

R.49.808

FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	613596603
Nº Copia	15624249

ESTUDIO DE LA RETENCION DE DIMETOATO 100-dimetil-S-  
(N-metilcarbamoilmetil) ditiofosfatol por BENTONITAS HOMOIONICAS

FRANCISCO JAVIER LOPEZ GARZON

Tesis doctoral

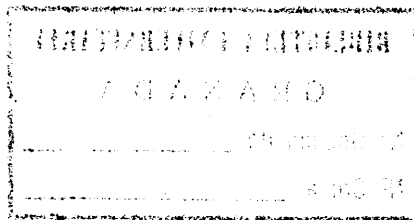
UNIVERSIDAD DE GRANADA

1981



BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
- GRANADA -

Sala	B
Folios	138
Número	27



*Tesis doctoral dirigida por el profesor Dr. D. Juan de Dios López González, catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Fue leída el día 6 de junio de 1981 ante el tribunal formado por los profesores: López González; Thomas Gómez; Valenzuela Calahorro; Martín González; Jiménez López. Obtuvo la calificación de sobresaliente "cum laude"*

A la memoria de mi padre

A mi madre

A María

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Profesor Dr. D. Juan de Dios López González, así como mi especial gratitud al Profesor Dr. D. Cristóbal Valenzuela Calahorra, sin cuya acertada dirección, consejos y estímulos no hubiese sido posible llevar a cabo el presente trabajo.

Deseo agradecer de forma muy especial al Dr. D. Antonio García Rodríguez la continua ayuda prestada en la elaboración de este trabajo.

También quiero agradecer su valiosa colaboración a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, así como al Dr. D. Miguel Ortega Huertas por el interés mostrado en la realización de los diagramas de difracción de Rayos X.

Por último, agradezco a la Srta. Gloria Liñán Cabrera y a la Srta. Conchi Ramos González, el interés y eficiencia mostrados en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de la presente memoria.

**INDICE**

## INDICE

	<u>Pág.</u>
I. - INTRODUCCION .....	17
1.1.- OBJETO DEL TRABAJO .....	20
1.2.- BENTONITA .....	22
1.3.- DIMETOATO .....	26
II. - MATERIALES UTILIZADOS .....	31
2.1.- DIMETOATO .....	31
2.2.- n-BUTILAMINA .....	31
2.3.- CICLOHEXANO .....	31
2.4.- BENTONITAS HOMOIONICAS .....	32
2.5.- SISTEMA DE DESECACION .....	32
2.6.- APARATO DE ADSORCION DE GASES,.....	32
2.7.- POROSIMETRIA DE MERCURIO .....	32
2.8.- DIFRACCION DE RAYOS X .....	33
2.9.- ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA .....	33
2.10.- CONTROL DE TEMPERATURA Y SISTEMA DE AGITACION .....	33
2.11.- ESPECTROFOTOMETRIA .....	34
III. - METODOS EXPERIMENTALES .....	37
3.1.- BENTONITA NATURAL .....	37
3.1.1.- Análisis químico .....	37
3.1.2.- Capacidad de cambio .....	38
3.2.- BENTONITA HOMOIONICAS .....	38
3.2.1.- Preparación .....	38
3.2.2.- Difracción de Rayos X .....	38
3.2.3.- Espectros de absorción I.R. ....	39
3.2.4.- Superficies específicas .....	39
3.2.5.- Porosimetría de mercurio .....	39



	<u>Págs.</u>
3.2.6. - Centros ácidos .....	40
3.3. - DIMETOATO .....	41
3.3.1. - Purificación del dimetoato .....	41
3.3.2. - Espectro de Absorción I.R. ....	42
3.3.3. - Espectro de absorción U.V. ....	42
3.3.4. - Método analítico .....	43
3.4. - ISOTERMAS DE RETENCION DE DIMETOATO...	43
IV. - RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	49
4.1. - BENTONITA NATURAL .....	49
4.1.1. - Análisis químico.....	49
4.1.2. - Capacidad de cambio de cationes.....	49
4.2. - BENTONITAS HOMOIONICAS .....	49
4.2.1. - Difracción de Rayos X .....	51
4.2.2. - Espectros de absorción I.R. ....	51
4.2.3. - Isotermas de adsorción de nitrógeno .....	51
4.2.4. - Superficies específicas .....	55
4.2.5. - Porosimetría de mercurio .....	121
4.2.6. - Centros ácidos .....	121
4.3. - DIMETOATO .....	121
4.3.1. - Purificación .....	121
4.3.2. - Espectro de absorción I.R. ....	157
4.3.3. - Espectro de absorción U.V. ....	157
4.3.4. - Método analítico .....	157
4.3.5. - Error y reproducibilidad del método analí- tico, .....	165
4.3.6. - Superficie cubierta por una moléculas de Dimetoato, .....	167
4.4. - ISOTERMAS DE RETENCION DE DIMETOATO.....	167

	<u>Págs.</u>
4. 5. - ESTUDIO POR DIFRACCION DE RAYOS X .....	167
V. - DISCUSION DE LOS RESULTADOS .....	197
5. 1. - BENTONITA NATURAL .....	197
5. 1. 1. - Fórmula mineralógica .....	197
5. 2. - BENTONITAS HOMOIONICAS .....	198
5. 2. 1. - Difracción de Rayos X .....	198
5. 2. 2. - Espectros de absorción I. R. ....	199
5. 2. 3. - Isotermas de adsorción de nitrógeno .....	200
5. 2. 4. - Superficies específicas .....	201
5. 2. 5. - Porosimetría .....	205
5. 2. 5. 1. - Estudio de la microporosidad ...	205
5. 2. 5. 2. - Porosimetría de mercurio .....	233
5. 2. 6. - Calores isostéricos y entropías diferencia <u>l</u> les de adsorción.....	237
5. 2. 7. - Determinación de centros ácidos.....	250
5. 2. 8. - Funciones termodinámicas del proceso de retención de n-butilamina.....	281
5. 2. 9. - Entalpías y entropías integrales de reten- ción de n-butilamina.....	288
5. 3. - ISOTERMAS DE RETENCION DE DIMETOATO ....	303
5. 3. 1. - Isotermas experimentales.....	303
5. 3. 2. - Ajuste a la isoterma de Langmuir.....	307
5. 3. 3. - Constante aparente de equilibrio.....	341
5. 3. 4. - Funciones termodinámicas del proceso de re <u>n</u> tención de dimetoato.....	341
5. 3. 5. - Entalpías y entropías integrales del proceso de retención de dimetoato.....	347
VI. - CONCLUSIONES .....	369
BIBLIOGRAFIA .....	377



## I. - INTRODUCCION



## I. - INTRODUCCION

La utilización de productos químicos como medio de protección de la agricultura ha marcado una nueva era en el desarrollo y aprovechamiento de los productos agrícolas, en la que por primera vez se pueden combatir de forma eficaz las plagas, que durante mucho tiempo, debido a una protección ineficaz, han causado grandes pérdidas en la economía mundial.

Ahora bien, la aplicación incontrolada de estas sustancias ha dado lugar a la aparición de nuevos problemas, tales como la acumulación de dichos plaguicidas, produciendo contaminaciones que han llegado a provocar situaciones de suma gravedad, no solo en los terrenos tratados sino también en zonas colindantes con los mismos.

Por todo ello, se ha planteado la necesidad de realizar una utilización racional de dichas sustancias que permita obtener el máximo de beneficios con un mínimo de riesgo. Con tal fin, en la actualidad, ha alcanzado gran interés el estudio de los procesos que regulan la interacción de los plaguicidas con los distintos componentes de los suelos de cultivo, dirigidos a clarificar en lo posible la naturaleza fisico-química de los mismos.

No obstante, la compleja constitución de los suelos de cultivo junto a la variedad de acciones a las que pueden verse sometidas las moléculas de plaguicida depositadas en ellos, hace que el estudio de las interacciones plaguicida-suelo de cultivo sea sumamente complejo, por lo que será necesario abordar cada uno de los posibles aspectos de dichas interacciones de forma independiente.

Cuando un plaguicida se añade a los suelos de cultivo, parte de él es absorbido por las plantas y parte -probablemente la mayor- no. De esta última, una fracción es retenida por los diferentes constituyentes del suelo (1 a 5), retención que puede tener lugar mediante fuerzas de tipo físico o de naturaleza química y otra parte, puede quedar disuelta o suspendida en la fracción líquida del suelo (4).

El plaguicida presente en el suelo puede ser movilizado bien por arrastre mecánico debido a la acción de las aguas de lluvia o riego (6) (7), por acción de un gradiente de concentración (8) (9) (10), de un - gradiente térmico (1), o por "difusión anómala" hacia la interfase suelo-aire (11).

Por último, el plaguicida puede ser degradado por acción biológica, química o fotoquímica (12) (13) (14). La degradación química puede tener lugar en forma estática o dinámica (11) (15).

Una de las principales acciones a las que se van a ver sometidas las moléculas de plaguicida en su interacción con los componentes - del suelo, es la retención de dichas moléculas por los mismos. Por ello será de gran interés el clarificar las magnitudes que regulen dicho proceso, que vendrán determinadas por las características del sólido adsorbente así como por las del adsorbato.

El comportamiento físico-químico de los sólidos adsorbentes viene condicionado por su propia naturaleza, por la magnitud de su superficie externa, por su textura y por la afinidad de dicha superficie respecto al adsorbato (16).

La determinación de la superficie específica de los sólidos adsorbentes puede efectuarse a partir de los resultados obtenidos al estudiar la adsorción de gases (17 a 21), y/o de moléculas de sustancias no electrolitos en disolución de disolventes no polares (22 a 25).

Para obtener información acerca de la textura del sólido adsorbente, se suele recurrir a estudiar la distribución del volumen de poros. Los métodos de Cranston e Inkley (26), y de porosimetría de mercurio son especialmente útiles en este sentido.

En cuanto se refiere a la afinidad de la superficie del adsorbente por el adsorbato, es obvio que viene condicionada, en primer lugar, por la naturaleza química de ambos; depende del número de centros ácidos de la superficie del adsorbente, de la actividad de los mismos y del potencial químico del adsorbato en el sistema, el cual viene dado, a su vez, en función de la concentración, o de la presión parcial, y de la temperatura (27).

Por otra parte, es de señalar que, en función de la textura y de la distribución de los centros activos -generalmente centros ácidos- en la superficie del adsorbente, puede ser retenida una mayor o menor cantidad del adsorbato, en función del tamaño de la molécula de éste y de sus características químicas (28).

En el presente trabajo damos cuenta de las investigaciones realizadas referentes al proceso de retención de un insecticida ampliamente utilizado, dimetoato, sobre uno de los constituyentes de los suelos de cultivo como es la bentonita.



## 1.1. - OBJETO DEL TRABAJO

Como ya se ha indicado con anterioridad, el objeto fundamental del trabajo del que se da cuenta en la presente memoria, es el estudio del sistema bentonita/dimetoato; con ello se pretende contribuir tanto al conocimiento de un sistema extraordinariamente importante y complejo, cual es el sistema suelo de cultivo/plaguicida, como al conocimiento del comportamiento de la superficie de la bentonita frente a moléculas relativamente grandes que contengan grupos básicos de Lewis.

Entre la gran variedad de plaguicidas, se ha creído de interés elegir el dimetoato debido al notable incremento de su uso, así como a su amplio espectro de utilización, que le hace poder ser empleado para el tratamiento de un gran número de especies agrícolas (29 a 35).

Como adsorbente se ha utilizado una bentonita, procedente de la provincia de Almería, ya que es uno de los constituyentes, relativamente frecuente, de los suelos de cultivo.

Un adecuado conocimiento de todos los factores que condicionan la evolución del sistema suelo de cultivo/plaguicida, requeriría el estudio de todos y cada uno de los aspectos indicados en el apartado anterior, lo que obviamente sale fuera de los límites de nuestro trabajo. Por todo ello somos conscientes de que la aportación del trabajo realizado al conocimiento del sistema anteriormente indicado ha de ser pequeña, aunque de tipo fundamental, ya que únicamente hemos abordado el estudio de uno de los aspectos que condicionan el comportamiento de dicho sistema, el cual es mucho más complejo.

Para abordar el estudio de la naturaleza y magnitud de las interacciones entre las moléculas de dimetoato y la superficie de la bentonita, se ha creído conveniente obtener las isotermas de retención del insecticida, disuelto en un disolvente no polar, sobre la superficie del adsorbente. Asimismo, se ha considerado oportuna la utilización de distintas muestras homoiónicas de bentonita con distintos cationes de cambio, a fin de conocer la influencia de dichos cationes sobre la naturaleza y magnitud de las interacciones .

El trabajo objeto de la presente memoria se ha dividido en distintas fases bien diferenciadas. En la primera de ellas, se ha procedido a la preparación de muestras homoiónicas ácida, amónica, lítica, sódica, potásica, magnésica, cálcica y bárica, a partir de una bentonita natural procedente de la provincia de Almería.

Posteriormente, se ha procedido al estudio de las propiedades de superficie de dichas muestras, para lo cual se han empleado distintos métodos experimentales.

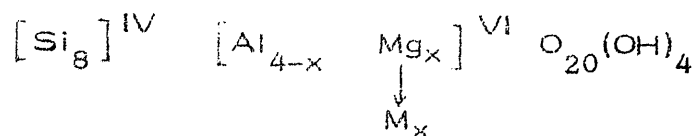
Por último, se procedió a la obtención y estudio de las isotermas de retención de las moléculas de dimetoato, en disolución ciclohexánica, por las distintas muestras homoiónicas, a las temperaturas de 10°C, 15°C, 20°C, 25°C y 30°C.

A continuación, en los apartados siguientes se van a describir las principales características, tanto del adsorbente de partida como del adsorbato utilizados .

## 1.2. - BENTONITA

El término bentonita fue aplicado en 1898 por Knight (36) a un tipo de arcilla encontrado en los sedimentos Cretáceos de Wyoming que presentaba la particularidad de hincharse, hasta varias veces su volumen original, con el agua. Ross y Shanon (37) señalaron después - que la bentonita está compuesta fundamentalmente por montmorillonita , que es un silicato laminar perteneciente al grupo de las esmectitas .

La montmorillonita puede considerarse estructuralmente - derivada de la pirofilita, por reemplazamiento de  $Al^{3+}$  octaédricos de ésta por otros cationes divalente, tales como  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{2+}$ , originándose así una carga negativa en las láminas estructurales de la montmorillonita. Conforme a esto, Mering (38) propone para la montmorillonita la siguiente fórmula estructural :



"Esta fórmula dá la composición de la celdilla unidad. Los números IV y VI indican posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente . El símbolo  $M_x$  indica la presencia de cationes compensadores (de la carga negativa) totalizando x valencias por celdilla. La carga x está comprendida generalmente entre 0'5 y 0'9 " (38) .

En realidad, la fórmula anterior corresponde a un modelo - idealizado, pues aparte del  $Mg^{2+}$  otros cationes tales como  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , etc., pueden sustituir a algunos  $Al^{3+}$  octaédricos.

Por otra parte es de señalar que, en las bentonitas naturales, suele estar presente la beidellita, mineral de la arcilla que, al igual que la montmorillonita, puede considerarse derivado estructuralmente de la pirofilita, mediante la sustitución de algunos  $\text{Si}^{4+}$  tetraédricos por  $\text{Al}^{3+}$ , originando, en consecuencia, un exceso de carga negativa en la celdilla unidad plana.

Al efectuar en la red de la pirofilita sustituciones isomórficas de los cationes tetraédricos ( $\text{Si}^{4+}$ ) y octaédricos ( $\text{Al}^{3+}$ ) por otros cationes diferentes, tales como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  etc., se llega a obtener la estructura de los minerales de la serie de la montmorillonita-beidellita. En tales sustituciones no es necesario que se origine siempre un exceso de carga negativa.

Las citadas sustituciones provocan distorsiones en la estructura, debidas a las diferencias de radios entre los iones reemplazantes y sustituidos, así como la aparición de cargas -fundamentalmente negativas- tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica. Dichas -cargas negativas son neutralizadas por cationes compensadores situados en el exterior del esqueleto estructural de la lámina (cationes interlaminares o de cambio).

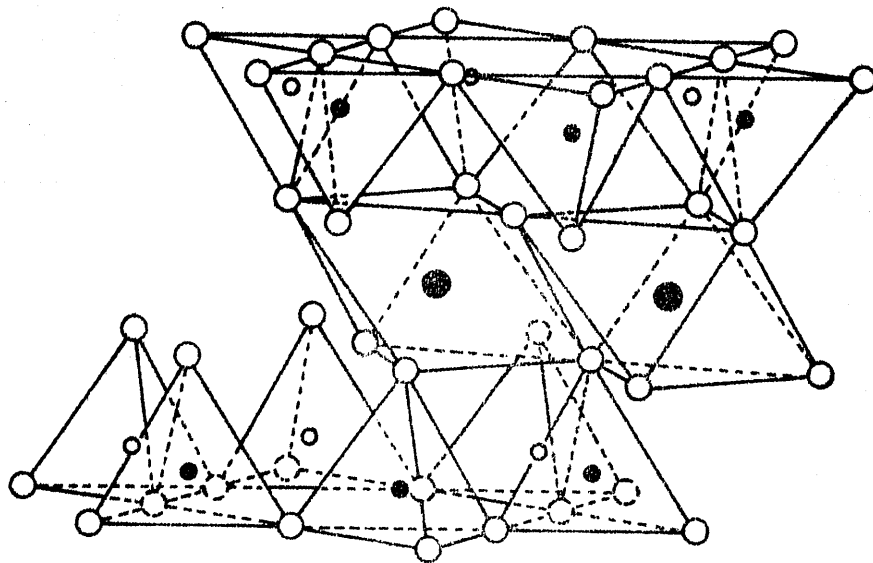
Los cationes interlaminares son los responsables de la cohesión interlaminar y de la capacidad de cambio de la montmorillonita. La fuerza de cohesión interlaminar de los cationes de cambio es relativamente débil, pudiéndose producir el hinchamiento de la montmorillonita (separación de las láminas) por penetración de moléculas de disolventes polares que se coordinan a los cationes interlaminares, aumentando con ello el radio efectivo de los mismos y originándose un "hinchamiento inter-

crystalino" (38), que ha sido estudiado por Hofman y col. (39) y cuya magnitud depende de la naturaleza de los cationes de cambio y del líquido polar (40) (41).

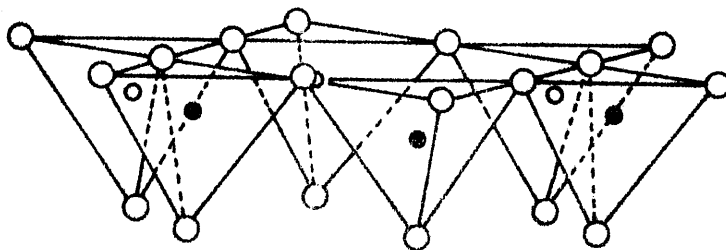
El modelo descrito anteriormente se conoce como modelo de Hofmann-Marshall-Hendricks (39), cuya validez ha sido confirmada de muy distintas maneras (42) a (45), y es el más aceptado actualmente. Dicho modelo (conocido como modelo H-M-H) aparece esquematizado en la Figura 1.1.

En general, las partículas de montmorillonita están formadas por apilamientos de diez a veinte de estas láminas elementales, mutuamente desorientadas por rotación alrededor de un eje perpendicular a la lámina, tal que el número de huecos hexagonales que se encuentran cara a cara es muy bajo, y dando así lugar a una disposición de las láminas denominada turbostrática (36). En esta disposición, los cationes interlaminares están distribuidos a medio camino entre dos huecos hexagonales de las dos capas vecinas, quedando la carga negativa de una capa compensada con igual carga positiva de la otra. Los cationes interlaminares más comunes son  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ ; aunque la variedad es limitada, sus proporciones son muy variables, no predominando en general ninguno de los cationes mencionados.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto acerca de la estructura de la montmorillonita, se comprende fácilmente que su superficie específica sea relativamente elevada. Por otra parte, el hecho de que la montmorillonita intercambie iones con relativa facilidad, origina que en la naturaleza se encuentren montmorillonitas con diferente composición y con una gran variedad de propiedades. Por estas razones, las montmo-



Cationes de cambio



○ Oxigenos   ○ Hidroxilos   ● Aluminio, Hierro, Magnesio  
○ y ● Silice ocasionalmente Aluminio

FIGURA 1.1.- Diagrama de la estructura de la montmorillonita.

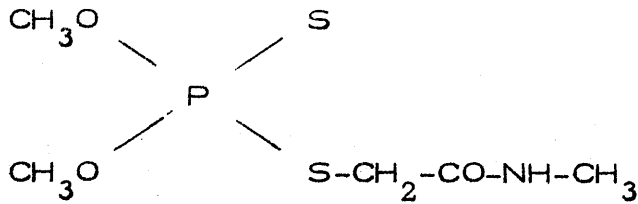
rillonitas encuentran una gran variedad de aplicaciones, fundamentalmente de carácter tecnológico.

La bentonita de partida utilizada para la realización del trabajo, cuya memoria se presenta, procede del yacimiento de los Trancos (Almería). Dicho material ha sido objeto de diversos trabajos, realizados por otros investigadores, que abarcan su estudio desde el punto de vista de análisis químico, A.T.D. y determinación de la capacidad de cambio de iones (46) (47), así como su génesis, mineralogía y geoquímica (48).

### 1.3. - DIMETOATO

Como es bien sabido, el uso de insecticidas ha sido uno de los factores determinantes del espectacular aumento que se ha registrado en los últimos tiempos en la producción tanto agrícola como ganadera. Sin embargo la utilización de insecticidas organofosforados no comienza hasta bien entrada la década de los cincuenta. Fue hacia el año 1956 (49) cuando se descubrió el compuesto 0,0-dimetil-S-(N-metilcarbamoilmetil)-ditiofosfato, conocido comercialmente con los nombres de Dimetoato, Rogor o Cygon. El hecho de que se comprobara, en muy corto espacio de tiempo, su gran efectividad para ciertos insectos tales como *P. Obellus* en olivos, cuyo control por parte de dicho insecticida era de mayor amplitud que el ejercido por otros utilizados hasta aquella fecha, tales como el arseniato de plomo (50), hizo que su empleo como tal aumentara muy rápidamente.

El dimetoato, cuya fórmula es :

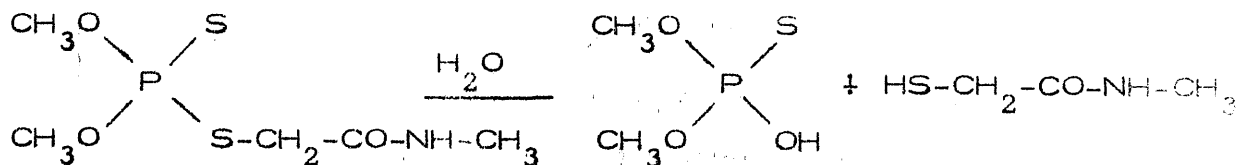


se puede preparar a partir del ácido 0,0-dimetil ditiofosfónico, haciéndolo reaccionar con N-metil-2-cloroacetamida, o bien, alternativamente, tratando 0,0-dimetil,S-(metoxycarbonilmetil) ditiofosfato con metilamina.

El dimetoato (49) es un sólido de color blanco brillante, de olor intenso, que funde a 51°C, siendo su presión de vapor a 50°C igual a 0'540 mm de Hg. Es relativamente soluble en agua a temperatura ambiente (2'5%), muy soluble en alcoholes alifáticos de cadena corta, debilmente soluble en hidrocarburos aromáticos y casi insoluble en hidrocarburos alifáticos. A elevadas temperaturas se descompone lentamente.

Químicamente, el dimetoato se comporta como una base de Lewis debido a la existencia en su molécula de átomos de azufre y de oxígeno que tienen pares de electrones no compartidos. Por esta razón, es posible que, cuando disoluciones de dimetoato entren en contacto con adsorbentes en cuya superficie existan centros ácidos, las moléculas de dimetoato se unan a dichos centros ácidos a través de los átomos de azufre y oxígeno.

El dimetoato se hidroliza según el siguiente proceso (51) :





A temperatura ambiente, esta hidrólisis es rápida en disolución alcalina y lenta en un medio neutro o ácido (49); sin embargo, a 75°C dicho proceso es bastante rápido en medio ácido o básico, si se compara con la velocidad de la hidrólisis en medio neutro (30).

La hidrólisis, que no es un proceso exclusivo del dimetoato, sino que también se produce en otros insecticidas organofosforados (52), tiene una gran importancia bajo dos puntos de vista. Por una parte, los productos que resultan de la hidrólisis del dimetoato (a diferencia de éste) no son tóxicos, lo cual, a la larga, va a resultar ventajoso en cuanto que la toxicidad de la zona en que se use dicho insecticida no va a aumentar apreciablemente con su uso. Por otra parte, la hidrólisis es un inconveniente en cuanto que supone una disminución de la intensidad de la acción como insecticida. Ahora bien, si tenemos en cuenta que el tiempo necesario para que se produzca la hidrólisis del dimetoato es relativamente elevado, se comprende que el efecto perjudicial que se produce como consecuencia del descenso de su eficacia como insecticida es mínimo, ya que cuando el dimetoato sea añadido a un determinado suelo, se dispondrá de tiempo más que suficiente para que actúe como insecticida antes de que se produzca la pérdida de sus propiedades a consecuencia de su hidrólisis.

Por todo lo anteriormente expuesto creemos que el trabajo que hemos realizado, y que se expone en la presente memoria, puede completar los obtenidos por otros investigadores, con lo que se contribuirá a un mejor conocimiento del comportamiento del dimetoato en los suelos de cultivo. Por otra parte, con nuestro trabajo hemos pretendido aportar algunos datos que permitan un mejor conocimiento del proceso de retención de una sustancia no electrolito sobre la superficie de un sólido.

## II. - MATERIALES UTILIZADOS



## II. - MATERIALES UTILIZADOS

Para la realización del presente trabajo se han utilizado los siguientes productos, materiales e instrumentos.

### 2.1. - DIMETOATO

El dimetoato de partida, nos fué suministrado por la casa - "Agrex". El producto original tenía un grado de pureza del 95%, por lo que fue purificado por nosotros según un método que será descrito en su correspondiente apartado.

### 2.2. - n-BUTILAMINA

La n-butilamina utilizada para la determinación de los centros ácidos es un producto R.A. suministrado por la casa "Carlo Erba".

### 2.3. - CICLOHEXANO

Tanto para la preparación de las disoluciones de n-butilamina como para las de dimetoato, se ha utilizado como disolvente ciclohexano, de pureza espectroscópica, que fue suministrado por la casa "Carlo Erba".

#### 2.4. - BENTONITAS HOMOIIONICAS

A partir de una muestra natural de bentonita del yacimiento de los Trancos, que nos fue suministrada por "Minas de Gador" S.A., se obtuvieron las siguientes muestras homoiónicas : ácida, amónica , lítica, sódica, potásica, magnésica, cálcica y bánica. Estas muestras fueron utilizadas posteriormente como adsorbentes.

Las muestras fueron, en todos los casos, molturadas y tamizadas hasta un tamaño de partículas igual o inferior a 150  $\mu\text{m}$ .

#### 2.5. - SISTEMA DE DESECACION

Todas las muestras fueron desecadas a 110°C, para lo cual se empleó una estufa marca "Heraeus" que posibilita un control de temperatura entre 50°C y 300°C.

#### 2.6. - APARATO DE ADSORCION DE GASES

Para la obtención de los datos experimentales que permitan obtener las superficies específicas de los adsorbentes utilizados, se empleó un aparato gravimétrico convencional de adsorción de gases, que ha sido descrito en publicaciones anteriores (53).

#### 2.7. - POROSIMETRIA DE MERCURIO

Los diagramas de porosimetría de mercurio de las distin-

tas muestras homoiónicas se obtuvieron con un porosímetro "Carlo Erba" modelo 200 .

## 2.8. - DIFRACCION DE RAYOS X

Para la obtención de los diagramas de Rayos X de cada una de las muestras se ha utilizado un equipo Phillips Mod. PW 1060. La radiación utilizada ha sido la  $K_{\alpha}$  del Cu, con filtro de níquel.

La tensión aplicada fue en todos los casos 35 Kv y la intensidad de 28 mA. El equipo ha sido utilizado indistintamente para la obtención de registros gráficos y películas.

## 2.9. - ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA

Los diagramas de absorción en la zona del infrarrojo se obtuvieron por medio de equipos Beckman IR 20 y Zeiss IMR 16. En todos los casos la bentonita fue dispersada en bromuro potásico.

## 2.10. - CONTROL DE TEMPERATURA Y SISTEMA DE AGITACION

Para la obtención de las correspondientes isotermas, los trazos con las disoluciones se mantuvieron a temperatura constante y con agitación, para lo cual se empleó un termostato marca "Gallenkamp" que permite mantener temperaturas entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Asimismo, el sistema de agitación permite que el adsorbente se mantenga en suspensión en el seno de la disolución durante el período que dura cada experiencia.

## 2.11.- ESPECTROFOTOMETRIA

La determinación de la concentración de dimetoato en las distintas disoluciones, así como la de n-butilamina en sus correspondientes disoluciones, se realizó por medio de un espectrofotómetro - "Becman " Acta III , Century.

Las células de absorción utilizadas en el caso de las disoluciones de dimetoato son de 0'5 cm de espesor óptico .En el caso de las disoluciones de n-butilamina se emplearon células de 1 cm de espesor, además de las de 0'5 cm .

### III.- METODOS EXPERIMENTALES



1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The text also mentions that proper record-keeping is essential for identifying trends and anomalies in the data.

2. The second part of the document focuses on the role of internal controls in preventing fraud and errors. It highlights that a strong internal control system is necessary to ensure that all transactions are properly authorized and recorded. The text also notes that internal controls should be designed to be effective and efficient, and should be regularly reviewed and updated.

3. The third part of the document discusses the importance of transparency and communication in financial reporting. It states that clear and concise reporting is essential for providing stakeholders with the information they need to make informed decisions. The text also mentions that transparency is a key factor in building trust and confidence in the organization's financial statements.

4. The fourth part of the document addresses the challenges of financial reporting in a complex and rapidly changing environment. It notes that organizations must be able to adapt to new regulations and standards, and must have the resources and expertise to do so. The text also mentions that effective financial reporting requires a strong commitment to ethical behavior and a focus on providing accurate and reliable information.

### III. - MÉTODOS EXPERIMENTALES

#### 3.1. - BENTONITA NATURAL

##### 3.1.1. - Análisis químico

El análisis químico de la muestra natural de bentonita se efectuó mediante técnicas de espectrometría de absorción atómica. Para ello se siguió el método propuesto por Langmuir y Paus (54) con ligeras modificaciones, introducidas por Bea Barredo y Polo Diez (55).

En forma global, el proceso seguido consistió en someter la muestra original a disgregación, con una mezcla de  $\text{HF}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$  y  $\text{ClH}$  en un recipiente de teflón herméticamente cerrado, que fue calentado a  $150^\circ\text{C}$  durante dos horas. Finalizado dicho proceso, se agregó a la disolución ácido bórico, con el fin de estabilizar la sílice, y EDTA para evitar la formación de compuestos refractarios a la llama. De la disolución así obtenida, se tomaron dos partes alícuotas. En una de ellas, se agregó  $\text{K}^+$  para evitar interferencias de ionización, y se determinó  $\text{SiO}_2$ , Al y Mn. En la segunda, se agregó un exceso de  $\text{Ba}^{2+}$ , para evitar interferencias de tipo químico y de ionización y en ella se determinaron Ti, Fe, Ca, Mg, K, Na.

El contenido total en  $\text{H}_2\text{O}$  se calculó determinando la pérdida de peso experimentada por la muestra (previamente desecada a  $110^\circ\text{C}$ ) tras su calcinación a  $1000^\circ\text{C}$  durante dos horas.

### 3.1.2. - Capacidad de cambio

La determinación de la capacidad de cambio de cationes se realizó sobre una muestra homoiónica amónica, obtenida en la forma - indicada en el apartado 3.3.1.

El catión amonio de la muestra, desplazado con una disolución de NaOH, se determinó según el método Kjeldhal (56).

### 3.2. - BENTONITAS HOMOIONICAS

#### 3.2.1. - Preparación

La preparación de las muestras homoiónicas de bentonita de los cationes  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  se realizó tratando la muestra natural con disolución 2N de acetato del catión correspondiente. La bentonita ácida fue preparada a partir de bentonita amónica por cambio iónico con Amberlita IR-120. Ambos métodos están - ampliamente descritos en la bibliografía (57 a 60).

#### 3.2.2. - Difracción de Rayos X

Los diagramas de difracción de Rayos X de las distintas - muestras homoiónicas se realizaron según el método del polvo, utilizando la radiación  $\text{K}_\alpha$  del cobre.

Todos los diagramas se obtuvieron en las siguientes condiciones experimentales : diferencia de potencial entre el cátodo y el anticátodo, 34Kw; intensidad, 28 Amperios; velocidad de exploración, 1º/min.

Los difractogramas se han obtenido indistintamente en registro gráfico y en película. Para la obtención de dichas películas se ha utilizado una cámara de 114'6 mm de diámetro y se han sometido a un tiempo de exposición de cuatro horas. Cuando el difractograma se ha registrado gráficamente se ha operado en un intervalo de valores de  $2\theta$  comprendido entre 2º y 10º sexagesimales.

### 3.2.3. - Espectros de absorción IR

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo de las distintas muestras homoiónicas se obtuvieron a partir de unas pastillas preparadas, en la forma habitual, dispersando dichas muestras en bromuro potásico sólido.

### 3.2.4. - Superficies específicas

La superficie específica de las diferentes muestras homoiónicas de bentonita fue calculada a partir de las correspondientes isotermas de adsorción de  $N_{2(g)}$  a 77'4K y 90'1K .

### 3.2.5. - Porosimetría de mercurio

Para determinar la distribución del volumen de macroporos

y mesoporos de las muestras homoiónicas preparadas se utilizó la técnica de porosimetría de mercurio. El porosímetro utilizado por nosotros fue descrito en un trabajo anterior (17).

La muestra, previamente desecada a 110°C, se pesa exactamente y se coloca en un dilatómetro en el cual se desgasifica mediante un vacío de  $10^{-3}$  torr. Posteriormente, el dilatómetro es llenado de mercurio e introducido en el porosímetro, en el cual es sometido a altas presiones para así obtener el correspondiente diagrama de distribución del volumen de poros.

### 3.2.6. - Centros ácidos

La evaluación de los centros ácidos superficiales se realizó a partir de las isotermas de retención por las distintas muestras homoiónicas de n-butilamina, en disolución ciclohexánica, de concentración  $10^{-2}$ M (61).

Cantidades variables de cada adsorbente, previamente desecado a 110°C, fueron colocadas en diferentes erlenmeyers, añadiendo a continuación 10 ml de ciclohexano de pureza espectroscópica y cerrando posteriormente el sistema. El contacto entre las dos fases se mantuvo durante siete días, tiempo más que suficiente para que se alcanzara el equilibrio de imbibición. En todos los casos se trabajó a temperatura ambiente.

Transcurridos los siete días de imbibición, cada una de las muestras de adsorbente se separó por decantación. Posteriormente, a cada una de dichas células, se le agregaron 100 ml de una disolución de

concentración  $10^{-2}$  M de n-butilamina en ciclohexano. Los frascos - erlenmeyers fueron a continuación llevados a un baño termostático - provisto de sistema de agitación, en el cual se mantuvieron durante - diez días, tiempo más que suficiente para que se alcanzara el equilibrio.

Las diferentes experiencias de adsorción fueron realizadas a las temperaturas de  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  y  $30^{\circ}\text{C}$ , en todos los casos.

Una vez transcurridos los diez días de contacto entre las dos fases, se tomaron aproximadamente 10 ml de cada una de las distintas disoluciones, para su posterior análisis, que fue realizado espectrofotométricamente (62), a fin de conocer la concentración de n-butilamina de la disolución en equilibrio con el adsorbente.

### 3.3. - DIMETOATO

#### 3.3.1. - Purificación del Dimetoato

El proceso de purificación del dimetoato se realizó según un método descrito en la bibliografía (49). El procedimiento consistió en agitar 40 gr de dimetoato durante una hora en 80 ml de n-hexano . Transcurrido dicho tiempo, la mezcla se filtra en placa porosa, lavando se posteriormente los cristales filtrados con 40 ml de n-hexano. Posteriormente, los cristales , que aun contienen disolvente se disuelven en 200 ml de éter anhidro hirviente y se filtra la disolución a través de un embudo de placa filtrante. La disolución resultante se coloca en un cris talizador y se mantiene en un frigorífico a  $-12^{\circ}\text{C}$  durante 8 horas .

tiempo suficiente para que el producto cristalice . Los cristales de dimetoato se separan del líquido madre por filtración, se lavan con 20 ml de éter anhidro y se secan durante dos horas por medio de una corriente de aire y, posteriormente, a vacío de una bomba de aceite a temperatura comprendida entre 44°C y 48°C. El proceso se repite cuantas veces sea necesario para la obtención de la pureza deseada.

El proceso de purificación anteriormente descrito fue repetido hasta que el dimetoato obtenido tenía un punto de fusión de 51°C, que coincide con el asignado en la bibliografía (49). Asimismo, para la constatación de la pureza del producto, una pequeña porción de dimetoato fue sometida a un proceso de cromatografía en capa fina, utilizándose como líquido de desarrollo una mezcla (1:1) de alcohol y cloroformo; como revelador se empleó yodo .

### 3.3.2. - Espectro de absorción IR

El espectro de absorción I.R. del dimetoato purificado según el método descrito en el apartado 3.4.1, se obtuvo a partir de una pastilla preparada mezclando dicho producto con bromuro potásico sólido, en la forma habitual .

### 3.3.3. - Espectro de absorción U.V.

Para la obtención del espectro de absorción del dimetoato anteriormente purificado, en la zona del ultravioleta, se prepararon distintas disoluciones de dicho producto en ciclohexano. El espectro correspondiente a cada disolución se obtuvo por medio de un espectrofotómetro Beckman Acta III , Century .

La zona explorada fue la comprendida entre 190 nm y 300 nm, utilizándose para ello células espectrofotométricas de un centímetro y medio centímetro de espesor óptico.

### 3.3.4. - Método analítico

Para poder conocer la concentración de cada una de las disoluciones ciclohexánicas de dimetoato, que posteriormente serían utilizadas, se hacía necesaria la puesta a punto de un método analítico, escogiéndose para el caso la espectrofotometría. Para esto, se realizó en primer lugar el espectro del dimetoato en ciclohexano, para lo cual se preparó una disolución cuya concentración era  $112 \cdot 10^{-4}$  M. A la longitud de onda de máxima absorbancia se ensayó el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, a la vez que se comprobó el intervalo de óptima aplicabilidad, según el criterio propuesto por Ringbom (63). Asimismo, se ha comprobado el error y la reproducibilidad del método analítico - propuesto (64).

### 3.4. - ISOTERMAS DE RETENCION DE DIMETOATO

Para el estudio experimental del proceso de retención del dimetoato sobre las distintas muestras homoiónicas de bentonita se obtuvieron las correspondientes isotermas según el método que a continuación se describe.

Cantidades variables y perfectamente pesadas de las distintas muestras homoiónicas, previamente desecadas a  $110^{\circ}\text{C}$ , y cuyos pesos



estaban comprendidos entre 0'050 gr y 3'000 gr, fueron colocadas en diferentes erlenmeyers. Cada una de dichas muestras se mantuvo en contacto con unos 20 ml de ciclohexano de pureza espectroscópica, dentro de dichos erlenmeyers, durante siete días, a fin de que se alcanzara el equilibrio de imbibición. Este proceso se realizó a temperatura ambiente.

Transcurridos los siete días, cada una de las muestras fue separada del líquido sobrenadante mediante una cuidadosa decantación, y una vez realizado dicho proceso, se le añadió a cada una de las células 500 ml de una disolución  $5 \cdot 10^{-4}$  M de dimetoato en ciclohexano, de pureza espectroscópica, para lo cual se utilizó una pipeta contrastada. Posteriormente, cada célula fue cerrada a fin de evitar tanto la entrada de humedad como la evaporación del disolvente, y una vez así preparadas se llevaron a un baño termostatzado, donde se mantuvieron en agitación y a temperatura constante por un período de 13 días, tiempo más que suficiente para que se alcance el equilibrio en el proceso estudiado.

Las diferentes experiencias de retención se realizaron a las temperaturas de  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  y  $30^{\circ}\text{C} \pm 0'1^{\circ}\text{C}$ .

Transcurridos los 13 días, a que anteriormente se hizo mención, se separaron las fases adsorbente y disolución en equilibrio, siendo esta última analizada espectrofotométricamente, siguiendo el método analítico propuesto en el apartado 3.3.4. De esta forma se pudo determinar la concentración,  $C$ , de la disolución ciclohexánica de dimetoato en equilibrio con el adsorbente, así como la cantidad,  $X$ , de adsorbato retenida por gramo de adsorbente. Las representaciones de  $X = f(C/C_0)$ , permiten obtener las correspondientes isotermas de retención.

De cada una de las experiencias se tomó una muestra significativa de la zona del "plateau" a fin de , una vez lavada con ciclohexano de pureza espectroscópica y sometida a vacío de bomba de aceite, obtener el correspondiente diagrama de difracción de Rayos X, según el método del polvo, con el objeto de determinar si las moléculas de adsorbato penetraban o no entre las láminas del adsorbente .

The first part of the document is a letter from the Secretary of the State to the Governor, dated January 10, 1888. The letter is addressed to the Governor and is signed by the Secretary. The letter discusses the appointment of a new member to the State Board of Education. The letter is dated January 10, 1888.

The second part of the document is a letter from the Governor to the Secretary of the State, dated January 15, 1888. The letter is addressed to the Secretary and is signed by the Governor. The letter discusses the appointment of a new member to the State Board of Education. The letter is dated January 15, 1888.

The third part of the document is a letter from the Secretary of the State to the Governor, dated January 20, 1888. The letter is addressed to the Governor and is signed by the Secretary. The letter discusses the appointment of a new member to the State Board of Education. The letter is dated January 20, 1888.

The fourth part of the document is a letter from the Governor to the Secretary of the State, dated January 25, 1888. The letter is addressed to the Secretary and is signed by the Governor. The letter discusses the appointment of a new member to the State Board of Education. The letter is dated January 25, 1888.

The fifth part of the document is a letter from the Secretary of the State to the Governor, dated February 1, 1888. The letter is addressed to the Governor and is signed by the Secretary. The letter discusses the appointment of a new member to the State Board of Education. The letter is dated February 1, 1888.

#### **IV. - RESULTADOS EXPERIMENTALES**

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

## IV. - RESULTADOS EXPERIMENTALES

Siguiendo los métodos experimentales descritos en el Capítulo III, se han obtenido los resultados experimentales que se exponen en el presente capítulo.

### 4.1. - BENTONITA NATURAL

#### 4.1.1. - Análisis químico

El análisis químico de una muestra natural de bentonita procedente del yacimiento de los Trancos (Almería), realizado según se describió en el apartado 3.1.1., dió los resultados que se exponen en la Tabla 4.1.

#### 4.1.2. - Capacidad de cambio de cationes

Siguiendo el método experimental descrito en el apartado 3.1.2., se determinó la capacidad de cambio de cationes de la bentonita natural, que resultó ser de 912 meq/100 g.

### 4.2. - BENTONITAS HOMOIONICAS

A partir de la muestra de bentonita natural, y según se ha

TABLA 4.1

ANALISIS QUIMICO DE LA BENTONITA NATURAL DE LOS  
"TRANCOS" (ALMERIA)  
(Muestra en equilibrio a 110°C)

Elemento	%
$\text{SiO}_2$	59'32
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20'12
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3'22
$\text{TiO}_2$	0'17
$\text{MnO}$	0'04
$\text{MgO}$	4'66
$\text{CaO}$	2'54
$\text{K}_2\text{O}$	0'97
$\text{Na}_2\text{O}$	2'00
$\text{H}_2\text{O}$	6'47
	<hr style="width: 50%; margin: auto;"/>
	99'51

descrito en el apartado 3.2.1., se obtuvieron las muestras homoiónicas de los cationes  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ .

Para la caracterización adecuada de las muestras homoiónicas obtenidas, se utilizaron diversos métodos experimentales descritos anteriormente, a partir de los cuales se obtuvieron los siguientes resultados :

#### 4.2.1. - Difracción de Rayos X

Se obtuvieron los diagramas de Rayos X de todas las muestras homoiónicas de bentonita según se describió en el apartado 3.2.2. Los espaciados basales resultantes de la lectura de dichos diagramas se exponen en la Tabla 4.2.

#### 4.2.2. - Espectros de absorción IR

Los espectros de absorción I.R. de las distintas muestras homoiónicas obtenidos según el método descrito anteriormente en el apartado 3.2.3. aparecen en la Figura 4.1.

#### 4.2.3. - Isotermas de adsorción de nitrógeno

Siguiendo el método descrito en el apartado 3.2.4. se obtuvieron las isotermas de adsorción de nitrógeno sobre todas las muestras homoiónicas de bentonita a 77°K y 90°K.



TABLA 4.2

ESPACIADOS BASALES DE LAS MUESTRAS HOMOIONICAS DE  
BENTONITA (deseccadas a 110°C)

Muestra	$d_0$ (Å)
B-H	10'04
B-NH <sub>4</sub>	11'18
B-Li	9'70
B-Na	9'80
B-K	10'17
B-Mg	9'55
B-Ca	9'85
B-Ba	10'43

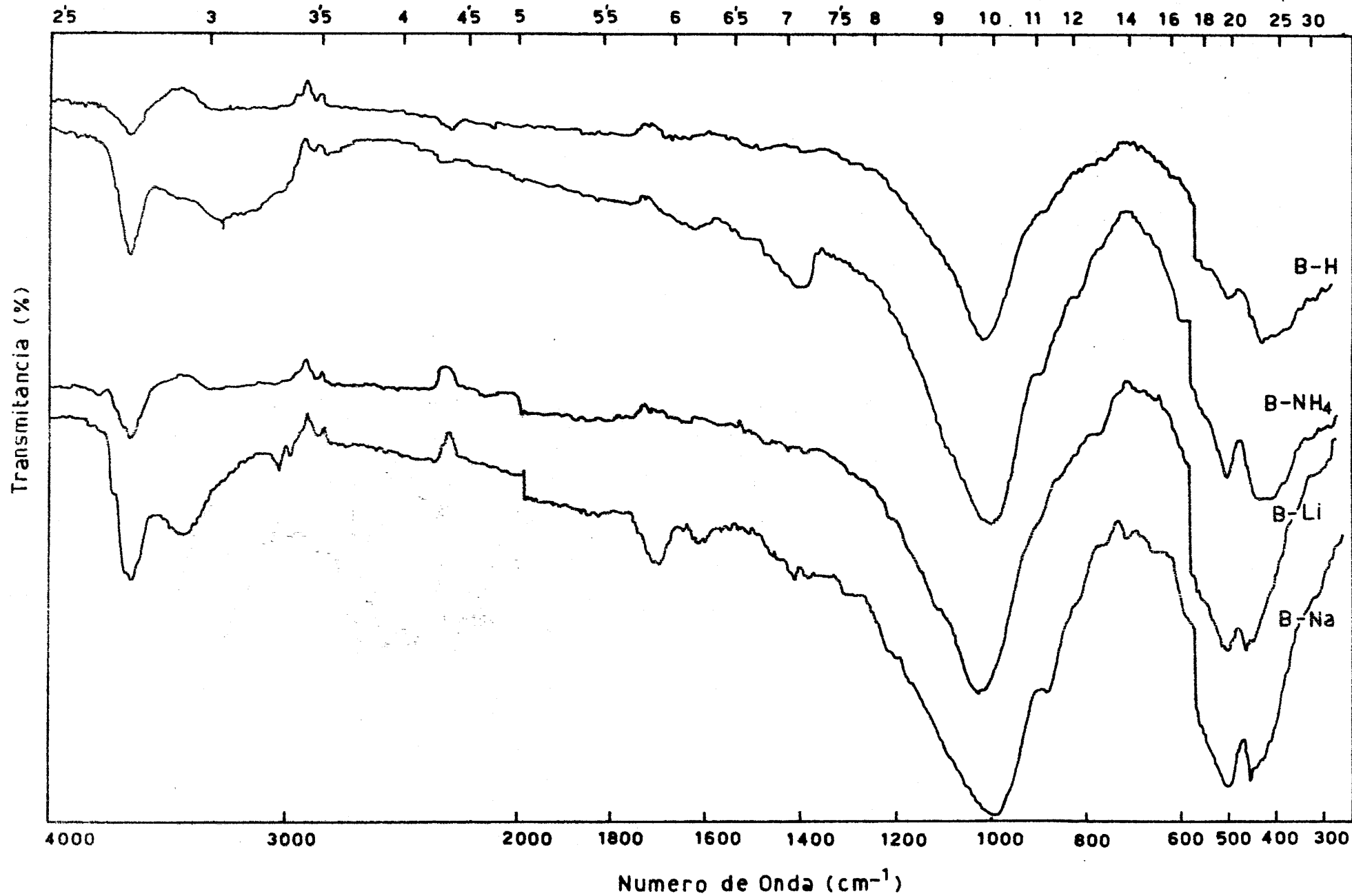


FIGURA 4.1.(a).- Espectros de absorción I.R. de distintas muestras homoiónicas de bentonita. (En ordenadas escala arbitraria)

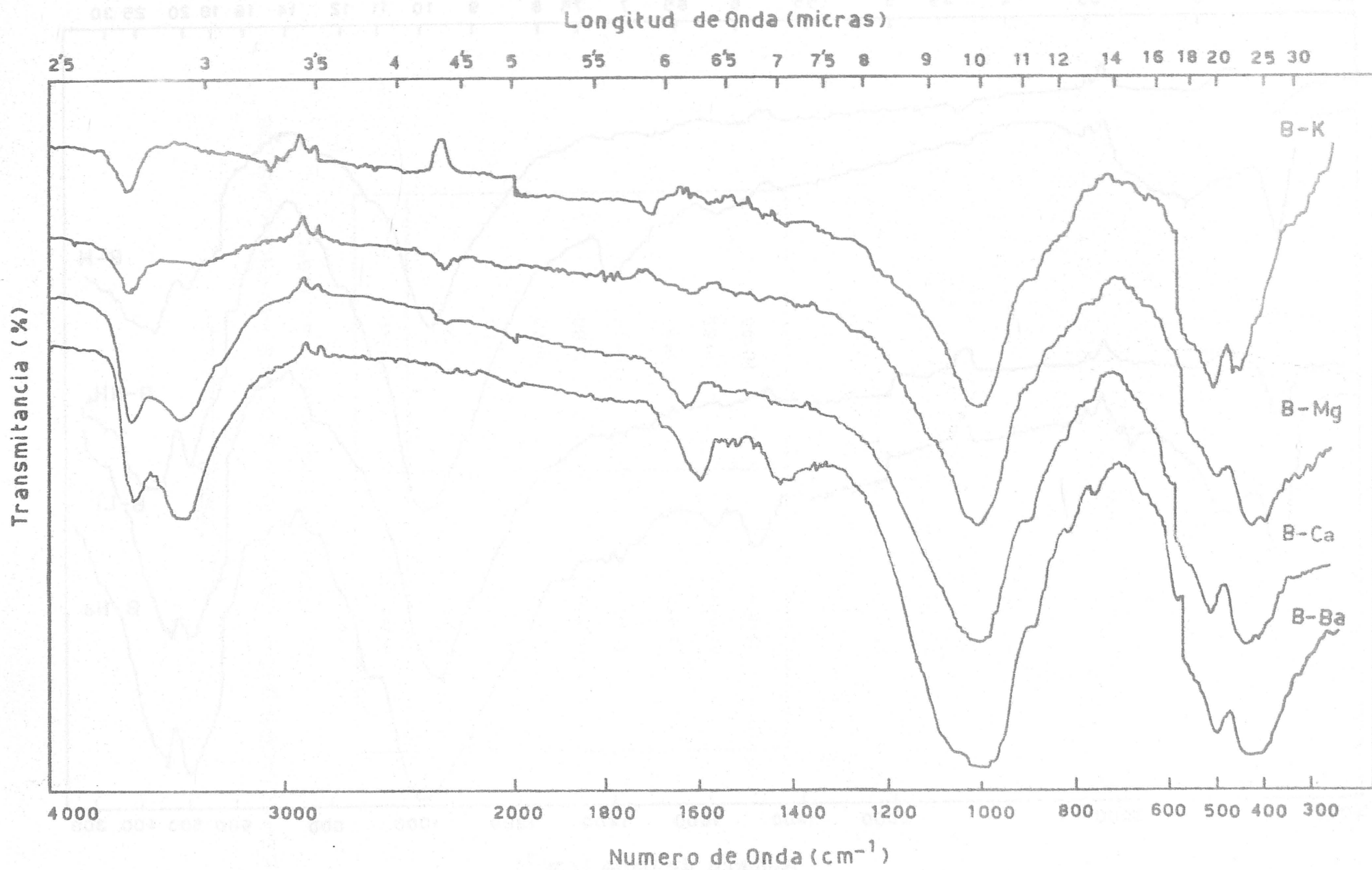


FIGURA 4.1.(b).- Espectros de absorción I.R. de distintas muestras homoiónicas de bentonita. (En ordenadas escala arbitraria)

Los resultados experimentales obtenidos al estudiar el proceso de adsorción de  $N_2$  a 77°K y 90°K sobre los distintos adsorbentes aparecen indicados en las Tablas 4.3. a 4.18 .

La representación de los resultados experimentales de las citadas tablas en la forma  $V = f (P/P_0)$  ha dado lugar a las isothermas que aparecen representadas en las Figuras 4.2 a 4.9 .

#### 4.2.4. - Superficies específicas

A partir de los resultados experimentales que al ser representados definen las isothermas de adsorción de  $N_2$  sobre las distintas muestras a 77°K y a 90°K , se ha calculado las correspondientes superficies específicas de las muestras homoiónicas. Para ello , se ha determinado previamente el valor  $V_m$  de la monocapa, lo cual ha sido realizado siguiendo los métodos de B. E. T. (65), López-González (66), Langmuir (67) y Dubinin-Radushkevich (68), que fueron exhaustivamente descritos en un trabajo anterior (17).

Los datos necesarios para la aplicación de los métodos anteriormente citados se encuentran recogidos en las Tablas 4.19 a 4.50 . De la representación de dichos datos se obtienen las gráficas 4.10 a 4.41 .

Una vez determinado el valor de  $V_m$  y conocida asimismo el área cubierta por cada molécula de  $N_2$  adsorbida (69), se ha determinado el valor de la superficie específica,  $S$ , de cada adsorbente, accesible a las moléculas de  $N_2$  . Los valores así obtenidos, tanto de  $V_m$  como de  $S$ , se encuentran en la Tabla 4.51.

TABLA 4.3

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77'4 K SOBRE LA MUESTRA  
B-H

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
18'17	7'14	0'010
23'88	21'80	0'030
24'93	32'88	0'046
25'90	41'90	0'058
26'25	50'58	0'070
26'95	62'77	0'088
27'74	80'67	0'112
28'97	105'24	0'147
30'38	135'84	0'190
33'01	229'93	0'321
36'79	342'05	0'478
40'56	446'61	0'625
47'50	580'81	0'812
67'25	714'61	1'000

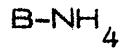
TABLA 4.4

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 90'1 K SOBRE LA MUESTRA  
B-H

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
13'00	13'86	0'005
16'94	39'73	0'014
20'33	83'66	0'030
21'19	135'31	0'049
22'53	231'22	0'085
23'79	359'92	0'132
24'90	463'93	0'171
26'00	608'07	0'224
26'40	743'00	0'274

TABLA 4.5

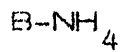
DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77.4 K SOBRE LA MUESTRA



V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
18.27	7.69	0.011
20.32	22.15	0.032
21.30	34.58	0.049
22.10	43.63	0.063
22.54	51.25	0.074
23.62	61.82	0.089
24.33	81.89	0.118
25.40	110.83	0.159
26.29	142.13	0.205
28.34	230.95	0.332
31.55	344.74	0.496
35.51	443.80	0.639
38.15	550.75	0.793
48.22	694.11	1.000

TABLA 4.6

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 90.1 K SOBRE LA MUESTRA



V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
14.16	8.83	0.003
16.45	32.82	0.012
19.15	80.76	0.029
19.89	151.29	0.055
21.11	213.61	0.078
22.09	288.10	0.106
22.75	371.70	0.136
23.41	527.84	0.195
23.90	630.04	0.232

TABLA 4.7

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77'4 K SOBRE LA MUESTRA

B-Li

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
16'00	7'69	0'011
19'20	22'77	0'032
20'04	33'65	0'047
20'33	43'75	0'062
21'08	52'38	0'074
21'83	63'54	0'089
22'87	81'11	0'114
24'18	108'92	0'153
25'41	138'72	0'195
28'32	229'50	0'323
31'71	340'51	0'479
35'38	443'03	0'623
40'46	551'93	0'777
54'67	710'63	1'000

TABLA 4.8

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 90'1 K SOBRE LA MUESTRA

B-Li

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
10'47	13'94	0'005
14'93	44'93	0'016
16'75	76'51	0'028
18'57	128'42	0'047
20'12	195'31	0'072
21'30	275'92	0'101
21'67	401'51	0'147
22'30	536'25	0'197
23'94	718'51	0'265

TABLA 4.9

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77'4 K SOBRE LA MUESTRA

B-Na

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
14'77	7'14	0'010
16'84	21'80	0'030
17'50	32'88	0'046
17'97	41'90	0'058
18'44	50'58	0'077
19'10	62'77	0'088
19'47	80'67	0'112
20'32	105'24	0'147
21'07	135'84	0'190
23'14	229'93	0'321
25'50	342'05	0'478
27'85	446'61	0'625
31'61	580'81	0'812
44'31	714'61	1'000

TABLA 4.10

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 90'1 K SOBRE LA MUESTRA

B-Na

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
12'82	13'86	0'005
14'85	39'73	0'014
16'18	83'66	0'030
17'33	135'31	0'049
17'68	231'22	0'085
18'75	359'92	0'132
19'19	463'93	0'171
20'07	608'07	0'224
20'25	743'00	0'274



TABLA 4.11

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77'4 K SOBRE LA MUESTRA

B-K

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
14'96	7'69	0'011
16'20	22'15	0'032
18'01	34'58	0'049
18'39	43'63	0'063
18'77	51'25	0'074
19'25	61'82	0'089
20'11	81'89	0'118
20'77	110'83	0'159
21'25	142'13	0'205
22'68	230'95	0'332
24'97	344'74	0'496
27'35	443'80	0'639
30'50	550'75	0'793
38'69	694'11	1'000

TABLA 4.12

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 90'1 K SOBRE LA MUESTRA

B-K

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
11'09	8'83	0'003
12'87	32'82	0'012
15'20	80'76	0'029
16'18	151'29	0'055
17'08	213'61	0'078
17'61	288'10	0'106
17'88	371'70	0'136
18'95	527'84	0'195
19'31	630'04	0'232

TABLA 4.13

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77'4 K SOBRE LA MUESTRA

B-Mg

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
12'93	11'24	0'015
13'69	24'16	0'035
13'97	33'42	0'046
14'35	43'53	0'060
14'73	53'20	0'074
15'20	65'84	0'091
15'67	82'60	0'114
16'61	110'04	0'153
17'56	141'24	0'196
19'16	229'39	0'318
21'33	342'91	0'476
24'17	442'91	0'615
27'00	542'98	0'754

TABLA 4.14

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 90'1 K SOBRE LA MUESTRA

B-Mg

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
8'19	14'01	0'005
11'85	47'48	0'017
13'21	95'55	0'035
13'92	164'88	0'060
14'08	238'82	0'088
14'96	345'36	0'127
16'47	509'91	0'188
17'10	671'63	0'248

TABLA 4.15

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77.4 K SOBRE LA MUESTRA

B-Ca

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
13.10	11.24	0.015
13.92	24.16	0.035
14.56	33.42	0.046
15.02	43.53	0.060
15.48	53.20	0.074
15.94	65.84	0.091
16.67	82.60	0.114
17.40	110.04	0.153
18.04	141.24	0.196
19.97	229.39	0.318
21.89	342.91	0.476
23.90	442.91	0.615
26.29	542.78	0.754

TABLA 4.16

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 90.1 K SOBRE LA MUESTRA

B-Ca

$V(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
7.68	14.01	0.005
11.15	47.48	0.017
12.98	95.55	0.035
13.07	164.88	0.060
13.16	238.82	0.088
14.89	345.36	0.127
15.35	509.91	0.188
15.81	671.63	0.248

TABLA 4.17

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77'4 K SOBRE LA MUESTRA

B-Ba

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
10'79	7'69	0'011
11'68	22'77	0'032
12'13	33'65	0'047
12'49	43'75	0'062
12'85	52'38	0'074
13'21	63'54	0'089
13'75	81'11	0'114
14'56	108'92	0'153
15'55	138'72	0'195
17'26	229'50	0'323
19'77	340'51	0'479
21'21	443'03	0'623
23'91	551'93	0'777

TABLA 4.18

DATOS DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 90'1 K SOBRE LA MUESTRA

B-Ba

V(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	P(torr)	P/P <sub>0</sub>
8'60	13'94	0'005
10'16	44'93	0'016
11'41	76'51	0'028
12'04	128'42	0'047
12'98	195'31	0'072
13'45	275'92	0'101
13'68	401'51	0'147
13'68	536'25	0'197
14'46	718'51	0'265

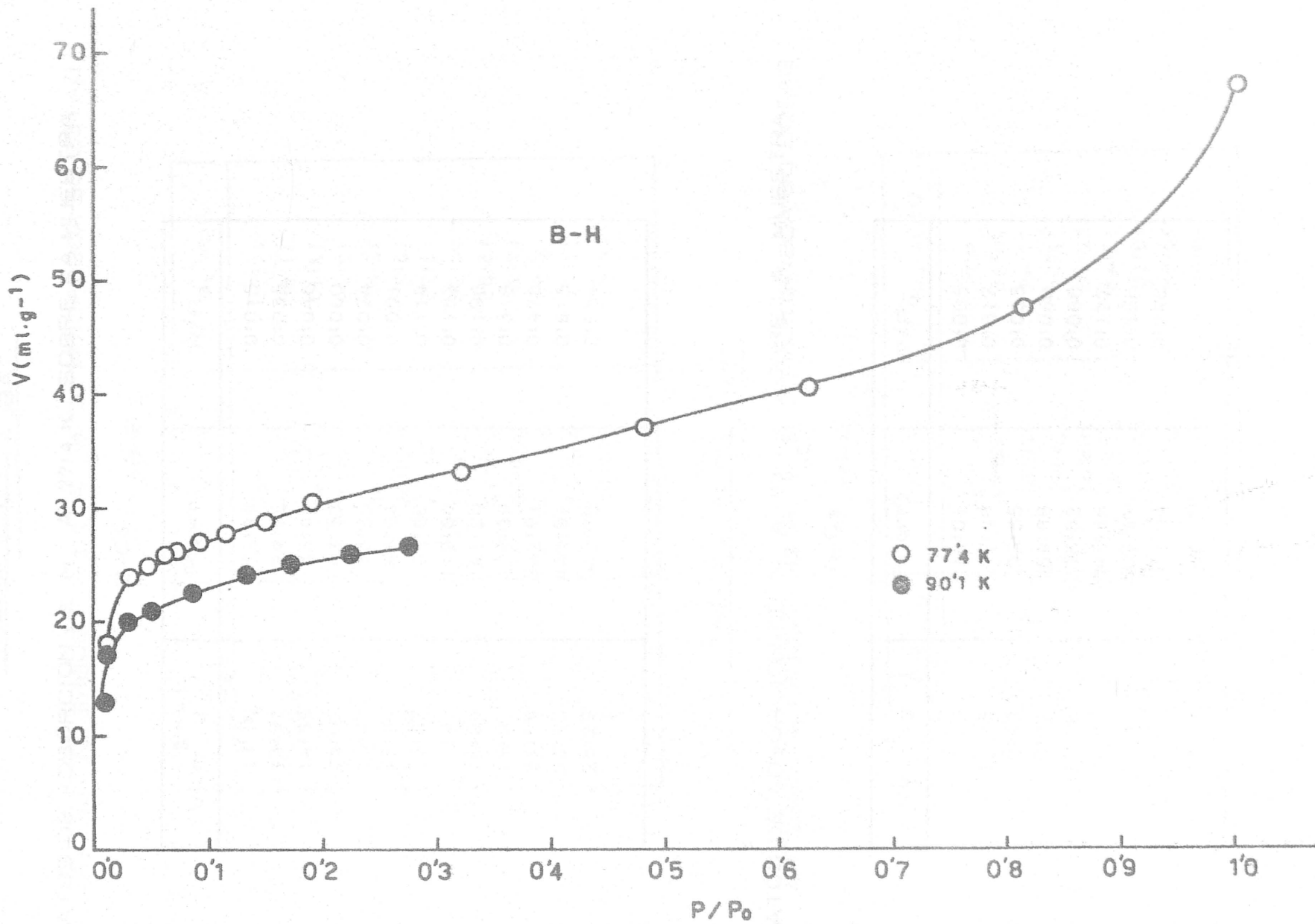


FIGURA 4.2. - Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77.4K y a 90.1K sobre B-H

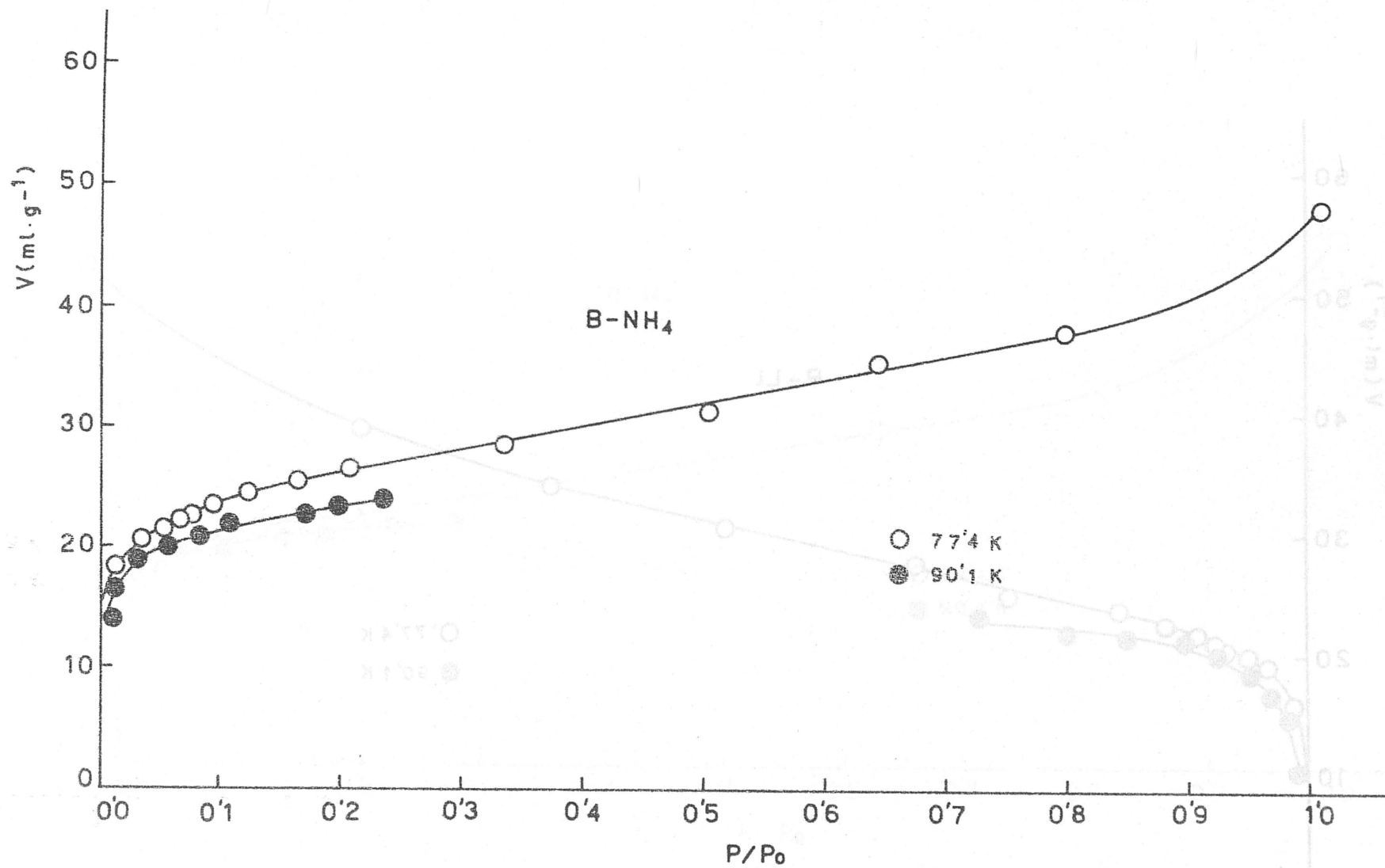


FIGURA 4.3. - Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77'4K y a 90'1K sobre B-NH<sub>4</sub>

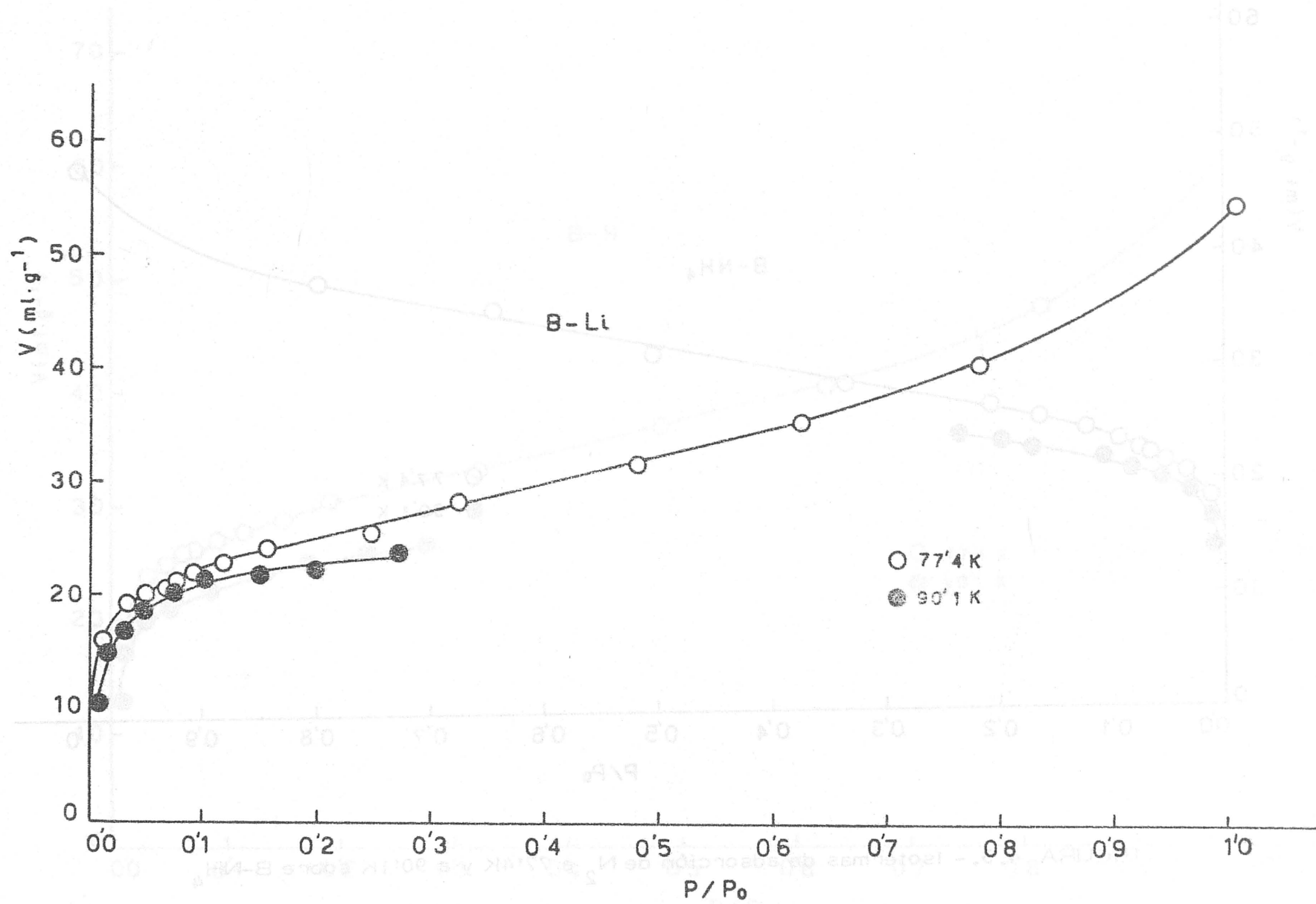


FIGURA 4.4.- Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77'4K y a 90'1K sobre B-Li

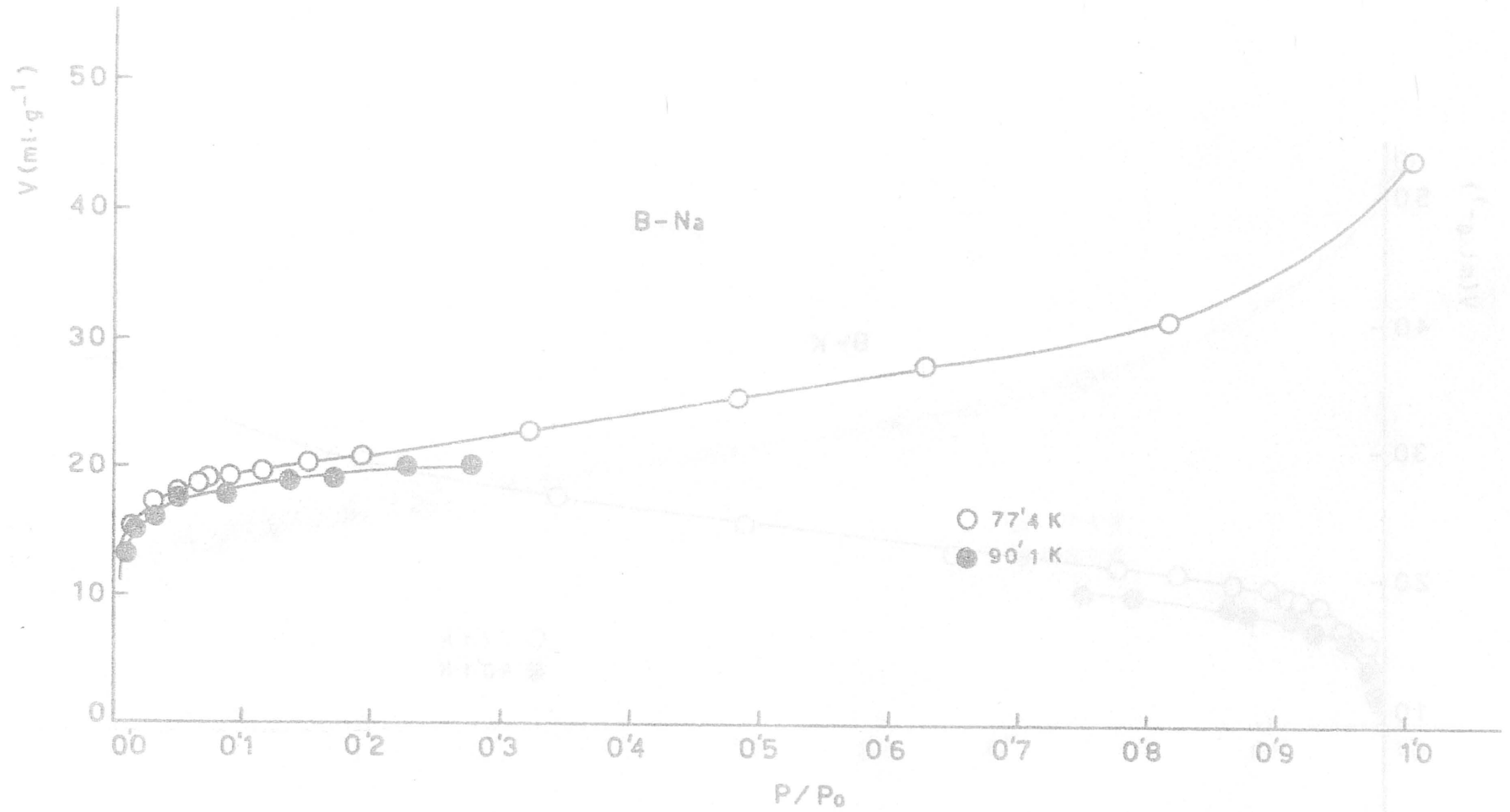


FIGURA 4.5. - Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77'4K y a 90'1K sobre B-Na



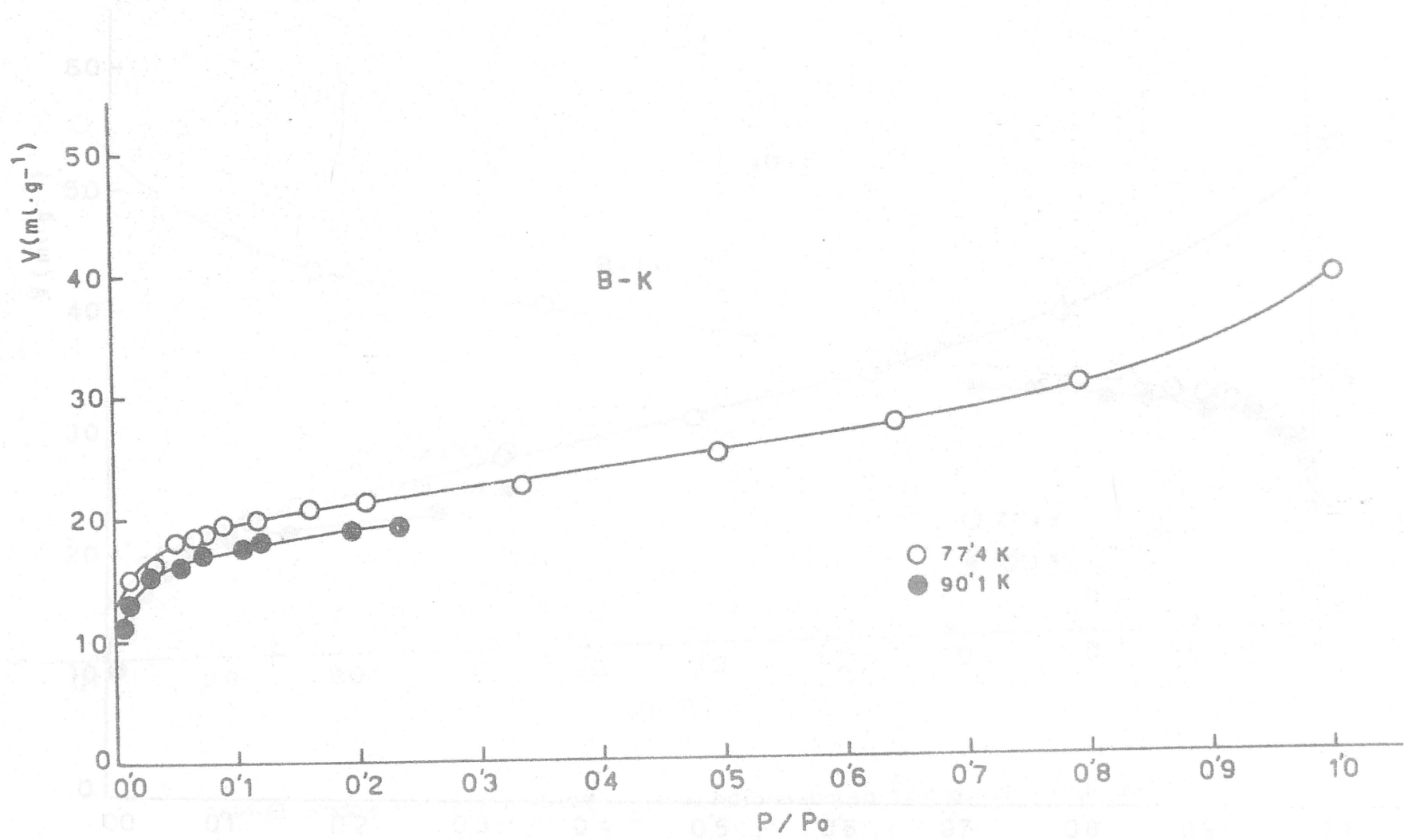


FIGURA 4.6.- Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77'4K y a 90'1K sobre B-K

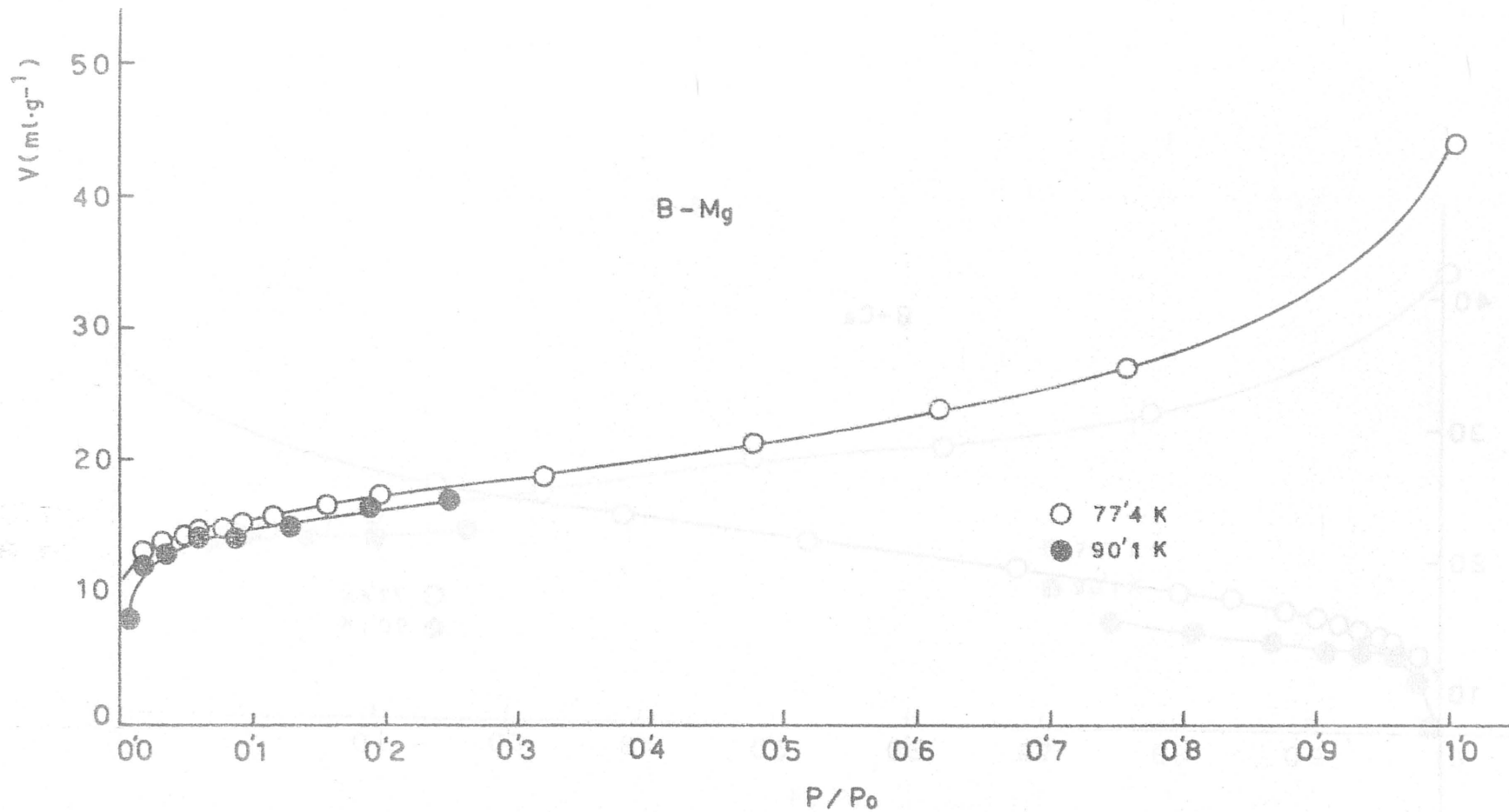


FIGURA 4.7.- Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77'4K y a 90'1K sobre B-Mg

