACTERISTICAS TEXTURALES DE LA MUESTRA NEUTRA Y DE LOS PRODUCTOS DE SU DESHIDRATACION.

| Muestra | < 25 Å (*) | Radio de poros ° 25-100 Å | R _p > 100 Å | V total poros cm ³ /gr | Superficie m ² /gr | r _D (**) Å |
|---------|------------|------------------------------|---------------------------|---|----------------------------------|--------------------------|
| B 100 | 14,1% | 31,8% | 54,1% | 116,5 | 66,0 | 55 |
| B 400 | 19,0 | 32,2 | 48,8 | 111,7 | 74,5 | 47 |
| B 450 | 3,9 | 30,8 | 65,3 | 95,7 | 61,0 | 49 |
| C 450 | 19,8 | 52,5 | 27,6 | 54,3 | 45,0 | 37 |

(*) En realidad es $19,9 < R_p < 25$

(**) $r_p = 31,16 \frac{V(\text{cm}^3 \text{c.n.}/\text{gr})}{S(\text{m}^2/\text{gr})}$ Å (Ver además página) .

Las variaciones en la superficie pueden analizarse además considerando un aumento en el número de partículas con la correspondiente disminución de su tamaño, lo que daría lugar a una superficie mayor y a continuación, una disminución de dicho número, con partículas correspondientemente más grandes, y una superficie proporcionalmente menor.

Por consideraciones geométricas puede demostrarse que, entre la superficie específica, el volumen molecular y el número de partículas, supuesto de igual forma, de una sustancia en dos fases consecutivas de su transformación, x e y , existe la relación:

$$\left(\frac{n_y}{n_x}\right)^{1/2} = \left(\frac{S_y}{S_x}\right)^{3/2} \left(\frac{V_x}{V_y}\right)$$

con lo que, conociendo las densidades de las diferentes muestras, y los "pesos moleculares actuales" (*) puede calcularse la relación entre el número de partículas.

En la Tabla XXI figuran los datos necesarios para el mencionado cálculo en el que se obtienen los resultados siguientes:

$$\frac{n_B 400}{n_B 100} = 1,35$$

$$\frac{n_B 450}{n_B 400} = 0,79$$

(*) Por "peso molecular actual" entendemos aquí al peso molecular inicial disminuido en la pérdida de peso correspondiente hasta la temperatura a que fue tratada la muestra y con la observación de que por ser las muestras objeto de nuestro estudio de naturaleza iónica, sería tal vez más correcto hablar de peso fórmula, pero hemos preferido la denominación de peso molecular dado que en la bibliografía reciente se encuentra más comunmente.

Tabla XXI

VALORES DE LAS MAGNITUDES NECESARIAS PARA CALCULAR LA RELACION ENTRE LOS NUMEROS DE PARTICULAS DE LAS DIFERENTES MUESTRAS.

| Muestra | ΔP (%) | peso molec. act. gr/mol | ρ gr/cm ³ | S m ² /gr | V molec. (g) cm ³ /mol |
|---------|----------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| B 100 | 9,80 | 142,47 | 2,10 | 66,0 | 67,8 |
| B 400 | 21,76 | 123,59 | 1,75 | 74,5 | 70,6 |
| B 450 | 22,70 | 121,95 | 2,05 | 61,0 | 59,48 |
| C 450 | 22,70 | 121,95 | 1,39 | 45,0 | 87,73 |

$$(*) \Delta P (\%) = \frac{P - P_1}{P_1} \cdot 100: \text{pérdida máxima del } PO_{4,Al.2} H_2 = 22,79\%$$

$$(**) V = \frac{\text{peso molecular actual}}{\rho}$$

Recordemos que la muestra B 100 es la inicial, B 400 es la de superficie máxima y B 450 la final, de superficie mínima.

Un aumento en el número de partículas como el que se observa al pasar de la muestra inicial a la que tiene una superficie máxima, acompañado en el mismo proceso de un aumento en la porosidad fina, Tabla XX, podría suponer que en la escisión de las partículas de la muestra inicial se hacen accesibles al nitrógeno los poros que inicialmente no lo eran por encontrarse en el interior de las partículas; mientras que la disminución en el número de poros pequeños, Tabla XX, y en el número de partículas que se observa al pasar de la muestra que da la superficie máxima a la muestra final de superficie mínima podría deberse a una soldadura de las mencionadas partículas en un proceso de sinterización, que produciría además un aumento de la porosidad gruesa, figura 35.

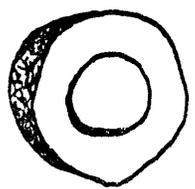
En el caso de la muestra neutra tratada al aire, para la que los datos de la Tabla XX indican un elevado aumento de la porosidad media y una notable disminución de la porosidad gruesa, el mecanismo de disminución de la superficie parece ser fundamentalmente el mismo (relleno de los poros y soldadura de las partículas); la sinterización comienza antes, estando además acompañada de un proceso de recristalización, favorecido al ser más lenta la velocidad de deshidratación en presencia de aire. Este proceso de recristalización se pone claramente de manifiesto tanto por difracción de rayos X como por microscopía y difracción de electrones, como ya decíamos en el apartado de caracterización de la muestra neutra, página 44, y asimismo en la curva de análisis térmico diferencial, figura 4b, que presenta un pico exotérmico alrededor de 500°C.

I

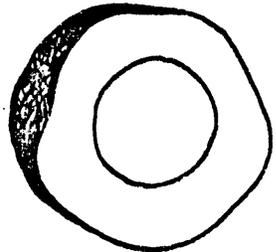
II

III

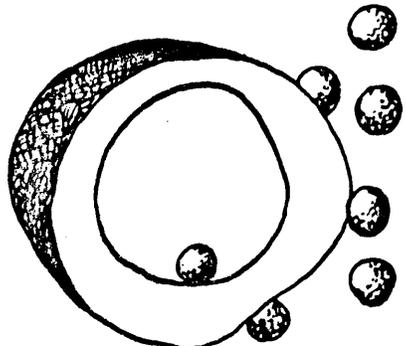
A)



14



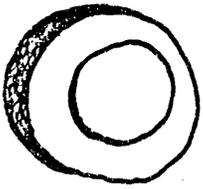
32



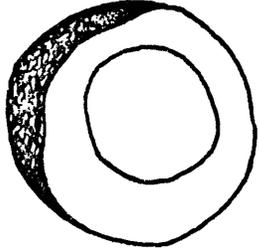
54

%

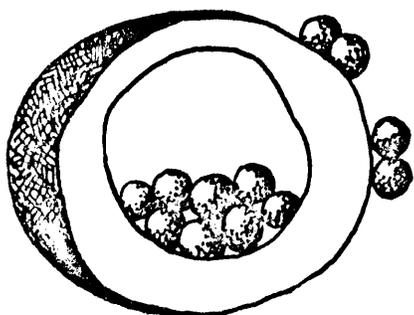
B)



19



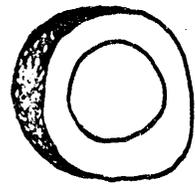
32



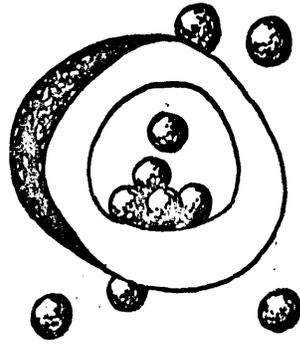
48

%

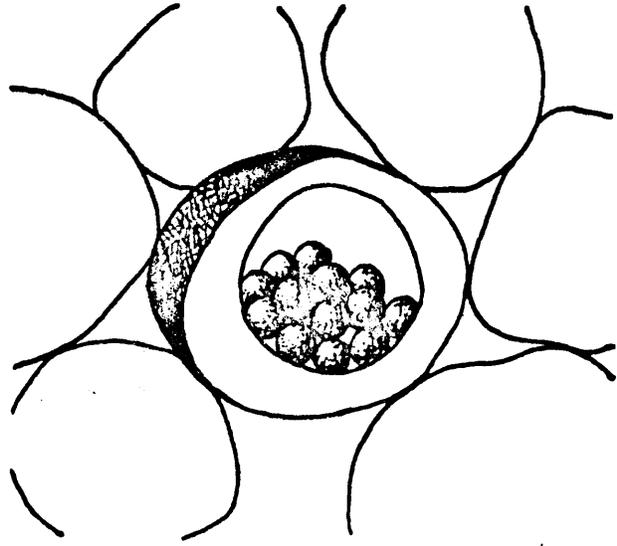
C)



4



31



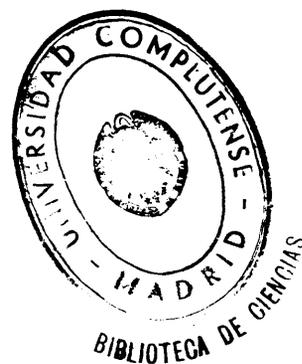
65

%

Fig. 35.- Esquema del mecanismo de evolución de la textura del fosfato neutro de aluminio.

La razón de que en el análisis térmico diferencial el proceso de recristalización se detecte a una temperatura ligeramente más alta es probablemente el que este es un proceso de calentamiento dinámico, mientras que los tratamientos térmicos efectuados sobre las muestras fueron hechos, como decíamos al principio, por tramos escalonados de 50° en 10° C, con tiempos de tratamiento de cinco horas.

IV: ESTUDIO CINETICO DE LA DESHIDRATAACION DEL FOSFATO
NEUTRO DE ALUMINIO.



IV.1. CONSIDERACIONES INICIALES.

Con el fin de estudiar la cinética de deshidratación térmica del fosfato de aluminio se han obtenido las curvas de análisis termogravimétrico del material en cuestión tanto a la presión atmosférica como bajo vacío, utilizando en ambos casos el mismo programa de calentamiento (10°C/minuto). El duplicar la experiencia en condiciones de presión diferentes tiene por objeto estudiar el efecto de la atmósfera presente en el proceso de deshidratación, ya que el estudio de la superficie específica revela que ésta es más elevada en la muestra tratada a vacío que en la deshidratada al aire, lo que sugiere que esta disparidad de comportamiento radique precisamente en el diferente valor que toman los parámetros cinéticos que determinan el mecanismo de la descomposición en uno y otro caso.

Por otra parte, y una vez conocida mediante el ATG, - la zona de temperaturas que se revela como más decisiva en la descomposición térmica, se han obtenido las isoterms de descomposición correspondientes que proporcionan una información más precisa que las auxoterms sobre el mecanismo de la deshidratación, y permiten, en ciertos casos, la elaboración de un modelo cinético que describa el comportamiento del sistema en las condiciones de estudio.

IV.2. PROCESO DE DESCOMPOSICION AUXOTERMA DEL $\text{PO}_4\text{Al}.2 \text{H}_2\text{O}$.

IV.2.a. Estudio fenomenológico.

En la figura 3b se reproducen las curvas de ATG del $\text{PO}_4\text{Al}.2 \text{H}_2\text{O}$ obtenidas a la presión ordinaria y bajo vacío. Puede observarse en ella que la pérdida de peso es mayor para la muestra tratada bajo vacío que para la tratada al aire a la misma temperatura. Cualitativamente se observa una diferencia significativa entre ambos, pues mientras que la curva representativa de la muestra tratada al aire presenta una región inicial en la que la descomposición es acelerada en la correspondiente a la muestra descompuesta bajo vacío, se observa en cambio una curvatura que none de manifiesto - la existencia de un proceso de descomposición incipiente; a la temperatura ambiente, que se hace rápidamente retardado. A partir de los 30°C , aproximadamente, la deshidratación -- transcurre aparentemente igual en ambas muestras, pero para una misma temperatura la pérdida de peso experimentada por la muestra tratada bajo vacío es siempre mayor que la que - sufre la tratada al aire.

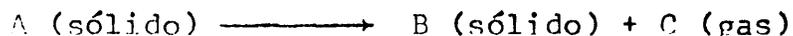
IV.2.b. Cálculo de la energía de activación.

De los datos de pérdida de peso con la temperatura, - figura 34b, se deduce que el proceso de descomposición transcurre según la reacción



que en las condiciones de trabajo utilizadas se puede considerar irreversible. En esta reacción, el $\text{PO}_4\text{Al}.2 \text{H}_2\text{O}$ constituye la fase sólida que desaparece, mientras que el agua de

cristalización, que se pierde en forma de vapor, constituye la fase gaseosa del sistema en transformación, de acuerdo con el esquema:



FREEMAN y CARROLL (65) han desarrollado un método que permite determinar los parámetros que caracterizan la cinética de un proceso (energía de activación y orden de la reacción) a partir de la curva que representa el cambio de -- una propiedad del sistema, tal como peso, volumen, capacidad calorífica, etc., cuando la temperatura de la muestra se eleva a una velocidad constante. En nuestro caso, la propiedad elegida ha sido la pérdida de peso de la muestra cuyo valor en función de la temperatura puede obtenerse directamente del termograma correspondiente.

Si x representa la cantidad de muestra en un momento dado t , la velocidad de reacción se expresará por:

$$-\frac{dx}{dt} = K \cdot x^n \quad (2)$$

donde K es la constante de velocidad y n el orden de reacción. De acuerdo con la ecuación de ARRHENIUS, K vale:

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

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

De (2) y (3) se obtiene:

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

y tomando logaritmos y diferenciando:

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

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

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

que en logaritmos decimales se escribe:

$$\frac{- \frac{E^*}{2,3 R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log x} = \frac{\Delta \log \left(- \frac{dx}{dt} \right)}{\Delta \log x} - n \quad (7)$$

Representando

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

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

Para aplicar la ecuación (7) a un caso concreto es necesario expresarla en la forma adecuada a cómo se exprese la variable x . En nuestro caso, dada la naturaleza del sistema que experimenta la transformación, lo más adecuado es expresar la velocidad de reacción por medio de la variación del número de moles de fosfato de aluminio dihidratado en la unidad de tiempo.

Para la reacción anteriormente expresada (1), si n_0 - representa el número inicial de moles de fosfato de aluminio dihidratado y x el de moles del mismo descompuestos en un tiempo t , el número de moles que quedan en el instante t es, evidentemente:

$$n_t = n_0 - x \quad (8)$$

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

$$W = 2xM = 36 x \quad (9)$$

y

$$W_c = 2n_0M = 36 n_0 \quad (10)$$

donde $M = 18$ es el peso molecular del agua.

Dividiendo la ecuación (9) por la (10) y reemplazando el valor de x obtenido de (8),

$$n_t = n_0 - n_0 \frac{W}{W_c} \quad (11)$$

que diferenciada con relación a t , da:

$$\frac{dn_t}{dt} = - \frac{n_0}{W_c} \cdot \frac{dW}{dt} \quad (12)$$

Como la reacción en estudio presupone la descomposición de un sólido, la ecuación (7) puede expresarse en términos de la cantidad de reactivo descompuesto, suponiendo $x = n_t$, en la forma:

$$\frac{-\frac{E^*}{2,3 R} (\Delta T^{-1})}{\Delta \log n_T} = -n + \frac{\Delta \log \left(-\frac{dn_t}{dt}\right)}{\Delta \log n_t} \quad (13)$$

que, teniendo en cuenta la (12), se escribe:

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

considerando que la cantidad de sustancia que queda sin descomponer es proporcional a $W_c - W$, como se comprueba restando la ecuación (9) de la (11):

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

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 dado por la ecuación (16) y observando que la constante de proporcionalidad, $1/2M$, desaparece en las expresiones en que figuran incrementos de logaritmos, la ecuación (14) puede escribirse finalmente:

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

y en esta forma será utilizada para analizar los resultados experimentales.

Método de cálculo:

Para representar la ecuación (17) es necesario de terminar gráficamente sobre el termograma los valores de dW/dt y ΔP para cada temperatura y a partir de los mismos calcular los de $\Delta \log (-dW/dt)$ y $\Delta \log W_p$ que corresponden a cada intervalo ΔT^{-1} .

La pendiente en 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 sendas paralelas al eje de los tiempos, tal y como se aprecia en la figura 36. La velocidad de descomposición en cada punto O del termograma expresada en mg/2 min viene así medida por la distancia vertical A'B 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 en cuestión.

En las Tablas XXII y XXIII donde figuran los datos correspondientes a las diferentes experiencias. En las mencionadas Tablas las sucesivas columnas representan las magnitudes siguientes:

1: Tiempos

2: $(\frac{dW}{dt})_t$, velocidad con que disminuye el peso de

la muestra en el instante t, expresada en mm/2 min. (1 mm = $15,7 \cdot 10^{-3}$ mgr).

3: $\log (dW/dt)_t$

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

$$= \log \frac{(dW/dt)_{t+1}}{(dW/dt)_t}$$

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

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

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

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

9: Temperatura, expresada en °K.

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

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

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

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

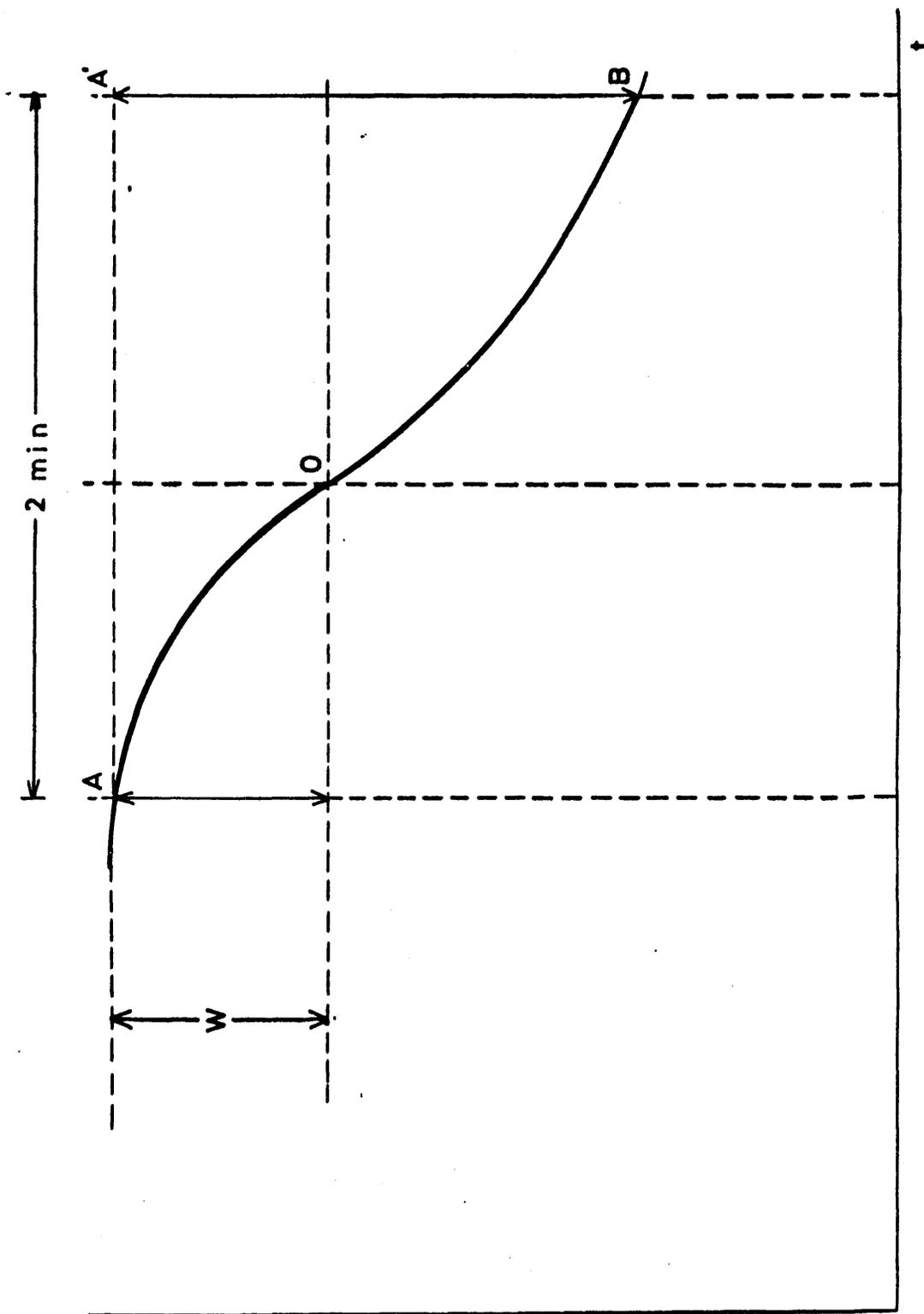


Fig. 36.- Determinación de la pendiente de la curva de ATG, según el método de Freeman y Carroll (65).

Tabla XXII
VALORES DE LAS MAGNITUDES QUE INTERVIENEN EN LA ECUACION DE PETERLIN Y CARROLL.

Tratamiento a vacío

| t | $(\frac{dw}{dt})_t$ | log | $\Delta \log$ | w | w _r | log w _r | $\Delta \log w_r$ | T | T ⁻¹ · 10 ³ | AT ⁻¹ · 10 ³ | Y | X |
|---|---------------------|-------|---------------|------|----------------|--------------------|-------------------|-----|-----------------------------------|------------------------------------|-------|------|
| 1 | 8,8 | 0,945 | | 4,0 | 675,4 | 2,828 | | 333 | 3,003 | | | |
| | | | 0,055 | | | | -0,002 | | | -0,088 | -36,6 | 29,3 |
| 2 | 10,0 | 1,000 | | 8,8 | 670,6 | 2,826 | | 343 | 2,915 | | | |
| | | | 0,072 | | | | -0,003 | | | -0,082 | -24,0 | 27,3 |
| 3 | 11,8 | 1,072 | | 14,0 | 665,4 | 2,823 | | 353 | 2,833 | | | |
| | | | 0,089 | | | | -0,005 | | | -0,078 | -17,8 | 15,6 |
| 4 | 14,5 | 1,161 | | 20,3 | 659,1 | 2,818 | | 363 | 2,755 | | | |
| | | | 0,178 | | | | -0,009 | | | -0,074 | -35,6 | 14,8 |
| 5 | 21,8 | 1,339 | | 28,5 | 650,9 | 2,813 | | 373 | 2,681 | | | |
| | | | 0,097 | | | | -0,010 | | | -0,070 | -10,7 | 11,7 |
| 6 | 27,3 | 1,436 | | 42,3 | 637,1 | 2,804 | | 383 | 2,611 | | | |
| | | | 0,024 | | | | -0,008 | | | -0,066 | -2,4 | 6,6 |
| 7 | 28,8 | 1,436 | | 55,8 | 623,6 | 2,794 | | 393 | 2,545 | | | |
| | | | -0,125 | | | | -0,005 | | | -0,064 | +25,0 | 8,0 |
| 8 | 20,5 | 1,311 | | 67,8 | 611,6 | 2,786 | | 403 | 2,481 | | | |

Tabla XXIII

VALORES DE LAS MAGNITUDES QUE INTERVIENEN EN LA ECUACION DE FREEMAN Y CARROLL.

Tratamiento al aire

| t | $(\frac{dW}{dt})_t$ | $\log A$ | $\log W$ | W_r | $\log W_r$ | $\Delta \log W_r$ | T | $T^{-1} \cdot 10^3$ | $\Delta T^{-1} \cdot 10^3$ | Y | X |
|-----|---------------------|----------|----------|-------|------------|-------------------|-----|---------------------|----------------------------|-------|------|
| 1 | 6,0 | 0,778 | 2,8 | 956,0 | 2,980 | -0,002 | 373 | 2,681 | -0,070 | -75,5 | 35,0 |
| 2 | 8,5 | 0,929 | 6,0 | 952,8 | 2,978 | -0,002 | 383 | 2,611 | -0,066 | -97,5 | 33,0 |
| 3 | 13,3 | 1,124 | 11,0 | 947,8 | 2,976 | -0,003 | 393 | 2,545 | -0,064 | -43,6 | 21,3 |
| 4 | 18,0 | 1,255 | 18,5 | 940,3 | 2,973 | -0,005 | 403 | 2,481 | -0,060 | -19,4 | 12,0 |
| 5 | 22,5 | 1,352 | 29,3 | 929,5 | 2,968 | -0,005 | 413 | 2,421 | -0,057 | -15,8 | 11,4 |
| 6 | 27,0 | 1,431 | 41,0 | 917,8 | 2,963 | -0,007 | 423 | 2,364 | -0,055 | -8,3 | 6,8 |
| 7 | 31,5 | 1,498 | 56,0 | 902,8 | 2,956 | -0,009 | 433 | 2,309 | -0,052 | +3,4 | 5,7 |
| 8 | 29,3 | 1,467 | 72,5 | 886,3 | 2,947 | -0,100 | 443 | 2,257 | -0,049 | +16,6 | 8,1 |
| 9 | 23,3 | 1,367 | 85,3 | 873,5 | 2,941 | | 453 | 2,208 | | | |

Los valores calculados para

$$\frac{\Delta \log (dW/dt)}{\Delta \log W_r} \quad \text{y} \quad \frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log W_r} 10^3$$

fueron representados de acuerdo con la ecuación de FREEMAN y CARROLL:

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

En la figura 37 se han reproducido las representaciones obtenidas. Como puede verse, y tanto en el proceso desarrollado al aire como en el efectuado en vacío, los puntos se sitúan razonablemente sobre una línea recta a partir de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación:

Proceso al aire:

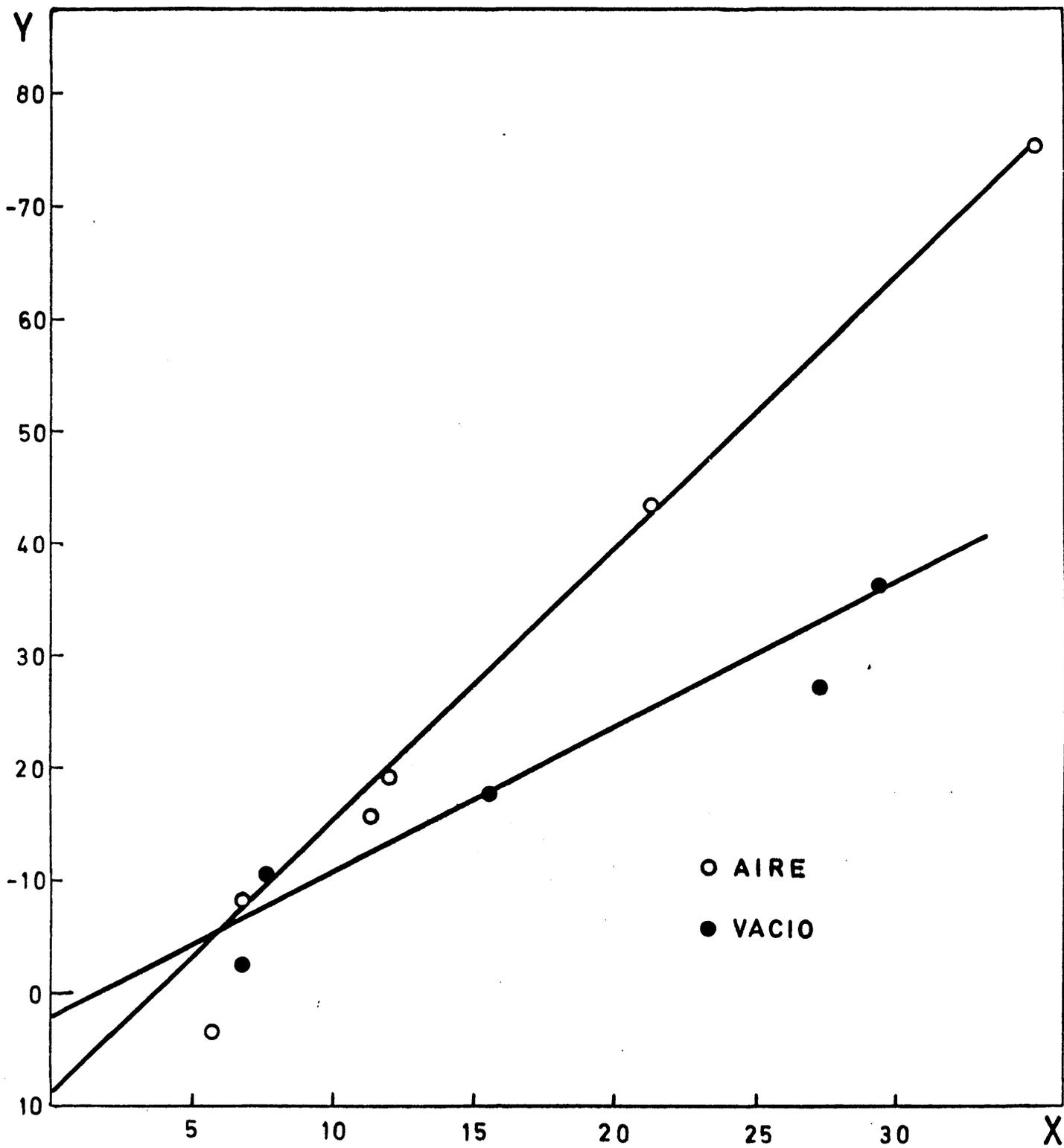
$$\begin{aligned} \Delta y &= 86,5 \\ \Delta x &= 36 \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad \therefore \frac{\Delta y}{\Delta x} = 2,40 \cdot 10^3 \quad \therefore E_a = 2,40 \cdot 10^3 \cdot 2,3 \cdot 1,98$$

$$E_a = 10,92 \text{ Kcal/mol}$$

Proceso en vacío:

$$\begin{aligned} \Delta y &= 46 \\ \Delta x &= 36 \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad \therefore \frac{\Delta y}{\Delta x} = 1,27 \cdot 10^3 \quad \therefore E_v = 1,27 \cdot 10^3 \cdot 2,3 \cdot 1,98$$

$$E_v = 5,78 \text{ Kcal/mol}$$



ig.37.- Representación de los datos de velocidad de descomposición del $PO_4Al.2 H_2O$ de acuerdo con la ecuación de Freeman y Carroll (65).

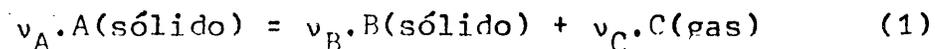
IV.3. PROCESO DE DESCOMPOSICION ISOTERMA DEL $\text{PO}_4\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}$.

IV.3.a. Estudio fenomenológico.

En las figuras 38 y 39 se han reproducido los termogramas obtenidos para las temperaturas que se indican en las mismas; la figura 38 corresponde a las experiencias realizadas en vacío y la figura 39 al llevado a cabo al aire. Salvo en la región inicial, la marcha de las curvas es análoga en ambos casos; la porción cóncava que se observa en los termogramas obtenidos bajo vacío traduce la pérdida de agua que sufre la muestra en los primeros momentos al evacuarse el recinto de la termobalanza, a la temperatura ambiente, y es sensiblemente igual para todos. Por otra parte se aprecia claramente que para una misma temperatura la pérdida de peso es mayor en el caso de la muestra tratada bajo vacío que para la tratada al aire, observándose además que esta diferencia se hace más pequeña a medida que la temperatura del tratamiento es más elevada.