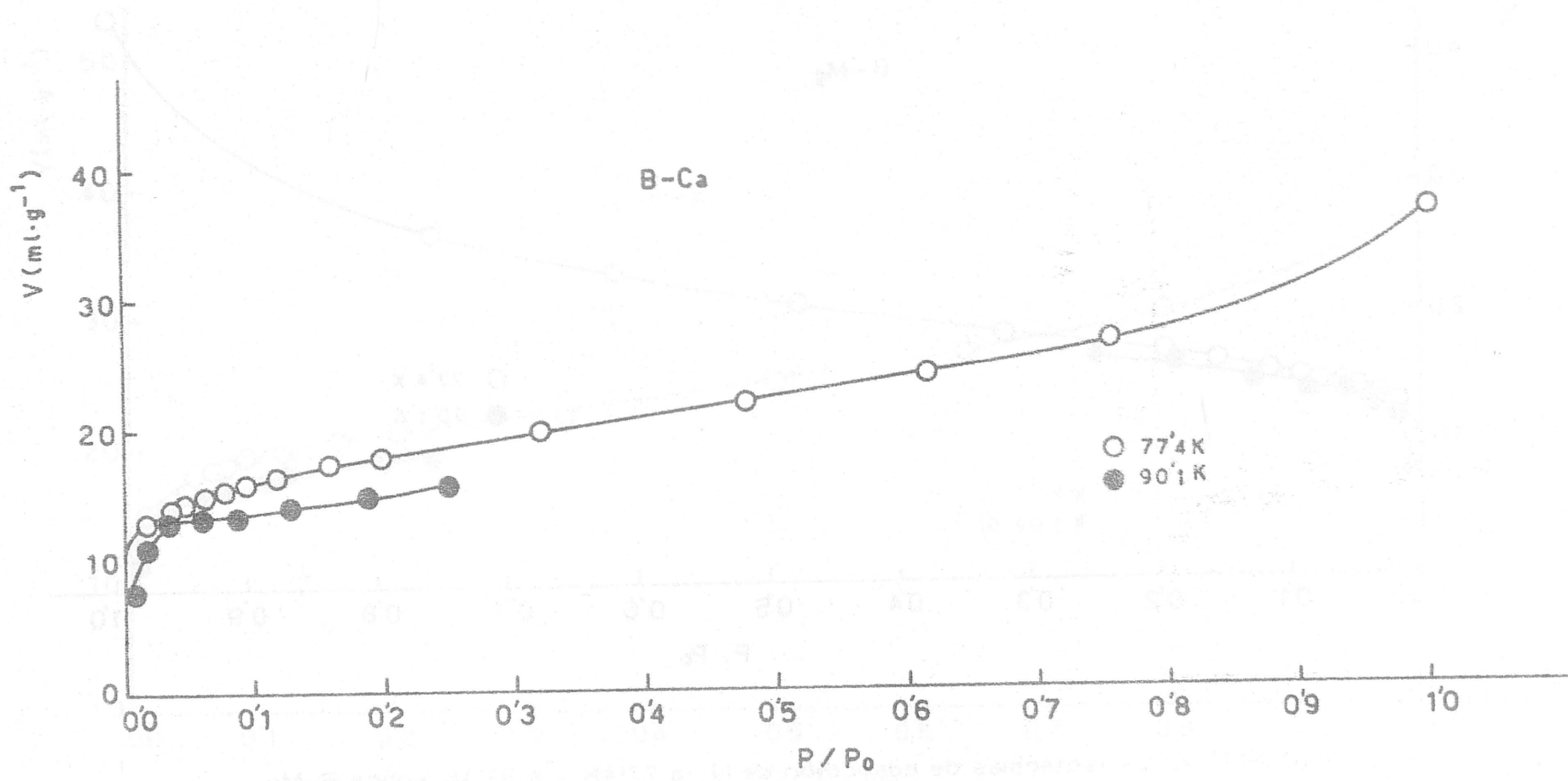


FIGURA 4.8.- Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y a 90.1K sobre B-Ca

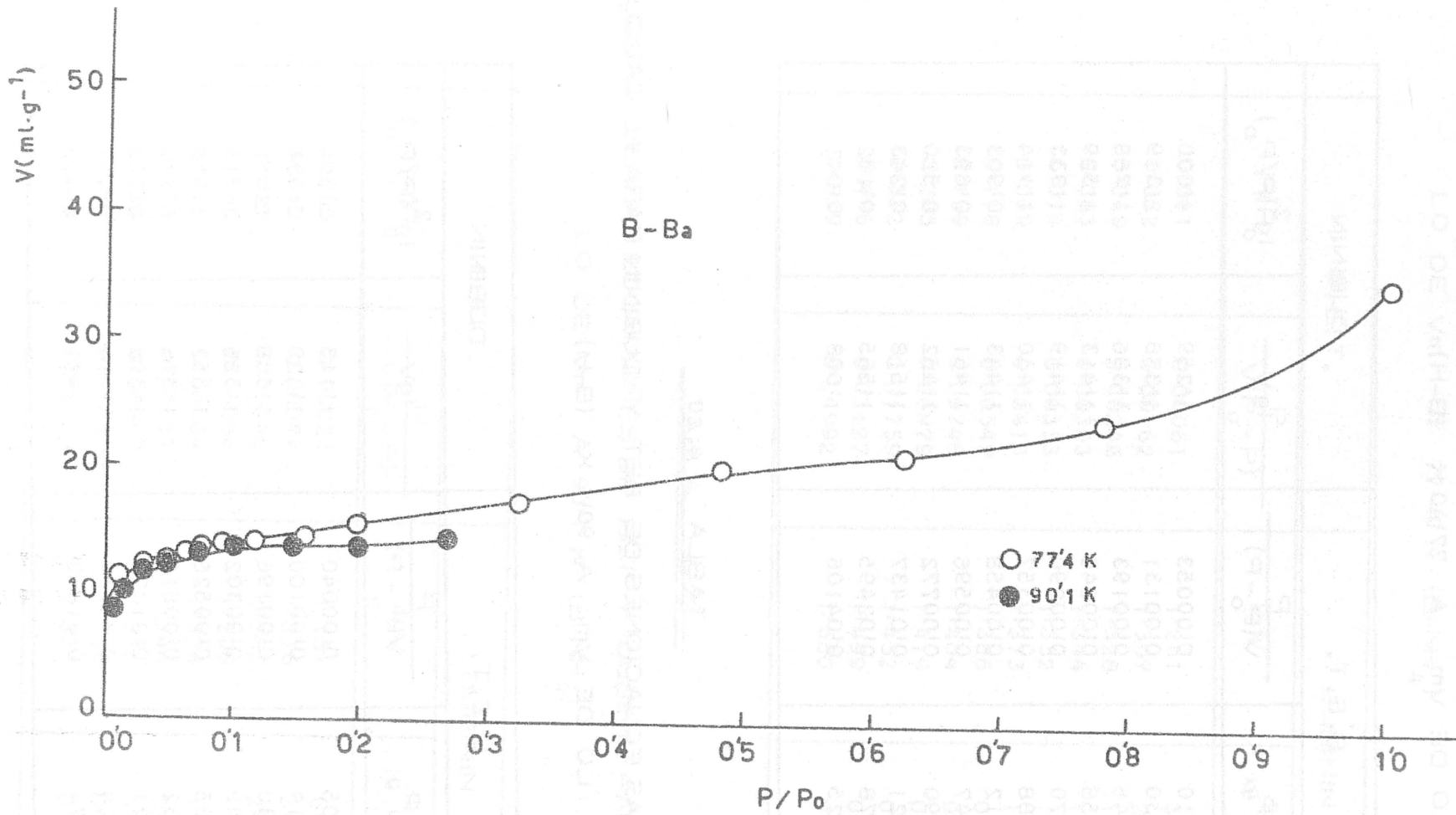


FIGURA 4.9.- Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y a 90.1K sobre B-Ba

TABLA 4.19

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'40 K (B-H)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'010	0'00053	1'259	4'000
0'030	0'00131	1'378	2'319
0'046	0'00193	1'396	1'788
0'058	0'00240	1'413	1'529
0'070	0'00290	1'419	1'333
0'088	0'00357	1'430	1'114
0'112	0'00458	1'443	0'903
0'147	0'00596	1'461	0'693
0'190	0'00772	1'482	0'520
0'321	0'01437	1'518	0'243
0'478	0'02495	1'565	0'102
0'625	0'04106	1'608	0'041

TABLA 4.20

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-H)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'005	0'00040	1'113	5'294
0'014	0'00100	1'228	3'436
0'030	0'00196	1'308	2'319
0'049	0'00302	1'326	1'715
0'085	0'00526	1'352	1'146
0'132	0'00815	1'376	0'773
0'171	0'01074	1'396	0'588
0'224	0'01438	1'414	0'422
0'274	0'01862	1'421	0'316

TABLA 4.21

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'40 K ( $B-NH_4$ )

B. E. T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'011	0'00061	1'261	3'836
0'032	0'00162	1'307	2'234
0'049	0'00246	1'328	1'715
0'063	0'00303	1'344	1'441
0'074	0'00353	1'352	1'278
0'089	0'00413	1'373	1'103
0'118	0'00549	1'386	0'861
0'159	0'00748	1'404	0'637
0'205	0'00979	1'419	0'473
0'332	0'01759	1'452	0'229
0'496	0'03127	1'499	0'092
0'639	0'04992	1'550	0'037

TABLA 4.22

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K ( $B-NH_4$ )

B. E. T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'003	0'00023	1'151	6'364
0'012	0'00074	1'216	3'689
0'029	0'00160	1'282	2'364
0'055	0'00296	1'298	1'586
0'078	0'00404	1'324	1'227
0'106	0'00537	1'344	0'950
0'136	0'00697	1'356	0'750
0'195	0'01031	1'369	0'504
0'232	0'01265	1'378	0'402

TABLA 4.23

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77140 K (B-Li)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'011	0'00068	1'204	3'836
0'032	0'00172	1'283	2'234
0'047	0'00248	1'301	1'763
0'062	0'00322	1'308	1'458
0'074	0'00384	1'323	1'278
0'089	0'00449	1'334	1'103
0'114	0'00563	1'359	0'889
0'153	0'00748	1'383	0'664
0'195	0'00954	1'405	0'504
0'323	0'01684	1'452	0'240
0'479	0'02901	1'501	0'102
0'623	0'04679	1'548	0'042

TABLA 4.24

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 9011 K (B-Li)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'005	0'00049	1'019	5'294
0'016	0'00112	1'174	3'225
0'028	0'00173	1'224	2'411
0'047	0'00267	1'268	1'763
0'072	0'00385	1'303	1'305
0'101	0'00531	1'328	0'991
0'147	0'00801	1'335	0'693
0'197	0'01104	1'348	0'497
0'265	0'01504	1'379	0'332

TABLA 4.25

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'40 K (B-Na)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_o$	$\frac{P}{V(P_o - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_o)$
0'010	0'00068	1'169	4'000
0'030	0'00186	1'226	2'319
0'046	0'00275	1'243	1'788
0'058	0'00346	1'254	1'529
0'077	0'00413	1'265	1'333
0'088	0'00504	1'281	1'114
0'112	0'00653	1'289	0'903
0'147	0'00849	1'307	0'693
0'190	0'01113	1'323	0'520
0'321	0'02050	1'364	0'243
0'478	0'03600	1'406	0'102
0'625	0'05983	1'444	0'041

TABLA 4.26

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'11 K (B-Na)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_o$	$\frac{P}{V(P_o - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_o)$
0'005	0'00040	1'107	5'294
0'014	0'00100	1'171	3'436
0'030	0'00196	1'208	2'319
0'049	0'00302	1'238	1'715
0'085	0'00526	1'247	1'146
0'132	0'00814	1'273	0'773
0'171	0'01074	1'283	0'588
0'224	0'01438	1'302	0'422
0'274	0'01862	1'306	0'316



TABLA 4.27

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'40 K (B-K)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_o$	$\frac{P}{V(P_o - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_o)$
0'011	0'00074	1'174	3'836
0'032	0'00203	1'209	2'234
0'049	0'00291	1'255	1'715
0'063	0'00364	1'264	1'441
0'074	0'00424	1'273	1'278
0'089	0'00507	1'284	1'103
0'118	0'00665	1'303	0'861
0'159	0'00914	1'317	0'637
0'205	0'01211	1'327	0'473
0'332	0'02198	1'355	0'229
0'496	0'03951	1'397	0'092
0'639	0'06482	1'436	0'037

TABLA 4.28

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'11 K (B-K)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_o$	$\frac{P}{V(P_o - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_o)$
0'003	0'00029	1'044	6'364
0'012	0'00095	1'109	3'689
0'029	0'00201	1'181	2'364
0'055	0'00364	1'208	1'586
0'078	0'00500	1'232	1'227
0'106	0'00674	1'245	0'950
0'136	0'00887	1'252	0'750
0'195	0'01274	1'277	0'504
0'232	0'01566	1'285	0'402

TABLA 4.29

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'40 K (B-Mg)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'015	0'00122	1'116	3'326
0'035	0'00253	1'136	2'120
0'046	0'00348	1'145	1'788
0'060	0'00448	1'157	1'493
0'074	0'00541	1'168	1'279
0'091	0'00662	1'182	1'084
0'114	0'00827	1'195	0'889
0'153	0'01086	1'220	0'665
0'196	0'01390	1'245	0'501
0'318	0'02442	1'282	0'248
0'476	0'04267	1'329	0'104
0'615	0'06622	1'383	0'045

TABLA 4.30

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-Mg)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'005	0'00063	0'931	5'295
0'017	0'00150	1'074	3'131
0'035	0'00276	1'121	2'120
0'060	0'00464	1'144	1'493
0'088	0'00685	1'149	1'114
0'127	0'00974	1'175	0'803
0'188	0'01404	1'217	0'527
0'248	0'01923	1'233	0'367

TABLA 4.31

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'40 K (B-Ca)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_o$	$\frac{P}{V(P_o - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_o)$
0'015	0'00121	1'117	3'326
0'035	0'00249	1'144	2'120
0'046	0'00334	1'163	1'788
0'060	0'00428	1'177	1'493
0'074	0'00515	1'190	1'279
0'091	0'00631	1'202	1'084
0'114	0'00777	1'222	0'889
0'153	0'01037	1'240	0'665
0'196	0'01353	1'256	0'501
0'318	0'02343	1'300	0'248
0'476	0'04158	1'340	0'104
0'615	0'06696	1'378	0'045

TABLA 4.32

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-Ca)

B.E.T.		DUBININ	
$P/P_o$	$\frac{P}{V(P_o - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_o)$
0'005	0'00067	0'885	5'295
0'017	0'00159	1'047	3'131
0'035	0'00281	1'113	2'120
0'060	0'00494	1'116	1'493
0'088	0'00733	1'119	1'114
0'127	0'00979	1'173	0'803
0'188	0'01507	1'186	0'527
0'248	0'02080	1'199	0'367

TABLA 4.33

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'40 K (B-Ba)

B. E. T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'011	0'00101	1'033	3'836
0'032	0'00283	1'067	2'234
0'047	0'00409	1'084	1'763
0'062	0'00525	1'097	1'458
0'074	0'00619	1'109	1'279
0'089	0'00743	1'121	1'104
0'114	0'00937	1'138	0'889
0'153	0'01243	1'163	0'665
0'195	0'01559	1'192	0'504
0'323	0'02763	1'237	0'241
0'479	0'04653	1'296	0'102
0'623	0'07805	1'327	0'042

TABLA 4.34

DATOS DE LAS ECUACIONES DE BET Y DUBININ PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-Ba)

B. E. T.		DUBININ	
$P/P_0$	$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	$\lg V$	$\lg^2(P/P_0)$
0'005	0'00060	0'934	5'295
0'016	0'00165	1'007	3'225
0'028	0'00254	1'057	2'411
0'047	0'00412	1'081	1'763
0'072	0'00597	1'113	1'306
0'101	0'00841	1'129	0'991
0'147	0'01269	1'136	0'693
0'197	0'01800	1'136	0'498
0'265	0'02490	1'160	0'333

TABLA 4.35

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77°K (B-H)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'010	0'00054	7'14	0'393
0'030	0'00130	21'80	0'913
0'046	0'00193	32'88	1'319
0'058	0'00238	41'90	1'618
0'070	0'00288	50'58	1'927
0'088	0'00356	62'77	2'329
0'112	0'00453	80'67	2'908
0'147	0'00589	105'24	3'633
0'190	0'00758	135'84	4'471
0'321	0'01361	229'93	6'965
0'478	0'02208	342'05	9'297
0'625	0'03305	446'61	11'011

TABLA 4.36

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90°K (B-H)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'005	0'00039	13'86	1'066
0'014	0'00092	39'73	2'345
0'030	0'00174	83'66	4'115
0'049	0'00272	135'31	6'386
0'085	0'00468	231'22	10'262
0'132	0'00722	359'92	15'129
0'171	0'00939	463'93	18'631
0'224	0'01246	608'07	23'387
0'274	0'01592	743'00	28'144

TABLA 4.37

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'4K (B-NH<sub>4</sub>)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'011	0'00061	7'69	0'421
0'032	0'00162	22'15	1'090
0'049	0'00244	34'58	1'623
0'063	0'00303	43'63	1'974
0'074	0'00353	51'25	2'274
0'089	0'00412	61'82	2'617
0'118	0'00546	81'89	3'366
0'159	0'00737	110'83	4'363
0'205	0'00959	142'13	5'406
0'332	0'01660	230'95	8'149
0'496	0'02739	344'74	10'927
0'639	0'03971	443'80	12'498

TABLA 4.38

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-NH<sub>4</sub>)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'003	0'00022	8'83	0'624
0'012	0'00074	32'72	1'989
0'029	0'00158	80'76	4'217
0'055	0'00243	151'29	7'606
0'078	0'00401	213'61	10'119
0'106	0'00534	288'10	13'042
0'136	0'00688	371'70	16'338
0'195	0'01013	527'84	22'548
0'232	0'01230	630'04	26'362

TABLA 4.39

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'4K (B-Li)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'011	0'00069	7'69	0'4810
0'032	0'00172	22'77	1'186
0'047	0'00247	33'65	1'679
0'062	0'00323	43'75	2'152
0'074	0'00381	52'38	2'485
0'089	0'00446	63'54	2'911
0'114	0'00559	81'11	3'547
0'153	0'00739	108'92	4'505
0'195	0'00936	138'72	5'459
0'323	0'01596	229'50	8'104
0'479	0'02568	340'51	10'738
0'623	0'03768	443'03	12'522

TABLA 4.40

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-Li)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'005	0'00048	13'94	1'331
0'016	0'00110	44'93	3'009
0'028	0'00172	76'51	4'568
0'047	0'00266	128'42	6'915
0'072	0'00384	195'31	9'707
0'101	0'00537	275'92	12'953
0'147	0'00790	401'51	18'528
0'197	0'01081	536'25	24'047
0'265	0'01452	718'51	30'013

TABLA 4.41

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'4K (B-Na)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'010	0'00068	7'14	0'483
0'030	0'00185	21'80	1'295
0'046	0'00275	32'88	1'879
0'058	0'00344	41'90	2'332
0'077	0'00431	50'58	2'743
0'088	0'00503	62'77	3'286
0'112	0'00646	80'67	4'143
0'147	0'00839	105'24	5'179
0'190	0'01093	135'84	6'447
0'321	0'01941	229'93	9'936
0'478	0'03185	342'05	13'414
0'625	0'04815	446'61	16'036

TABLA 4.42

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-Na)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'005	0'00040	13'86	1'081
0'014	0'00098	39'73	2'675
0'030	0'00193	83'66	5'171
0'049	0'00299	135'31	7'808
0'085	0'00524	231'22	13'078
0'132	0'00805	359'92	19'196
0'171	0'01059	463'93	24'176
0'224	0'01402	608'07	30'297
0'274	0'01792	743'00	36'391



TABLA 4.43

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'4K (B-K)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'011	0'00074	7'69	0'514
0'032	0'00203	22'15	1'367
0'049	0'00288	34'58	1'920
0'063	0'00364	43'63	2'372
0'074	0'00423	51'25	2'730
0'089	0'00505	61'82	3'211
0'118	0'00661	81'89	4'072
0'159	0'00901	110'83	5'336
0'205	0'01186	142'13	6'688
0'332	0'02074	230'95	10'183
0'496	0'03461	344'74	13'806
0'639	0'05156	443'80	16'227

TABLA 4.44

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-K)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'003	0'00028	8'83	0'796
0'012	0'00095	32'82	2'765
0'029	0'00199	80'76	5'315
0'055	0'00361	151'29	9'350
0'078	0'00496	213'61	12'506
0'106	0'00670	288'10	16'360
0'136	0'00876	371'70	20'789
0'195	0'01252	527'84	27'854
0'232	0'01523	630'04	32'628

TABLA 4.45

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'4K (B-Mg)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'015	0'00120	11'24	0'869
0'035	0'00259	24'16	1'745
0'046	0'00346	33'42	2'392
0'060	0'00446	43'53	3'033
0'074	0'00540	53'20	3'612
0'091	0'00658	65'84	4'332
0'114	0'00819	82'60	5'271
0'153	0'01074	110'04	6'625
0'196	0'01362	141'24	8'043
0'318	0'02314	229'39	11'972
0'476	0'03780	342'91	16'076
0'615	0'05366	442'91	18'325

TABLA 4.46

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-Mg)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'005	0'00062	14'01	1'711
0'017	0'00148	47'48	4'007
0'035	0'00275	95'55	7'233
0'060	0'00460	164'88	11'845
0'088	0'00683	238'82	16'962
0'127	0'00965	345'36	23'086
0'188	0'01380	509'91	30'960
0'248	0'01866	671'36	39'261

TABLA 4.47

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'4K (B-Ca)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'015	0'00119	11'24	0'858
0'035	0'00255	24'16	1'736
0'046	0'00332	33'42	2'295
0'060	0'00426	43'53	2'898
0'074	0'00514	53'20	3'437
0'091	0'00627	65'84	4'130
0'114	0'00769	82'60	4'955
0'153	0'01025	110'04	6'324
0'196	0'01326	141'24	7'829
0'318	0'02221	229'39	11'487
0'476	0'03684	342'91	15'665
0'615	0'05426	442'91	18'532

TABLA 4.48

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-Ca)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'005	0'00066	14'01	1'824
0'017	0'00157	47'48	4'258
0'035	0'00280	95'55	7'361
0'060	0'00490	164'88	12'615
0'088	0'00730	238'82	18'147
0'127	0'00970	345'36	23'194
0'188	0'01481	509'91	33'219
0'248	0'02019	671'63	42'481

TABLA 4.49

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 77'4K (B-Ba)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'011	0'00102	7'69	0'713
0'032	0'00293	22'77	1'949
0'047	0'00407	33'65	2'774
0'062	0'00526	43'75	3'503
0'074	0'00619	52'38	4'076
0'089	0'00738	63'54	4'810
0'114	0'00930	81'11	5'899
0'153	0'01227	108'92	7'481
0'195	0'01529	138'72	8'921
0'323	0'02619	229'50	13'297
0'479	0'04118	340'51	17'223
0'623	0'06286	443'03	20'888

TABLA 4.50

DATOS DE LAS ECUACIONES DE L-G Y LANGMUIR PARA EL CALCULO DE  $V_m$  A 90'1 K (B-Ba)

L - G		LANGMUIR	
$P/P_0$	$\frac{P}{2VP_0} \left( \frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right)$	P	P/V
0'005	0'00059	13'94	1'621
0'016	0'00162	44'93	4'422
0'028	0'00253	76'51	6'706
0'047	0'00410	128'42	10'666
0'072	0'00596	195'31	15'047
0'101	0'00834	275'92	20'514
0'147	0'01251	401'51	29'350
0'197	0'01762	536'25	39'200
0'265	0'02404	718'51	49'689

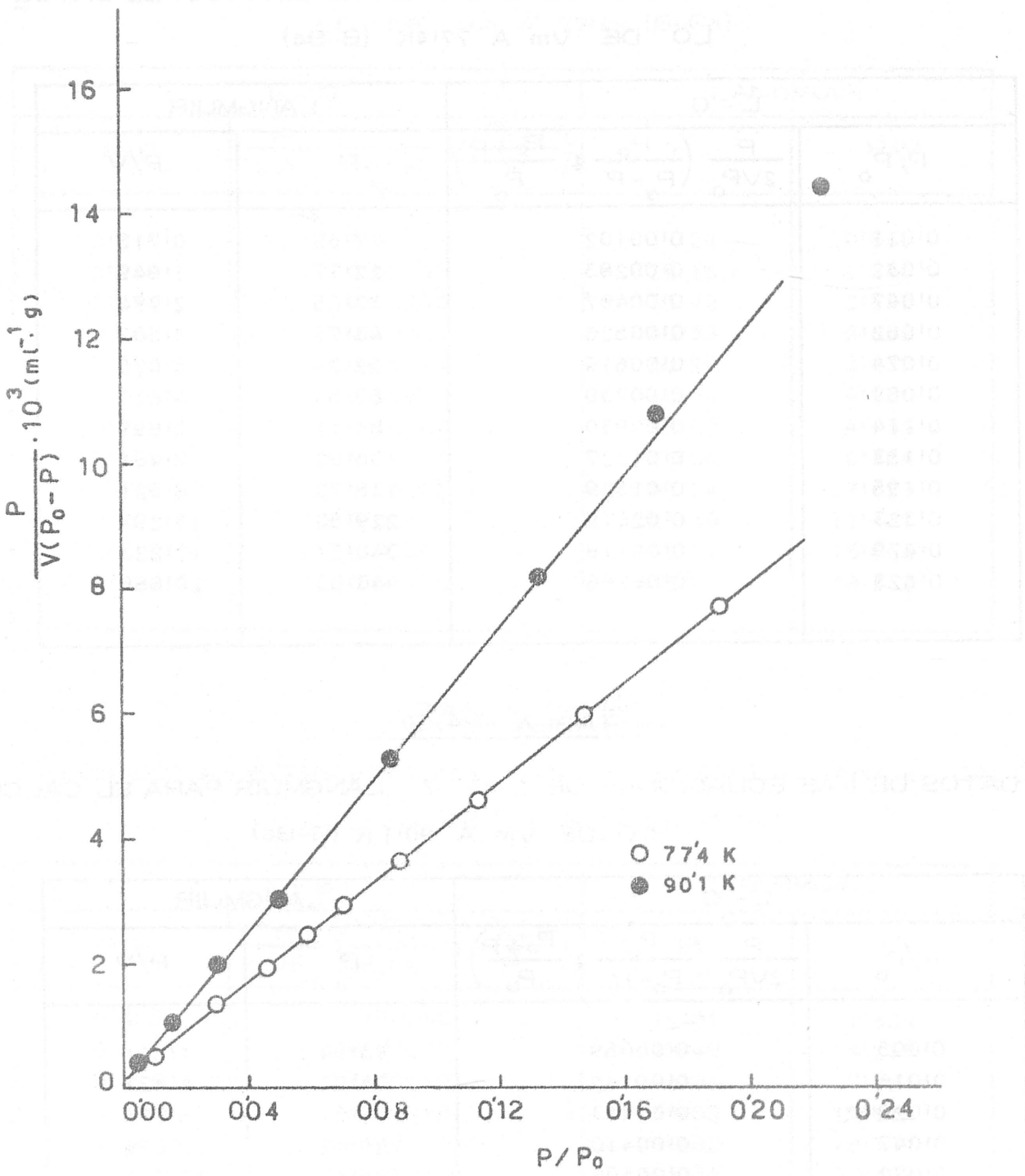


FIGURA 4.10.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4 K y 90.1 K sobre  $B-NH_4$

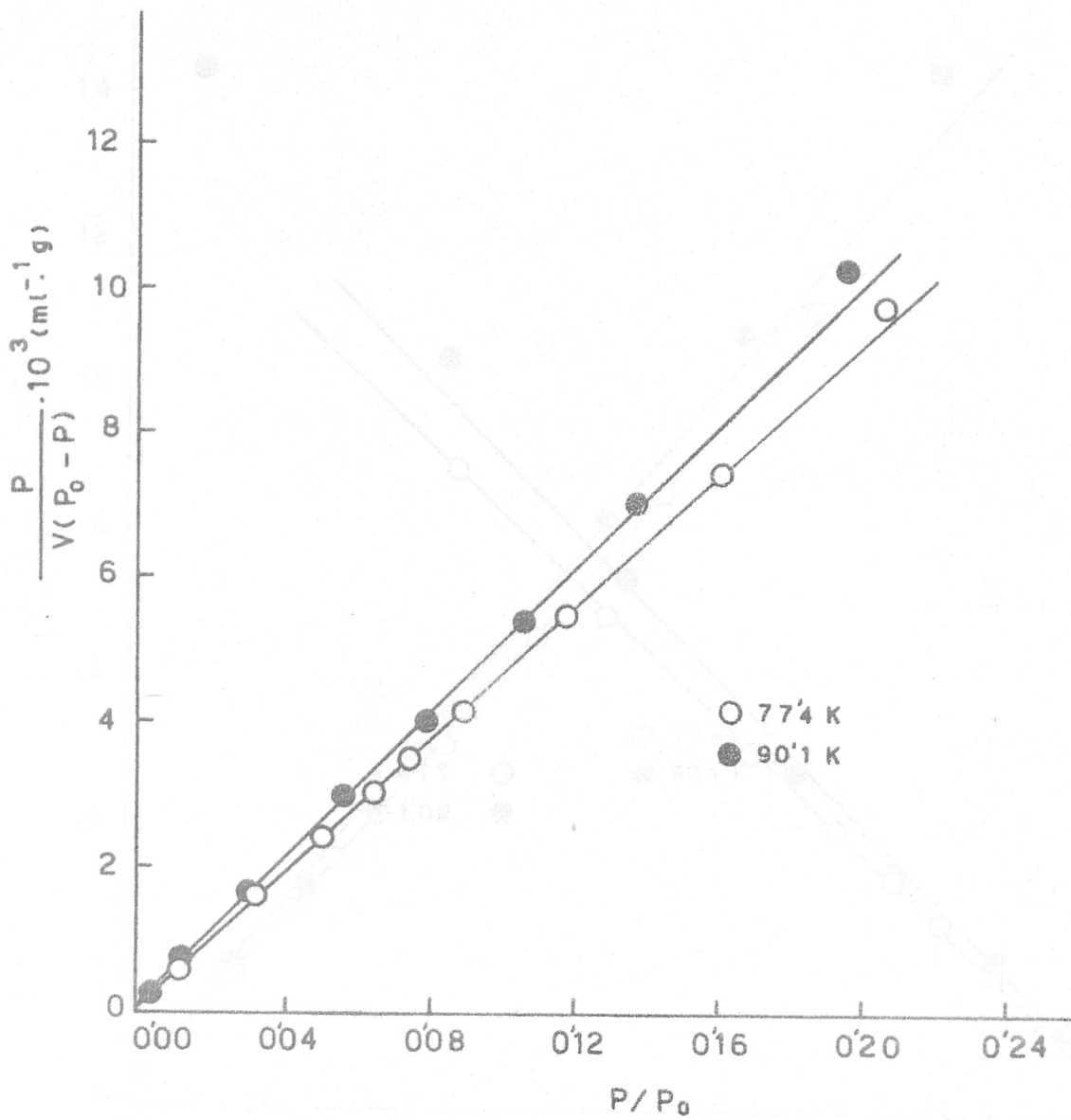


FIGURA 4.11.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre  $B-NH_4$

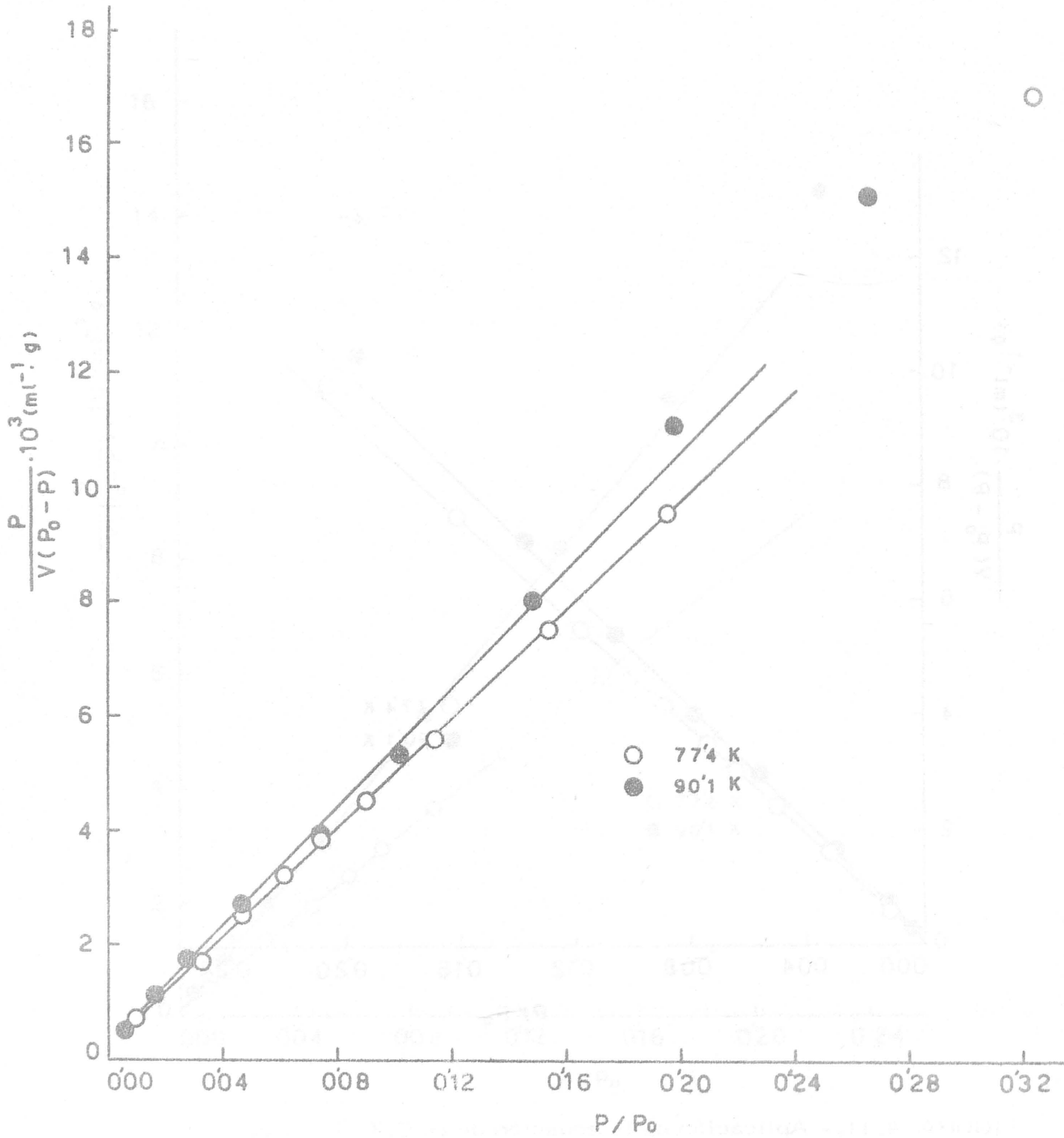


FIGURA 4.12.- Aplicación de la ecuación de B. E. T. a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Li

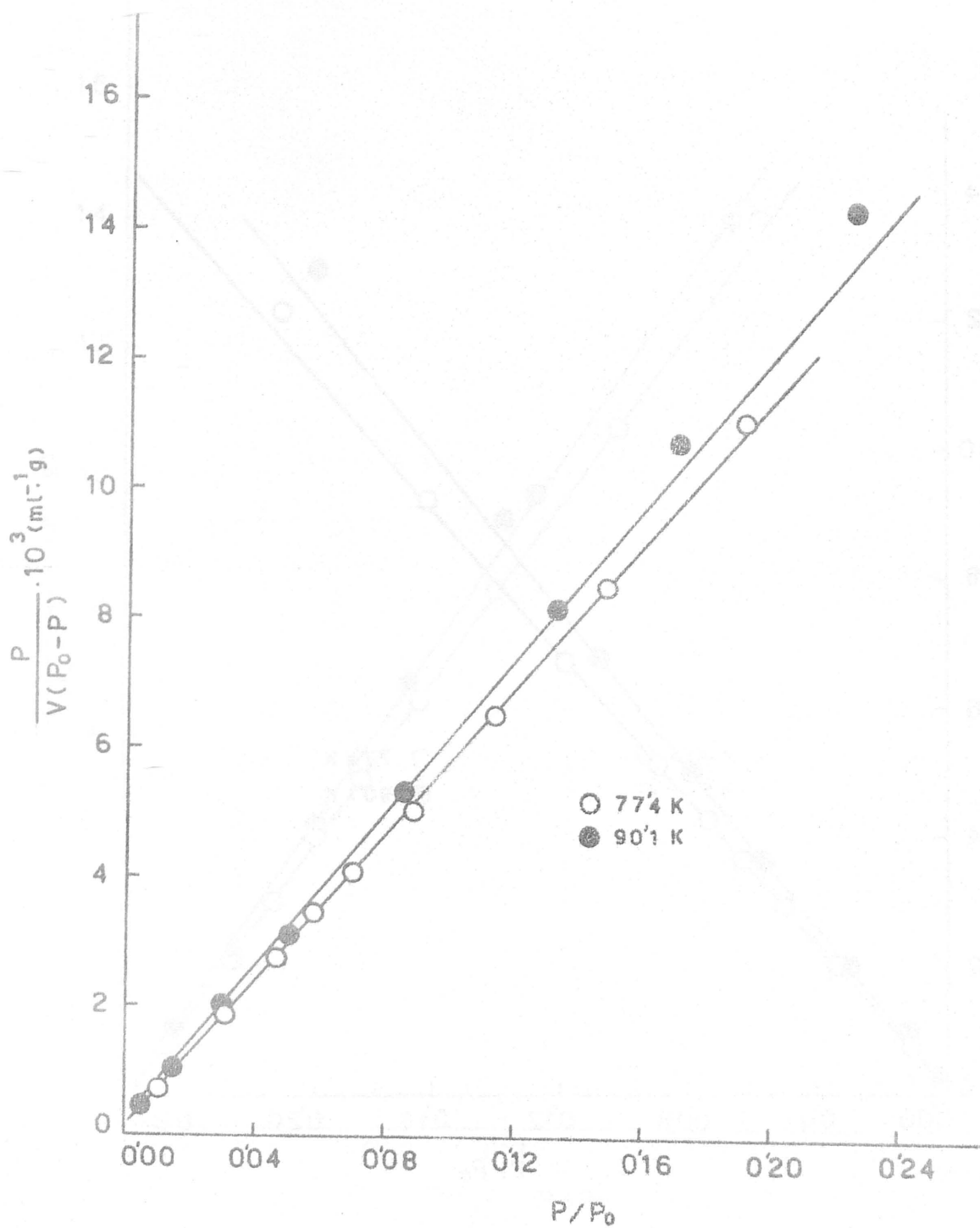


FIGURA 4.13. - Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Na



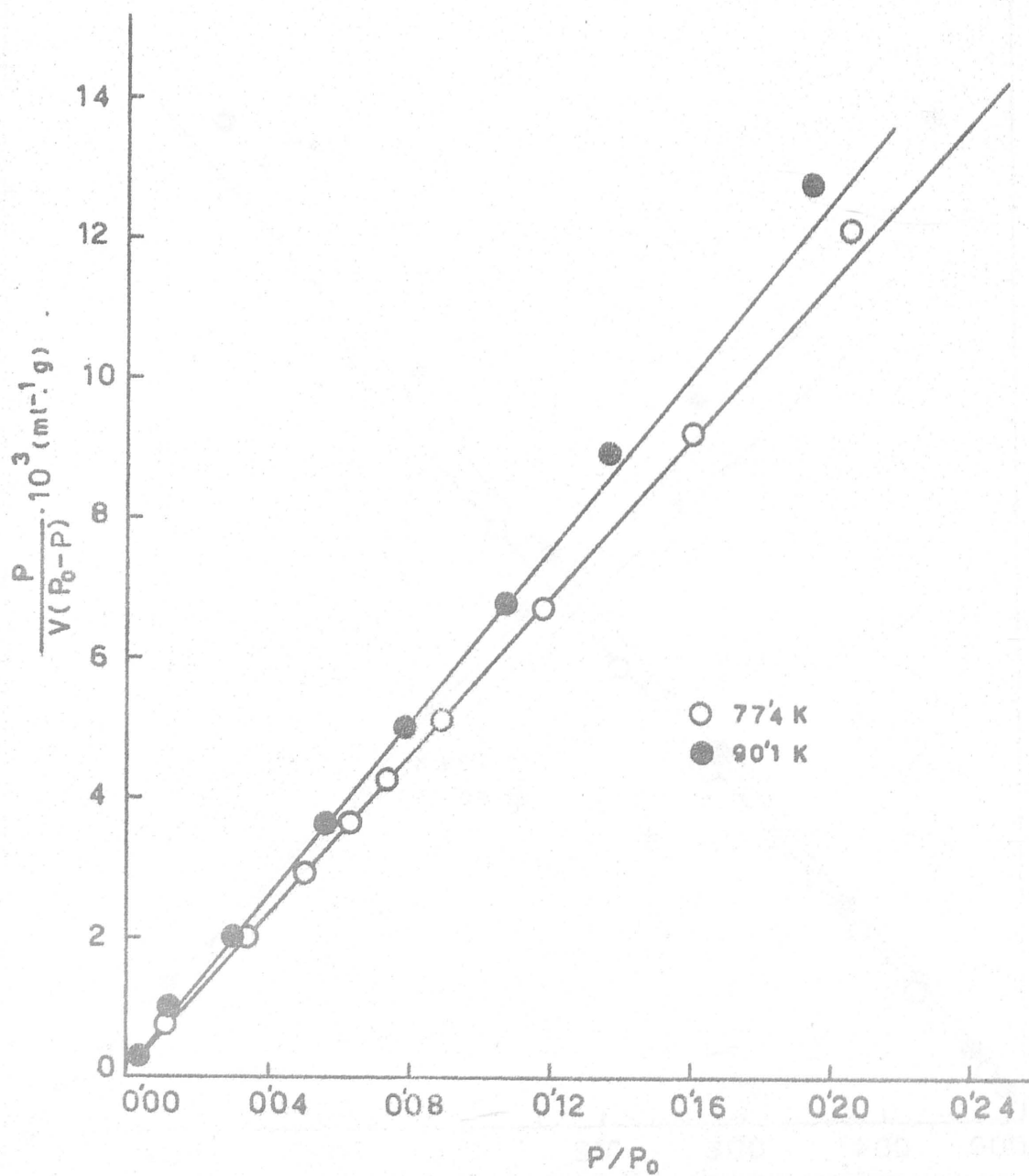


FIGURA 4.14.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-K

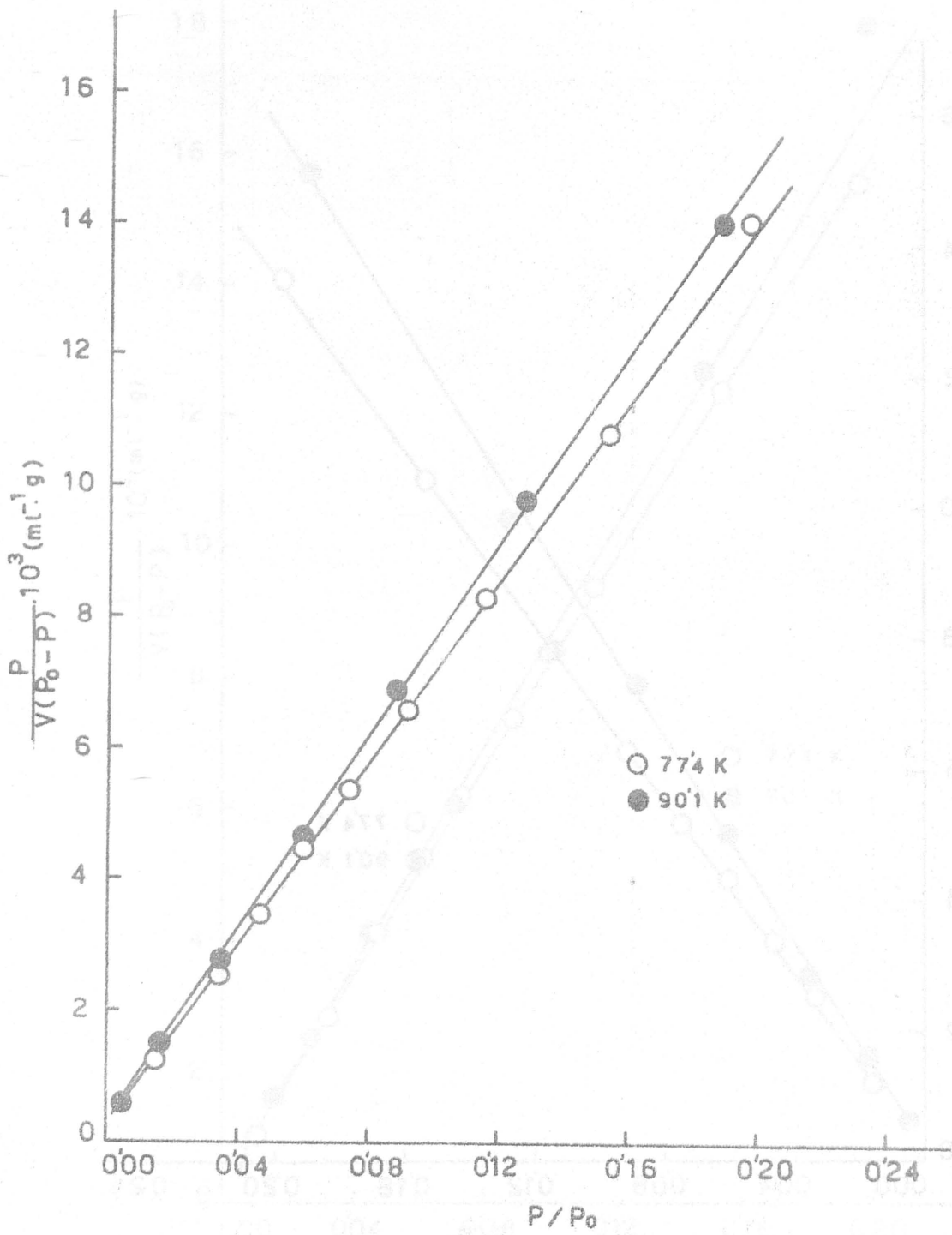


FIGURA 4.15.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Mg

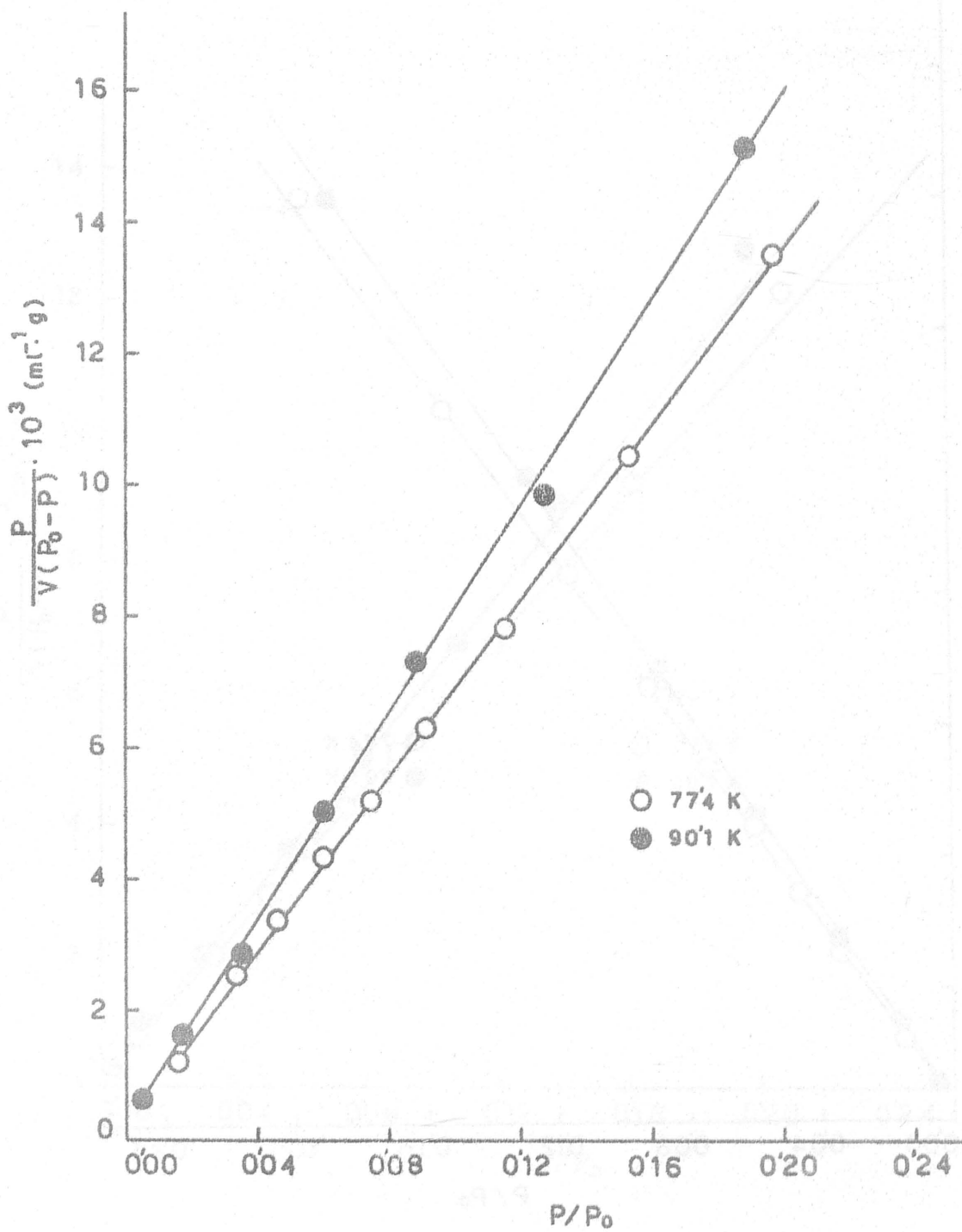


FIGURA 4.16.- Aplicación de la ecuación de B. E. T. a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Ca

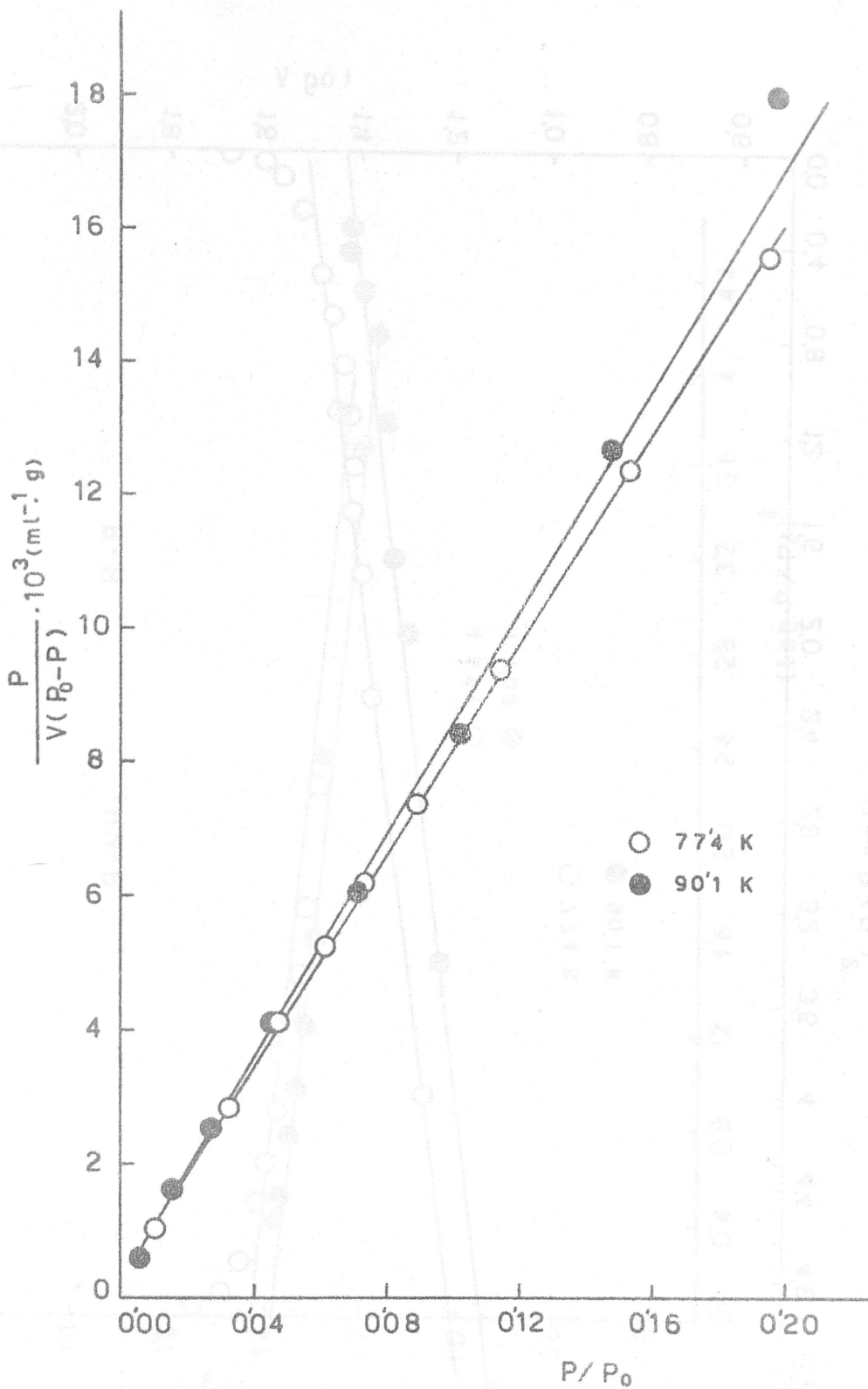


FIGURA 4.17.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Ba

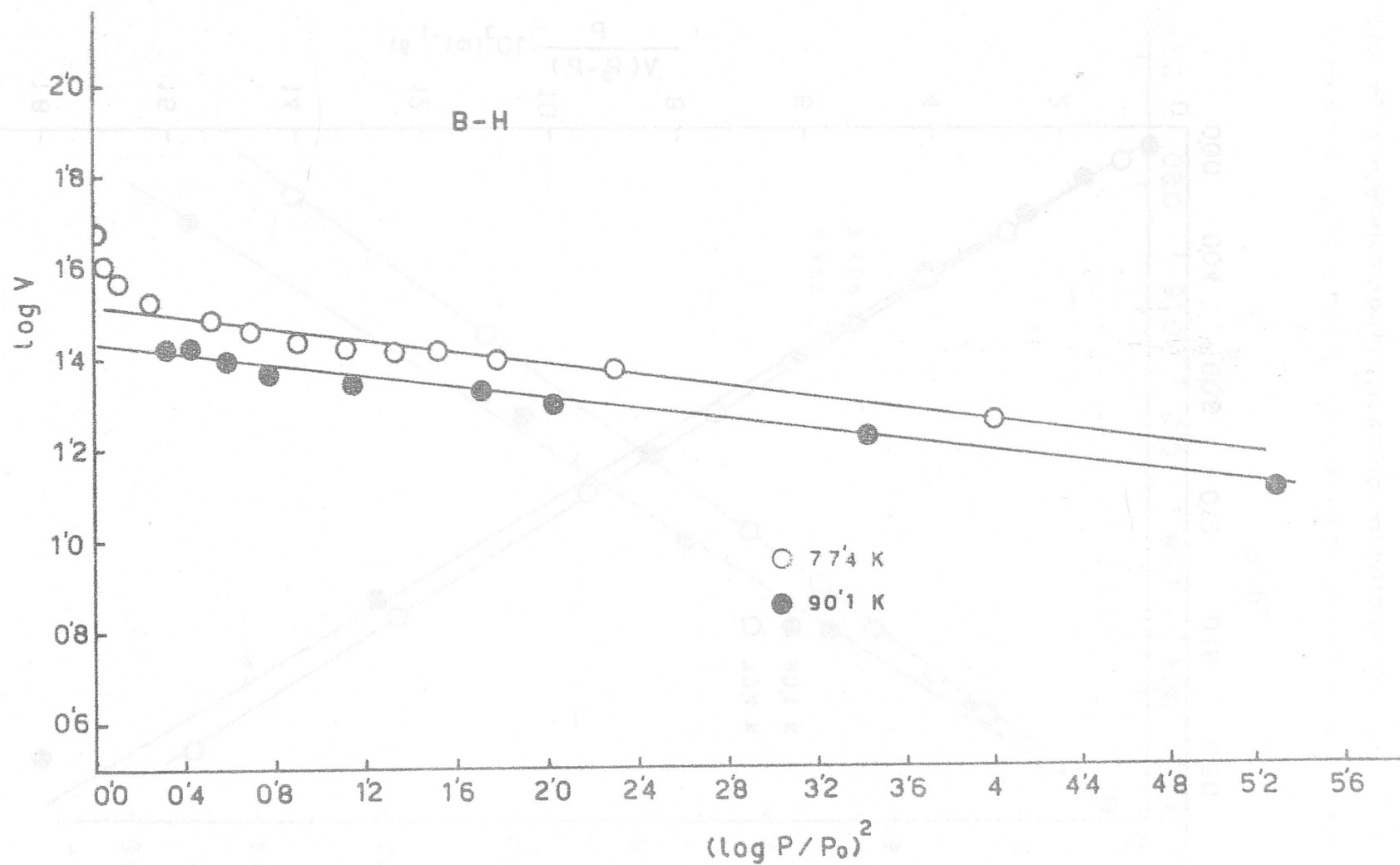


FIGURA 4.18.- Aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-H

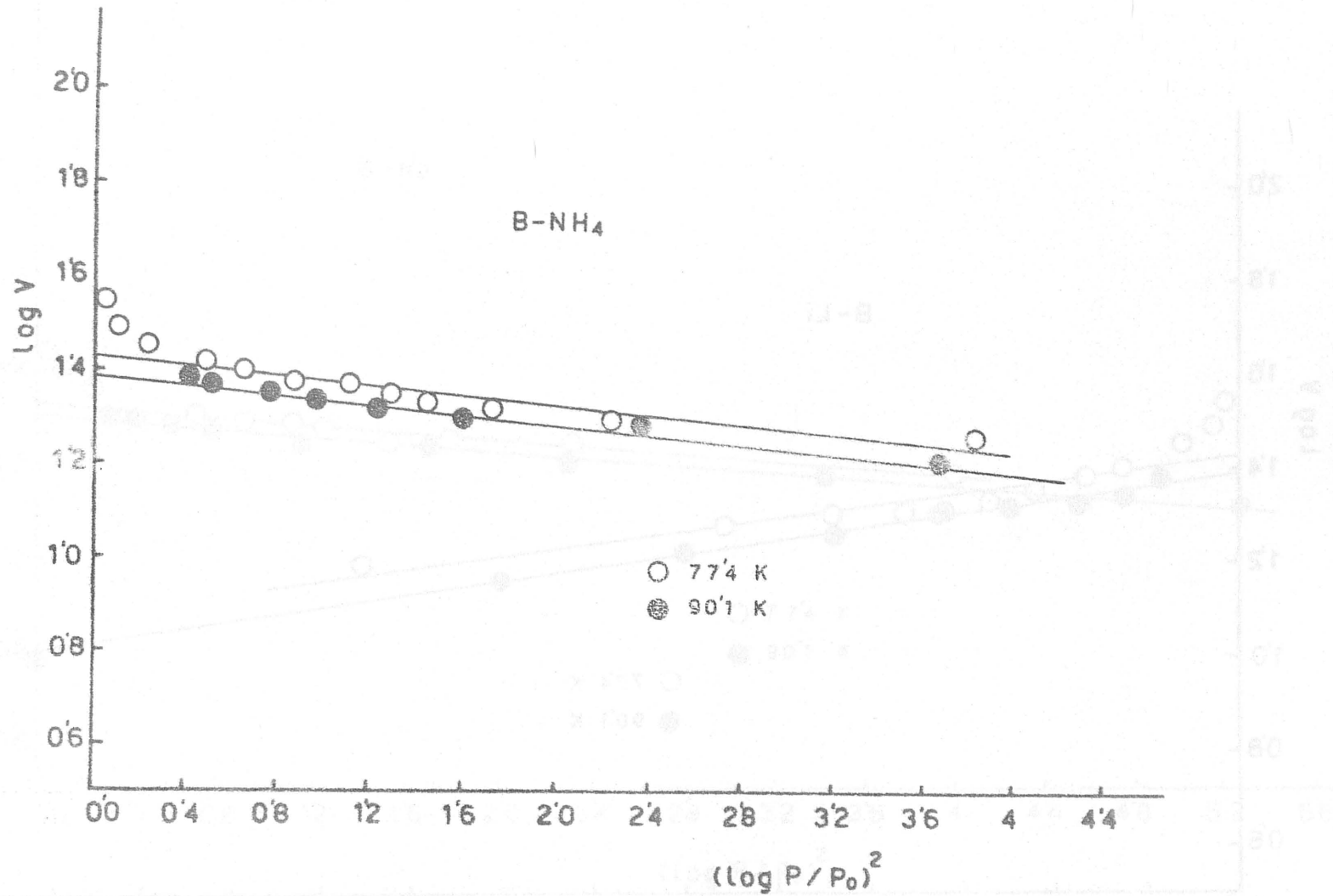


FIGURA 4.19.- Aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre  $B-NH_4$

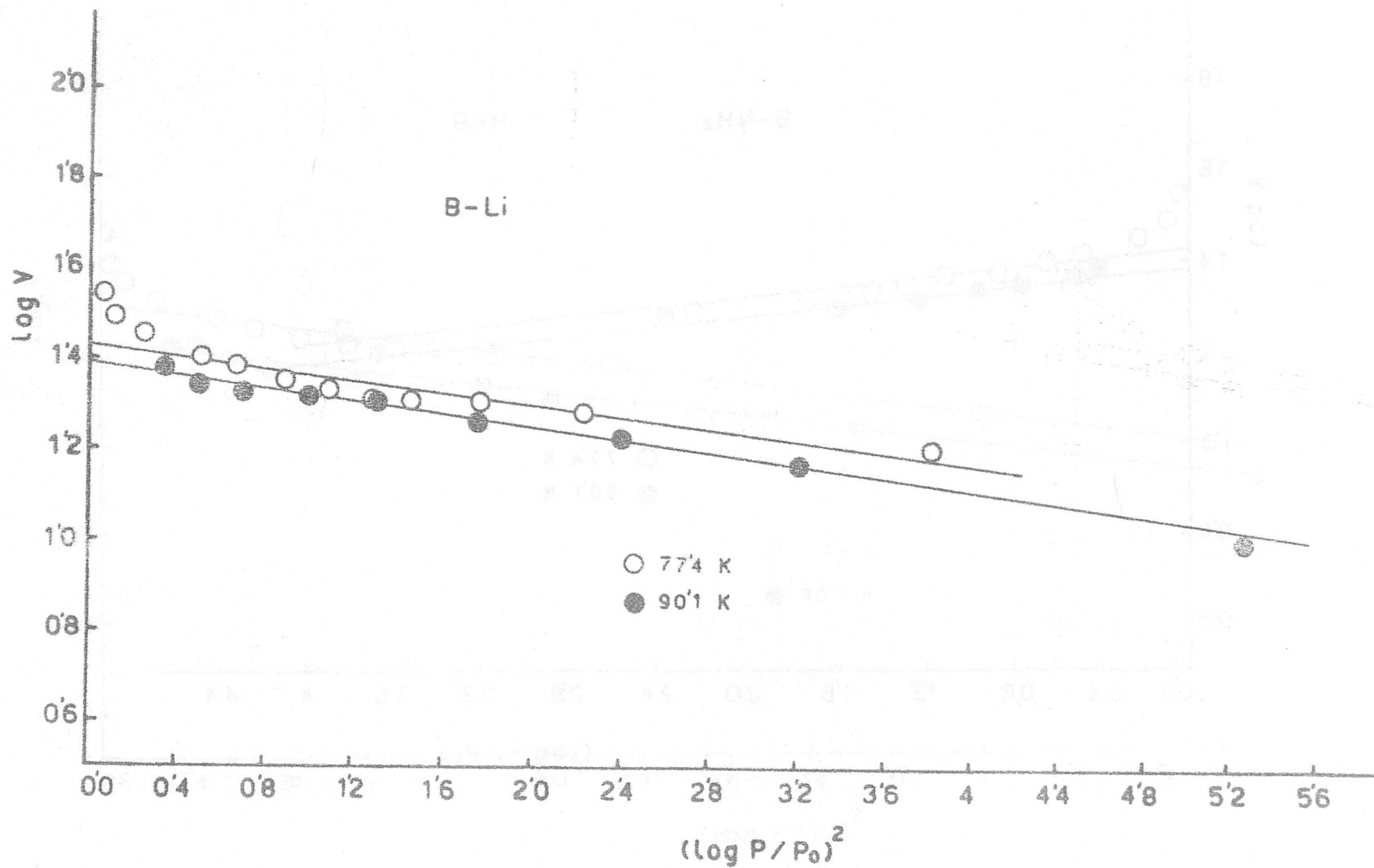


FIGURA 4.20.- Aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Li

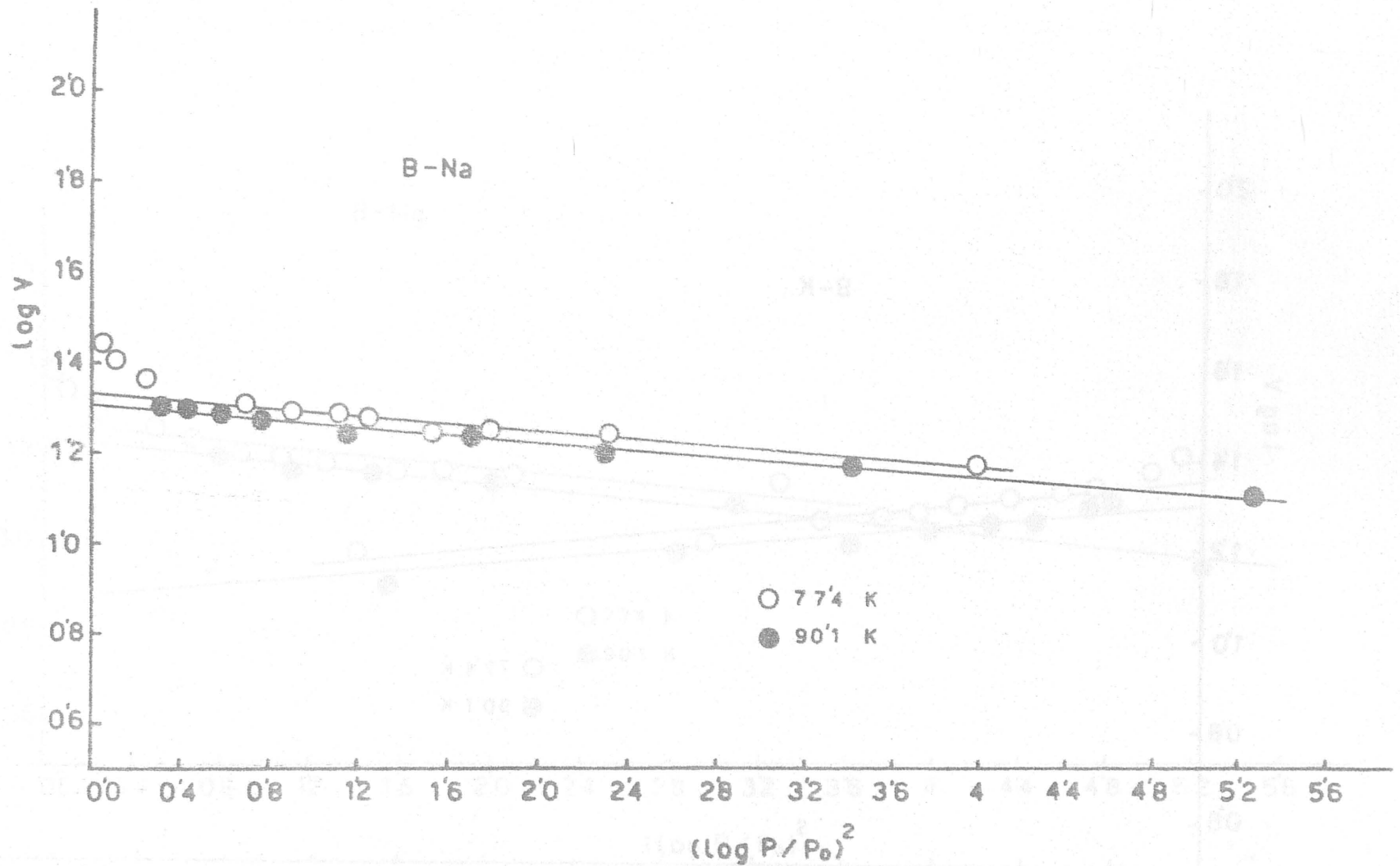


FIGURA 4.21.- Aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Na



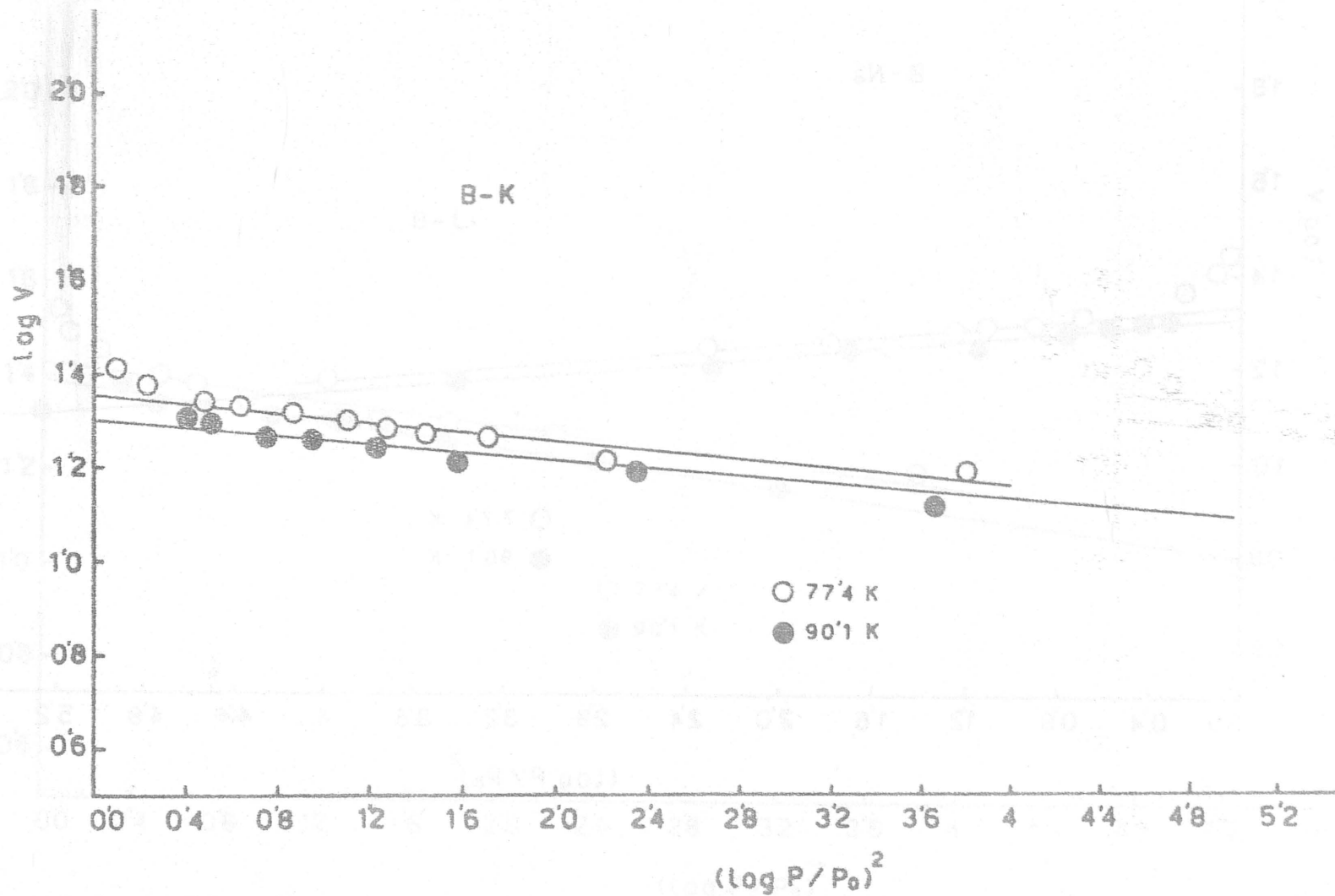


FIGURA 4.22.- Aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-K

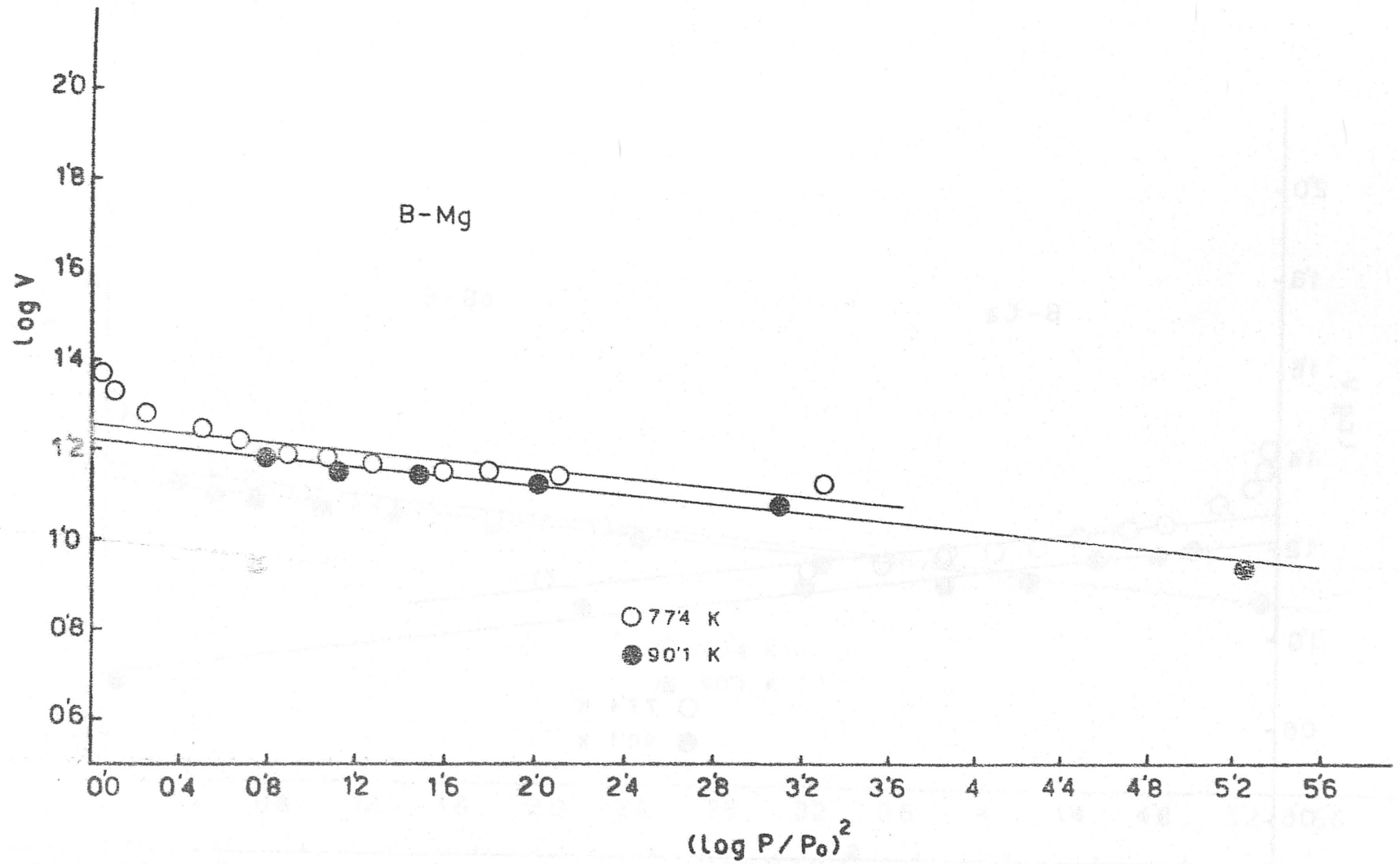


FIGURA 4.23. - Aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Mg

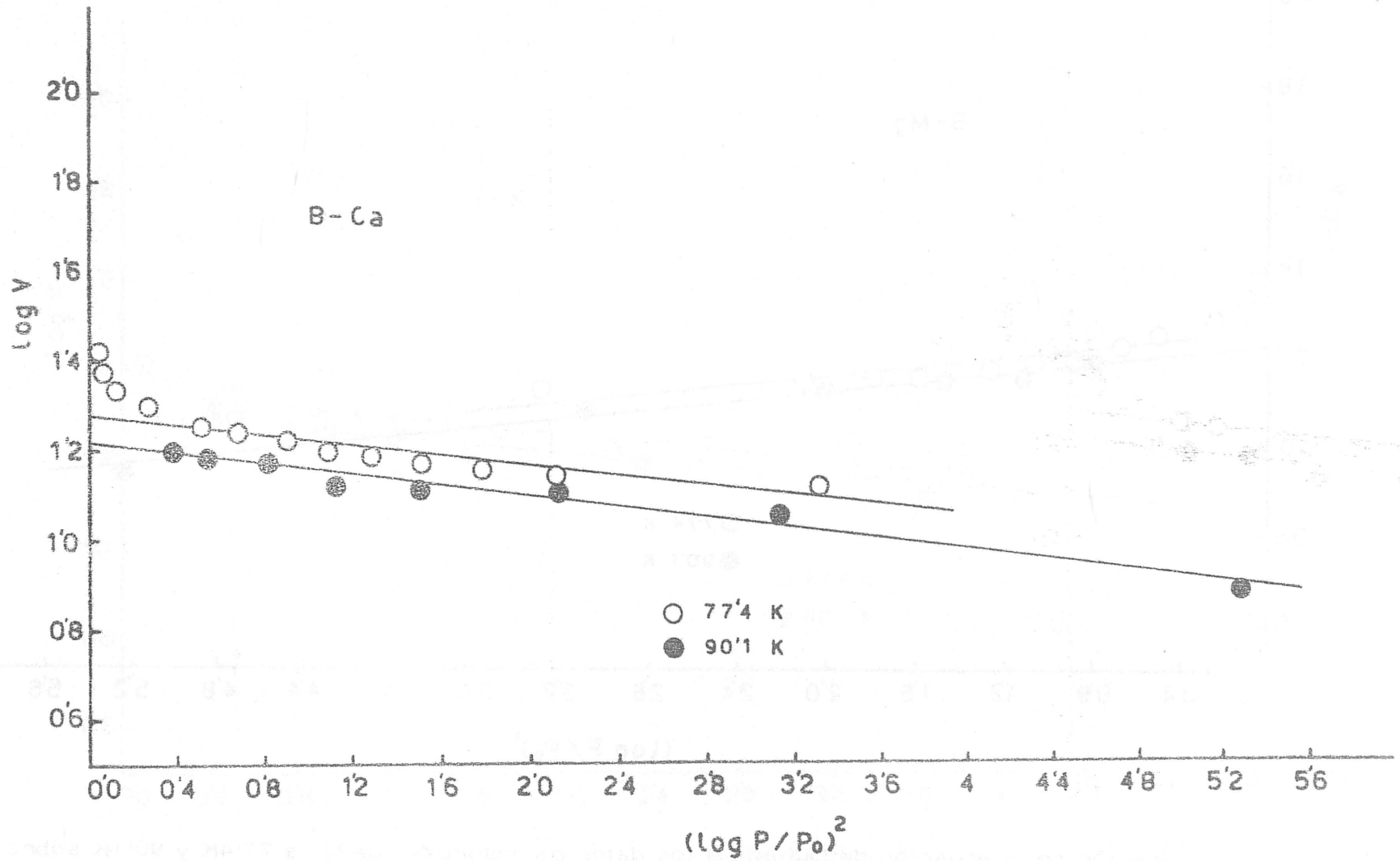


FIGURA 4.24.- Aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Ca

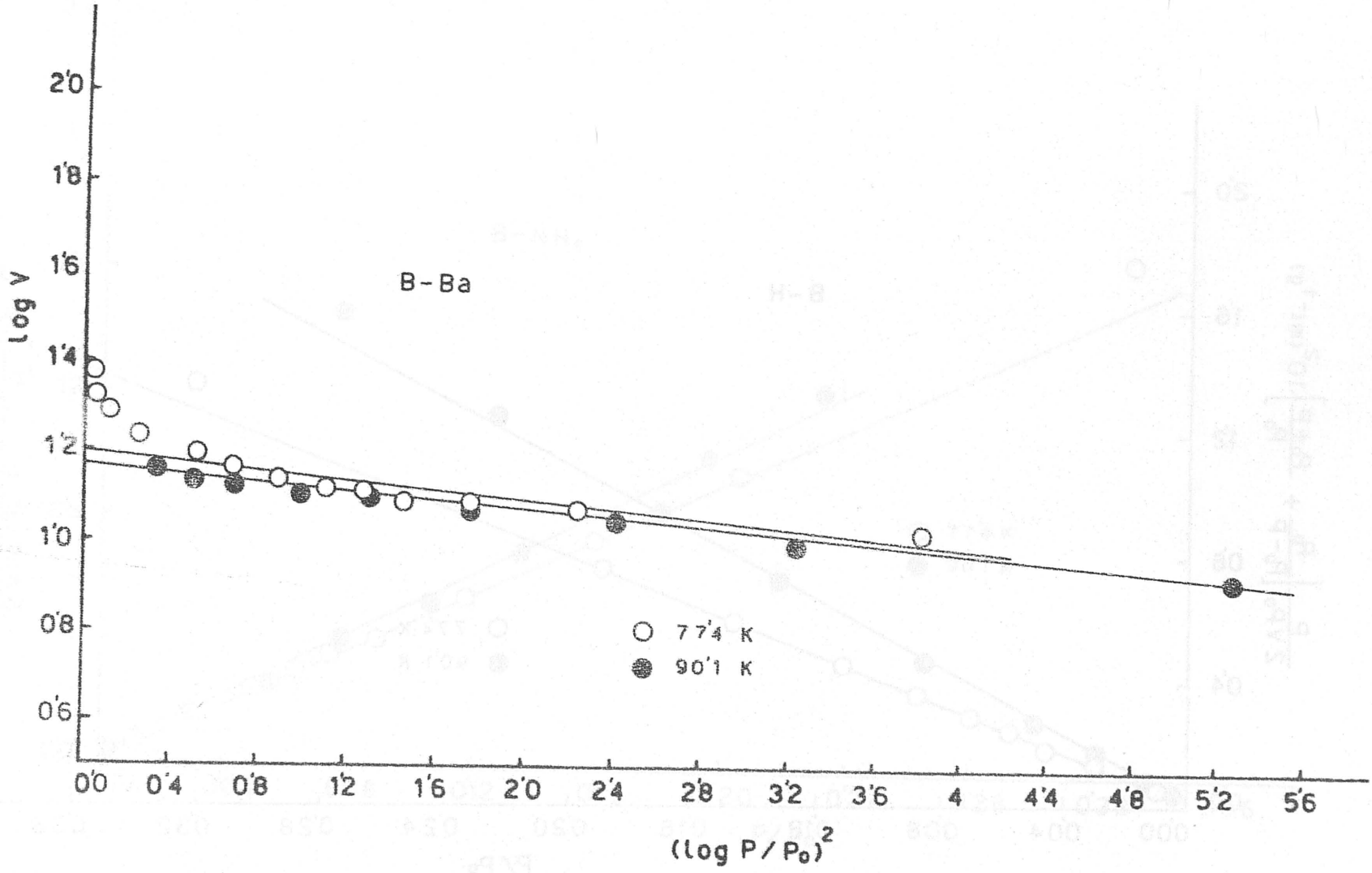
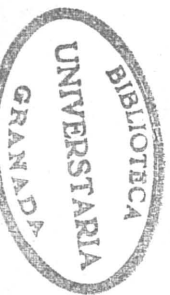


FIGURA 4.25.- Aplicación de la ecuación de Dubinin a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-Ba



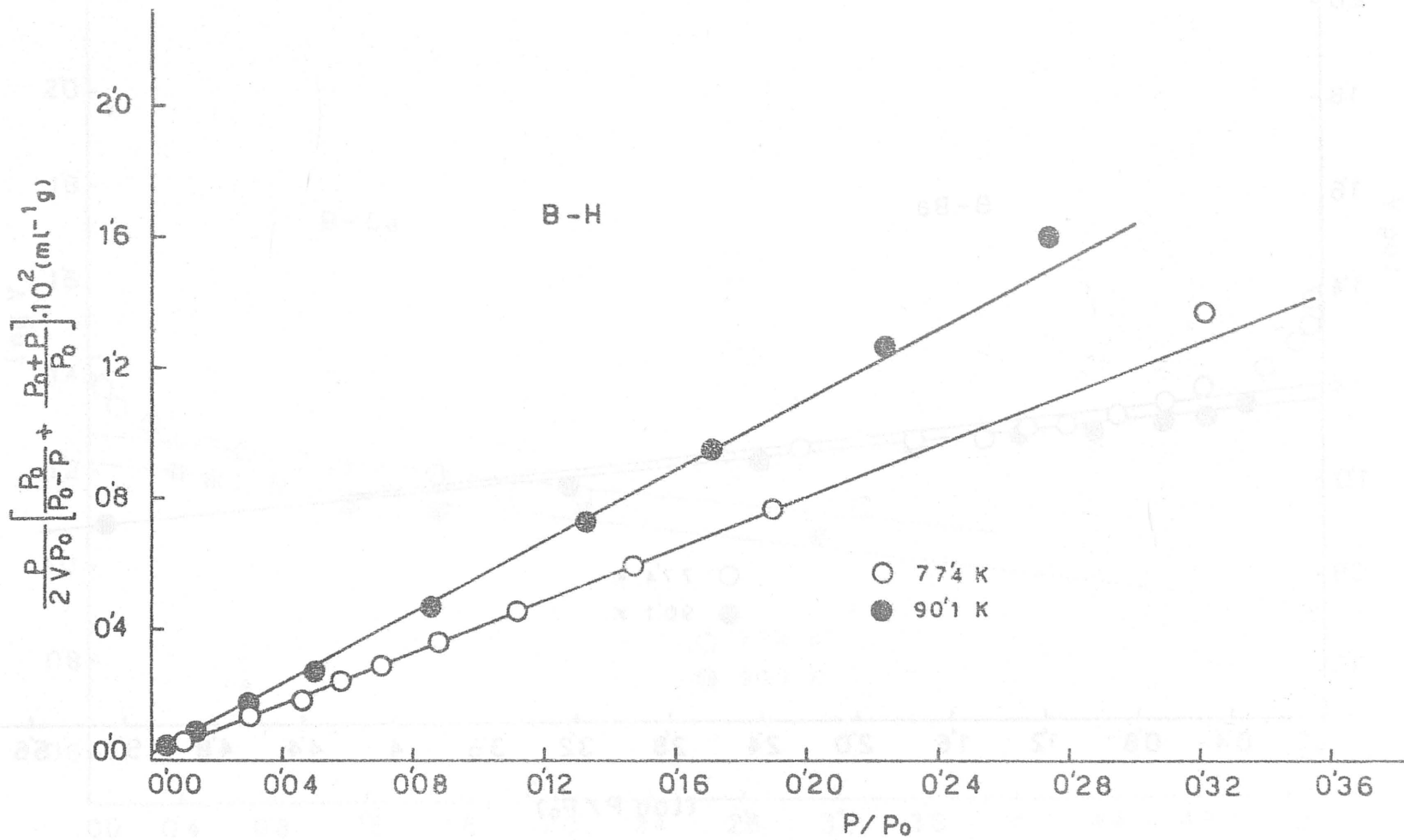


FIGURA 4.26.- Aplicación de la ecuación de L-G a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77'4K y 90'1K sobre B-H

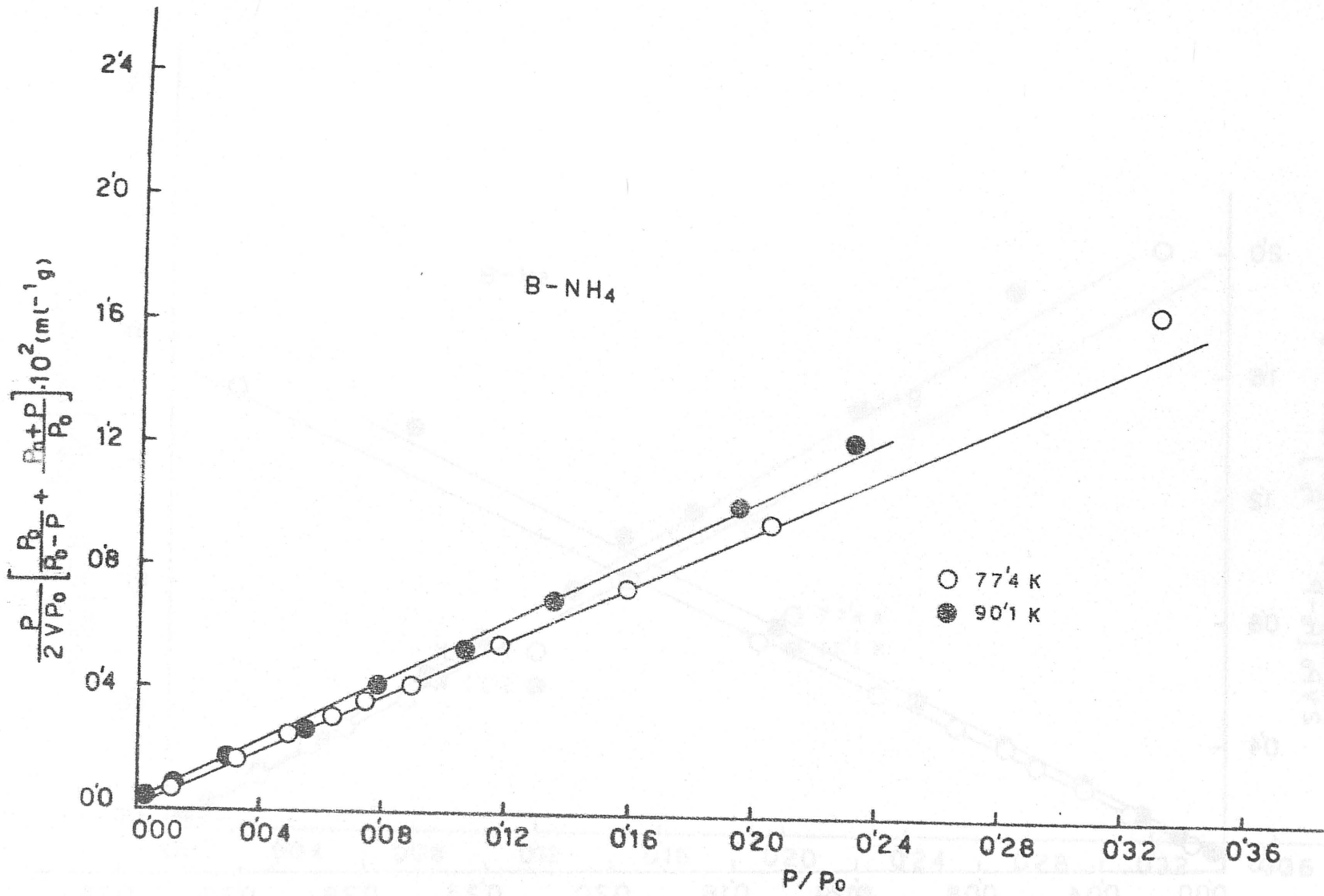


FIGURA 4.27.- Aplicación de la ecuación de L-G a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre  $B-NH_4$

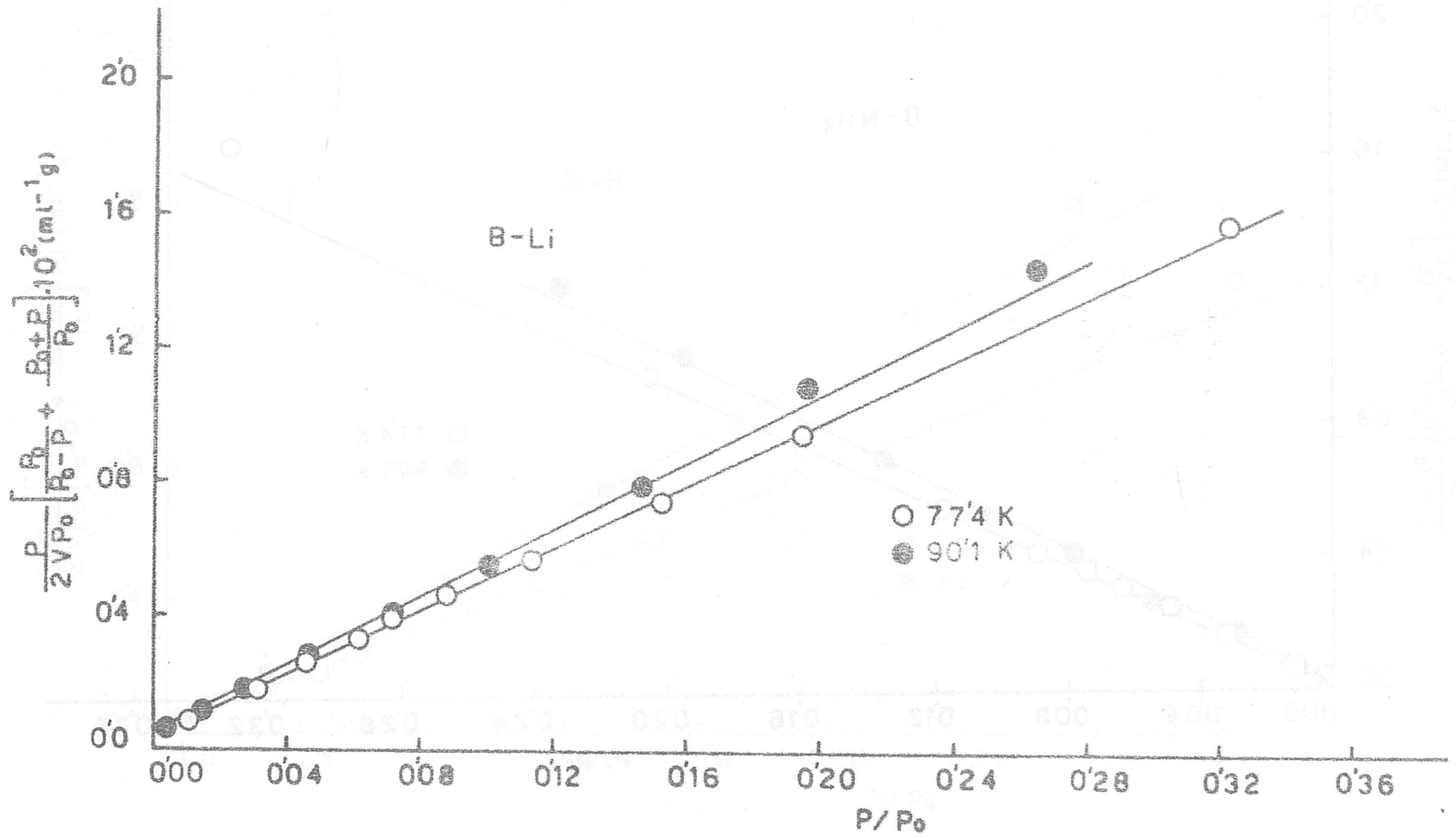


FIGURA 4.28. - Aplicación de la ecuación de L-G a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-Li

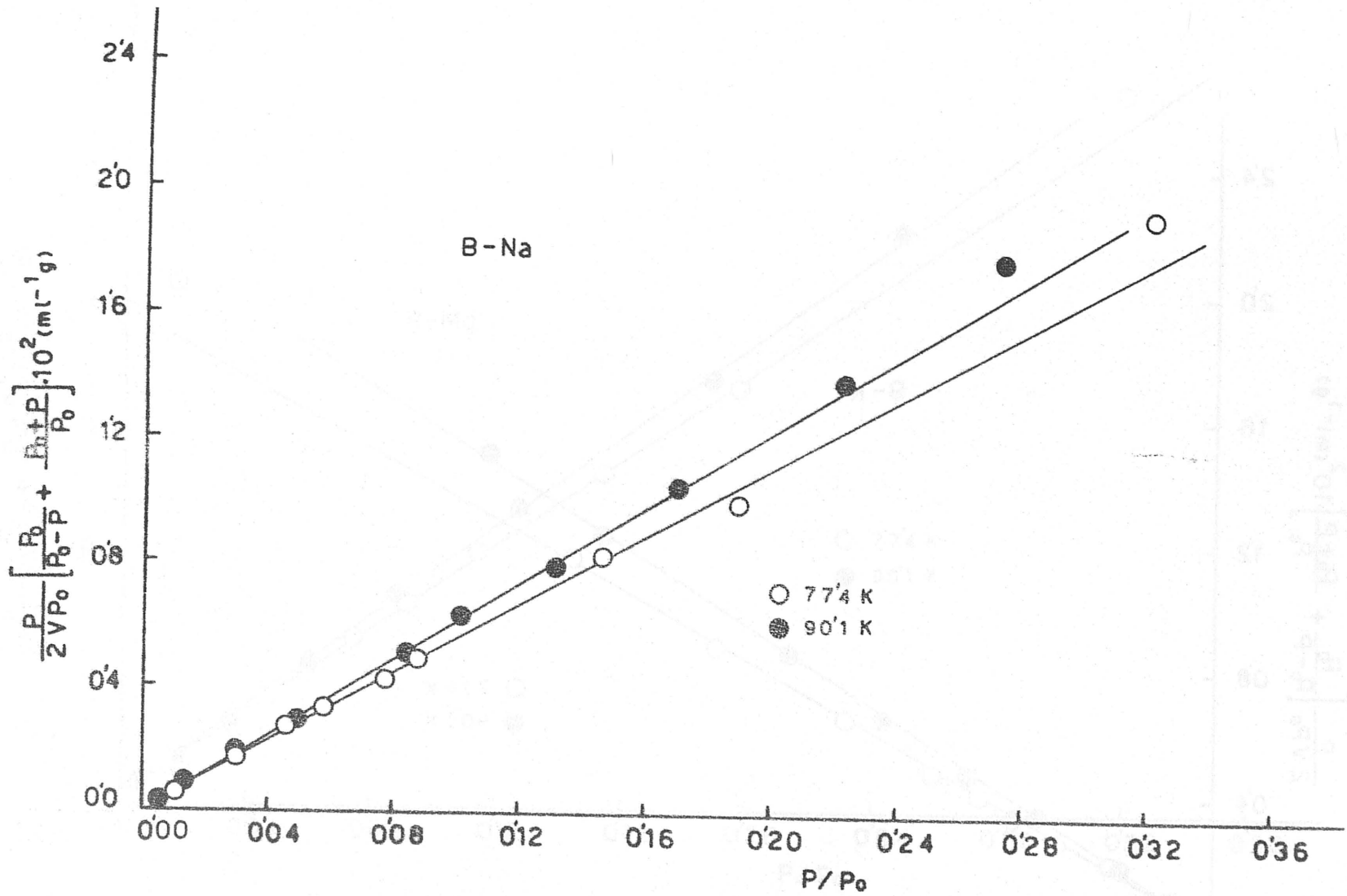


FIGURA 4.29.- Aplicación de la ecuación de L-G a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Na



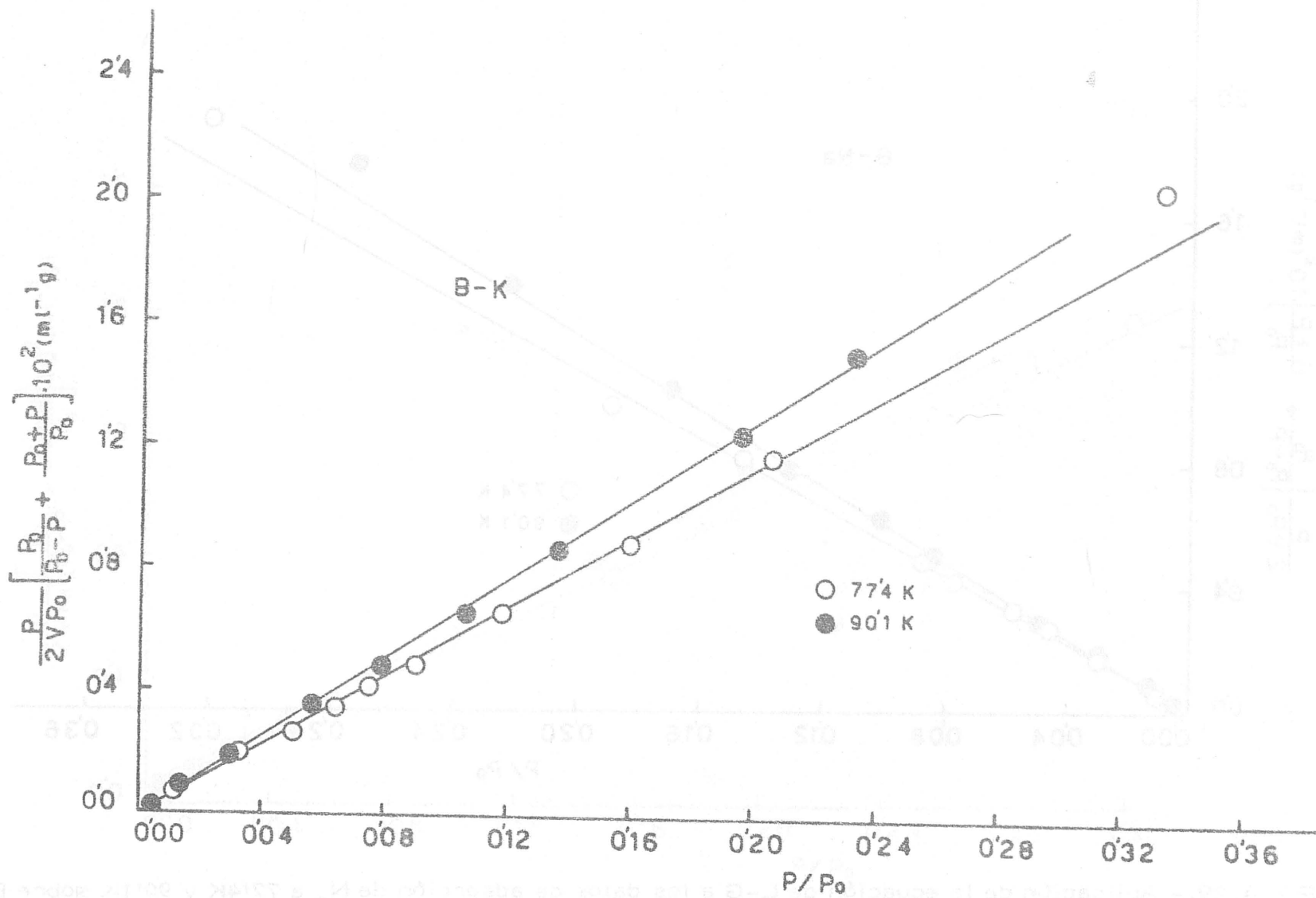


FIGURA 4.30.- Aplicación de la ecuación de L-G a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-K

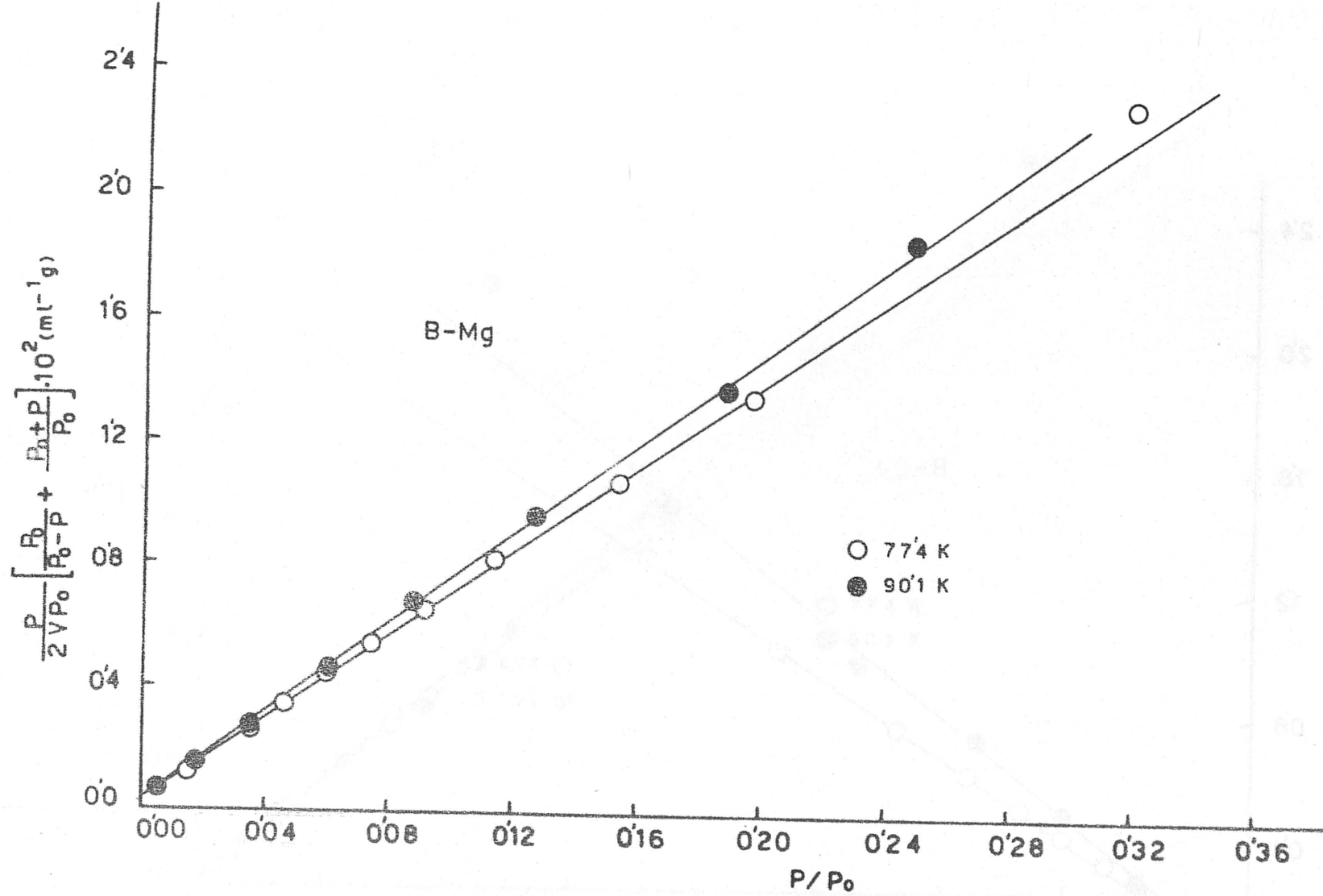


FIGURA 4.31.- Aplicación de la ecuación de L-G a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-Mg

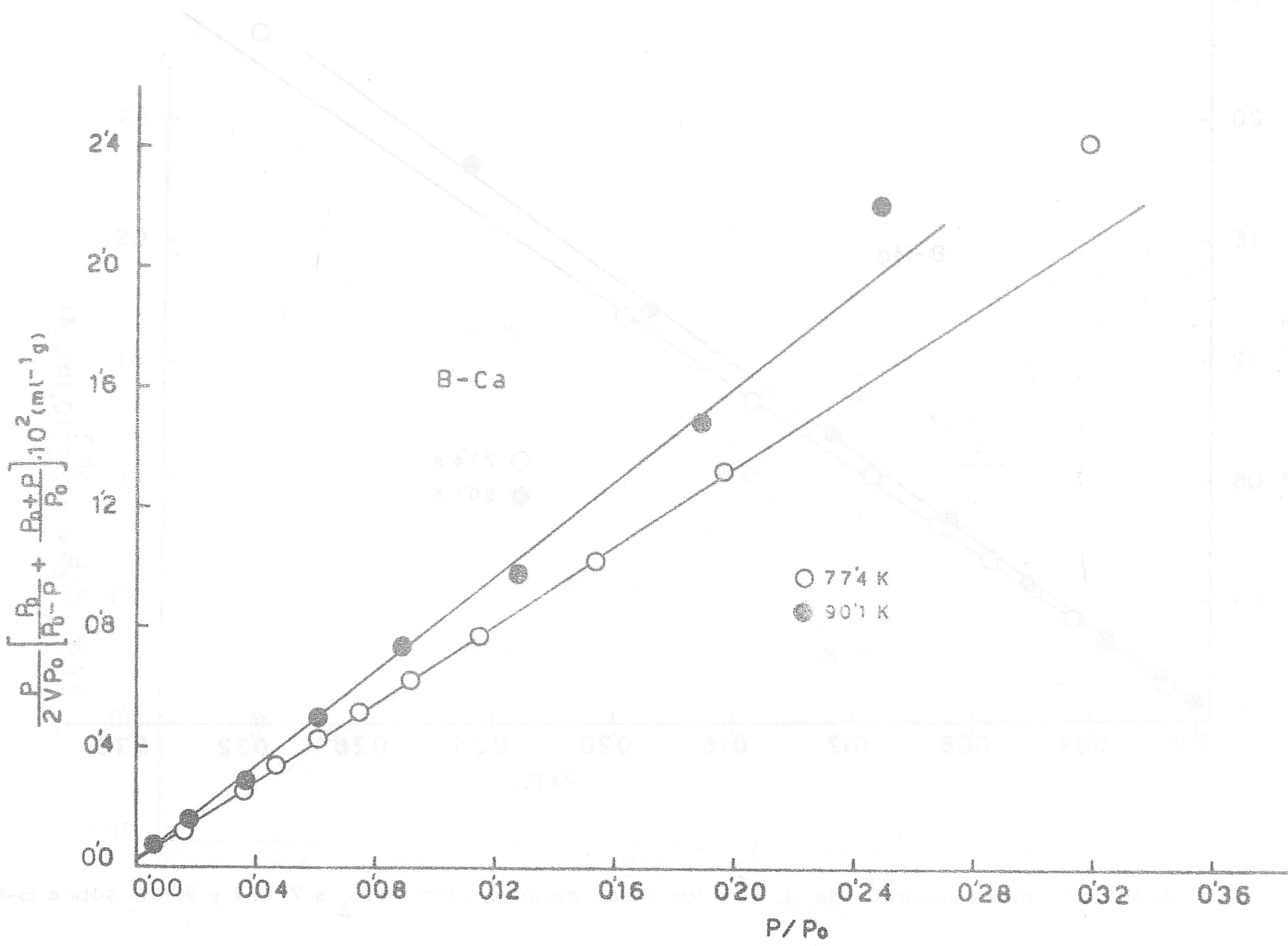


FIGURA 4.32.- Aplicación de la ecuación de L-G a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-Ca

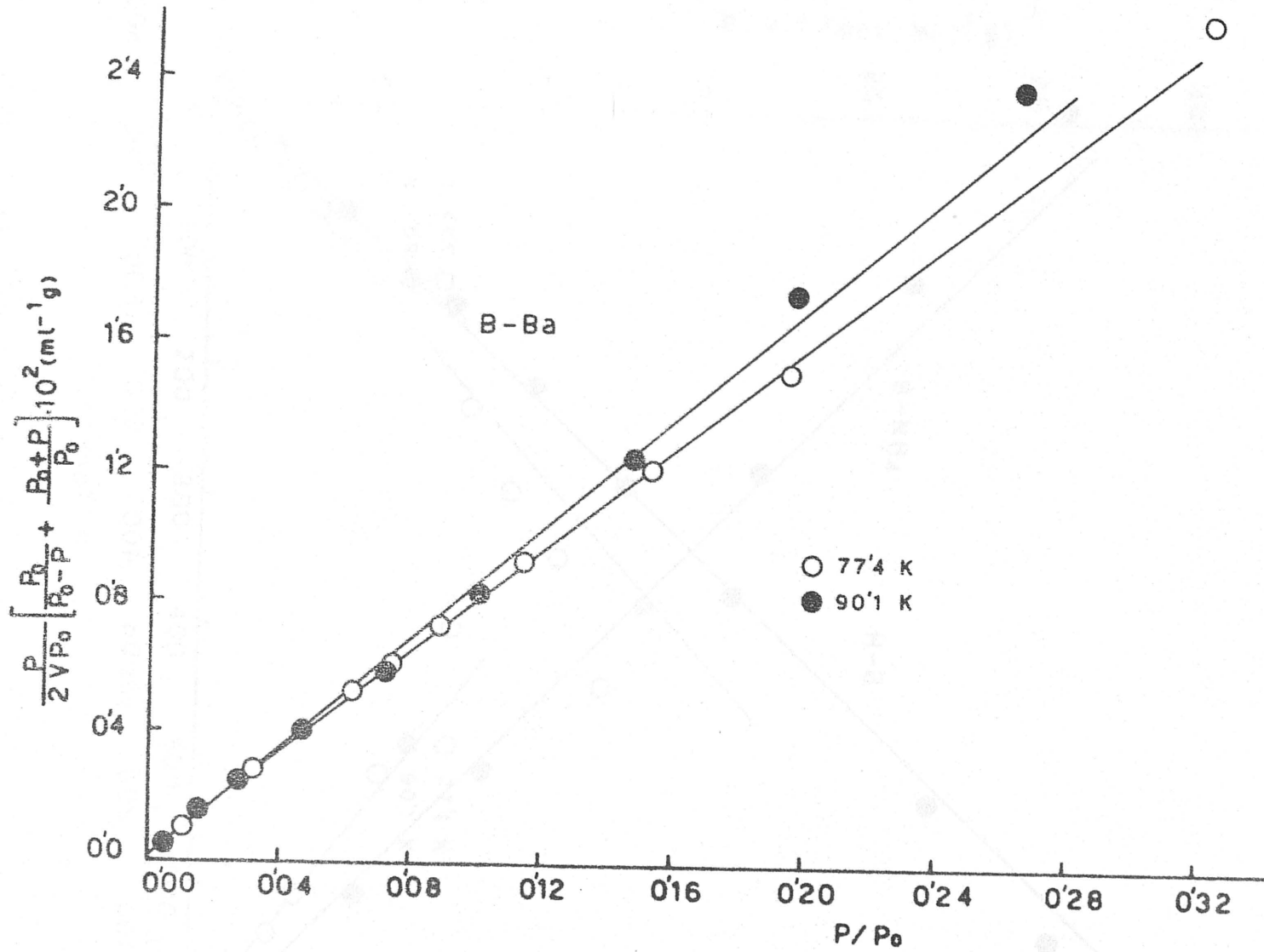


FIGURA 4.33.- Aplicación de la ecuación de L-G a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Ba

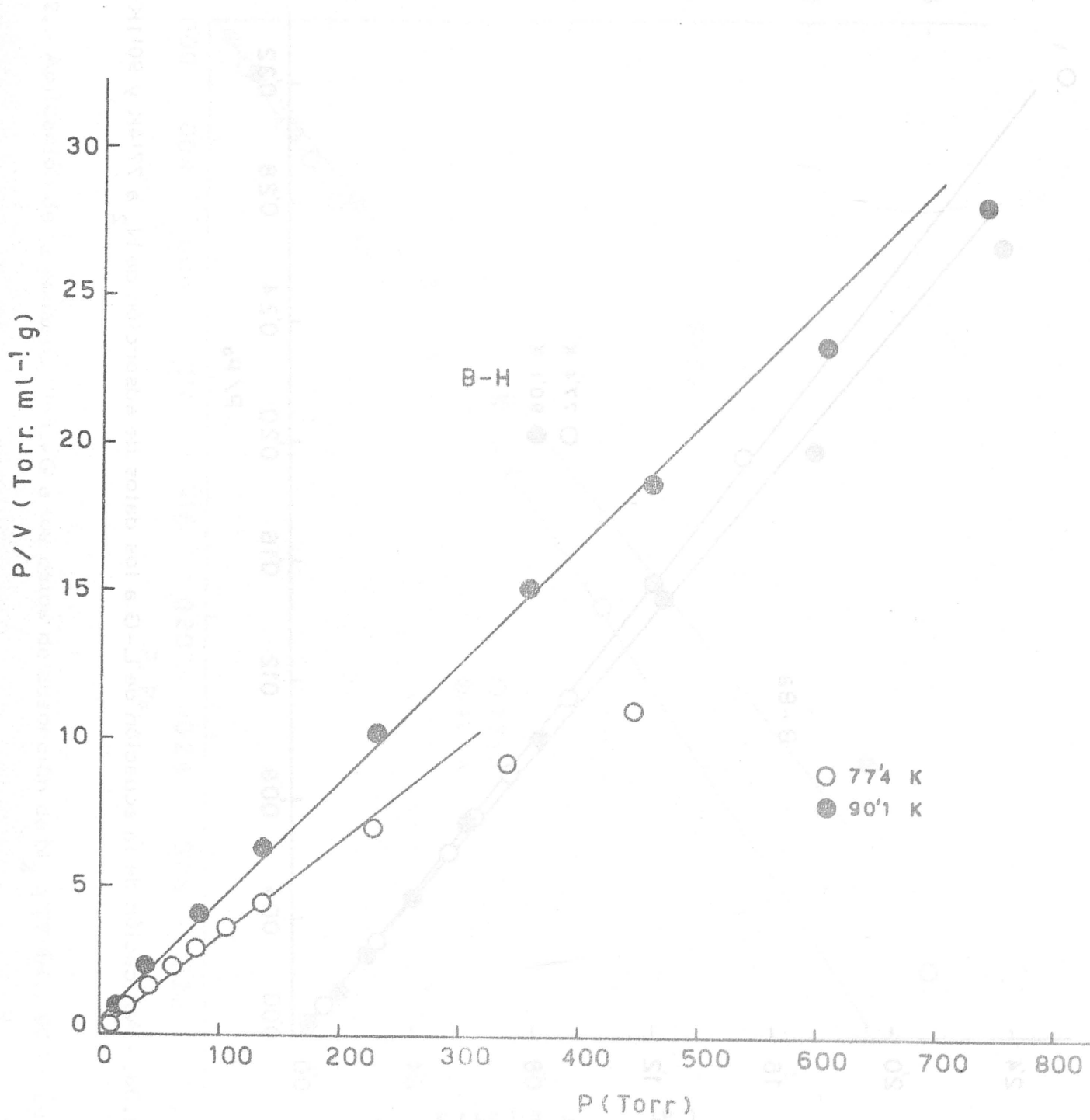


FIGURA 4.34.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-H

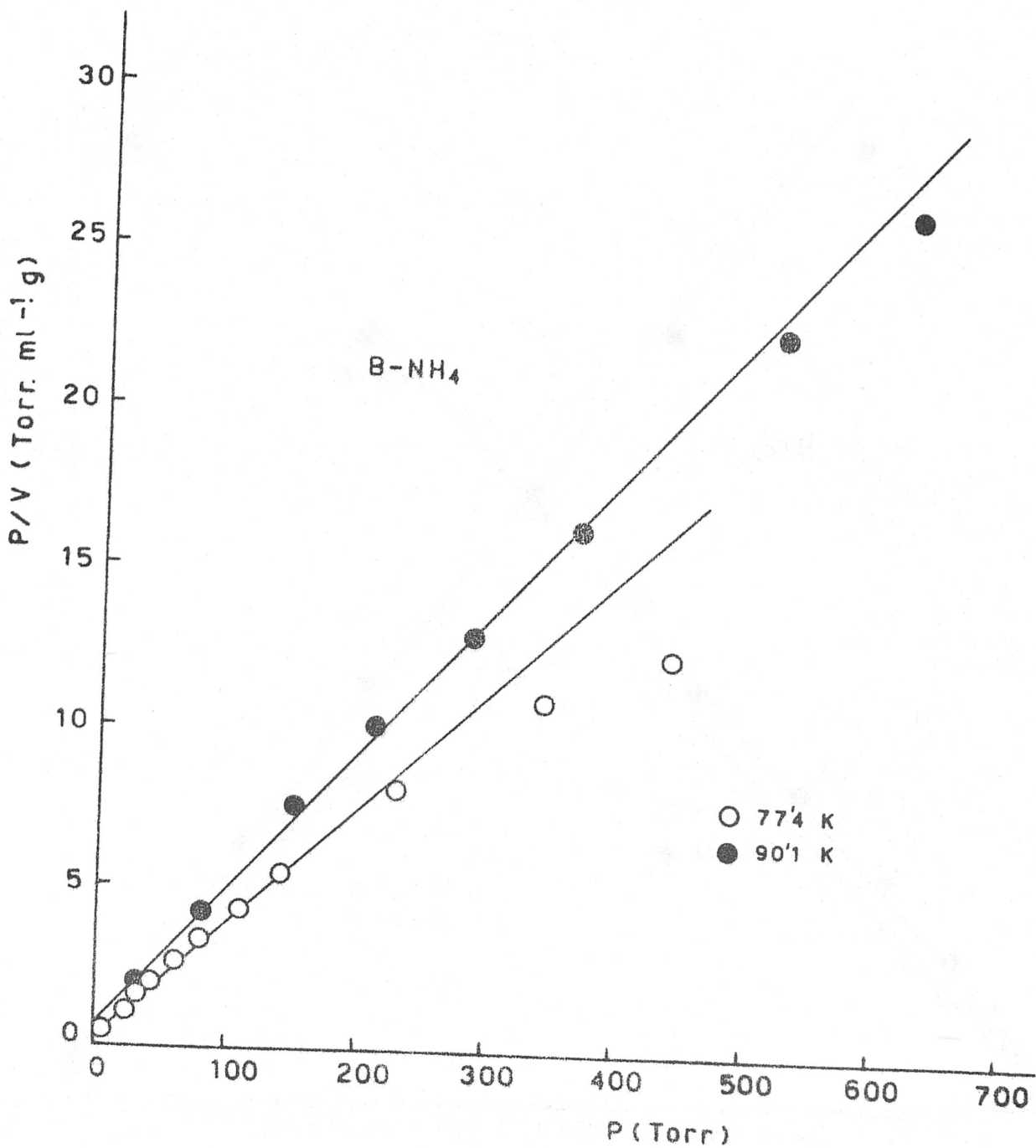


FIGURA 4.35.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-NH<sub>4</sub>

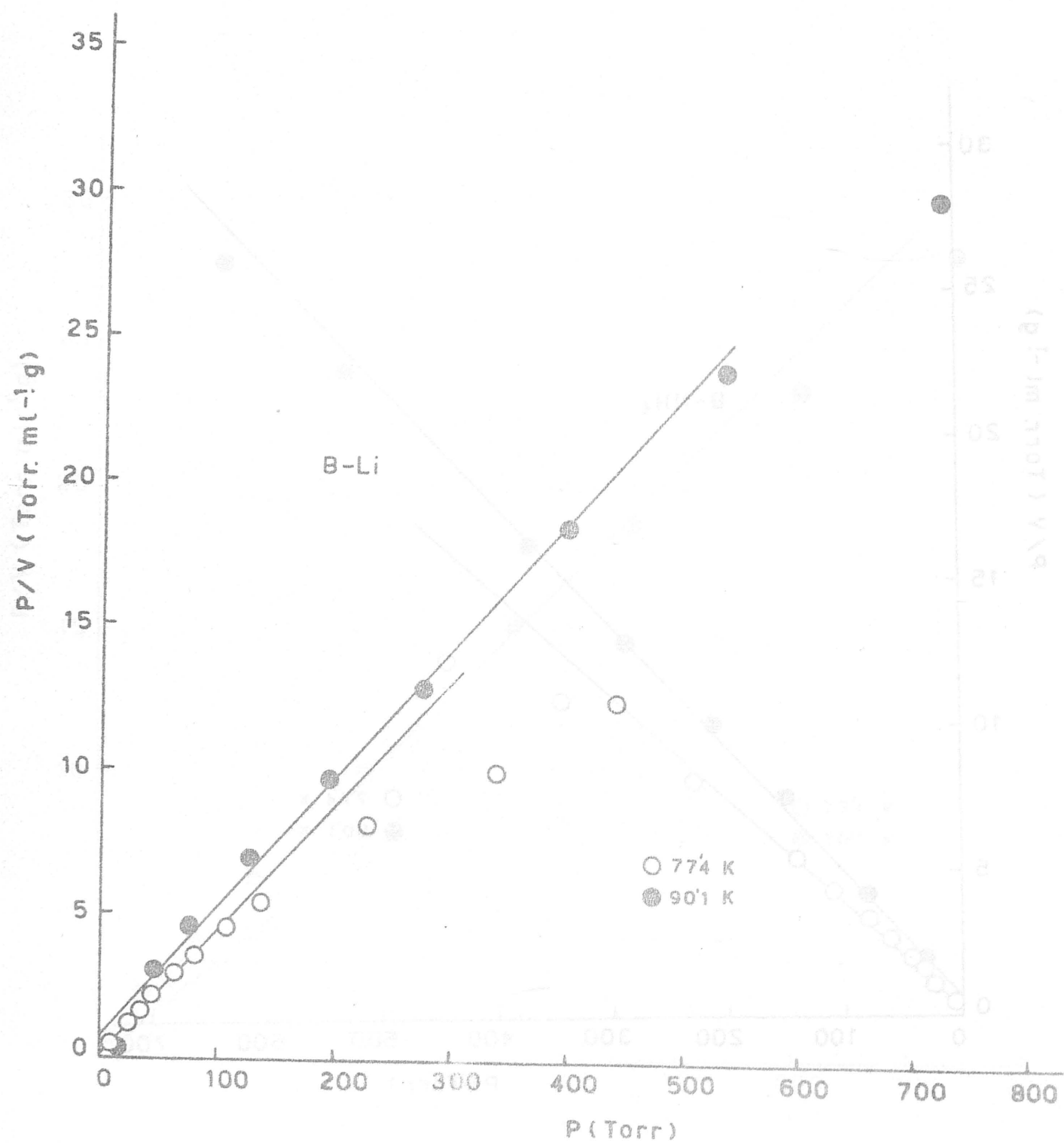


FIGURA 4.36.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Li

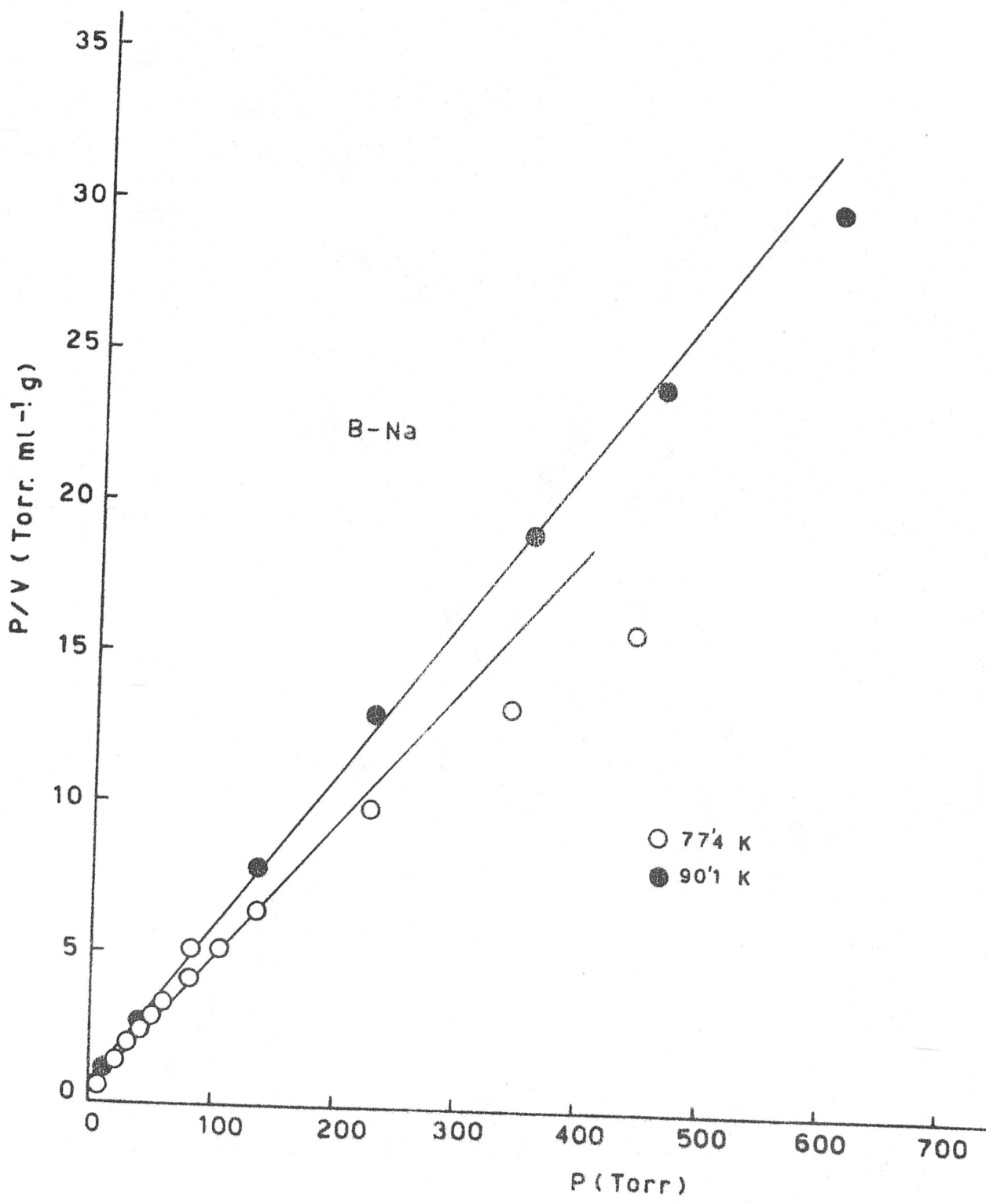


FIGURA 4.37.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-Na



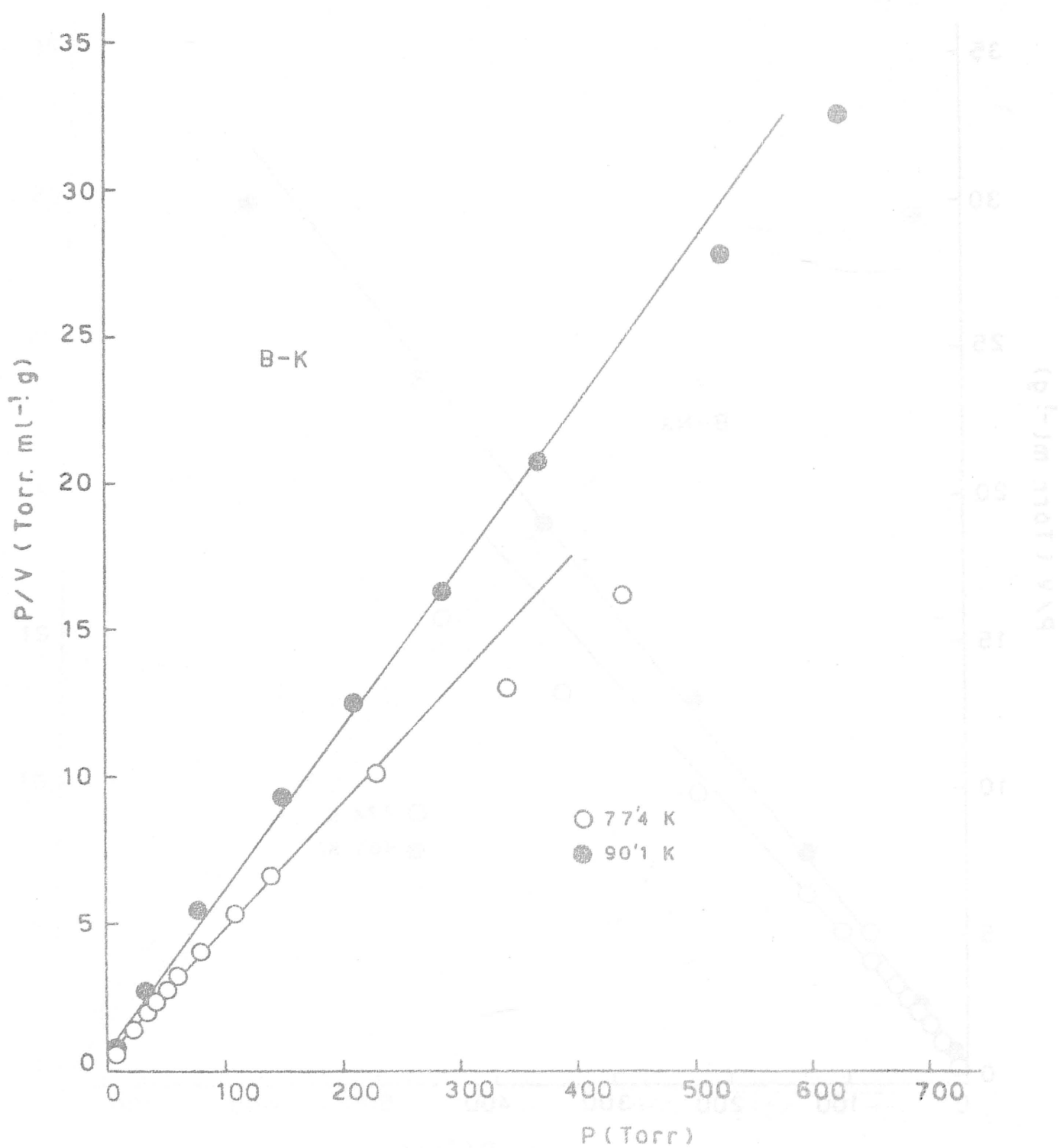


FIGURA 4.38.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-K

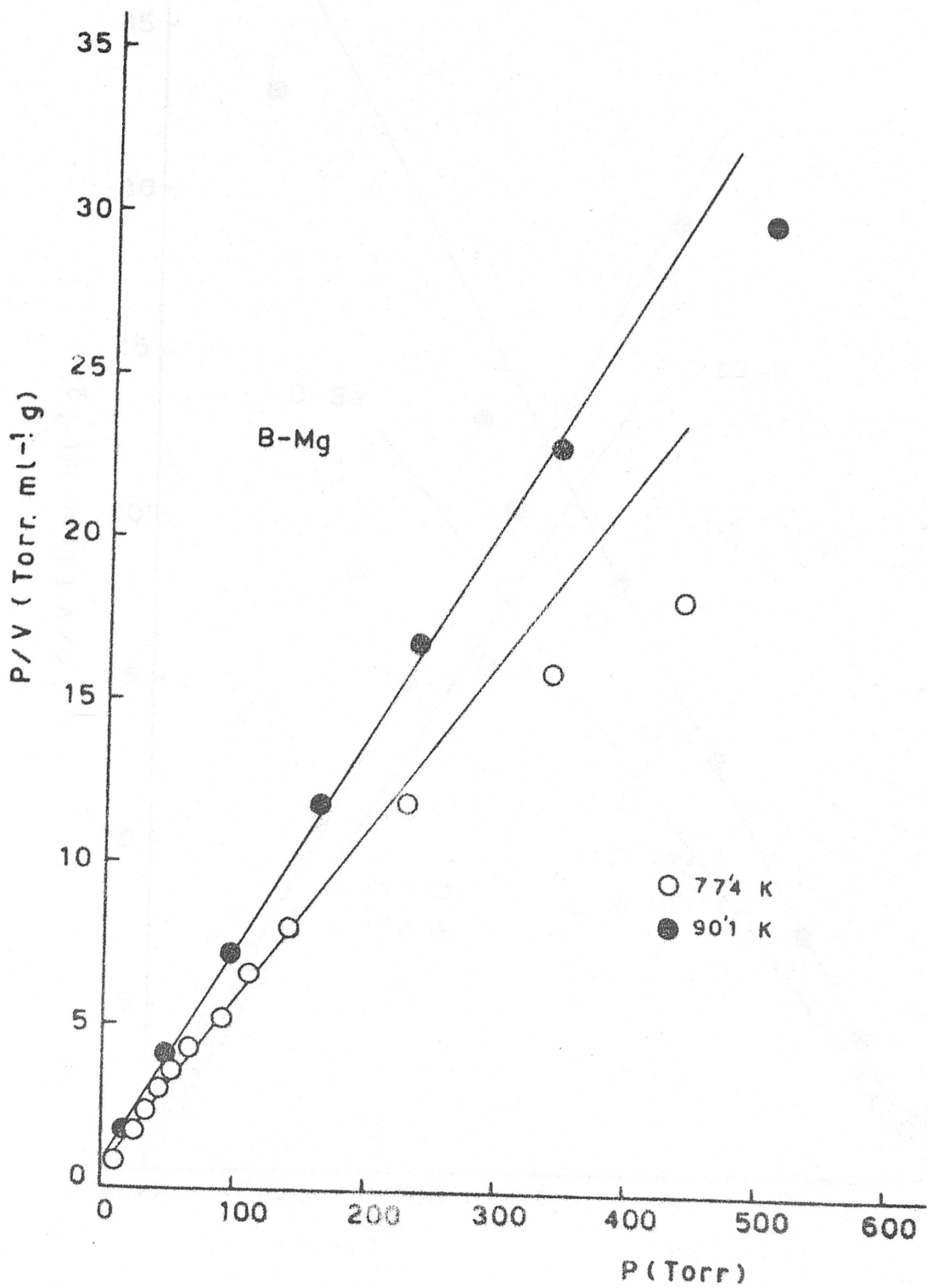


FIGURA 4.39.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Mg

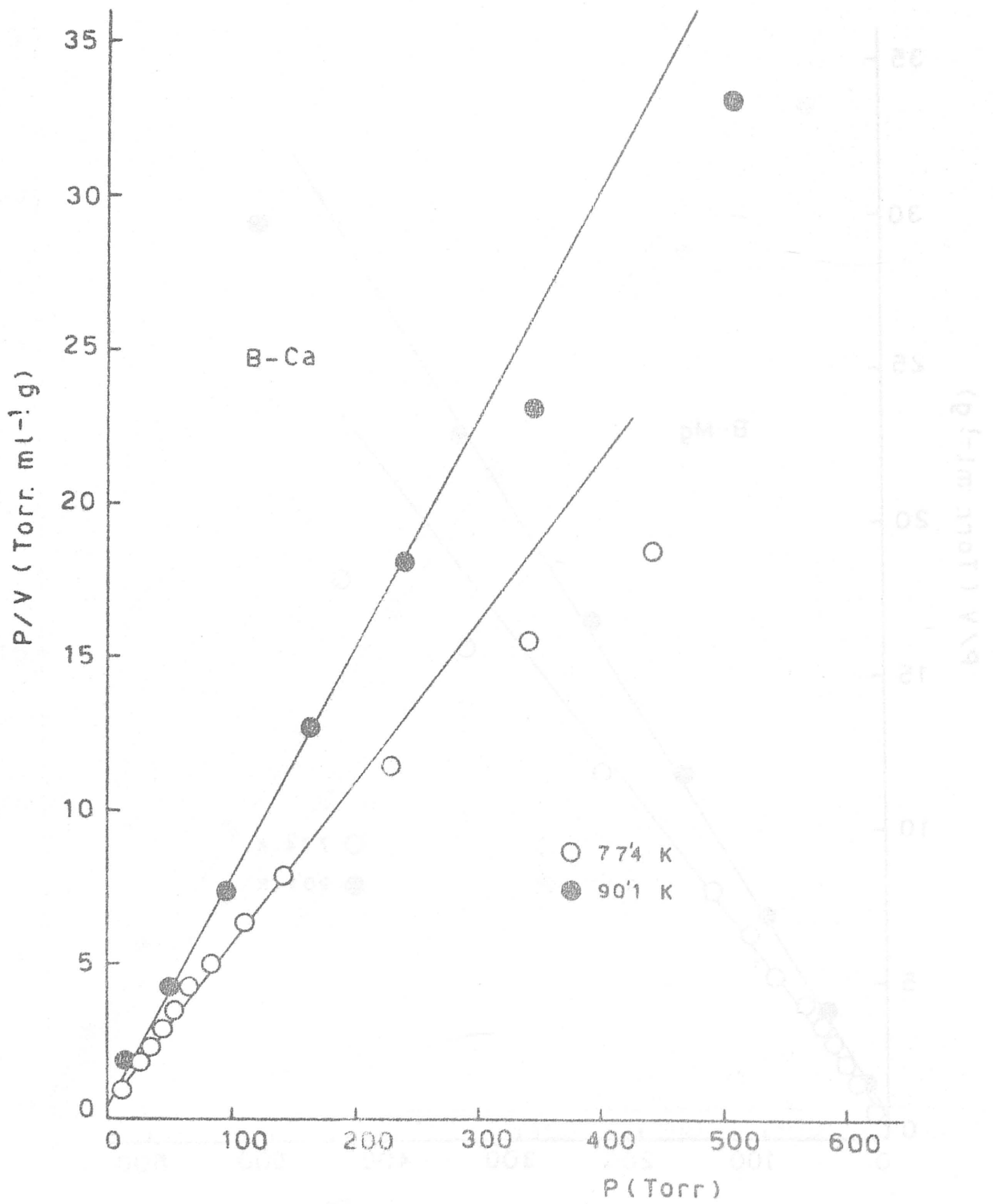


FIGURA 4.40.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción de  $N_2$  a 77.4K y 90.1K sobre B-Ca

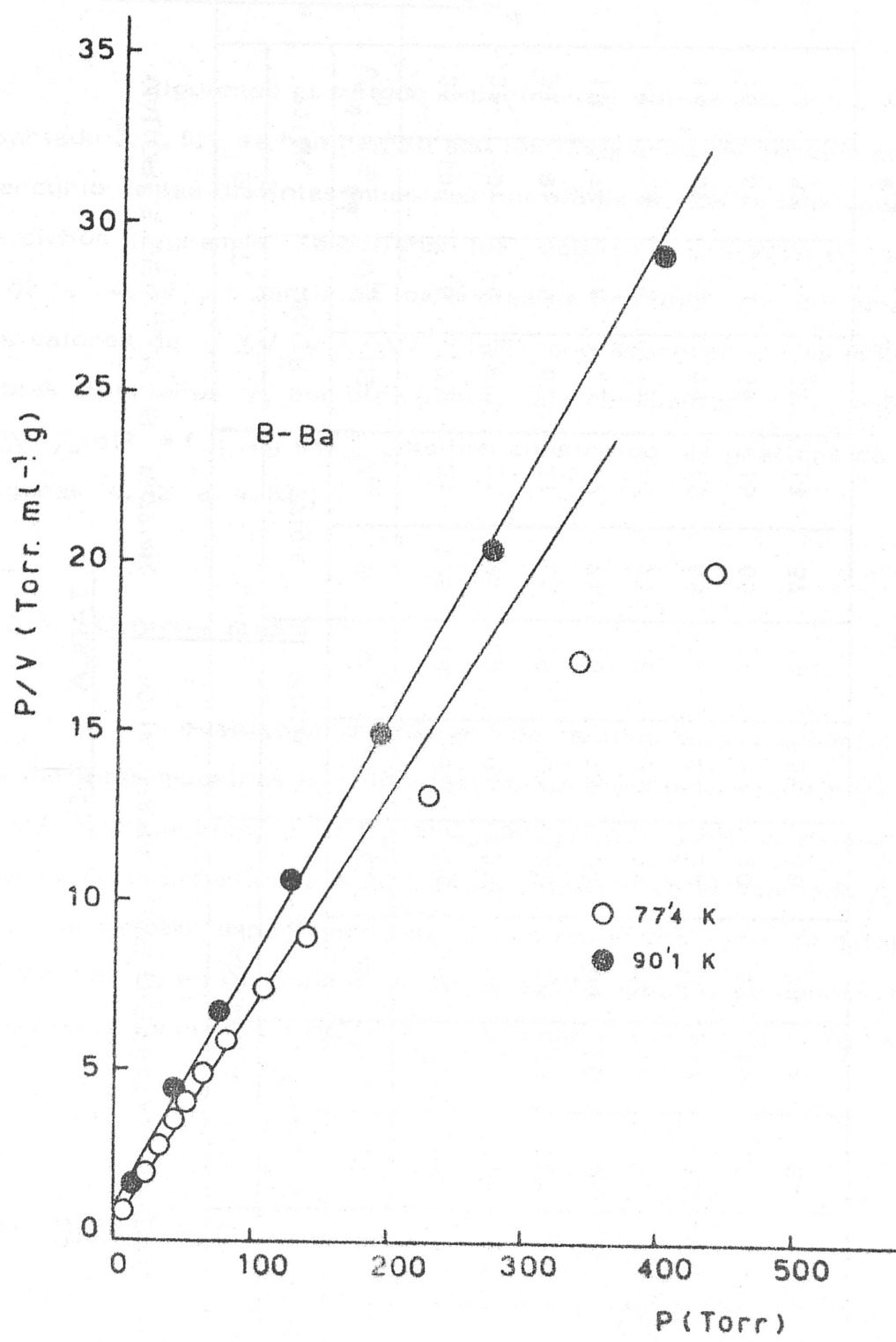


FIGURA 4.41.- Aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77.4K y 90.1K sobre B-Ba

TABLA 4.51

VALORES DE  $V_m$  Y  $S$  A 77°K Y 90°K PARA LAS DISTINTAS MUESTRAS

Muestra	B. E. T.				L-G				LANGMUIR				DUBININ			
	77°K		90°K		77°K		90°K		77°K		90°K		77°K		90°K	
	$V_m^*$	$S^{**}$	$V_m$	$S$	$V_m$	$S$	$V_m$	$S$	$V_m$	$S$	$V_m$	$S$	$V_m$	$S$	$V_m$	$S$
B-H	25	109	16	73	25	109	18	82	34	148	27	123	32	139	27	123
B-NH <sub>4</sub>	21	91	19	87	21	91	20	91	29	126	26	119	27	117	25	114
B-Li	21	91	19	87	21	91	19	87	27	118	23	105	27	117	25	114
B-Na	17	74	16	73	17	74	16	73	24	104	20	91	21	91	20	91
B-K	17	74	16	73	16	74	16	73	23	100	19	87	22	96	19	87
N-Mg	14	61	13	59	15	65	14	64	20	87	17	78	18	78	17	78
B-Ca	14	61	13	59	15	65	13	59	20	87	16	73	17	74	16	73
B-Ba	13	57	12	55	13	57	12	55	18	78	14	64	16	70	15	69

\*  $V_m$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

\*\*  $S$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

#### 4.2.5. - Porosimetría de mercurio

Siguiendo el método experimental que se describió en el apartado 3.2.5., se han registrado los diagramas de porosimetría de mercurio de las distintas muestras homoiónicas. De la adecuada lectura de dichos diagramas se obtienen los datos que aparecen en las Tablas 4.52 a 4.59, a partir de los cuales se han obtenido, por una parte, los valores de  $\Sigma V_p$  y  $\Delta V / \Delta \lg R$  que aparecen en las mismas tablas anteriores y, por otra parte, al representar  $\Sigma V_p = f(\bar{R})$  y  $\Delta V / \Delta \lg R = f[\log(R)]$ , se han construido las gráficas de las Figuras 4.42 a 4.52.

#### 4.2.6. - Centros ácidos

La evaluación del número de centros ácidos superficiales de las distintas muestras homoiónicas, se ha efectuado a partir de las isothermas de retención, a 10°C, 15°C, 20°C, 25°C y 30°C de n-butilamina en disolución ciclohexánica, según se ha expuesto en el apartado 3.2.6. Siguiendo dicho método experimental se han obtenido una serie de datos que se encuentren en las Tablas 4.60 a 4.67. Cuando se representan dichos datos en la forma  $X = f(C/C_0)$  se obtienen las gráficas 4.53 a 4.60.

### 4.3. - DIMETOATO

#### 4.3.1. - Purificación

El proceso de purificación del dimetoato comercial (95% de

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA B-H

$P(Kg/cm^2)$	$\Sigma V_p(cm^3/g)$	R(A)	$\Delta V/\Delta \lg R$
2	0'16354	37500	0'32693
3	0'22108	25000	0'48456
4	0'28165	18750	0'28092
5	0'30890	15000	0'21129
10	0'37250	7500	0'13767
15	0'39673	5000	0'02424
20	0'39976	3750	0'06247
25	0'40582	3000	0'11493
30	0'41490	2500	0'09044
35	0'42096	2142	0'05224
40	0'42399	1875	0'05941
45	0'42702	1666	0'00000
50	0'42702	1500	0'05029
100	0'44216	750	0'03443
150	0'44822	500	0'02424
200	0'45125	375	0'00000
250	0'45125	300	0'07658
300	0'45730	250	0'08911
350	0'46336	214	0'00000
400	0'46336	187	0'05769
450	0'46639	166	0'13772
500	0'47245	150	0'03822
600	0'47547	125	0'09181
700	0'48103	107	0'10821
800	0'48759	94	—
900	0'48456	83	0'20659
1000	0'49365	75	0'14404
1100	0'49970	68	0'08911
1200	0'50273	63	0'16833
1300	0'50879	58	0'00000
1400	0'50879	54	0'18333
1500	0'51484	50	0'56111
1600	0'52999	47	0'00000
1700	0'52999	44	—
1800	0'52393	42	0'09281
1900	0'52696	39	0'92173
2000	0'54816	37	—

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA B-NH<sub>4</sub>

$P(Kg/cm^2)$	$\Sigma V_p(cm^3/g)$	R(A)	$\Delta V/\Delta \lg R$
3	0'00967	25000	0'61840
4	0'08706	18750	0'63092
5	0'14833	15000	0'33189
10	0'24830	7500	0'16477
15	0'27732	5000	0'10320
20	0'29022	3750	0'98969
25	0'29989	3000	0'81012
30	0'30634	2500	0'04776
35	0'30957	2142	0'05517
40	0'31279	1875	0'00000
45	0'31279	1666	0'06956
50	0'31602	1500	0'53488
100	0'33214	750	0'03636
150	0'33859	500	0'05120
200	0'34504	375	0'00000
250	0'34504	300	0'04050
300	0'34826	250	0'09411
350	0'35471	214	0'00000
400	0'35471	187	0'06153
450	0'35794	166	0'07272
500	0'36116	150	0'04050
600	0'36439	125	0'14545
700	0'37406	107	0'00000
800	0'37406	94	0'05925
900	0'37729	83	0'29090
1000	0'39018	75	0'00000
1100	0'39018	68	0'28235
1200	0'39986	63	0'00000
1300	0'39986	58	—
1400	0'39663	54	0'29090
1500	0'40631	50	0'00000
1600	0'40631	47	0'11034
1700	0'40953	44	—
1800	0'40631	42	0'10000
1900	0'40953	39	0'27826
2000	0'41598	37	—



TABLA 4.54

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA B-Li

$P(\text{kg/cm}^2)$	$\Sigma V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	R(A)	$\Delta V/\Delta \lg R$
2	0'15295	37500	0'38829
3	0'22129	25000	0'28640
4	0'25709	18750	0'10072
5	0'26686	15000	0'16215
10	0'31567	7500	0'09244
15	0'33194	5000	0'10416
20	0'34496	3750	0'06711
25	0'35147	3000	0'08240
30	0'35798	2500	0'00000
35	0'35798	2142	0'05603
40	0'36123	1875	0'12764
45	0'36774	1666	0'14152
50	0'37725	1500	0'05405
100	0'39052	750	0'07397
150	0'40354	500	0'02608
200	0'40680	375	0'00000
250	0'40680	300	0'08556
300	0'41656	250	0'04779
350	0'41981	214	0'05620
400	0'42307	187	0'06250
450	0'42632	166	0'07409
500	0'42958	150	0'08240
600	0'43609	125	0'14787
700	0'44585	107	0'05803
800	0'44910	94	0'06037
900	0'45236	83	0'22181
1000	0'46212	75	0'07761
1100	0'46538	68	0'19117
1200	0'47188	63	0'18083
1300	0'47839	58	0'00000
1400	0'47839	54	0'09878
1500	0'48165	50	0'12037
1600	0'48490	47	0'11241
1700	0'48816	44	0'00000
1800	0'48816	42	0'00000
1900	0'48816	39	0'28304
2000	0'49467	37	

TABLA 4.55

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA B- Na

$P(\text{Kg/cm}^2)$	$\Sigma Vp(\text{cm}^3/\text{g})$	R(A)	$\Delta V/\Delta \lg R$
2	0'05572	37500	0'39107
3	0'12455	25000	0'60312
4	0'19994	18750	0'37175
5	0'23600	15000	0'18511
10	0'29172	7500	0'31659
15	0'34744	5000	0'07872
20	0'35728	3750	0'110134
25	0'36711	3000	0'12443
30	0'37694	2500	0'04895
35	0'38029	2142	0'05655
40	0'38350	1875	0'16764
45	0'39005	1666	0'00000
50	0'39005	1500	0'05445
100	0'40644	750	0'05590
150	0'41628	500	0'10488
200	0'42939	375	0'00000
250	0'42939	300	0'00000
300	0'42939	250	0'09632
350	0'43594	214	0'11310
400	0'44250	187	0'00000
450	0'44250	166	0'07454
500	0'44578	150	0'04139
600	0'44905	125	0'19863
700	0'46216	107	0'00000
800	0'46216	94	0'12148
900	0'46872	83	0'14909
1000	0'47528	75	0'07785
1100	0'47855	68	0'28941
1200	0'48839	63	0'09111
1300	0'49167	58	0'31709
1400	0'50150	54	0'09939
1500	0'50478	50	0'36407
1600	0'51461	47	0'33896
1700	0'52444	44	—
1800	0'51789	42	0'20468
1900	0'52444	39	0'42782
2000	0'53428	37	

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA B-K

$P(\text{Kg}/\text{cm}^2)$	$\Sigma V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	R(A)	$\Delta V/\Delta \lg R$
3	0'15531	25000	1'00960
4	0'28151	18750	0'33360
5	0'31387	15000	0'34398
10	0'41741	7500	0'18836
15	0'44977	5000	0'18120
20	0'47242	3750	0'10010
25	0'48213	3000	0'12291
30	0'49184	2500	0'09656
35	0'49831	2142	0'05568
40	0'50154	1875	0'06352
45	0'50478	1666	0'00000
50	0'50478	1500	0'06448
100	0'52419	750	0'05517
150	0'53390	500	0'05176
200	0'54037	375	0'07670
250	0'54684	300	0'00000
300	0'54684	250	0'09529
350	0'55332	214	0'05568
400	0'55655	187	0'00000
450	0'55655	166	0'14704
500	0'56302	150	0'08189
600	0'56949	125	0'19621
700	0'58244	107	0'05767
800	0'58567	94	0'00000
900	0'58567	83	0'22068
1000	0'59538	75	0'15404
1100	0'60185	68	0'09529
1200	0'60509	63	0'08972
1300	0'60832	58	0'00000
1400	0'60832	54	0'39242
1500	0'62127	50	0'11962
1600	0'62450	47	0'22310
1700	0'63097	44	—
1800	0'62774	42	0'30343
1900	0'63745	39	0'28130
2000	0'64392	37	

TABLA 4.57

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA B-Mg

$P(\text{Kg}/\text{cm}^2)$	$\Sigma V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	$R(A)$	$\Delta V/\Delta \lg R$
2	0'09014	37500	0'23784
3	0'13200	25000	0'23176
4	0'16097	18750	0'06639
5	0'16741	15000	0'12837
10	0'20605	7500	0'08778
15	0'22215	5000	0'07720
20	0'23180	3750	0'03319
25	0'23502	3000	0'12222
30	0'24468	2500	0'00000
35	0'24468	2142	0'16655
40	0'25434	1875	0'06313
45	0'25756	1666	0'00000
50	0'25756	1500	0'06418
100	0'27685	750	0'05488
150	0'28654	500	0'07728
200	0'29620	375	—
250	0'29298	300	0'04075
300	0'29620	250	0'04735
350	0'29942	214	0'05534
400	0'30263	187	0'06192
450	0'30585	166	0'00000
500	0'30585	150	0'04075
600	0'30907	125	0'19515
700	0'32195	107	0'05750
800	0'32517	94	0'05962
900	0'32839	83	0'21954
1000	0'33805	75	0'07666
1100	0'34127	68	0'18941
1200	0'34771	63	0'17888
1300	0'35415	58	0'00000
1400	0'35415	54	0'39030
1500	0'36703	50	0'00000
1600	0'36703	47	0'33275
1700	0'37668	44	—
1800	0'36703	42	0'40218
1900	0'37990	39	0'42000
2000	0'38956	37	

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA B-Ca

$P(\text{Kg}/\text{cm}^2)$	$\Sigma V_p(\text{cm}^3/\text{g})$	R(A)	$\Delta V/\Delta \lg R$
2	0'17013	37500	0'23710
3	0'21186	25000	0'28248
4	0'24717	18750	0'13237
5	0'26001	15000	0'11730
10	0'29532	7500	0'07295
15	0'30816	5000	0'07136
20	0'31458	3750	0'06618
25	0'32100	3000	0'04063
30	0'32421	2500	0'00000
35	0'32421	2142	0'11068
40	0'33063	1875	0'06294
45	0'33384	1666	0'00000
50	0'33384	1500	0'04265
100	0'34668	750	0'03647
150	0'34310	500	0'05136
200	0'35952	375	0'00000
250	0'35952	300	0'00000
300	0'35952	250	0'09441
350	0'36594	214	0'05534
400	0'36915	187	0'00000
450	0'36915	166	0'14590
500	0'37557	150	0'04063
600	0'37878	125	0'14590
700	0'38841	107	0'00000
800	0'38841	94	0'05994
900	0'39162	83	0'21826
1000	0'40125	75	0'07642
1100	0'40446	68	0'18882
1200	0'41088	63	0'26750
1300	0'42051	58	0'10354
1400	0'42372	54	0'26181
1500	0'43336	50	0'11888
1600	0'43657	47	0'00000
1700	0'43657	44	—
1800	0'43014	42	0'30125
1900	0'43978	39	0'27913
2000	0'44620	37	

TABLA 4.59

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA B-Ba

$P(\text{Kg/cm}^2)$	$\Sigma V_p(\text{cm}^3 / \text{g})$	R(A)	$\Delta V / \Delta \lg R$
2	0'13894	37500	0'149573
3	0'22619	25000	0'18096
4	0'24881	18750	0'13319
5	0'26173	15000	0'11810
10	0'29728	7500	0'16552
15	0'32636	5000	0'15512
20	0'34575	3750	0'13319
25	0'35867	3000	0'08189
30	0'36514	2500	0'04820
35	0'36837	2142	0'05568
40	0'37160	1875	0'12666
45	0'37806	1666	0'00000
50	0'37806	1500	0'07514
100	0'40068	750	0'07346
150	0'41361	500	0'05168
200	0'42007	375	0'03329
250	0'42330	300	0'00000
300	0'42330	250	0'14064
350	0'43300	214	0'05568
400	0'43623	187	0'00000
450	0'43623	166	0'07340
500	0'43946	150	0'00000
600	0'43946	125	0'14681
700	0'44915	107	0'05767
800	0'45238	94	0'00000
900	0'45238	83	0'14704
1000	0'45885	75	0'07690
1100	0'46208	68	0'09500
1200	0'46531	63	0'08972
1300	0'46854	58	0'20838
1400	0'47500	54	0'09787
1500	0'47823	50	0'00000
1600	0'47823	47	0'22310
1700	0'48470	44	—
1800	0'47500	42	0'30312
1900	0'48470	39	0'56163
2000	0'49762	37	

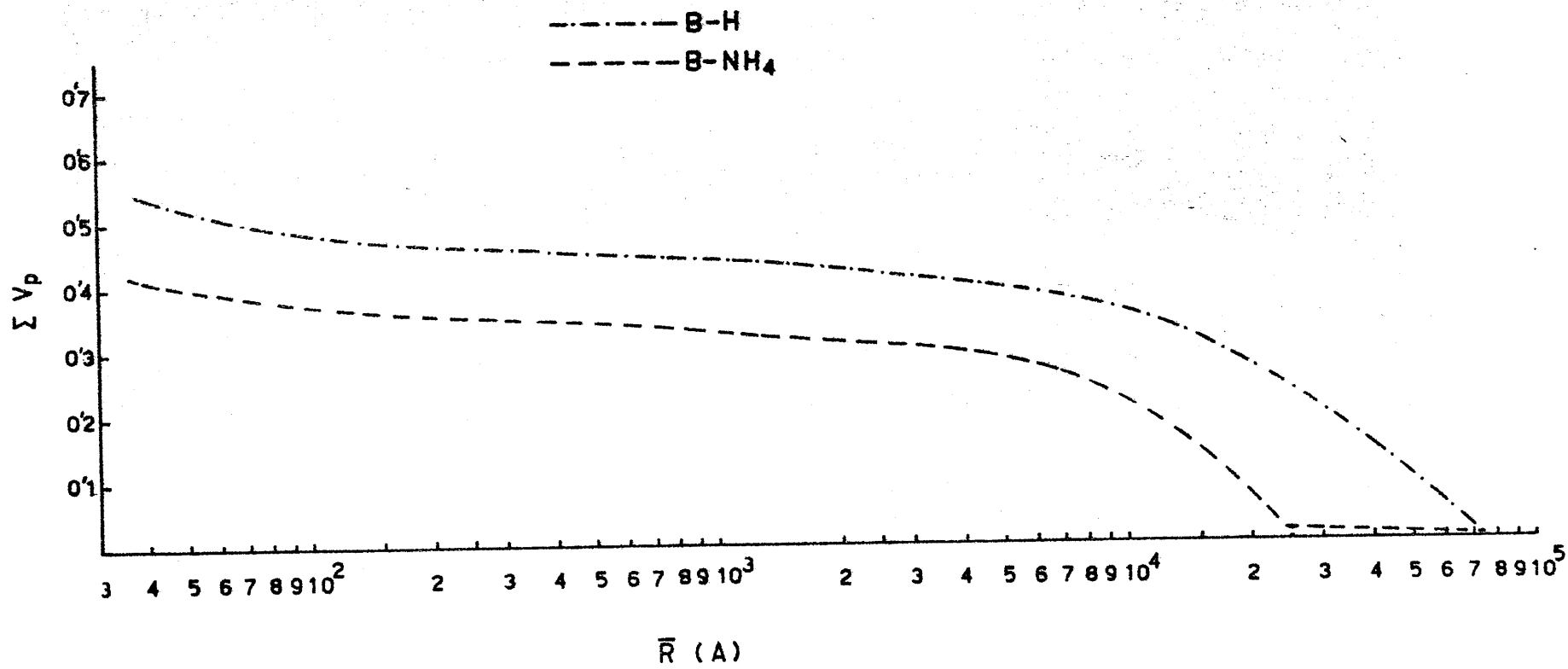


FIGURA 4.42.- Volumen acumulado de poros (porosimetría de mercurio) en las muestras B-H y B-NH<sub>4</sub>

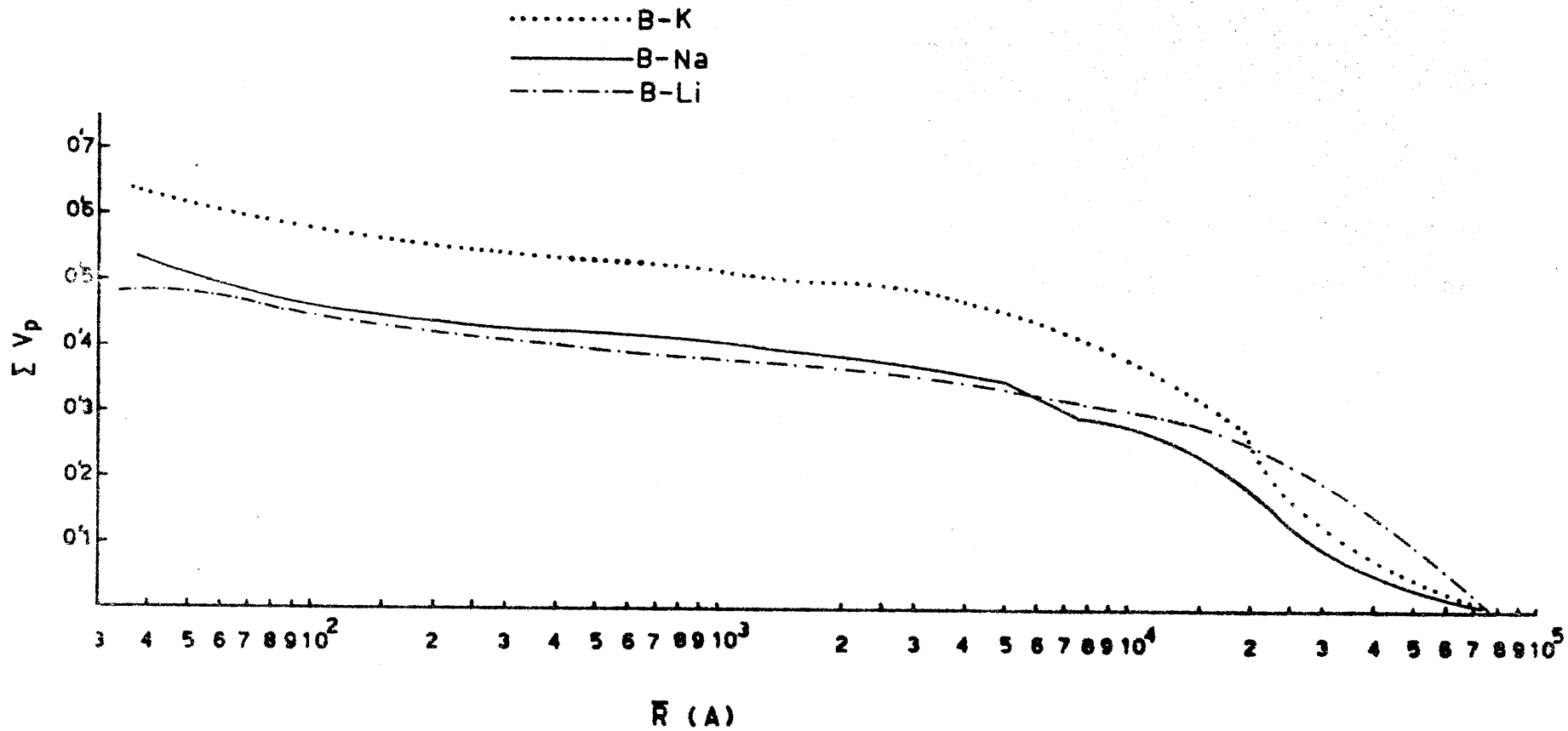


FIGURA 4.43.- Volumen acumulado de poros (porosimetría de mercurio) en las muestras B-Li, B-Na y B-K



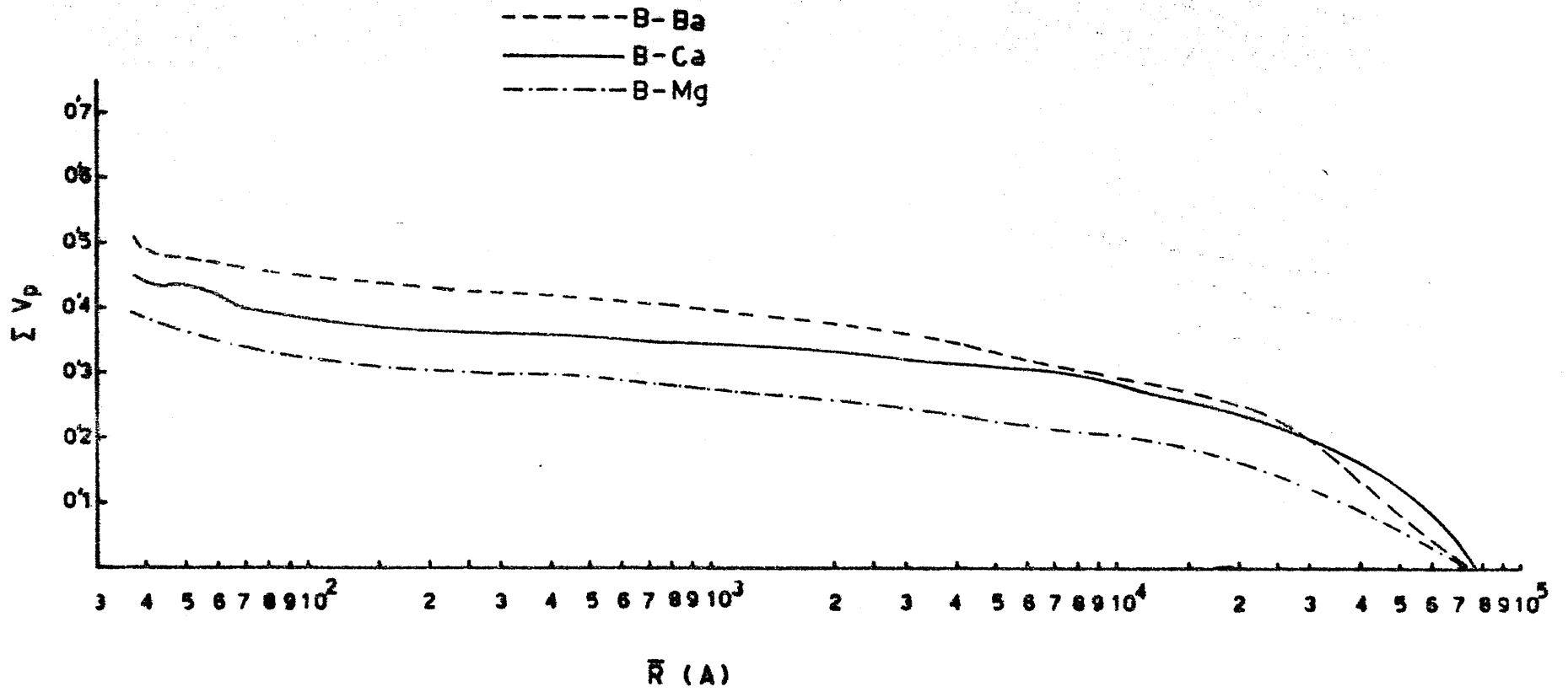


FIGURA 4.44.- Volumen acumulado de poros (porosimetría de mercurio) en las muestras B-Mg, B-Ca y B-Ba