Para hacer más fácilmente comprensibles los resultados procedentes de experiencias distintas y expresarlos en forma adecuada para su tratamiento cuantitativo, es conveniente representar los valores del "grado de descomposición α " frente al tiempo para cada temperatura. α puede obtenerse en todos los casos en función de la pérdida de peso "cuando se conoce la estequiometría de la reacción".

Para una reacción del tipo:



en la cual v_A representa el número de moles de la sustancia

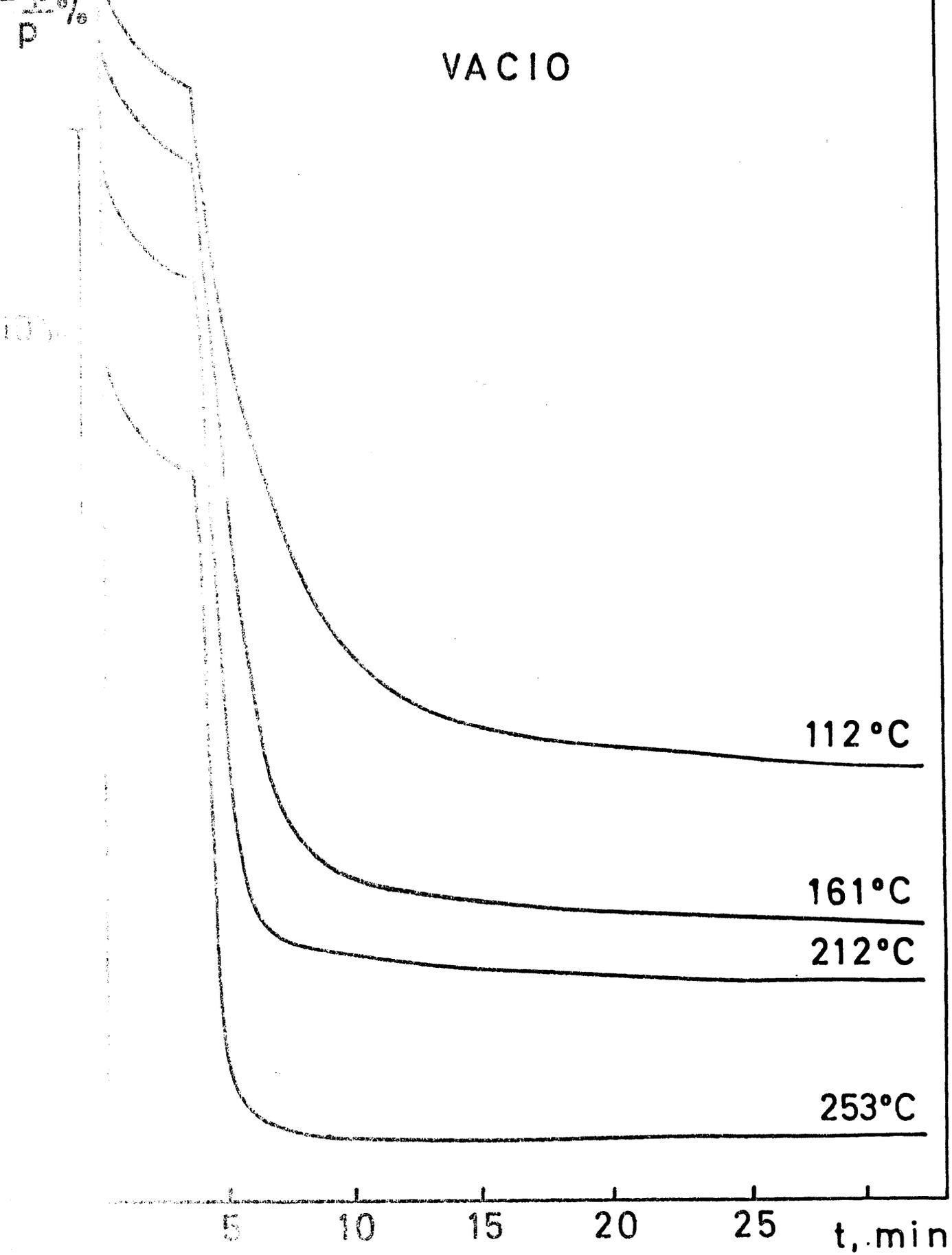


Fig. 50. Curvas de análisis termogravimétrico del $\text{PO}_4\text{Al}\cdot\text{H}_2\text{O}$, en tratamiento isoterma bajo vacío.

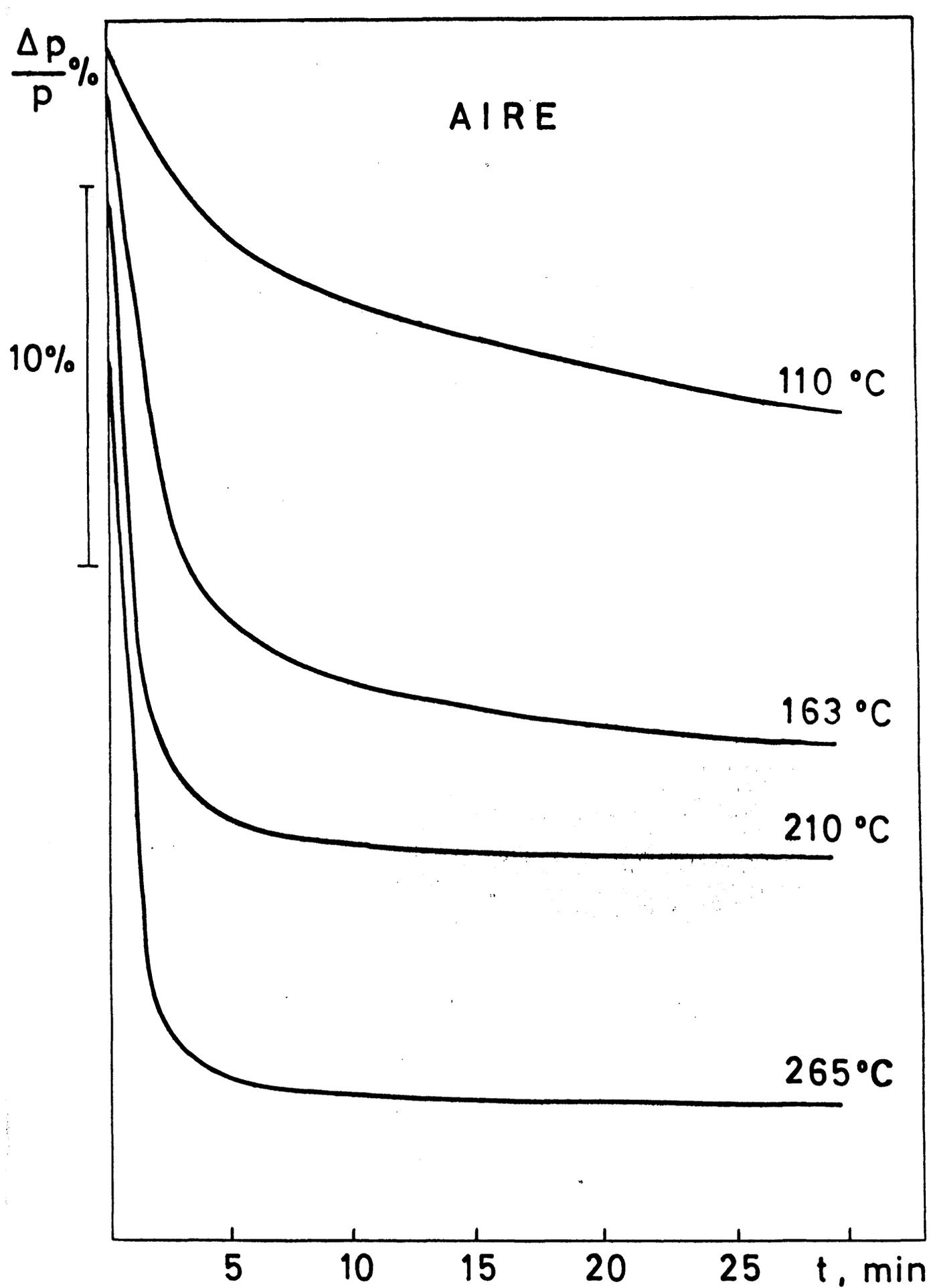


Fig.39.- Curvas de análisis termogravimétrico del $\text{PO}_4\text{Al} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en tratamiento isoterma al aire.

de los productos de su descomposición, v_B y v_C los de los productos de su descomposición. El grado de descomposición puede obtenerse inmediatamente a través del balance entre el peso del producto sólido B, de la muestra que queda sin descomponer y el del que se ha descompuesto, para un mismo grado de descomposición. Si se parte de 1 gramo de la sustancia A, de peso molecular M_A , y al cabo de un cierto tiempo se ha descompuesto en una fracción α , quedarán sin alterar $(1-\alpha)$ gramos de la sustancia formada inicialmente

$$\alpha = \frac{v_B \cdot M_B}{v_A \cdot M_A}$$

menos del producto sólido B, de peso molecular M_B . La pérdida de peso que ha experimentado la muestra, que en general podrá expresarse por

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0}$$

donde W_0 es el peso original y W_t el peso en el tiempo t) valorá, evidentemente,

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} = 1 - \left[(1-\alpha) + \alpha \frac{v_B \cdot M_B}{v_A \cdot M_A} \right]$$

o desoljando α ,

$$\alpha = r \left(\frac{W_0 - W_t}{W_0} \right)$$

donde $r = \left(1 - \frac{v_B \cdot M_B}{v_A \cdot M_A} \right)^{-1}$ es un coeficiente característico

de la reacción, que en el proceso de deshidratación del $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vale 4,29.

$$\frac{W_0 - W_t}{W_0} = \frac{\Delta p}{p_0} \quad \text{se obtiene directamente del termo--}$$

gramo, sin más que tener en cuenta el desplazamiento vertical del registro por unidad de peso, y la cantidad de muestra utilizada en cada experiencia. A partir de los datos experimentales de pérdida de peso se ha calculado los valores de α en función del tiempo para cada isoterma, en la forma descrita, y los resultados numéricos (que no transcribimos por brevedad) se han representado en las figuras 40 y 41 en la forma en que comentábamos anteriormente.

Interpretación del proceso de descomposición de un sólido: modelo cinético.

Para tratar de interpretar en forma cuantitativa el proceso de descomposición térmica del fosfato de aluminio dihidratado es necesario elaborar un modelo que tenga en cuenta las particularidades de las reacciones y explique, al mismo tiempo, la forma de los termogramas en cuestión. Las reacciones entre sólidos transcurren usualmente en la interfase de las sustancias que toman parte en el proceso. En nuestro caso particular, la interfase estará constituida por la superficie de contacto entre el $\text{PO}_4\text{Al} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y los productos de su deshidratación (PO_4Al y vapor de agua). La presencia de una interfase reaccional y el papel que ésta desempeña en el proceso global, imprime a la cinética de los sistemas heterogéneos unas características peculiares que la hacen sustancialmente diferente de la cinética de los procesos homogéneos.

La velocidad de formación de los productos en las reacciones que se realizan a través de una interfase, depende de la extensión de ésta y de la velocidad de desplazamiento de la misma en el sólido. El área de esta interfase puede variar como consecuencia de la generación de nuevas áreas de contacto entre la sustancia reaccionante y los productos de su descomposición, en zonas donde el proceso no

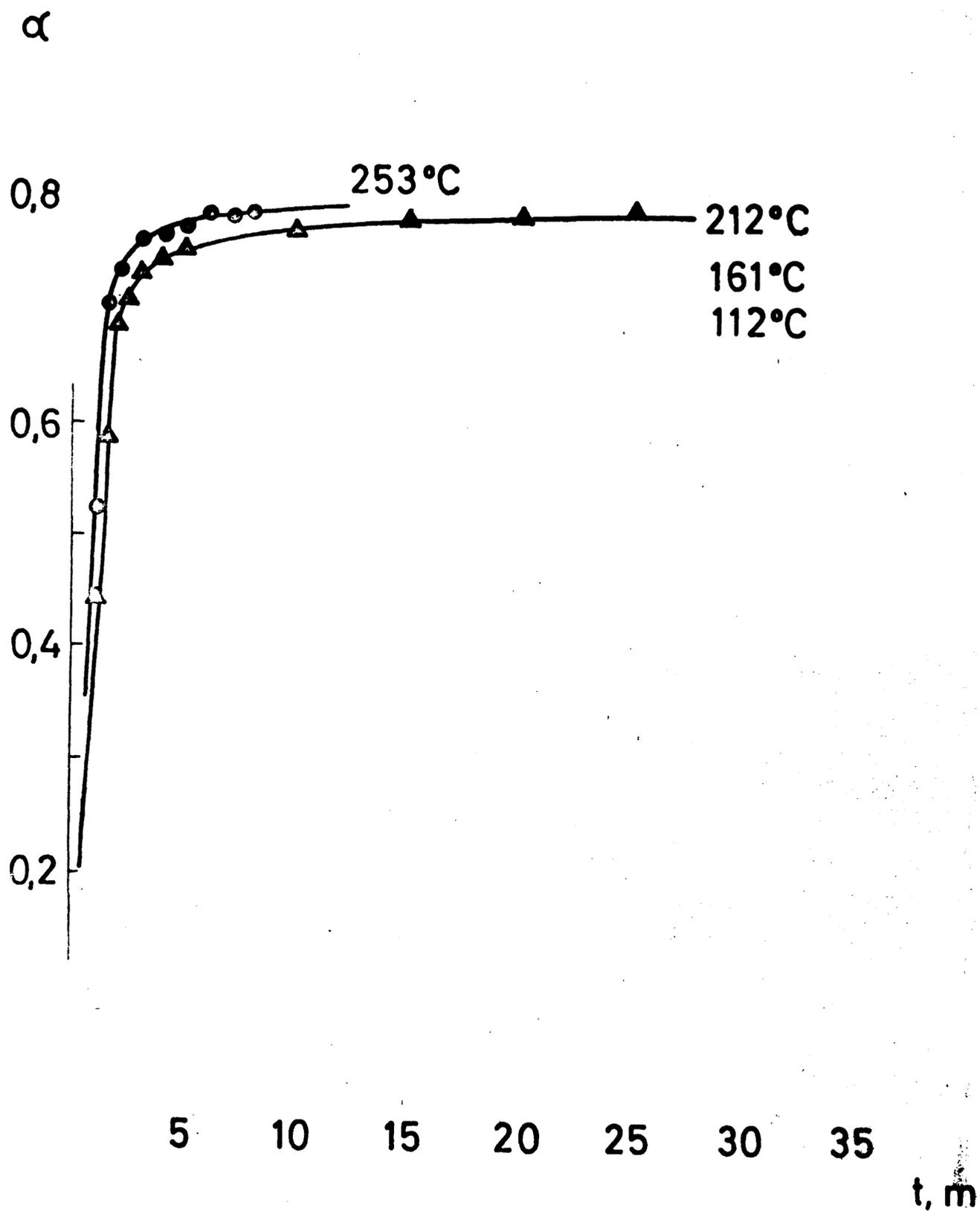


Fig. 40.- Representación de α en función del tiempo para la deshidratación isoter del $\text{PO}_4\text{Al}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en tratamiento a vacío.