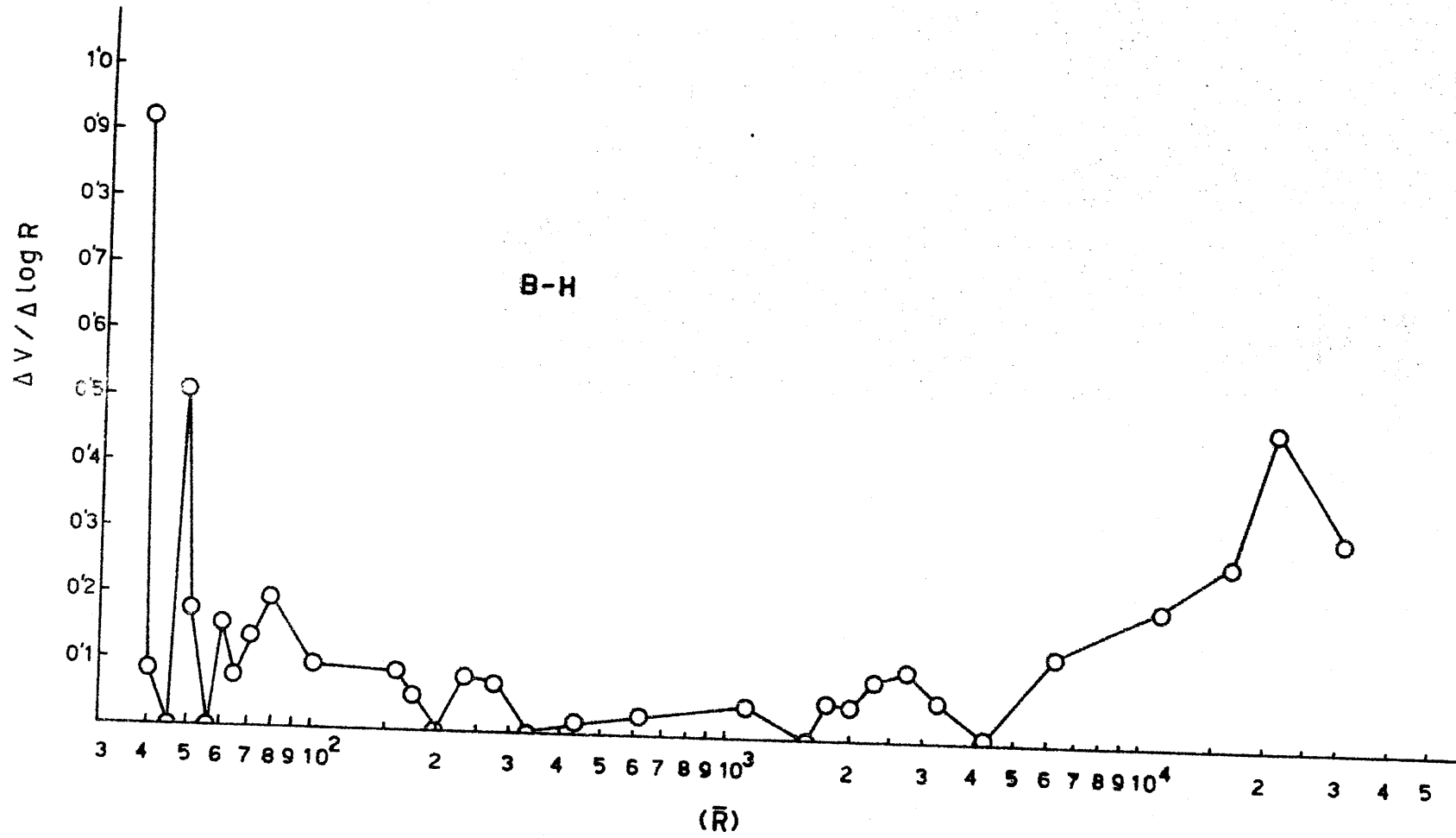


FIGURA 4.45.- Distribución del tamaño de poros en la muestra B-H (porosimetría de mercurio)

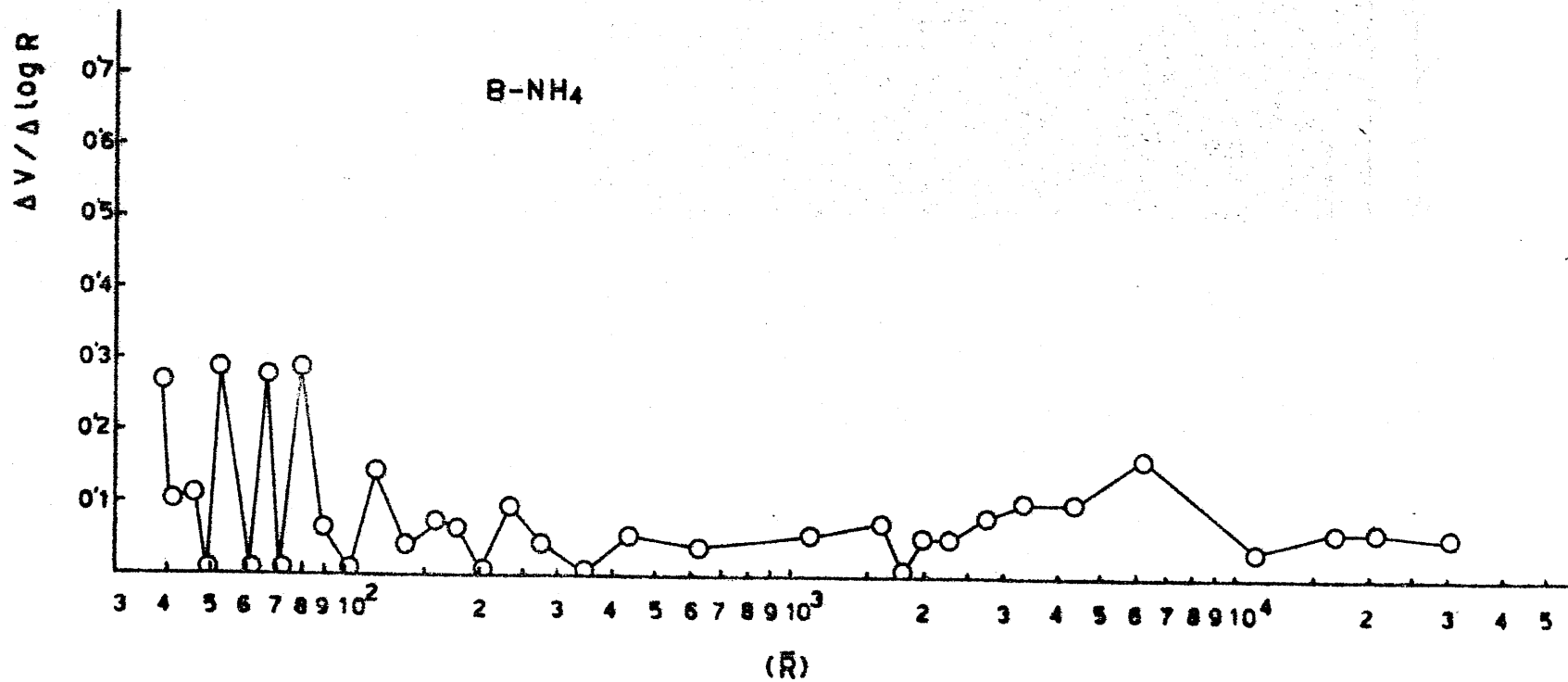


FIGURA 4.46.- Distribución del tamaño de poros en la muestra B-NH<sub>4</sub> (porosimetría de mercurio)

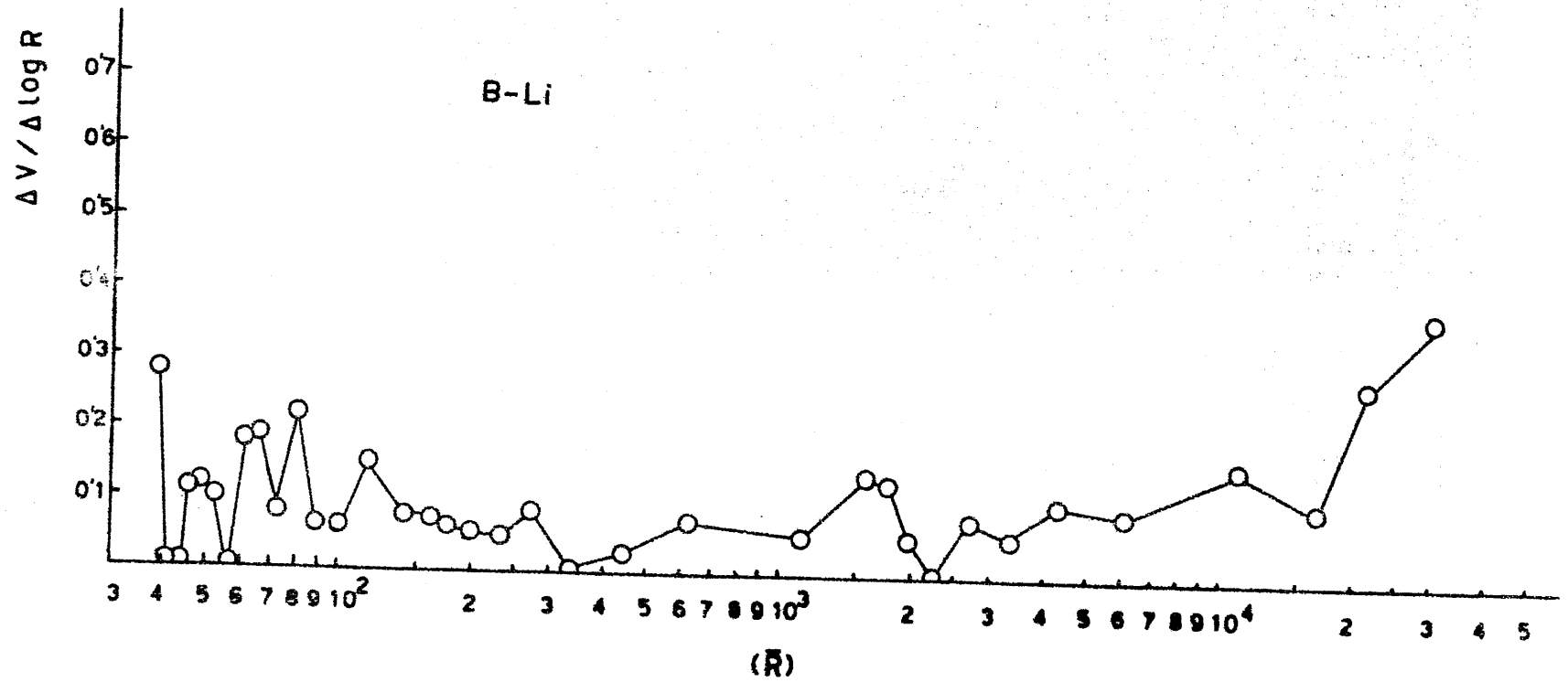


FIGURA 4.47.- Distribución del tamaño de poros en la muestra B-Li (porosimetría de mercurio)

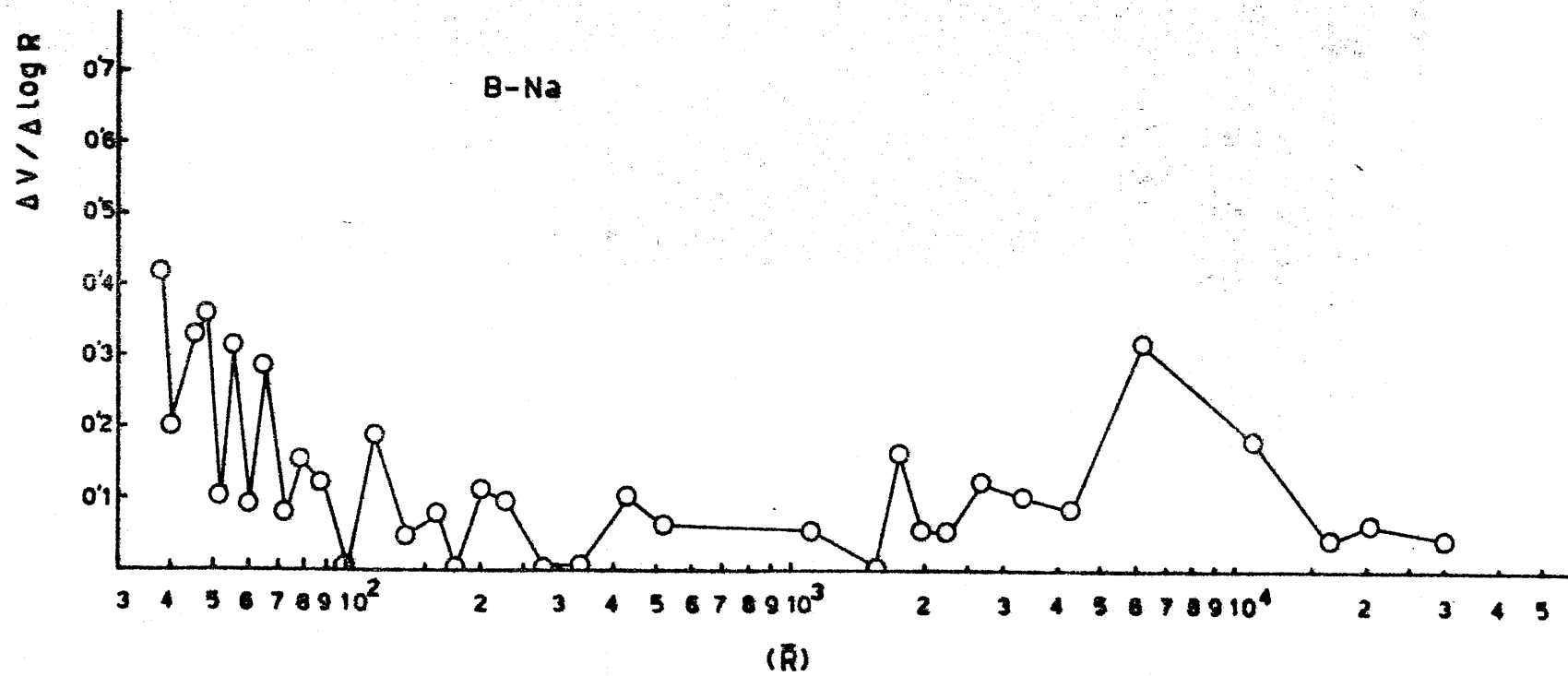


FIGURA 4.48.- Distribución del tamaño de poros en la muestra B-Na (porosimetría de mercurio)

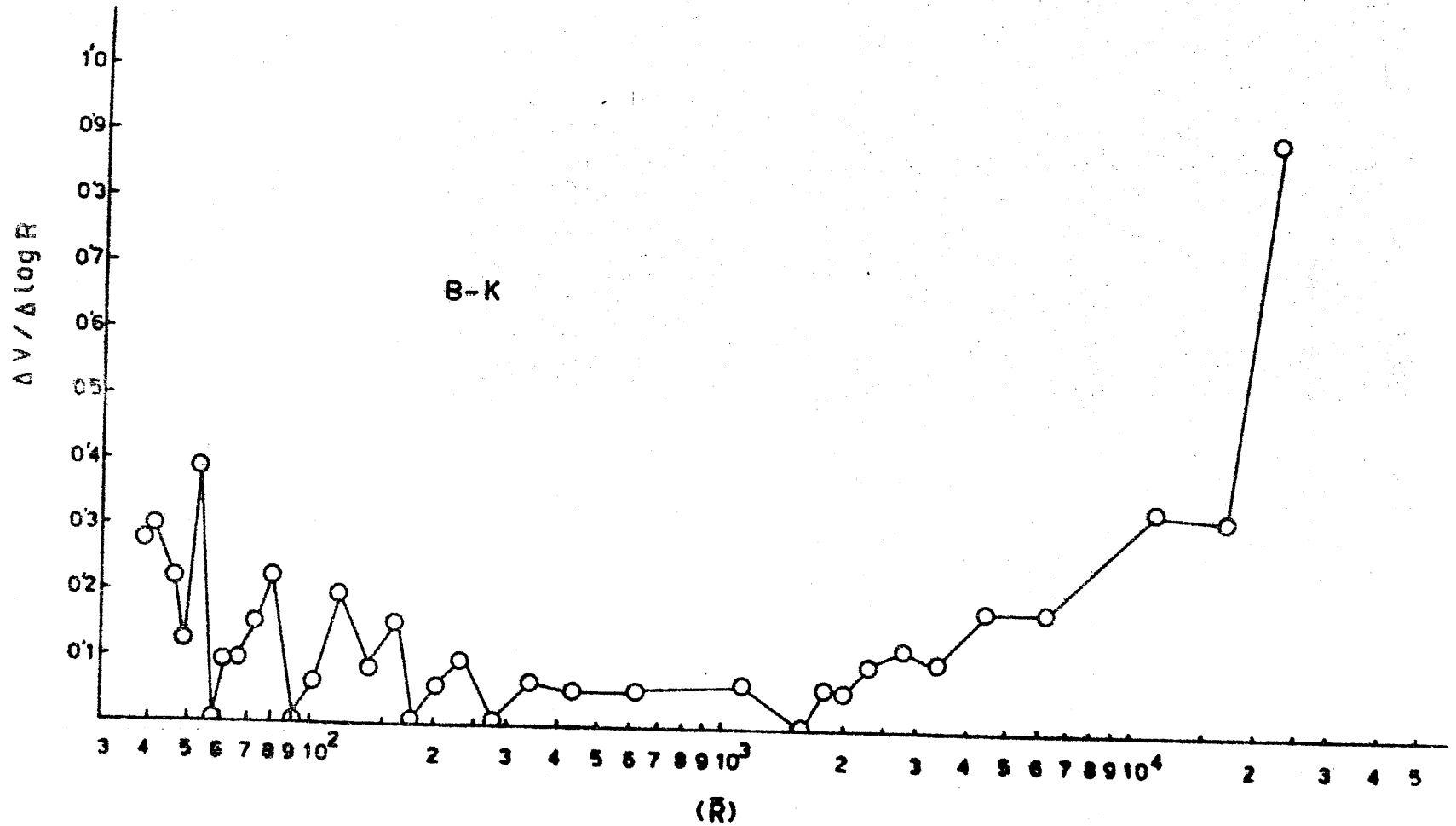


FIGURA 4.49.- Distribución del tamaño de poros en la muestra B-K (porosimetría de mercurio)

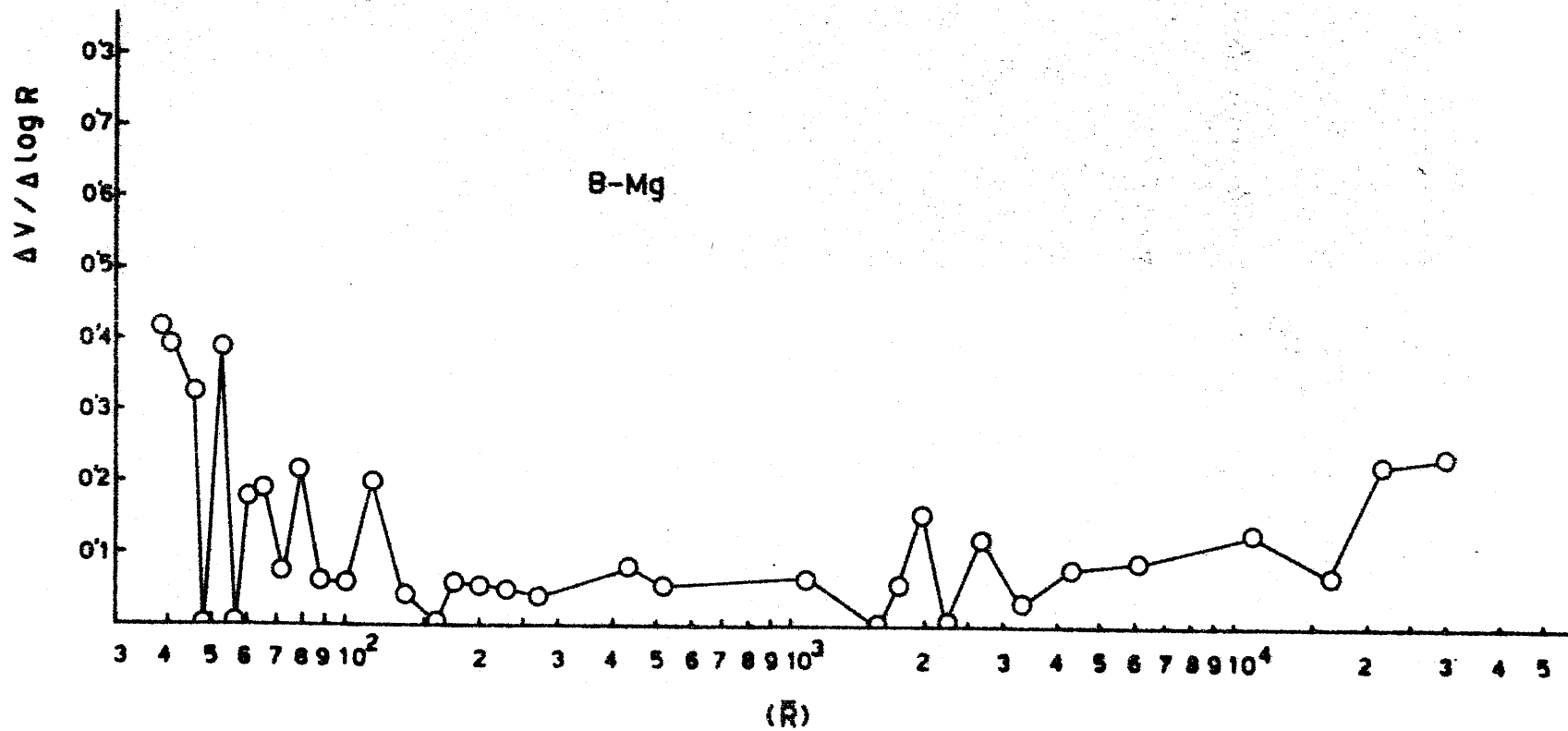


FIGURA 4.50.- Distribución del tamaño de poros en la muestra B-Mg (porosimetría de mercurio)

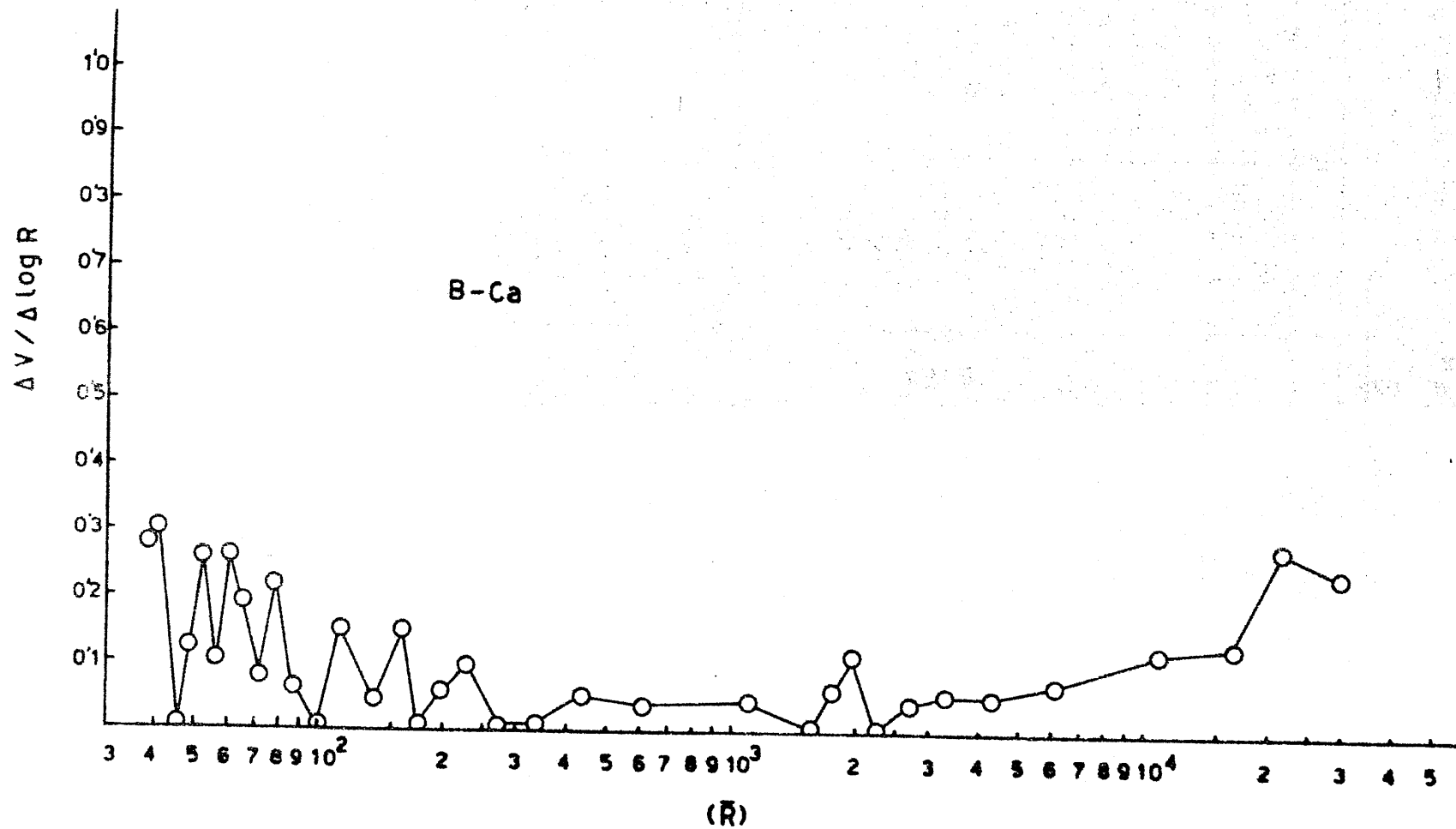


FIGURA 4.51.- Distribución del tamaño de poros en la muestra B-Ca (porosimetría de mercurio)



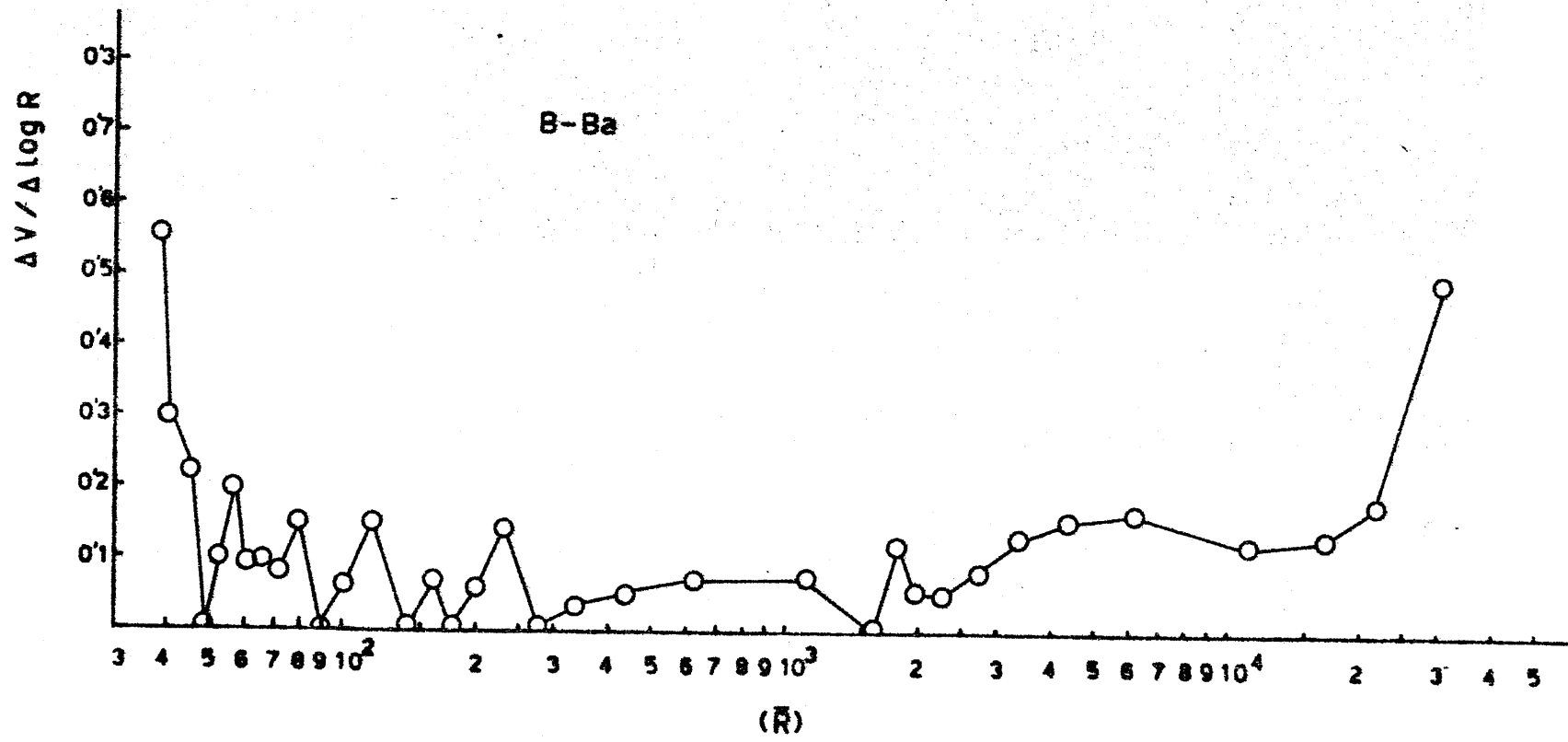


FIGURA 4.52.- Distribución del tamaño de poros en la muestra B-Ba (porosimetría de mercurio)

TABLA 4.60

RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-H A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )
0'000	9'2	0'000	8'3	0'000	6'7
0'020	10'0	0'011	9'9	0'002	8'3
0'081	10'5	0'045	10'5	0'031	9'7
0'159	10'1	0'083	11'3	0'083	10'2
0'245	10'7	0'149	12'1	0'145	10'7
0'319	10'4	0'243	12'5	0'231	11'0
0'459	10'7	0'366	12'5	0'328	11'2
0'535	10'9	0'495	12'5	0'428	11'5
0'585	10'8	0'562	12'3	0'500	11'7
0'654	10'6	0'666	12'1	0'585	11'9
0'707	10'7			0'635	11'9
				0'699	12'0
		25°C		30°C	
		$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )
		0'000	8'3	0'000	8'0
		0'032	9'7	0'031	9'3
		0'076	10'1	0'071	9'8
		0'139	10'7	0'143	10'2
		0'206	11'2	0'230	10'4
		0'296	11'6	0'323	10'7
		0'395	12'4	0'431	10'8
		0'490	12'5	0'545	10'8
		0'547	12'7	0'611	10'7
		0'603	12'9	0'655	10'9
		0'673	12'9	0'719	10'6
				0'783	10'3

TABLA 4.61

RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-NH<sub>4</sub> A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
C/C <sub>0</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. g <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. g <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. g <sup>-1</sup> )
0'00	5'8	0'00	6'6	0'00	6'2
0'01	6'8	0'04	8'0	0'06	7'8
0'02	7'6	0'13	8'7	0'08	8'1
0'04	8'2	0'18	9'0	0'15	8'5
0'11	9'1	0'26	9'2	0'18	8'6
0'17	9'5	0'33	9'5	0'21	8'8
0'23	9'8	0'42	9'7	0'25	8'8
0'31	10'1	0'51	9'8	0'28	9'0
0'39	10'3	0'61	9'7	0'31	9'1
0'49	10'5	0'71	9'6	0'35	9'2
0'58	10'8			0'43	9'4
0'68	10'9			0'51	9'7
0'77	11'7			0'60	10'0
				0'70	10'3
				0'79	10'5
25°C		30°C			
C/C <sub>0</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. g <sup>-1</sup> )	C/C <sub>0</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. g <sup>-1</sup> )		
0'00	5'5	0'00	5'4		
0'50	7'3	0'02	6'8		
0'10	8'2	0'12	7'8		
0'22	8'8	0'23	8'3		
0'28	8'9	0'31	8'4		
0'35	9'0	0'37	8'7		
0'43	9'1	0'44	9'0		
0'52	9'1	0'53	9'1		
0'61	9'2	0'63	9'0		
0'70	9'2	0'71	9'1		
0'80	9'2				

TABLA 4,62

RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-LI A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )
0'00	2'4	0'00	2'5	0'00	2'1
0'01	2'7	0'06	3'2	0'03	2'5
0'03	3'1	0'11	3'6	0'05	2'8
0'07	3'6	0'22	4'1	0'08	3'2
0'16	4'1	0'19	4'3	0'15	3'5
0'28	4'6	0'25	4'1	0'22	4'0
0'39	4'9	0'30	4'3	0'34	4'5
0'46	5'2	0'35	4'5	0'45	5'1
0'49	5'4	0'41	4'7	0'54	5'2
0'60	5'5	0'51	5'3	0'62	5'6
0'70	5'9	0'57	5'4	0'72	5'8
0'80	5'8	0'66	5'6	0'80	6'1
25°C		30°C			
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )		
0'00	2'0	0'00	2'0		
0'04	2'2	0'03	2'4		
0'08	3'1	0'06	2'7		
0'12	3'3	0'10	3'0		
0'21	3'6	0'16	3'3		
0'31	3'9	0'26	3'7		
0'41	4'6	0'37	4'8		
0'52	5'1	0'43	5'0		
0'59	5'5	0'50	5'3		
0'65	5'6	0'54	5'4		
0'75	5'8	0'58	5'6		
		0'60	5'7		
		0'62	5'8		
		0'64	5'9		
		0'66	6'0		
		0'68	6'2		
		0'71	6'2		
		0'72	6'5		
		0'75	6'6		
		0'77	6'9		
		0'79	7'3		

TABLA 4.63

RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-Na A DIFERENTES TEM-  
PERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )
0'00	2'1	0'00	2'0	0'00	1'9
0'01	2'4	0'07	2'7	0'03	2'2
0'03	2'7	0'10	2'9	0'06	2'4
0'10	2'9	0'18	2'9	0'09	2'7
0'14	3'1	0'25	3'0	0'16	2'9
0'19	3'1	0'29	3'0	0'24	3'1
0'27	3'5	0'36	3'5	0'34	3'4
0'34	3'7	0'39	3'6	0'42	3'5
0'45	3'8	0'44	3'7	0'50	3'6
0'56	4'2	0'50	3'8	0'62	3'9
0'64	4'3	0'58	3'9	0'69	3'9
		0'66	4'0		
25°C		30°C			
$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )		
0'00	1'5	0'00	1'7		
0'01	1'7	0'03	1'9		
0'02	2'0	0'05	2'1		
0'07	2'3	0'08	2'3		
0'12	2'3	0'15	2'5		
0'16	2'5	0'20	2'7		
0'17	2'9	0'30	2'9		
0'21	2'8	0'37	3'1		
0'27	2'8	0'45	3'2		
0'38	3'3	0'53	3'3		
0'43	3'5	0'61	3'5		
0'50	3'6	0'68	3'5		
0'60	3'7	0'71	3'6		
0'67	3'8	0'75	3'6		
		0'76	3'7		
		0'77	3'8		
		0'79	3'8		
		0'81	3'8		
		0'83	3'7		

TABLA 4.64

RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-K A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )
0'00	1'2	0'00	1'3	0'00	1'4
0'02	1'5	0'05	1'8	0'02	1'6
0'03	1'8	0'08	2'1	0'05	1'9
0'11	2'3	0'11	2'2	0'09	2'0
0'16	2'4	0'14	2'2	0'13	2'2
0'25	2'5	0'19	2'3	0'18	2'3
0'32	2'5	0'22	2'3	0'25	2'3
0'35	2'7	0'34	2'5	0'33	2'4
0'46	3'0	0'44	2'7	0'37	2'5
0'55	3'1	0'52	2'8	0'49	2'6
0'68	3'3	0'60	2'8	0'59	2'7
0'84	3'3	0'76	3'0	0'73	2'8
				0'85	2'9
25°C		30°C			
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )		
0'00	1'4	0'00	1'3		
0'04	1'7	0'03	1'6		
0'09	2'1	0'07	1'9		
0'15	2'2	0'10	2'0		
0'19	2'2	0'16	2'1		
0'25	2'3	0'22	2'2		
0'30	2'3	0'31	2'3		
0'35	2'4	0'40	2'5		
0'40	2'5	0'48	2'6		
0'46	2'6	0'61	2'6		
0'51	2'6	0'72	2'8		
0'57	2'7	0'77	2'9		
0'67	2'7	0'80	2'8		
		0'82	2'8		

TABLA 4.65

RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-Mg A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . g <sup>-1</sup> )
0'00	7'4	0'00	7'1	0'00	8'3
0'02	9'2	0'04	8'3	0'03	9'7
0'06	10'8	0'07	9'8	0'06	9'6
0'16	10'8	0'15	10'1	0'16	10'5
0'25	11'1	0'23	10'4	0'24	10'8
0'28	11'4	0'27	10'6	0'30	10'0
0'34	11'3	0'33	10'6	0'35	10'7
0'44	11'5	0'43	10'7	0'41	11'0
0'49	11'6	0'50	10'5	0'46	10'7
0'56	11'5	0'56	10'4	0'52	11'1
0'68	11'3	0'68	10'2	0'57	10'7
				0'68	10'4
25°C		30°C			
$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . g <sup>-1</sup> )		
0'00	8'4	0'00	7'5		
0'05	10'1	0'01	8'7		
0'10	11'3	0'05	10'0		
0'21	11'2	0'10	10'0		
0'27	11'3	0'17	11'0		
0'31	11'5	0'24	11'3		
0'41	11'8	0'35	11'2		
0'47	11'7	0'44	11'6		
0'53	11'7	0'48	11'9		
0'64	11'9	0'54	11'9		
0'75	12'3	0'59	11'9		
		0'64	12'3		
		0'69	12'6		
		0'74	13'2		

TABLA 4.66

RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-Ca A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )
0'000	5'21	0'000	5'57	0'000	7'94
0'019	6'84	0'025	6'53	0'048	9'05
0'072	8'10	0'064	7'38	0'119	9'27
0'098	8'59	0'110	7'68	0'183	9'68
0'153	8'87	0'168	7'90	0'268	9'92
0'216	9'10	0'231	8'08	0'349	10'27
0'281	9'38	0'295	8'34	0'440	10'70
0'365	9'52	0'371	8'45	0'524	11'22
0'437	9'79	0'454	8'62	0'627	11'70
0'514	10'11	0'535	8'78	0'726	12'76
0'609	10'19	0'629	8'69		
0'705	10'31	0'719	8'80		
0'797	10'46				
25°C		30°C			
$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_o$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )		
0'000	5'93	0'000	6'25		
0'033	6'95	0'040	6'86		
0'073	7'77	0'064	7'80		
0'139	8'27	0'145	8'56		
0'226	8'68	0'198	8'90		
0'285	8'97	0'271	9'11		
0'356	9'24	0'345	9'33		
0'428	9'56	0'445	9'26		
0'503	9'95	0'531	9'37		
0'601	9'99	0'620	9'53		
0'698	10'08	0'716	9'35		
0'787	10'45	0'800	9'91		



TABLA 4.67

RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-Ba A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )
0'000	5'1	0'000	5'1	0'000	5'9
0'026	5'7	0'036	5'8	0'035	6'6
0'047	6'5	0'073	6'3	0'081	7'3
0'093	7'0	0'135	6'8	0'140	7'4
0'120	7'1	0'188	7'2	0'202	7'6
0'163	7'4	0'275	7'4	0'326	8'0
0'213	7'5	0'404	7'6	0'387	8'3
0'235	7'8	0'468	7'7	0'460	8'5
0'270	7'6	0'551	7'7	0'541	8'7
0'385	7'9	0'608	7'9	0'637	8'6
0'456	7'9	0'699	7'6	0'708	9'2
0'531	8'1	0'782	7'4		
0'615	7'9				
0'677	8'2				
0'742	8'7				
25°C		30°C			
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )		
0'000	4'2	0'000	3'3		
0'005	5'2	0'010	3'9		
0'054	6'2	0'026	4'8		
0'137	7'0	0'052	5'2		
0'222	7'4	0'115	5'4		
0'339	7'7	0'165	5'8		
0'377	8'1	0'246	6'2		
0'462	8'0	0'330	6'6		
0'534	8'1	0'403	6'5		
0'588	8'6	0'449	6'7		
0'666	8'6	0'505	6'9		
0'761	8'3	0'575	6'7		
		0'653	6'8		
		0'726	6'7		
		0'788	6'9		

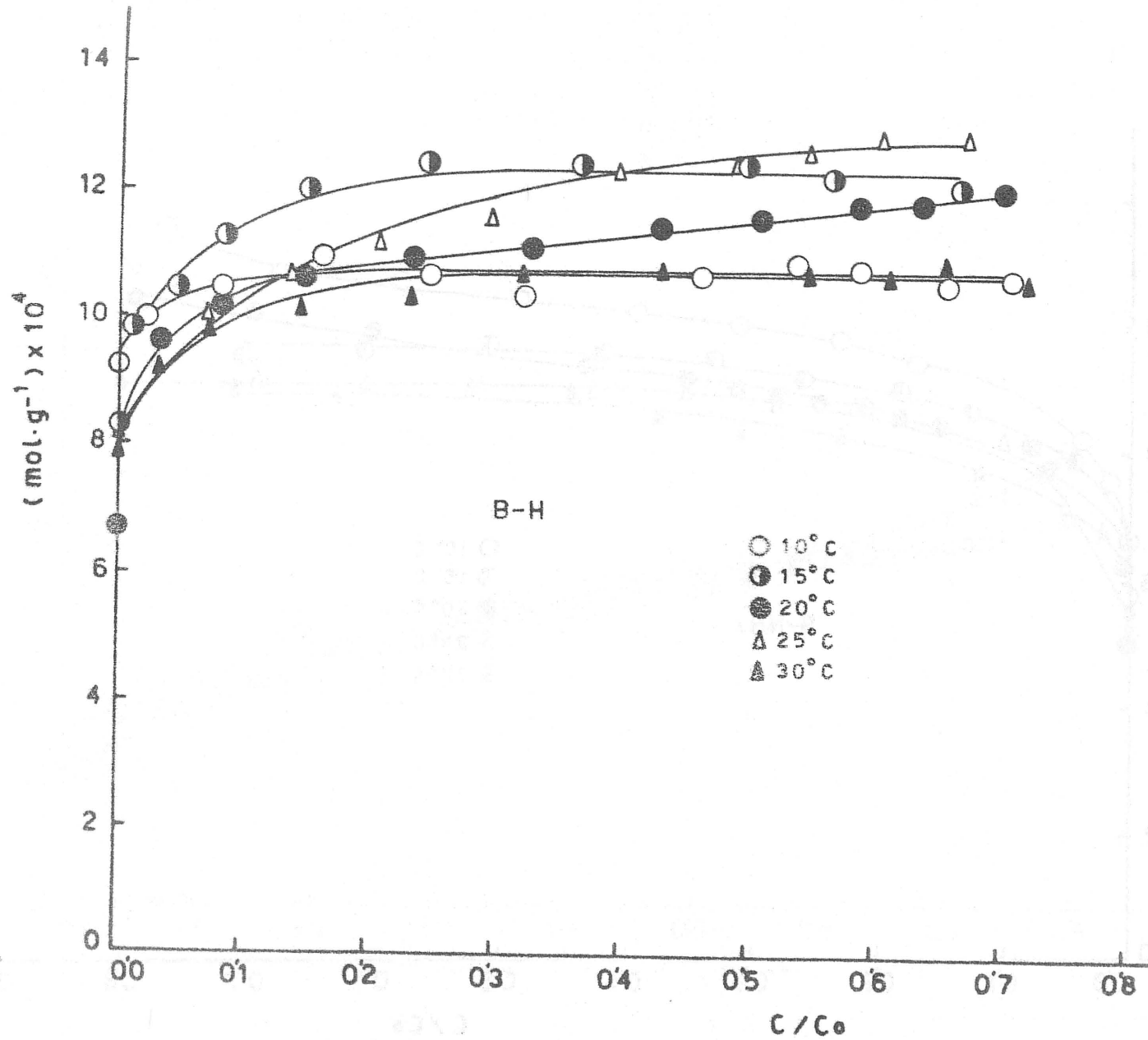


FIGURA 4.53.- Isotermas de retención de n-butilamina sobre B-H

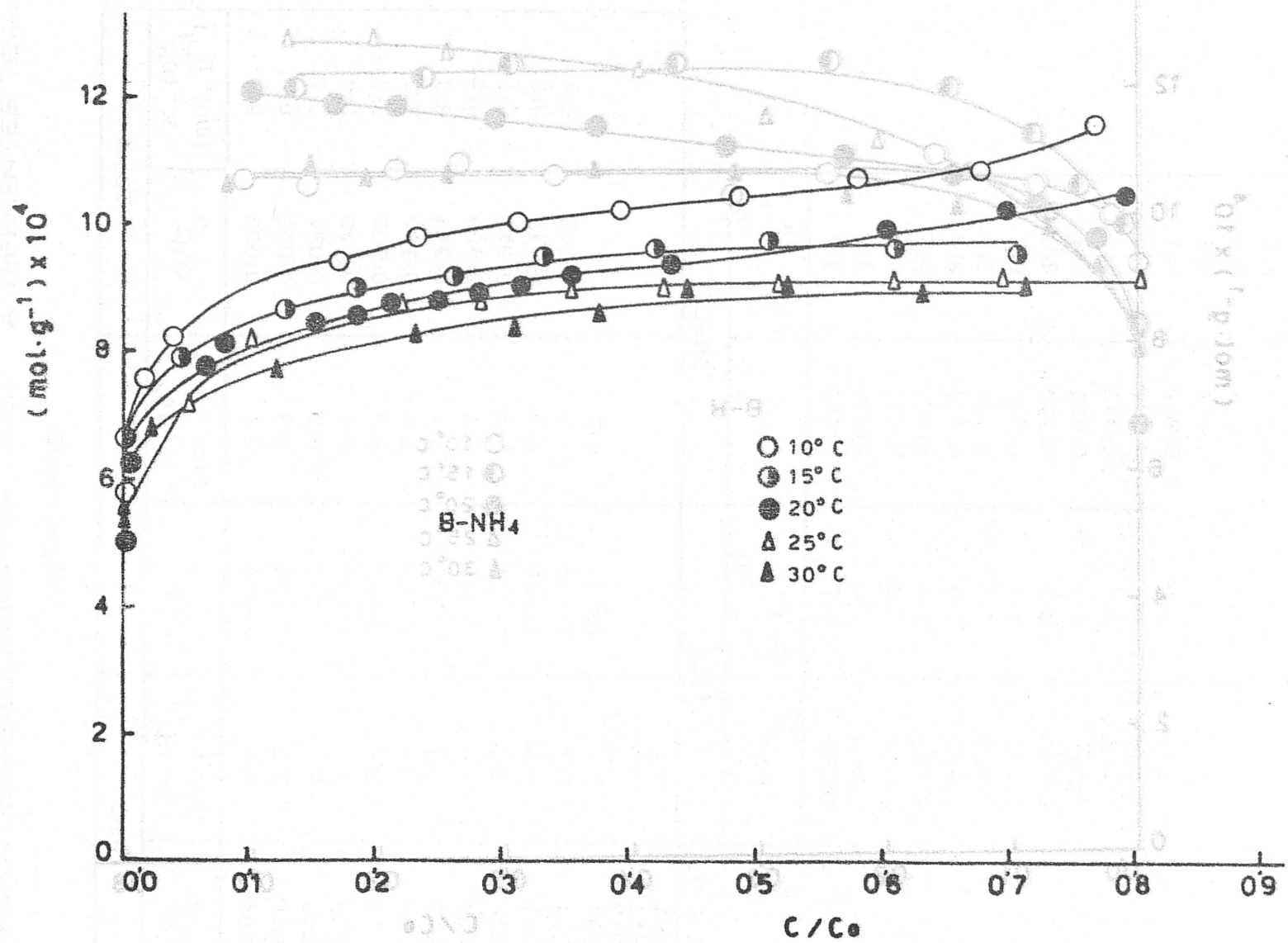


FIGURA 4.54.- Isotermas de retención de n-butilamina sobre B-NH<sub>4</sub>

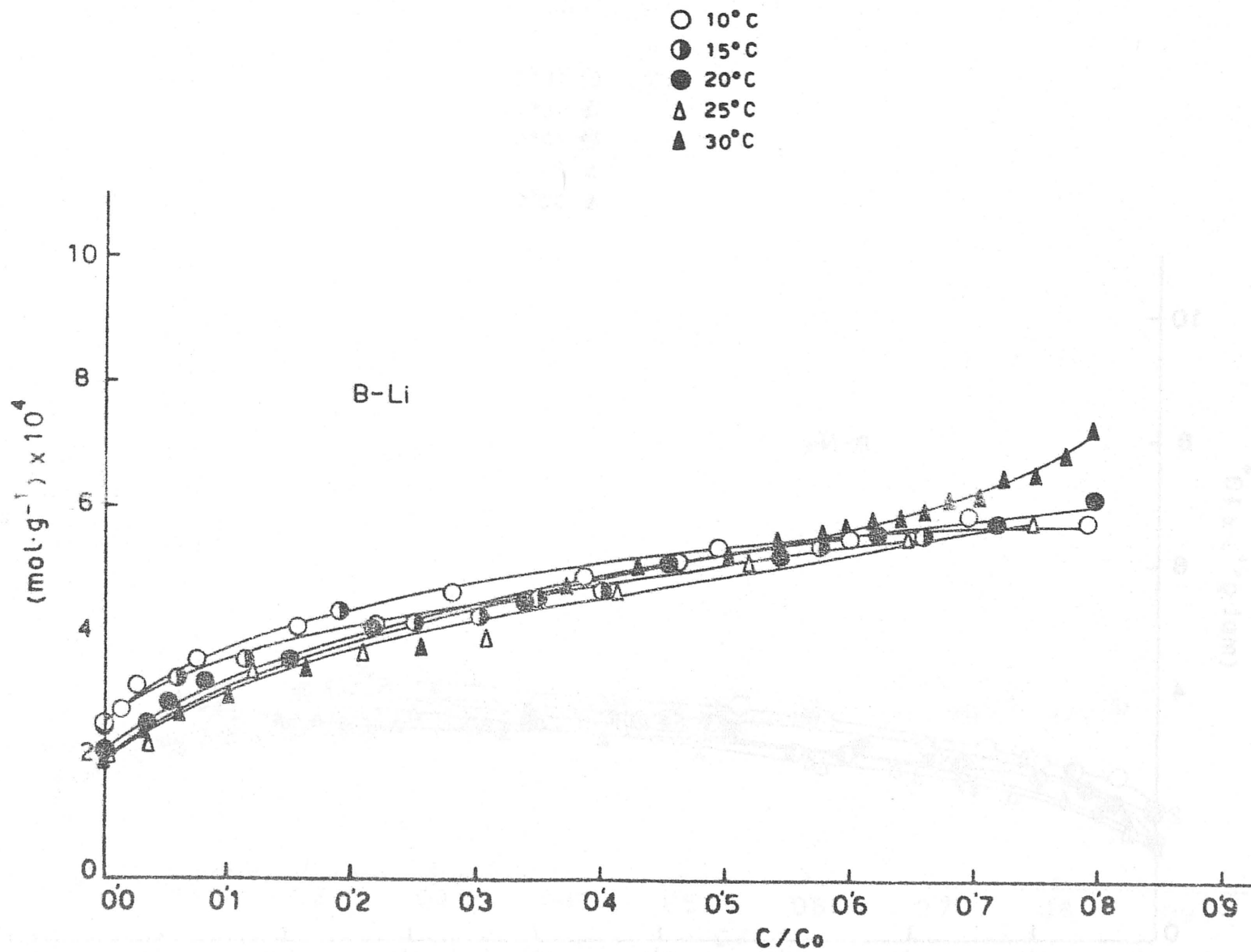


FIGURA 4.55.- Isotermas de retención de n-butilamina sobre B-Li

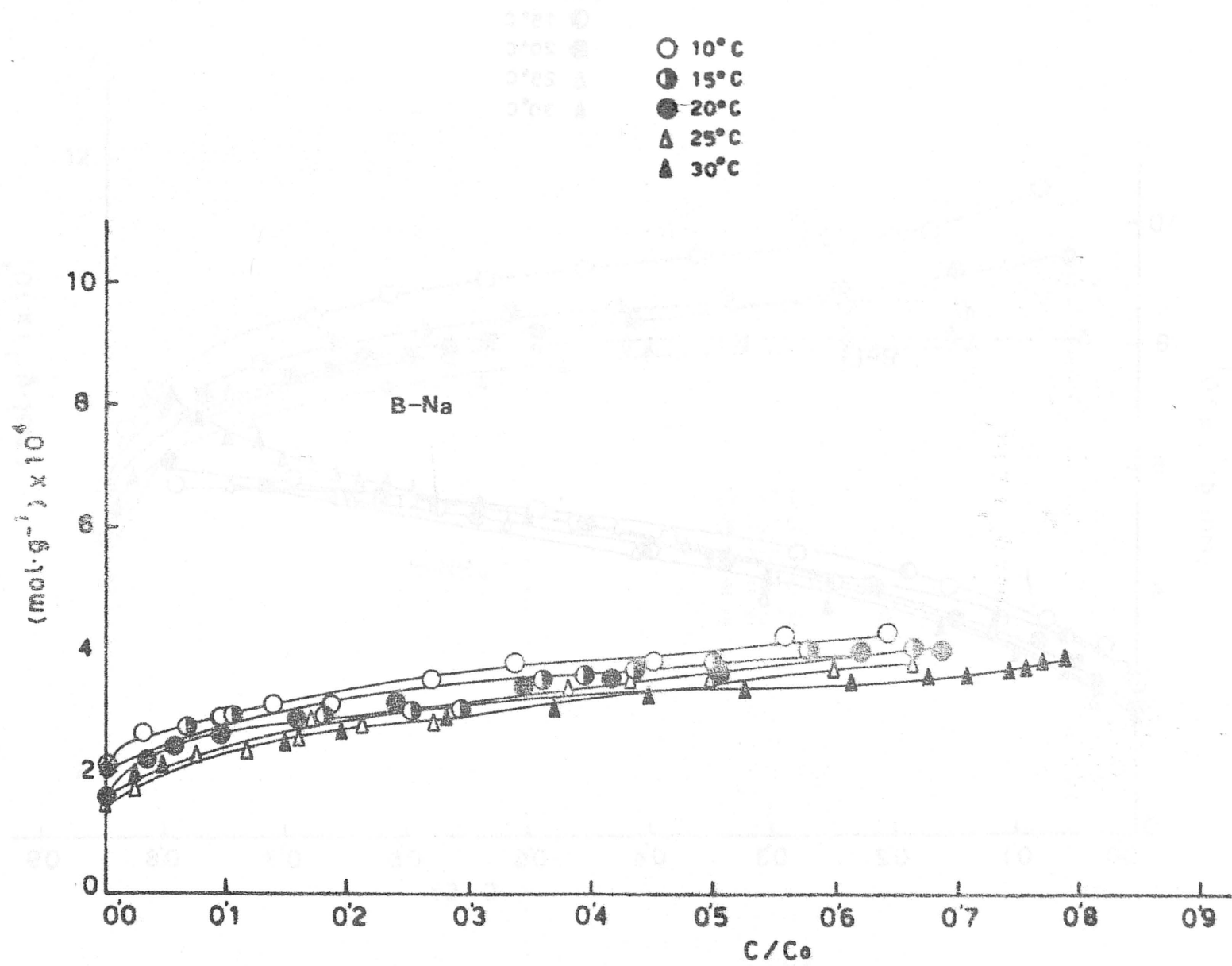


FIGURA 4.56.- Isothermas de retención de n-butilamina sobre B-Na

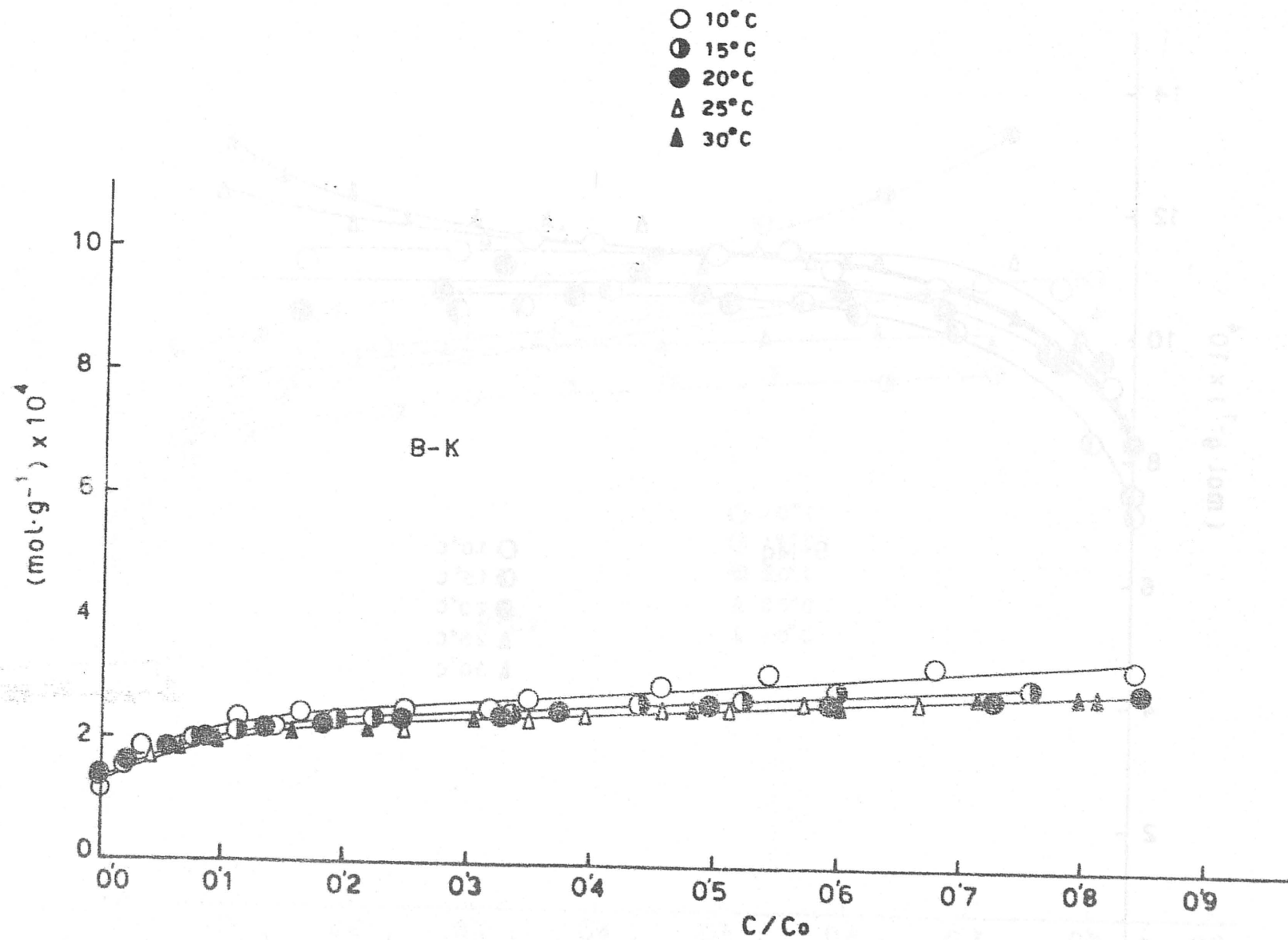


FIGURA 4.57.- Isotermas de retención de n-butilamina sobre B-K

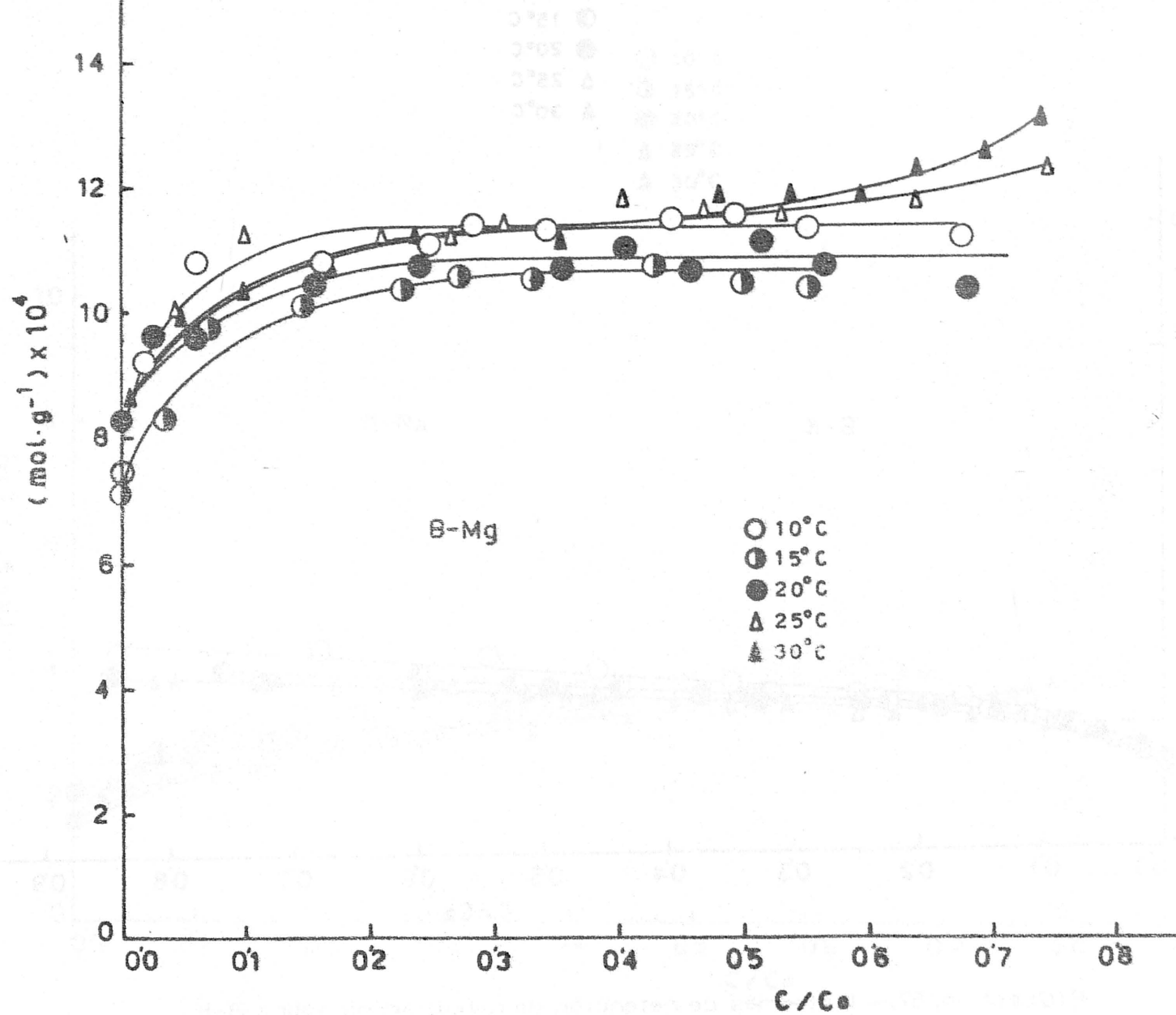


FIGURA 4.58. - Isotermas de retención de n-butilamina sobre B-Mg

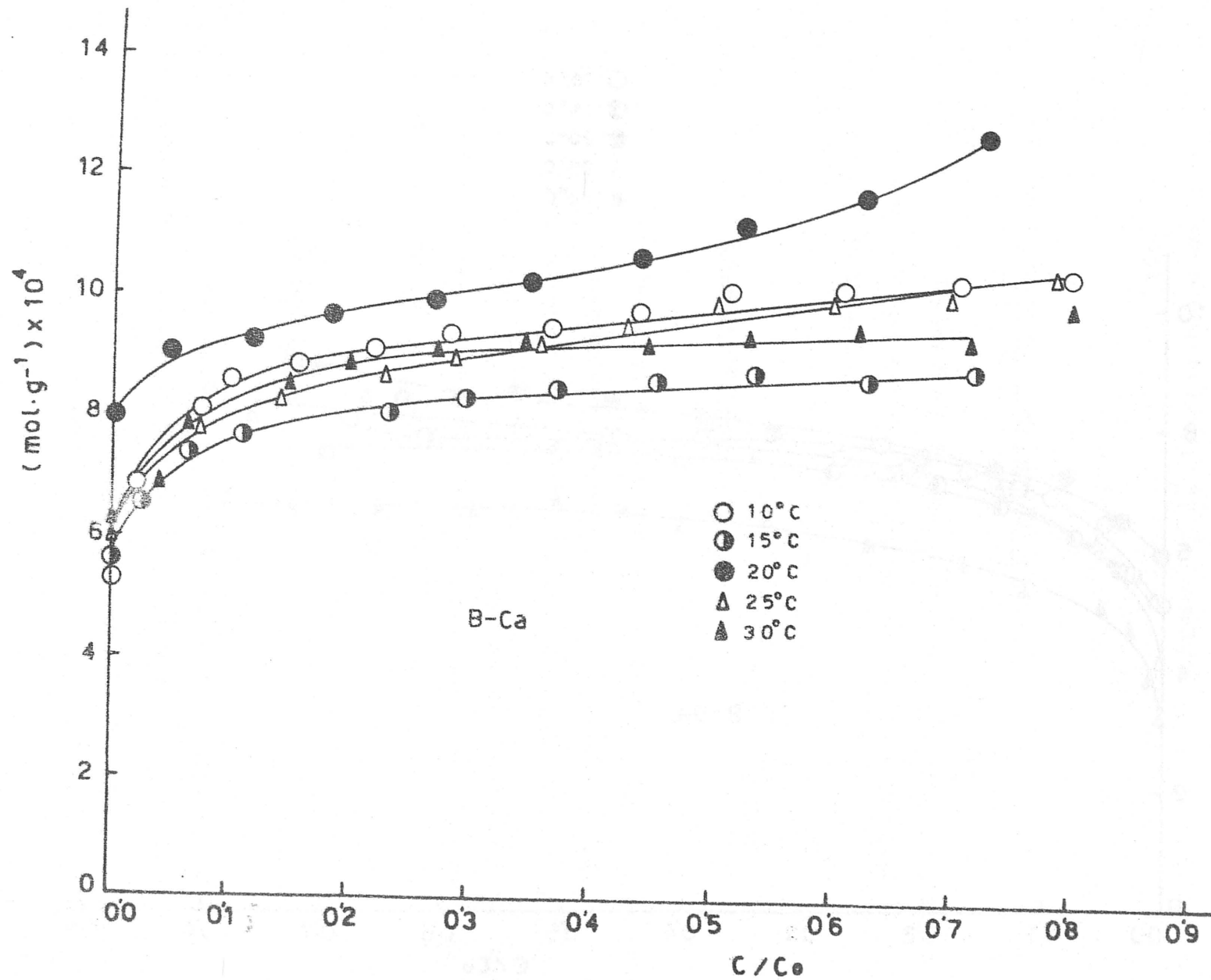


FIGURA 4.59.- Isotermas de retención de n-butilamina sobre B-Ca



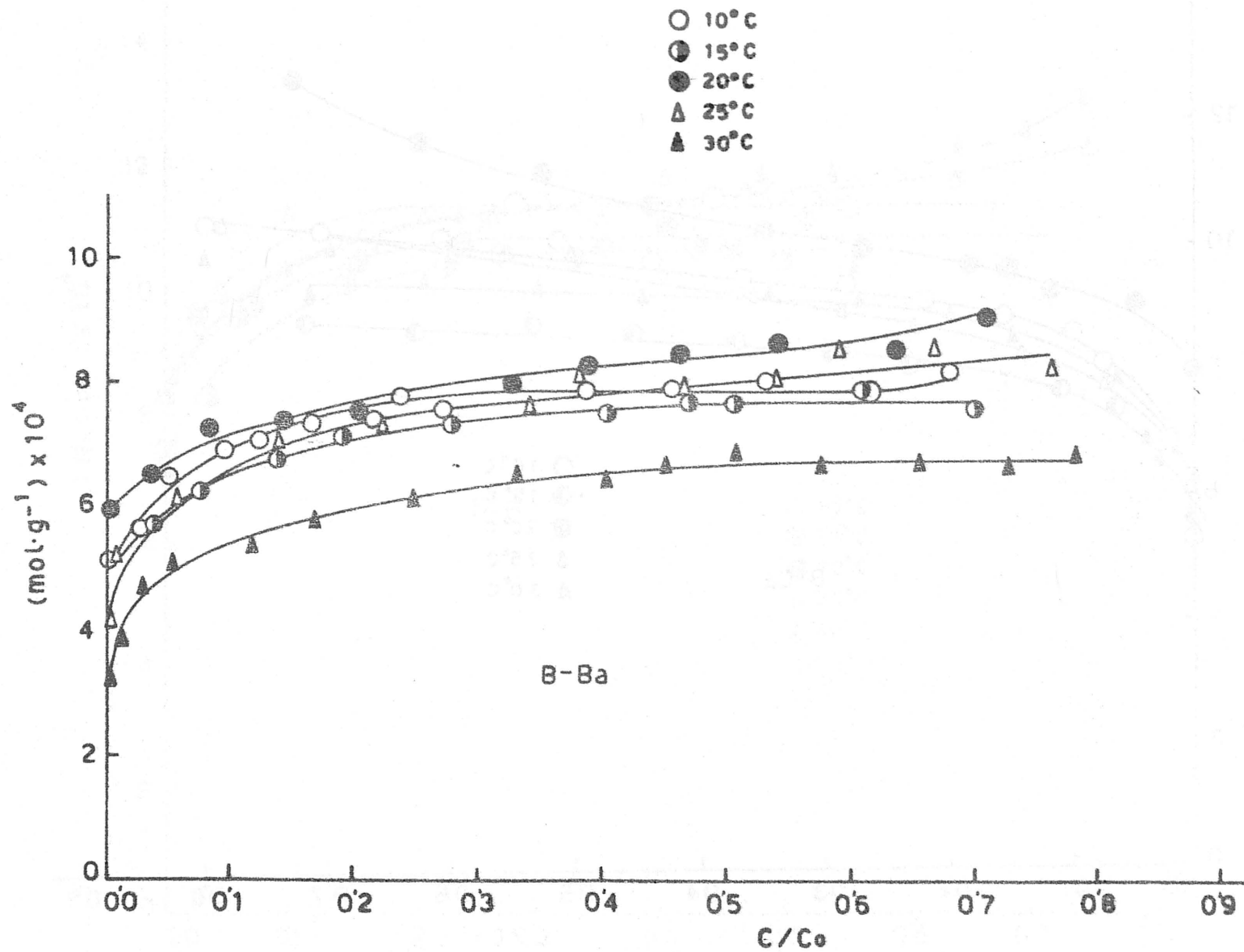


FIGURA 4. 60.- Isotermas de retención de n-butilamina sobre B-Ba

pureza) se llevó a cabo según se describió en el apartado 3.3.1. Dicho proceso fue repetido cuantas veces fue necesario hasta que el punto de fusión del producto final, 51°C, coincidió con el aportado por la bibliografía (49).

#### 4.3.2. - Espectro de absorción IR

El espectro de absorción, en la zona de infrarrojo, se obtuvo de la forma indicada en el apartado 3.3.2. Dicho espectro aparece en la Figura 4.61.

#### 4.3.3. - Espectro de absorción U.V.

Según se describió en el apartado 3.3.3., se procedió a obtener los espectros de absorción U.V., de disoluciones ciclohexánicas de dimetoato de concentraciones variables, los cuales aparecen en la Figura 4.62. Dichos espectros abarcan la zona comprendida entre 300 y 190 nm., y en todos ellos se observa la existencia de un máximo de absorbancia cercano a 204 nm.

#### 4.3.4. - Método analítico

Aunque en la bibliografía existen métodos descritos para el análisis del dimetoato (70) (71), se creyó conveniente, dado la naturaleza del trabajo a desarrollar, disponer de un método analítico rápido y preciso, para la determinación de dimetoato en disolución ciclohexánica. De aquí que, a la vista del espectro de absorción del dimetoato en -

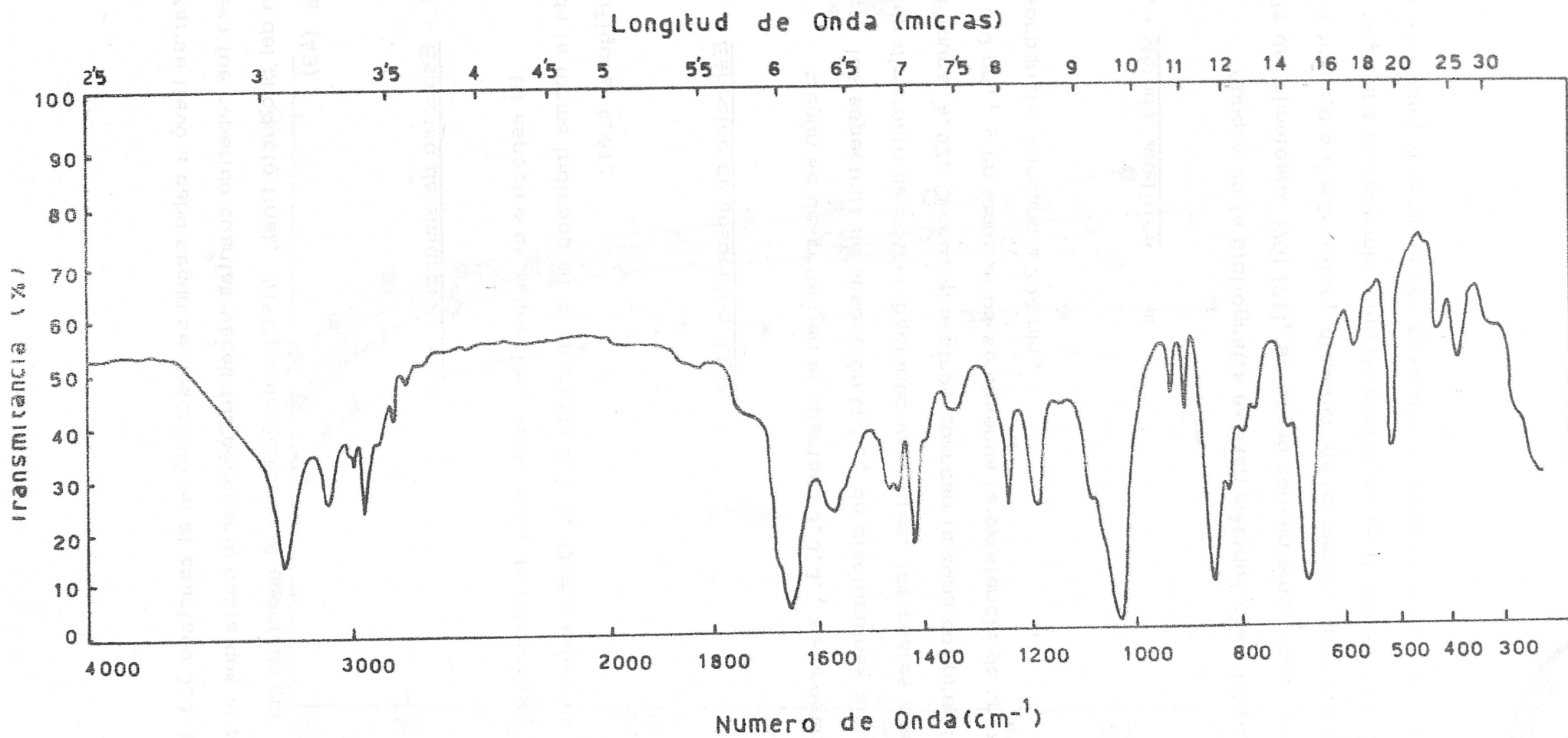


FIGURA 4.61.- Espectro de absorción I.R. del dimetoato

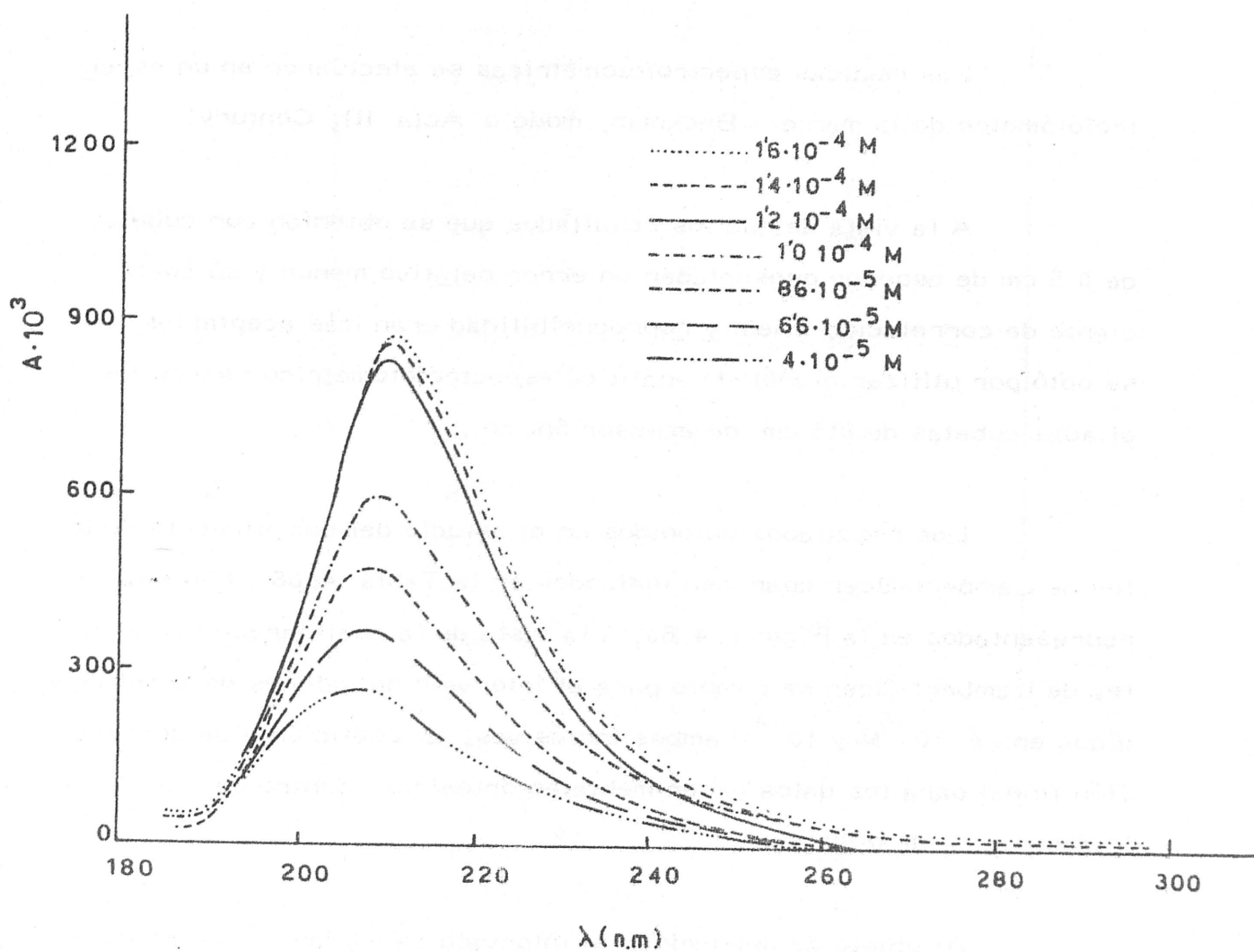


FIGURA 4.62. - Espectros de absorción U.V. de distintas disoluciones ciclohexánicas de dimetoato

disolución ciclohexánica, se pensara en comprobar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para dichas disoluciones a la longitud de onda del máximo de absorbancia. Para las medidas espectrofotométricas se utilizaron cubetas construidas en cuarzo de 1 cm y 0'5 cm de espesor óptico .

Las medidas espectrofotométricas se efectuaron en un espectrofotómetro de la marca Beckman, modelo Acta III, Century.

A la vista de que los resultados que se obtenían con cubetas de 0'5 cm de espesor presentaban un error relativo menor y su coeficiente de correlación lineal y reproducibilidad eran más aceptables , se optó por utilizar el método analítico espectrofotométrico usando las citadas cubetas de 0'5 cm de espesor óptico .

Los resultados obtenidos en el estudio del cumplimiento de la ley de Lambert-Beer aparecen indicados en la Tabla 4.68 y han sido representados en la Figura 4.63, a la vista de la cual parece que dicha ley de Lambert-Beer se cumple para el intervalo de valores de  $C$  comprendidos entre  $10^{-5}$  M y  $10^{-4}$  M ambos inclusivos. El coeficiente de correlación lineal para los datos experimentales obtenidos, dentro del citado intervalo, es de 0'9998 .

Al objeto de determinar el intervalo de mínimo error de dicho método analítico se ha seguido el criterio propuesto por Ringbom (59), para lo cual los datos de la tabla anterior se han transformado para dar lugar a los que se recogen en la Tabla 4.69 . La representación gráfica de los datos de dicha tabla han dado lugar a la gráfica 4.64, en la cual se puede apreciar que el intervalo de óptima aplicabilidad es el comprendido entre los valores de  $C$  que oscilan entre  $4 \cdot 10^{-5}$  M y  $10^{-4}$  M.

TABLA 4.68

ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER  
PARA LAS DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE DIMETOATO

(  $\lambda = 204 \text{ nm}$  )

C (mol.l <sup>-1</sup> )	A. 10 <sup>3</sup>
1'0. 10 <sup>-5</sup>	31
1'6. 10 <sup>-5</sup>	38
2'0. 10 <sup>-5</sup>	55
2'6. 10 <sup>-5</sup>	66
3'0. 10 <sup>-5</sup>	84
3'6. 10 <sup>-5</sup>	97
4'0. 10 <sup>-5</sup>	107
4'6. 10 <sup>-5</sup>	120
5'0. 10 <sup>-5</sup>	132
5'6. 10 <sup>-5</sup>	147
6'0. 10 <sup>-5</sup>	160
6'6. 10 <sup>-5</sup>	180
7'0. 10 <sup>-5</sup>	186
7'6. 10 <sup>-5</sup>	207
8'0. 10 <sup>-5</sup>	210
8'6. 10 <sup>-5</sup>	230
9'0. 10 <sup>-5</sup>	248
9'6. 10 <sup>-5</sup>	255
1'0. 10 <sup>-4</sup>	267
1'1. 10 <sup>-4</sup>	286
1'2. 10 <sup>-4</sup>	294
1'4. 10 <sup>-4</sup>	320

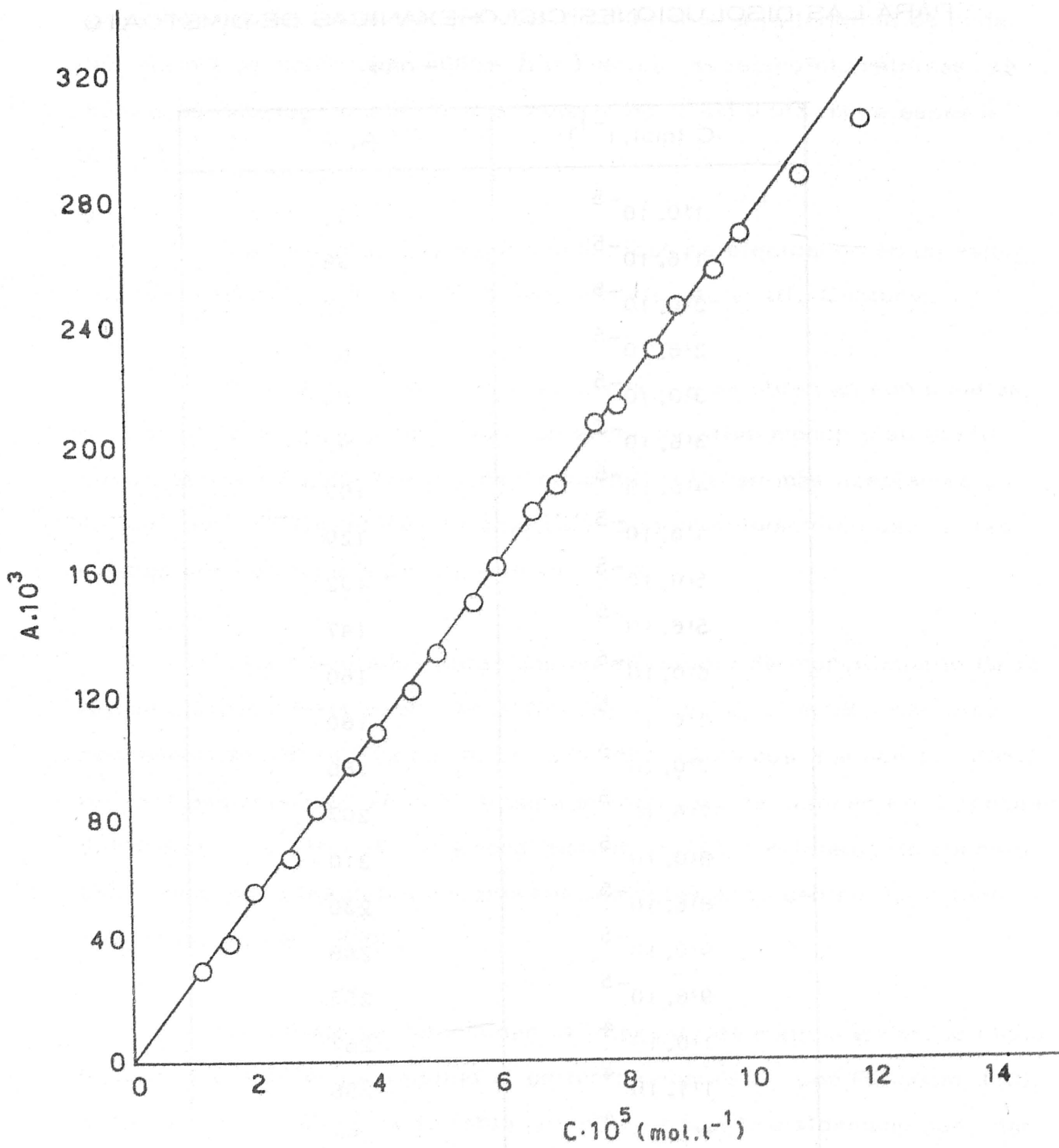


FIGURA 4.63.- Aplicación de la ley de Lambert-Beer a las disoluciones ciclohexánicas de dimetoato a 204 nm.

TABLA 4.69

ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DEL CRITERIO DE RINGBOM  
 PARA LAS DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE DIMETOATO  
 (  $\lambda = 204 \text{ nm}$  )

$C \text{ (mol. l}^{-1}\text{)}$	100- %T
$1'0. 10^{-5}$	6'8
$1'6. 10^{-5}$	8'4
$2'0. 10^{-5}$	11'9
$2'6. 10^{-5}$	14'1
$3'0. 10^{-5}$	17'6
$3'6. 10^{-5}$	20'0
$4'0. 10^{-5}$	21'9
$4'6. 10^{-5}$	24'2
$5'0. 10^{-5}$	26'3
$5'6. 10^{-5}$	28'8
$6'0. 10^{-5}$	30'8
$6'6. 10^{-5}$	33'9
$7'0. 10^{-5}$	34'9
$7'6. 10^{-5}$	37'9
$8'0. 10^{-5}$	38'4
$8'6. 10^{-5}$	41'1
$9'0. 10^{-5}$	43'5
$9'6. 10^{-5}$	44'4
$1'0. 10^{-4}$	45'9
$1'1. 10^{-4}$	48'2
$1'2. 10^{-4}$	48'6



ESTUDIO DEL CUMPLIMIENTO DEL CRITERIO DE RINGBOM PARA LAS DISOLUCIONES CICLOHEXÁNICAS DE DIMETOATO

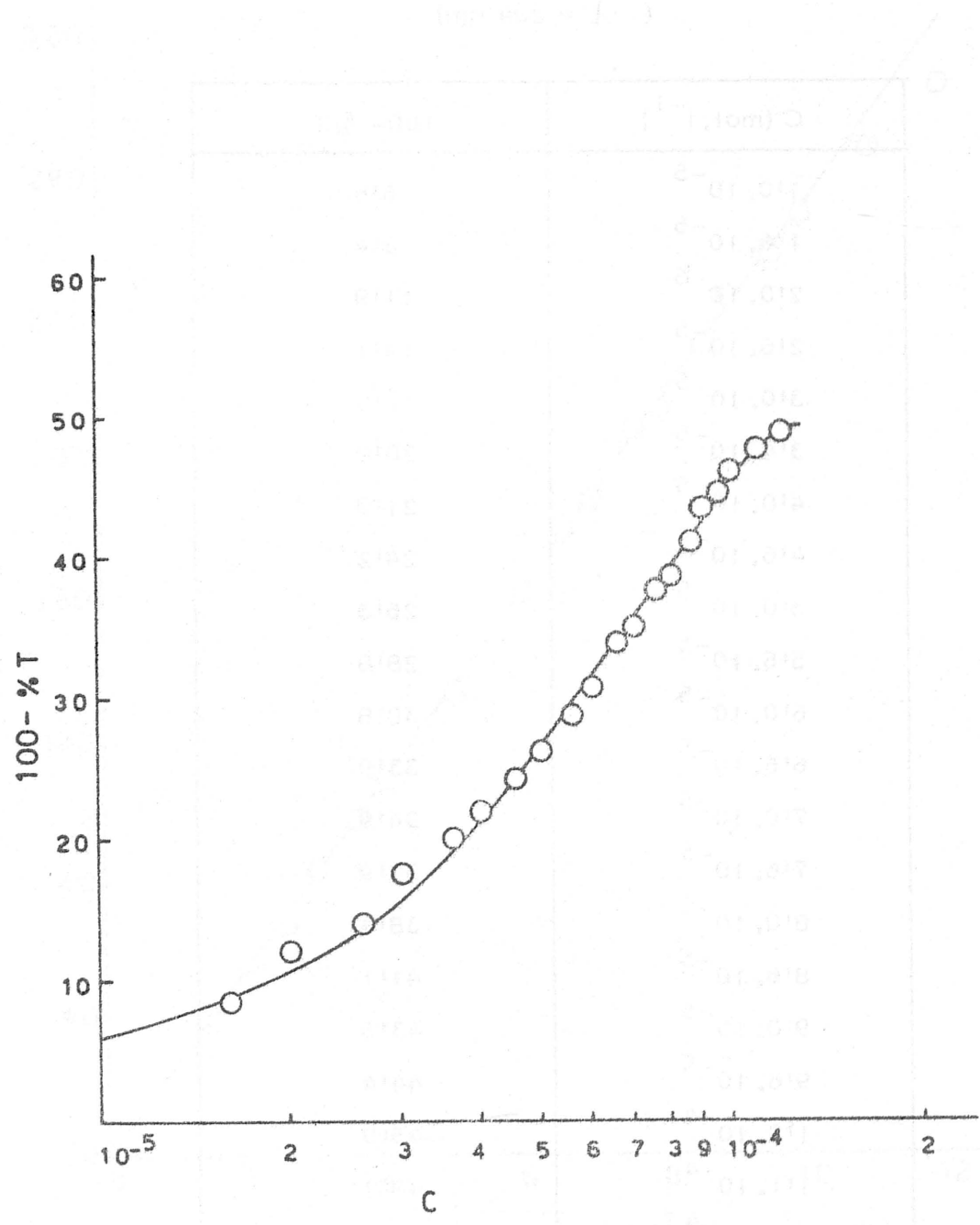


FIGURA 4.64.- Aplicación del criterio de Ringbom a las disoluciones ciclohexánicas de dimetoato

El índice de absorción molar (K) obtenido para el intervalo de óptima aplicabilidad es :

$$K = 2168 \cdot 10^3 \text{ u. a. l. mol}^{-1}$$

#### 4.3.5. - Error y reproducibilidad del método analítico

Con el objeto de determinar el error y reproducibilidad del método analítico propuesto en el apartado 4.3.4, se procedió del siguiente modo (59) : se prepararon 16 disoluciones de dimetoato en ciclohexano de concentración  $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , cuya absorbancia fue medida a la longitud de onda de 204 nm. Los resultados que se obtuvieron de dichas medidas aparecen en la Tabla 4.70, a partir de los cuales se han calculado los valores correspondientes a la varianza, desviación típica y desviación típica sobre la media, que resultaron ser, respectivamente,

$$v = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1} = 2192 \cdot 10^{-13}$$

$$\sigma = \sqrt{v} = \pm 5148 \cdot 10^{-7}$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \pm 01219 \cdot 10^{-7}$$

Para  $p = 0105$  y  $N = n-1 = 15$ , la tabla de Fischer da un valor de  $t = 21131$ . Por tanto, cualquiera de las determinaciones efectuadas tiene un 95 % de probabilidad de estar comprendida entre los valores límites de  $\bar{x} \pm \sigma t$ , o sea, entre  $5187 \cdot 10^{-5}$  y  $6110 \cdot 10^{-5}$ .

El valor medio verdadero tiene por tanto el 95% de probabilidad de encontrarse entre los límites  $\bar{x} \pm \sigma_m t$ , es decir  $5199 \cdot 10^{-5} \pm 0122 \cdot 10^{-7} \cdot 21131$ , por lo que los dos valores límites serían  $5198 \cdot 10^{-5}$  y

TABLA 4.70

ESTUDIO DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL METODO ANALITICO  
PROPUESTO

$A \cdot 10^3$	$x=c(\text{calculada}) \cdot 10^5$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$(x-\bar{x}) \cdot 10^5$
160	5'97	-0'018
158	5'90	-0'088
158	5'90	-0'088
161	6'01	0'021
160	5'97	-0'018
162	6'05	0'062
160	5'97	-0'018
161	6'01	0'022
161	6'01	0'022
163	6'08	0'092
160	5'97	-0'018
158	5'90	-0'088
161	6'01	0'022
161	6'01	0'022
163	6'08	0'092
160	5'97	-0'018

$$\bar{x} = 5'988 \cdot 10^{-5}$$

$$\sigma = 5'48 \cdot 10^{-7}$$

$$\sigma / \sqrt{n} = 0'219 \cdot 10^{-7}$$

$6'00 \cdot 10^{-5}$ , lo que conduce a un error relativo en la determinación de la concentración inferior al 0'1 %.

#### 4.3.6. - Superficie cubierta por una molécula de Dimetoato

Como es bien sabido, para poder determinar la superficie,  $S$ , del adsorbente que es accesible a las moléculas del adsorbato, es necesario, además de conocer la capacidad de retención,  $X_m$ , determinar el valor de  $A$  (área cubierta por una molécula de dimetoato adsorbida). Dicho valor de  $A$ , dependerá no solo del tamaño y de la estructura de la molécula de dimetoato, sino también de la forma en que el adsorbato se une al adsorbente.

Aunque, como es lógico, se pueden considerar distintas formas de unión del dimetoato sobre el adsorbente, sin embargo, en todos los casos, y a la vista de los datos recogidos por la bibliografía (17)(72), se ha supuesto que la molécula se une mediante uno o más átomos básicos de Lewis, y que, en cualquier caso, el átomo de azufre se une directamente a la superficie del adsorbente.

#### 4.4. - ISOTERMAS DE RETENCION DE DIMETOATO

Según el método descrito en el apartado 3.4. y utilizando el método analítico descrito en el apartado 4.3.4., se determinaron en cada una de las experiencias realizadas, los valores de  $X$  (expresados en moles de adsorbato por gramo de adsorbente) y los de las correspondientes concentraciones de equilibrio,  $C$ .

Con estos valores experimentales se han elaborado las Tablas 4.71 a 4.78. De la representación de  $X = f(C/C_0)$  se obtienen las gráficas que aparecen en las Figuras 4.65 a 4.72.

#### 4.5. - ESTUDIO POR DIFRACCION DE RAYOS X

Con el objeto de obtener información acerca de si las moléculas de dimetoato penetran o no en el espacio interlaminar de las distintas muestras homoiónicas de bentonita en equilibrio final con las disoluciones de adsorbato, se procedió a realizar los difractogramas de Rayos X a las muestras de adsorbente correspondientes a un punto significativo del "plateau" de cada una de las isotermas. En todos los casos se escogieron aquellas muestras de concentración de equilibrio semejante.

De cada difractograma se determinó el correspondiente espaciado basal, el conjunto de los cuales aparece en la Tabla 4.79.

TABLA 4.71

RETENCION DE DIMETOATO POR B-H A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )
0'000	4'2	0'000	4'1	0'000	3'6
0'027	4'7	0'016	4'3	0'018	3'8
0'061	4'9	0'020	4'6	0'025	4'1
0'070	5'3	0'025	4'9	0'026	4'3
0'085	5'8	0'041	5'1	0'022	4'7
0'116	6'0	0'057	5'4	0'053	4'8
0'111	6'4	0'075	5'7	0'039	5'2
0'167	6'5	0'102	6'1	0'056	5'5
0'189	6'9	0'158	6'3	0'061	5'8
0'225	7'2	0'208	6'5	0'095	6'6
0'242	7'7	0'271	6'7	0'131	6'9
0'343	7'6	0'350	6'8	0'176	7'3
0'413	7'8	0'435	6'9	0'235	7'6
0'478	8'1	0'517	7'0	0'322	7'7
0'565	8'1	0'583	7'0	0'411	7'6
0'647	8'3	0'668	7'4	0'495	7'7
0'743	8'3			0'578	7'9
0'834	8'4			0'687	7'7

TABLA 4.71 (Continuación)

RETENCION DE DIMETOATO POR B-H A DIFERENTES TEM-  
PERATURAS

25°C		30°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )
0'000	3'7	0'000	3'1
0'016	3'9	0'009	3'4
0'022	4'2	0'011	3'8
0'037	4'5	0'021	4'3
0'059	4'7	0'035	4'6
0'083	5'2	0'042	4'8
0'117	5'3	0'053	5'3
0'141	5'6	0'065	5'7
0'177	5'6	0'116	6'0
0'212	5'9	0'153	6'4
0'262	6'1	0'205	6'9
0'311	6'3	0'322	6'9
0'373	6'4	0'388	7'3
0'470	6'2	0'538	6'9
0'544	6'4	0'600	7'8
0'632	6'2	0'739	7'6
0'664	7'5		

TABLA 4.72

RETENCION DE DIMETOATO POR B-NH<sub>4</sub> A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )
0'000	3'7	0'000	3'8	0'000	3'3
0'016	3'7	0'060	4'0	0'015	3'8
0'038	4'1	0'100	4'1	0'044	4'0
0'102	4'2	0'105	4'4	0'117	4'1
0'182	4'6	0'139	4'7	0'159	4'3
0'242	4'7	0'174	4'6	0'213	4'4
0'301	4'6	0'197	4'8	0'252	4'6
0'354	4'8	0'240	5'1	0'339	4'4
0'380	4'8	0'317	4'8	0'397	4'4
0'406	4'8	0'417	4'9	0'492	4'4
0'431	5'0	0'526	4'8	0'550	4'6
0'460	4'5	0'507	4'6	0'558	4'9
0'501	4'6	0'549	4'6	0'616	4'7
0'597	4'7	0'613	4'7	0'681	4'2
0'687	4'6	0'599	4'5		
		0'661	4'6		
		0'720	5'1		



TABLA 4.72 (Continuación)

RETENCIÓN DE DIMETOATO POR  $B-NH_4$  A DIFERENTES TEMPERATURAS

25°C		30°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )
0'000	2'9	0'000	2'6
0'038	3'3	0'035	3'1
0'082	3'6	0'096	3'3
0'093	3'8	0'123	3'5
0'159	3'7	0'196	3'5
0'210	3'9	0'232	3'6
0'245	4'0	0'250	3'9
0'282	4'1	0'311	4'0
0'319	4'1	0'382	4'0
0'341	4'3	0'444	4'1
0'378	4'4	0'465	4'1
0'430	4'2	0'502	4'0
0'489	4'0	0'543	4'0
0'523	4'1	0'608	4'0
0'557	4'3		
0'619	4'2		

TABLA 4.73

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Li A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )
0'000	1'0	0'000	1'3	0'000	1'1
0'068	1'6	0'040	1'6	0'018	1'7
0'102	2'0	0'067	1'8	0'044	1'9
0'146	2'1	0'120	2'0	0'127	2'0
0'180	2'2	0'122	2'2	0'176	2'1
0'197	2'3	0'174	2'4	0'234	2'7
0'279	2'7	0'212	2'6	0'305	2'9
0'351	2'9	0'246	2'9	0'379	3'1
0'403	2'9	0'314	3'5	0'467	2'9
0'423	3'1	0'388	3'4	0'514	3'0
0'488	3'2	0'408	3'7	0'548	3'2
0'537	3'3	0'497	3'6	0'598	3'3
0'580	3'4	0'516	4'0	0'670	3'2
0'673	3'2	0'561	4'4	0'736	3'2
0'695	3'7	0'593	5'0	0'801	3'2
0'768	3'8	0'648	5'9		
0'851	3'6	0'721	6'9		

TABLA 4.73 (Continuación)

RETENCION DE DIMETOATO POR B-LI A DIFERENTES TEM-  
PERATURAS

25°C		30°C	
$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )
0'000	1'1	0'000	0'9
0'020	1'3	0'026	1'3
0'080	1'6	0'051	1'3
0'153	1'7	0'067	1'5
0'174	1'8	0'126	1'7
0'196	1'9	0'185	1'7
0'231	2'1	0'257	1'9
0'308	2'1	0'317	1'8
0'378	2'1	0'334	1'9
0'426	2'3	0'366	2'1
0'494	2'5	0'425	2'1
0'557	2'4	0'490	2'2
0'604	2'4	0'519	2'3
0'667	2'3	0'551	2'3
0'699	2'4	0'585	2'4
0'756	2'2	0'644	2'3
0'813	2'4	0'678	2'4
		0'730	2'3
		0'750	2'6
		0'830	4'2
		0'851	5'1
		0'889	8'7

TABLA 4.74

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Na A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_o$	$X. 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/C_o$	$X. 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/C_o$	$X. 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )
0'000	1'1	0'000	1'2	0'000	1'5
0'010	1'8	0'006	1'5	0'022	1'7
0'045	2'1	0'036	1'8	0'028	1'6
0'080	2'4	0'070	2'0	0'034	1'8
0'110	2'7	0'119	2'1	0'060	1'9
0'135	3'0	0'158	2'3	0'078	2'0
0'172	3'3	0'212	2'4	0'102	2'2
0'219	3'6	0'253	2'6	0'137	2'3
0'228	3'9	0'355	2'6	0'148	2'2
0'256	4'1	0'368	2'8	0'194	2'3
0'278	4'5	0'407	2'9	0'213	2'5
0'360	4'5	0'456	2'9	0'301	2'5
0'425	4'6	0'501	3'0	0'347	2'7
0'470	4'8	0'553	3'1	0'396	2'8
0'560	4'7	0'610	3'1	0'474	2'7
0'644	4'9	0'676	3'1	0'498	2'8
0'669	6'1	0'747	3'0	0'588	2'6
0'746	6'8			0'676	2'7
0'813	9'0				

TABLA 4.74 (Continuación)

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Na A DIFERENTES TEM-  
PERATURAS

25°C		30°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )
0'000	1'2	0'000	0'5
0'032	1'5	0'025	0'7
0'082	1'8	0'037	0'9
0'107	1'8	0'045	1'5
0'169	1'9	0'118	2'1
0'200	2'0	0'162	2'2
0'268	2'3	0'181	2'5
0'360	2'3	0'235	2'6
0'416	2'4	0'281	2'9
0'472	2'3	0'300	3'0
0'496	2'4	0'350	3'1
0'529	2'5	0'400	3'2
0'572	2'6	0'466	3'1
0'606	2'7	0'541	3'1
0'633	2'9	0'564	3'4
0'720	2'6	0'620	3'5
0'775	2'7	0'675	3'7
		0'737	4'1
		0'777	5'0
		0'812	8'3

TABLA 4.75

RETENCION DE DIMETOATO POR B-K A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )
0'000	1'3	0'000	1'1	0'000	1'3
0'015	1'8	0'006	1'6	0'026	1'6
0'063	2'5	0'061	2'3	0'097	2'3
0'069	2'8	0'087	2'5	0'144	2'4
0'115	3'0	0'104	2'7	0'203	2'5
0'152	3'2	0'156	2'9	0'214	2'8
0'167	3'4	0'174	3'0	0'250	2'9
0'178	3'7	0'198	3'2	0'297	3'0
0'206	3'9	0'256	3'2	0'319	3'1
0'230	4'1	0'295	3'4	0'378	3'1
0'267	4'3	0'322	3'5	4'414	3'3
0'373	4'2	0'404	3'4	0'495	3'2
0'401	4'5	0'486	3'4	0'534	3'3
0'473	4'7	0'532	3'7	0'621	3'2
0'572	4'6	0'580	4'0	0'668	3'3
0'657	4'5	0'623	4'3	0'698	3'8
0'741	4'6	0'709	5'1	0'743	4'0
		0'754	5'4	0'765	4'5
				0'786	5'3

TABLA 4.75 (Continuación)

RETENCION DE DIMETOATO POR B-K A DIFERENTES TEMPERATURAS

25°C		30°C	
$c/c_0$	$\times 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$c/c_0$	$\times 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )
0'000	1'2	0'000	1'2
0'051	1'7	0'028	1'6
0'097	2'2	0'072	2'3
0'161	2'6	0'104	2'5
0'206	2'7	0'220	2'4
0'262	2'7	0'262	2'6
0'337	3'0	0'298	2'7
0'371	3'1	0'316	2'8
0'404	3'0	0'346	3'0
0'428	3'1	0'458	2'7
0'462	3'4	0'492	2'8
0'505	3'0	0'514	3'1
0'545	3'1	0'596	3'4
0'602	3'1	0'630	3'7
0'646	3'3	0'676	4'1
0'709	3'9	0'716	4'6
0'775	5'5	0'798	9'7
0'854	7'0		

TABLA 4.76

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Mg A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/C <sub>o</sub>	X. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )
0'000	4'1	0'000	3'2	0'000	3'4
0'030	4'5	0'020	3'7	0'019	4'2
0'053	4'9	0'033	4'0	0'040	4'5
0'068	5'2	0'041	4'5	0'055	4'8
0'070	5'5	0'046	4'7	0'116	5'3
0'107	6'0	0'059	5'1	0'153	5'7
0'144	6'5	0'063	5'5	0'158	6'1
0'183	6'9	0'097	6'0	0'173	6'0
0'243	7'1	0'120	6'5	0'190	6'4
0'300	7'1	0'162	7'1	0'207	6'6
0'352	6'8	0'211	7'7	0'227	6'8
0'407	7'3	0'252	7'9	0'300	6'9
0'480	7'5	0'309	7'9	0'357	6'9
0'588	7'3	0'417	7'4	0'364	6'8
0'643	8'0	0'449	7'9	0'413	7'1
		0'552	7'5	0'481	6'9
		0'608	7'6	0'561	6'9
				0'618	6'5
				0'631	6'7



TABLA 4.76 (Continuación)

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Mg A DIFERENTES TEM-  
PERATURAS

25°C		30°C	
$c/c_o$	$X \cdot 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )	$c/c_o$	$X \cdot 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )
0'000	3'9	0'000	2'6
0'011	4'5	0'002	2'9
0'024	4'9	0'008	3'4
0'037	5'4	0'010	3'9
0'091	5'6	0'016	4'2
0'113	5'8	0'041	4'6
0'159	6'1	0'066	5'0
0'169	6'6	0'105	5'4
0'213	6'8	0'130	5'9
0'322	6'5	0'162	6'4
0'348	6'7	0'289	6'5
0'388	6'7	0'431	6'8
0'436	6'8	0'564	7'0
0'478	6'9	0'685	6'9
0'517	7'3		
0'549	7'9		
0'593	8'3		
0'645	8'6		

TABLA 4.77

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ca A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )
0'000	6'0	0'000	3'9	0'000	4'9
0'016	6'3	0'026	4'5	0'016	5'4
0'064	6'5	0'030	5'0	0'018	5'8
0'113	7'1	0'032	5'3	0'094	6'0
0'161	7'1	0'046	5'6	0'155	6'4
0'180	7'4	0'049	6'1	0'198	6'3
0'227	7'5	0'087	6'2	0'293	6'2
0'285	7'7	0'104	6'5	0'370	6'0
0'354	7'9	0'128	6'7	0'378	6'0
0'407	8'0	0'147	7'0	0'390	6'0
0'453	8'7	0'175	7'1	0'434	6'1
0'555	9'3	0'273	7'5	0'463	6'2
0'695	9'5	0'354	7'3	0'508	6'2
		0'366	7'7	0'559	6'3
		0'470	7'3	0'678	6'1
		0'517	7'5	0'719	6'3
		0'637	7'3		
		0'696	7'5		

TABLA 4.77 (Continuación)

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ca A DIFERENTES TEM-  
PERATURAS

25°C		30°C	
$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol . l <sup>-1</sup> )
0'000	4'6	0'000	4'5
0'032	5'2	0'045	5'5
0'056	5'4	0'097	6'1
0'077	5'6	0'145	6'1
0'113	5'9	0'212	6'1
0'137	6'1	0'266	6'1
0'169	6'2	0'297	6'1
0'248	6'0	0'316	6'1
0'287	6'1	0'430	6'1
0'337	6'1	0'482	5'9
0'357	6'4	0'595	6'3
0'433	6'2	0'600	6'1
0'482	6'2	0'636	6'1
0'533	6'1	0'661	5'9
0'640	6'0	0'737	6'1
0'744	6'1	0'754	6'1

(Continúa) TABLA 4.78

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ba A DIFERENTES TEMPERATURAS

10°C		15°C		20°C	
$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$X \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )
0'000	3'8	0'000	2'7	0'000	3'5
0'016	4'0	0'019	3'1	0'002	4'0
0'053	4'2	0'025	3'3	0'044	4'2
0'091	4'8	0'034	3'5	0'071	4'5
0'137	5'0	0'036	3'8	0'105	4'7
0'187	5'2	0'041	4'1	0'160	4'9
0'242	5'4	0'044	4'4	0'247	4'8
0'298	5'7	0'042	3'8	0'288	4'8
0'411	5'5	0'049	4'1	0'336	5'1
0'478	5'8	0'072	4'4	0'371	4'8
0'567	5'8	0'090	5'0	0'401	4'9
0'665	5'7	0'094	4'7	0'442	4'9
0'752	5'9	0'171	4'7	0'480	4'8
		0'181	4'9	0'517	4'9
		0'205	5'0	0'553	5'1
		0'278	5'1	0'582	4'9
		0'389	4'8	0'612	5'0
		0'455	5'0	0'638	4'8
		0'517	5'0		

TABLA 4.78 (Continuación)

RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ba A DIFERENTES TEMPERATURAS

25°C		30°C	
$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$C/C_0$	$\times 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )
0'000	3'4	0'000	4'1
0'016	3'9	0'016	4'4
0'058	4'5	0'034	4'7
0'110	4'7	0'092	4'9
0'163	4'7	0'150	5'2
0'210	4'8	0'190	5'6
0'250	4'7	0'252	5'2
0'369	4'8	0'355	5'3
0'407	4'7	0'430	5'6
0'455	5'0	0'483	5'4
0'493	4'9	0'500	6'3
0'518	4'7	0'571	6'9
0'567	4'8	0'577	7'2
0'611	4'8	0'651	8'0
0'632	4'8	0'675	8'1
0'672	4'9	0'806	10'0

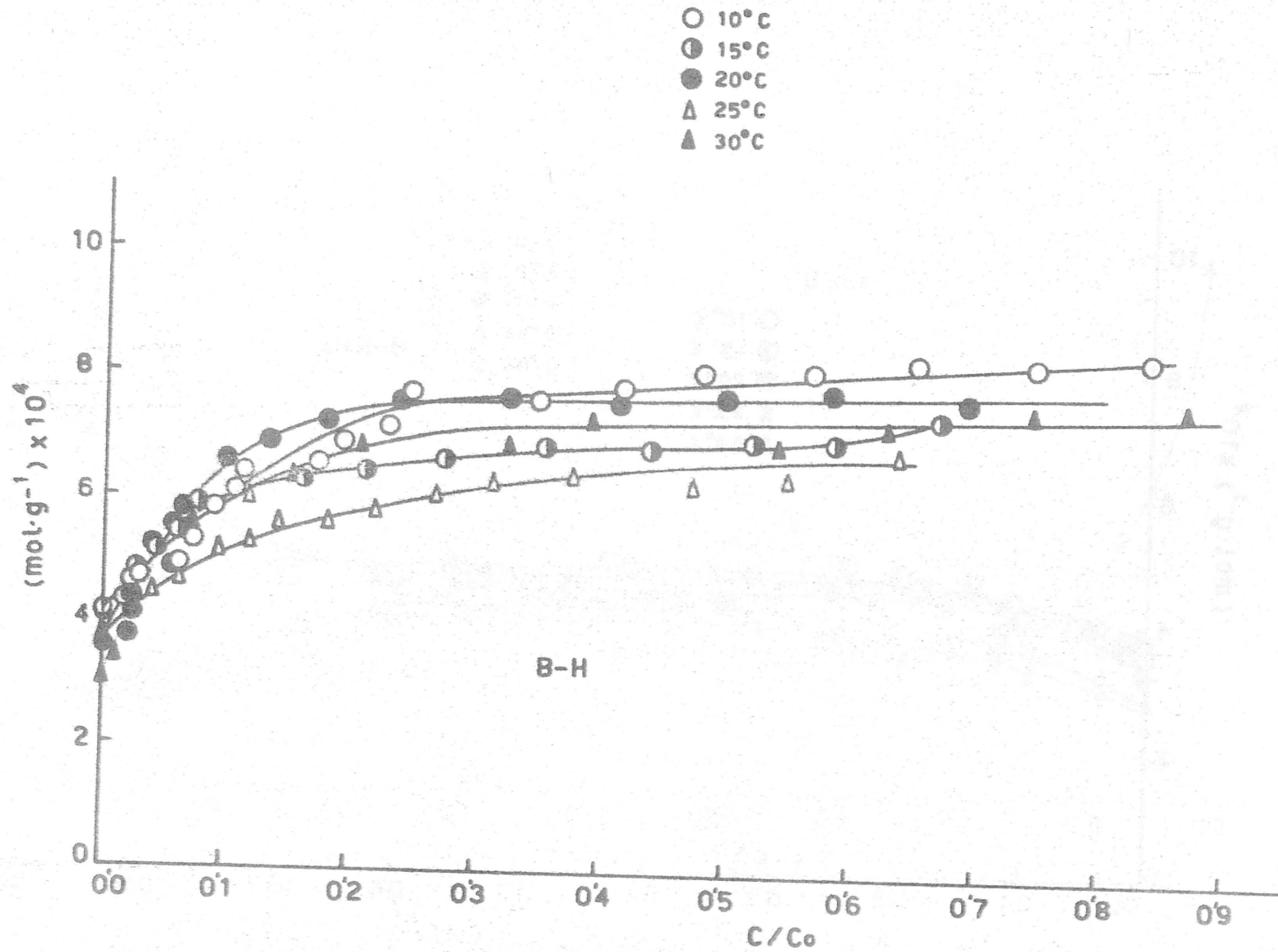


FIGURA 4.65. - Isothermas de retención de dimetoato sobre B-H

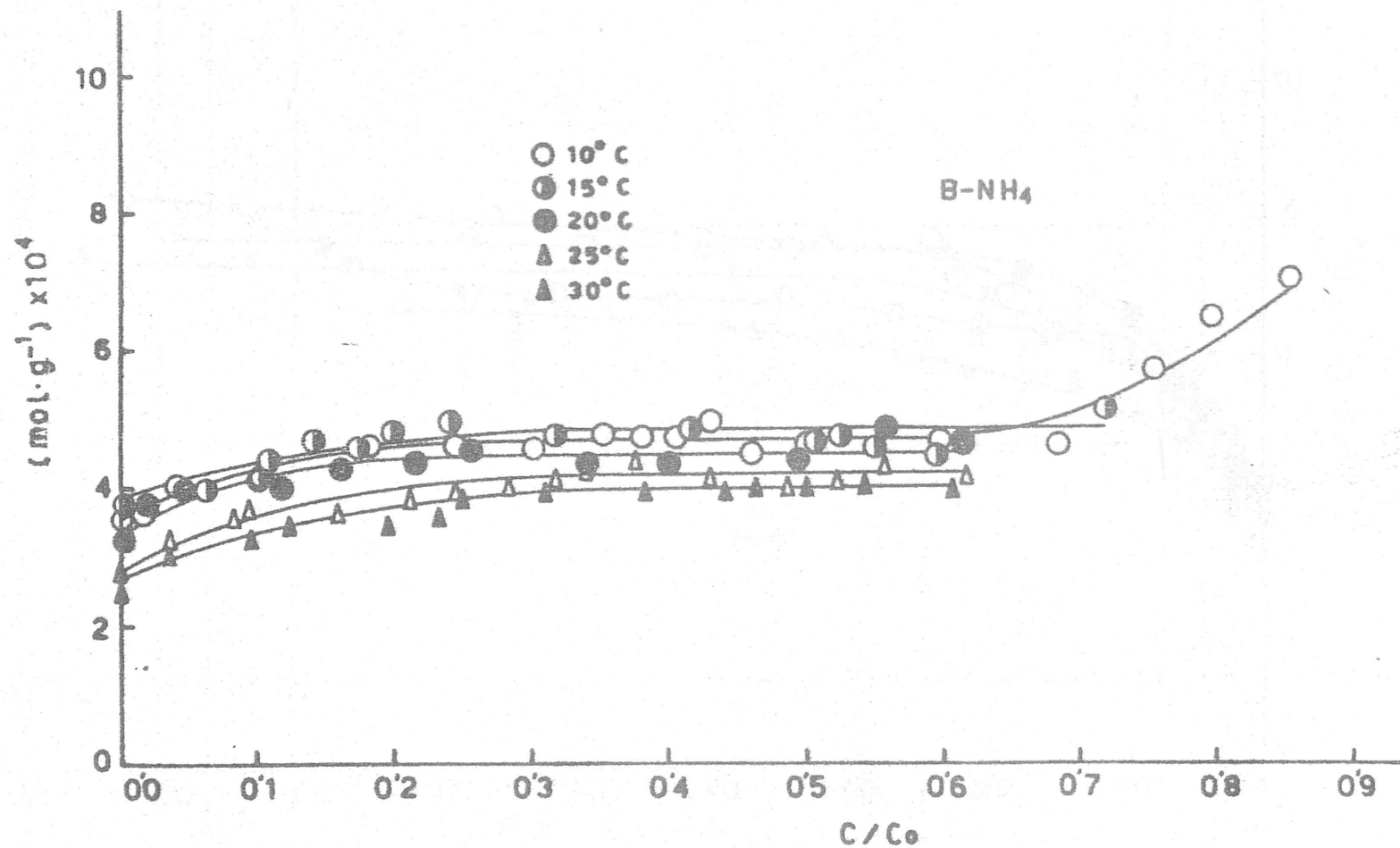


FIGURA 4.66.- Isothermas de retención de dimetoato sobre B-NH<sub>4</sub>

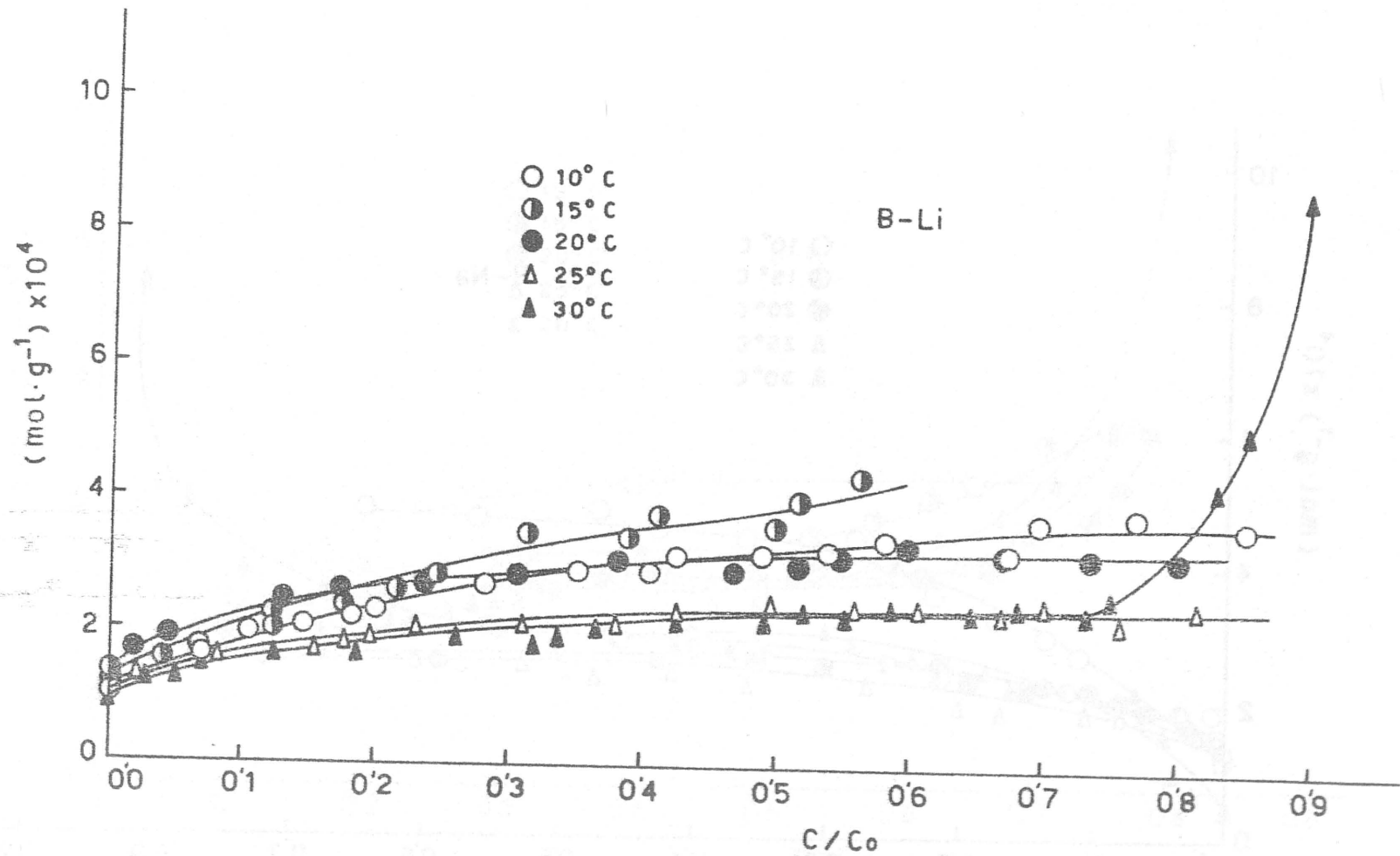


FIGURA 4.67. - Isothermas de retención de dimetoato sobre B-Li



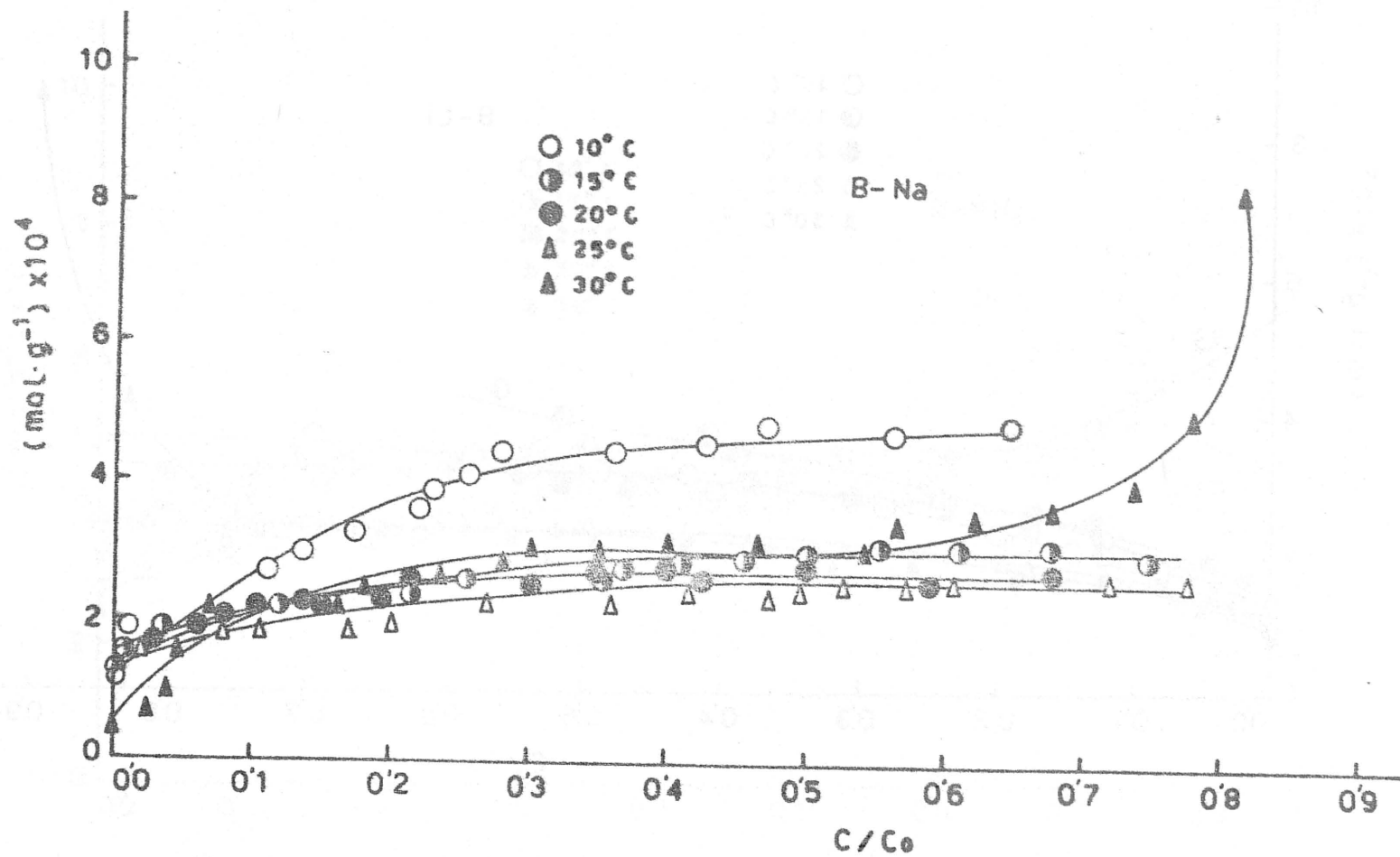


FIGURA 4.68. - Isothermas de retención de dimetoato sobre B-Na

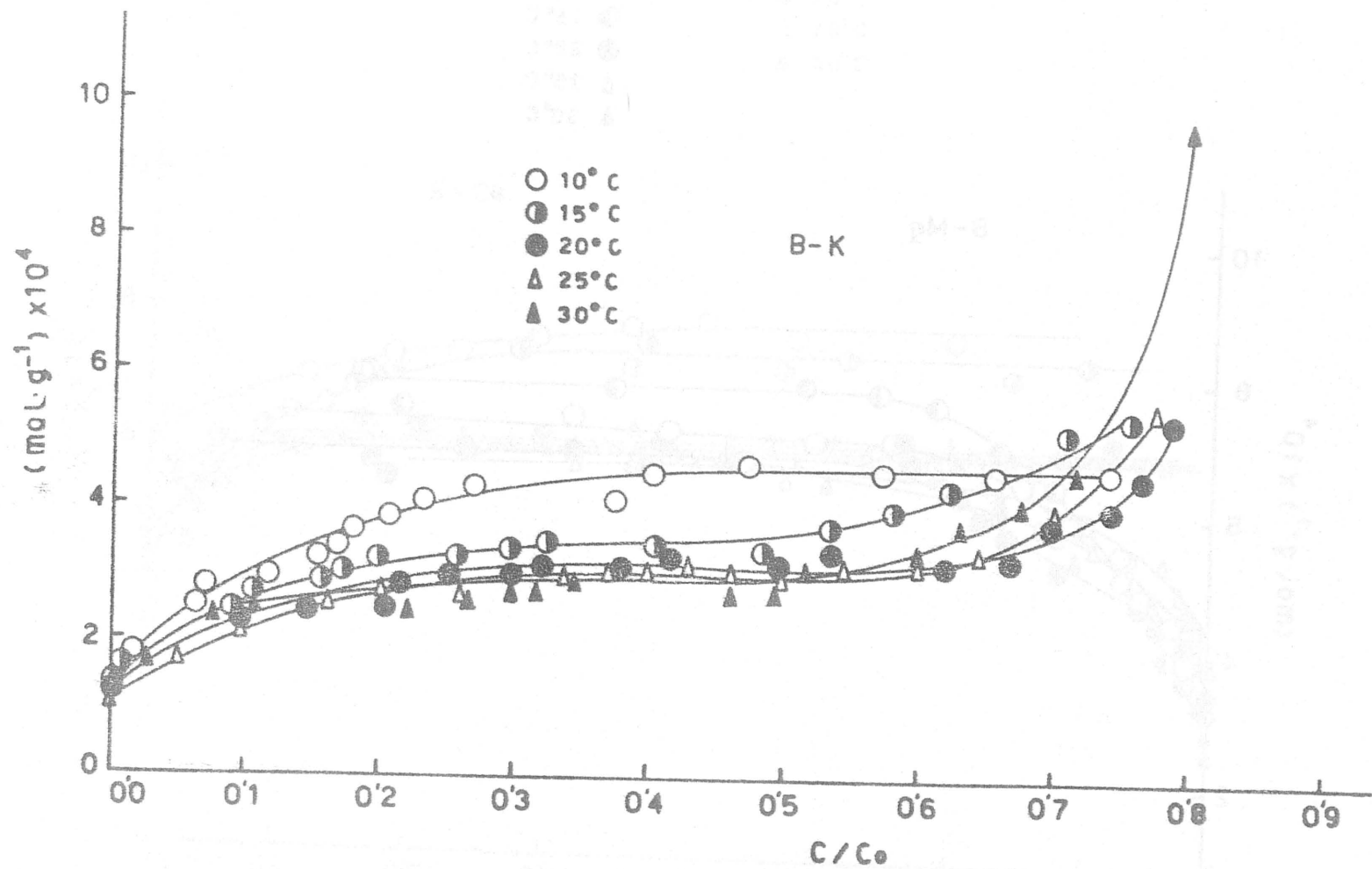


FIGURA 4.69. - Isothermas de retención de dimetoato sobre B-K

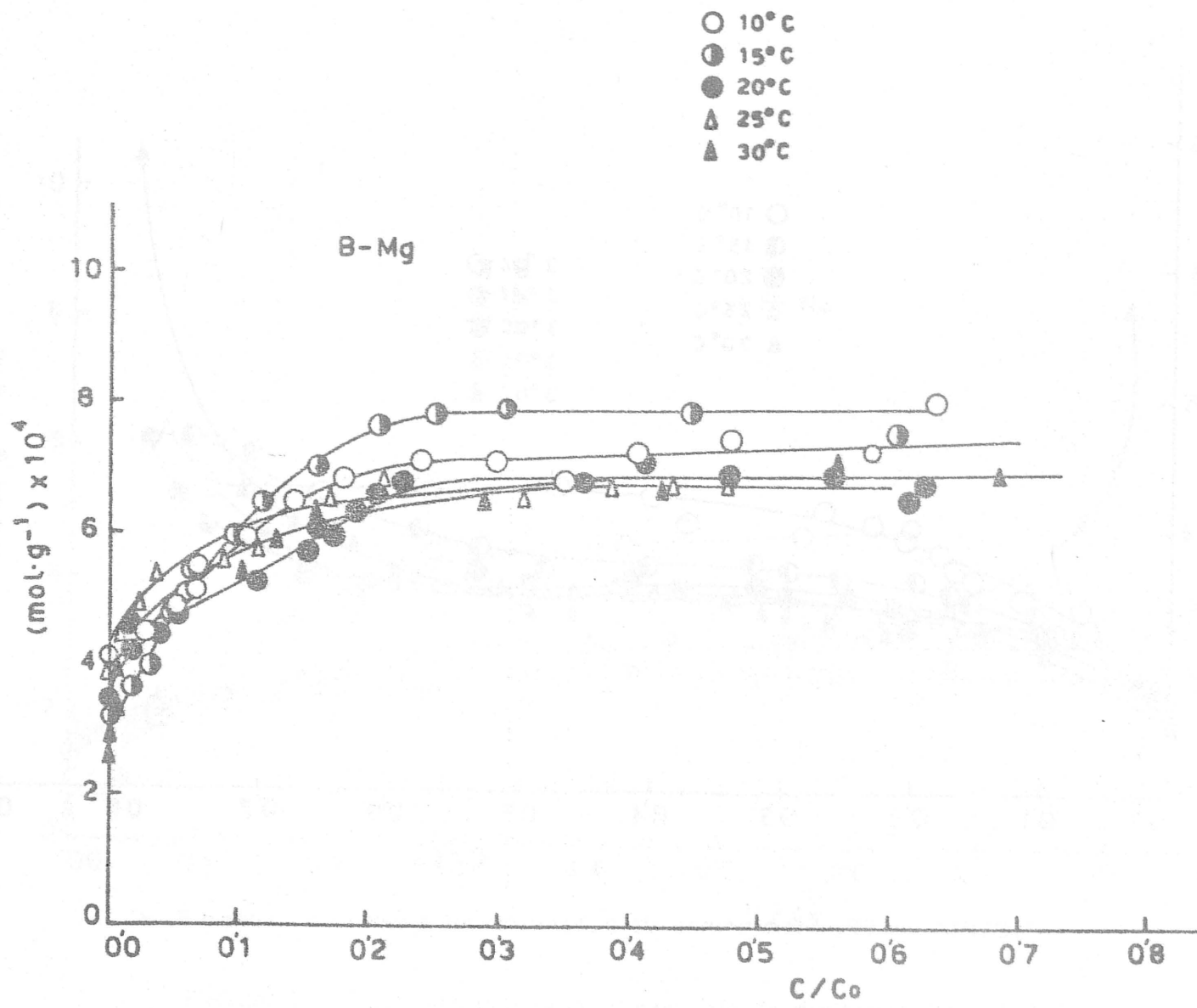


FIGURA 4.70. - Isothermas de retención de dimetoato sobre B-Mg

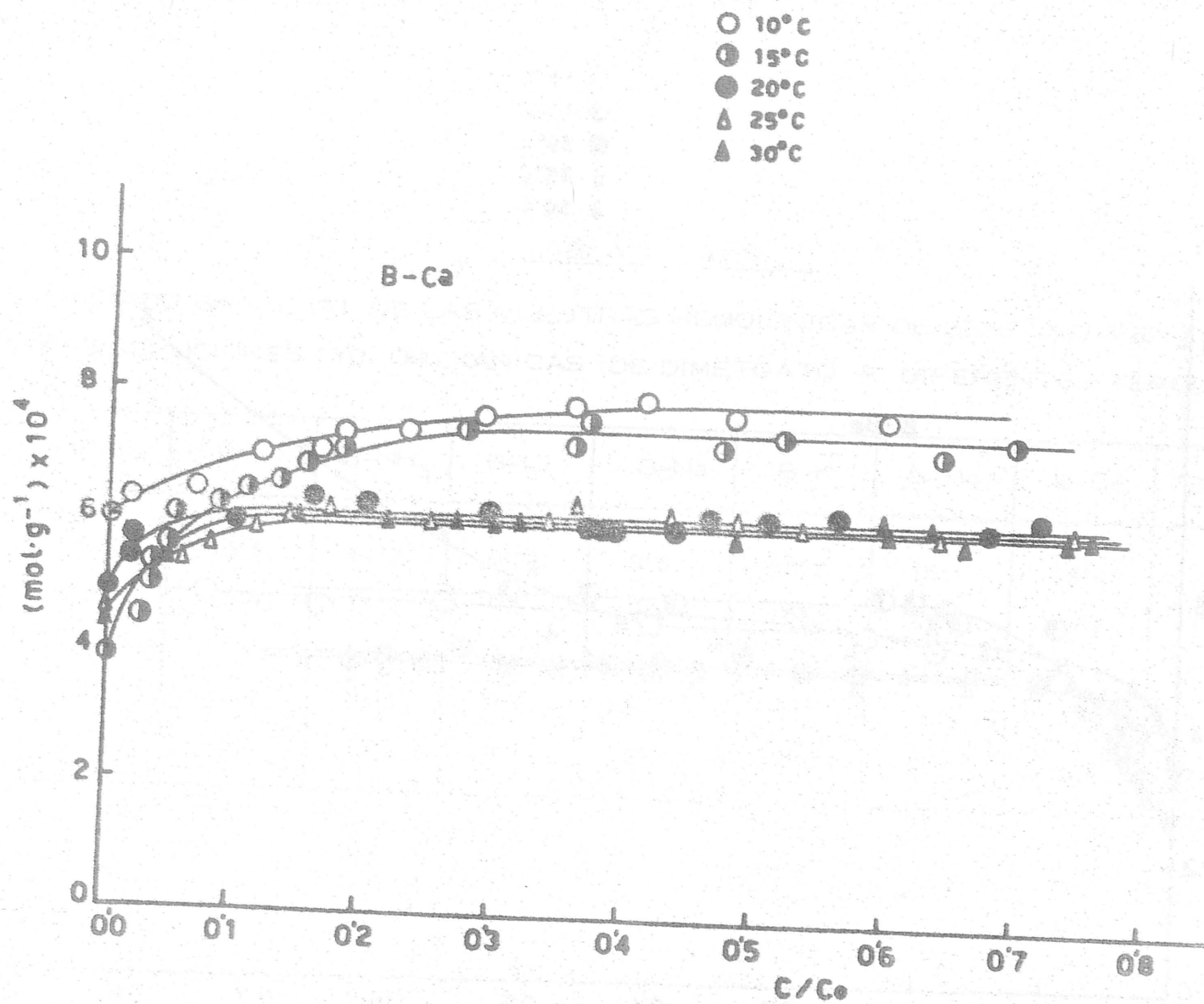


FIGURA 4.71.- Isothermas de retención de dimetoato sobre B-Ca

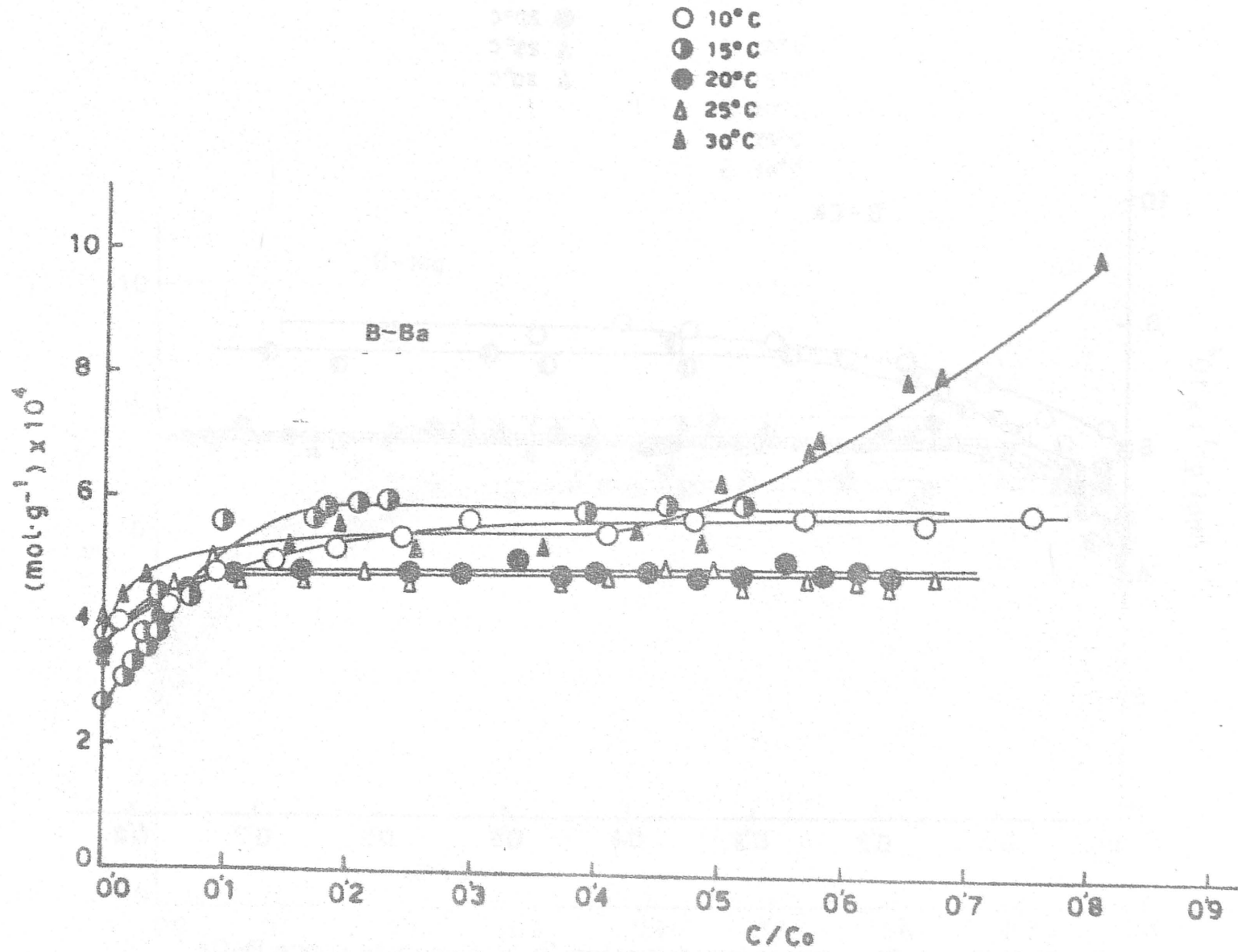


FIGURA 4.72.- Isothermas de retención de dimetoato sobre B-Ba

TABLA 4.79

ESPACIADO BASAL (A) DE LAS MUESTRAS HOMOIONICAS DE BENTONITA EN EQUILIBRIO  
CON DISOLUCIONES CICLOHEXANICAS DE DIMETOATO A DIFERENTES TEMPERATURAS

t(°C)	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	15'5	11'2	9'7	9'8	10'2	16'1	15'4	14'8
15	15'4	11'2	9'8	9'8	10'2	16'1	15'4	14'7
20	15'4	11'2	9'7	9'9	10'2	16'1	15'4	14'7
25	15'4	11'2	9'7	9'8	10'2	16'1	15'4	14'8
30	15'6	11'2	9'7	9'8	10'2	16'1	15'4	14'8



V. - DISCUSION DE LOS RESULTADOS



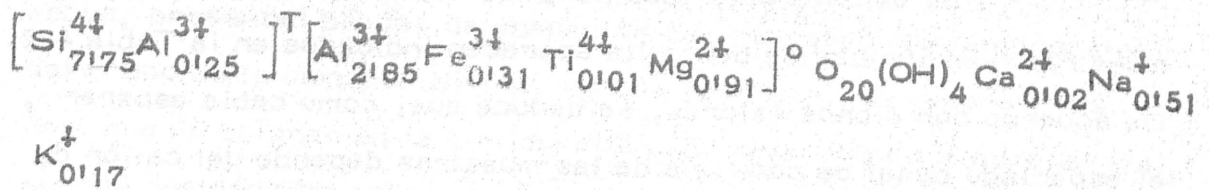


## V. - DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### 5.1. - BENTONITA NATURAL

#### 5.1.1. - Formula Mineralógica

De acuerdo con los resultados del análisis químico y de la capacidad de cambio que se indican en el apartado 4.1, y teniendo en cuenta que en la muestra natural se ha detectado un contenido en carbonatos, que expresado como carbonato cálcico corresponde aproximadamente al 4%, se ha establecido la siguiente fórmula mineralógica, referida a muestra seca a 110°C:



Esta fórmula mineralógica es análoga a la deducida por Linares González y Martín Vivaldi (14)(15) para la bentonita natural de "Los Trancos". Las pequeñas diferencias observadas entre la fórmula propuesta por nosotros y la de los citados autores puede deberse a la utilización de muestras diferentes, tomadas de lugares distintos, dentro del mismo yacimiento.

Por otra parte, la capacidad de cambio de cationes determinada por nosotros (91'2 meq/100 g) es algo inferior a la obtenida por

Linares y Martín Vivaldi (9718 meq/100 g), aunque está en mejor concordancia con la correspondiente a la fórmula mineralógica que ahora proponemos.

Los diagramas de A.T.D. y T.G. de la bentonita utilizada por nosotros, son coincidentes con los obtenidos por los autores antes citados. Asimismo, el espacio basal ( $1415 \text{ \AA}$ ) encontrado coincide con el observado por González Pradas (17) para esta misma muestra.

## 5.2. - BENTONITAS HOMOIONICAS

### 5.2.1. - Difracción de Rayos X

Los valores obtenidos para los espaciados basales de las muestras homoiónicas de bentonita aparecen indicados en la Tabla 4.2. De acuerdo con dichos valores, se deduce que, como cabía esperar, el espaciado basal de cada una de las muestras depende del catión de cambio.

El máximo valor de  $d_0$  corresponde a la muestra amónica, con un espaciado basal de  $1118 \text{ \AA}$ . Este valor de  $d_0$  es algo inferior al de  $1072 \text{ \AA}$  encontrado por González Pradas (17) para una muestra homoiónica amónica de esta misma bentonita; la discordancia puede deberse a pequeñas diferencias en el grado de hidratación de ambas muestras.

En la muestra homoiónica ácida, el valor del espaciado basal es igual a  $1004 \text{ \AA}$ , es decir, del mismo orden que la muestra homoiónica potásica. No obstante, el valor de  $d_0$  es sensiblemente inferior al de  $1039 \text{ \AA}$ , encontrado por González Pradas (17) con anterioridad.

En lo referente a los cationes de cambio de la serie alcalina, el valor de  $d_o$ , varía entre  $9'70 \text{ \AA}$  para la B-Li y  $10'17 \text{ \AA}$  para la B-K, aumentando el mismo orden en que lo hacen los radios de los cationes anhidros. Esta misma secuencia también se sigue en el caso de las muestras homoiónicas de los cationes divalentes, siendo en este caso los valores extremos  $9'55 \text{ \AA}$  para la B-Mg y  $10'43 \text{ \AA}$  para la B-Ba. En general, estos valores de  $d_o$  son inferiores a los encontrados por otros autores (17)(22)(23) para muestras equivalentes, lo que sugiere pequeñas diferencias en el grado de hidratación de las muestras.

#### 5.2.2.- Espectros de absorción I.R.

En la Figura 4.1. aparecen los diagramas de I.R. de las distintas muestras homoiónicas de bentonita, los cuales, según se observa, presentan bandas de absorción que corresponden a minerales del grupo de la montmorillonita, ya que aparecen, en general, las bandas que se asignan en la bibliografía para este tipo de minerales (73), aunque desplazadas todas ellas a números de onda ligeramente inferiores.

En todos los casos se observa la existencia en la zona de "stretching", de una banda a  $3660 \text{ cm}^{-1}$  asignable a  $\nu(\text{O-H})$  de los grupos O-H estructurales de la montmorillonita. Asimismo, en los casos de B-Na, B-Mg, B-Ca y B-Ba, aparece una banda a  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , asignable a  $\nu(\text{O-H})$  del agua de hidratación de dichas muestras. En el caso de las muestras B-H, B-Li y B-K, dicha banda o es muy débil, o no aparece, lo cual nos indica que dichas muestras se encuentran prácticamente deshidratadas.

En el caso de la muestra homoiónica amónica se observan dos bandas débiles en la zona de 3000 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , asignables a  $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$ , del  $\text{NH}_4^+$  bandas que suelen aparecer a 3145  $\text{cm}^{-1}$  y a 3040  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Por otra parte se observa una banda centrada a 1400  $\text{cm}^{-1}$  que es típica de  $\nu_4(\text{N-H})$  del grupo  $-\text{NH}_4^+$  (74). El hecho de que estas bandas no aparezcan en el caso de la B-H, se puede considerar indicativo de que el método empleado en la preparación de dicha muestra ha conseguido cambiar prácticamente todos los iones  $\text{NH}_4^+$  por  $\text{H}^+$ .

### 5.2.3. - Isotermas de adsorción de nitrógeno

En las Figuras 4.2 a 4.9 se presentan las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77'4K y a 90'1K, por las distintas muestras homoiónicas de bentonita. Se puede observar que todas ellas están bien definidas, habiéndose obtenido puntos experimentales a la temperatura de 77'4K hasta la presión relativa  $P/P_0 = 1$ , mientras que a la temperatura de 90'1K, solo se han podido alcanzar presiones relativas próximas a  $P/P_0 = 0'25$ .

Por otra parte, todas las isotermas son del tipo II de la clasificación de BDDT (75) lo cual parece indicar que los adsorbentes en cuestión son sólidos en los que la porosidad no está desarrollada. En cualquier caso, a la vista de dichas isotermas, no se puede descartar la existencia de algunos microporos que probablemente serían los responsables del cambio brusco de pendiente que se produce en cada una de las isotermas a bajos valores de presión relativa. Dicha microporosidad corresponderá fundamentalmente a los bordes de las láminas constituyentes de las distintas muestras de montmorillonita (17).

El hecho de que las isotermas de adsorción de  $N_2$  sean del tipo II de la clasificación de BDDT, posibilita el que a dichas isotermas se les pueda aplicar la ecuación de BET (65), a partir de la cual se pueden obtener los valores de  $V_m$  de la monocapa y, en consecuencia también los valores de superficie específica de las distintas muestras homoiónicas de bentonita.

#### 5.2.4. - Superficies específicas

Según se indicó en el apartado 4.2.4., se han determinado los valores de  $V_m$  de la monocapa utilizando las ecuaciones de BET (65) LOPEZ-GONZALEZ (66), LANGMUIR (67) y DUBININ-RADUSHKEVICH (68), a partir de las cuales se han obtenido los valores de la superficie específica,  $S$ , de cada uno de los adsorbentes a las temperaturas de 77°K y 90°K. Los valores de  $V_m$  y  $S$ , así obtenidos, se encuentran recogidos en la Tabla 4.25.

De la observación de dicha tabla, se deduce que  $S$  varía en función de la temperatura de trabajo y de la naturaleza del catión de cambio, así como del modelo teórico empleado para su determinación. El valor máximo que toma  $S$  es de  $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (para la muestra homoiónica ácida, calculado por medio de la ecuación de Langmuir aplicada a la isoterma de adsorción obtenida a 77°K) y el mínimo es de  $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (para la muestra homoiónica bária cuando se aplica la ecuación de B.E.T. a la isoterma obtenida a 90°K).

Por otra parte se observa que, en el caso de las muestras homoiónicas de cationes monovalentes,  $S$  toma valores superiores a los

correspondientes a las muestras homoiónicas de cationes divalentes. Asimismo,  $\underline{S}$  toma, en general, valores superiores cuando se realiza su cálculo a partir de los datos de las isothermas a 77°4K que cuando se realiza a partir de los de 90°1K, como cabía esperar en el caso de un proceso de adsorción física. Es de señalar que los valores de  $\underline{S}$  son algo superiores, en el caso de las muestras homoiónicas monovalentes, al obtenido por Gonzalez Pradas (17) para la muestra natural, mientras que los de las muestras homoiónicas de cationes divalentes son sensiblemente inferiores a dicho valor, en todos los casos.

En general, para todos los métodos empleados y a las dos temperaturas de trabajo, se observa que (excepción hecha para la muestra ácida, cuando se utilizan los métodos de BET y L-G a 90°1K)  $\underline{S}$  varía según la siguiente secuencia :



Igualmente se puede observar, en lo que se refiere a los métodos de cálculo empleados para la determinación de los valores de  $\underline{S}$ , que existe una buena concordancia entre los métodos de BET y L-G por un lado, y los de Dubinin y Langmuir por otro. Este último hecho podría indicar que la porosidad de los adsorbentes que se han utilizado pueda ser atribuida en una parte, probablemente no demasiado importante, a la existencia de microporos (76)(77). En general, los valores obtenidos para la superficie específica por los métodos de Langmuir y Dubinin son superiores a los que se obtienen por medio de las ecuaciones de BET y L-G, como generalmente suele ocurrir.

Los valores del parámetro C, deducidos a partir de las ecuaciones de BET y L-G, aparecen en la Tabla 5.1.

TABLA 5.1

VALORES DEL PARAMETRO C

Muestra	B. E. T.		L-G	
	77°14K	90°11K	77°14K	90°11K
B-H	460	2066	307	484
B-NH <sub>4</sub>	651	1481	394	1021
B-Li	213	443	334	442
B-Na	813	1770	583	1755
B-K	2412	1076	723	1221
B-Mg	334	328	1156	336
B-Ca	338	409	1612	702
B-Ba	243	518	352	474

A la vista de la presente tabla se observa cómo los valores de C calculados dependen del catión de cambio, de la temperatura y del método empleado para su determinación. Dichos valores oscilan entre 2412 y 243 y, entre los mismos, no existe correlación alguna. Por otra parte, es de señalar el hecho de que los valores de C sean notablemente altos, lo que sugiere que los calores netos de adsorción de N<sub>2</sub> por los distintos adsorbentes sean relativamente elevados.

Es de reseñar también el hecho de que en un trabajo anterior (17) se puso de manifiesto que la pendiente en el origen de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>, es una medida relativa, de valor comparativo pero sin valor termodinámico, de la constante aparente de equilibrio del proceso



de adsorción, y que el valor de dicha constante en el caso de que las isotermas se ajusten a la ecuación de Langmuir, viene dado por la expresión

$$K_a = V_m b \quad (78).$$

Según lo anteriormente expuesto, siguiendo el método de mínimos cuadrados, se han ajustado analíticamente las rectas que aparecen en las figuras 4.34 a 4.41, que corresponden a las representaciones de los datos experimentales según la ecuación de la isoterma de Lagmuir; de esta forma se han obtenido los valores de  $K_a$ , que aparecen en la Tabla 5.2.

TABLA 5.2.

VALORES DE LAS CONSTANTES APARENTES PARA EL PROCESO DE ADSORCION DE  $N_2$  SOBRE DISTINTAS MUESTRAS HOMOIONICAS DE BENTONITA

Muestra	$K_a$	
	$T = 77'4K$	$T = 90'1K$
B-H	2'51	0'86
B-NH <sub>4</sub>	2'33	0'88
B-Li	2'51	0'98
B-Na	1'91	1'02
B-K	2'18	0'92
B-Mg	1'29	0'63
B-Ca	1'35	0'55
B-Ba	1'04	0'86

De la a observación de los datos de dicha tabla, se deduce que  $K_a$  toma valores comprendidos entre 2'51 y 0'55 en función tanto de la temperatura de trabajo como de la naturaleza del catión de cambio.

Por otra parte, al igual que en el caso de la superficie específica, los valores de  $K_a$  de las muestras homoiónica de cationes monovalentes son, en general, superiores a los correspondientes a cationes de cambio divalentes. También se observa que los valores de  $K_a$  son superiores en el caso de las isotermas a 77'4K que en las correspondientes a 90'1K lo cual está en concordancia con la afirmación, anteriormente expuesta, de que nos encontramos ante un proceso de adsorción física.

#### 5.2.5.- Porosimetría

El estudio de la distribución del tamaño de poros se ha realizado utilizando dos métodos diferentes: por una parte, para el estudio de la zona de microporos se ha empleado el método propuesto por Cranston e Inkley (26), mientras que para la zona de meso y macroporosidad se ha empleado la técnica de porosimetría de mercurio. Se han realizado también cálculos adicionales, a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77'4 K.

##### 5.2.5.1.- Estudio de la microporosidad

El método empleado, según se ha expuesto anteriormente, ha sido el propuesto por Cranston e Inkley. En dicho método, que aparece exhaustivamente descrito en la bibliografía, se consideran como microporos aquellos que presentan un radio inferior a  $150 \text{ \AA}$ . Se supone que los poros son cilíndricos y cerrados por uno de sus extremos; este hecho deberá ser tenido en cuenta a la hora de la toma en consideración de los resultados que se obtengan.

Hay que hacer constar que las actuales clasificaciones de los poros por su tamaño, son bien diferentes a la que en su día, establecieron Cranston e Inkley. Así, Dubinin (79) establece el límite entre micro y mesoporos en  $15 \text{ \AA}$  y entre meso y macroporos, en la zona comprendida entre  $1000$  a  $2000 \text{ \AA}$ , mientras que la IUPAC (80) establece como límite entre submicro y microporos en  $8 \text{ \AA}$ , entre micro y mesoporos en  $20 \text{ \AA}$  y entre meso y macroporos en  $500 \text{ \AA}$ . La existencia de estos y otros diferentes criterios de clasificación induce muchas veces a confusión en la interpretación de los resultados.

De la aplicación del citado método a nuestros resultados experimentales se obtienen los datos que se recogen en las Tablas 5.3 a 5.10. Al representar  $\Delta V / \Delta \bar{r} \cdot 10^3$  en función de  $\bar{r}$ , se obtienen las gráficas que aparecen en la Figura 5.1.

En dicha gráfica se puede observar que, como era de esperar, la porosidad de las muestras homoiónicas de bentonita es relativamente pequeña, apareciendo unos muy ligeros desarrollos de la microporosidad en la zona próxima a  $9 \text{ \AA}$ . Asimismo, se observa que el radio de los poros más abundantes es aproximadamente  $6 \text{ \AA}$  para la B-H,  $8 \text{ \AA}$  para la B-NH<sub>4</sub> y  $9 \text{ \AA}$  para el resto de las muestras.

Por otra parte, los valores de los "diámetros" medios de poros, así como las superficies acumuladas de poros que se obtienen según este método se encuentran recogidos en la Tabla 5.11.