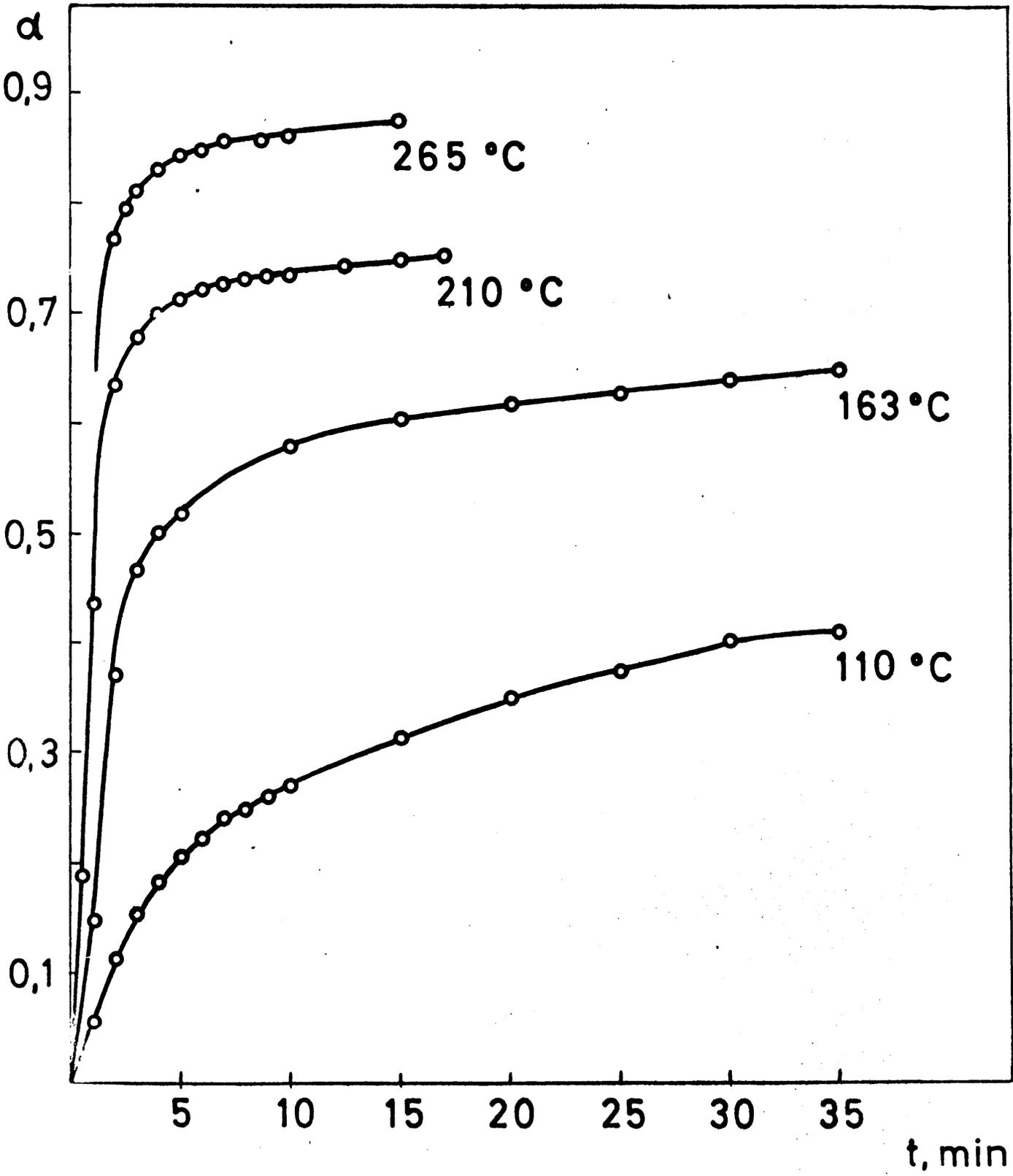


Fig. 41.- Representación de α en función del tiempo para la deshidratación isoterma del $\text{PO}_4\text{Al}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en tratamiento al aire.

se había iniciado todavía. Este fenómeno, que se conoce con el nombre de NUCLEACION, suele iniciarse en puntos determinados del cristal donde la energía reticular es mínima, y su consideración es la de mayor importancia para el estudio de la cinética de los sistemas sólidos.

En el transcurso de la reacción química, el CRECIMIENTO DE LOS NUCLEOS formados determina, a su vez, la geometría de la interfase reaccional y su velocidad de progresión a través del sólido no descompuesto todavía, configurando, en conjunción con el proceso de nucleación, la cinética global de la descomposición.

Aunque la forma de las curvas de descomposición puede justificarse cualitativamente en términos de los procesos de nucleación y crecimiento de los núcleos antes mencionados, la formulación cuantitativa de la cinética de la descomposición exige, en general, la elaboración de un modelo reaccional basado en ciertas hipótesis iniciales acerca de la evolución con el tiempo de cada uno de aquellos procesos por separado. La consideración ulterior del efecto de la superposición de ambos procesos permite llegar a una ecuación cinética que describa la variación del grado de descomposición α como una función del tiempo, relacionándolo formalmente con las constantes de velocidad características de los procesos de nucleación y crecimiento de los núcleos, y con los parámetros que definen la geometría del sistema.

Las reacciones de descomposición pueden de este modo clasificarse de acuerdo con las leyes de nucleación y crecimiento de núcleos supuestos para la derivación de la ecuación cinética. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que una concordancia "a posteriori" entre las ecuaciones cinéticas deducidas a partir de un modelo determinado y los resultados experimentales no confirma necesariamente la veracidad de las hipótesis sobre las que se ha construido el modelo. Puede demostrarse a este respecto que una misma ley puede -

obtenerse a partir de la combinación de hipótesis diferentes. Por ello, para establecer inequívocamente un mecanismo reaccional, es necesaria, con frecuencia, una información adicional sobre la naturaleza del proceso y la confrontación de los valores obtenidos para un mismo parámetro característico por diferentes caminos.

IV.3.b. Cinética de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos.

Se ha observado experimentalmente que el crecimiento de los núcleos se produce, dentro de ciertos límites, con velocidad prácticamente constante, especialmente en medios isotrópicos. Por el contrario, los procesos de nucleación, que dan lugar a la aparición de la interfase, son de naturaleza más compleja y suponen la intervención de no sólo un proceso químico, sino la de un conjunto de fenómenos físicos que permiten la formación de la nueva fase por aglomeración de las especies químicas liberadas en la reacción química de superficie. El transcurso de este fenómeno depende de la variación de energía libre que corresponde a la creación de superficie externa de los gérmenes y a la formación de la interfase que les separa del reactivo. La cinética del proceso de nucleación puede describirse mediante ecuaciones adecuadas, que tienen en cuenta el efecto de los diferentes parámetros que la condicionan, así como el mecanismo según el cual se supone que se forma un núcleo. Dos casos son de particular importancia: el caso en que la probabilidad de aparición de un germen en un punto de la superficie del sólido es constante, independientemente del punto considerado (nucleación de probabilidad constante) y el caso en que la germinación se produce de preferencia o exclusivamente en ciertos puntos privilegiados de la red, denominados "núcleos potenciales", que, mediante una cierta energía de activación, pueden transformarse en núcleos activos

(nucleación de probabilidad no uniforme). En uno y otro caso, la germinación puede producirse bien sobre la superficie del sólido o sobre toda la masa del mismo, dependiendo de la naturaleza de la transformación.

IV.3.2. Evolución de la interfase reaccional: Cálculo de la cantidad de reactivo transformado en función del tiempo.

La forma y extensión de la interfase en un momento dado depende no solamente del grado de transformación del sólido en ese instante, sino también de las condiciones experimentales bajo las que se ha formado y desarrollado. Como la velocidad de germinación es, a su vez, función del número de núcleos potenciales, que está fuertemente influenciado por el tratamiento térmico previo del material, se concibe que el problema es en sí bastante complejo. Para analizar los resultados experimentales obtenidos en la descomposición térmica del $20_4\text{Al} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, a la luz de las ideas desarrolladas, vamos a tratar en primer lugar de deducir una fórmula que exprese la cantidad de sustancia descompuesta a temperatura constante, en función del tiempo. Obtenida esta función, la variación de la interfase puede calcularse observando que es proporcional en todo momento a la velocidad de transformación, que es a su vez la derivada con respecto al tiempo de la cantidad de reactivo transformado.

Si representamos por r una dimensión lineal de un núcleo que empieza a crecer en el instante θ (tiempo que puede ser diferente del considerado como origen de la reacción, puesto que los núcleos potenciales pueden transformarse en núcleos activos en cualquier momento), el valor de dicho parámetro en el tiempo t , si $G(x)$ representa la ley de crecimiento del mismo, será una función $r(t, \theta)$ de t y θ cuyo valor en el tiempo t es:

$$r(t, \theta) = \int_{\theta}^t G(x) dt \quad (1)$$

y su volumen, en el caso más general, vendrá dado por:

$$V(t, \theta) = \sigma |r(t, \theta)|^{\lambda} \quad (2)$$

donde σ es un factor de forma y λ un parámetro de valor 1, 2 ó 3, según que el crecimiento progrese en una, dos o las tres dimensiones.

Si denominamos dN al número de núcleos que se forman en el tiempo dt , el número de núcleos aparecidos entre θ y $\theta + d\theta$ será:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\theta} d\theta$$

y su volumen, de acuerdo con (2), valdrá:

$$V(t, \theta) \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\theta} d\theta = \sigma |r(t, \theta)|^{\lambda} \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\theta} d\theta \quad (3)$$

El volumen total de todos los núcleos aparecidos desde que se inició la descomposición será una función del tiempo, $V(t)$, que se podrá obtener integrando (3) entre $\theta = 0$ y $\theta = t$. Si se conoce la ley de formación de los núcleos es decir dN/dt , en función del tiempo y la ley de crecimiento, es decir $G(t)$, se puede calcular $V(t)$ y por tanto el grado de avance de la reacción. Es importante destacar, sin embargo, que si bien es relativamente sencillo calcular el efecto de la superposición de los procesos de germinación y crecimiento de núcleos cuando se conocen las constantes características de cada uno de los fenómenos, es, por el contrario, imposible deducir dichas constantes de una medida del volumen transformado en función del tiempo. El estudio aislado del fenómeno global resultante de la superposición

de la formación y avance de la interfase reaccional no permite en ningún caso una medida precisa de las constantes de cada uno de los procesos individuales. Esta conclusión limita seriamente las posibilidades de la investigación cinética de los procesos heterogéneos. Para superarla, es preciso completar siempre la medida del grado de avance de la reacción en función del tiempo con el estudio de la cinética de la germinación de la reacción de interfase. El problema se complica aún más cuando la muestra en estudio, en lugar de estar constituida por cristales de forma y dimensiones bien determinadas, lo es por pequeñas partículas de tamaño diferente como sucede en nuestro caso. Un factor asimismo a tener en cuenta en la derivación de la ecuación cinética procede del hecho de que, durante el crecimiento de los núcleos parte de los gérmenes potenciales son ingeridos por los núcleos en crecimiento antes de que lleguen a desarrollarse y otros solapan en sus zonas de expansión.

La ecuación cinética que describe el caso más general de la descomposición de un sólido es, sin duda, la desarrollada por MAMPFEL (66), en cuya deducción ha tenido en cuenta las circunstancias mencionadas más arriba, así como el efecto del tamaño del cristal. Para su aplicación es preciso, sin embargo, fijar ciertas limitaciones que simplifiquen las condiciones finales conduciendo a varias leyes particulares de variación de α con el tiempo, en las que aparecen como parámetros las constantes de velocidad de los procesos de nucleación y crecimiento de núcleos. Aunque, sin una información complementaria, estas ecuaciones no permiten por sí solas obtener dichas constantes, hacen posible, no obstante, el cálculo de la energía de activación del proceso de nucleación representando, mediante la ecuación de ARRHENIUS, los datos procedentes de isotermas realizadas a temperaturas próximas entre sí. En lo que sigue, vamos, pues, a estudiar las curvas de α frente a t correspondien--

tes a las diferentes experiencias realizadas para, de acuerdo con las ideas expuestas, tratar de encontrar una ecuación cinética a la que puedan ajustarse, y mediante la cual podamos obtener las energías de activación de los procesos de formación y crecimiento de la interfase, datos de gran interés para la interpretación del mecanismo del proceso de descomposición del $\text{PO}_4\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}$ y de la formación y desarrollo de la superficie específica del mismo.

IV.3.d. Estudio de las curvas α/t v elección de un modelo cinético.

El examen de las figuras 40 y 41 muestra que, durante los primeros minutos de la descomposición, α es sensiblemente proporcional al tiempo. Esta linealidad se acusa más a medida que se eleva la temperatura del tratamiento, observándose, por otra parte, que el grado de transformación α , correspondiente a un mismo tiempo, es mayor para las muestras deshidratadas bajo vacío que para las descompuestas al aire. En ninguna de las isotermas se observa la existencia de un período de inducción. Esta observación no carece de valor, pues permite prescindir, en principio, para la interpretación de los resultados, de aquellos modelos cinéticos que describen procesos autocatalíticos y sugiere, al mismo tiempo, que la interfase no juega un papel determinante en la cinética de la descomposición. Los procesos que dan lugar a isotermas de forma sigmoide resultan, en general, de reacciones que tienen lugar en la interfase. Esta interfase, que se establece inicialmente en un número reducido de puntos de la superficie del cristal que se descompone, limita, por ^{su} pequeña extensión, la velocidad de la reacción en el período que sigue inmediatamente al calentamiento de la sustancia. El intervalo de tiempo que transcurre entre el momento en que la muestra alcanza la temperatura de reacción y aquél en que se puede detectar el comienzo de la des

composición es el llamado período de inducción v , durante el mismo, se produce el fenómeno de la germinación.

Se ha encontrado experimentalmente (63), que una vez que los núcleos se han formado, la interfase reaccional --- avanza a velocidad constante a través del sólido; en consecuencia, el área de contacto entre la sustancia v los productos de su descomposición aumenta, y la reacción se hace acelerada. En la progresión de ésta se alcanza una situación en la que las zonas de expansión de los diferentes núcleos empiezan a solaparse; a partir de este punto, se frena el crecimiento de la interfase, que se hace pronto constante para disminuir a continuación, a medida que la reacción continúa hacia el interior del cristal. Paralelamente a la variación de la interfase, la velocidad de reacción aumenta al principio, pasa por un máximo y disminuye finalmente, -- cuando se alcanza el punto de inflexión de la curva representativa de α frente a t , figura 42.