TABLA 5.3

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-H)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
300	0'931	56'7			
			0'052	0'052	0'076
290	0'929	56'5			
			0'108	0'160	0'154
280	0'926	56'1			
			0'055	0'216	0'076
270	0'924	55'9			
			0'058	0'274	0'077
260	0'921	55'5			
			0'060	0'335	0'078
250	0'918	55'3			
			0'128	0'463	0'157
240	0'915	54'9			
			0'168	0'631	0'197
230	0'911	54'4			
			0'105	0'736	0'118
220	0'907	54'1			
			0'223	0'960	0'240
210	0'902	53'5			
			0'195	1'156	0'200
200	0'897	53'0			
			0'206	1'363	0'201
190	0'891	52'5			
			0'264	1'627	0'244
180	0'885	51'9			
			0'232	1'859	0'203
170	0'879	51'4			
			0'351	2'211	0'289
160	0'871	50'7			
			0'432	2'643	0'334

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-H)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta v_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
150	0'861	49'9			
			0'404	3'047	0'293
140	0'850	49'2			
			0'436	3'483	0'294
130	0'838	48'5			
			0'400	3'884	0'250
120	0'824	47'9			
			0'680	4'565	0'391
110	0'800	47'0			
			0'383	4'949	0'201
90	0'764	45'6			
			1'179	6'966	0'501
80	0'734	44'5			
			1'764	8'731	0'661
70	0'696	43'1			
			2'723	11'455	0'885
60	0'646	41'3			
			3'176	14'631	0'873
50	0'578	39'5			
			2'047	16'678	0'972
45	0'535	38'5			
			2'848	19'527	1'210
40	0'484	37'3			
			4'227	23'754	1'585
35	0'423	35'8			
			5'519	29'274	1'793
30	0'350	34'1			
			7'610	36'884	2'092
25	0'265	32'1			
			10'433	47'317	2'347

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-H)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p} \cdot 10^3$
20	0'168	29'7			
			5'762	53'079	2'737
18	0'130	28'5			
			7'454	60'533	3'168
16	0'090	27'1			
			3'793	64'327	1'422
14	0'058	25'8			
			5'760	70'087	1'872
12	0'035	24'2			
			28'218	98'306	7'760
10	0'016	21'1			

$$S_{BET} = 109$$

$$S' = 98'3 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\% \text{ diferencia} = -9'48 \%$$

$$V = 0'090 \text{ ml/g}$$

$$V' = V''_a = 0'076 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\%(V' - V) = -15'1 \%$$

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{BET}} \cdot 10^4 = 23'2 \text{ \AA}$$

TABLA 5.4

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-NH<sub>4</sub>)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
300	0'931	43'1			
			0'052	0'052	0'076
290	0'929	42'9			
			0'013	0'065	0'038
280	0'926	42'8			
			0'028	0'093	0'038
270	0'924	42'7			
			0'029	0'122	0'038
260	0'921	42'6			
			0'061	0'183	0'078
250	0'918	42'4			
			0'031	0'215	0'038
240	0'915	42'3			
			0'067	0'282	0'079
230	0'911	42'1			
			0'070	0'353	0'079
220	0'907	41'9			
			0'073	0'427	0'079
210	0'902	41'7			
			0'077	0'505	0'080
200	0'897	41'5			
			0'124	0'629	0'121
190	0'891	41'2			
			0'086	0'716	0'080
180	0'885	41'0			
			0'092	0'809	0'081
170	0'879	40'8			
			0'150	0'960	0'124
160	0'871	40'5			
			0'209	1'169	0'162

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-NH<sub>4</sub>)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
150	0'861	40'1			
			0'233	1'403	0'169
140	0'850	39'7			
			0'252	1'655	0'170
130	0'838	39'3			
			0'274	1'930	0'171
120	0'824	38'9			
			0'462	2'393	0'266
110	0'800	38'3			
			0'235	2'629	0'123
100	0'787	38'0			
			0'572	3'201	0'272
90	0'764	37'4			
			0'643	3'845	0'273
80	0'734	36'8			
			0'155	4'000	0'058
70	0'696	36'6			
			2'949	6'950	0'958
60	0'646	34'8			
			2'613	9'564	0'718
50	0'578	33'4			
			2'578	12'142	1'224
45	0'535	32'3			
			2'179	14'332	0'926
40	0'484	31'4			
			3'911	18'233	1'467
35	0'423	30'1			
			4'265	22'499	1'386
30	0'350	28'8			
			5'693	28'192	1'565



DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-NH<sub>4</sub>)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
25	0'265	27'3			
			7'932	36'124	1'784
20	0'168	25'6			
			6'025	42'150	2'862
18	0'130	24'6			
			9'388	51'539	3'990
16	0'090	23'3			
			10'817	62'356	4'056
14	0'058	21'8			
			1'559	63'916	0'506
12	0'035	20'6			
			7'142	71'058	1'964
10	0'016	18'9			

$$S_{BET} = 91$$

$$S' = 71'05 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\% \text{ diferencia} = -23'4 \%$$

$$V = 0'068 \text{ ml/g}$$

$$V' = V''_a = 0'056 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\%(V' - V) = -17'4 \%$$

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{BET}} \cdot 10^4 = 29'3 \text{ \AA}$$

## DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Li)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
300	0'931	48'0			
			0'052	0'052	0'076
290	0'929	47'8			
			0'054	0'105	0'077
280	0'926	47'6			
			0'028	0'134	0'038
270	0'924	47'5			
			0'058	0'192	0'077
260	0'921	47'3			
			0'061	0'253	0'078
250	0'918	47'1			
			0'063	0'317	0'078
240	0'915	46'9			
			0'100	0'418	0'118
230	0'911	46'6			
			0'105	0'524	0'119
220	0'907	46'3			
			0'111	0'635	0'119
210	0'902	46'0			
			0'117	0'752	0'120
200	0'897	45'7			
			0'166	0'918	0'161
190	0'891	45'3			
			0'176	1'094	0'162
180	0'885	44'9			
			0'138	1'233	0'121
170	0'879	44'6			
			0'251	1'484	0'207
160	0'871	44'1			
			0'269	1'754	0'208

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Li)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
150	0'861	43'6			
			0'350	2'104	0'254
140	0'850	43'0			
			0'378	2'483	0'255
130	0'838	42'4			
			0'411	2'894	0'257
120	0'824	41'8			
			0'881	3'776	0'399
110	0'800	40'9			
			0'400	4'176	0'210
100	0'787	40'4			
			0'858	5'034	0'407
90	0'764	39'5			
			1'084	6'119	0'460
80	0'734	38'5			
			1'516	7'635	0'568
70	0'696	37'3			
			2'089	9'725	0'679
60	0'646	35'9			
			2'871	12'597	0'789
50	0'578	34'3			
			2'159	14'757	1'025
45	0'535	33'3			
			2'989	17'746	1'270
40	0'484	32'1			
			4'409	22'156	1'653
35	0'423	30'6			
			6'245	28'401	2'029
30	0'350	28'8			
			7'863	36'265	2'162

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Li)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
25	0'265	26'8			
			1'317	37'582	0'296
20	0'168	24'5			
			6'152	43'735	2'922
18	0'130	23'4			
			10'719	54'454	4'555
16	0'090	21'9			
			5'605	60'059	2'101
14	0'058	20'6			
			7'202	62'262	0'715
12	0'035	19'3			
			8'196	70'459	2'254
10	0'016	17'1			

$$S_{BET} = 91$$

$$S' = 70'46 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\% \text{ diferencia} = 22'4 \%$$

$$V = 0'076 \text{ ml/g}$$

$$V' = V''_a = 0'064 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\% (V' - V) = -15'9 \%$$

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{BET}} \cdot 10^4 = 33'4 \text{ \AA}$$

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Na)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta F_p} \cdot 10^3$
300	0'931	38'0			
			0'052	0'052	0'076
290	0'929	37'8			
			0'054	0'105	0'077
280	0'926	37'6			
			0'028	0'134	0'038
270	0'924	37'5			
			0'058	0'192	0'077
260	0'921	37'3			
			0'061	0'253	0'078
250	0'918	37'1			
			0'096	0'350	0'118
240	0'915	36'8			
			0'066	0'416	0'078
230	0'911	36'6			
			0'105	0'522	0'119
220	0'907	36'3			
			0'148	0'671	0'159
210	0'902	35'9			
			0'117	0'788	0'120
200	0'897	35'6			
			0'166	0'954	0'161
190	0'891	35'2			
			0'220	1'175	0'204
180	0'885	34'7			
			0'090	1'265	0'078
170	0'879	34'5			
			0'246	1'512	0'203
160	0'871	34'0			
			0'325	1'838	0'252

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Na)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
150	0'861	33'4			
			0'350	2'188	0'253
140	0'850	32'8			
			0'311	2'499	0'210
130	0'838	32'3			
			0'412	2'911	0'257
120	0'824	31'7			
			0'450	3'361	0'258
110	0'800	31'1			
			0'128	3'490	0'067
100	0'787	30'9			
			0'450	3'941	0'213
90	0'764	30'4			
			0'502	4'443	0'214
80	0'734	29'9			
			0'849	5'292	0'318
70	0'696	29'2			
			1'315	6'608	0'427
60	0'646	28'3			
			2'186	8'794	0'601
50	0'578	27'1			
			1'503	10'298	0'714
45	0'535	26'4			
			1'952	12'251	0'830
40	0'484	25'6			
			2'497	14'748	0'936
35	0'423	24'7			
			4'002	18'751	1'300
30	0'350	23'5			
			5'013	23'764	1'378

TABLA 5.6 (Continuación)

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Na)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
25	0'265	22'2			
			6'358	30'123	1'430
20	0'168	20'7			
			4'088	34'211	1'941
18	0'130	19'9			
			4'807	39'018	2'041
16	0'090	19'0			
			5'030	44'049	1'886
14	0'050	18'0			
			4'222	48'272	1'371
12	0'035	16'9			
			3'822	52'094	1'050
10	0'016	15'6			

$$S_{BET} = 74$$

$$S' = 52'09 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\% \text{ diferencia} = 30'9 \%$$

$$V = 0'060 \text{ ml/g}$$

$$V' = V''_a = 0'048 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\% (V' - V) = -20 \%$$

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{BET}} \cdot 10^4 = 32'4 \text{ \AA}$$

TABLA 5.7

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-K)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta F_p} \cdot 10^3$
300	0'931	34'7			
			0'026	0'026	0'038
290	0'929	34'6			
			0'054	0'080	0'077
280	0'926	34'4			
			0'028	0'108	0'038
270	0'924	34'3			
			0'029	0'137	0'039
260	0'921	34'2			
			0'030	0'168	0'039
250	0'918	34'1			
			0'031	0'199	0'039
240	0'915	34'0			
			0'033	0'233	0'039
230	0'911	33'9			
			0'034	0'268	0'039
220	0'907	33'8			
			0'111	0'380	0'120
210	0'902	33'5			
			0'078	0'458	0'080
200	0'897	33'3			
			0'082	0'541	0'080
190	0'891	33'1			
			0'087	0'628	0'081
180	0'885	32'9			
			0'093	0'771	0'081
170	0'879	32'7			
			0'150	0'872	0'124
160	0'871	32'4			
			0'161	1'033	0'125



TABLA 5.7 (Continuación)

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-K)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
150	0'861	32'1			
			0'234	1'267	0'170
140	0'850	31'7			
			0'187	1'454	0'126
130	0'838	31'4			
			0'203	1'658	0'127
120	0'824	31'1			
			0'384	2'042	0'221
110	0'800	30'6			
			0'149	2'192	0'078
100	0'787	30'4			
			0'476	2'669	0'226
90	0'764	29'9			
			0'535	3'204	0'227
80	0'734	29'4			
			0'892	4'096	0'334
70	0'696	28'7			
			1'375	5'471	0'447
60	0'646	27'1			
			2'490	7'962	0'684
50	0'578	26'5			
			1'826	9'788	0'867
45	0'535	25'7			
			1'996	11'784	0'848
40	0'484	24'9			
			2'160	13'945	0'810
35	0'423	24'1			
			3'275	17'221	1'064
30	0'350	23'1			
			3'403	20'624	0'935

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-K)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
25	0'265	22'1			
			5'508	26'132	1'239
20	0'168	20'8			
			1'360	27'492	0'646
18	0'130	20'3			
			7'480	34'972	3'179
16	0'090	19'3			
			7'759	42'732	2'909
14	0'058	18'2			
			3'587	46'319	1'165
12	0'035	17'1			
			10'638	56'958	2'925
10	0'016	15'5			

$$S_{BET} = 74$$

$$S' = 56'96 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\% \text{ diferencia} = 24'2 \%$$

$$V = 0'055 \text{ ml/g}$$

$$V' = V''_a = 0'044 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\% (V' - V) = -20'5 \%$$

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{BET}} \cdot 10^4 = 29'7 \text{ \AA}$$

TABLA 5.8

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS(B-Mg)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p} \cdot 10^3$
300	0'931	37'5			
			0'052	0'052	0'076
290	0'929	35'5			
			0'054	0'106	0'077
280	0'926	35'3			
			0'056	0'162	0'077
270	0'924	35'1			
			0'087	0'250	0'116
260	0'921	34'8			
			0'061	0'311	0'078
250	0'918	34'6			
			0'095	0'407	0'117
240	0'915	34'3			
			0'100	0'508	0'118
230	0'911	34'0			
			0'141	0'649	0'158
220	0'907	33'6			
			0'148	0'797	0'159
210	0'902	33'2			
			0'156	0'953	0'160
200	0'897	32'8			
			0'207	1'161	0'202
190	0'891	32'3			
			0'175	1'336	0'161
180	0'883	31'9			
			0'243	1'570	0'205
170	0'879	31'4			
			0'249	1'820	0'206
160	0'871	30'9			
			0'378	2'199	0'293

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Mg)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta F_p} \cdot 10^3$
150	0'861	30'2			
			0'346	2'546	0'251
140	0'850	29'6			
			0'441	2'987	0'293
130	0'838	28'9			
			0'406	3'393	0'253
120	0'824	28'3			
			0'650	4'044	0'374
110	0'800	27'5			
			0'209	4'253	0'110
100	0'787	27'2			
			0'330	4'584	0'157
90	0'764	26'8			
			0'495	5'069	0'206
80	0'734	26'3			
			0'827	5'896	0'310
70	0'696	25'6			
			1'286	7'183	0'418
60	0'646	24'7			
			2'145	9'328	0'589
50	0'578	23'5			
			1'175	11'079	0'831
45	0'535	22'7			
			2'288	13'308	0'947
40	0'484	21'8			
			3'191	16'500	1'196
35	0'423	20'7			
			3'940	20'440	1'280
30	0'350	19'5			
			5'356	25'796	1'473

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS(B-Mg)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p} \cdot 10^3$
25	0'265	18'1			
			4'933	30'730	1'110
20	0'168	16'7			
			1'693	32'423	0'803
18	0'130	16'1			
			5'038	37'462	2'141
16	0'090	15'2			
			3'721	41'183	1'395
14	0'058	14'3			

$$S_{BET} = 61$$

$$S' = 41'88 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\% \text{ diferencia} = 33'4 \%$$

$$V = 0'056 \text{ ml/g}$$

$$V' = V''_a = 0'047 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\% (V' - V) = -16'30 \%$$

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{BET}} \cdot 10^4 = 36'5 \text{ \AA}$$

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Ca)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
300	0'931	3118			
			0'026	0'026	0'038
290	0'929	3117			
			0'027	0'053	0'039
280	0'926	3116			
			0'028	0'081	0'039
270	0'924	3115			
			0'058	0'140	0'078
260	0'921	3113			
			0'030	0'170	0'039
250	0'918	3112			
			0'064	0'234	0'079
240	0'915	3110			
			0'067	0'302	0'079
230	0'911	3018			
			0'070	0'372	0'079
220	0'907	3016			
			0'074	0'446	0'080
210	0'902	3014			
			0'078	0'523	0'080
200	0'897	3012			
			0'124	0'649	0'121
190	0'891	2919			
			0'132	0'780	0'122
180	0'885	2916			
			0'092	0'873	0'081
170	0'879	2914			
			0'201	1'075	0'166
160	0'871	2910			
			0'216	1'291	0'167



DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Ca)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
150	0'861	28'6			
			0'233	1'524	0'168
140	0'850	28'2			
			0'252	1'776	0'169
130	0'838	27'8			
			0'127	1'903	0'079
120	0'824	27'6			
			0'686	2'589	0'360
110	0'800	26'8			
			0'326	2'915	0'171
100	0'787	26'4			
			0'360	3'275	0'171
90	0'764	26'0			
			0'401	3'675	0'170
80	0'734	25'6			
			0'593	4'268	0'222
70	0'696	25'1			
			1'021	5'290	0'332
60	0'646	24'4			
			1'844	7'134	0'507
50	0'578	23'4			
			1'313	8'448	0'624
45	0'535	22'8			
			1'753	10'201	0'745
40	0'484	22'1			
			2'681	12'883	1'005
35	0'423	21'2			
			3'403	16'287	1'106
30	0'350	20'2			
			4'209	20'496	1'157

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Ca)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
25	0'265	19'1			
			5'601	26'097	1'260
20	0'168	17'8			
			3'661	29'758	1'739
18	0'130	17'1			
			7'137	36'896	3'033
16	0'090	16'1			
			5'816	42'712	2'181
14	0'058	15'1			
			3'221	45'934	1'047
12	0'035	14'1			
			1'393	47'328	0'383
10	0'016	13'0			

$$S_{BET} = 61$$

$$S' = 47'33 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\% \text{ diferencia} = 26'5 \%$$

$$V = 0'050 \text{ ml/g}$$

$$V' = V''_a = 0'041 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\%(V' - V) = -18 \%$$

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{BET}} \cdot 10^4 = 32'8 \text{ \AA}$$



TABLA 5.10

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Ba)

$d_p$	$P/P_o$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
300	0'931	29'8			
			0'026	0'026	0'038
290	0'929	29'7			
			0'027	0'053	0'039
280	0'926	29'6			
			0'058	0'111	0'079
270	0'924	29'4			
			0'029	0'140	0'039
260	0'921	29'3			
			0'061	0'201	0'077
250	0'918	29'1			
			0'064	0'265	0'078
240	0'915	28'9			
			0'067	0'332	0'079
230	0'911	28'7			
			0'070	0'403	0'079
220	0'907	28'5			
			0'074	0'477	0'080
210	0'902	28'3			
			0'118	0'595	0'120
200	0'897	28'0			
			0'124	0'719	0'121
190	0'891	27'7			
			0'132	0'851	0'122
180	0'885	27'4			
			0'140	0'991	0'123
170	0'879	27'1			
			0'201	1'192	0'160
160	0'879	26'7			
			0'215	1'408	0'167

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Ba)

$d_p$	$P/P_0$	V	$\Delta S_p$	$\sum(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta F_p} \cdot 10^3$
150	0'861	26'3			
			0'354	1'761	0'256
140	0'850	25'7			
			0'145	1'906	0'098
130	0'838	25'4			
			0'345	2'251	0'215
120	0'824	24'9			
			0'540	2'791	0'310
110	0'800	24'2			
			0'321	3'112	0'168
100	0'787	23'8			
			0'249	3'361	0'118
90	0'764	23'5			
			0'396	3'752	0'168
80	0'734	23'1			
			0'710	4'468	0'266
70	0'696	22'5			
			1'006	5'474	0'327
60	0'646	21'8			
			1'602	7'076	0'441
50	0'578	20'9			
			1'586	8'662	0'753
45	0'535	20'2			
			1'731	10'393	0'735
40	0'484	19'5			
			2'654	18'047	0'995
35	0'423	18'6			
			3'368	16'416	1'094
30	0'350	17'6			
			4'792	21'208	1'317

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS (B-Ba)

$d_p$	$P/P_0$	$V$	$\Delta S_p$	$\Sigma(\Delta S_p)$	$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \cdot 10^3$
25	0'265	16'4			
			6'237	27'445	1'403
20	0'168	15'0			
			4'558	32'004	2'165
18	0'130	14'2			
			5'534	37'348	2'271
16	0'090	13'3			
			0'920	38'269	0'345
14	0'058	12'6			
			0'857	39'127	0'278
12	0'035	11'8			

$$S_{BET} = 57$$

$$S' = 39'13 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\% \text{ diferencia} = 28'8 \%$$

$$V = 0'047 \text{ ml/g}$$

$$V' = V''_a = 0'040 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\%(V' - V) = -15'9 \%$$

$$\bar{d} = \frac{4V}{S_{BET}} \cdot 10^4 = 34'18 \text{ \AA}$$

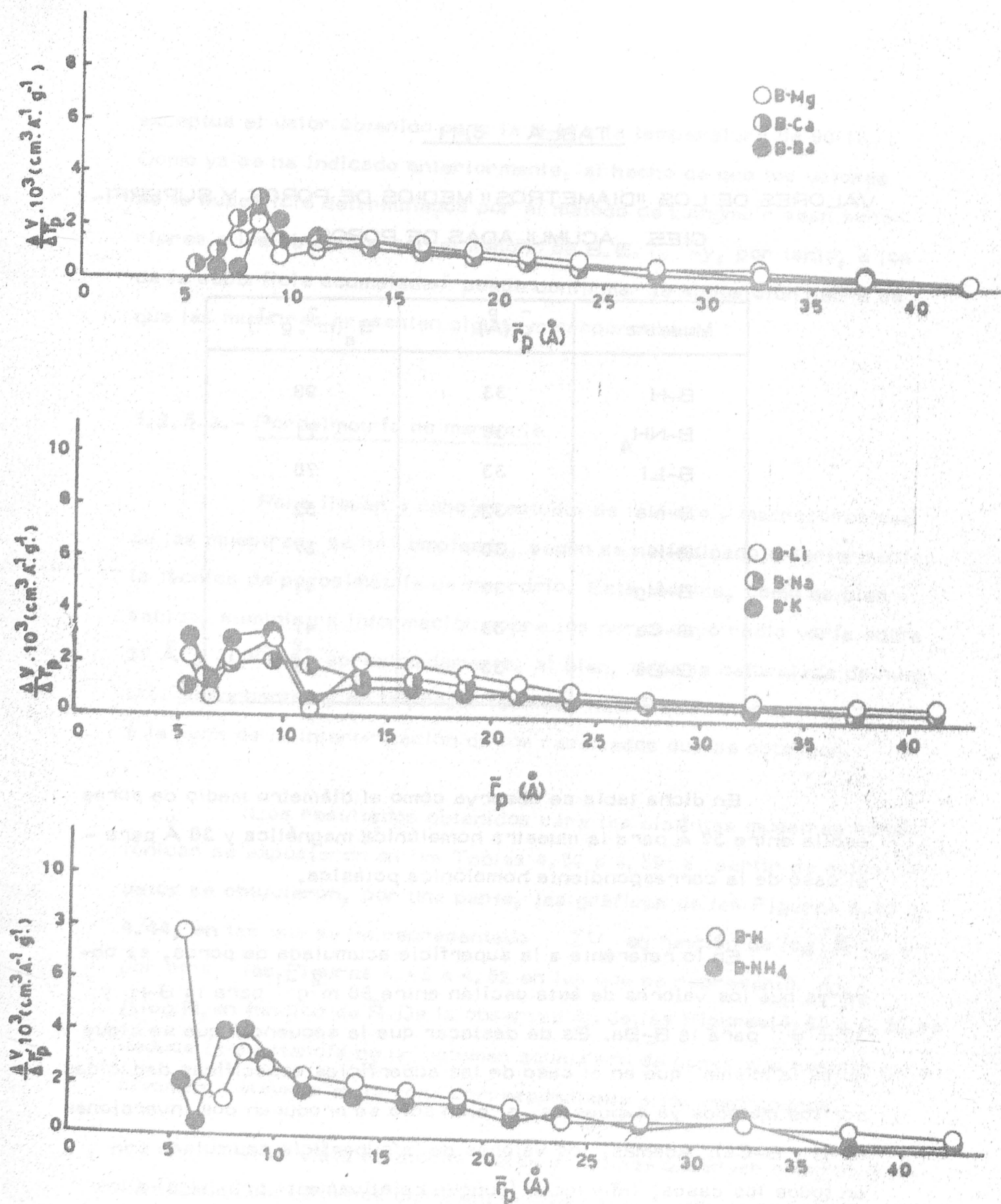


FIGURA. - 5.1. - Distribución del tamaño de poros.

TABLA 5.11

VALORES DE LOS "DIAMETROS" MEDIOS DE POROS Y SUPERFICIES ACUMULADAS DE POROS

Muestra	$\bar{d}$ (Å)	$S_a$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
B-H	33	98
B-NH <sub>4</sub>	30	71
B-Li	33	70
B-Na	32	52
B-K	30	57
B-Mg	37	41
B-Ca	33	47
B-Ba	33	39

En dicha tabla se observa cómo el diámetro medio de poros oscila entre 37 Å para la muestra homoiónica magnética y 30 Å para el caso de la correspondiente homoiónica potásica.

En lo referente a la superficie acumulada de poros, se observa que los valores de ésta oscilan entre 98 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para la B-H y 39 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para la B-Ba. Es de destacar que la secuencia que se sigue no es la misma que en el caso de las superficies específicas deducidas por los métodos ya expuestos, si bien solo se producen dos Inversiones (B-K y B-Ca). Además, los valores de la superficie acumulada son, en todos los casos, inferiores (aunque relativamente próximos) a los valores de la superficie calculada por el método de B.E.T. (si se

exceptua el valor obtenido para la B-H a la temperatura de 90°K). Como ya se ha indicado anteriormente, el hecho de que los valores de la superficie determinados por el método de Langmuir sean superiores a los obtenidos por el método de B.E.T. -y, por tanto, a los de la superficie acumulada- puede confirmar la suposición hecha de que las muestras presenten alguna microporosidad.

#### 5.2.5.2.- Porosimetría de mercurio

Para llevar a cabo el estudio de la meso y macroporosidad de las muestras, se ha empleado, según se ha indicado anteriormente, la técnica de porosimetría de mercurio. Esta técnica, como es bien sabido, suministra información sobre los poros cuyo radio varía entre  $37 \text{ \AA}$  y  $30000 \text{ \AA}$ , aproximadamente, si bien, dada la naturaleza de nuestros adsorbentes y de la propia técnica, habrá que tener cierta cautela a la hora de la interpretación de los resultados que se obtengan.

Los resultados obtenidos para las distintas muestras homoiónicas se expusieron en las Tablas 4.52 a 4.59; a partir de estos datos se obtuvieron, por una parte, las gráficas de las Figuras 4.42 a 4.44, en las que se ha representado  $\Sigma V_p$  en función de  $\log \bar{R}$ , y por otra, las Figuras 4.45 a 4.52 en las que se representó  $\Delta V / \Delta \log R$ , en función de  $\bar{R}$ . De la observación de las Figuras 4.45 a 4.52 se deduce la existencia de un volumen acumulado de poros que resulta excesivamente elevado en la zona correspondiente a los macroporos.

A la vista de dichas tablas se puede observar cómo el volumen acumulado de poros varía entre  $0.64 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para la muestra homoiónica potásica y  $0.39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para la muestra homoiónica magnésica. Estos valores resultan anormalmente elevados si se comparan con los que

suelen obtenerse para sustancias en las que la porosidad está muy desarrollada, como en el caso de los carbones activados ( 81).

Por otra parte, si se combina la técnica de porosimetría de mercurio con el método de Cranston e Inkley, y se considera como límite entre micro y mesoporos el propuesto por estos autores, y como límite entre meso y macroporos el de  $1500 \text{ \AA}$ , se puede determinar el volumen acumulado de micro, meso y macroporos. Dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla 5.12.

TABLA 5.12

VOLUMEN ACUMULADO DE MICRO, MESO Y MACROPOROS ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )

Muestra	Vmicro	Vmeso	Vmacro
B-H	0'076	0'045	0'427
B-NH <sub>4</sub>	0'056	0'045	0'316
B-Li	0'064	0'055	0'374
B-Na	0'048	0'056	0'390
B-K	0'044	0'058	0'505
B-Mg	0'047	0'048	0'258
B-Ca	0'041	0'042	0'334
B-Ba	0'040	0'061	0'378

En dicha tabla, se observa cómo el volumen acumulado de microporos oscila entre  $0'076 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  para la B-H y  $0'040 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  para la B-Ba; asimismo, el volumen acumulado de mesoporos oscila entre

0'061 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para la B-Ba y 0'042 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para la B-Ca. Por último, el volumen acumulado de macroporos oscila entre 0'505 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para la B-K y 0'258 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para la B-Mg.

A la vista de los valores de los volúmenes acumulados de macroporos indicados, cabe reseñar que éstos resultan excesivamente elevados si se comparan con los obtenidos para otras sustancias cuya porosidad está muy desarrollada (81) como anteriormente hemos indicado.

Si tenemos en cuenta que los adsorbentes utilizados por nosotros son silicatos laminares, cuya porosidad debe estar restringida a la zona de mesoporos (y ligeramente a la de microporos) según se desprende de la forma de las correspondientes isothermas de adsorción de gases, cabe pensar que la macroporosidad que aquí aparece sea debida a la existencia de abundantes cavidades interparticulares, que serán las responsables de este volumen acumulado de macroporos anormalmente elevado. Por todo ello en nuestro caso hay que tomar con muchas reserva tanto estos datos que aparecen en dicha Tabla 5.12, como todos los demás que se deriven de la técnica de porosimetría de mercurio (Tablas 4.52 a 4.59 y Figuras 4.42 a 4.52).

Con objeto de tener una idea aproximada de la bondad de los datos del volumen acumulado de mesoporos, y con un fin meramente comparativo, se han obtenido, por lectura directa de las isothermas de adsorción de gases, los valores del volumen de gas adsorbido a presión relativa  $P/P_0 = 0'5$  en todos los casos; estos valores han sido convenientemente transformados en volumen de líquido adsorbido. Dichos valores, junto a los del volumen de la monocapa deducidos por el método de B.E.T., así como las diferencias respectivas entre los mismos ( $\Delta$ ) aparecen recogidos en la Tabla 5.13.



De la observación de los valores de la tercera columna de dicha tabla, se deduce que los volúmenes de mesoporos obtenidos mediante esta diferencia ( $\Delta$ ), son muy inferiores a los que se recogen en la Tabla 5.12, si bien esto no debe extrañar, ya que a dicha presión relativa cabe esperar que no todos los mesoporos hayan sido ocupados.

Con el mismo fin anteriormente expuesto, se han obtenido también por lectura directa, los valores de los volúmenes de gas adsorbido extrapolados mediante la prolongación del "plateau" hasta presiones relativas  $P/P_0 = 0.95$ , así como los volúmenes de gas adsorbido correspondientes al punto "B", en todas las isotermas. Dichos valores han sido convenientemente transformados en volúmenes de líquido (Tabla 5.13) y sus diferencias ( $\Delta'$ ) respectivas, en cada caso, aparecen recogidas en la sexta columna de la citada tabla. A la vista de estos valores cabe destacar que si bien éstos son superiores a los valores obtenidos por diferencia anteriormente citados, como era de esperar sin embargo son bastantes inferiores a los del volumen acumulado de mesoporos que se recoge en la Tabla 5.12.

TABLA 5.13

Muestra	$V_{0.15}$	$V_{B.E.T.}$	$\Delta$	$V_{0.95}$	$V_B$	$\Delta'$
B-H	0.060	0.040	0.020	0.077	0.047	0.030
B-NH <sub>4</sub>	0.052	0.033	0.019	0.065	0.040	0.025
B-Li	0.051	0.033	0.018	0.068	0.036	0.032
B-Na	0.041	0.027	0.014	0.053	0.030	0.023
B-K	0.040	0.027	0.013	0.049	0.031	0.018
B-Mg	0.034	0.022	0.012	0.044	0.025	0.019
B-Ca	0.035	0.022	0.013	0.046	0.027	0.019
B-Ba	0.032	0.021	0.011	0.042	0.024	0.018

Por todo lo anteriormente expuesto, cabe pensar que la técnica de porosimetría de mercurio no suministra en nuestro caso datos fiables respecto a la porosidad de las muestras objeto de estudio, especialmente en el rango correspondiente a los macroporos.

#### 5.2.6.- Calores isotericos y entropías diferenciales de adsorción

El estudio de las funciones termodinámicas de la fase adsorbida, calculadas a partir de las isotermas de adsorción de gases, puede suministrar información acerca de la naturaleza y magnitud de las fuerzas que intervienen en el proceso de adsorción. Por ello, se ha realizado un estudio termodinámico del proceso de adsorción de  $N_2$  (a 77'4K y 90'1K) sobre las distintas muestras homoiónicas, consistente en el cálculo de los calores isostéricos y de las entropías diferenciales, utilizando para ello la ecuación de Clausius-Clapeyron (82), integrada para dos temperaturas diferentes, a volumen constante. Bajo estas condiciones, dicha ecuación toma las siguientes formas (83):

$$\overline{H} = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{X_2}{X_1} \right)_\theta \quad (5.1)$$

$$\overline{S} = \frac{R}{T_2 - T_1} (T_1 \ln X_1 - T_2 \ln X_2)_\theta \quad (5.11)$$

en las que todas las magnitudes tienen un significado bien conocido.

A partir de los valores de las presiones relativas de equilibrio ( $X_1, X_2$ ) tomados directamente de las isotermas de adsorción, representadas a gran escala, se calcularon los valores de  $\overline{\Delta H}$  y  $\overline{\Delta S}$ , que aparecen indicados en las Tablas 5.14 a 5.21. Las representaciones

CALOR ISOSTERICO Y ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE  
N<sub>2</sub> A 77'4K Y 90'1K SOBRE B-H

$\theta$	$\bar{\Delta H}$ (Kcal, mol <sup>-1</sup> )	$\bar{\Delta S}$ (cal, K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )
0'754	2'57	-19'50
0'778	1'65	- 9'50
0'802	1'21	- 4'80
0'827	1'02	- 3'00
0'851	0'86	- 1'25
0'875	0'65	0'83
0'900	0'57	1'55
0'924	0'52	1'82
0'948	0'53	1'46
0'973	0'55	1'03
0'997	0'67	- 0'73
1'021	0'88	- 3'58
1'046	1'05	- 6'00
1'070	1'21	- 8'17
1'094	1'35	-10'18
1'119	1'48	-12'03
1'143	1'57	-13'34
1'167	1'60	-15'20
1'187	1'54	-13'40
1'197	1'50	-13'05
1'206	1'47	-12'86
1'216	1'44	-12'54
1'226	1'41	-12'36
1'235	1'39	-12'20
1'245	1'37	-12'09
1'255	1'36	-12'09
1'265	1'36	-12'16
1'274	1'37	-12'38

CALOR ISOSTERICO Y ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE  
 $N_2$  A 77'4K Y 90'1K SOBRE B-NH<sub>4</sub>

$\theta$	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta S}$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'812	2'10	-14'64
0'837	1'62	- 9'84
0'862	1'27	- 6'41
0'886	1'06	- 4'43
0'911	0'91	- 3'15
0'935	0'78	- 2'04
0'960	0'72	- 1'77
0'985	0'68	- 1'75
1'009	0'65	- 1'82
1'034	0'63	- 1'87
1'044	0'61	- 1'82
1'054	0'60	- 1'79
1'064	0'59	- 1'83
1'073	0'58	- 1'87
1'083	0'57	- 1'89
1'093	0'58	- 2'13
1'103	0'59	- 2'33
1'113	0'60	- 2'63
1'123	0'63	- 3'08
1'133	0'67	- 3'70
1'142	0'73	- 4'62
1'152	0'85	- 6'26
1'162	0'92	- 7'18
1'172	0'92	- 7'28
1'182	0'88	- 6'95

TABLA 5.16

CALOR ISOTERICO Y ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE  
 $N_2$  A 77'4K Y 91'1K SOBRE B-LI

$\theta$	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta S}$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'533	2'06	-12'48
0'558	1'51	- 6'74
0'584	1'17	- 3'29
0'609	0'97	- 1'41
0'635	0'89	- 0'79
0'660	0'75	0'53
0'685	0'72	0'71
0'711	0'66	1'17
0'736	0'63	1'32
0'762	0'63	1'17
0'787	0'64	0'72
0'812	0'69	- 0'16
0'838	0'70	- 0'59
0'863	0'65	- 0'34
0'889	0'62	- 0'27
0'914	0'59	- 0'20
0'939	0'55	- 0'07
0'965	0'52	0'01
0'990	0'46	0'43
1'016	0'34	1'44
1'041	0'28	1'84
1'066	0'25	1'89

CALOR ISOSTERICO Y ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE  
 $N_2$  A 77'4K Y 90'1K SOBRE B-Na

$\theta$	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta S}$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'746	1'66	-7'78
0'776	1'15	-2'39
0'806	0'89	0'00
0'836	0'64	2'24
0'866	0'46	3'64
0'896	0'35	4'32
0'926	0'35	3'65
0'956	0'35	3'23
0'985	0'35	2'68
1'015	0'36	2'16
1'045	0'42	0'76
1'075	0'47	-0'38
1'105	0'62	-2'81
1'123	0'66	-3'61
1'135	0'67	-3'89
1'165	0'65	-4'11
1'195	0'63	-4'23

TABLA 5.18

CALOR ISOSTERICO Y ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE  
 $N_2$  A 77.4K Y 90.1K SOBRE B-K

$\theta$	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta S}$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0.671	2.51	-17.71
0.702	1.53	- 7.53
0.732	1.26	- 4.85
0.763	1.08	- 3.20
0.793	1.01	- 2.68
0.824	0.86	- 1.23
0.854	0.78	- 0.57
0.885	0.70	- 0.53
0.915	0.66	- 0.02
0.946	0.69	- 1.24
0.976	0.71	- 1.90
0.989	0.75	- 2.49
1.001	0.77	- 2.91
1.013	0.79	- 3.36
1.025	0.81	- 3.79
1.037	0.83	- 4.16
1.050	0.90	- 5.27
1.062	0.97	- 6.23
1.074	1.02	- 7.08
1.086	1.06	- 7.67
1.098	1.07	- 8.04
1.105	1.08	- 8.27
1.117	1.07	- 8.27
1.123	1.04	- 8.06
1.135	1.01	- 7.83
1.147	0.98	- 7.71
1.159	0.96	- 7.54
1.172	0.94	- 7.47
1.178	0.94	- 7.58

CALOR ISOSTERICO Y ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77'4K Y 90'1K SOBRE B-Mg

$\theta$	$\bar{\Delta H}$ (Kcal,mol <sup>-1</sup> )	$\bar{\Delta S}$ (cal,K <sup>-1</sup> ,mol <sup>-1</sup> )
0'793	2'39	-18'17
0'829	1'93	-13'23
0'865	1'41	- 7'68
0'901	0'98	- 3'36
0'937	0'60	- 0'27
0'981	0'53	- 0'11
0'995	0'52	- 0'28
1'010	0'49	- 0'23
1'038	0'45	- 0'31
1'053	0'43	- 0'21
1'067	0'39	0'03
1'082	0'37	0'05
1'096	0'35	0'13
1'111	0'34	0'14
1'139	0'31	0'13
1'168	0'29	0'15
1'190	0'28	0'06



CALOR ISOSTERICO Y ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE  
 $N_2$  A 77'4K Y 90'1K SOBRE B-Ca

$\theta$	$\overline{\Delta H}$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta S}$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'690	2'61	-19'62
0'726	2'22	-15'74
0'763	1'86	-12'04
0'799	1'61	- 9'66
0'835	1'44	- 8'14
0'872	1'18	- 5'54
0'893	1'04	- 4'26
0'915	0'97	- 3'56
0'937	0'84	- 2'60
0'959	0'81	- 2'67
0'981	0'79	- 2'87
1'002	0'78	- 3'12
1'024	0'77	- 3'48
1'046	0'79	- 4'00
1'068	0'83	- 4'78
1'090	0'93	- 6'49
1'104	1'02	- 7'76
1'119	1'07	- 8'63
1'126	1'09	- 9'04
1'133	1'12	- 9'52
1'140	1'13	- 9'68
1'148	1'15	-10'01
1'155	1'16	-10'21
1'162	1'18	-10'49
1'170	1'16	-10'36

CALOR ISOSTERICO Y ENTROPIA DIFERENCIAL DE ADSORCION DE N<sub>2</sub> A 77'4K Y 90'1K SOBRE B-Ba

$\theta$	$\bar{\Delta H}$ (Kcal, mol <sup>-1</sup> )	$\bar{\Delta S}$ (cal, K <sup>-1</sup> , mol <sup>-1</sup> )
0'813	1'21	-4'91
0'853	0'95	-2'74
0'894	0'59	-0'99
0'910	0'31	3'76
0'926	0'18	6'97
0'943	0'11	6'72
0'959	0'10	5'62
0'975	0'10	4'89
0'991	0'11	4'62
1'008	0'11	4'29
1'024	0'10	4'16
1'040	0'07	4'23
1'056	0'07	4'06
1'073	0'05	4'06
1'089	0'04	4'05
1'097	0'04	3'81

de los mismos han conducido a las Figuras 5.2 a 5.4. En dichas figuras aparecen representadas las variaciones de los calores isostéricos y de las correspondientes entropías diferenciales para las distintas muestras homoiónicas, en función de la fracción de cubrimiento,  $\theta$ . En ellas se puede observar que, dentro del intervalo de valores de  $\theta$  definido por las isotermas, los valores de  $\overline{\Delta H}$  varían entre 0'04 Kcal/mol y 2'61 Kcal/mol. Por otra parte se observa que las curvas  $\overline{\Delta H} = f(\theta)$  presentan para los más bajos valores de  $\theta$  estudiados, un tramo inicial fuertemente decreciente que puede considerarse debido al progresivo cubrimiento de los centros más activos de la superficie de los adsorbentes por moléculas de  $N_2$ . A medida que aumenta  $\theta$  se inicia el cubrimiento progresivo de centros menos activos.

El citado tramo descendente puede considerarse terminado en un mínimo o en un punto de inflexión (caso de las muestras B-Li, B-Mg y B-Ba); estos mínimos o puntos de inflexión aparecen para valores de  $\theta$  próximos a la unidad, es decir cuando la primera capa de moléculas de  $N_2$  adsorbido está próxima a completarse o ligeramente sobrepasada. Los valores de  $\theta$  se han calculado a partir de los datos obtenidos para  $V_m$ , utilizando la ecuación de B. E. T.

A partir del citado mínimo, o punto de inflexión, se observa un aumento de la pendiente de la curva  $\overline{\Delta H} = f(\theta)$ , llegando aquella a ser positiva (lo que ocurre en todos los casos salvo los ya citados de B-Li, B-Mg y B-Ba).

La inexistencia de un máximo en las curvas que representan las variaciones de  $\overline{\Delta H}$  en función de  $\theta$ , para valores de  $\theta$  comprendidos entre 0'8 y 0'9, hace pensar que la superficie de todas las

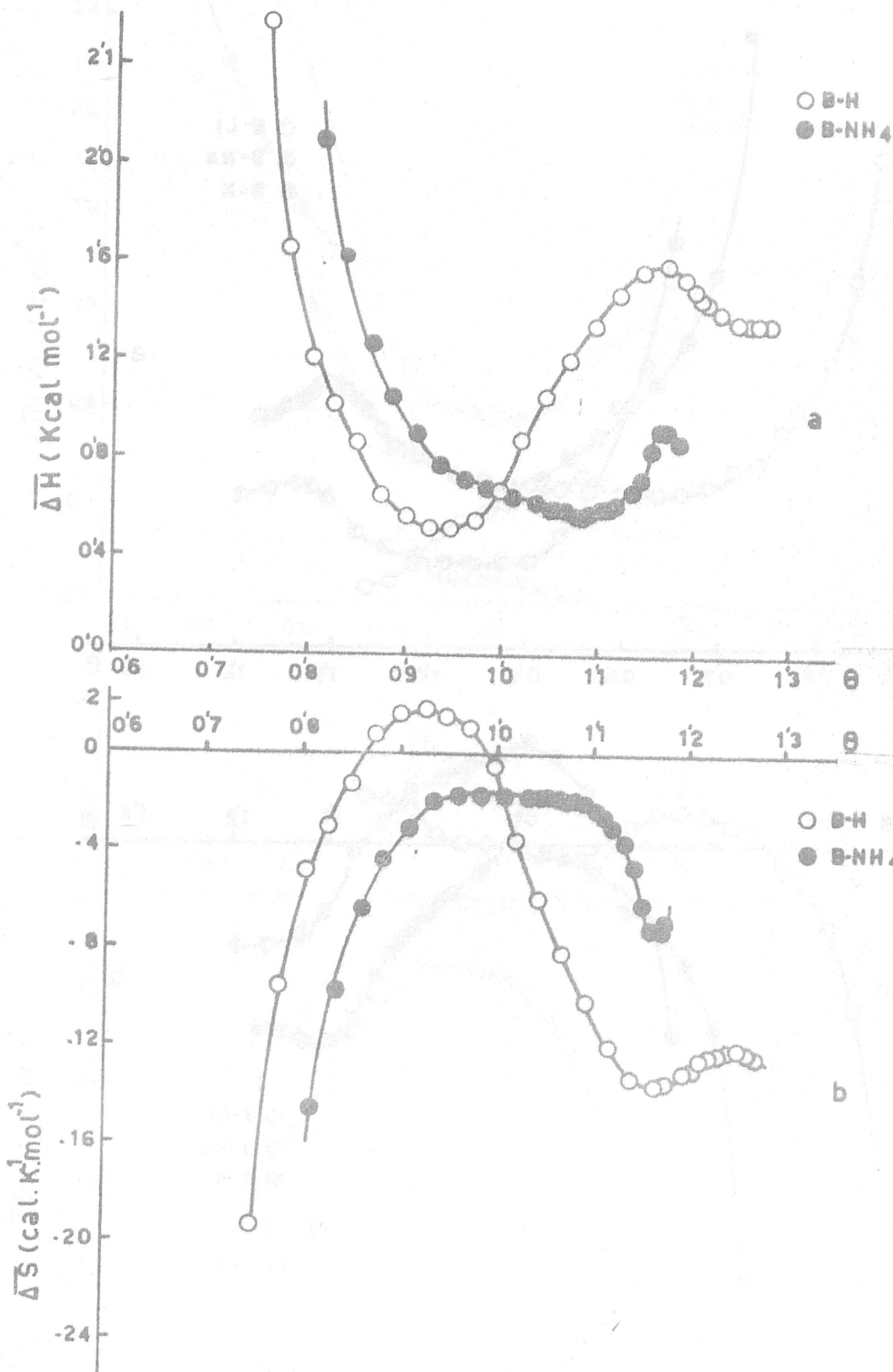


FIGURA 5.2.- Calores isostéricos y entropías diferenciales de adsorción de  $\text{N}_2$ .

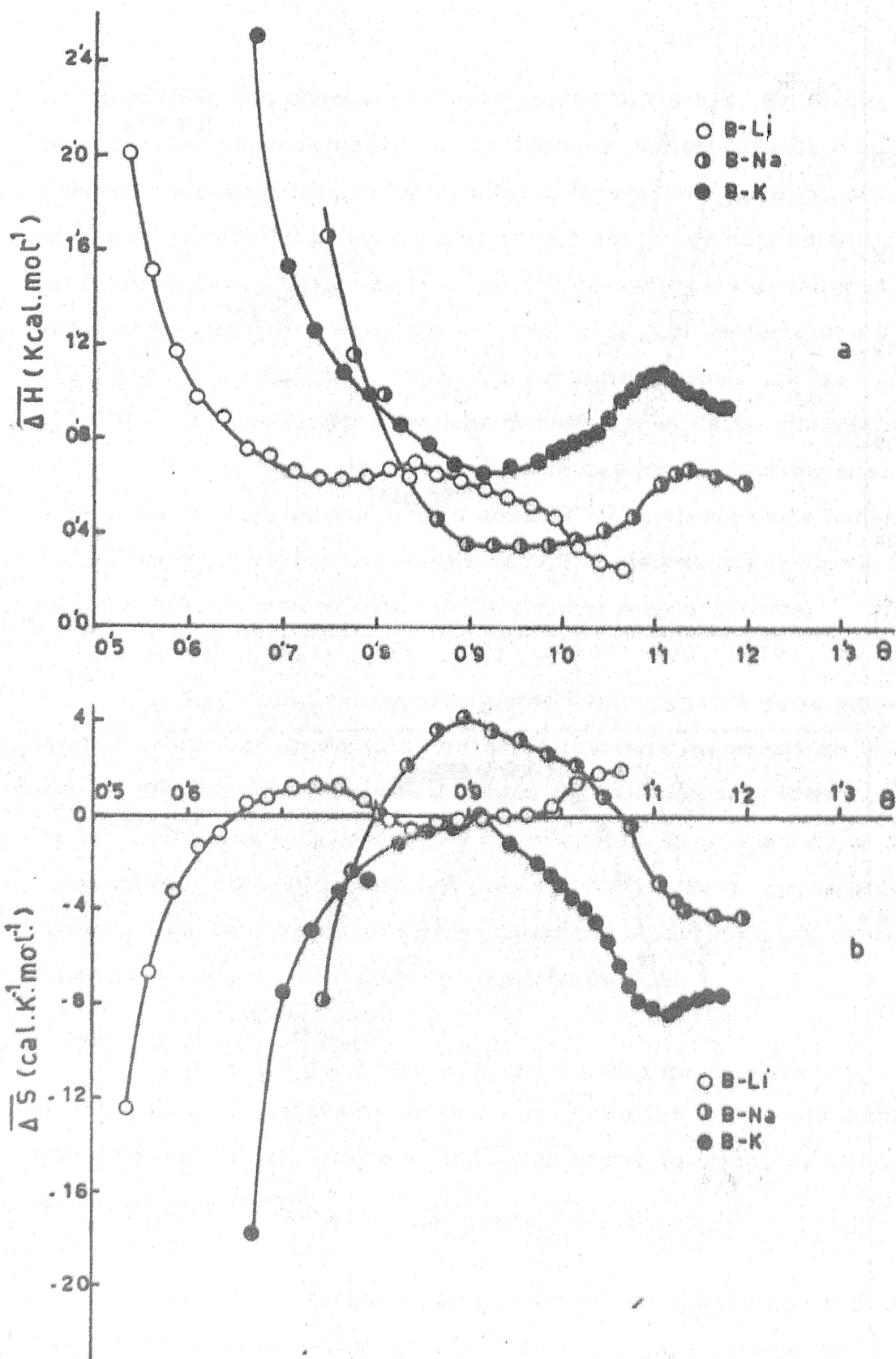


FIGURA 5.3. - Calores isostéricos y entropías diferenciales de adsorción de  $\text{N}_2$ .

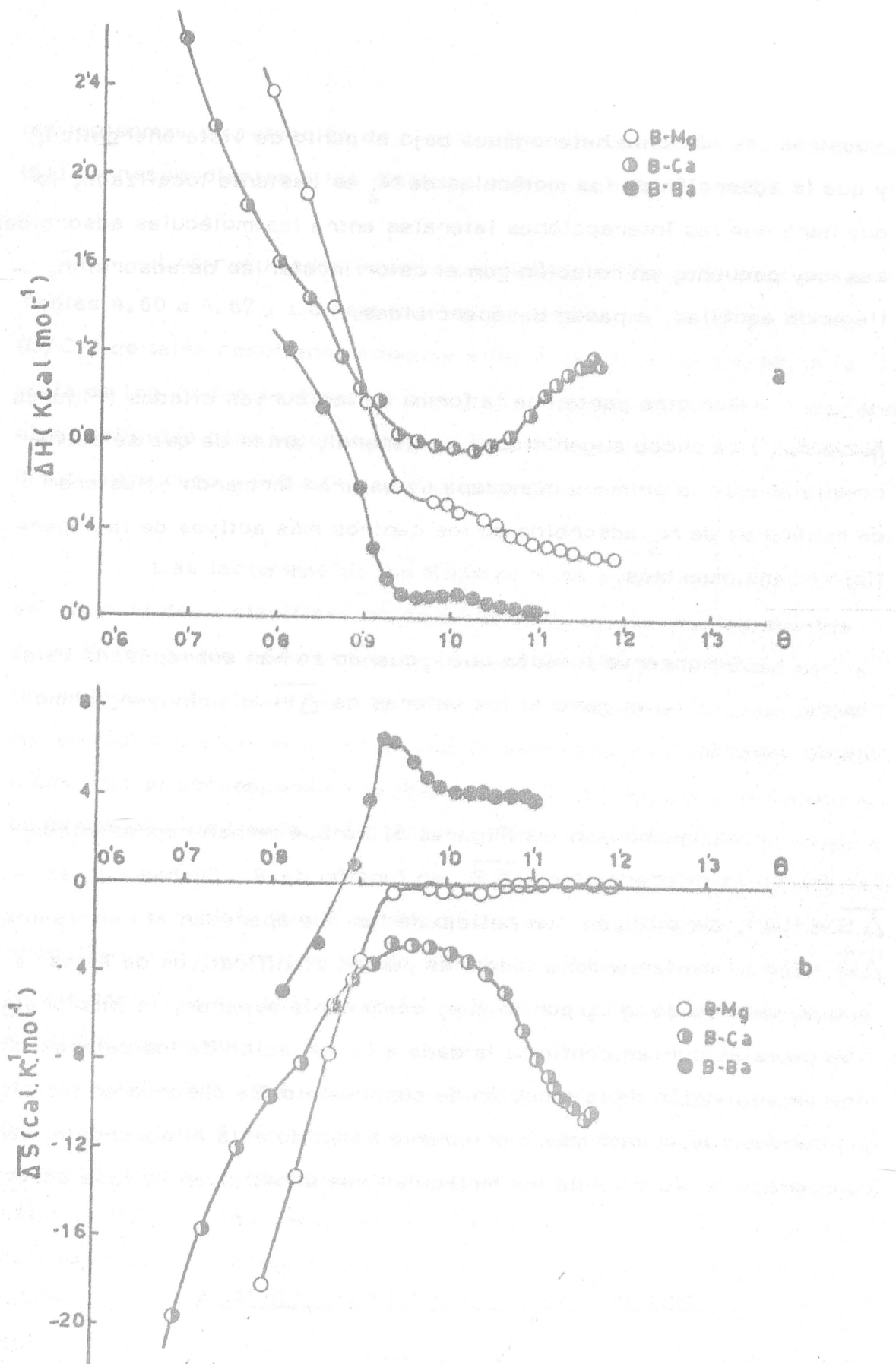


FIGURA 5.4. - Calores isostéricos y entropías diferenciales de adsorción de N<sub>2</sub>.

muestras es bastante heterogénea bajo el punto de vista energético, y que la adsorción de las moléculas de  $N_2$  es bastante localizada, lo que hará que las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas sea muy pequeña, en relación con el calor isostérico de adsorción, - llegando aquéllas a pasar desapercibidas.

Por otra parte, de la forma de las curvas citadas (Figuras 5.2 a 5.4) se puede sugerir que, en general, antes de que se cubra completamente la primera monocapa se estarán formando "clusters" de moléculas de  $N_2$  adsorbido en los centros más activos de la superficie de las muestras.

Se observa también que, cuando se han sobrepasado valores de  $\theta > 1$ , en general los valores de  $\overline{\Delta H}$  disminuyen, como era de esperar.

Asímismo, en las Figuras 5.2 a 5.4 se han representado las entropías diferenciales,  $\overline{\Delta S}$ , en función de  $\theta$ . Dichas curvas -  $\overline{\Delta S} = f(\theta)$ , constituyen un reflejo de las que aparecen al representar  $\overline{\Delta H} = f(\theta)$ , manteniéndose todos los puntos significativos de éstas a iguales valores de  $\theta$ , por lo que, como cabía esperar, la interpretación de estas curvas confirma la dada a la variación de los calores isostéricos en función de la fracción de cubrimiento. Se observa en las citadas curvas que, cuanto más fuertemente retenido está el adsorbato, menor es el grado de libertad de las moléculas que constituyen la fase adsorbida.

#### 5.2.7.- Determinación de centros ácidos superficiales

La determinación de los centros ácidos superficiales se ha llevado a cabo, según se indicó en el apartado 3.2.6., a partir de

las isothermas de retención de n-butilamina en disolución ciclohexánica (61) correspondientes a las distintas muestras homoiónicas.

Los resultados experimentales obtenidos aparecen en las Tablas 4.60 a 4.67. La representación gráfica en la forma  $X = f(C/C_0)$  de tales resultados conduce a las Figuras 4.53 a 4.60, a la vista de las cuales se observa que las isothermas, en general, aparecen bien definidas para valores de concentración relativa  $C/C_0$  comprendidos entre cero y 0'6 a 0'8 aproximadamente.

Las isothermas de las Figuras 4.53 a 4.60 son todas ellas del tipo H de la clasificación de Giles (84), lo que implica que las superficies de los adsorbentes presentan una elevada afinidad por las moléculas de n-butilamina; todo ello se traduce en la aparición en las isothermas de un tramo inicial de pendiente muy elevada. Dicho tramo inicial corresponde a la neutralización de los centros ácidos de Bronsted y de Lewis, más activos, de la superficie del adsorbente.

A medida que progresa el proceso de retención, se va produciendo la neutralización de los centros de menor fortaleza ácida, lo que daría lugar a que la pendiente de la isoterma fuera decreciendo a medida que aumente  $C/C_0$ . De acuerdo con la propia naturaleza del proceso estudiado, una vez neutralizado todos los centros ácidos superficiales, lo suficientemente fuertes y accesibles a las moléculas de n-butilamina, X se mantendría constante a partir de un determinado valor de  $C/C_0$ . En consecuencia, cabría esperar que las isothermas de retención de n-butilamina, en las condiciones de trabajo fijadas por nosotros, fueran del subtipo H-2 o bien del H-1 de la citada clasificación de Giles (84) en el caso en que no llegaran a neutralizarse todos los centros ácidos superficiales, en las condiciones de nuestras experiencias.



A pesar de las previsiones anteriores, se observa la existencia de algunas isotermas de retención del subtipo H-3 de la mencionada clasificación de Giles. Este hecho, unido al de que, en contra de lo habitualmente observado en el caso de adsorbentes que no poseen estructura laminar (82)(85), las isotermas de retención obtenidas a diferentes temperaturas se crucen entre sí sin ninguna regularidad, - hace pensar en que las moléculas de n-butilamina puedan penetrar en los espacios interlaminares.

Bien es verdad que las isotermas del tipo H-3, de la citada clasificación, se podrían originar como consecuencia de la existencia de una segunda fase de retención, que daría lugar o bien a una segunda capa de moléculas de n-butilamina sobre las ya retenidas directamente en la superficie, bien a la formación de una multicapa de dichas moléculas; pero, en este último caso, según la experiencia existente(1)(17)(19)(23), las isotermas suelen seguir una secuencia regular. El hecho de que las isotermas de retención de n-butilamina se entrecrucen, según se puede observar en las Figuras 4.53 a 4.60, nos hace pensar que lo que probablemente se produce es una penetración de la n-butilamina en el espacio interlaminar de los distintos adsorbentes, que se originaría incluso para valores bajos de  $C/C_0$ , y que, a medida que aumenta la concentración de n-butilamina, se encuentra favorecida debido al posible proceso de su difusión en el espacio interlaminar.

Por su propia naturaleza, el proceso de retención de n-butilamina sobre los centros ácidos superficiales de un adsorbente suele coincidir con un proceso reversible de orden uno, como corresponde - en general a una neutralización química en un sistema heterogéneo, tal como el utilizado por nosotros. Por consiguiente, se pueden aplicar a dicho proceso reversible las leyes del equilibrio, con lo que se obtiene

una ecuación análoga a la establecida por Langmuir (67), la cual se puede utilizar a la hora de analizar el proceso de neutralización que venimos estudiando :

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{b \cdot X_m} + \frac{C}{X_m} \quad (5. III)$$

Como es bien sabido,  $C$  es la concentración final de equilibrio,  $X$  representa los moles de adsorbato retenidos por gramo de adsorbente en cada punto,  $X_m$  es la capacidad de retención y  $b$  es una constante relacionada con la energía de retención.

Los datos de las Tablas 4.60 a 4.67 se han transformado adecuadamente en los que aparecen en las Tablas 5.22 a 5.29, los cuales al, ser representados en la forma  $C/X = f(C)$ , dan lugar a las rectas de las Figuras 5.5 a 5.12. En la mayoría de los casos se observa en las citadas figuras un primer tramo bien definido correspondiente a la primera "fase" de retención, que abarca la mayor parte de los puntos experimentales, mientras que para valores superiores de  $C$  se inicia un segundo tramo, que solo se encuentra bien definido en el caso de las muestras homoiónicas de los iones alcalinos y que corresponde a lo que en principio llamaremos una segunda "fase" de retención.

La primera "fase" de retención puede ser debida a la retención de las moléculas de *n*-butilamina sobre los centros ácidos de la superficie externa del adsorbente que son más accesibles a dichas moléculas. La segunda, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, puede corresponder, o bien a la formación de una segunda fase de retención, constituida por moléculas que se situarían sobre las primeras, o bien a una segunda fase de retención en la cual las nuevas moléculas estarían

TABLA 5.22

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE RETENCIÓN DE N-BUTILAMINA POR B-H

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g. l <sup>-1</sup> )
6'05	5'71	6'66	5'50	6'35	5'54
5'41	5'01	5'62	4'57	5'85	4'93
4'95	4'54	4'95	3'96	5'08	4'36
4'25	3'97	3'66	2'94	4'28	3'71
2'95	2'84	2'43	1'95	3'28	2'93
2'27	2'12	1'49	1'23	2'31	2'10
1'47	1'34	0'84	0'74	1'45	1'36
0'76	0'72	0'45	0'43	0'83	0'81
0'19	0'19	0'11	0'11	0'32	0'33
				0'30	0'04
25°C			30°C		
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g. l <sup>-1</sup> )		
5'47	4'31	6'25	5'73		
4'90	3'92	5'83	5'45		
3'95	3'18	5'20	4'81		
2'96	2'55	4'12	3'81		
2'06	1'84	3'09	2'89		
1'39	1'30	2'20	2'12		
0'75	0'76	1'37	1'34		
0'32	0'33	0'68	0'69		
		0'30	0'32		

TABLA 5.23

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE RETENCIÓN DE N-BUTILAMINA POR  $B-NH_4$

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
5'00	4'78	8'26	9'76	5'10	5'24
4'05	3'94	7'05	7'33	4'33	4'60
3'20	3'17	6'09	6'30	3'52	3'82
2'39	2'43	5'07	5'18	2'79	3'11
1'75	1'85	4'18	4'33	2'63	2'98
1'14	1'25	3'32	3'49	2'10	2'40
0'39	0'47	2'60	2'82	1'96	2'28
0'15	0'20	1'84	2'04	1'51	1'78
		1'26	1'45	0'82	1'01
		0'43	0'54	0'65	0'84
25°C		30°C			
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )		
8'43	9'14	6'96	7'62		
7'31	7'94	6'15	6'85		
6'40	6'97	5'16	5'66		
5'45	5'97	4'30	4'76		
4'50	4'95	3'65	4'21		
3'72	4'13	3'01	3'58		
2'96	3'32	2'25	2'70		
2'27	2'58	1'19	1'54		
1'08	1'31	0'21	0'31		
0'53	0'72				

TABLA 5.24

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE RETENCIÓN DE N-BUTILAMINA POR B-Li

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
6'66	11'38	6'16	11'07	8'20	13'38
5'72	10'32	5'38	10'03	7'40	12'80
4'74	8'81	4'75	9'00	6'40	11'49
4'43	8'59	3'81	8'15	5'60	10'77
3'70	6'94	3'27	7'22	4'68	9'16
2'69	5'85	2'82	6'62	3'50	7'73
1'49	3'68	2'31	5'57	2'23	5'53
0'72	2'02	2'05	5'00	1'52	4'34
0'24	0'78	1'77	4'15	0'84	2'67
0'12	0'43	1'05	2'94	0'52	1'85
		0'54	1'69	0'34	1'35
		25°C		30°C	
		$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
		7'00	12'11	7'01	11'78
		6'05	10'89	6'80	11'58
		5'50	10'10	6'58	11'40
		4'84	9'46	6'33	11'24
		3'86	8'31	6'12	10'97
		2'90	7'54	5'75	10'63
		1'95	5'37	5'35	10'19
		1'15	3'47	4'57	9'12
		0'75	2'43	3'92	8'24
		0'33	1'50	2'57	6'93
				1'63	4'88
				1'02	3'42
				0'62	2'31
				0'32	1'31

TABLA 5.25

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE RETENCIÓN DE N-BUTILAMINA POR B-Na

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )
6'15	14'44	6'20	15'41	7'08	18'06
5'36	12'76	5'40	13'85	6'38	16'36
4'29	11'38	4'69	12'43	5'18	14'27
3'22	8'63	4'10	11'14	4'29	12'19
2'55	7'29	3'68	10'26	3'54	10'50
1'78	5'72	3'34	9'56	2'47	7'89
1'31	4'23	2'72	9'05	1'60	5'54
0'92	3'18	2'34	7'90	0'96	3'59
0'29	1'08	1'67	5'70	0'57	2'35
0'07	0'31	0'94	3'20	0'34	1'54
		0'61	2'23	0'04	0'21
25°C		30°C			
$C \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )		
6'99	18'59	7'53	20'41		
6'34	17'25	7'40	20'50		
5'28	14'88	7'06	19'78		
4'53	13'11	6'74	19'04		
4'01	12'06	6'10	17'58		
2'88	10'48	5'22	15'68		
2'22	8'07	4'44	13'79		
1'80	6'23	3'69	11'98		
1'67	6'65	2'81	9'79		
1'23	5'35	1'95	7'30		
0'78	3'48	1'23	4'92		
0'26	1'25	0'73	3'14		
0'08	0'44	0'45	2'14		
		0'26	1'34		

TABLA 5.26

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE RETEN  
CION DE N-BUTILAMINA POR B-K

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
8'77	27'07	7'05	23'90	8'46	29'00
7'09	21'48	5'60	19'80	7'25	26'00
5'67	18'06	4'88	17'65	5'93	21'90
4'75	16'05	4'07	15'33	4'93	18'67
3'63	13'44	3'12	12'72	3'71	14'84
3'30	13'04	2'06	8'93	3'24	13'50
2'56	10'41	1'80	7'80	2'46	10'51
1'69	7'01	1'34	6'24	1'79	7'95
1'16	5'04	1'02	4'72	1'32	6'11
0'33	1'83	0'71	3'45	0'87	4'29
0'20	1'35	0'42	2'29	0'55	2'90
				0'21	1'26
25°C		30°C			
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )		
6'90	25'18	8'24	29'01		
5'91	22'00	8'09	28'49		
5'28	20'10	7'80	27'37		
4'72	18'47	7'26	25'74		
4'07	16'40	6'12	23'18		
3'60	15'18	4'88	18'84		
3'14	13'91	3'98	15'92		
2'58	11'40	3'09	13'26		
2'00	8'96	2'20	9'91		
1'49	6'91	1'55	7'35		
0'96	4'57	1'00	5'02		
0'46	2'68	0'67	3'58		
		0'29	1'83		

TABLA 5.27

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE RETENCIÓN DE N-BUTILAMINA POR B-Mg

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
7'04	6'25	5'30	5'10	6'82	6'57
5'78	5'03	4'77	4'56	5'66	5'27
5'12	4'41	4'11	3'83	5'13	4'59
4'60	4'00	3'18	3'01	4'60	4'31
3'57	3'16	2'62	2'48	4'03	3'65
2'94	2'57	2'18	2'09	3'52	3'27
2'57	2'31	1'41	1'39	2'99	2'99
1'69	1'56	0'67	0'68	2'41	2'24
0'63	0'58	0'35	0'42	1'55	1'48
0'21	0'22			0'61	0'63
				0'27	0'28
25°C		30°C			
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )		
7'55	6'13	7'80	5'91		
6'47	5'46	7'30	5'79		
5'38	4'61	6'74	5'48		
4'78	4'09	6'24	5'24		
4'11	3'47	5'67	4'76		
3'16	2'75	5'08	4'27		
2'71	2'40	4'65	4'01		
2'16	1'92	3'72	3'32		
1'03	0'91	2'52	2'23		
0'47	0'47	1'75	1'62		
		1'02	0'98		
		0'51	0'51		
		0'07	0'08		



TABLA 5.28

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE RETENCIÓN DE N-BUTILAMINA POR B-Ca

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
8.37	8.00	6.86	7.80	6.92	5.42
7.40	7.18	6.00	6.90	5.98	5.11
6.40	6.28	5.10	5.81	5.00	4.46
5.40	5.34	4.33	5.02	4.19	3.92
4.59	4.69	3.54	4.19	3.33	3.24
3.83	4.02	2.82	3.38	2.56	2.58
2.96	3.16	2.21	2.74	1.75	1.81
2.27	2.49	1.61	2.04	1.14	1.23
1.61	1.82	1.05	1.37	0.46	0.51
1.03	1.20	0.62	0.83		
0.76	0.94	0.24	0.37		
0.20	0.29				
25°C		30°C			
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )		
7.95	7.61	8.00	8.07		
7.05	6.99	7.16	7.66		
6.08	6.09	6.20	6.51		
5.09	5.12	5.31	5.67		
4.33	4.53	4.45	4.81		
3.60	3.90	3.45	3.70		
2.88	3.21	2.71	2.97		
2.29	2.64	1.98	2.22		
1.49	1.70	1.45	1.63		
0.74	0.95	0.64	0.82		
0.34	0.49	0.40	0.59		

TABLA 5.29

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE RETENCIÓN DE N-BUTILAMINA POR B-Ba

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
7'65	8'83	7'98	10'77	6'75	7'36
6'98	8'47	7'13	9'37	6'08	7'07
6'40	8'09	6'21	7'82	5'16	5'94
5'53	6'85	5'63	7'34	4'39	5'15
4'75	6'02	4'78	6'21	3'69	4'44
4'02	4'96	4'13	5'44	3'11	3'89
2'84	3'72	2'81	3'81	1'93	2'55
2'43	3'11	1'92	2'68	1'33	1'80
2'24	3'00	1'38	2'03	0'78	1'07
1'70	2'31	0'75	1'18	0'34	0'52
1'26	1'78	0'38	0'65		
0'98	1'41				
0'49	0'75				
0'27	0'48				
25°C		30°C			
$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^3$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )		
8'00	9'66	7'76	11'33		
7'00	8'13	7'15	10'69		
6'18	7'19	6'43	9'47		
5'61	6'91	5'66	8'42		
4'86	6'06	4'97	7'19		
3'96	4'87	4'42	6'58		
3'56	4'63	3'97	6'12		
2'34	3'17	3'25	4'95		
1'44	2'07	2'43	3'95		
0'57	0'92	1'63	2'79		
0'56	0'11	1'14	2'10		
		0'51	0'99		
		0'26	0'54		

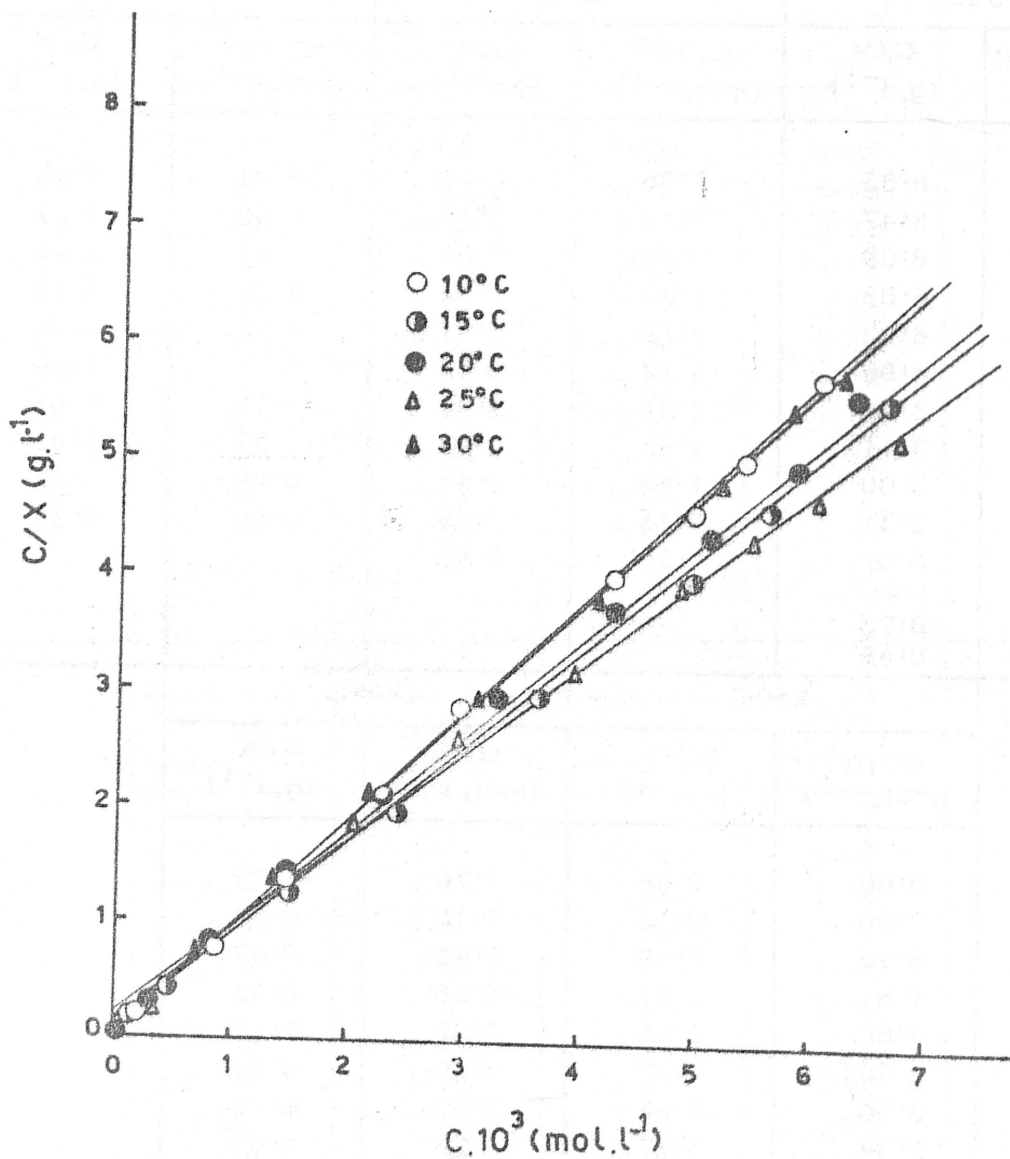


FIGURA 5.5. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-H.

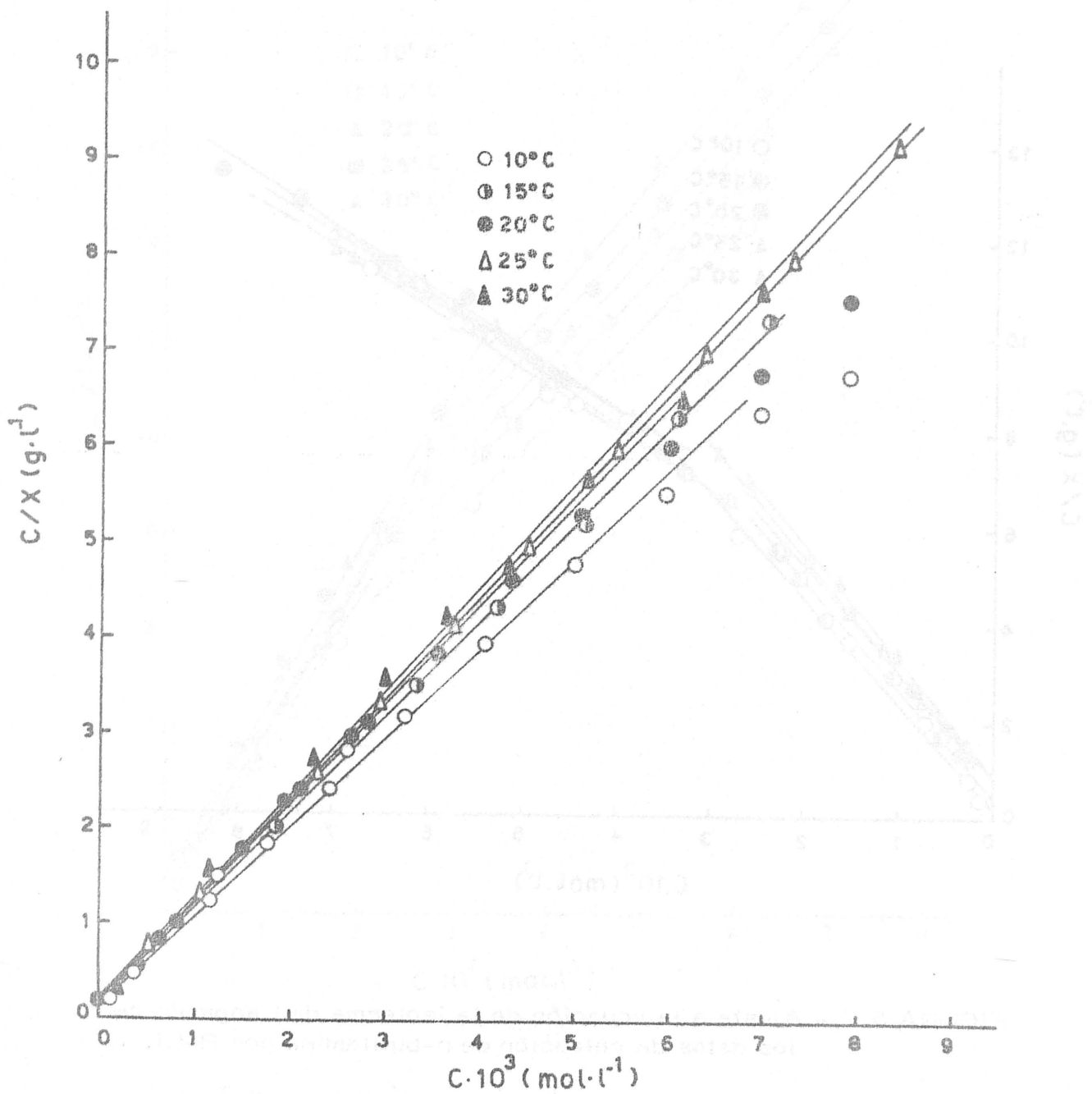


FIGURA 5.6. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por  $B-NH_4^+$ .

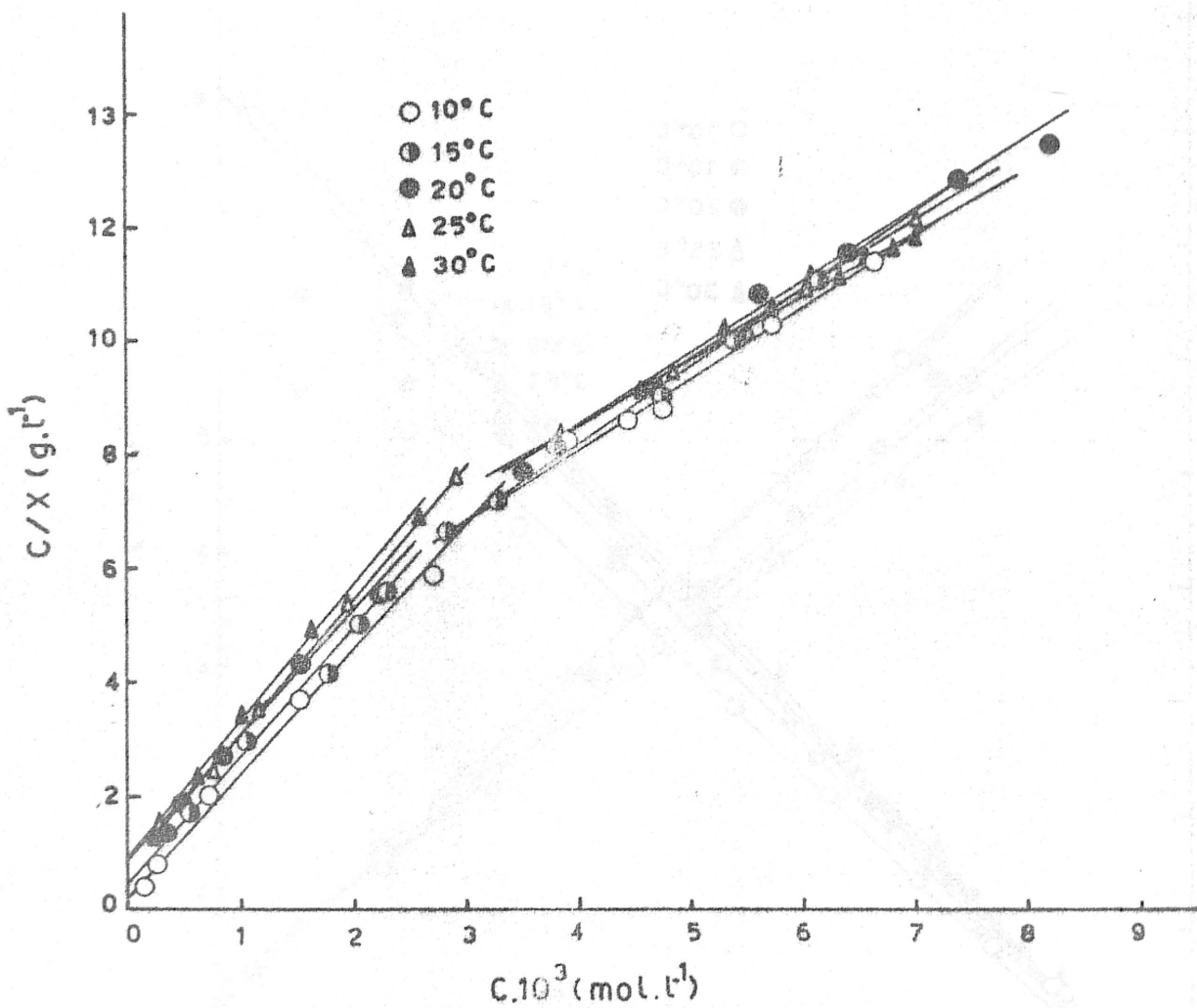


FIGURA 5.7.- Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Li.

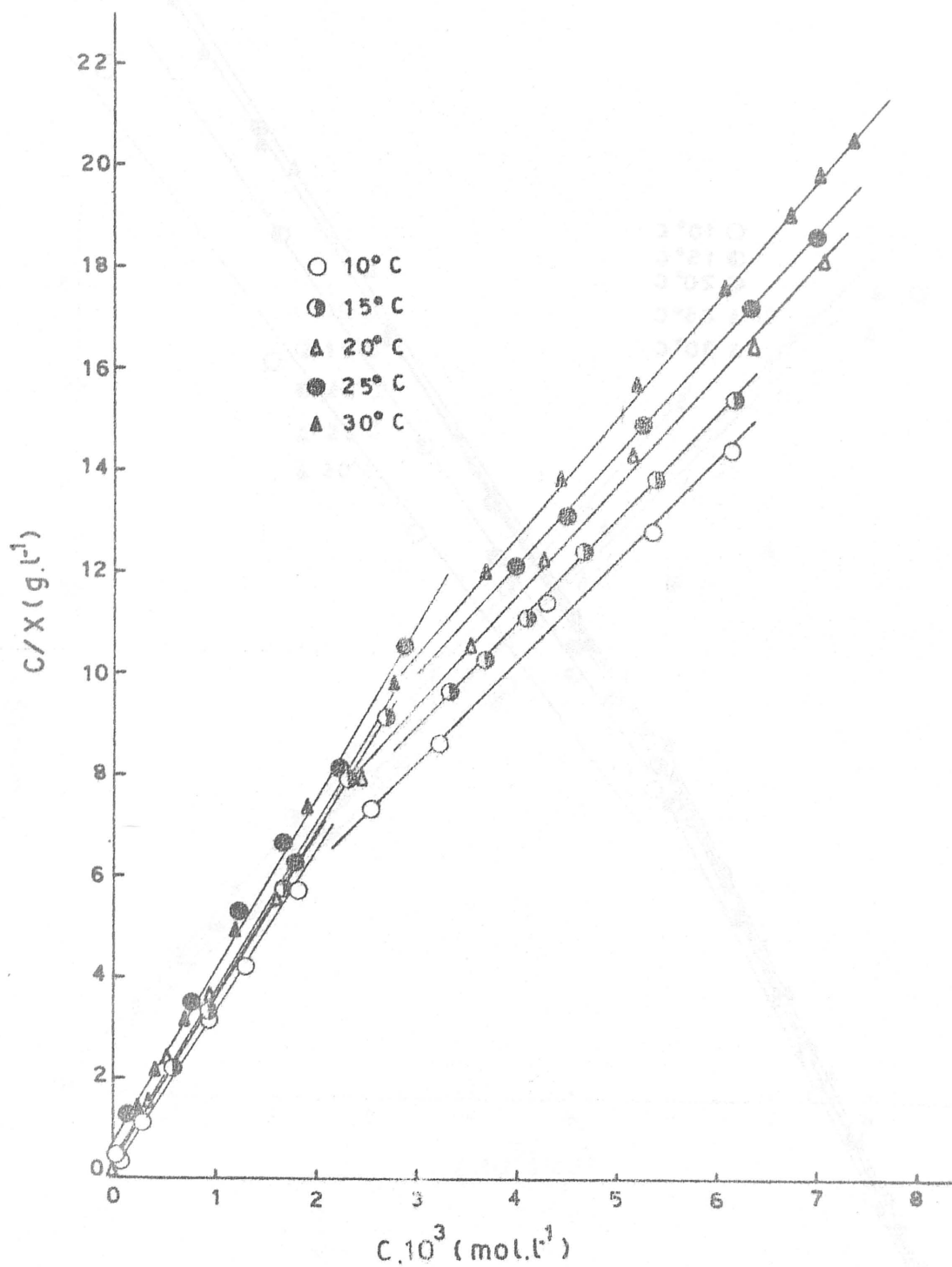


FIGURA 5.8. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Na.

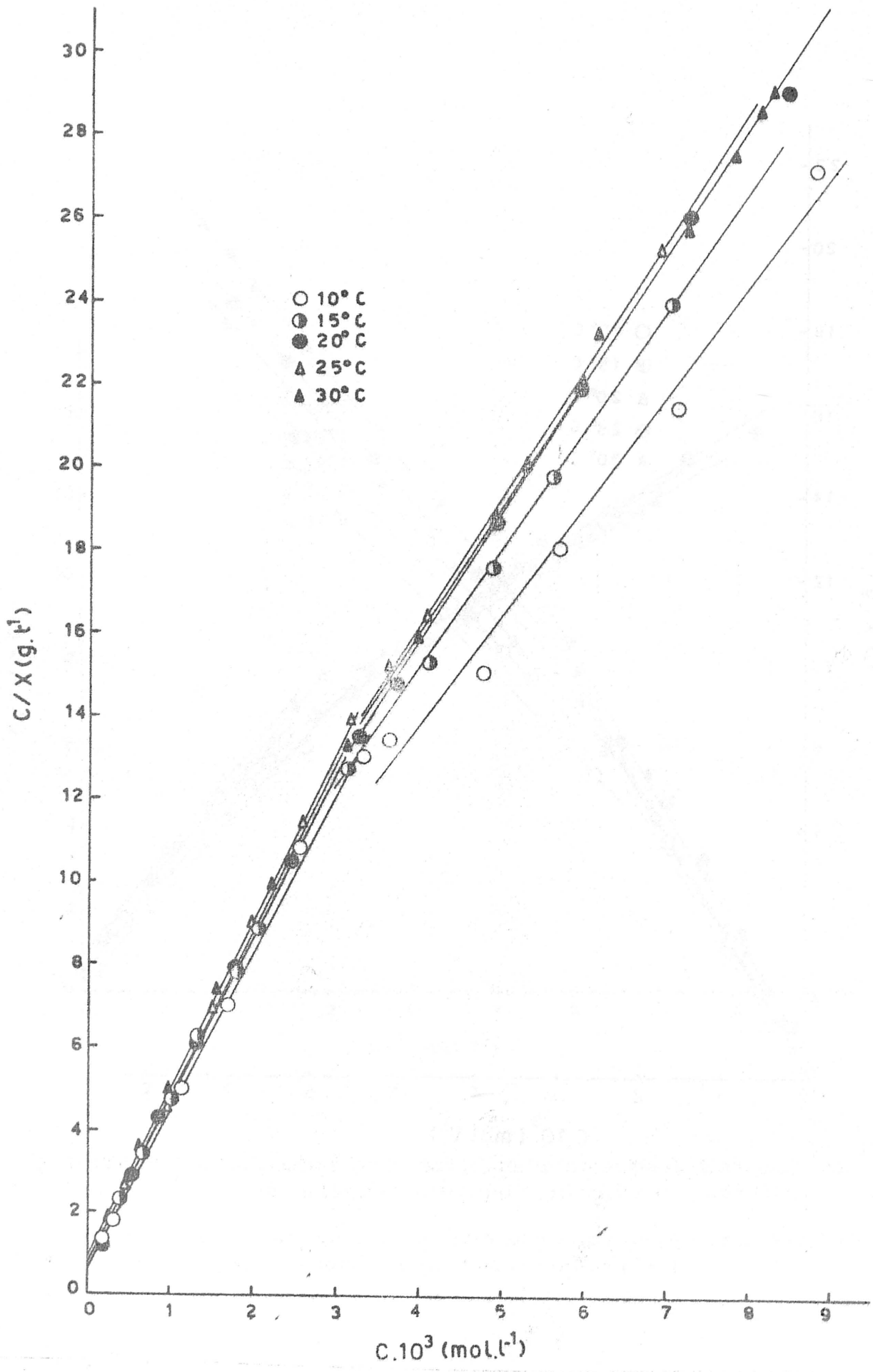


FIGURA 5.9. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-K.

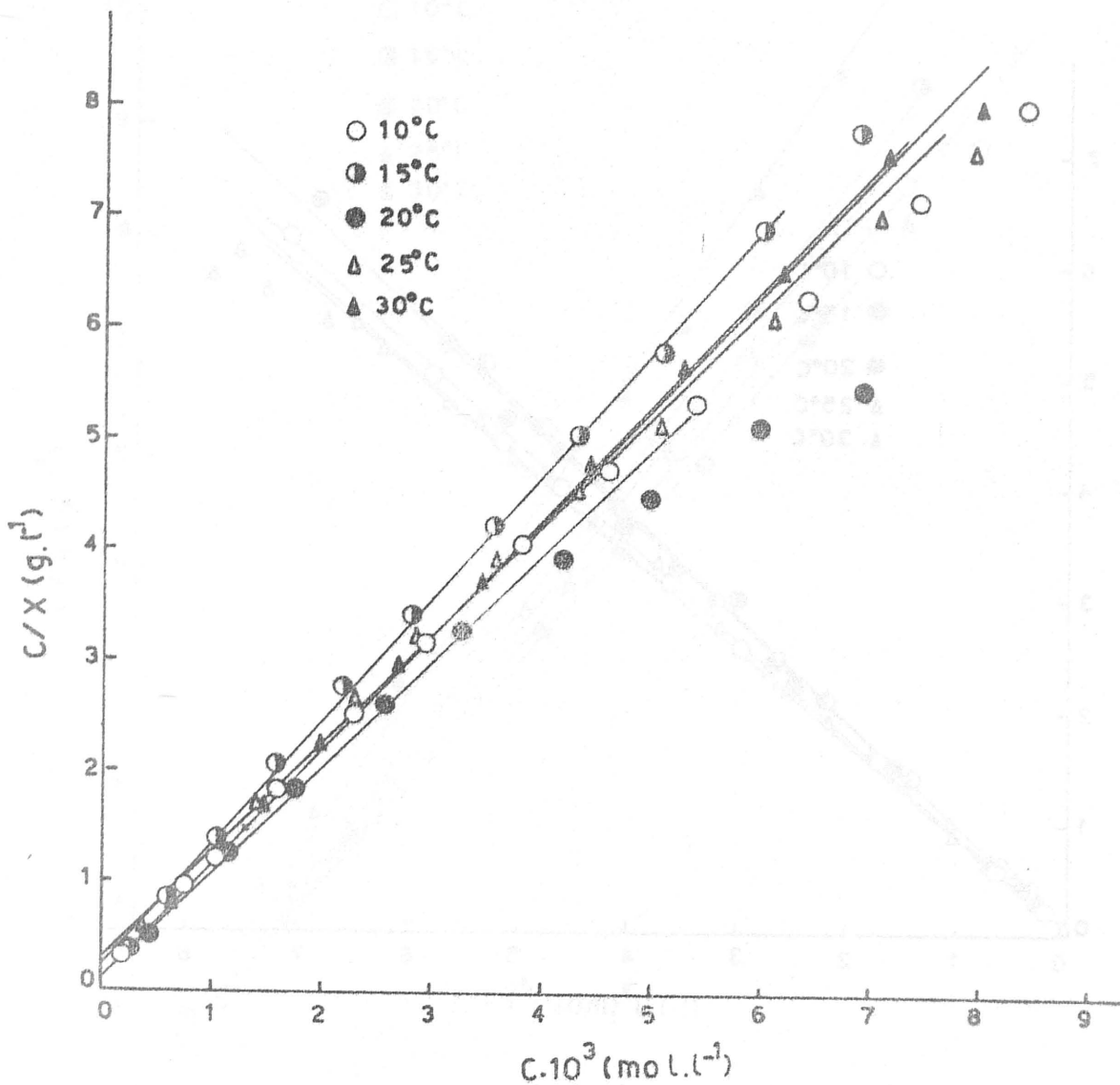


FIGURA 5.10.- Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Mg.



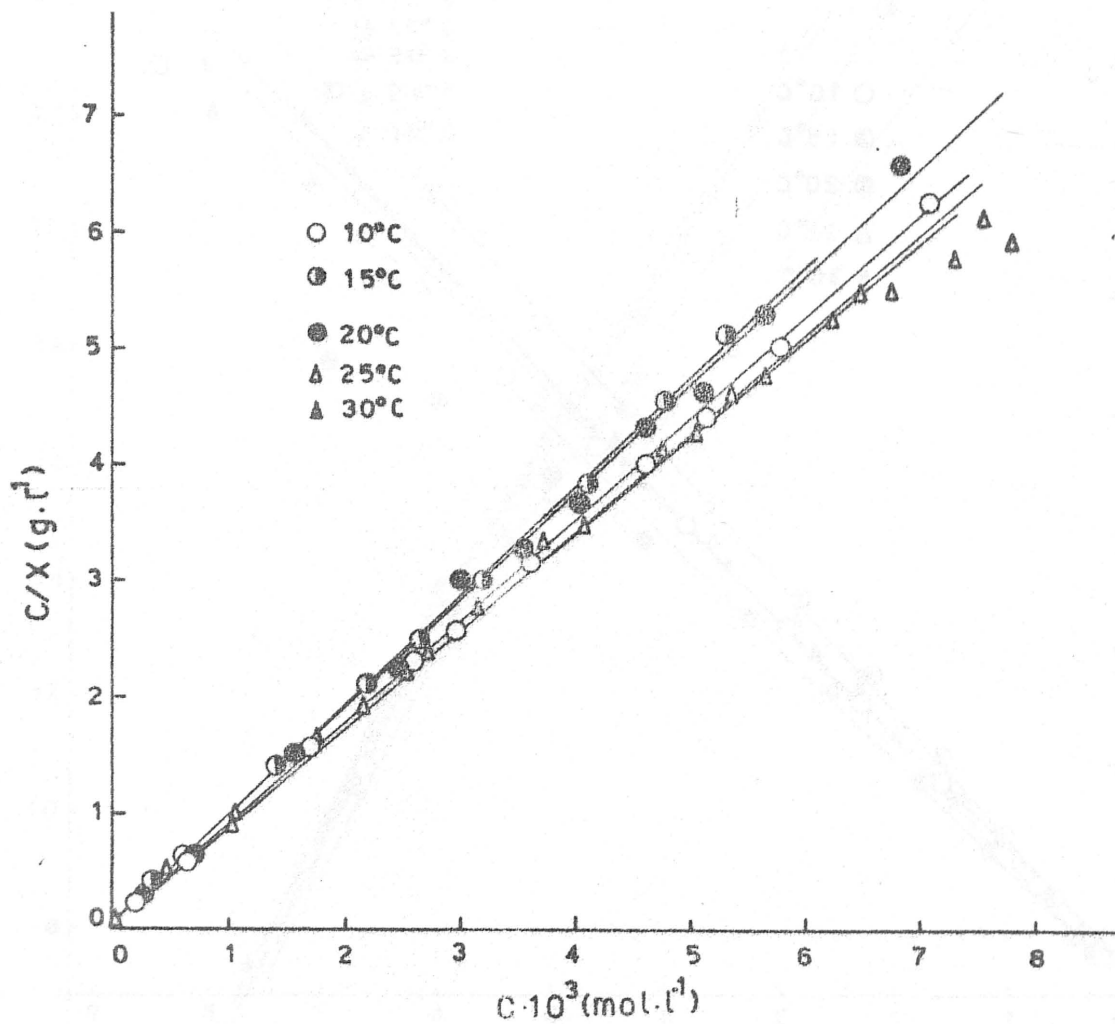


FIGURA 5.11.- Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Ca.



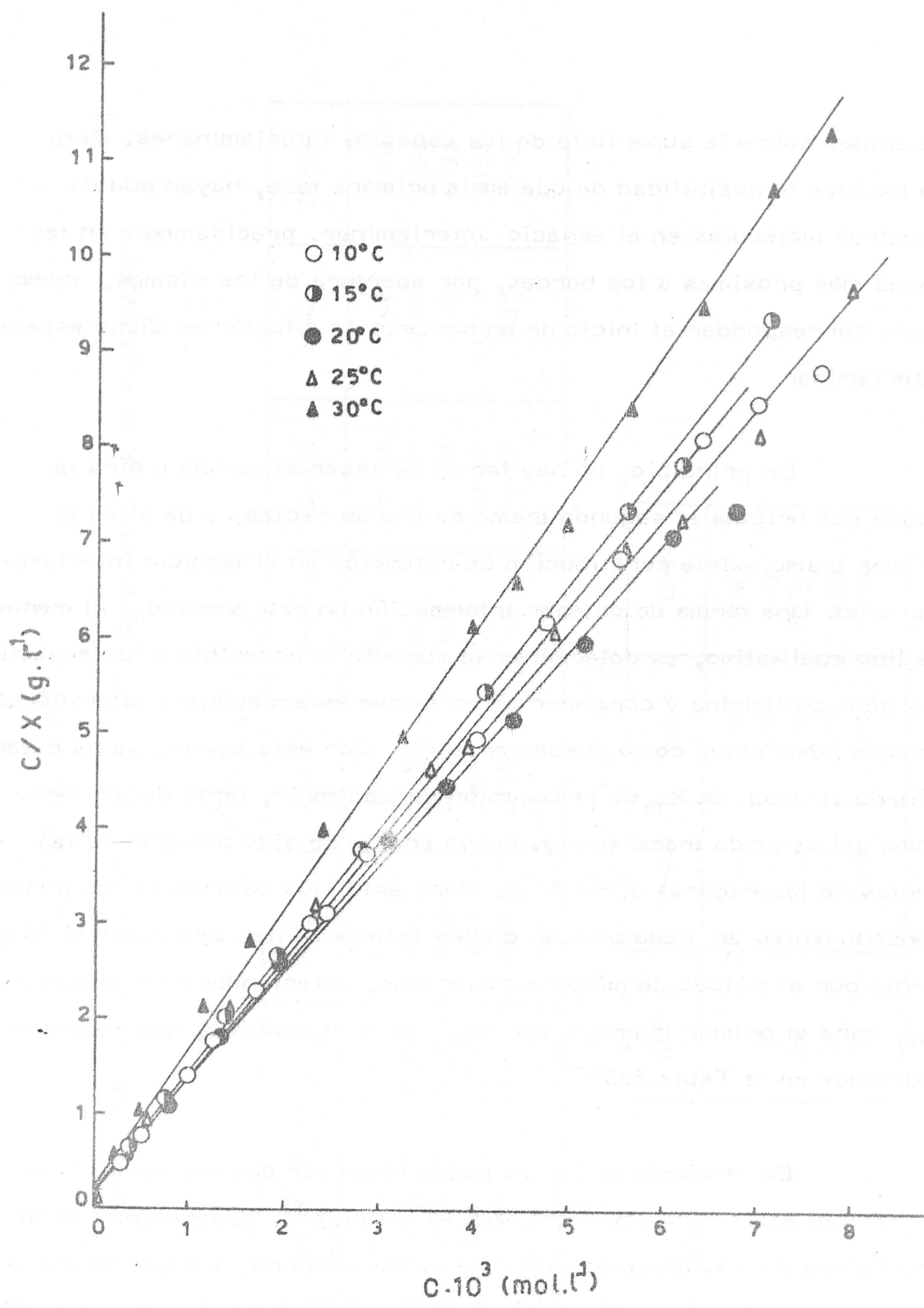


FIGURA 5.12. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Ba.

retenidas sobre la superficie de los espacios interlaminares. Esto no excluye la posibilidad de que en la primera fase, hayan podido penetrar moléculas en el espacio interlaminar, precisamente en las zonas más próximas a los bordes, por apertura de los mismos, como suele corresponder al inicio de un proceso de difusión en dicho espacio interlaminar.

En principio, no hay forma de saber si es una u otra la causa que origina el segundo tramo de dichas rectas, y de si en el primer tramo existe contribución de retención en el espacio interlaminar o no. Una forma de obtener información en este sentido, al menos de tipo cualitativo, es determinar la superficie accesible a las moléculas de n-butilamina y compararla con la que es accesible a las moléculas de otro adsorbato, como puede ser el  $N_2$ . Con este objeto, se ha determinado el valor de  $X_m$  de la ecuación de Langmuir, tanto del primero como del segundo tramo (en los casos en que ha sido posible) de las rectas de las Figuras 5.5 a 5.12. Para esto, los valores de los puntos constituyentes de cada uno de dichos tramos se han ajustado analíticamente por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose los valores de  $X_m$ , para el primer tramo, y de  $X'_m$  para el segundo, que aparecen indicados en la Tabla 5.30

En la citada tabla, se puede observar que los valores de  $X_m$  varían entre  $2'42 \cdot 10^{-4}$  y  $13'08 \cdot 10^{-4} \text{ mol. g}^{-1}$ , dependiendo de la naturaleza del catión de cambio y de la temperatura, sin que exista ninguna relación clara con la variación de la capacidad de polarización de los cationes de cambio. Asimismo, en dicha Tabla 5.30, se observa que  $X_m$  sufre ligeras variaciones a medida que varía la temperatura, sin que sea posible establecer una ley que los relacione.

TABLA 5.30

CAPACIDAD DE RETENCION DE n-BUTILAMINA DE LA 1ª Y 2ª FASE

$$X_m \cdot 10^4 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$$

t(°C)	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	10'74	10'64	4'75	3'50	2'61	11'51	9'99	8'19
15	12'35	9'89	4'66	3'27	2'47	10'65	8'97	7'96
20	11'80	9'69	4'23	3'22	2'45	11'03	11'46	8'92
25	13'08	9'40	4'17	2'87	2'42	11'97	10'18	8'65
30	11'03	9'14	4'06	2'85	2'45	12'07	9'87	7'05

$$X'_m \cdot 10^4 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$$

t(°C)	B-Li	B-Na	B-K
10	7'67	5'07	3'82
15	7'63	4'86	3'50
20	8'10	4'61	3'31
25	8'32	4'51	3'29
30	8'79	4'30	3'30

Por otra parte, en el caso de que el segundo tramo correspondiera a la formación de una segunda monocapa cabría esperar que los valores de  $X'_m$  fueran aproximadamente el doble de los valores de  $X_m$ , lo cual se observa que no ocurre en este caso, sino que los valores de  $X'_m$  son, en general, notablemente inferiores a los que corresponderían al doble de  $X_m$ ; y, si bien es verdad que en algunos casos descritos en la bibliografía (17), los valores de  $X'_m$  son inferiores al doble de  $X_m$ , lo son sólo ligeramente como consecuencia de que alguno de los centros menos activos de la superficie del adsorbente retiene a las moléculas de adsorbato más debilmente que los más activos, y la polarización que introduce, por tanto, la molécula de adsorbato es mucho más pequeña por lo que difícilmente una nueva molécula podrá quedar retenida sobre ella. En estas ocasiones las diferencias entre  $X'_m$  y el doble de  $X_m$  no suelen ser tan grandes como en nuestro caso.

Por todo lo anteriormente expuesto, nos inclinamos a pensar que la aparición del segundo tramo en el ajuste a la isoterma de Langmuir, así como el hecho de que las isotermas no sigan una secuencia regular con la temperatura, pueda ser debido a la penetración de las moléculas de n-butilamina en el espacio interlaminar de los distintos adsorbentes, lo cual, por otra parte, no es de extrañar si se tiene en cuenta que existen amplios antecedentes en la bibliografía sobre la penetración de aminas en el espacio interlaminar de silicatos laminares (85)(86)(87). Naturalmente, si la penetración se iniciara solo cuando comienza la segunda fase de retención en las isotermas, el proceso sería bastante simple de estudiar porque los centros ácidos superficiales se podrían evaluar a partir del valor de  $X_m$ . Pero en el caso más probable de que incluso para disoluciones muy diluidas de n-butilamina comience la penetración del adsorbato, no se puede realizar dicha evaluación a no ser

en forma cualitativa comparando la superficie accesible a las moléculas de n-butilamina con la accesible a otro adsorbato como, por ejemplo el  $N_2$ . En cualquier caso, a partir de los valores de  $X_m$  se puede evaluar el número de centros ácidos por gramo, bien los superficiales o bien los superficiales más los situados en el espacio interlamilar, en las condiciones experimentales en que hemos operado. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, a partir de los valores de  $X_m$  se han calculado los valores de  $\underline{a}$  que aparecen indicados en la Tabla 5.31.

En dicha tabla, se observa que el número de centros ácidos es del orden de  $10^{20}$  por gramo, variando entre  $1146 \cdot 10^{20}$  y  $7188 \cdot 10^{20}$  centros ácidos por gramo. Obviamente, la variación de  $\underline{a}$  sigue la misma secuencia que  $X_m$ , a la que anteriormente se aludió.

Si se considera, como se ha hecho en trabajos anteriores (82)(85), que la neutralización de los centros ácidos tiene lugar de forma tal que el par de electrones sin compartir del átomo de nitrógeno de la n-butilamina quede perpendicular a la superficie del adsorbente, el área cubierta por una molécula de n-butilamina sería de  $25 \text{ \AA}^2$ , en cuyo caso los valores que se obtienen para las superficies de los distintos adsorbentes accesibles a la n-butilamina son los que aparecen en la Tabla 5.31. Dichos valores oscilan entre  $37$  y  $197 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , siendo en general muy superiores a los que corresponden a la superficie accesible a la molécula de  $N_2$  a las temperaturas de  $77\text{K}$  y  $90\text{K}$ . El hecho de que una molécula mayor que la de nitrógeno, como es la n-butilamina pueda acceder a una superficie mayor del adsorbente, resulta extraño sobre todo si se tiene en cuenta la dificultad que para la mayor de ellas representa el acceso a determinados microporos accesibles sólo a la molécula de  $N_2$ . De acuerdo con estas consideraciones cabe pensar que

TABLA 5.31

CENTROS ACIDOS

$a \cdot 10^{-20}$  (Centros ácidos  $\cdot g^{-1}$ )

t(°C)	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	6'47	6'41	2'86	2'11	1'57	6'93	6'02	4'93
15	7'44	5'96	2'81	1'97	1'49	6'41	5'40	4'79
20	7'22	5'84	2'55	1'94	1'48	6'64	6'90	5'37
25	7'88	5'66	2'51	1'73	1'46	7'21	6'13	5'21
30	6'64	5'51	2'45	1'72	1'48	7'27	5'94	4'25

TABLA 5.31 (Continuación)

SUPERFICIES ACCESIBLES A LA n-BUTILAMINA

$S(m^2 \cdot g^{-1})$  ( $A = 17 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ )

t(°C)	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	110	109	49	36	27	118	102	84
15	126	101	48	33	25	109	92	82
20	121	99	43	33	25	113	117	91
25	134	96	43	29	25	123	104	89
30	113	94	42	29	25	124	101	72
$S(m^2 \cdot g^{-1})$ ( $A = 25 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ )								
10	162	160	72	53	39	173	150	123
15	186	149	70	49	37	160	135	120
20	178	146	64	48	37	166	173	134
25	197	142	63	43	36	180	153	130
30	166	138	61	43	37	182	149	106



incluso el primer tramo de las isotermas corresponde a un proceso global de retención en el cual las moléculas de n-butilamina neutralizan no solo centros ácidos de la superficie externa de los distintos adsorbentes, sino también a otros situados en el espacio interlaminar de los mismos.

Ahora bien, pudiera ocurrir que la molécula de n-butilamina se uniera perpendicularmente a la superficie del adsorbente, con un contacto lateral del par de electrones, lo cual parece menos probable, ya que la unión a la superficie sería más débil, en cuyo caso el área cubierta por una de dichas moléculas sería de  $17 \text{ \AA}^2$ . En este caso, la superficie de los distintos adsorbentes accesible a las moléculas de n-butilamina estaría comprendida entre  $25$  y  $134 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , según se puede observar en la Tabla 5.31. Aun en este caso, al comparar los valores de la superficie accesible a la n-butilamina con los correspondientes para el  $\text{N}_2$  a  $77^\circ\text{K}$  (Tabla 4.51) se observa que los valores respectivos para la n-butilamina son superiores en el caso de la B-H, B-NH<sub>4</sub>, B-Mg, B-Ca y B-Ba, lo cual parece confirmar la hipótesis ya anunciada acerca de la penetración en el espacio interlaminar. En el caso de la B-Li, B-Na y B-K, el hecho de que en este supuesto la superficie accesible a la n-butilamina sea inferior a la que lo es para el  $\text{N}_2$  a  $77^\circ\text{K}$  no significa necesariamente que dicha molécula no haya penetrado en el espacio interlaminar, pues esto dependerá del número de centros ácidos y de la distribución de los mismos.

Por todo ello y con el fin de discernir si se produce o no penetración del adsorbato en el espacio interlaminar de los adsorbentes se ha recurrido al estudio por difracción de Rayos X de los distintos adsorbentes sobre los que se ha retenido la n-butilamina. Dicho estudio ha conducido a la obtención de las correspondientes películas de

difracción en las cuales la primera reflexión no es excesivamente nitida. De la lectura de dichas reflexiones se obtienen los valores de los espaciados basales que aparecen en la Tabla 5.32, en la cual se puede observar que éstos son, en todos los casos, superiores a los de dichas muestras desecadas a 110°C, los cuales aparecen indicados en la Tabla 4.2. La diferencia entre dichos espaciados es máxima en el caso de la B-Li (3'14 Å) y mínima en el de la B-NH<sub>4</sub> (1'35 Å).

TABLA 5.32

ESPACIADOS BASALES DE LAS MUESTRAS TRATADAS CON DISOLUCION CICLOHEXANICA DE n-BUTILAMINA

Muestra	d <sub>0</sub> (Å)
B-H	13'08
B-NH <sub>4</sub>	12'53
B-Li	12'84
B-Na	12'62
B-K	11'78
B-Mg	12'18
B-Ca	12'53
B-Ba	12'62

A la vista de todo lo expuesto, se puede concluir, por tanto, que el proceso de retención de la n-butilamina sobre los distintos adsorbentes utilizados lleva consigo, además de la retención superficial, la formación de compuestos interlaminares como consecuencia de la intercalación del adsorbato entre las láminas de los adsorbentes, lo

cual no es nada extraño si se tiene en cuenta la amplia bibliografía ya citada (86) (87) (88), si bien nuestras condiciones experimentales son bastante menos drásticas que las utilizadas en los trabajos citados.

A pesar de estos últimos datos a los que nos hemos referido, no existe posibilidad ( en las condiciones fijadas por nosotros) de discernir entre cuál sería la superficie externa e interna accesibles a las moléculas de n-butilamina, sino que solo podremos referirnos a la superficie total accesible a dichas moléculas que será, por tanto, la suma de ambas. Dichas superficies son las que se obtienen a partir de los valores de  $X_m$ , tomando  $25 \text{ \AA}^2$  como área cubierta por una molécula de n-butilamina, y aparecen en la tabla, ya citada, 5.31.

Por otra parte, se han determinado los valores del parámetro  $b$  de la ecuación de Langmuir. Dichos valores aparecen indicados en la Tabla 5.33, observándose que los mismos varían entre  $313 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1}$  y  $9217 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1}$ , decreciendo a medida que aumenta la temperatura. Este hecho podría indicar que, a medida que aumenta ésta, la energía de retención de la n-butilamina disminuye, lo cual sugiere que el proceso estudiado sea de naturaleza exotérmica, tal como era de esperar para un proceso de neutralización.

En lo referente a la variación de  $b$  con la naturaleza del catión de cambio se observa que, en general, no existe relación entre el número de centros ácidos y la fortaleza de los mismos, hecho que coincide con lo indicado en la bibliografía (82)(85).

Asimismo, se han obtenido los valores del parámetro  $b'$  correspondiente a la segunda fase de retención, que aparecen también en la Tabla 5.33. Dichos valores sugieren que las moléculas de

TABLA 5.33

VALORES DE LA CONSTANTE  $b$  DE LA ECUACION DE LANGMUIR

$b \cdot 10^{-3} (\text{l. mol}^{-1})$

$t(^{\circ}\text{C})$	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	92'7	6'7	6'2	8'5	6'7	19'7	6'0	6'3
15	33'2	7'0	3'9	9'5	6'5	17'7	5'9	5'2
20	9'8	6'5	3'8	7'3	6'5	11'1	3'7	4'3
25	4'0	6'4	3'5	7'0	5'7	9'2	3'5	3'8
30	8'8	6'5	3'3	6'6	4'8	7'2	4'6	4'1

$b', 10^{-3} (\text{l. mol}^{-1})$

$t(^{\circ}\text{C})$	B-Li	B-Na	B-K
10	0'47	0'81	0'73
15	0'45	0'76	0'74
20	0'35	0'78	0'79
25	0'32	0'71	0'73
30	0'30	0'67	0'73

TABLA 5.34

VALORES DE LA CONSTANTE APARENTE DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE  
n-BUTILAMINA

$K_a$								
t(°C)	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	9916	712	219	310	117	2217	610	511
15	4110	619	118	311	116	1818	513	412
20	1116	613	116	213	116	1212	412	318
25	512	610	115	210	114	1110	315	313
30	917	610	114	119	112	817	416	219

$K'_a$			
t(°C)	B-Li	B-Na	B-K
10	0136	0141	0128
15	0134	0137	0126
20	0128	0136	0126
25	0127	0132	0124
30	0125	0129	0124

n-butilamina retenidas en esta segunda fase, lo son más débilmente que las correspondientes a la primera, disminuyendo además la energía de retención a medida que aumenta la temperatura.

A partir de los datos de las Tablas 5.22 y 5.29 se han determinado las constantes aparentes de equilibrio  $K_a$  y  $K_a^I$  correspondientes a la primera y segunda fase de retención (61), obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla 5.34.

En la citada tabla, se observa que  $K_a$  varía entre  $9916 \text{ l.g}^{-1}$  y  $112 \text{ l.g}^{-1}$ , decreciendo a medida que aumenta la temperatura, si se exceptúan los valores correspondientes a la temperatura de  $30^\circ\text{C}$  para las muestras homoiónicas ácida y cálcica; este hecho indica que la formación de la primera fase de moléculas transcurre en régimen exotérmico. Asimismo, los mayores valores de  $K_a$  corresponden a la muestra homoiónica ácida, siguiéndoles en orden de magnitud los correspondientes a las muestras alcalinoterreas y presentando las muestras alcalinas los valores más bajos.

Los valores encontrados para  $K_a^I$ , son casi diez veces inferiores a los de  $K_a$ , como cabía esperar, disminuyendo también al aumentar la temperatura, lo que indica que la segunda fase de retención transcurre asimismo en régimen exotérmico.

#### 5.2.8. - Funciones termodinámicas del proceso de retención de n-butilamina

A partir de los valores de las constantes de equilibrio es posible determinar los valores de las funciones termodinámicas  $\Delta G_a$ ,

$\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$ , correspondientes a cada una de las fases del proceso de retención, mediante la expresión (83):

$$K_a = e^{-\frac{\Delta G_a}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_a}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}} \quad (5. IV)$$

Tal como se ha indicado en el apartado anterior, en nuestro caso no se han podido determinar los valores de las constantes termodinámicas del proceso de equilibrio, sino que se han calculado las denominadas constantes aparentes de equilibrio para cada una de las fases del proceso de retención y a partir de ellas se pueden calcular los valores de las variaciones de entalpía ( $\Delta H_a$ ) entropía ( $\Delta S_a$ ) y energía libre ( $\Delta G_a$ ), aparentes del proceso. Lógicamente, estas funciones aparentes sólo tendrán carácter orientativo.

Para la obtención de los valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$  se han representado los logaritmos de los valores de  $K_a$  y  $K'_a$  en función de la inversa de la temperatura, obteniéndose así las Figuras 5.13 y 5.14.

En la Figura 5.13, correspondiente a la primera fase de retención, se observa que en todos los casos se definen líneas rectas de pendiente positiva, lo que confirma la naturaleza exotérmica del proceso sugerida anteriormente. Del ajuste analítico de dichas rectas mediante el método de mínimos cuadrados se han calculado los valores de las pendientes y ordenadas en el origen de las mismas y, a partir de ellos, se han obtenido las variaciones de entalpía, ( $\Delta H_a$ ) y de entropía ( $\Delta S_a$ ) correspondientes al proceso de retención de n-butilamina por las muestras de bentonita homoiónica. Hay que hacer constar que, en el ajuste de las rectas correspondientes a las muestras ácida y cálcica, no se han incluido los valores de  $K_a$  obtenidos para la tem-

temperatura de 30°C. Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  se calcularon a partir de los valores de  $\Delta G^\circ$  determinados experimentalmente y de los valores de  $R$  y  $T$  apropiados indicados en la Tabla 5.13.

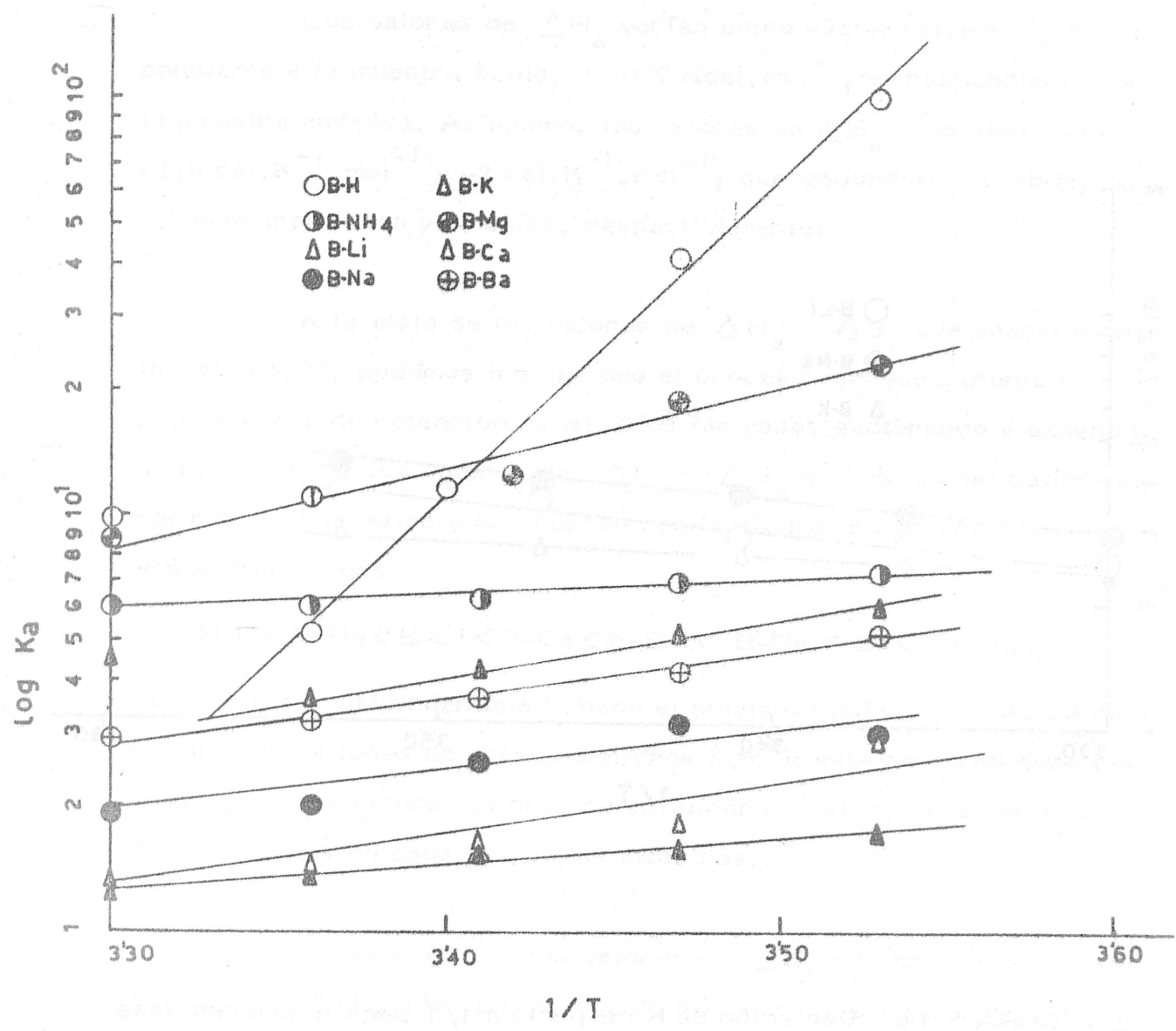


FIGURA 5.13. - Variación de K respecto a 1/T para la primera fase de retención de n-butilamina.



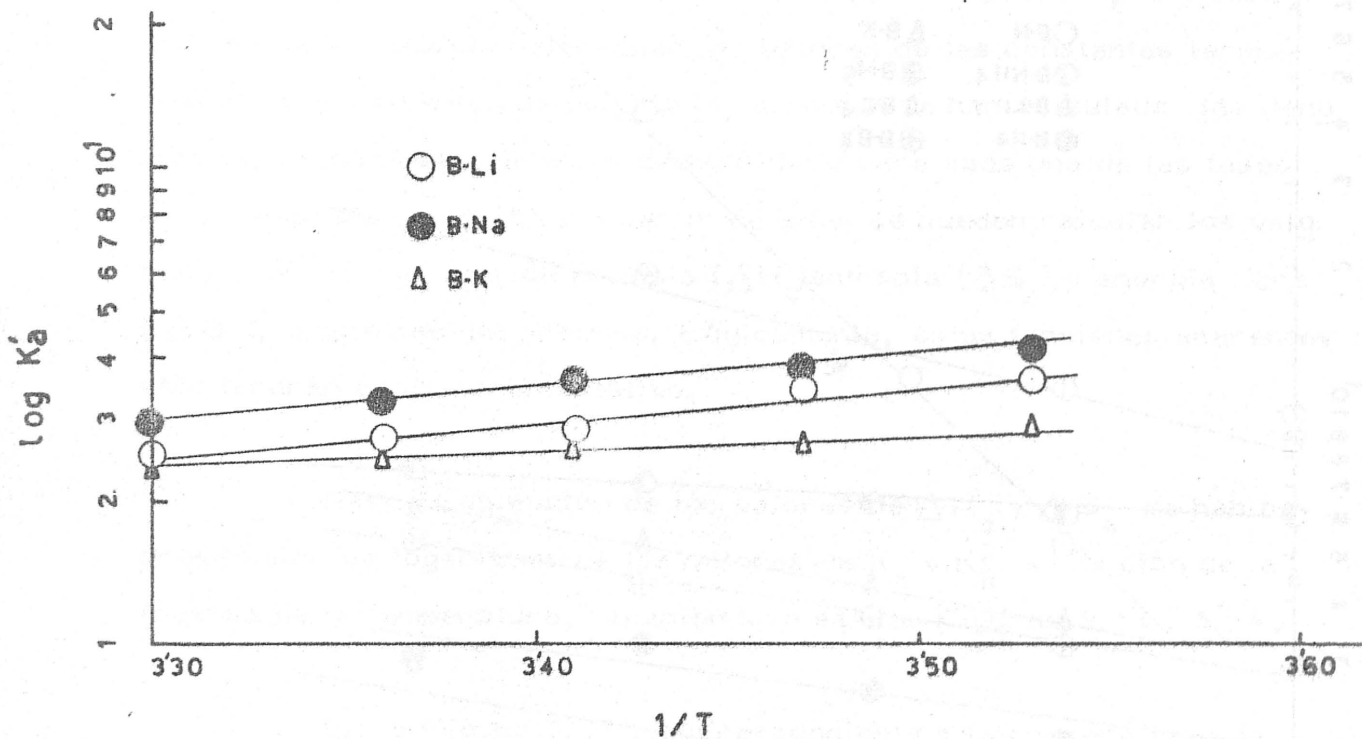
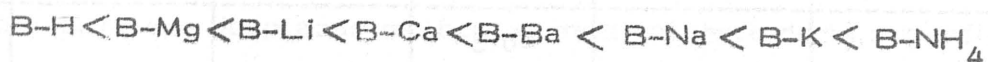


FIGURA 5.14.- Variación de K respecto a  $1/T$  para la segunda fase de retención de n-butilamina.

peratura de 30°C. Los valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$  así obtenidos, junto con los valores de  $\Delta G_a$ , determinados a partir de los correspondientes valores de  $K_a$ , aparecen indicados en la Tabla 5.35.

Los valores de  $\Delta H_a$  varían entre  $-35.4 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ , correspondiente a la muestra ácida, y  $-1.7 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ , correspondiente a la muestra amónica. Asimismo, los valores de  $\Delta S_a$  oscilan entre  $-116 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $-2 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , correspondiente también a las muestras ácida y amónica, respectivamente.

A la vista de los valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$  que aparecen en la Tabla 5.35, podemos indicar que el proceso correspondiente a la primera fase de retención es en todos los casos exotérmico y exoentrópico, variando los valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$  en función del catión de cambio de la muestra y de acuerdo con la siguiente secuencia para ambas magnitudes :



variando en igual orden que lo hace el potencial químico de los correspondientes cationes de cambio anhidros ( $q/r^2$ ); este hecho no debe extrañar, ya que dichos cationes constituirán por sí mismos centros ácidos de Lewis en cada una de las muestras.

El hecho de que los valores de  $\Delta S_a$  varían en igual forma que los de  $\Delta H_a$ , indica que, cuanto más fuertemente esté retenido el adsorbato, el sistema gozará de una mayor ordenación. No debe extrañar el hecho de que  $\Delta S_a$  no varíe en forma inversa a como lo hace  $X_m$ , ya que el valor de  $\Delta S_a$  indica, de acuerdo con el concepto orden-desorden, la variación del mismo en el sistema global y en este caso habrá que tener en cuenta no sólo las moléculas de adsorbato retenidas sino también las de disolventes desplazadas por aquél.

FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL PROCESO DE RETENCION DE n-BUTILA-MINA

M	t (°C)	$\Delta H_a$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_a$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H'_a$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S'_a$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G'_a$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )
B-H	10	-35'4	-116	-2'6			
	15			-2'1			
	20			-1'4			
	25			-1'0			
	30			-1'4			
B-NH <sub>4</sub>	10	- 1'7	- 2	-1'1			
	15			-1'1			
	20			-1'1			
	25			-1'1			
	30			-1'1			
B-Li	10	- 6'2	- 20	-0'6	-3'4	-14	0'6
	15			-0'3			0'6
	20			-0'3			0'7
	25			-0'2			0'8
	30			-0'2			0'8
B-Na	10	- 4'7	- 14	-0'6	-2'9	-12	0'5
	15			-0'7			0'6
	20			-0'5			0'6
	25			-0'4			0'7
	30			-0'4			0'8
B-K	10	- 3'2	- 10	-0'3	-1'3	- 7	0'7
	15			-0'3			0'8
	20			-0'3			0'8
	25			-0'2			0'9
	30			-0'1			0'6
B-Mg	10	- 8'6	- 24	-1'8			
	15			-1'7			
	20			-1'5			
	25			-1'4			
	30			-1'3			
B-Ca	10	- 6'0	- 18	-1'0			
	15			-1'0			
	20			-0'8			
	25			-0'8			
	30			-0'9			
B-Ba	10	- 4'9	- 14	-0'9			
	15			-0'8			
	20			-0'8			
	25			-0'7			
	30			-0'6			

Los valores de  $\Delta G_a$  que aparecen en la Tabla 5.35 indican que la primera fase de retención, en todas las muestras, transcurren mediante un proceso termodinámicamente espontáneo, haciéndose, en general, menos negativo el valor de  $\Delta G_a$ , conforme aumenta la temperatura, tal como corresponde a procesos exotérmicos y exoentrópicos. Asimismo, la naturaleza del catión de cambio influye en la espontaneidad del proceso, sin que hayamos podido establecer, hasta el momento, los factores que puedan justificar esa influencia.

Los calores de retención,  $\Delta H_a$ , correspondientes a la segunda etapa en las muestras alcalinas varían entre  $-314 \text{ Kcal. mol}^{-1}$  y  $-113 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ , aumentando conforme lo hace el radio de los cationes de cambio anhidros. Dichos valores son aproximadamente la mitad de los correspondientes a la primera fase de retención, lo cual no es de extrañar ya que los calores así calculados corresponden a los valores netos del proceso y mientras que en la primera fase de retención solo habría que desplazar moléculas de disolvente de la superficie del adsorbente o bien abrir un poco los bordes de las láminas del mismo, en esta segunda fase las moléculas de n-butilamina retenidas lo harían, de acuerdo con lo indicado en el apartado anterior, o bien sobre una capa de moléculas de n-butilamina ya retenida, con lo que la variación de entalpía del proceso sería inferior al caso anterior, o bien introduciéndose en el espacio interlaminar del adsorbente, en cuyo caso habría que vencer la energía correspondiente a las fuerzas atractivas que mantienen unidas las láminas de la montmorillonita y además suministrar la energía de activación necesaria para que se produzca el proceso de difusión de las moléculas de adsorbato así retenidas.

En la Tabla 5.35, aparecen indicados también los valores de la variación de entropía,  $\Delta S_a$  correspondientes a la segunda fase

de retención, los cuales varían entre  $14 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $-7 \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , haciéndose también menos negativos, al igual que  $\Delta H'_a$ , conforme aumenta el radio de los iones de cambio anhidros. La comparación de los valores de  $\Delta S'_a$  con los de  $\Delta S_a$ , indica que la segunda etapa de retención transcurre con menor ordenación que la primera.

A la vista de los valores de  $\Delta G'_a$  se observa que la segunda fase del proceso de retención transcurre en forma no espontánea y tanto menos espontánea cuanto más elevada es la temperatura; no obstante, los valores de  $\Delta G'_a$  son lo suficientemente pequeños como para que la energía necesaria para compensarlos la tome el sistema del medio ambiente.

#### 5.2.9.- Entalpías y entropías integrales de retención de n-butilamina

Dado que las isoterms de retención de la n-butilamina en los adsorbentes utilizados se ajustan a la isoterma de Langmuir, se podría obtener información, al menos de tipo semicuantitativo o cualitativo, acerca de la variación de las entalpías y de las entropías integrales de retención y de su variación en función de la fracción de cubrimiento.

El hecho de que las isoterms de retención se ajusten a la ecuación de la isoterma de Langmuir (bien en su totalidad o bien para ciertos intervalos) implica que se ha de cumplir en ellas la siguiente ecuación cinética :

$$K_1 C (1 - \theta) = K_2 \theta \quad (5.V)$$

donde todas las magnitudes tienen el significado habitual .

A partir de la ecuación (5.V) se llega fácilmente a (89) :

$$\log \frac{\theta}{c(1-\theta)} = \frac{S}{2'303 R} - \frac{H}{2'303 R} \frac{1}{T} \quad (5.VI)$$

De acuerdo con la ecuación (5.VI) , se han determinado los valores de C correspondientes a valores preestablecidos de  $\theta$  , en las isotermas  $\theta = f(C)$ , obtenidas a partir de las Figuras 4.53 a 4.60. Valiendonos de dichos datos, transformados adecuadamente, se ha representado  $\log \frac{\theta}{C(1-\theta)} = f(1/T)$ , definiéndose en todos los casos una línea recta, lo que indica que dentro del intervalo de temperaturas de trabajo,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  pueden considerarse constantes. Cada una de estas rectas ha sido ajustada por el método de los mínimos cuadrados, con lo que se han determinado las correspondientes pendientes y ordenadas en el origen, a partir de las cuales se han obtenido los valores de  $H$  y  $S$  que aparecen en las Tablas 5.36 a 5.43 .

Las representaciones de  $\Delta H = f(\theta)$  y  $\Delta S = f(\theta)$  aparecen en las Figuras 5.15 a 5.17 y 5.18 a 5.20, respectivamente.

A la vista de las Figuras 5.15 a 5.17 , se puede observar el pequeño intervalo de valores de  $\theta$  para el que ha sido posible - definir los valores de  $\Delta H$ , por lo que solo podremos sacar consecuencias para el intervalo de valores de  $\theta$  comprendido entre 0'6 - 0'8 y 1, aproximadamente. Asimismo, hay que hacer constar que en el caso de las muestras alcalinas solo se ha tenido en cuenta el primer tramo de la isoterma que cumple la ecuación de Langmuir.

Los valores que toma  $\Delta H$ , son negativos en todos los casos , es decir que corresponden a procesos exotérmicos, si exceptuamos el tramo de valores de  $\theta$  más altos correspondientes a la

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL  
 PROCESO DE RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-H

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'87	-41'49	-123'7
0'88	-35'27	-102'7
0'89	-32'62	- 93'8
0'90	-30'80	- 87'6
0'91	-29'44	- 83'0
0'92	-28'32	- 79'2
0'93	-27'39	- 75'9
0'94	-26'79	- 73'8
0'95	-25'70	- 69'9
0'96	-24'31	- 64'9
0'97	-23'28	- 61'1
0'98	-21'56	- 54'6
0'99	-19'18	- 45'3

TABLA 5.37

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL  
 PROCESO DE RETENCION DE N-BUTILAMINA POR  $B-NH_4$

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'80	-3'67	4'7
0'81	-3'23	6'0
0'82	-2'97	6'8
0'83	-2'99	6'6
0'84	-2'78	7'3
0'85	-2'94	6'7
0'86	-2'74	7'3
0'87	-2'30	8'9
0'88	-1'86	10'3
0'89	-1'66	11'0
0'90	-1'72	10'8
0'91	-1'55	11'4
0'92	-1'03	13'2
0'93	-0'56	15'0
0'94	-0'50	15'3
0'95	-0'33	16'1
0'96	-0'57	15'5
0'97	-0'90	14'6
0'98	-1'11	14'5
0'99	-1'85	13'1



VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL  
 PROCESO DE RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-Li

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'60	-13'00	-26'9
0'64	- 8'08	-10'7
0'68	- 7'51	- 9'2
0'72	- 5'50	- 2'7
0'75	- 3'92	2'6
0'78	- 3'26	4'7
0'80	- 2'64	6'9
0'82	- 2'56	7'2
0'84	- 2'03	9'1
0'86	- 1'99	9'3
0'88	- 1'71	10'5
0'90	- 1'75	10'6
0'91	- 1'71	10'9
0'92	- 1'81	10'7
0'93	- 1'77	11'0
0'94	- 1'59	11'8
0'95	- 1'76	11'6
0'96	- 1'39	13'3
0'97	- 1'90	12'0
0'98	- 1'93	12'6
0'99	- 2'10	13'4

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL PROCESO DE RETENCION DE N-BUTILAMINA B-Na

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'76	-16'23	-37'2
0'78	-13'75	-28'9
0'80	-11'61	-21'9
0'82	-10'76	-19'0
0'84	- 9'75	-15'6
0'86	- 8'99	-15'5
0'88	- 8'74	-12'1
0'90	- 7'53	- 7'9
0'91	- 7'05	- 6'2
0'92	- 7'36	- 7'1
0'93	- 6'98	- 5'6
0'94	- 6'60	- 4'1
0'95	- 6'57	- 3'8
0'96	- 6'29	- 2'4
0'97	- 6'29	- 2'0
0'98	- 6'08	- 0'6
0'99	- 5'87	1'4

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL  
 PROCESO DE RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-K

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'70	-2'67	8'3
0'72	-1'96	10'5
0'74	-1'42	12'4
0'76	-1'29	10'8
0'78	-1'30	12'7
0'80	-1'09	13'4
0'82	-0'58	15'0
0'84	-0'30	16'0
0'86	-0'18	16'4
0'88	-0'41	15'8
0'90	-0'47	14'3
0'91	-0'40	15'9
0'92	-0'34	16'1
0'93	0'18	18'0
0'94	0'34	18'7
0'95	0'22	17'0
0'96	0'33	19'1
0'97	0'32	19'4
0'98	0'32	19'4
0'99	0'32	21'1

TABLA 5.41

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL PROCESO DE RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-Mg

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'80	-8'04	- 8'1
0'81	-7'37	- 6'1
0'82	-7'56	- 6'9
0'83	-7'50	- 6'9
0'84	-7'18	- 6'0
0'85	-8'00	- 9'0
0'86	-8'00	- 8'9
0'87	-8'69	-11'4
0'88	-8'75	-11'6
0'89	-9'08	-12'8
0'90	-9'61	-14'6
0'91	-9'27	-13'5
0'92	-9'29	-13'6
0'93	-9'36	-13'8
0'94	-9'85	-15'4
0'95	-9'91	-15'4
0'96	-8'95	-12'1
0'97	-7'79	- 7'9
0'98	-7'27	- 5'7
0'99	-6'40	- 1'7

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL PROCESO DE RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-Ca

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'70	-18'38	-42'8
0'72	-15'67	-34'6
0'74	-12'64	-24'5
0'76	-10'72	-19'4
0'78	-10'00	-16'9
0'80	- 7'87	-10'0
0'82	- 7'42	- 8'7
0'84	- 6'43	- 5'6
0'86	- 6'12	- 4'6
0'88	- 6'16	- 4'5
0'90	- 5'96	- 4'3
0'91	- 5'50	- 2'7
0'92	- 5'20	- 1'6
0'93	- 4'67	0'3
0'94	- 4'30	1'7
0'95	- 3'74	3'8
0'96	- 3'34	5'5
0'97	- 2'40	9'2
0'98	- 2'46	9'7
0'99	- 2'92	9'4

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL PROCESO DE RETENCION DE N-BUTILAMINA POR B-Ba

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'71	-10'79	-19'1
0'74	- 9'12	-14'0
0'76	- 8'39	-11'8
0'78	- 7'91	-10'3
0'82	- 7'38	- 8'8
0'84	- 7'25	- 8'5
0'86	- 6'38	- 5'6
0'88	- 5'65	- 3'1
0'90	- 4'58	0'6
0'91	- 4'21	1'9
0'92	- 3'62	4'0
0'93	- 3'20	5'5
0'94	- 2'54	7'9
0'95	- 2'49	8'3
0'96	- 1'97	10'3
0'97	- 1'87	11'0
0'98	- 1'51	12'9
0'99	- 1'33	14'6

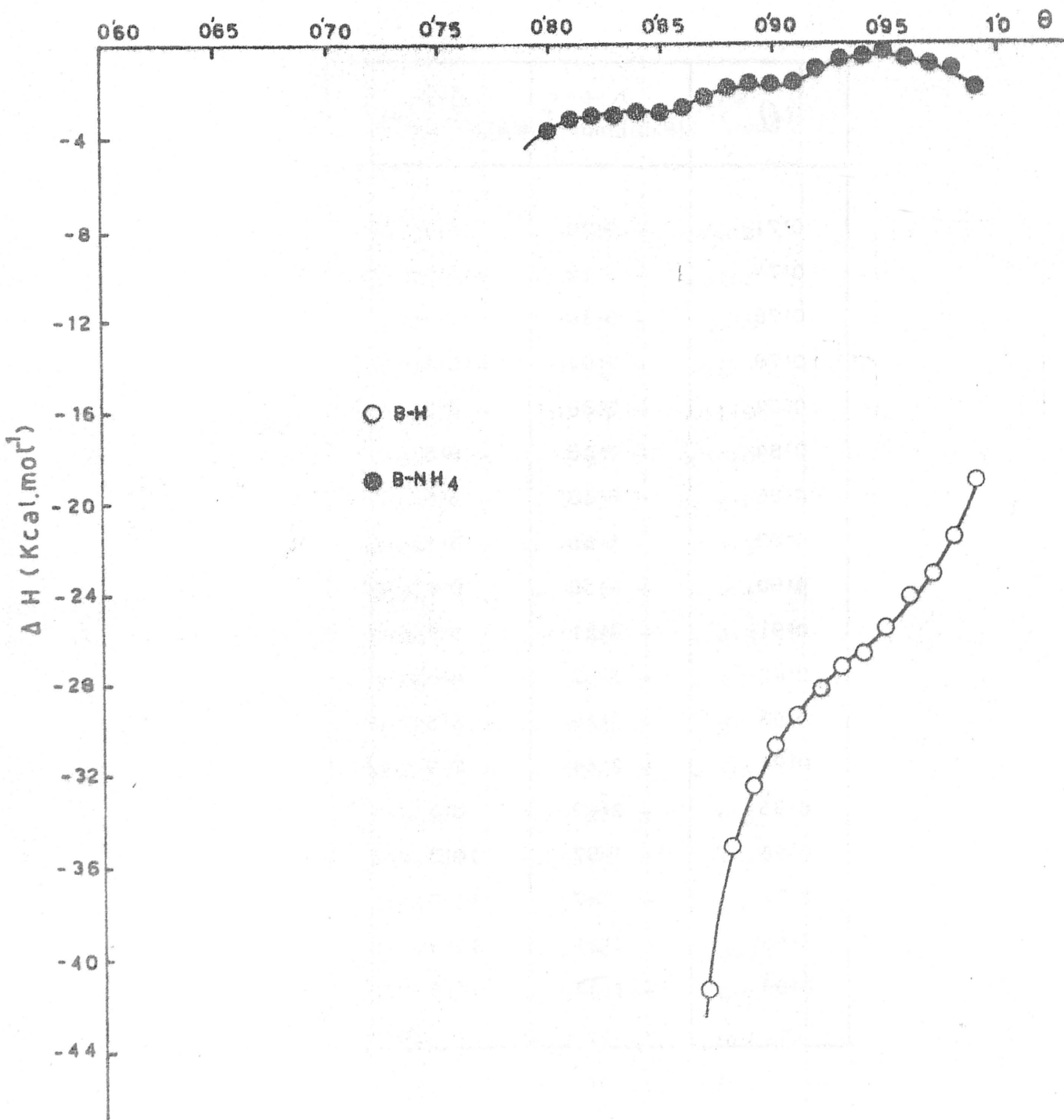


FIGURA 5.15. - Variación del calor integral de retención de n-butilamina.

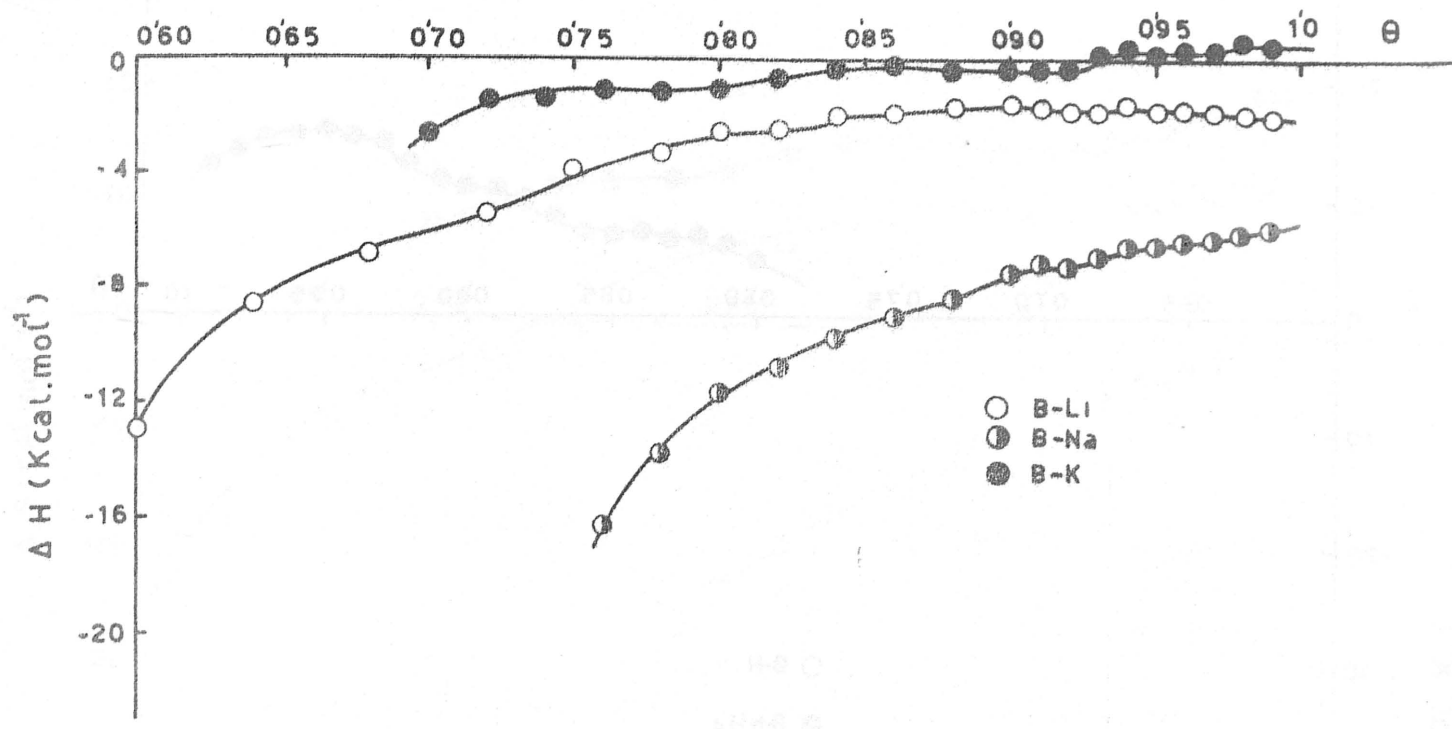


FIGURA 5.16.- Variación del calor integral de retención de n-butilamina.

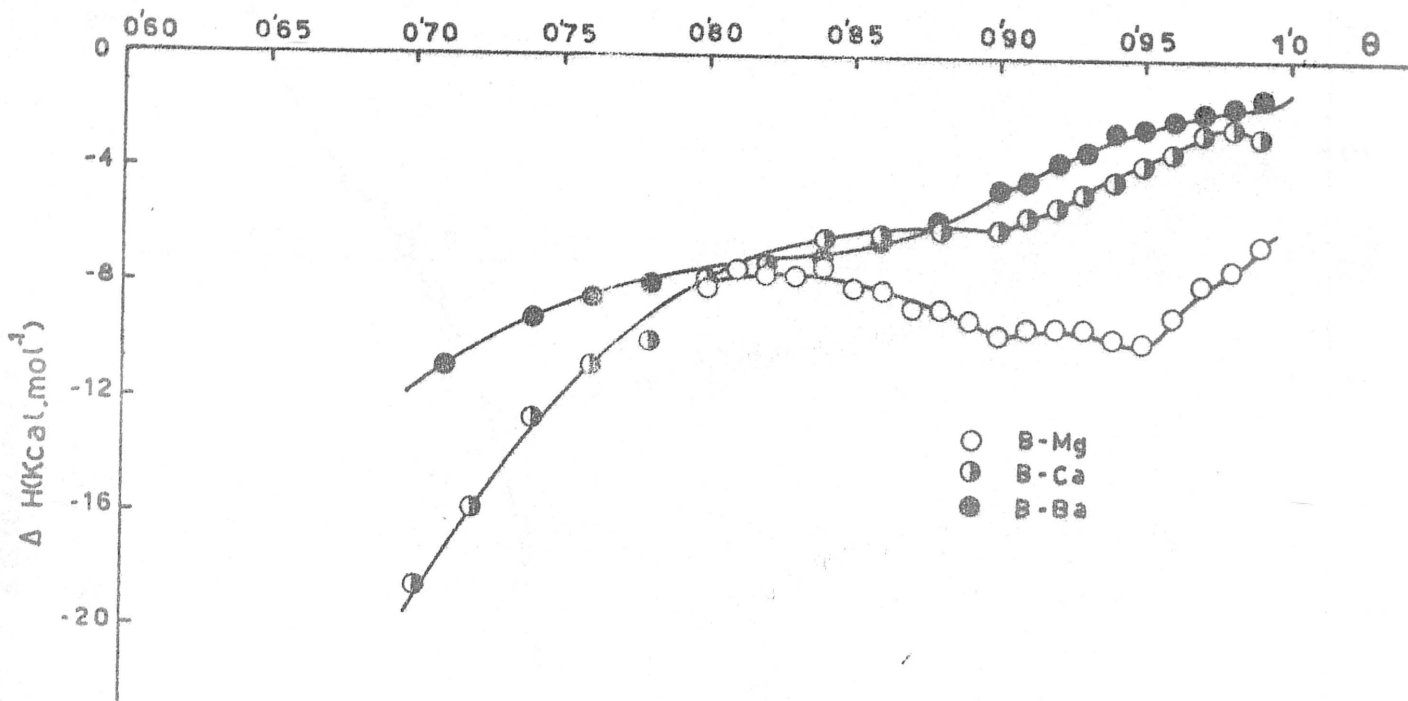


FIGURA 5.17.- Variación del calor integral de retención de n-butilamina.



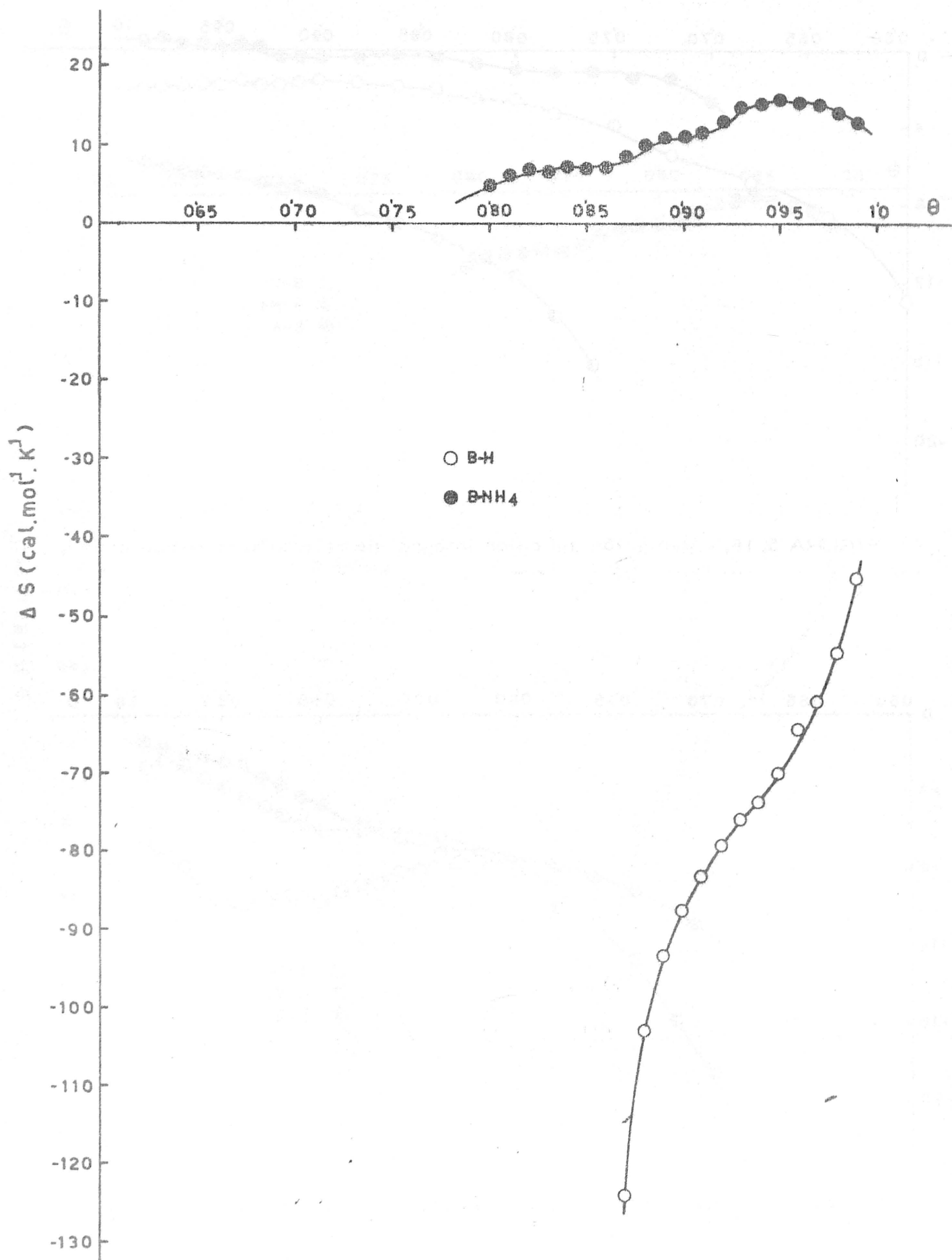


FIGURA 5.18. - Variación de la entropía integral de retención de n-butilamina.

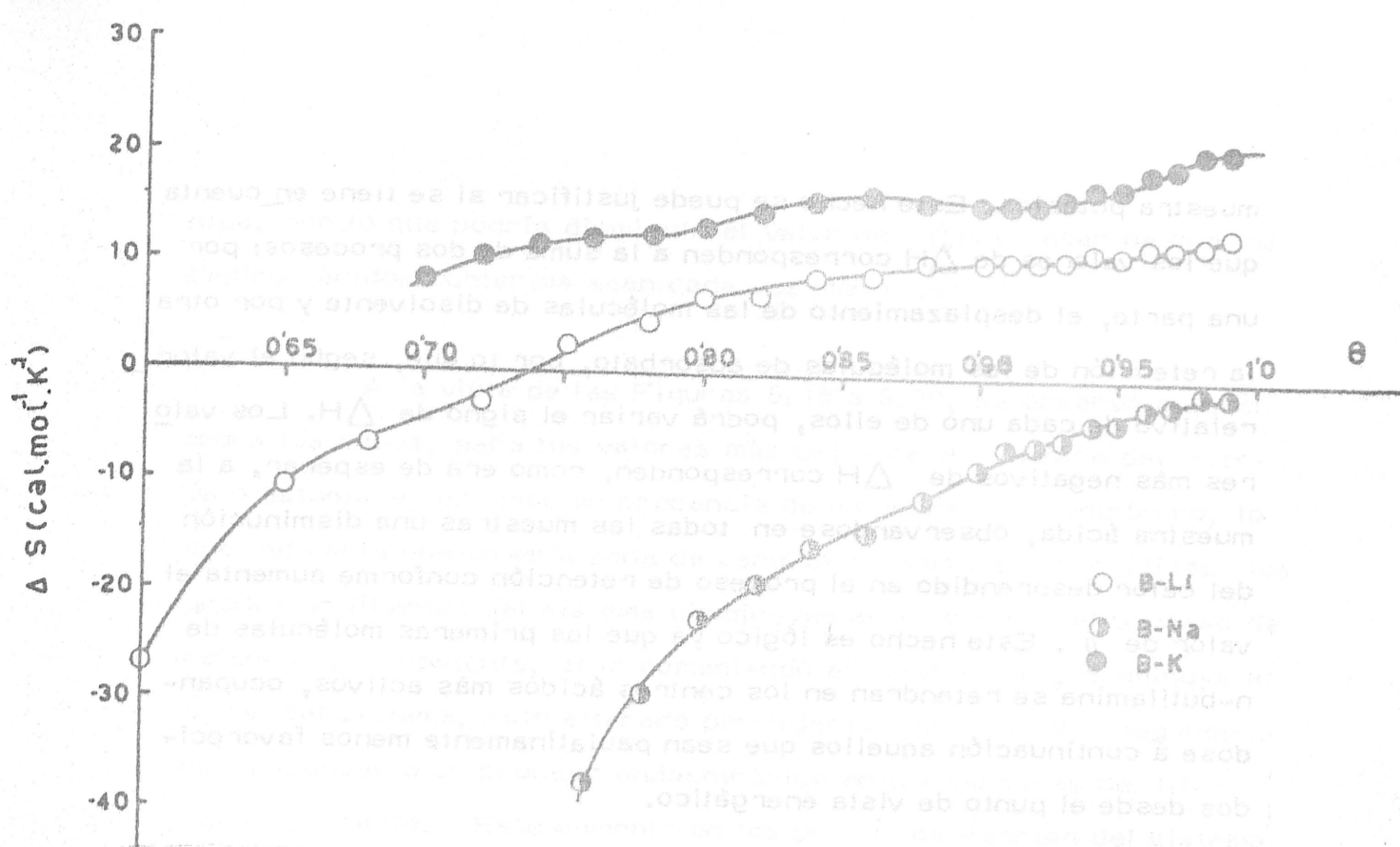


FIGURA 5.19. - Variación de la entropía integral de retención de n-butilamina.

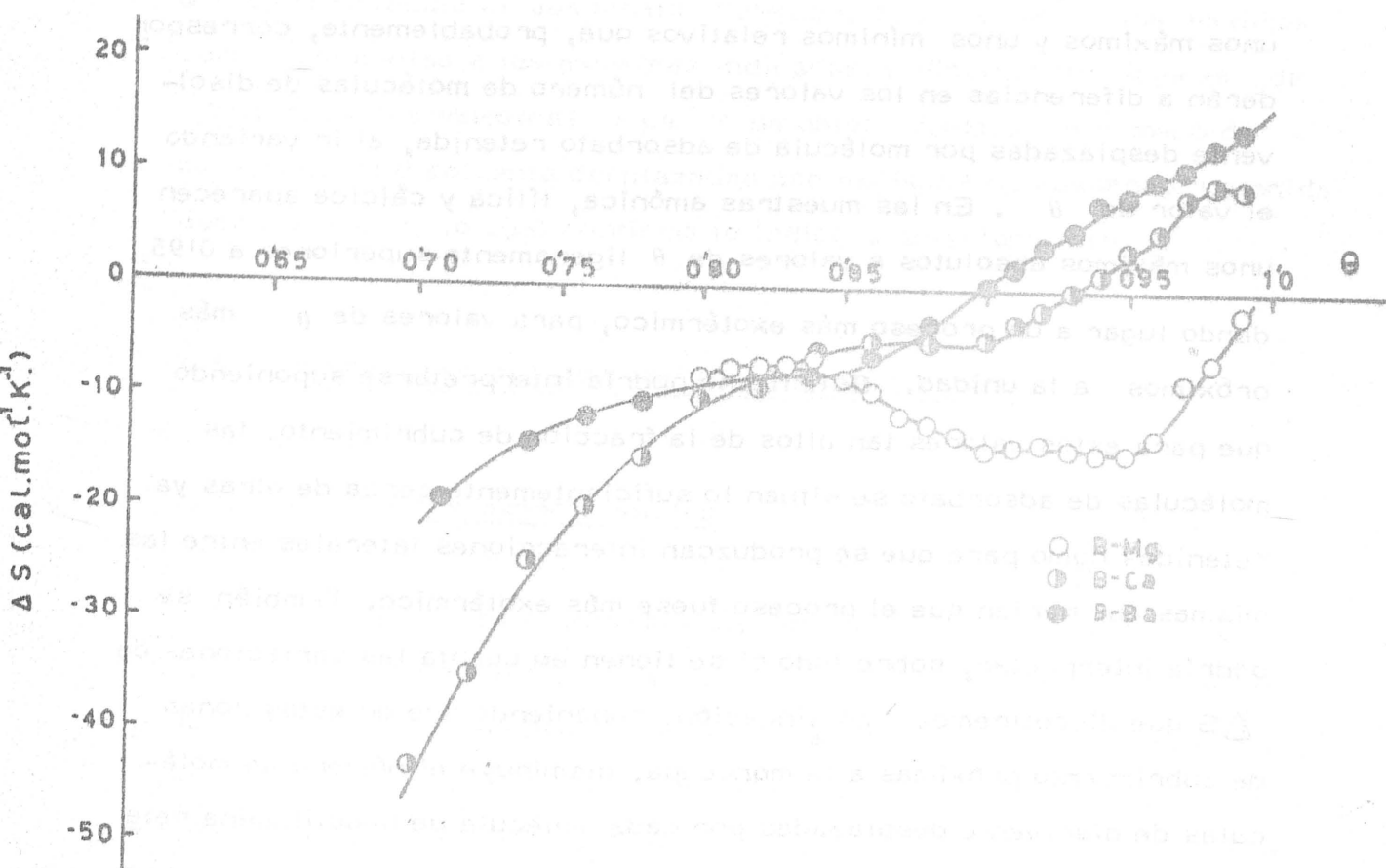


FIGURA 5.20. - Variación de la entropía integral de retención de n-butilamina.

muestra potásica. Este hecho se puede justificar si se tiene en cuenta que los valores de  $\Delta H$  corresponden a la suma de dos procesos: por una parte, el desplazamiento de las moléculas de disolvente y por otra la retención de las moléculas de adsorbato, por lo que, según el valor relativo de cada uno de ellos, podrá variar el signo de  $\Delta H$ . Los valores más negativos de  $\Delta H$  corresponden, como era de esperar, a la muestra ácida, observándose en todas las muestras una disminución del calor desprendido en el proceso de retención conforme aumenta el valor de  $\theta$ . Este hecho es lógico ya que las primeras moléculas de n-butilamina se retendrán en los centros ácidos más activos, ocupándose a continuación aquellos que sean paulatinamente menos favorecidos desde el punto de vista energético.

Aún dentro de lo limitado del intervalo de valores de  $\theta$  considerados, se puede observar cómo en algunas muestras aparecen unos máximos y unos mínimos relativos que, probablemente, corresponderán a diferencias en los valores del número de moléculas de disolvente desplazadas por molécula de adsorbato retenida, al ir variando el valor de  $\theta$ . En las muestras amónica, lítica y cálcica aparecen unos máximos absolutos a valores de  $\theta$  ligeramente superiores a 0,95, dando lugar a un proceso más exotérmico, para valores de  $\theta$  más próximos a la unidad. Este hecho podría interpretarse suponiendo que para estos valores tan altos de la fracción de cubrimiento, las moléculas de adsorbato se sitúan lo suficientemente cerca de otras ya retenidas como para que se produzcan interacciones laterales entre las mismas que harían que el proceso fuese más exotérmico. También se podría interpretar, sobre todo si se tienen en cuenta las variaciones de  $\Delta S$  que discutiremos a continuación, suponiendo que en estas zonas de cubrimiento próximas a la monocapa, disminuye el número de moléculas de disolvente desplazadas por cada molécula de n-butilamina rete

nida, por lo que podría disminuir el valor de  $\Delta H$  a pesar de que los centros ácidos cubiertos sean cada vez menos activos.

A la vista de las Figuras 5.18 a 5.20, se observa que, en todos los casos, para los valores más bajos de  $\theta$ , dentro del intervalo estudiado, estamos en presencia de un proceso exoentrópico, lo que indicaría que en esta zona de centros activos más energéticos los grados de libertad del sistema disminuyen al producirse el proceso de retención; no obstante, al ir aumentando el valor de  $\theta$ , disminuye el orden del sistema, solo alterado por ligeras variaciones, llegando a corresponder a un proceso endoentrópico en las muestras de litio, calcio y bario. Este aumento en los grados de libertad del sistema se podría interpretar en el sentido de que a medida que transcurre la retención aumenta el número de moléculas de disolvente desplazadas por cada molécula de adsorbato retenida, hasta alcanzar los máximos correspondientes a las muestras indicadas al discutir los valores de  $\Delta H$ ; en dichas muestras, a partir de estos máximos, el número de moléculas de disolvente desplazadas por molécula de adsorbato retenida debe disminuir, lo cual confirma lo indicado anteriormente.

### 5.3. - ISOTERMAS DE RETENCION DE DIMETOATO

#### 5.3.1. - Isotermas experimentales

Siguiendo el método experimental indicado en el apartado 3.4, se han obtenido las isotermas de retención de dimetoato por las distintas muestras de bentonita homoiónica que aparecen en las Figuras 4.65 a 4.72. En dichas figuras se puede observar que las isotermas experimentales  $X = f(C/C_0)$  sólo se han podido definir para un inter-

valo de concentraciones relativas comprendido entre cero y 0'6-0'8, aproximadamente, dependiendo el límite superior de la naturaleza del catión de cambio, así como de la temperatura. El hecho de que, en ocasiones, el límite superior de concentraciones relativas de la isoterma sea relativamente bajo, puede atribuirse, en principio, a varias razones. Entre ellas, cabría destacar la gran afinidad de las muestras de adsorbente por el dimetoato, las limitaciones del método analítico y, fundamentalmente, las propias limitaciones del método experimental utilizado.

A la vista de las Figuras 4.65 a 4.72, se puede observar que las isotermas de retención obtenidas pueden clasificarse como isotermas del tipo H de la clasificación de Giles (84) (90), variando el subgrupo a que pertenecen para cada adsorbente en función de la temperatura; no se ha podido generalizar para todas ellas tal variación. En las Figuras 4.65 y 4.66, se observa que el comportamiento de las muestras ácida y amónica es análogo, correspondiendo las isotermas obtenidas a más baja temperatura al subgrupo 3, y evolucionando hacia el tipo 2, a medida que aumenta la misma. En las Figuras 4.67 a 4.69, correspondientes a las muestras homoiónicas alcalinas, se observa un comportamiento que parece ser diferente al anterior, ya que, en general, a temperaturas más bajas dichas isotermas suelen corresponder al tipo 2 de la clasificación de Giles, mientras que a las temperaturas más altas suelen ser del tipo 3.

Finalmente, en las Figuras 4.70 a 4.72, aparecen representadas las isotermas correspondientes a los iones alcalinotérreos, las cuales son todas del tipo H-2, si exceptuamos la correspondiente a 30°C y a la muestra bórica, que se hace del tipo H-3.

La transformación de las isotermas del subgrupo 2 en el 3, puede interpretarse en el sentido de que, en aquellas isotermas del tipo 2, el adsorbato se retiene directamente sobre la superficie del adsorbente, mientras que en las isotermas del tipo 3, deben aparecer dos fases distintas de retención. En la primera "fase", las moléculas de dimetoato se retendrán directamente sobre la superficie del adsorbente, mientras que en la segunda "fase" de retención de las moléculas de dimetoato podrán situarse sobre la primera capa de moléculas directamente retenidas, tal como han observado otros autores en sistemas análogos al utilizado en el presente trabajo (17)(22)(23), o bien, teniendo en cuenta la labilidad del espacio interlamina de los adsorbentes utilizados que permite la penetración de moléculas de n-butilamina, cabe pensar en la posibilidad de que las moléculas de dimetoato penetren también en dicho espacio.

Por otra parte, el hecho de que todas las isotermas obtenidas sean del tipo H puede interpretarse en el sentido de que los adsorbentes utilizados presentan una gran afinidad por las moléculas de dimetoato (84).

Asimismo, a partir de las isotermas de las Figuras 4.65 a 4.72, se han determinado, de acuerdo con el método gráfico de Giles, los valores de  $X_G$ , que corresponden a la cantidad de dimetoato retenida para cubrir una monocapa. Dichos valores se indican en la Tabla 5.44. La determinación de los valores de  $X_G$ , no ha sido fácil, sobre todo si se tienen en cuenta las limitaciones que dicho método presenta para las isotermas de tipo 3. No obstante, se han calculado todos ellos con un fin meramente comparativo.

TABLA 5.44

VALORES DE  $X$  SEGUN EL METODO DE GILES

$$X_G \cdot 10^4 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$$

$t(^{\circ}\text{C})$	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	8'0	4'7	3'4	4'7	4'4	7'2	7'8	5'6
15	7'0	4'7	3'5	3'0	3'4	7'7	7'4	4'9
20	7'7	4'5	3'1	2'7	3'1	6'8	6'2	4'9
25	6'3	4'2	2'3	2'5	3'1	6'7	6'1	4'8
30	7'1	4'0	2'3	3'1	3'0	6'6	6'1	5'4

En la Tabla 5.44, se puede observar que los valores de  $X_G$  varían entre  $810 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  y  $213 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ , dependiendo de la naturaleza del catión de cambio y de la temperatura. En general, los valores de  $X_G$  disminuyen conforme aumenta la temperatura, hecho que coincide con lo observado por otros autores(22)(23). Asimismo, se puede observar también, que los mayores valores de  $X_G$  obtenidos corresponden a la muestra ácida; a continuación, en orden de magnitud, los correspondientes a las muestras alcalinoténreas, seguidos de la muestra amónica y, finalmente, aparecen los valores correspondientes a las muestras alcalinas, que son los más pequeños.

### 5.3.2. - Ajuste a la isoterma de Langmuir

La totalidad de las isotermas obtenidas por nosotros pertenecen al tipo H de la clasificación de Giles (84)(90) y dado que este tipo no es más que un caso especial del tipo L de la citada clasificación, y en dicha clasificación estas últimas corresponden a aquellas isotermas que cumplen con la ecuación de la isoterma de Langmuir, es lógico esperar que las isotermas obtenidas en el presente trabajo, se ajusten a esta última ecuación.

Con el fin de comprobar el cumplimiento de la ecuación de la isoterma de Langmuir por los datos experimentales representados en las isotermas de las Figuras 4.65 a 4.72, se ha ensayado el ajuste de cada una de ellas a la citada ecuación, escrita en la forma:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{b X_m} + \frac{C}{X_m} \quad (5. III)$$

Para ello, los datos de las Tablas 4.71 a 4.78 se han transformado adecuadamente, dando lugar a los datos recogidos en las Tablas



5.45 a 5.52. La representación de los datos de las tablas anteriores en la forma  $C/X = f(C)$  para cada una de las muestras empleadas ha conducido a las rectas que aparecen en las Figuras 5.21 a 5.28. Se han eliminado de dichas gráficas los puntos experimentales que correspondan a una supuesta segunda fase de retención, en los casos en que ésta aparece.

En dichas figuras se puede observar que, para aquellas isotermas que pertenecen al tipo H-2, todos los puntos de las mismas son ajustables a la ecuación de Langmuir, mientras que en las del tipo H-3, los puntos que corresponden a la segunda fase de retención dado su pequeño número, no llegan a definir claramente el segundo tramo, pero en principio, y sobre todo en las muestras alcalinas, este tramo correspondería a una retención en multicapa, aunque sin eliminar en ningún caso la posibilidad de que corresponda a una penetración del adsorbato en el espacio interlamilar. No obstante, dada la poca fiabilidad de los resultados que se obtendrían a partir de dichos puntos, no se ha aplicado la ecuación analítica a los mismos.

Las rectas de las Figuras 5.21 a 5.28, se han ajustado analíticamente mediante el método de los mínimos cuadrados, habiéndose obtenido en todos los casos unos coeficientes de correlación lineal muy próximos a la unidad (todos ellos superiores a 0.99), lo que indica un buen cumplimiento de la ecuación de Langmuir. A partir de las pendientes y ordenadas en el origen de las citadas rectas se han obtenido los valores de  $b$  y  $X_m$  para cada una de las muestras a las distintas temperaturas de trabajo. Dichos valores se recogen en la Tabla 5.53.