La forma de las curvas α/t puede modificarse no obstante por factores ajenos al mecanismo reaccional (geometría del recinto, dimensiones del cristal, etc) pudiendo, -- en ciertas condiciones, desaparecer prácticamente el período de inducción sin que necesariamente se altere el proceso cinético. Particularmente ilustrativo es el caso en que la muestra está constituida por cristales muy pequeños, cuya -- descomposición transcurre en un tiempo muy breve una vez -- que se ha producido la nucleación. La velocidad de descomposición viene controlada en estas condiciones por el proceso de nucleación y puesto que cada partícula del compuesto tiene igual probabilidad de ser nucleada, la velocidad de descomposición de la sustancia obedece a una ecuación de primer orden, del tipo:

$$-\log (1-\alpha) = kt$$

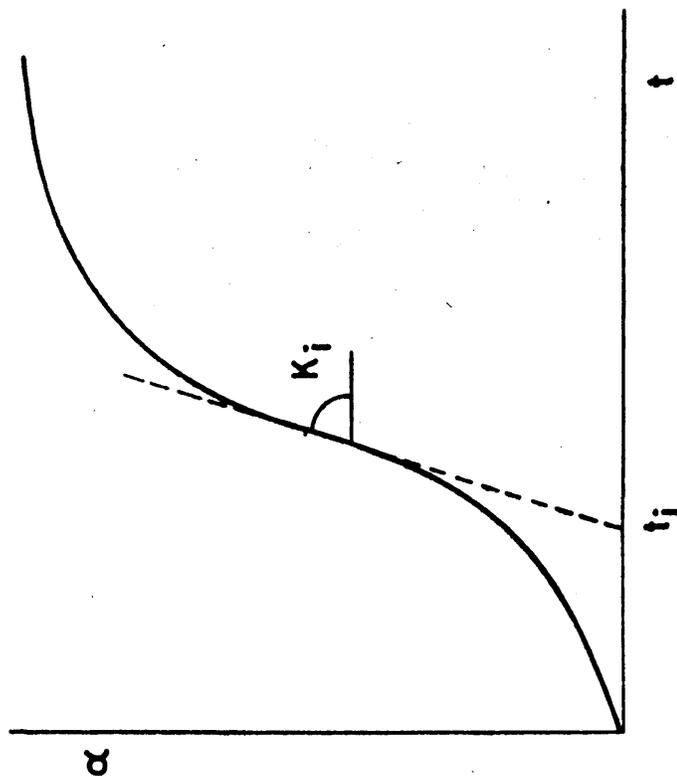
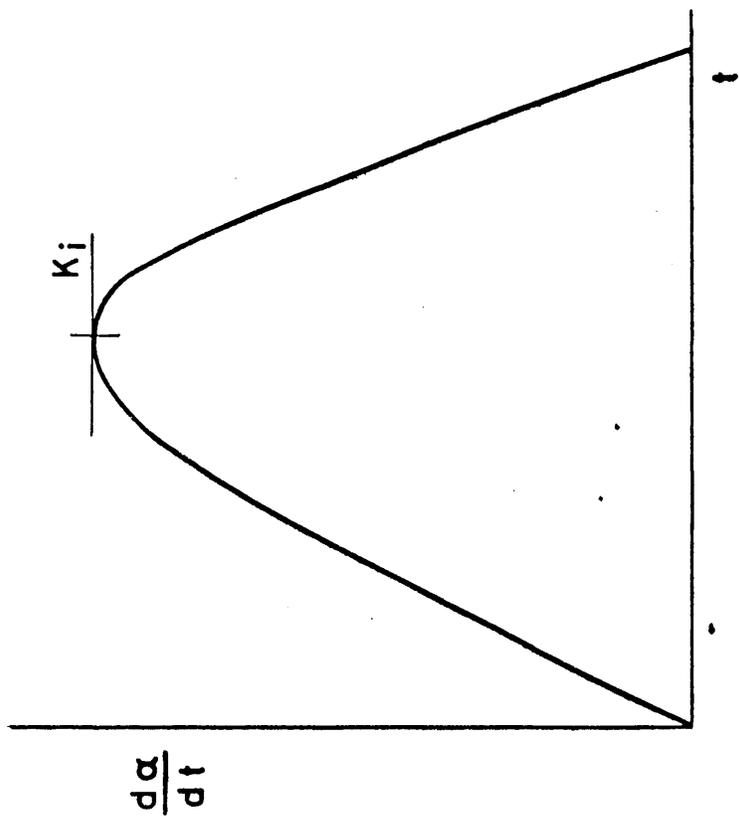


Fig.42.- Representación de α y $\frac{d\alpha}{dt}$ en función del tiempo. K_i es la denominada "velocidad empírica" y corresponde a la pendiente de la porción rectilínea de la curva α/t ; t_i representa el período de inducción.

en la que no se tiene en cuenta el fenómeno de desplazamiento de la interfase. El proceso es completamente distinto -- desde el punto de vista fenomenológico y formal, cuando la muestra está constituida por cristales de tamaño apreciable, en cuyo caso la cinética resultante es por lo general más compleja.

De acuerdo con lo que antecede, se han representado -- los valores de α obtenidos de las isoterms de descomposición mediante la ecuación

$$\log (1-\alpha) = -kt$$

que representa una cinética de primer orden. Las figuras -- 43 y 44 indican que esta ecuación ajusta bien los datos experimentales en los primeros minutos de la reacción, y la -- concordancia es mejor a medida que la temperatura es más alta. Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta que -- el tiempo necesario para que se descomponga un cristal después de su nucleación es tanto más corto cuanto mayor sea -- la temperatura. A temperaturas altas, la cinética de la descomposición es propiamente la del proceso de nucleación, -- mientras que a temperaturas bajas se establece una competencia entre los procesos de nucleación y de crecimiento de -- los núcleos, que ahora no puede considerarse como instantáneo, y la cinética global no se corresponde exactamente con la de una reacción de primer orden.

En la figura 45 se han representado los valores de -- $\log k$ frente a T^{-1} para diferentes temperaturas. En todos -- los casos k ha sido obtenida a partir de la pendiente de la primera porción recta de las curvas representativas de -- $\log (1-\alpha)$ frente a t . Puede observarse que los puntos se sitúan razonablemente sobre una recta, tanto para la muestra descompuesta al aire como en la deshidratada bajo vacío. De

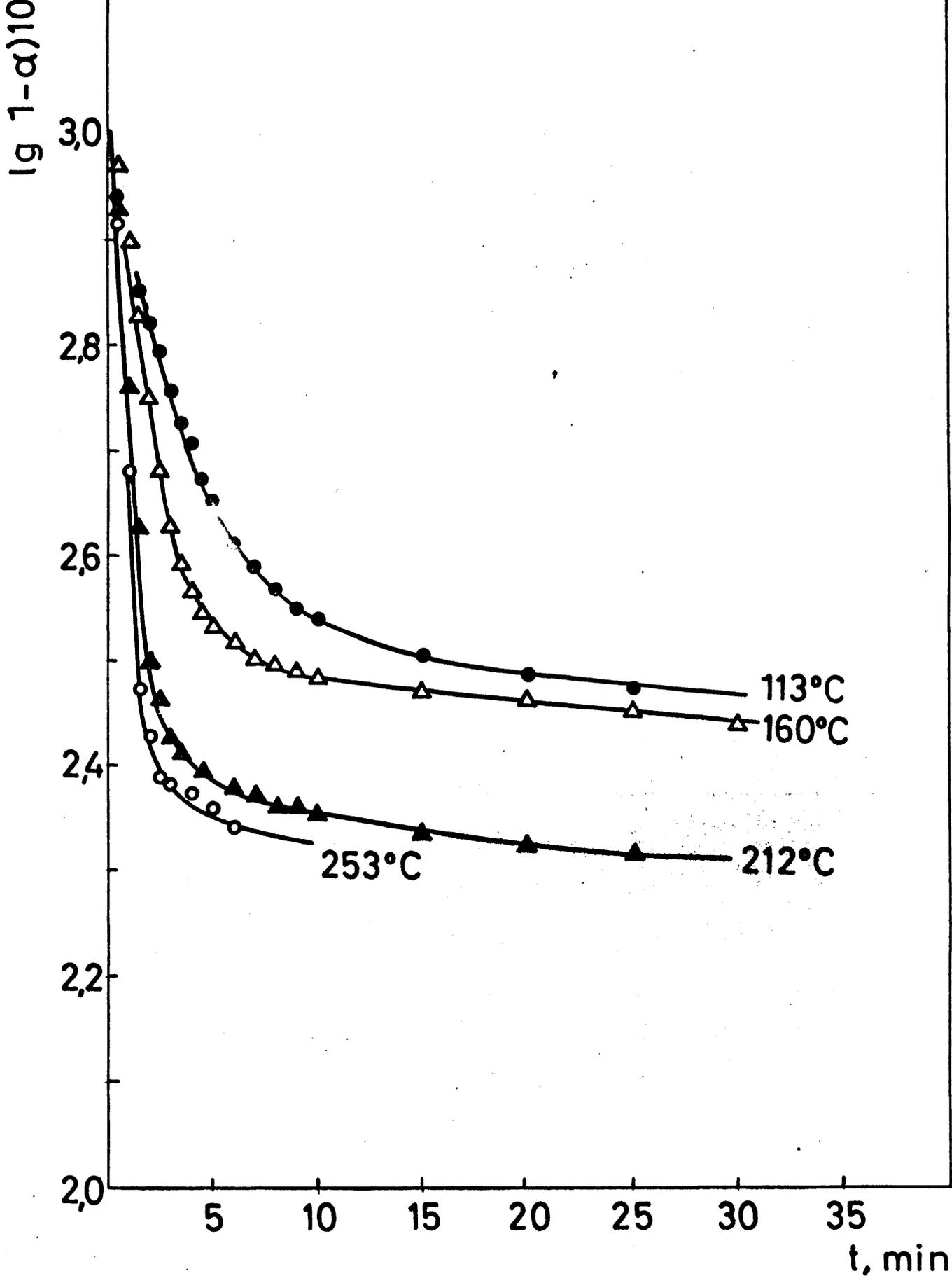


Fig. 43.- Representación de $\lg(1-\alpha)$ frente a t para la deshidratación isoterma del $\text{PO}_4\text{Al}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en tratamiento a vacío.

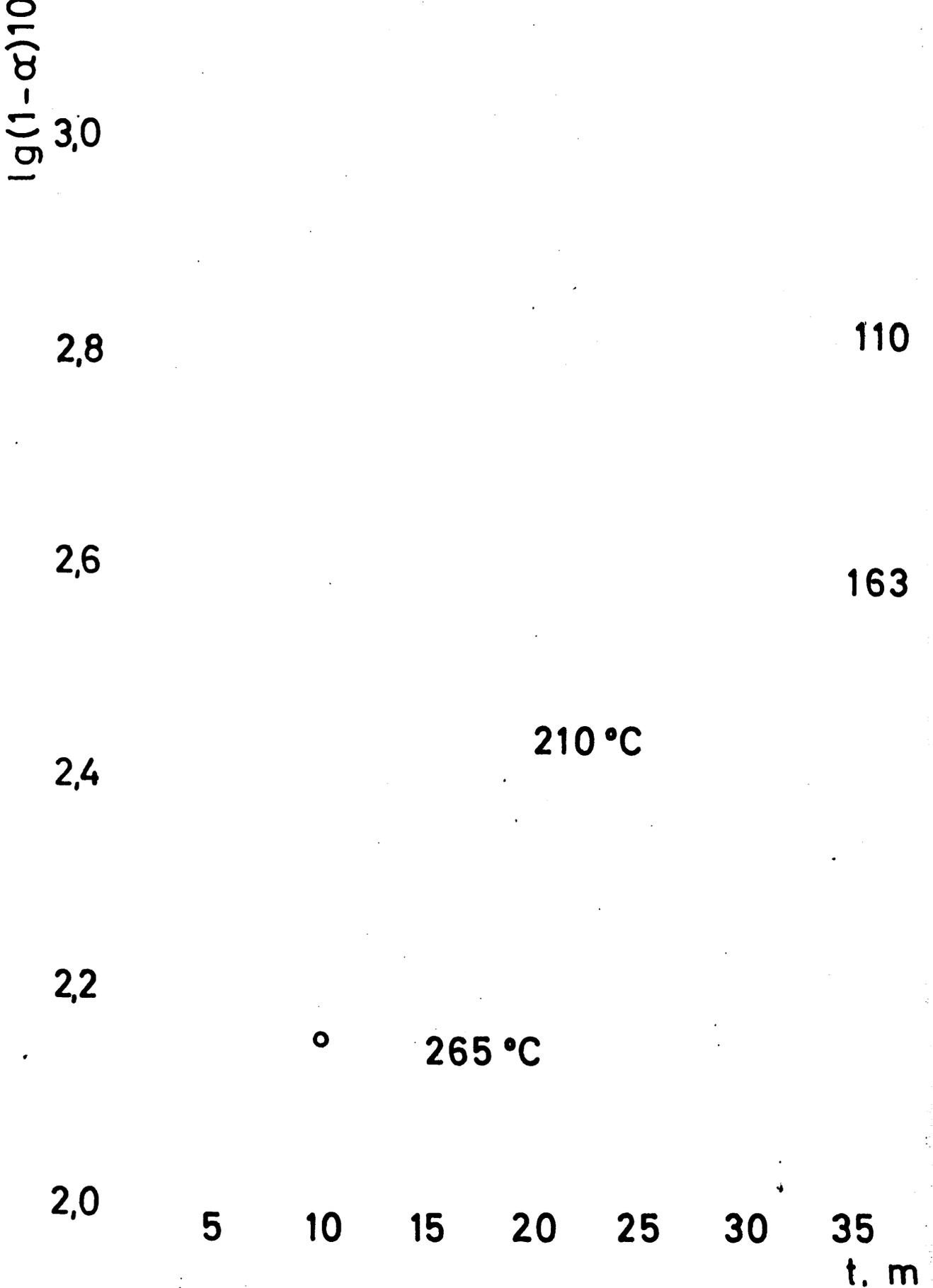


Fig. 44.- Representación de $\log (1 - \alpha)$ frente a t para la deshidratación i
terma del $\text{PO}_4\text{Al} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en tratamiento al aire.

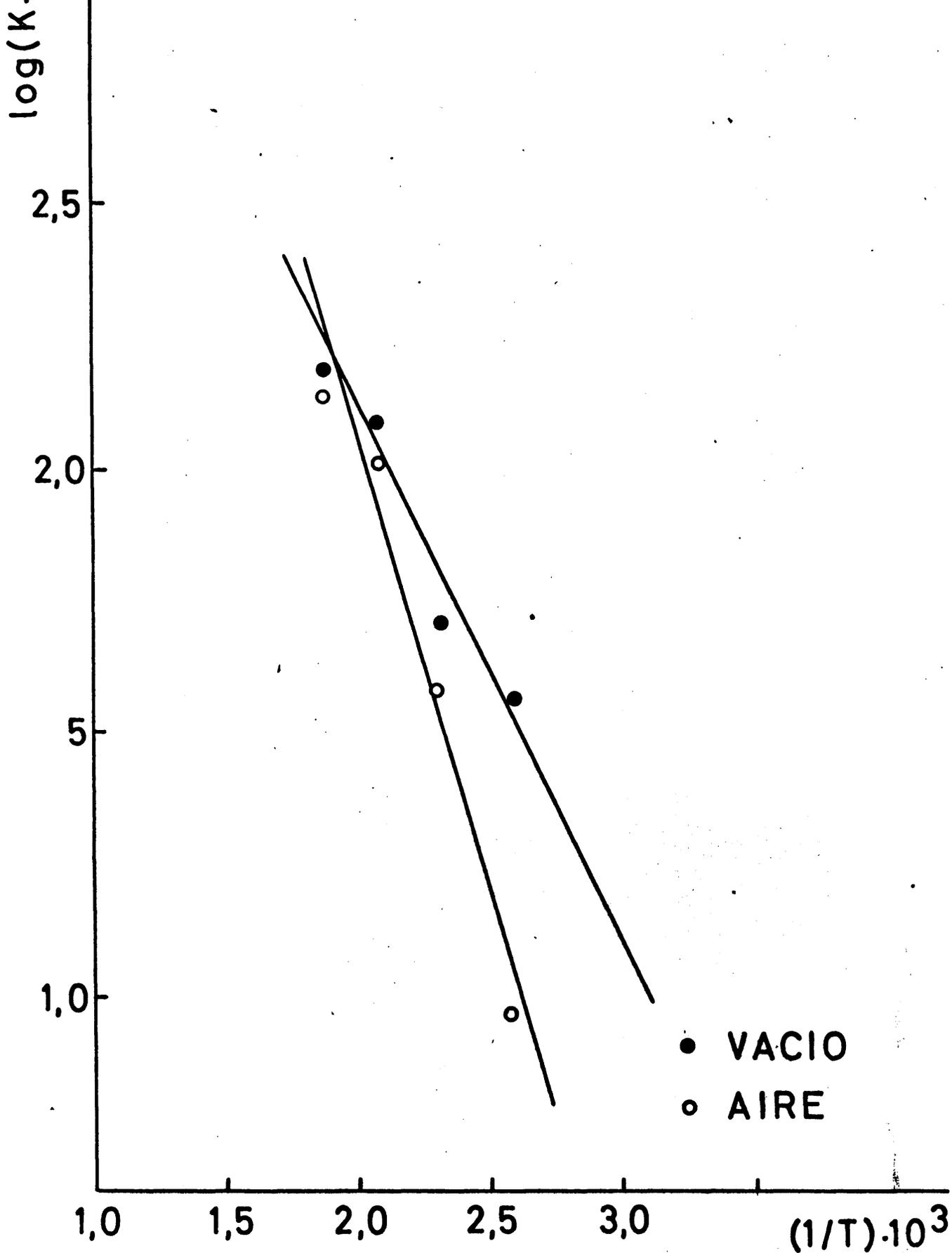


Fig. 45.- Representación de la ecuación de Arrhenius para la descomposición isoterma del $\text{PO}_4\text{Al} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

dicha representación se ha obtenido para la energía de activación "aparente" del proceso de deshidratación del fosfato de aluminio, al aire, y bajo vacío, los valores de 7,8 y -- 4,6 Kcal/mol respectivamente.

IV.3.e. Interpretación de k.

Para obtener una información complementaria acerca de la cinética del proceso de deshidratación del fosfato de alu minio y sobre las posibles repercusiones de la misma en el mecanismo que determina el desarrollo de su superficie espe cífica resulta instructivo analizar los resultados experi-- mentales obtenidos en el marco del tratamiento teórico de - MAMPEL de los procesos de descomposición de sólidos (l.c.). Como indicábamos más arriba, este autor ha desarrollado un modelo teórico para describir la descomposición de sólidos formados por partículas homogéneas basándose en dos supues tos esenciales:

- a) La velocidad de formación de núcleos sigue una ley monomolecular.
- b) La interfase reaccional se desplaza a velocidad lineal constante.

Estos supuestos son en realidad dos generalizaciones de carácter empírico extraídas del análisis cinético de --- abundante material experimental. Sobre estos principios, y suponiendo que las partículas estén constituidas por esfe-- ras isotrópicas de igual radio, MAMPEL deduce una ecuación general para la fracción descompuesta en función del tiem-- po, basándose en consideraciones de tipo probabilístico que tienen en cuenta la posibilidad de solapamiento de las áreas de expansión de los núcleos vecinos. Asimilando el proceso de formación y crecimiento bidimensional de los núcleos con

el de recubrimiento al azar de una superficie plana por discos de radio proporcional a la velocidad de desplazamiento de la interfase, obtiene el grado de avance de la reacción, α , a partir de la fracción de superficie que permanece sin recubrir en el tiempo t ; los discos que caen dentro de --- otros, representan los núcleos "fantasmas", mientras que - los que se superponen parcialmente dan cuenta del fenómeno de solapamiento entre núcleos vecinos. Para describir matemáticamente el proceso de crecimiento de los gérmenes en el cristal, cada partícula esférica se considera dividida en - capas concéntricas, y la fracción total descompuesta se cal cula extendiendo la integración de las ecuaciones que expre san el crecimiento bidimensional de los núcleos al conjunto de capas en las que ha tenido lugar la descomposición. Aunque las fórmulas finales son de una cierta complejidad, pue den evaluarse aproximadamente para los siguientes casos:

i) En el período inicial (t pequeño) durante el cual la fracción descompuesta es proporcional a la cuarta potencia del tiempo

$$\alpha = K \cdot t^4 \quad (1)$$

siendo: $K = \frac{K_1 N_0 K_2^2}{2R} \pi$

K_1 = constante de velocidad de nucleación

K_2 = constante de velocidad de desplazamiento de la - interfase

N_0 = número medio de "núcleos potenciales" por unidad de superficie

R = radio medio de las partículas esféricas

ii) En el período intermedio (radios grandes) en el - cual se sigue la ecuación:

$$\frac{K_2}{R} t = 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad (2)$$

iii) En el período final (radios pequeños) en el que la cinética se hace monomolecular:

$$\ln (1-\alpha) = -K't + C \quad (3)$$

siendo

$$K' = 4K_1 N_0 \pi R^2$$

C = una constante que depende del origen de tiempos.

MAMPEL ha demostrado que los límites de estos tres períodos dependen de la relación R/K_2 , de tal modo que para muestras constituidas por partículas de radio grande la mayor parte de la descomposición puede describirse por la ecuación (1), mientras que en el caso de muestras formadas por partículas de radio muy pequeño, la descomposición sigue una cinética de primer orden como la indicada en iii) para el período final.

En el caso intermedio, la descomposición puede describirse por uno u otro modelo. Fenomenológicamente se explica esto por el hecho de que en el caso de partículas grandes la superficie de la esfera se cubre rápidamente de núcleos antes de que la reacción haya progresado en profundidad apreciablemente y, en consecuencia, la interfase reaccional se desplaza hacia el interior siguiendo el modelo de la esfera que se contrae imponiendo su propia cinética. Pero cuando las partículas son muy pequeñas, el factor que determina la cinética del proceso de descomposición es la velocidad de formación de núcleos, pues, por término medio, una partícula nucleada se descompone antes de que se forme otro núcleo sobre su superficie.

Las consideraciones que anteceden, nos permiten analizar los resultados experimentales con más detalle, y obtener una información complementaria sobre la cinética de la deshidratación del fosfato de aluminio.

En las figuras 46 y 47 se han representado los datos propios de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2). Como puede observarse, la linealidad no es, en general, buena. Si, por el contrario, representamos dichos datos de acuerdo con la ecuación (3), que es idéntica a la $\log(1-\alpha) = -Kt$ del proceso monomolecular, salvo en lo que se refiere a la constante aditiva, obtenemos los mismos gráficos que ya vimos, - figuras 43 y 44, pero ahora la constante de velocidad global, K , aparece en función de los parámetros que caracterizan la cinética del proceso: K_1 , N_0 y R .

Si se determina R , supuesto homogéneo, la pendiente de las curvas representativas de $\log(1-\alpha)$ frente a t proporciona el valor del producto $K_1 N_0$. Para calcular K_1 es necesario determinar N_0 , la densidad superficial de gérmenes potenciales y ésta varía, para una misma cara cristalina, - con el origen y el tratamiento previo del material.

Cuando las experiencias se realizan con la misma muestra cabe suponer que N_0 permanece constante, y en este caso la representación de $\log K_1 N_0$ frente a T^{-1} proporciona la energía de activación del proceso de nucleación. Dicha energía ha sido calculada ya anteriormente a partir de la representación de ARRHENIUS para K , figura 45, pero entonces no disponíamos de información fenomenológica suficiente para atribuirle un significado concreto en términos de un modelo cinético determinado. Como $K = 4\pi N_0 R^2 K_1$ y todos los factores que preceden a K_1 son constantes, asociando a K_1 la energía de activación del proceso de nucleación E_1 , se puede escribir:

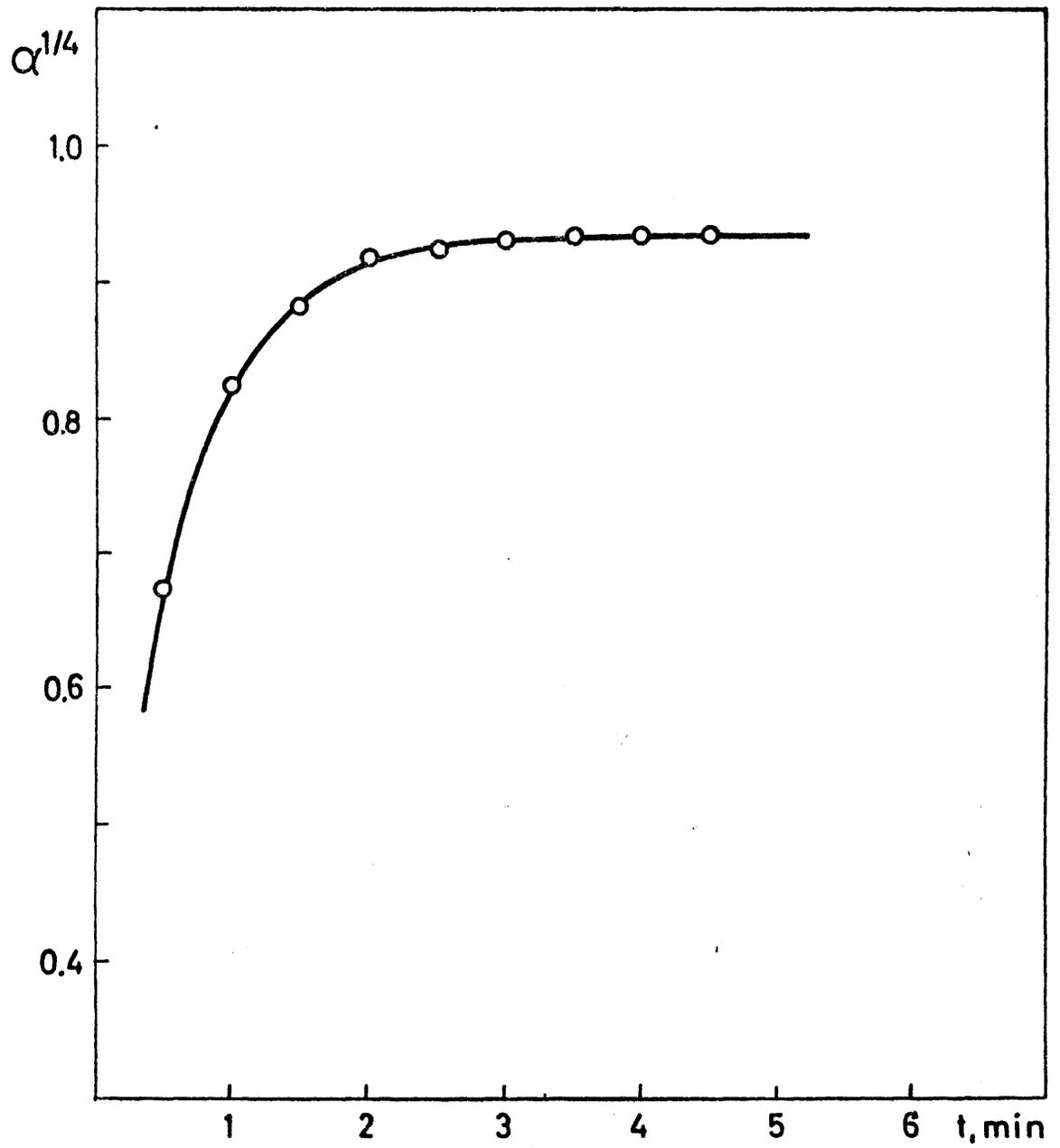


Fig.46.- Representación de $\alpha^{1/4}$ frente al tiempo para la descomposición del $\text{PO}_4\text{Al}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 160°C en tratamiento al aire.

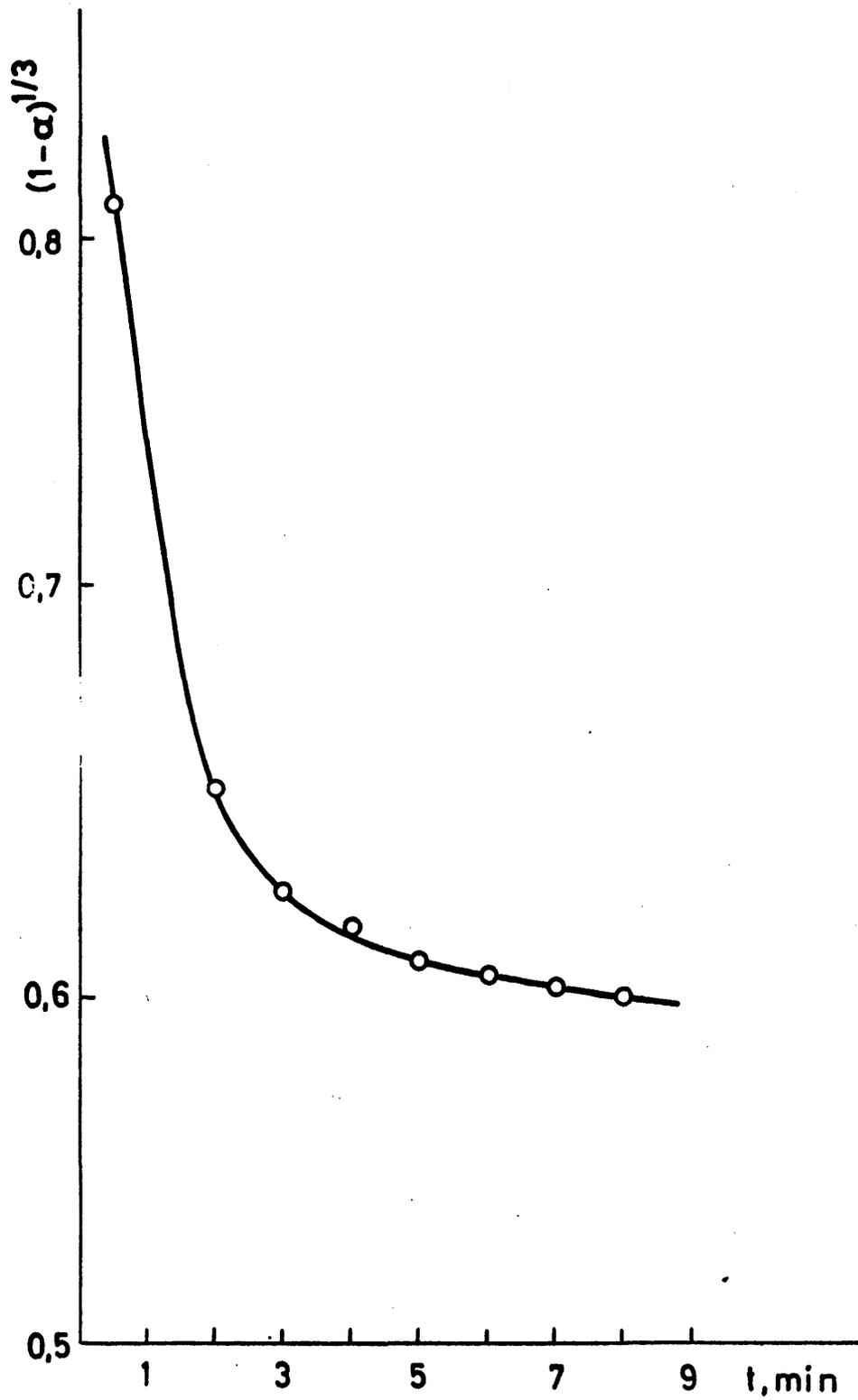


Fig. 47.- Representación de $(1 - \alpha)^{1/3}$ frente al tiempo para la descomposición del $\text{PO}_4\text{Al} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 160°C en tratamiento al aire.

$$K_1 = e^{-E_1/RT}$$

con lo que

$$K = 4\pi N_0 R^2 K_1 = 4\pi N_0 R^2 e^{-E_1/RT}$$

y

$$\log K = \log (4\pi N_0 R^2) - \frac{E_1}{RT}$$

es decir que la energía de activación que se obtuvo anteriormente es precisamente E_1 .

IV.3.f. Cálculo de los errores absoluto y relativo de la energía de activación.

Dado que el error relativo teórico, calculado por medio de la diferencial logarítmica, era muy pequeño (del orden de un 2%), se procedió a la estimación del error gráfico.

El procedimiento seguido para ello fue considerar un punto fijo en la recta correspondiente a la ecuación de --- ARRHENIUS y obtener, con centro en él, las dos posiciones - extremas posibles que cumplieran dicha ecuación, calculándose ambas pendientes extremas, y el error se obtuvo por diferencia entre las mismas, añadiendo además el error gráfico procedente de las representaciones de α frente a t , a cuyas -- pendientes se aplica precisamente la ecuación de ARRHENIUS, obtenido a su vez por el mismo procedimiento.

El primer paso consiste pues en estimar el error gráfico de la pendiente de la recta obtenida representando α - frente a t ; en el caso de la muestra descompuesta a 212°C y vacío:

$$\Delta y = 700$$

$$\Delta x_1 = 2$$

$$\Delta x_2 = 2,5$$

$$K_1 = \frac{700}{2} = 350$$

$$K_2 = \frac{700}{2,5} = 280$$

$$\frac{K_1 + K_2}{2} = \frac{630}{2} =$$

$$= 315$$

$$\frac{K_1 - K_2}{2} = 35$$

luego

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{35}{315} = 0,1$$

y además:

$$\Delta \ln K = \frac{\Delta K}{K}$$

Al hacer la representación de la ecuación de ARRHENIUS $\ln t$ frente a $1/T$ agrupamos, por sencillez, todo el error en la ordenada y así:

$$y_0 = 2,4$$

$$y_1 = 1,6$$

$$y_2 = 1,5$$

$$x_0 = 2$$

$$x_1 = 3,1$$

$$\Delta x = 1,1$$

$$\Delta y_1 = y_1 - y_0 = -0,8$$

$$\Delta y_2 = y_2 - y_0 = -0,9$$

$$K_1 = \frac{\Delta y \pm 0,1}{\Delta x} = \frac{1}{1,1} = 0,909 = 0,91 \quad K_1 = -0,76$$

$$\frac{0,7}{1,1} = 0,63$$

$$\Delta K_1 = 0,17$$

Como la pendiente es igual a $-\frac{\Delta E}{RT}$

$$-\Delta E = -0,76 \times 10^3 \times 1,98.2,3 =$$

$$\Delta E = 3,461 \text{ Kcal}$$

$$3,5.0,17 = 600$$

$$E = 3,5 \pm 0,6$$

En el caso de la descomposición isoterma al aire,

$$\Delta E = 7,5$$

$$7,5 \cdot 0,17 = 1,2$$

$$E = 7,5 + 1,2$$

y considerando, una vez más, los casos más desfavorables,

$$E_v = 3,5 + 0,6 = 4,1 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_a = 7,5 - 1,2 = 6,3 \text{ Kcal/mol}$$

IV.4. CINETICA DE LA DESHIDRATACION Y SUPERFICIE ESPECIFICA DEL FOSFATO DE ALUMINIO.

Los valores numéricos encontrados para la energía de activación del proceso de nucleación al aire y bajo vacío, sugieren que la velocidad de nucleación debe ser más elevada en el primer caso que en el segundo, ya que $E_{\text{vacío}} < E_{\text{aire}}$, y la constante de velocidad está relacionada con la energía de activación por una expresión de la forma

$$K = \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

Por otra parte, se ha encontrado que la superficie específica de la muestra tratada bajo vacío es, asimismo, más alta que la del material tratado al aire. Estos hechos no parecen independientes, sino, más bien, estrechamente relacionados.

Si la muestra de partida está formada por partículas de tamaño homogéneo (lo que, dentro de ciertos límites, puede admitirse sin gran error), el "número medio" de núcleos que se originan por partícula será proporcional a la velocidad de nucleación y, como acabamos de ver, debe ser más alto en la muestra tratada bajo vacío que en la descompuesta al aire. Aunque el valor de las constantes de velocidad del proceso de nucleación al aire y a vacío no puede obtenerse de los datos de que se dispone, se puede conocer en cambio su relación a partir de las respectivas energías de activación.

Se ha visto, en efecto, que:

$$K_{\text{vacío}} = \exp(-E_{\text{vacío}}/RT)$$

$$K_{\text{aire}} = \exp(-E_{\text{aire}}/RT)$$

de donde

$$\frac{K_v}{K_a} = e^{-1/RT (E_v - E_a)}$$

Introduciendo en esta expresión los valores de E_v y E_a , se obtiene para la relación de las velocidades de nucleación al aire y a vacío a $400^\circ\text{C} \ll 723^\circ\text{K}$,

$$\frac{K_a}{K_v} = 10,8$$

A la luz de estos resultados, puede intentarse justificar la variación relativa de la superficie específica del fosfato de aluminio con el tratamiento térmico. Para ello vamos a servirnos de un modelo simple basado en los siguientes supuestos:

i) Cada partícula del producto original se descompone por efecto de la deshidratación en tantas partículas, aproximadamente iguales, como núcleos se forman sobre el cristal al iniciarse la reacción.

ii) La geometría de las partículas del producto resultante no está influenciada por las condiciones de la deshidratación.

Es evidente, según lo dicho, que los números de partículas resultantes del tratamiento de 1 gr de muestra original al aire y bajo vacío estarán relacionados entre sí como las constantes de velocidad del proceso de nucleación en uno y otro caso, es decir:

$$\frac{n_a}{n_v} = \frac{|K_1|_a}{|K_1|_v} \quad (1)$$

Vamos a considerar en primer término el proceso de descomposición del fosfato al aire; las conclusiones a que nos conduzca su análisis podrán aplicarse al realizado bajo vacío.

Supongamos que partimos de una muestra de 1 gr de $PO_4Al.2 H_2O$ (densidad ρ_1 , peso molecular M_1) y lo sometemos a un tratamiento térmico al aire, obteniendo un producto parcialmente deshidratado de densidad ρ_2 y peso molecular M_2 . Si r_1 es la dimensión media de las partículas que constituyen la muestra original, su número por gramo será:

$$n_1 = \frac{1}{\rho_1 \cdot \sigma_{1,3} r_1^3}$$

donde $\sigma_{1,3}$ es un factor de forma tridimensional de valor $4/3$ para partículas esféricas, π para partículas cilíndricas rectas y 1 para partículas cúbicas.

El área "externa" de un gramo de muestra vale:

$$S_1 = n_1 \cdot \sigma_{1,2} r_1^2 \quad (3)$$

donde $\sigma_{1,2}$ es un factor de forma bidimensional cuyos valores son 4π , 4π y 6 para partículas esféricas, cilíndricas rectas y cúbicas respectivamente. Para la muestra tratada se puede escribir, análogamente:

$$n_2 = \frac{1}{\rho_2 \sigma_{2,3} r_2^3} \quad (2')$$

en la que las letras conservan el mismo significado que en (2).

Como el tratamiento térmico modifica la composición de la sustancia, para obtener 1 gr del producto 2 es preciso partir de M_1/M_2 gr de 1, es decir de

$$\frac{M_1}{M_2} n_1 \text{ partículas. Si cada partícula de 1 produ}$$

ce n' de 2. el número de partículas en 1 gr de 2 será, en virtud de (2):

$$n'_2 = \frac{M_1}{M_2} n_1 n' = \frac{M_1}{M_2} n' \frac{1}{\rho_1 \sigma_{1,3} r_1^3} \quad (11)$$

Igualando este valor con el obtenido en (2'):

$$\frac{M_1}{M_2} n' \frac{1}{\rho_1 \sigma_{1,3} r_1^3} = \frac{1}{\rho_2 \sigma_{2,3} r_2^2} \quad (12)$$

es decir:

$$\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 = \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{\sigma_{2,3}}{\sigma_{1,3}} \frac{M_1}{M_2} n' \quad (13)$$

la superficie de 1 gr de 2 valdrá, por otra parte, de acuerdo con (4),

$$S_2 = \frac{M_1}{M_2} n' \sigma_{2,2} r_2^2 \frac{S_1}{\sigma_{1,2} r_1^2}$$

es decir:

$$\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 = \frac{S_1}{S_2} \frac{M_1}{M_2} \frac{\sigma_{2,2}}{\sigma_{1,2}} n' \quad (6)$$

De (5) y (6) se obtiene:

$$\left| \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{\sigma_{2,3}}{\sigma_{1,3}} \frac{M_1}{M_2} \right|^{1/3} = \left| \frac{S_1}{S_2} \frac{\sigma_{2,2}}{\sigma_{1,2}} \frac{M_1}{M_2} n' \right|^{1/2} \quad (7)$$

v despejando S_2 ,

$$S_2 = \left| \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{\sigma_{1,3}}{\sigma_{2,3}} \right|^{2/3} \frac{\sigma_{2,2}}{\sigma_{1,2}} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/3} (n')^{1/3} S_1 \quad (8)$$

Para la muestra tratada bajo vacío, v siguiendo un razonamiento análogo, se puede escribir:

$$S_3 = \left| \frac{\rho_1}{\rho_3} \frac{\sigma_{1,3}}{\sigma_{3,3}} \right|^{2/3} \frac{\sigma_{3,2}}{\sigma_{1,2}} \left(\frac{M_1}{M_3} \right)^{1/3} (n'')^{1/3} S_1 \quad (9)$$

v dividiendo miembro a miembro (8) v (9),

$$\frac{S_2}{S_3} = \left| \frac{\rho_3}{\rho_2} \frac{\sigma_{3,3}}{\sigma_{2,3}} \right|^{2/3} \frac{\sigma_{2,2}}{\sigma_{3,2}} \left(\frac{M_3}{M_2} \right)^{1/3} \left(\frac{n'}{n''} \right)^{1/3} \quad (10)$$

Si, como dijimos al principio, admitimos que los factores de forma bidimensionales v tridimensionales son iguales para las muestras tratadas al aire v bajo vacío, lo cual parece razonable,

$$\sigma_{3,3} = \sigma_{2,3} \quad \text{v} \quad \sigma_{2,2} = \sigma_{3,2}$$

la expresión anterior se reduce a:

$$\frac{S_2}{S_3} = \left(\frac{\rho_3}{\rho_2} \right)^{2/3} \left(\frac{M_3}{M_2} \right)^{1/3} \left(\frac{n'}{n''} \right)^{1/3} \quad (11)$$

Cuando los tratamientos se realizan a temperaturas altas v durante tiempos prolongados, la composición química, aunque no la densidad, es la misma para las muestras descomuestas bajo vacío o al aire. En este caso $M_2 = M_3$ v la expresión (11) toma la forma:

$$\frac{S_2}{S_3} = \left(\frac{\rho_3}{\rho_2}\right)^{2/3} \left(\frac{n'}{n''}\right)^{1/3} \quad (12)$$

que, teniendo en cuenta (1), se escribe, finalmente:

$$\frac{S_{\text{aire}}}{S_{\text{vacío}}} = \left(\frac{\rho_{\text{vacío}}}{\rho_{\text{aire}}}\right)^{2/3} \left|\frac{K_{1 \text{ aire}}}{K_{1 \text{ vacío}}}\right|^{1/3} \quad (13)$$

y de este modo será utilizada en la discusión de los resultados; cuando el tratamiento se realiza a temperaturas más bajas o durante períodos cortos de tiempo, $M_2 \neq M_3$ y en este caso, en la expresión final (13) es preciso conservar la relación M_3/M_2 para obtener resultados aceptables.

Como vimos anteriormente, para $400^\circ\text{C} \ll 723^\circ\text{K}$:

$$\frac{K_v}{K_a} = 10,8 \quad \text{y aplicando la ecuación (13):}$$

$$S_a = S_v \sqrt[3]{1/10,8} \left(\frac{2,0}{1,4}\right)^{2/3}$$

de donde:

$$\frac{S_a}{S_v} = 0,57 \approx 0,6$$

Por otra parte, los valores encontrados para la superficie específica de las muestras tratadas al aire y bajo vacío hasta 400°C son:

$$\begin{aligned} S_a &= 61,49 \text{ m}^2/\text{gr} \\ S_v &= 74,50 \end{aligned} \quad \therefore \quad \frac{S_a}{S_v} = 0,8$$

La concordancia es buena si tenemos en cuenta las --- aproximaciones introducidas en la deducción de la ecuación (13).

Los resultados del estudio cinético no manifiestan la vinculación de la superficie específica con el proceso de nucleación, y si de acuerdo con la hipótesis establecida, las partículas se descomponen en otras más pequeñas, cabe esperar que el aumento de superficie es fundamentalmente de superficie externa, aunque parece que al mismo tiempo la rotura de estas partículas haga accesible al nitrógeno una porosidad interna que inicialmente no era susceptible de medida, lo que se traduce en una pequeña variación de las proporciones relativas del espectro de volumen de poros de la sustancia en estudio. De ahí que como decíamos anteriormente, la variación sea más de tipo cuantitativo que cualitativo.

Cabe esperar igualmente que las partículas pequeñas, que son termodinámicamente inestables frente a las de mayor tamaño, tiendan a coalescer, y este proceso estaría especialmente favorecido en la superficie cóncava de los poros cuya tensión superficial, a semejanza de los líquidos, se cree es menor que en una superficie plana.

La acumulación de pequeñas partículas daría lugar a una disminución de la porosidad gruesa por relleno, acompañada de un aumento de la porosidad fina, originada en el proceso de escisión de las partículas.

Sería interesante, para profundizar más en el conocimiento de las propiedades de superficie de esta sustancia y en el mecanismo de la modificación de su textura, encontrar un método que permitiese distinguir entre superficie externa y superficie interna. Los métodos basados en la adsorción de líquidos polares (etilenglicol, etc) que se han revelado de gran utilidad para el estudio de la superficie total en sustancias de estructura laminar (68) no pueden emplearse en este caso, debido a la naturaleza no hinchable

del fosfato de aluminio, por lo que debemos limitarnos por ahora con los resultados obtenidos mediante la ecuación de B.E.T. que nos informan fundamentalmente de la extensión - de la superficie externa,

No obstante, estamos estudiando una modificación de esta (69) que parece permite diferenciar entre ambas, pero antes de poder obtener conclusiones definitivas a este respecto tenemos por delante una amplia labor teórico-experimental.

IV.5. CONSIDERACIONES ACERCA DE LOS VALORES OBTENIDOS PARA LA ENERGIA DE ACTIVACION.

Las diferencias encontradas entre los valores de la energía de activación del proceso de deshidratación del $\text{PO}_4\text{Al}.2 \text{H}_2\text{O}$ en tratamientos auxoterma e isoterma, Tabla XXIV, son del mismo orden de magnitud que las encontradas en la bibliografía para procesos similares.

Tabla XXIV
VALORES DE LA ENERGIA DE ACTIVACION DEL PROCESO DE -
DESHIDRATACION DEL $\text{PO}_4\text{Al}.2 \text{H}_2\text{O}$.

| Energía de activación | Procedimiento | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| | Auxoterma | Isoterma |
| Aire | 10,9 Kcal/mol | 7,8 Kcal/mol. |
| Vacío | 5,7 " | 4,6 " |

Así, para la descomposición del CO_3Ca , FREEMAN y CARROLL (65) encuentran el valor de 39 Kcal/mol, mientras -- que BRITTON, GREGG y WINSOR (67) obtienen un valor de 35 a 42 Kcal/mol por el procedimiento isoterma.

En consecuencia, y de acuerdo además con el cálculo de errores aplicado a los valores de la energía de activación, puede decirse que, sea por el procedimiento auxoterma o isoterma, entre los valores encontrados para la deshidratación del aire y bajo vacío del $\text{PO}_4\text{Al}.2 \text{H}_2\text{O}$ existe una

diferencia de energía (cuando menos 2,2 Kcal/mol) que justifica el establecimiento de unas diferencias como las consideradas anteriormente.

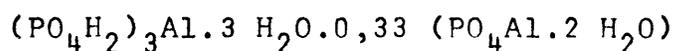
CONCLUSIONS .

CONCLUSIONES.

En la presente memoria se estudia el comportamiento químico y las propiedades de superficie de dos muestras de fosfato de aluminio preparadas en condiciones bien determinadas y se analiza la evolución de su textura durante el tratamiento térmico a que se les ha sometido, en relación con los parámetros cinéticos que rigen el proceso de su deshidratación. La consideración del conjunto de los resultados obtenidos nos permite establecer las siguientes conclusiones:

1. La composición del fosfato de aluminio, tanto en lo que se refiere a la relación P_2O_5/Al_2O_3 como a su contenido en agua, depende en gran parte de las condiciones de precipitación y del ulterior tratamiento a que se somete el hidrogel. En particular, el pH del medio influye de manera decisiva en la composición de las fases sólidas, por lo que para obtener un producto determinado es preciso fijar estrechamente las condiciones de preparación.
2. El exceso de ácido fosfórico que acompaña al fosfato de aluminio recién preparado, puede eliminarse completamente sometiendo al hidrogel a un proceso de diálisis a 50°C. En estas condiciones, el producto que se obtiene está constituido esencialmente por la variedad microcristalina conocida con el nombre de "variscita", de composición $PO_4Al \cdot 2 H_2O$, como se infiere de los resultados obtenidos en el estudio del material mediante las técnicas de ATD, ATG, difracción de rayos X y de electrones y absorción en el infrarrojo.
3. En presencia de un exceso de ácido fosfórico, el producto que se separa está constituido inicialmente por dos fases, de diferente composición y estructura, cuya proporción depende de las condiciones de prepara--

ción. El análisis de los datos obtenidos durante su estudio nos induce a atribuir al material preparado en dichas condiciones la composición



En apoyo de esta conclusión está el hecho de que el comportamiento del material durante la demolición térmica y el de las fases sólidas resultantes concuerda satisfactoriamente con el que cabría esperar de una mezcla de ambos componentes puros en las proporciones indicadas.

4. Los datos de ATG y absorción en el infrarrojo evidencian que el agua de "cristalización" del fosfato ácido ocupa posiciones de diferente energía, lo que sugiere que la fracción de la misma que se pierde a temperatura más elevada corresponde a moléculas de agua unida a los grupos fosfato, probablemente por puentes de hidrógeno.
5. Por encima de los 450°C el fosfato ácido se transforma progresivamente en polifosfato, como ponen de manifiesto, en particular, el desdoblamiento de las bandas de vibración simétrica del grupo O-PO₃, a 900 cm⁻¹ en dos componentes de diferente frecuencia (ν_{as} POP - en la región de 920-980 cm⁻¹ y ν_{s} POP entre 750 y 800 cm⁻¹). Esta polimerización va acompañada de una vitrificación del producto y de una importante disminución de su área superficial. Como esta reacción en estado sólido se ve favorecida por la presencia de fosfato ácido, ello justifica el efecto nocivo que un aumento de la relación P₂O₅/Al₂O₃ en el material original tiene sobre la textura del fosfato de aluminio, y la necesidad de que el valor de dicha razón se mantenga ba

jo para que el sólido resultante presente propiedades adecuadas como catalizador de contacto.

6. A diferencia de lo que sucede con el fosfato ácido de aluminio, durante la demolición térmica del fosfato neutro, no se aprecia formación de polifosfato dentro del margen de temperaturas utilizado. Por otra parte, la superficie específica del mismo aumenta proporcionalmente a la cantidad de agua perdida por el material hasta que la fracción de la misma desalojada alcanza al 98% del total. A partir de este momento, la superficie disminuye debido a la iniciación de los procesos de sinterización.
7. La deshidratación bajo vacío conduce a productos sólidos que presentan mayor superficie específica que los de la misma composición obtenidos por tratamiento térmico del material original en presencia de aire.
8. Los procesos responsables de la disminución de superficie se inician a temperaturas sensiblemente más bajas y progresan con más rapidez en presencia de la atmósfera que bajo vacío. Dado que el vapor de agua se elimina rápidamente mediante la evacuación de la muestra, los hechos observados permiten atribuir a éste un importante papel en el mecanismo de la sinterización.
9. El tratamiento térmico, tanto a vacío como en presencia de aire, modifica no sólo la superficie específica del fosfato de aluminio, sino también el volumen total de poros y la distribución del radio de los mismos. Esta alteración de la textura se manifiesta, en particular, por la disminución de la porosidad gruesa y el aumento de la porosidad fina, al tiempo que por un aumento en el número de partículas sólidas por gra

mo. En el límite de las temperaturas ensayadas, y coincidiendo con la reducción de la superficie específica, las proporciones de poros gruesos y finos se invierten aumentando la fracción de los primeros y disminuyendo la de los segundos en forma importante. Estos hechos sugieren que el mecanismo según el cual se modifica la textura consiste en la soldadura de las partículas entre sí para dar lugar a una porosidad gruesa, y en el relleno parcial de los poros existentes o su obturación por deposición de materia. En apoyo de este mecanismo se encuentra el hecho de que la porosidad total disminuye apreciablemente y, por otro lado, el -- que la zona de temperaturas a las que se observan estos fenómenos coincide con aquella a la que se pierde el agua más fuertemente unida, lo que facilitaría los procesos de difusión y transporte de materia en la superficie interna del sólido.

10. La energía de activación del proceso de deshidratación del fosfato de aluminio, obtenida tanto a partir de las isoterms como de las auxoterms de descomposi---ción térmica del material, es significativamente más baja cuando el proceso tiene lugar bajo vacío que cuando se realiza en presencia de aire. El análisis de -- los parámetros cinéticos en el marco de la teoría de MAMPEL, permite identificar los valores obtenidos para la energía de activación con la energía de activación correspondiente al proceso de nucleación, es decir de la formación de gérmenes de fosfato anhidro -- dentro de una matriz de fosfato hidratado. Los resultados obtenidos indican, pues, que el proceso de nucleación está favorecido cuando la deshidratación se produce a presión reducida, habiéndose encontrado que la velocidad de nucleación a vacío es aproximadamente diez veces mayor que la correspondiente a la presión atmosférica.

11. Si se admite que cada partícula del producto original se descompone en tantas partículas aproximadamente -- iguales como núcleos se forman en su superficie, y -- que la geometría de estas partículas no está influida por las condiciones de la deshidratación, puede demostrarse teóricamente, mediante consideraciones que tienen en cuenta la composición, densidad y forma de las partículas, que la superficie específica de la muestra tratada bajo vacío y la de la tratada al aire deben estar entre sí como la potencia $2/3$ de sus volúmenes específicos y la raíz cúbica del respectivo número de partículas por gramo; esto se traduce, una vez introducidos los valores numéricos correspondientes, en -- que la superficie del material tratado al aire debe ser aproximadamente 0,6 de la del material tratado en vacío.

Experimentalmente hemos encontrado que la relación entre dichas magnitudes es de 0,8, valor que concuerda bien con el calculado si se tiene en cuenta las -- simplificaciones que ha sido preciso introducir en el modelo utilizado para llegar a este resultado. Por -- otra parte, como en dicho modelo no se tiene en cuenta la superficie interna, el valor teórico de S_a/S_v debe, en cualquier caso, mantenerse inferior al experimental.

12. Las consideraciones que anteceden destacan la importancia de las condiciones de deshidratación del fosfato de aluminio en cuanto a las propiedades de superficie del producto resultante y apoyan la idea de que -- el factor determinante del desarrollo de la superficie específica del fosfato de aluminio durante la demolición térmica es la energía de activación del proceso de nucleación.

BIBLIOGRAFIA

1. YN. BITPAZH: J. Gen. Chem. (URSS), 17, 199 (1947).
(C.A. 42, 21 i, 1948)
2. P. STRIGHT y J.D. DANFORTH: J. Phys. Chem., 57, 448 --
(1953).
3. G.A. MILLS, E.R. BOEDECKER y A.G. OBLAD, J.A.C.S. 72, -
1554, (1950).
4. K.G. MIESSEROV: Doklady Akad. Nauk. (URSS), 91, 553, -
(1953) (C.A. 48, 305-g, 1954).
5. J.D. DANFORTH. J. Phys. Chem., 58, 1030 (1954).
6. K.G. MIESSEROV: Doklady Akad. Nauk. (URSS) 87, 627 ---
(1952) (C.A. 47, 3675-b, 1953).
7. K.V. TOPCHIEVA: Uchebye Zapiski, Moskov. Gosudarst ---
Univ. im M.V. Lomonosov, 174, 75 (1955) (C.A. 51, 5522
-h, 1957).
8. M.V. TACUELE, L.B. RYLAND, L.D. RAMPINO y W.C. SCHLAFFER
"Proc. Third World Petr. Congr.", sect. IV, p. 98, Lei
den, E.J. Brill Co. (1951).
9. O. JOHNSON: J. Phys. Chem. 59, 827 (1955).
10. K.V. TOPCHIEVA y I.F. MOSKOVSKAYA: Doklad Akad. Nauk.-
(URSS), 101, 517 (1955) (C.A. 50, 43-h, 1956).
11. E. TERRES y G. GROPPENBACHER: Erd. Öl. u Kohle, 10, -
281 (1957).
12. C.L. THOMAS: Ind. Eng. Chem. 41, 2564 (1949).

13. R.C. HANSFORD: "Advances in Catalysis", IV Academic Press Inc. New York, N.Y. (1952) pag. 1.
14. A.G. OBLAD, T.H. MILLIKEN y G.A. MILLS: "Advances in Catalysis", III Academic Press Inc. New York, N.Y. (1951) pag. 199.
15. Y. TRAMBOUZE, L. MOURGUES y M. PERRIN: Compt. Rend. 234, 117 (1952).
16. Y. TRAMBOUZE, L. MOURGUES y M. PERRIN: Ibid. 236, 1022 (1953).
17. Y. TRAMBOUZE, L. MOURGUES y M. PERRIN: J. Chim. Phys., 51, 723 (1954).
18. Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN y L. MOURGUES: "Advances in Catalysis", IX Academic Press Inc, New York, N.Y. 1957, - pag. 544.
19. Y. TRAMBOUZE; Compt. Rend. 233, 648 (1951).
20. J.E. MAPES y R.P. EISCHEMS: J. Phys. Chem. 58, 1050 (1954).
21. A. MATA ARJONA: Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1960.
22. L.B. RYLAND, M.W. TACUELE y J. NORTON WILSON: "Catalysis", VII, Reinhold Pub. Co. New York, 1960, pag. 51.
23. J.M. THOMAS y W.J. THOMAS: "Heterogeneous Catalysis". Academic Press, London, 1967, pag. 427.
24. F. CECIL y E. SLANSKY: Acta Universitatis Carolinae-Geologica, 1, pag. 1-30 (1965).

25. A.S.R. JUO v B.G. ELLIS: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32, 216 (1968).
26. J.R. MELTON, M.S. Thesis, Michigan State University, - 1964.
27. W.L. LINDSAY, M. PEECH y J.S. CLARK: Soil Sci. Soc. -- Amer. Proc. 24, 177 (1959).
28. B.W. BACHE: J. Soil Science, 14, 113-123 (1963).
29. F. D'YVOIRE: Bull. Soc. Chim. France, 1762-76 (1961).
30. K. KERRY: Actes 2^{éme} Congrès International de Catalyse, Paris, 1961. Vol. 1, 2567.
31. N.J. GARDNER e I.S. PASTERNAK: U.S. Patent 3320-331 --- (1967).
32. P.A. NAVO v R.D. OFFENHAUER: Fr. Patent 1499-386 (1967)
33. W. ZIESE: Ber. Deuts. Chem. Ges., 66, 1985 (1933).
34. R.K. ILLER: "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates". Cornell Univ. Press. Ithaca, New York, 1955, páo. 141.
35. W.R. SHELTON v H.J. HARPER: Jour. Sci. Iowa State Col. 15, 403 (1941).
36. J.W. MUIR: Analyst, 77, 313 (1952).
37. F. D'YVOIRE: Boll. Soc. Chim. France, 2277-82 (1962).
38. E.Z. ALRIDGE, V.C. FORMER, B.A. MITCHELL v W.A. MITCHELL J. Appl. Chem. 13, 17-27 (1963).

39. F. D'YVOIRE: Compt. Rend. Acad. Sci. 251, 2182 (1960).
40. N.B.S. Circular 539, 10, 5 (1960).
41. HIRSCH, HOWIE, NICHOLSON, PASHLEY, WHELAN: "Electron - microscopy of thin films" Butterworths, London, 1965.
42. D.B.C. CORBRIDGE: J. Appl. Chem., 456-65 (1956).
43. D.B.C. CORBRIDGE y E.J. LOWE: J. Chem. Soc., 1, 492 -- (1959).
44. K.I. PETROV, V.P. VASILEVA y V.G. PERVILCH: Russ. Inorg. Chem. 11, 2, 981 (1966).
45. N.M. DOMBROVSKI: Ibid. 825 (1960).
46. N.M. DOMBROVSKI y R.N. DOMBROVSKAYA: Ibid. 12, 5, 759, (1967).
47. P.H. EMMETT: "Catalysis", I. Reinhold Pub. Co. New York 1954, págs. 31-69.
48. C. ORR y J.M. DALLA VALLE: "Fine particle measurements" MacMillan Co. New York, 1959. Caps. 6,7,8 y 9.
49. S. BRUNAUER, L.E. COPELAND y D.L. KANTRO: "B.E.T. Surface areas; methods and interpretations" en "The Solid-gas interface". Vol. I pág. 413, Ed. E. A. Flood. Marcel Dekker Inc. New York 1966.
50. I. LANGMUIR: J.A.C.S. 38, 2221 (1946).
51. I. LANGMUIR: J.A.C.S. 39, 1848 (1947).
52. I. LANGMUIR: J.A.C.S. 40, 1361 (1948).

53. S. BRUNAUER, P.H. EMMETT y E. TELLER. J.A.C.S. 60, 322 (1938).
54. P.H. EMMETT y S. BRUNAUER: J.A.C.S. 59, 1553 (1937).
55. J.S. ANDERSON: Z. Physik Chem. (Leipzig) 88, 191-222 - (1914).
56. A. WHEELER: "Catalysis" Vol. II, pág. 118. Reinhold Pub. Co. New York, (1955).
57. E.P. BARRETT, L.G. JOYNER y P.H. HALENDA: J.A.C.S. 73, = 373 (1951).
58. C. PIERCE: J. Phys. Chem. 57, 149 (1953).
59. G.D. HALSEY: J. Chem. Phys. 16, 931 (1948)
60. R. MONTARNAL: J. de Physique et du Radium, 14, 732 --- (1953).
61. C. ORR y J.M. DALLA VALLE: Referencia 48, pág. 179.
62. S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING y E. TELLER, --- J.A.C.S. 62, 1723 (1940).
63. P.W.M. JAKOBS y F.C. TOMPKINS en W.E. GARNER: "Chemistry of the solid state", Butterworths Sci. Publ. London (1955) Cap. III, pág. 184-223.
64. S.J. GREGG: "The surface Chemistry of Solids", 2nd Ed. - Cap. 7. Chapman & Hall Ltd. London 1968.
65. C.S. FREEMAN y B. CARROLL. J. Phys. Chem. 62, 394 ---- (1958).

66. K.L. MAMPTEL: Z. Physik. Chemie. A, 187, 43, 43-57 y --
235-49 (1940).
67. H.T.S. BERTON, S.J. GREGG y G.W. WINSOR, Trans. Far-
day Soc. 48, 63 (1952).
68. A. RAMIREZ. Tesis Doctoral: Universidad de Granada --
(1969).
69. R. DELLYES. J. Chim. Phys. 60, 7-8, 1002 (1963).
70. E. STEGER y B. KASSNER: Z. Anorg. Allg. Chem. 355,
3-4, 131 (1967).