En la Tabla 5.53, se puede observar que los valores de

TABLA 5.45

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCIÓN DE DIMETOATO POR B-H

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
4'40	0'525	2'73	0'389	3'47	0'453
3'92	0'471	2'42	0'346	2'92	0'371
3'41	0'411	2'04	0'297	2'50	0'325
2'98	0'366	1'64	0'239	2'08	0'273
2'52	0'311	1'27	0'190	1'63	0'213
2'18	0'279	0'97	0'151	1'19	0'156
1'81	0'247	0'74	0'119	0'89	0'122
1'28	0'166	0'48	0'077	0'66	0'095
1'19	0'165	0'35	0'061	0'48	0'072
1'00	0'145	0'27	0'049	0'31	0'053
0'88	0'134	0'19	0'037	0'29	0'052
0'61	0'102	0'12	0'024	0'27	0'056
0'59	0'091	0'09	0'020	0'20	0'038
0'45	0'077	0'07	0'017	0'13	0'031
0'37	0'069			0'13	0'030
0'32	0'065			0'12	0'024
0'15	0'030			0'09	0'024

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCIÓN DE DIMETOATO POR B-H

25°C		30°C	
$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g.l <sup>-1</sup> )
3'03	0'446	4'57	0'600
2'55	0'395	3'42	0'474
2'20	0'352	3'33	0'484
1'75	0'273	2'40	0'328
1'46	0'232	1'99	0'288
1'23	0'203	1'27	0'184
0'99	0'169	0'95	0'149
0'83	0'148	0'72	0'120
0'66	0'118	0'41	0'071
0'55	0'103	0'33	0'063
0'39	0'076	0'26	0'054
0'28	0'060	0'22	0'048
0'18	0'039		
0'10	0'024		
0'07	0'019		

TABLA 5.46

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-NH<sub>4</sub>

10°C		15°C		20°C	
C. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	C. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	C. 10 <sup>4</sup> (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
2'60	0'566	3'47	0'700	3'06	0'653
2'39	0'530	3'01	0'674	2'77	0'569
2'24	0'448	3'08	0'651	2'73	0'597
2'11	0'442	2'76	0'602	2'37	0'541
1'88	0'395	2'55	0'549	1'86	0'425
1'84	0'386	2'52	0'544	1'59	0'364
1'49	0'329	2'01	0'422	1'18	0'258
1'20	0'254	1'58	0'329	1'00	0'225
0'93	0'202	1'11	0'218	0'75	0'172
0'53	0'125	0'98	0'219	0'55	0'124
0'20	0'047	0'78	0'170	0'21	0'048
0'08	0'022	0'69	0'147	0'07	0'019
		0'47	0'106		
		0'45	0'110		
		0'27	0'067		

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR  $B-NH_4$

25°C		30°C	
$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
2'90	0'695	2'80	0'701
2'61	0'604	2'50	0'618
2'41	0'593	2'31	0'571
2'29	0'572	2'14	0'525
2'01	0'484	1'99	0'500
1'83	0'415	1'62	0'406
1'67	0'385	1'30	0'334
1'56	0'377	1'21	0'335
1'38	0'340	1'02	0'294
1'20	0'302	0'64	0'183
1'03	0'264	0'50	0'151
0'78	0'211	0'19	0'059
0'46	0'121		
0'40	0'111		
0'19	0'057		

TABLA 5.47

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-LI

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )
3'32	1'033	2'53	0'698	3'67	1'165
2'86	0'835	1'98	0'578	3'34	1'040
2'65	0'814	1'60	0'463	2'98	0'903
2'41	0'765	1'13	0'396	2'73	0'866
2'09	0'665	0'97	0'378	2'56	0'856
1'99	0'679	0'80	0'341	2'33	0'797
1'70	0'584	0'56	0'252	1'89	0'619
1'35	0'505	0'55	0'274	1'52	0'533
0'96	0'416	0'31	0'175	1'17	0'434
0'87	0'379	0'19	0'119	0'86	0'335
0'71	0'344			0'64	0'268
0'50	0'252			0'21	0'112
0'33	0'206			0'09	0'054



AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-LI

25°C		30°C	
$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )
4'01	1'678	3'84	1'641
3'45	1'412	3'57	1'500
3'29	1'422	3'39	1'461
2'98	1'241	3'08	1'283
2'75	1'154	2'90	1'244
2'44	0'994	2'73	1'197
2'06	0'901	2'58	1'167
1'83	0'866	2'24	1'046
1'49	0'719	1'93	0'932
1'12	0'545	1'76	0'905
0'95	0'491	1'67	0'933
0'84	0'469	1'27	0'658
0'74	0'438	0'92	0'547
0'39	0'245	0'62	0'375
0'10	0'076	0'33	0'216
		0'25	0'195
		0'14	0'111

TABLA 5.48

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-Na

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )
3'12	0'658	3'00	0'964	3'00	1'099
2'62	0'541	2'72	0'877	2'54	0'907
2'37	0'519	2'46	0'817	2'42	0'909
2'01	0'451	2'24	0'761	2'02	0'724
1'55	0'347	2'00	0'692	1'77	0'645
1'43	0'347	1'80	0'647	1'54	0'608
1'27	0'319	1'74	0'666	1'09	0'436
1'22	0'338	1'24	0'478	0'99	0'439
0'96	0'294	1'04	0'435	0'76	0'350
0'75	0'252	0'77	0'340	0'66	0'289
0'62	0'224	0'59	0'273	0'49	0'228
0'42	0'175	0'35	0'177	0'38	0'189
0'24	0'111	0'18	0'099	0'29	0'154
0'06	0'030	0'03	0'022	0'15	0'088



AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-Na

25°C		30°C	
$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
2'81	1'097	2'60	0'839
2'60	1'031	2'24	0'714
2'44	0'995	1'92	0'608
2'32	0'991	1'68	0'544
2'08	0'863	1'44	0'473
1'80	0'796	1'35	0'473
1'34	0'590	1'13	0'431
1'00	0'502	0'87	0'354
0'85	0'452	0'78	0'350
0'54	0'291	0'57	0'270
0'41	0'234	0'22	0'143
0'16	0'106	0'18	0'195
		0'12	0'177

TABLA 5.49

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-K

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
3199	01871	2126	01666	3139	11043
3154	01781	1187	01543	3115	01990
3108	01676	1150	01432	2171	01811
2155	01548	1144	01428	2151	01791
2116	01475	1125	01386	2109	01637
2101	01479	0197	01300	1192	01617
1144	01334	0185	01278	1162	01520
1124	01301	0176	01263	1151	01511
1111	01288	0151	01188	1127	01436
0196	01262	0143	01172	1109	01386
0190	01262			1103	01410
0182	01253			0174	01306
0162	01209			0149	01217
				0125	01125
				0113	01081

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-K

25°C		30°C	
$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
2'98	0'948	2'57	0'829
2'70	0'860	2'46	0'884
2'50	0'840	2'29	0'843
2'29	0'752	1'73	0'582
2'12	0'680	1'58	0'556
2'00	0'665	1'49	0'553
1'84	0'590	1'31	0'500
1'67	0'560	1'10	0'454
1'30	0'490	0'52	0'210
1'02	0'377	0'36	0'155
0'80	0'309	0'14	0'086
0'48	0'220		
0'25	0'150		

TABLA 5.50

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-Mg

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
3'17	0'394	2'87	0'379	3'25	0'483
2'37	0'316	2'61	0'350	3'08	0'474
2'01	0'276	2'12	0'269	2'90	0'421
1'74	0'254	1'97	0'265	2'56	0'369
1'47	0'207	1'46	0'183	2'20	0'309
1'20	0'168	1'19	0'151	1'81	0'277
0'90	0'131	1'00	0'130	1'90	0'276
0'71	0'109	0'77	0'108	1'61	0'233
0'53	0'088	0'57	0'086	1'23	0'180
0'35	0'062	0'46	0'077	1'12	0'169
0'34	0'065	0'30	0'054	1'03	0'160
		0'28	0'055	0'94	0'157
		0'22	0'046	0'78	0'128
		0'19	0'043	0'76	0'132
				0'62	0'116
				0'29	0'061
				0'22	0'048
				0'09	0'022

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-Mg

25°C		30°C	
$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$C/X$ (g.l <sup>-1</sup> )
2'40	0'350	3'25	0'470
2'19	0'320	2'74	0'390
1'95	0'290	2'10	0'308
1'75	0'261	1'37	0'209
1'62	0'250	0'77	0'120
1'09	0'159	0'62	0'105
0'87	0'132	0'51	0'079
0'81	0'133	0'32	0'064
0'58	0'099	0'20	0'043
0'47	0'083	0'08	0'018
0'19	0'035	0'05	0'012
0'13	0'025	0'04	0'011
0'06	0'012	0'01	0'003

TABLA 5.51

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCIÓN DE DIMETOATO POR B-Ca

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )
3'24	0'418	2'63	0'351	3'38	0'533
2'61	0'335	2'39	0'327	2'63	0'418
2'22	0'277	1'86	0'240	2'42	0'387
1'92	0'243	1'80	0'246	2'39	0'384
1'56	0'203	1'39	0'186	2'27	0'374
1'24	0'166	0'82	0'115	2'04	0'340
0'99	0'133	0'69	0'092	1'87	0'309
0'88	0'124	0'61	0'090	1'74	0'289
0'62	0'087	0'49	0'076	1'38	0'221
0'35	0'054	0'41	0'065	0'99	0'156
0'09	0'014	0'23	0'037	0'72	0'112
		0'15	0'028	0'46	0'076
		0'12	0'027		

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ca

25°C		30°C	
$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
2'61	0'428	3'59	0'582
2'36	0'381	3'22	0'549
2'12	0'340	3'18	0'519
1'75	0'272	3'00	0'495
1'65	0'270	2'90	0'462
1'40	0'230	2'41	0'407
1'21	0'200	2'15	0'351
0'83	0'132	1'58	0'261
0'67	0'109	1'45	0'239
0'55	0'092	1'33	0'219
0'38	0'066	1'06	0'175
0'28	0'050	0'73	0'120
0'16	0'031	0'49	0'080
		0'23	0'042

TABLA 5.52

AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ba

10°C		15°C		20°C	
$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	C/X (g. l <sup>-1</sup> )
3'71	0'630	2'51	0'505	3'15	0'650
3'28	0'573	2'21	0'442	3'02	0'608
2'80	0'485	1'89	0'390	2'87	0'587
2'36	0'410	1'34	0'265	2'73	0'540
2'03	0'369	0'99	0'198	2'55	0'525
1'47	0'258	0'93	0'188	2'37	0'490
1'19	0'219	0'83	0'175	2'18	0'447
0'92	0'176	0'47	0'093	1'98	0'407
0'68	0'135	0'46	0'097	1'83	0'380
0'45	0'093	0'35	0'078	1'66	0'327
0'27	0'062	0'24	0'058	1'42	0'297
0'08	0'020	0'23	0'051	1'25	0'253
		0'21	0'054	0'79	0'170
		0'21	0'052	0'52	0'110
		0'19	0'049	0'35	0'078
		0'16	0'046	0'22	0'052
		0'13	0'039	0'14	0'034
		0'09	0'029		



AJUSTE A LA ISOTERMA DE LANGMUIR DE LOS DATOS DE  
RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ba

25°C		30°C	
$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )	$C \cdot 10^4$ (mol.l <sup>-1</sup> )	C/X (g.l <sup>-1</sup> )
3'20	0'650	2'52	0'466
3'01	0'630	2'11	0'405
2'91	0'609	1'74	0'312
2'70	0'568	1'40	0'296
2'47	0'525	1'23	0'218
2'35	0'475	0'93	0'165
2'17	0'438	0'74	0'140
1'94	0'409	0'46	0'092
1'76	0'366	0'17	0'036
1'19	0'254	0'08	0'017
1'00	0'207		
0'78	0'164		
0'53	0'113		
0'28	0'062		
0'08	0'020		

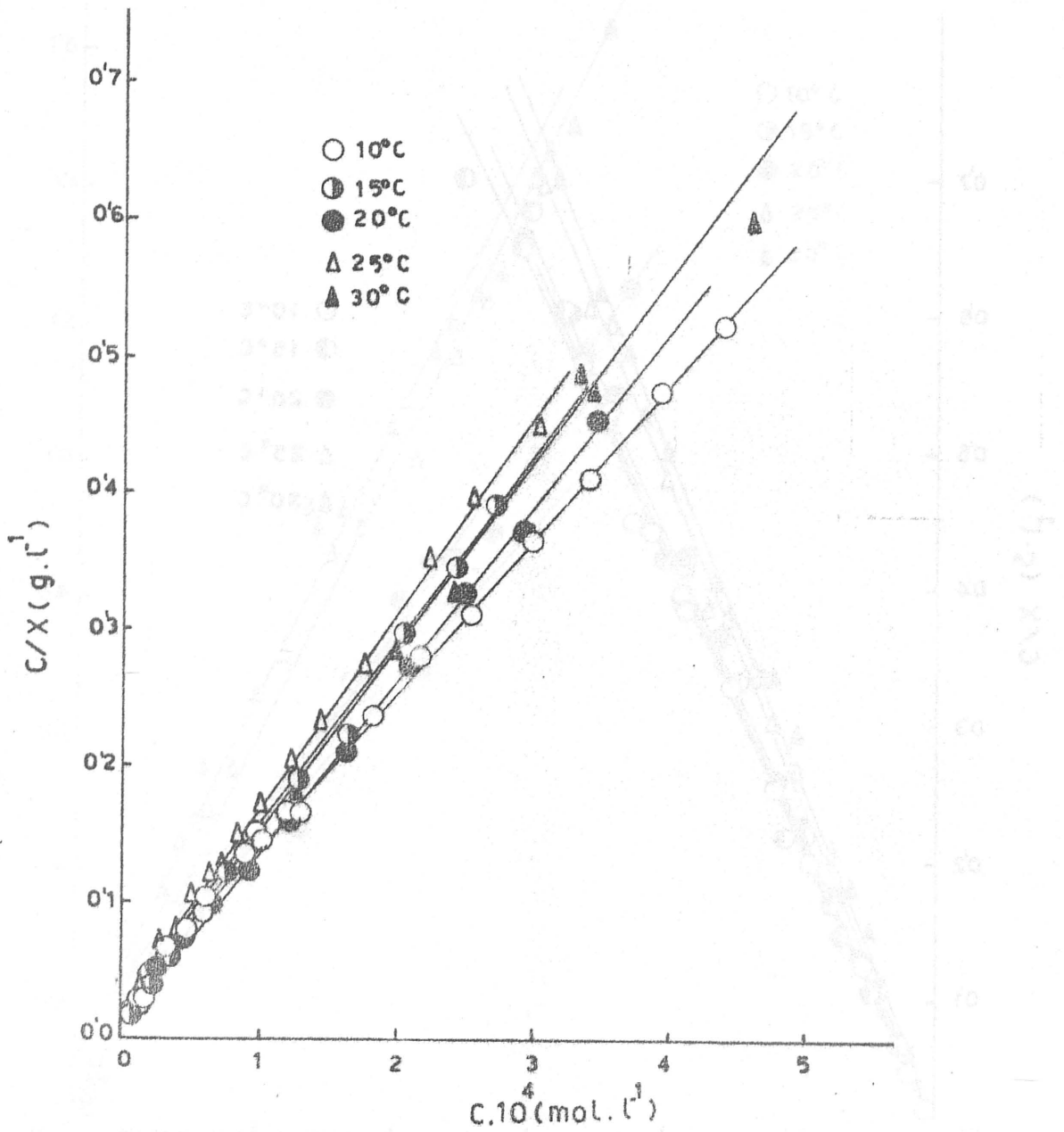


FIGURA 5.21.- Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-H.

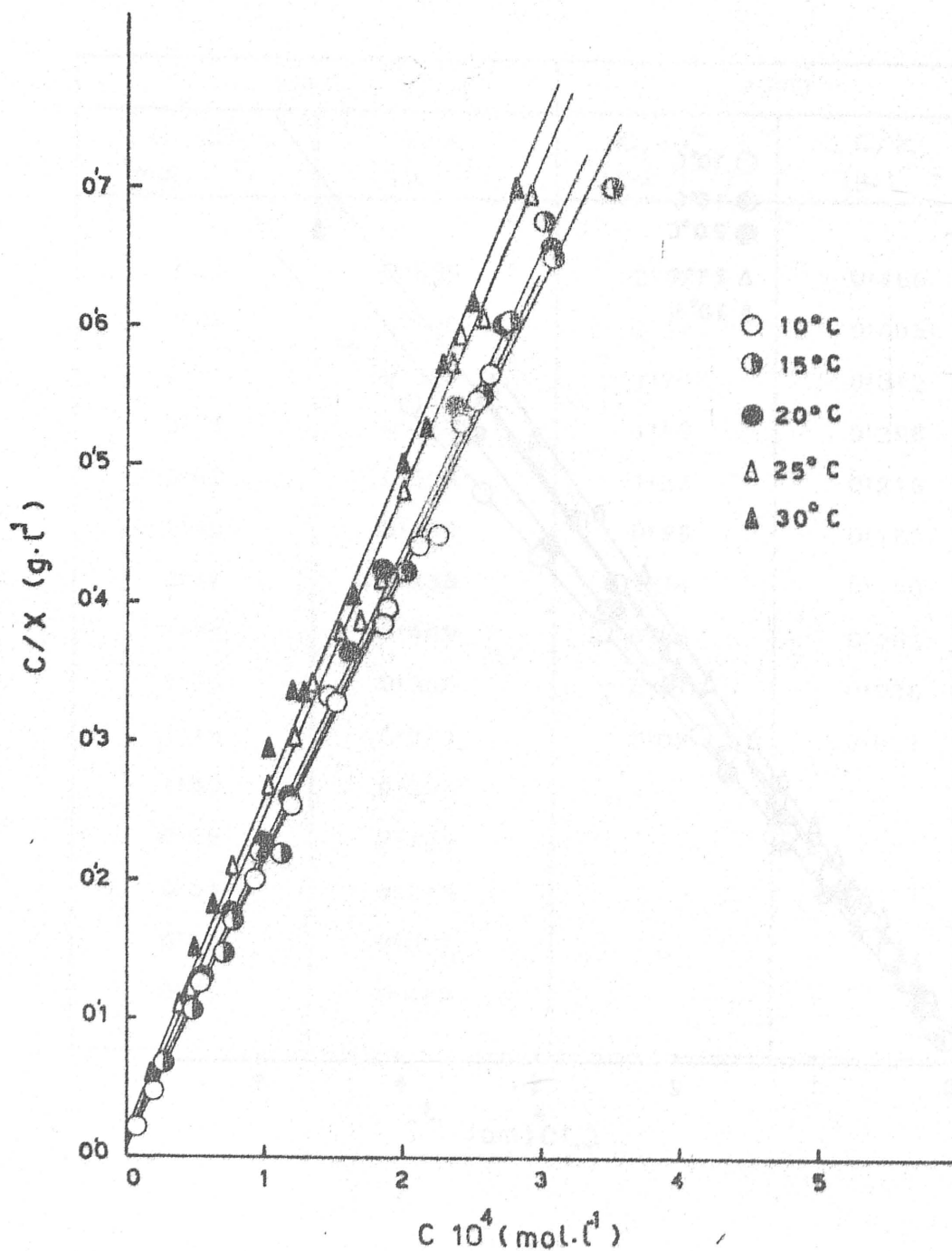


FIGURA 5.22.- Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por  $B-NH_4$ .

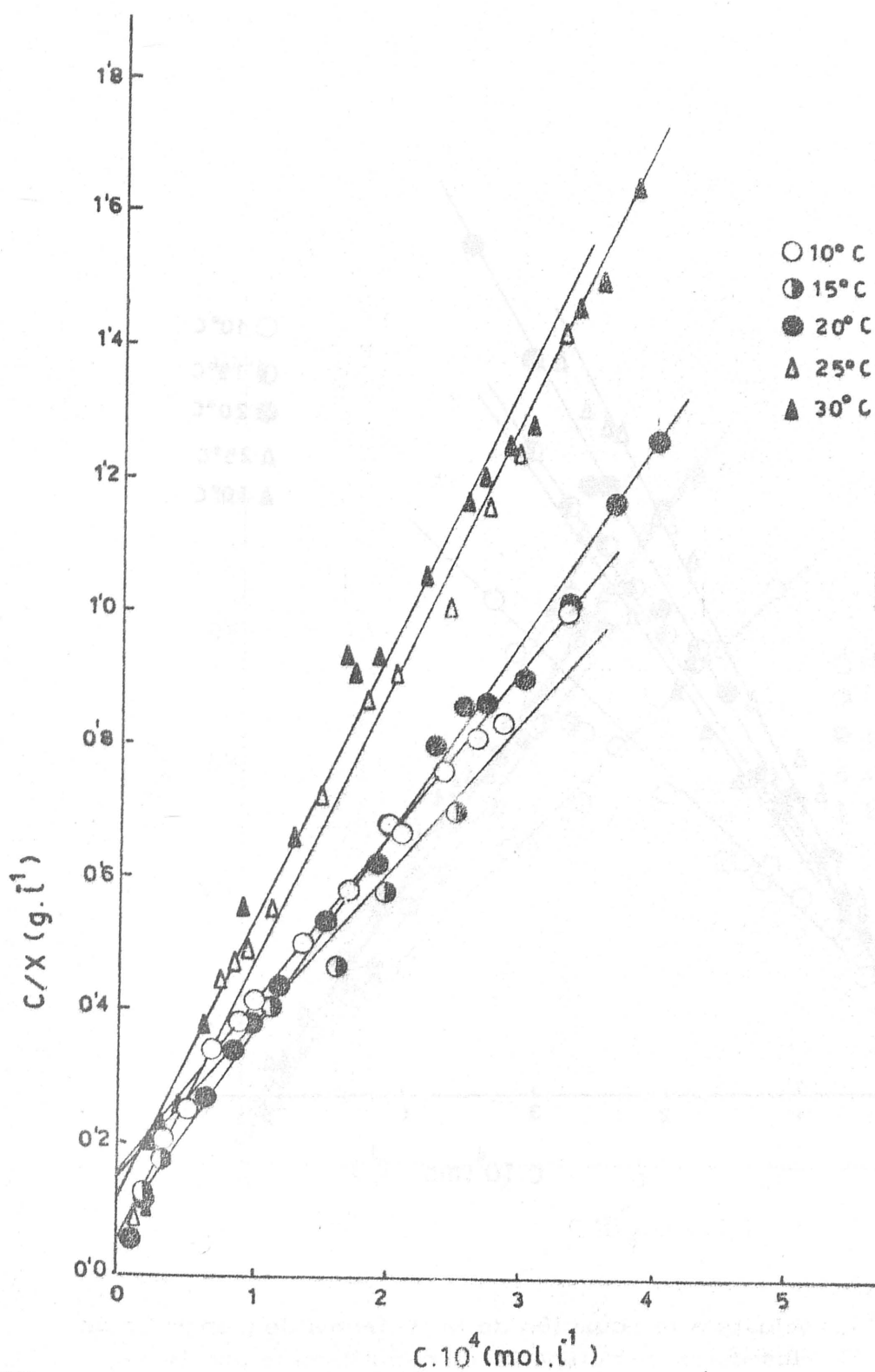


FIGURA 5.23. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Li.

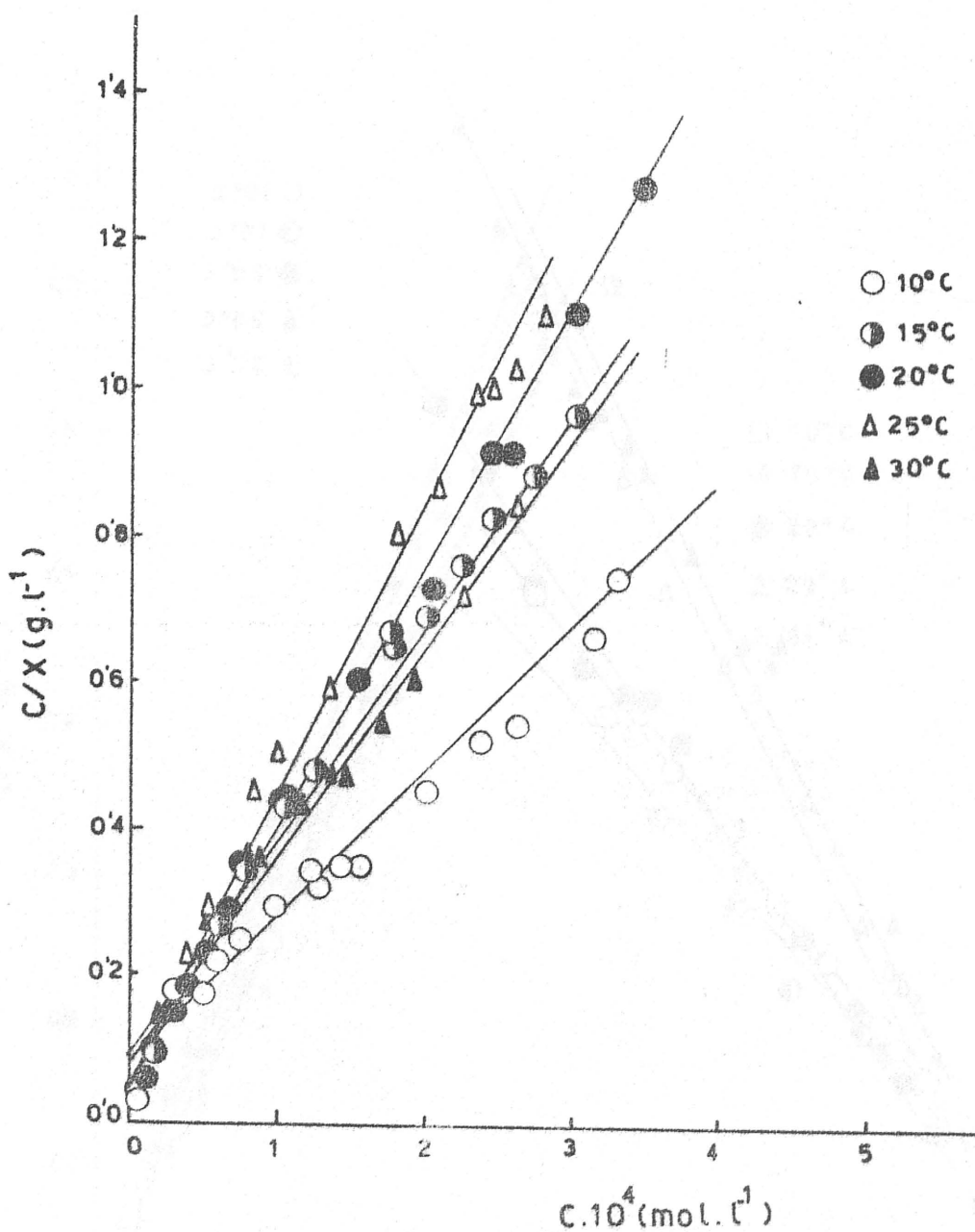


FIGURA 5.24. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Na.

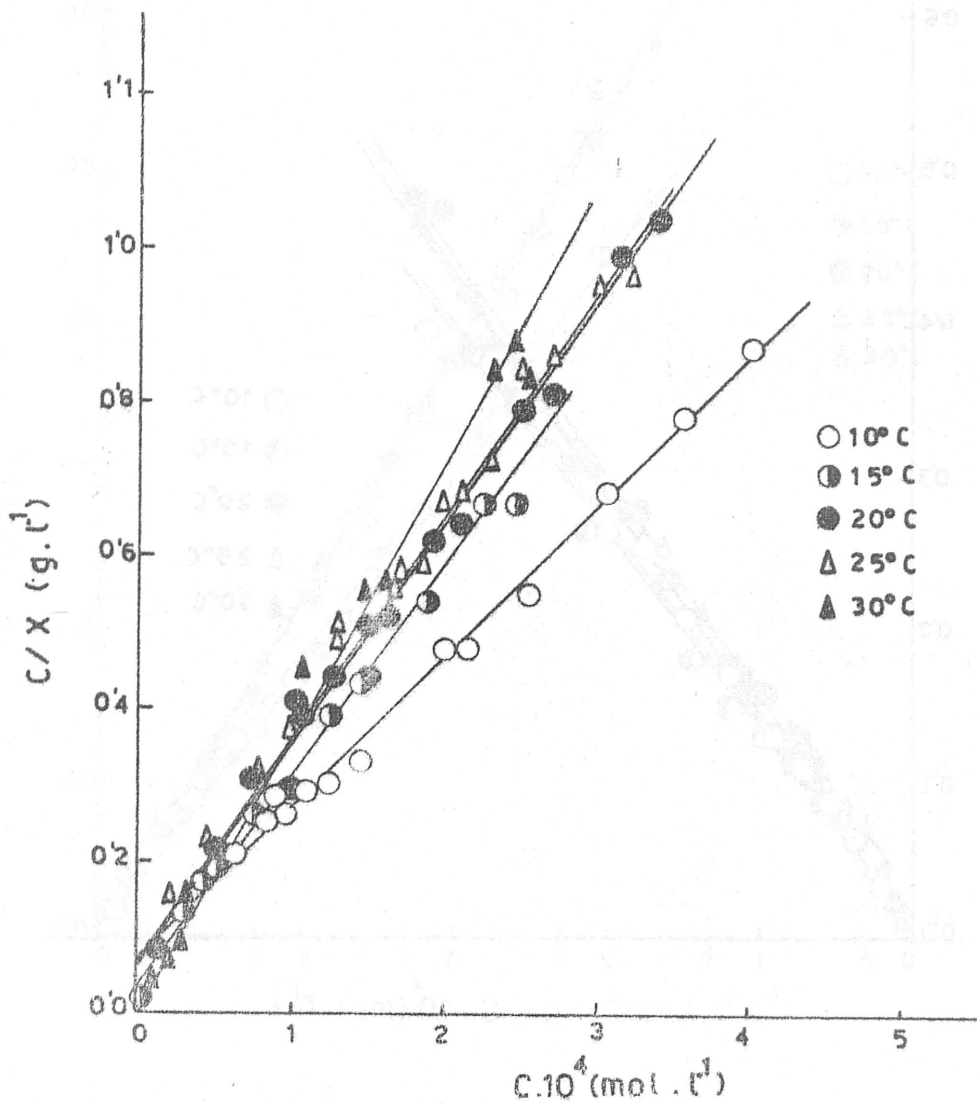


FIGURA 5.25. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-K.

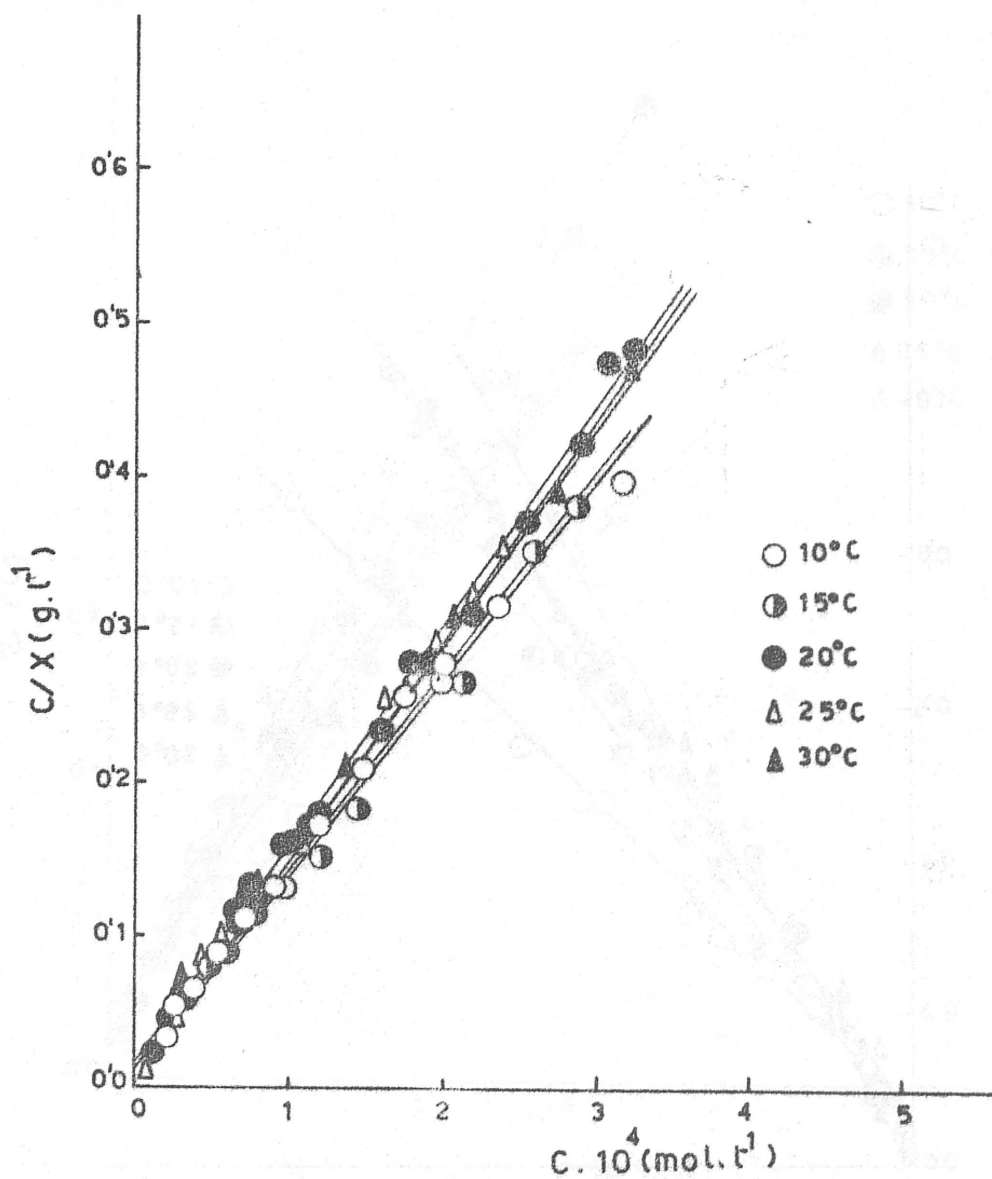


FIGURA 5. 26. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Mg.

CAPACIDAD DE RETENCIÓN ( $X_m$ ) Y VALOR DE LA CONSTANTE DE LA ECUACION DE LANGMUIR PARA EL PROCESO DE RETENCIÓN DE n-BUTILAMINA POR B-Ca.

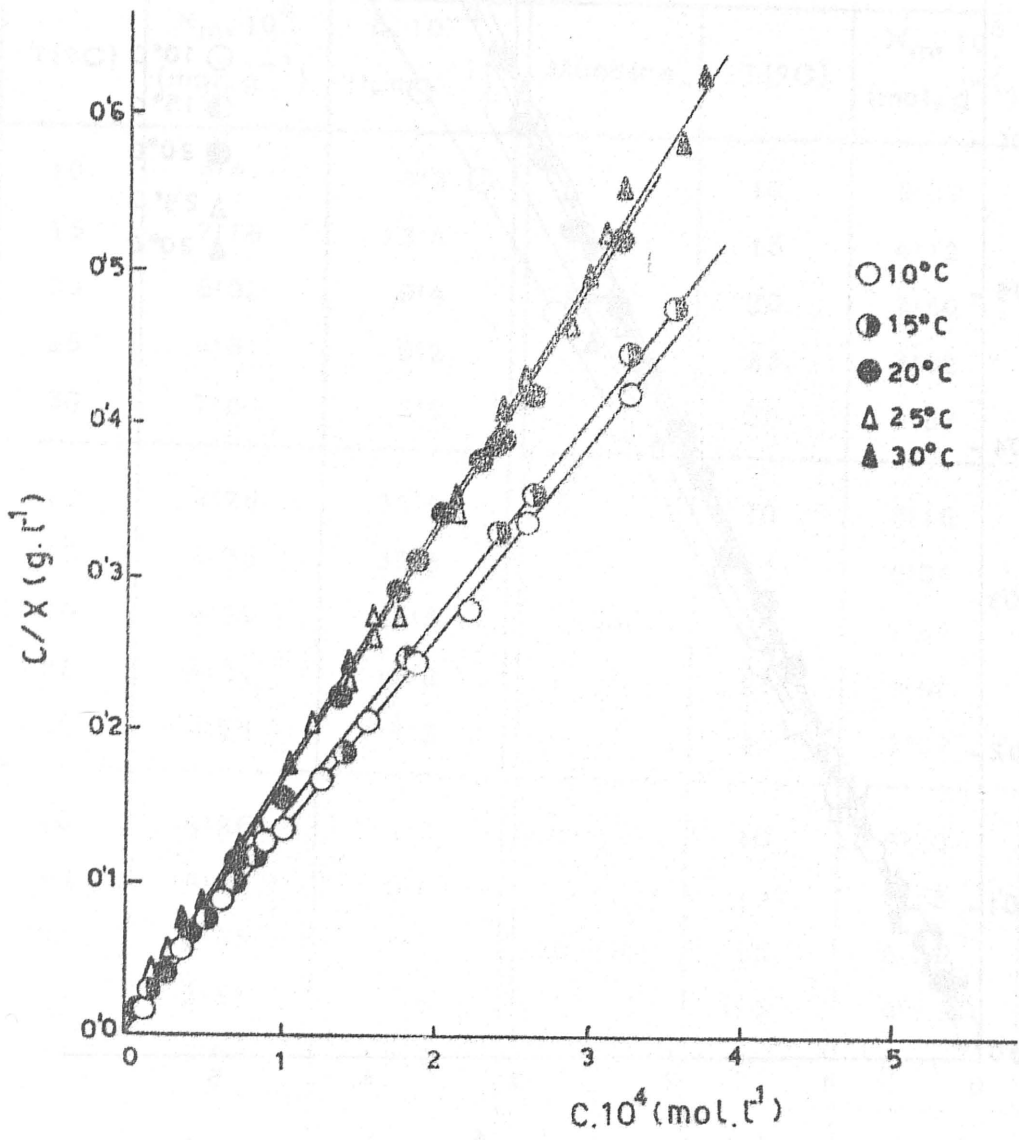


FIGURA 5.27.- Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butilamina por B-Ca.



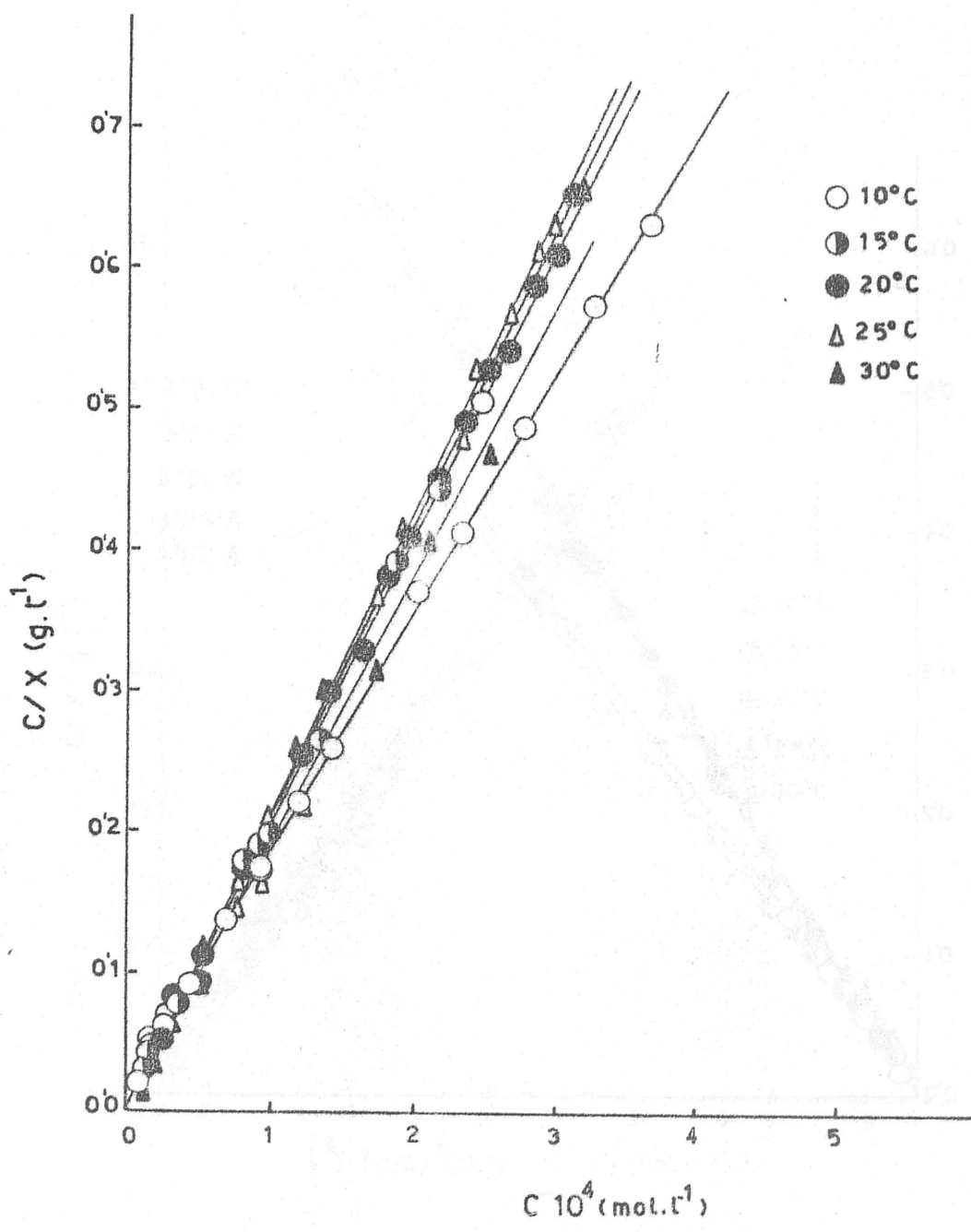


FIGURA 5.28. - Ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir de los datos de retención de n-butílamina por B-Ba.

TABLA 5.53

CAPACIDAD DE RETENCION ( $X_m$ ), Y VALOR DE LA CONSTANTE  $b$  DE LA ECUACION DE LANGMUIR PARA EL PROCESO DE RETENCION DE DIMETOATO

Muestra	T(°C)	$X_m \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$b \cdot 10^{-4}$ (l. mol <sup>-1</sup> )	Muestra	T(°C)	$X_m \cdot 10^4$ (mol. g <sup>-1</sup> )	$b \cdot 10^{-4}$ (l. mol <sup>-1</sup> )
B-H	10	8'81	4'2	B-K	10	5'09	2'7
	15	7'16	13'4		15	4'12	3'4
	20	8'02	9'4		20	3'50	4'1
	25	6'81	8'2		25	3'42	3'7
	30	7'64	6'0		30	3'53	3'5
B-NH <sub>4</sub>	10	4'76	35'4	B-Mg	10	8'16	5'5
	15	4'75	35'6		15	8'04	8'4
	20	4'69	20'5		20	7'07	9'2
	25	4'31	13'3		25	6'98	14'3
	30	4'26	7'3		30	7'07	14'7
B-Li	10	4'26	1'3	B-Ca	10	8'20	11'3
	15	4'22	2'0		15	7'55	17'2
	20	3'45	3'1		20	6'27	41'2
	25	2'58	3'6		25	6'25	42'0
	30	2'54	2'9		30	6'11	79'0
B-Na	10	5'47	2'1	B-Ba	10	5'96	9'9
	15	3'20	4'5		15	5'09	20'4
	20	2'93	5'4		20	4'96	30'7
	25	2'66	4'1		25	4'86	48'5
	30	3'79	2'1		30	5'30	59'0

$X_m$  varían entre  $215 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  y  $818 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ , dependiendo de la temperatura y de la naturaleza del catión de cambio. Los valores de  $X_m$  son, en todos los casos, ligeramente superiores a los correspondientes a  $X_G$ . En general, los valores de  $X_m$  disminuyen muy levemente al aumentar la temperatura, presentándose sólo excepciones en el caso de las muestras sódica y bárica a  $30^\circ\text{C}$ , y la muestra ácida que no presenta una tendencia en su variación.

Hemos de hacer constar, que los valores de  $X_m$  correspondientes a la muestra ácida y a las alcalínotérricas son muy superiores (en algunos casos, más del doble) a los obtenidos para el resto de las muestras, pero este hecho no es de extrañar, pues se ha comprobado mediante diagramas de difracción de rayos X que en estos casos, tal como se puede observar en la Tabla 5.54, las moléculas de dimetoato han penetrado en el espacio interlamínar, por lo que los valores de  $X_m$  deben ser aparentemente superiores a los reales.

A la vista del gran aumento producido en el espaciado interlamínar ( $6 \text{ \AA}$  aproximadamente) es de esperar que la molécula de dimetoato se sitúe en dicho espacio de forma que quede tumbada, siendo los pares de electrones sin compartir del átomo de S y del O del grupo carbonilo los que se unirían a los cationes de cambio, lo cual está de acuerdo con lo indicado por otros autores (72). Dado que no ha sido posible evaluar la cantidad de adsorbato retenida en el espacio interlamínar, no debe extrañar la anormal variación de los valores de  $X_m$  en la muestra ácida y la complejidad de las isothermas.

A partir de los valores de  $X_m$  es posible determinar la superficie de adsorbente cubierta por las moléculas de dimetoato. Para ello se há supuesto que el dimetoato se una a los centros activos

TABLA 5.54

VALORES DE LOS ESPACIADOS BASALES DE LAS DISTINTAS MUESTRAS EN EQUILIBRIO CON LAS DISOLUCIONES DE DIMETOATO

$d(\text{Å})$

$t(^{\circ}\text{C})$	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	15'50	11'18	9'70	9'70	10'17	16'05	16'05	15'49
15	15'36	11'18	9'76	9'70	10'17	15'33	15'36	14'72
20	15'36	11'18	9'70	9'80	10'17	15'33	15'36	14'72
25	15'36	11'18	9'70	9'80	10'17	15'33	15'36	14'75
30	15'62	11'18	9'70	9'70	10'17	16'05	16'05	15'22

de la superficie a través de los pares de electrones correspondientes al átomo de S terminal y a los átomos de O de los grupos metoxi, - situándose en forma distinta a como lo hace en el espacio interlaminar. De esta forma la molécula de dimetoato presentaría sobre la superficie de adsorbato la proyección representada en la Figura 5.29. De acuerdo con tal proyección cada molécula de dimetoato cubriría una superficie de  $34 \text{ \AA}^2$  y, por tanto, a partir de los valores de  $X_m$  indicados en la Tabla 5.53, las superficies de las distintas muestras utilizadas accesibles al dimetoato serían las indicadas en la Tabla 5.55. A la vista de dichos valores hay que hacer constar que los valores de la superficie accesible al adsorbato para las muestras amónica, y alcalinas es del mismo orden de magnitud que la determinada mediante adsorción de gases (vease Tabla 4.51). Sin embargo, las superficies obtenidas para las muestras ácida y alcalinotérreas son muy superiores a las obtenidas por adsorción de  $N_2$ , lo cual no debe extrañar si se tiene en cuenta que, tal como se ha indicado, el dimetoato penetra entre las láminas de estos adsorbentes y, por tanto, los valores correspondientes de la - Tabla 5.55 no tienen valor comparativo.

Asimismo, a la vista de los valores de la Tabla 5.55, se puede observar que la superficie de las muestras amónica y alcalinas accesibles al dimetoato es más del doble de la superficie accesibles, en las mismas muestras, a la molécula de parathion(17), lo que indicaría una mayor afinidad de la superficie de dichas muestras por el dimetoato.

En lo referente a los valores de  $\underline{b}$ , que aparecen en la Tabla 5.53, se puede observar que varían entre  $7910 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1}$  y  $113 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1}$ , dependiendo de la naturaleza del catión de cambio y de la temperatura.

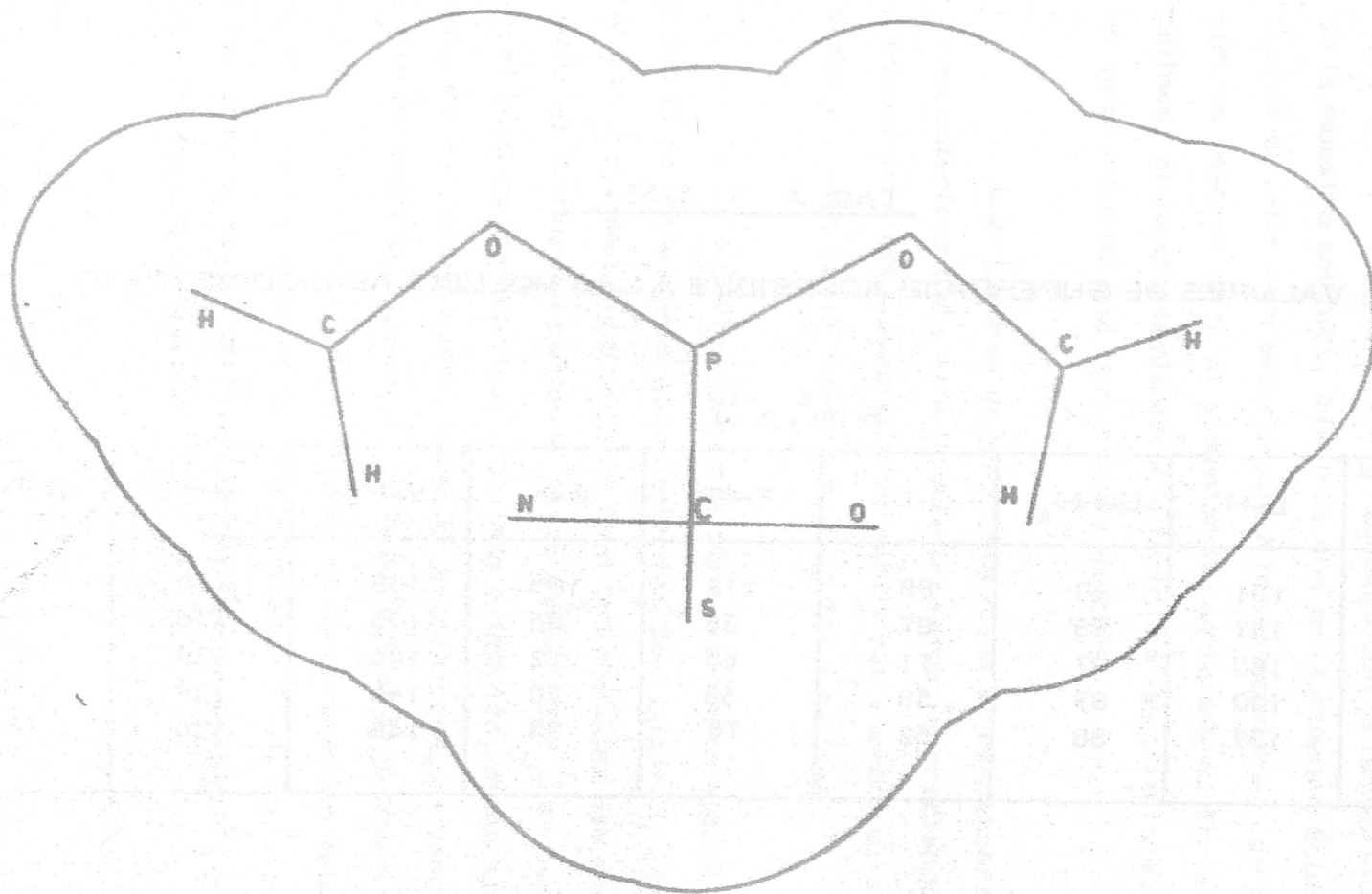


FIGURA 5.29.- Proyección de la molécula de dimetoato.

TABLA 5.55

VALORES DE SUPERFICIE ACCESIBLE A LAS MOLECULAS DE DIMETOATO

$S \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$

t(°C)	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	181	98	88	112	105	168	169	123
15	147	98	87	66	85	166	156	105
20	165	97	71	60	72	146	129	102
25	140	89	58	55	70	144	129	100
30	157	88	52	78	73	146	126	109

La variación de  $\underline{b}$  con la temperatura no transcurre de una forma homogénea, encontrándose un comportamiento muy distinto según la naturaleza del catión de cambio. Así, para las muestras alcalinoterreas el valor de  $\underline{b}$  aumenta con la temperatura al igual que en la muestra amónica, mientras que en la muestra ácida, si exceptuamos el valor correspondiente a la temperatura de 10°C, disminuyen los valores de  $\underline{b}$  al aumentar la temperatura. En las muestras alcalinas, el comportamiento es diferente a las anteriores, presentando un valor máximo a la temperatura de 20°C.

Los valores de  $\underline{b}$  son muy altos si se comparan con los normales obtenidos para este tipo de procesos, apareciendo los valores máximos para las muestras alcalinotérreas y amónica, siguiendo en orden de magnitud la muestra ácida y las alcalinas.

En aquellas muestras para las que en alguna de las temperaturas de trabajo aparecen isoterms del tipo H-3, ya se ha indicado que presentan una segunda fase de retención. De acuerdo con los datos de difracción de rayos X ya comentados, se puede indicar que, en el caso de las muestras alcalinas y amónica, dicha segunda fase debe corresponder a una retención en multicapa, situándose las moléculas de adsorbato sobre las ya retenidas en la primera fase. Sin embargo, en el resto de las muestras que presentan esta segunda fase no es posible indicar si esta va a transcurrir en multicapa o si lo va a hacer en el espaciado interlaminar que ya comenzó a ocuparse en la primera fase de retención.



TABLA 5.56

VALORES DE LA CONSTANTE APARENTE DE EQUILIBRIO DEL PROCESO DE RETENCION DE  
DIMETOATO

$K_a$  (l.g<sup>-1</sup>)

t(°C)	B-H	B-NH <sub>4</sub>	B-Li	B-Na	B-K	B-Mg	B-Ca	B-Ba
10	37'0	168'3	5'7	11'7	13'7	44'6	92'4	58'9
15	95'8	169'1	8'5	14'3	13'8	67'6	129'5	103'7
20	75'7	96'1	10'7	16'0	14'1	64'9	258'0	152'4
25	56'1	57'4	9'2	10'9	12'7	100'1	262'4	235'8
30	45'7	31'0	7'3	8'0	12'2	103'6	482'9	312'5

### 5.3.3. - Constante aparente de equilibrio

Tal como se indicó en el apartado 5.2.4, en la bibliografía (82) se demuestra que una medida relativa de la afinidad del adsorbente por el adsorbato, en el caso de que las isoterms se ajusten a la ecuación de Langmuir, viene dada por el valor de  $K_a$ , que es igual al producto  $b \cdot X_m$ . Los valores de  $K_a$  así obtenidos aparecen indicados en la Tabla 5.56, en la que se observa que dichos valores varían entre  $517.1. g^{-1}$  y  $482191. g^{-1}$ , dependiendo de la naturaleza del catión de intercambio, así como de la temperatura.

A la vista de los valores de  $K_a$ , se observa un comportamiento muy diferente para las muestras monovalentes y divalentes. En las primeras aparece un valor de  $K_a$  máximo para las temperaturas de  $15^{\circ}C$  en las muestras ácida y amónica y de  $20^{\circ}C$  para las alcalinas. Sin embargo, en las alcalinotérreas los valores de  $K_a$  aumentan continuamente al aumentar la temperatura. Estos hechos se podrían interpretar en el sentido de que para el primer grupo de muestras a las temperaturas más bajas el proceso de retención es endotérmico, y a las temperaturas más altas se transforman en exotérmico, mientras que para el segundo grupo de muestras el proceso de retención es endotérmico en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

### 5.3.4. - Funciones termodinámicas del proceso de retención de dimetoato

Operando en forma análoga a como se hizo en el apartado 5.2.8, se han determinado los valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$  a partir de las gráficas que se obtienen al representar  $\log K_a = f(1/T)$ , las cuales aparecen en la Figura 5.30.

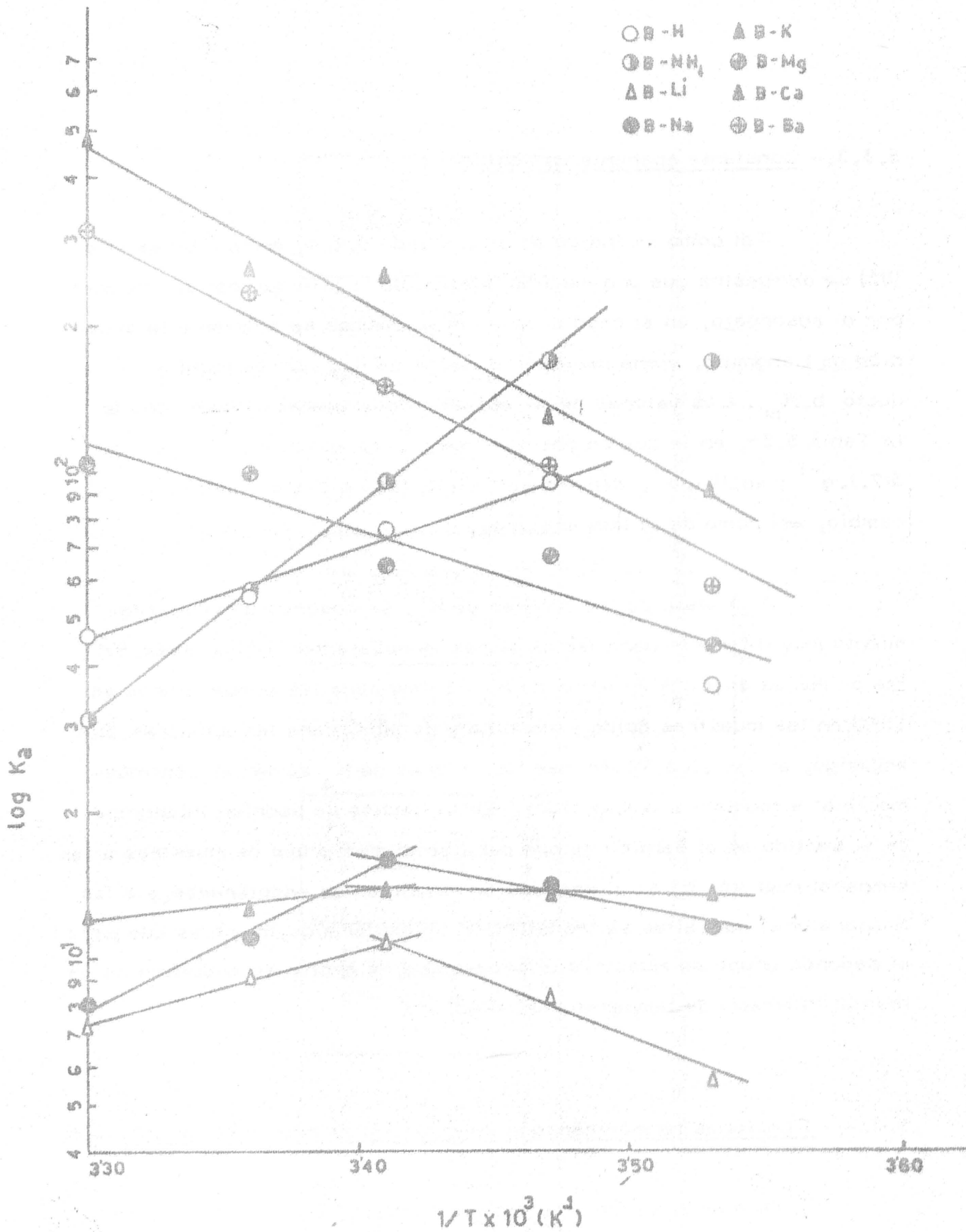


FIGURA 5.30. - Variación de K respecto a  $1/T$  para el proceso de retención de dimetoato.

En dicha figura se puede observar que las rectas, en general, aparecen bien definidas, aún cuando en algunos casos se presenta cierta dispersión en los puntos. Por otra parte, es de destacar que mientras las muestras homoiónicas alcalinas presentan dos tramos, uno de pendiente positiva y otro de pendiente negativa, las de los cationes alcalinoterreos presentan un unico tramo de pendiente negativa.

Asimismo, en el caso de las muestras homoiónicas ácida y amónica aparece una sola recta de pendiente positiva aunque, en ambos casos, el punto correspondiente a la temperatura más baja se desvía notablemente de ella.

En todos los casos a partir de las pendientes y ordenadas en el origen, ajustadas analíticamente mediante el método de mínimos cuadrados, se han calculado los correspondientes valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$ . Los valores así obtenidos aparecen indicados en la Tabla 5.57.

Al mismo tiempo y como se ha indicado anteriormente hay que hacer constar que cuando se trata de muestras en las que el catión de cambio es monovalente se definen dos tramos, uno el correspondiente a temperaturas más bajas, endotérmico, y otro el correspondiente a temperaturas más altas, exotérmico. No obstante, dado que el tramo correspondiente al proceso endotérmico para las muestras ácida y amónica, sólo aparece definido por la desviación, con respecto de las temperaturas, del valor de la constante aparente correspondiente a la temperatura de 10°C, no se ha considerado representativo el determinar para ese tramo los correspondientes valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$ .

TABLA 5.57

FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL PROCESO DE RETENCION DE  
DIMETOATO

Muestra	t(°C)	$\Delta H_a$ (Kcal. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (cal. K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_a$ (Kcal. mol <sup>-1</sup> )
B-H	10	- 8'9	-22	-2'0
	15			-2'4
	20			-2'5
	25			-2'4
	30			-2'3
B-NH <sub>4</sub>	10	-19'4	-57	-3'0
	15			-3'1
	20			-3'6
	25			-2'4
	30			-2'1
B-Li	10	10'3	40	-1'0
	15			-1'2
	20			-1'4
	25			-1'3
	30			-1'2
B-Na	10	5'1	23	-1'4
	15			-1'5
	20			-1'7
	25			-1'3
	30			-1'3

TABLA 5.57 (Continuación)

FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL PROCESO DE RETENCION DE  
DIMETOATO

Muestra	t(°C)	$\Delta H_a$ (Kcal. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (cal, K <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_a$ (Kcal. mol <sup>-1</sup> )
B-K	10			-1'5
	15	0'5	7	-1'5
	20			-1'5
	25	-2'6	-4	-1'5
	30			-1'5
B-Mg	10			-2'1
	15			-2'4
	20	7'2	33	-2'4
	25			-2'7
	30			-2'8
B-Ca	10			-2'5
	15			-2'9
	20	14'0	58	-3'8
	25			-4'1
	30			-4'2
B-Ba	10			-2'3
	15			-2'7
	20	14'5	59	-2'9
	25			-3'2
	30			-3'5

El hecho de que a bajas temperaturas el proceso de retención sea endotérmico y al aumentar estas se transforme en exotérmico, y en ocasiones con valores de  $\Delta H_a$  relativamente elevados, tal como ocurre en la muestra amónica, sugiere un cambio en la naturaleza del proceso de retención, en el que se debe presentar una notable contribución de quimisorción, siendo ésta tanto mayor cuanto más alta es la temperatura.

En lo referente a las muestras con catión de cambio divalente, en ellas el proceso de retención es endotérmico en todo el intervalo de temperaturas estudiado. El hecho de que un determinado proceso sea exotérmico o endotérmico se tendrá que justificar teniendo en cuenta que los valores de  $\Delta H_a$  corresponden al cómputo energético global de dos procesos distintos, por una parte la separación de las moléculas de disolvente retenidas sobre el sustrato, y por otra la retención de las moléculas de soluto. No obstante, no hay que olvidar que en estas muestras, las moléculas de adsorbato penetran en el espacio interlamilar del adsorbente, y probablemente la energía necesaria para dicha penetración sea superior a la desprendida debido al proceso de retención, quedando por esto el proceso global como endotérmico.

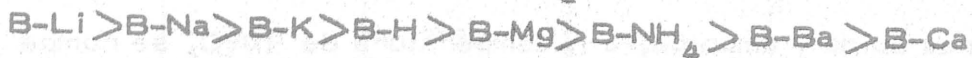
En lo referente a los valores de  $\Delta S_a$ , hay que indicar que presentan la misma tendencia que los de  $\Delta H_a$ . Así, en las muestras ácida, amónica y en las alcalinas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 30°C, el proceso es exoentrópico, indicando una mayor ordenación en el sistema al efectuarse el proceso de retención; mientras que en las muestras alcalinas, para el intervalo comprendido entre 10°C y 20°C, y en las alcalinotérrreas el proceso es endoentrópico, correspondiéndole un aumento de grados de libertad al sistema. Este último hecho se puede justificar suponiendo que, en esas

muestras y dentro del intervalo de temperaturas considerado, la retención de una molécula de dimetoato supone la liberación de más de una molécula de disolvente.

Asimismo, en la Tabla 5.57, aparecen indicados los valores de  $\Delta G_a$ , los cuales en todos los casos son negativos, lo que indica que se trata de un proceso espontáneo. Dichos valores están comprendidos entre  $-110 \text{ Kcal. mol}^{-1}$  y  $318 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ , variando en función de la naturaleza del catión de cambio y de la temperatura.

La variación de  $\Delta G_a$  con la temperatura, lógicamente, es similar a la experimentada por  $K_a$ , es decir, disminuye a medida que aumenta la temperatura; el proceso se hace más espontáneo, en las muestras divalentes, y en las monovalentes aparecen valores mínimos a la temperatura de  $15^\circ\text{C}$ , en las muestras ácida y amónica, y a  $20^\circ\text{C}$  en las alcalinas.

Los valores medios de  $\Delta G_a$  disminuyen en el orden :



lo que indica que la afinidad de los distintos adsorbentes por el dimetoato aumenta desde la muestra de litio hasta la cálcica en ese mismo orden.

### 5.3.5. - Entalpías y entropías integrales del proceso de retención de dimetoato

Tal como se indicó en el apartado 5.2.9, cuando las isotermas de un proceso de retención se ajustan a la ecuación de la isoterma de Langmuir es posible, mediante la expresión (5.VI), deter



minar los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , calores y entropías integrales del proceso, en función de la fracción de cubrimiento,  $\theta$ , operando - tal como se indicó en dicho apartado. Por ello, a partir de los datos correspondientes al proceso de retención de dimetoato se han determinado los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  que aparecen en las Tablas 5.58 a 5.65 y de cuyas representaciones  $\Delta H = f(\theta)$  y  $\Delta S = f(\theta)$  se han obtenido las Figuras 5.31 a 5.33 y 5.34 a 5.36.

A la vista de las Figuras 5.31 a 5.33, se puede observar cómo la variación de  $\Delta H$  sólo ha sido posible definirla dentro de intervalos de  $\theta$  relativamente pequeños, variando en general desde aproximadamente 0'5-0'6 hasta 0'90-0'98.

En lo referente a las muestras alcalinas, se ha de indicar que al representar  $\log \frac{\theta}{C(1-\theta)} = f(1/T)$ , los puntos definen dos líneas rectas diferentes, una para el intervalo comprendido entre 10°C y 20°C, y otro para el intervalo comprendido entre 20°C y 30°C, por lo que se han ajustado ambos tramos independientemente, y se han representado conjuntamente en la misma gráfica. Asimismo, en las muestras ácida y amónica, a la temperatura de 10°C, se rompe la secuencia establecida y por ello no se han considerado los valores correspondientes a dicha temperatura. Este hecho no debe extrañar si se tienen en cuenta el significado del cociente  $\frac{\theta}{C(1-\theta)}$  y su relación con los valores de  $K_a$ .

Los valores de  $\Delta H$  obtenidos corresponden, en todos los casos, a procesos endotérmicos, salvo en las muestras alcalinas para el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 30°C, para el cual son exotérmicos. Estos hechos se pueden justificar si se tiene en cuenta que, al retenerse la molécula de dimetoato, ésta podrá -

TABLA 5. 58

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES DEL  
 PROCESO DE RETENCION DE DIMETOATO POR B-H

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'52	9'87	57'8
0'54	10'03	57'8
0'56	6'86	46'6
0'58	7'98	50'1
0'60	7'25	47'4
0'62	8'28	50'4
0'64	7'88	49'2
0'66	8'71	51'9
0'68	8'54	51'3
0'70	8'48	50'9
0'72	8'61	51'2
0'74	8'38	50'4
0'76	7'82	48'3
0'78	8'35	50'1
0'79	8'18	49'6
0'80	8'18	49'5
0'81	8'18	49'5
0'82	8'38	50'2
0'83	8'98	52'2
0'84	9'11	52'7
0'85	8'84	51'8
0'86	8'84	51'8

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES DEL  
 PROCESO DE RETENCION DE DIMETOATO POR B-NH<sub>4</sub>

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'79	32'29	140'0
0'81	29'54	130'0
0'82	22'02	102'9
0'83	18'21	89'4
0'84	14'74	77'1
0'85	11'59	65'8
0'86	12'26	67'9
0'87	11'59	65'4
0'88	7'78	52'0
0'89	7'78	51'8
0'90	6'63	47'7
0'91	6'46	47'1
0'92	6'79	48'2
0'93	5'80	44'8
0'94	5'13	42'6
0'95	6'13	46'1
0'96	6'29	46'9
0'97	6'95	49'5
0'98	6'95	50'0
0'99	7'62	53'4

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL PROCESO DE RETENCION DE DIMETOATO POR B-LI

10°C - 20°C			20°C - 30°C		
$\theta$	$\Delta H$ (Kcal/mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal/mol.K)	$\theta$	$\Delta H$ (Kcal/mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal/mol.K)
0'64	17'72	81'0	0'64	-5'42	2'3
0'66	16'39	76'4	0'66	-5'59	1'5
0'68	16'06	75'3	0'68	-6'36	-1'1
0'70	15'23	72'4	0'70	-6'35	-1'1
0'72	14'41	69'5	0'72	-5'82	0'6
0'74	13'91	67'8	0'74	-5'99	0'0
0'76	13'25	65'6	0'76	-6'17	-0'6
0'78	12'09	61'7	0'78	-5'28	2'4
0'80	11'26	58'9	0'80	-4'89	3'8
0'81	10'93	57'8	0'81	-4'92	3'7
0'82	10'43	56'1	0'82	-4'58	4'9
0'83	9'77	53'9	0'83	-3'84	7'4
0'84	9'44	52'8	0'84	-3'67	8'1
0'85	8'78	50'6	0'85	-2'97	10'5
0'86	7'95	47'7	0'86	-2'44	12'2
0'87	7'62	46'7	0'87	-2'11	13'5
0'88	6'79	43'9	0'88	-1'77	14'6
0'89	6'46	42'9	0'89	-1'79	14'6
0'90	5'80	40'7	0'90	-1'61	15'4
0'91	4'97	37'9	0'92	-1'63	15'5
0'92	4'30	35'8			

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL PROCESO  
DE RETENCION DE DIMETOATO POR B-Na

10°C - 20°C			20°C - 30°C		
$\theta$	$\Delta H$ (Kcal/mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal/mol.K)	$\theta$	$\Delta H$ (Kcal/mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal/mol.K)
0'48	39'74	160'4	0'48	-38'80	-107'7
0'51	36'92	150'1	0'51	-35'24	- 96'3
0'54	33'28	137'1	0'54	-30'45	- 80'5
0'57	28'81	121'3	0'57	-26'42	- 67'3
0'60	25'83	110'6	0'60	-22'62	- 54'8
0'62	23'02	100'7	0'62	-20'03	- 46'3
0'64	20'70	92'5	0'64	-18'83	- 42'4
0'66	18'88	86'1	0'66	-18'22	- 40'5
0'68	18'21	83'7	0'68	-16'90	- 36'2
0'70	17'06	79'7	0'70	-16'59	- 35'2
0'72	16'56	78'0	0'72	-16'29	- 34'2
0'74	16'06	76'3	0'74	-15'96	- 33'1
0'76	14'41	70'5	0'76	-14'85	- 29'4
0'78	12'91	65'4	0'78	-14'11	- 26'9
0'80	13'08	66'1	0'80	-14'65	- 28'7
0'82	12'42	63'7	0'82	-13'89	- 26'1
0'84	12'26	63'2	0'84	-14'55	- 28'3
0'86	11'43	60'5	0'86	-14'16	- 26'9
0'88	12'09	62'9	0'88	-13'94	- 26'0
			0'90	-13'36	- 23'9

TABLA 5.62

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES EN EL PROCESO DE RETENCION DE DIMETOATO POR B-K

10°C - 20°C			20°C - 30°C		
$\theta$	$\Delta H$ (Kcal/mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal/mol.K)	$\theta$	$\Delta H$ (Kcal/mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal/mol.K)
0'52	11'76	67'1	0'52	-8'44	-7'4
0'54	10'27	56'4	0'54	-5'87	1'1
0'56	9'60	53'9	0'56	-4'87	4'5
0'58	10'27	56'1	0'58	-5'21	6'3
0'60	9'78	54'4	0'60	-3'98	7'4
0'62	9'60	53'7	0'62	-3'61	8'5
0'64	8'94	51'4	0'64	-3'44	9'1
0'66	9'11	52'0	0'66	-3'00	10'6
0'68	8'28	49'1	0'68	-2'15	13'4
0'70	7'45	46'2	0'70	-1'85	17'1
0'72	7'45	46'2	0'72	-1'75	14'8
0'74	6'63	43'4	0'74	-1'92	14'2
0'76	5'80	40'5	0'76	-1'75	14'8
0'78	5'46	39'4	0'78	-1'57	15'4
0'80	5'96	41'1	0'80	-1'77	14'8
0'82	6'63	43'4	0'82	-1'75	14'8
0'84	8'11	48'5	0'84	-1'65	17'2
0'86	10'43	56'6	0'86	-1'42	16'1
0'88	11'43	60'1	0'88	-0'93	17'8
0'90	12'58	64'2	0'90	-0'70	18'8

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES DEL PROCESO DE RETENCION DE DIMETOATO POR B-Mg

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'66	18'64	87'0
0'68	12'68	66'1
0'70	12'02	63'7
0'72	10'50	58'3
0'74	8'68	52'0
0'76	6'82	45'6
0'78	7'62	44'8
0'80	6'23	43'5
0'82	5'63	41'8
0'84	5'45	40'6
0'86	5'75	41'7
0'88	4'43	42'1
0'90	4'93	39'3
0'92	4'69	38'7
0'94	4'01	36'6
0'96	3'52	35'4
0'98	3'54	36'3

TABLA 5.64

VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES DEL PROCESO DE RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ca

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'78	21'34	97'9
0'79	21'68	98'9
0'80	19'51	91'2
0'81	19'29	90'2
0'82	18'25	86'5
0'83	17'42	83'6
0'84	17'64	84'3
0'85	17'18	82'6
0'86	16'28	79'4
0'87	15'86	77'9
0'88	16'34	79'5
0'89	16'08	78'7
0'90	15'79	77'7
0'91	15'92	78'2
0'92	15'78	77'8
0'93	15'95	78'6
0'94	15'71	77'9





VARIACION DEL CALOR Y DE LA ENTROPIA INTEGRALES DEL  
 PROCESO DE RETENCION DE DIMETOATO POR B-Ba

$\theta$	$\Delta H$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (cal.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
0'72	39'73	162'3
0'74	31'49	133'5
0'75	31'00	131'7
0'76	22'85	103'3
0'77	22'16	100'8
0'78	19'41	91'2
0'79	19'80	92'6
0'81	18'90	89'4
0'82	16'95	82'6
0'83	18'44	88'0
0'84	15'41	77'2
0'85	14'22	73'2
0'86	13'23	69'7
0'87	13'15	69'2
0'88	12'76	68'0
0'89	12'48	67'0
0'90	12'53	67'2
0'91	12'68	67'9
0'92	12'99	68'9
0'93	13'48	70'7
0'94	13'52	70'9
0'95	13'98	72'6
0'96	15'02	76'2
0'97	16'43	81'1

desplazar a una o más moléculas de disolvente, correspondiendo el valor de  $\Delta H$  al del proceso global, suma de los dos anteriores. No obstante, al aumentar la temperatura ya se ha indicado que se produce un aumento en la contribución de la quimisorción al proceso de retención y por tanto que, en el caso de las muestras alcalinas, dicha contribución va a hacer que el proceso global de retención sea exotérmico.

Las distintas muestras homoiónicas pueden ser consideradas en diferentes grupos, en relación con su comportamiento al representar  $\Delta H = f(\theta)$ . Así, en la Figura 5.31, en la que se encuentran los valores correspondientes a la muestra ácida y en la que podemos observar que la variación de  $\Delta H$  permanece prácticamente constante en un valor medio de  $8 \text{ Kcal. mol}^{-1}$ . Este hecho se podría interpretar en el sentido de que el proceso de retención tiene lugar de forma tal que el balance entre las energías de retención de las moléculas de dimetoato y las necesarias para el simultáneo desplazamiento de las moléculas de disolvente por el adsorbato es prácticamente constante dentro del intervalo de valores de  $\theta$  considerado. Ello no implica que la energía de las zonas de la superficie que se van cubriendo con las moléculas del adsorbato a lo largo del intervalo considerado sea necesariamente constante.

Estas consideraciones se confirman en la Figura 5.34, en la que se observa una constancia en el valor de  $\Delta S$  del sistema al aumentar  $\theta$ .

Otro grupo de muestras con un comportamiento análogo lo podemos ver en las Figuras 5.32 y 5.33, en las que se encuentran las muestras lítica y sódica ( $10^{\circ}\text{C}$ - $20^{\circ}\text{C}$ ), magnésica y cálcica, en las

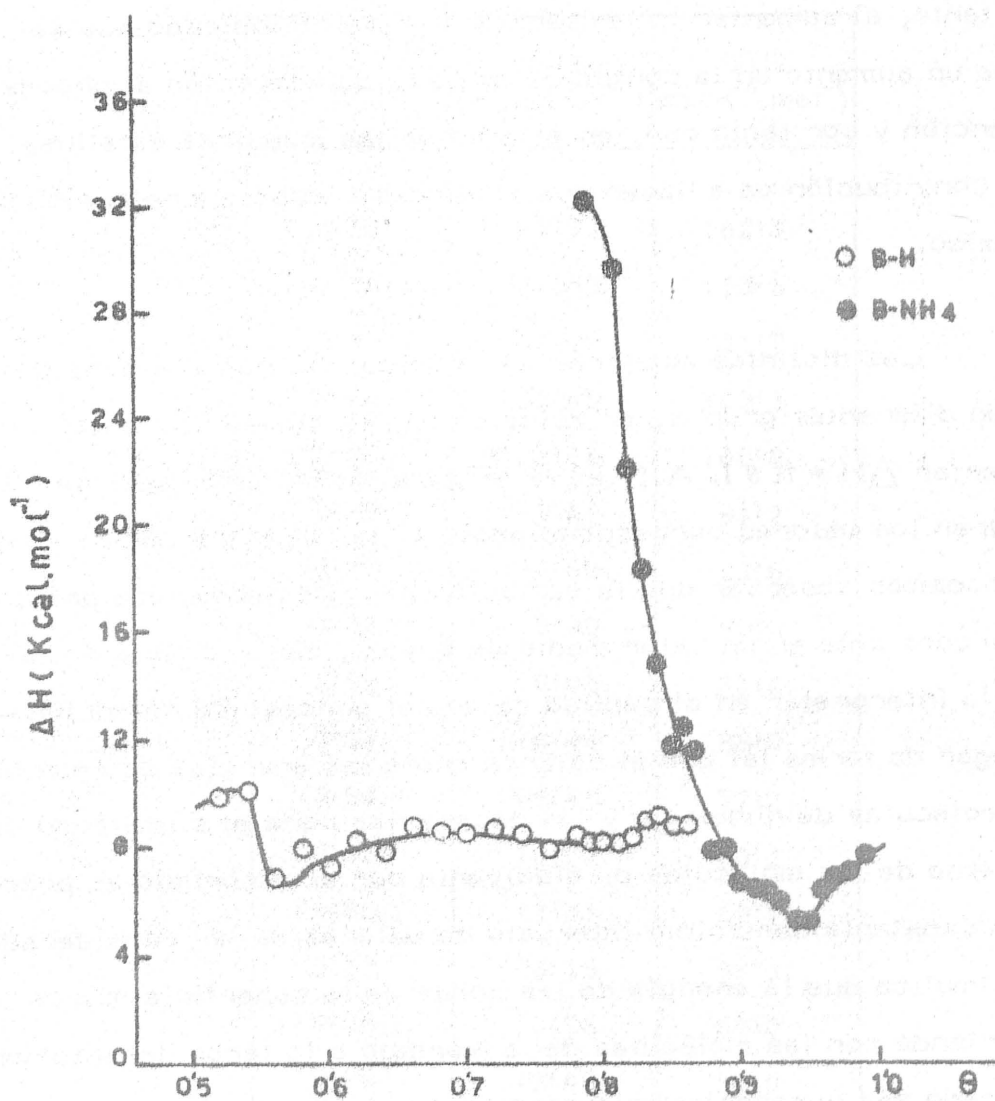


FIGURA 5.31.- Variación del calor integral de retención de dimetoato.

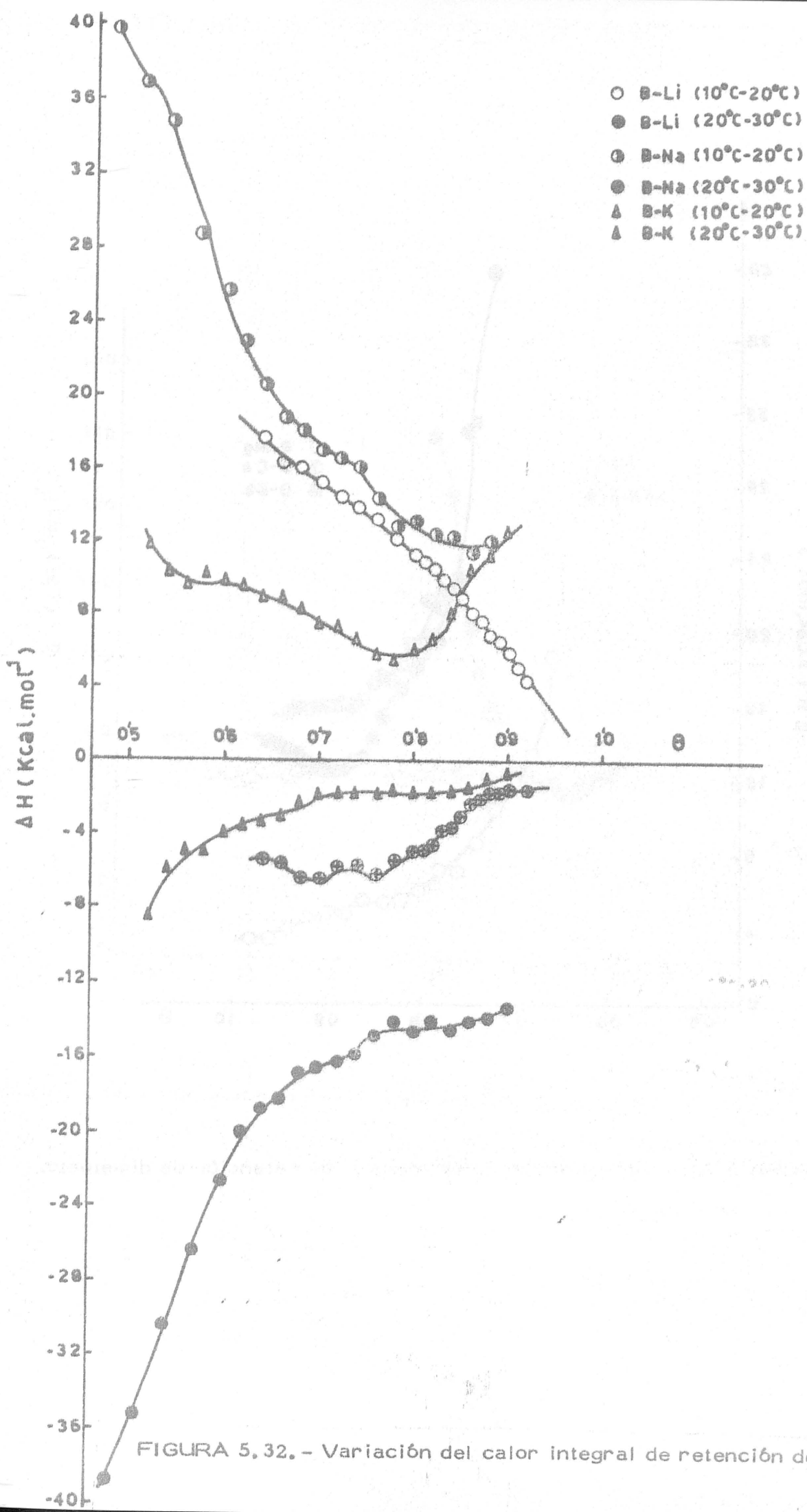


FIGURA 5. 32. - Variación del calor integral de retención de dimetoato.

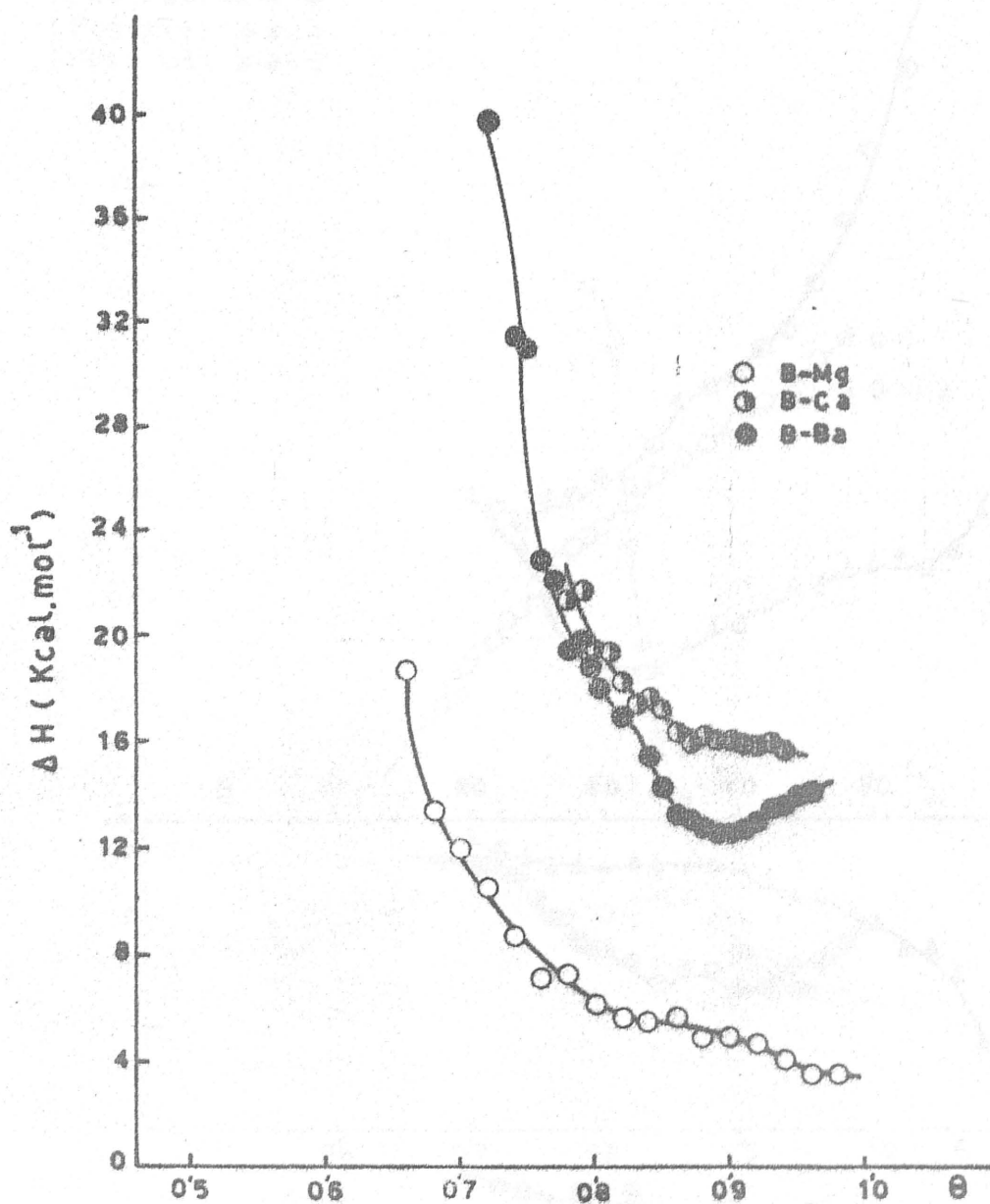


FIGURA 5.33. - Variación del calor integral de retención de dimetoato.

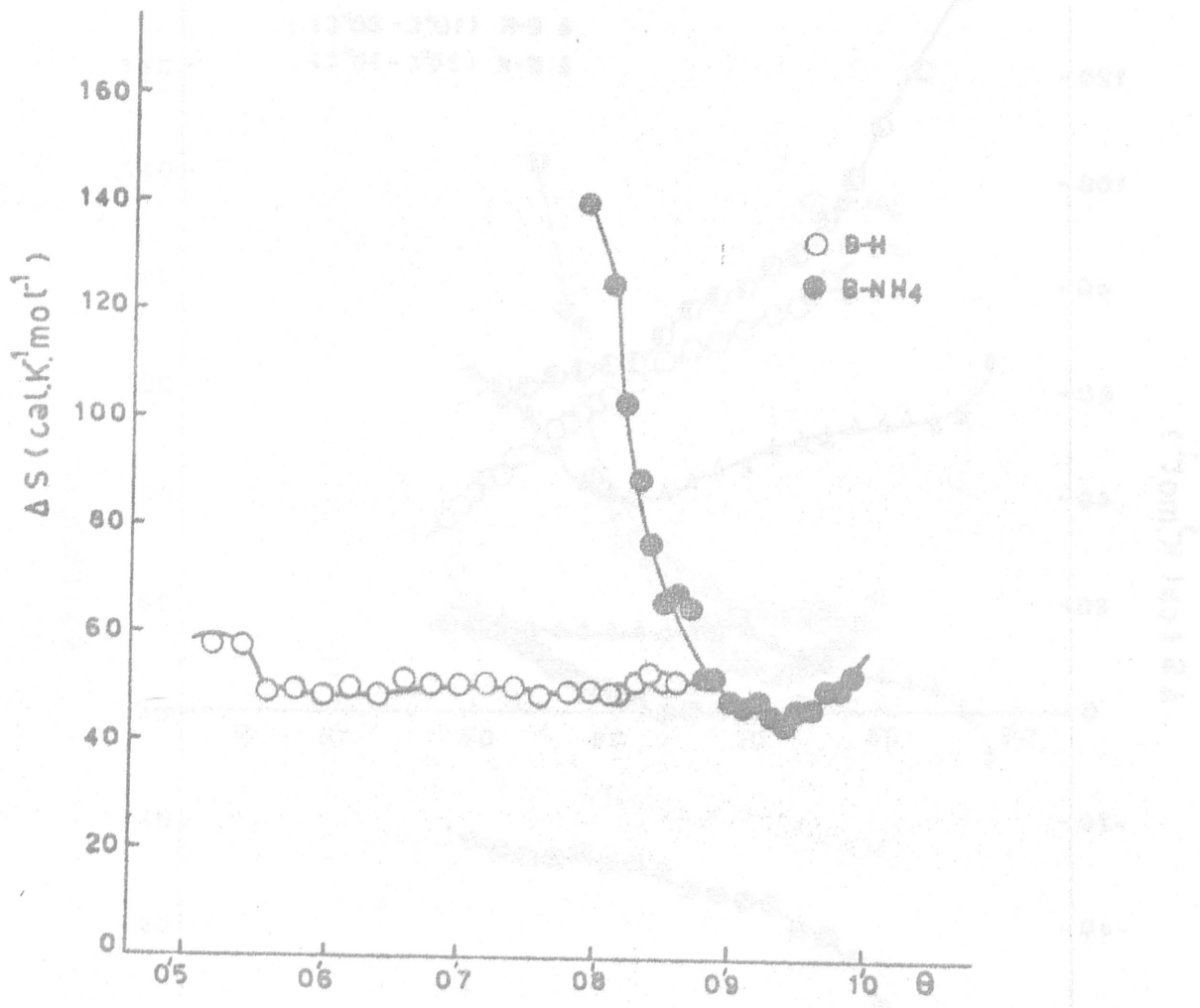


FIGURA 5.34. - Variación de la entropía integral de retención de dimetoato.

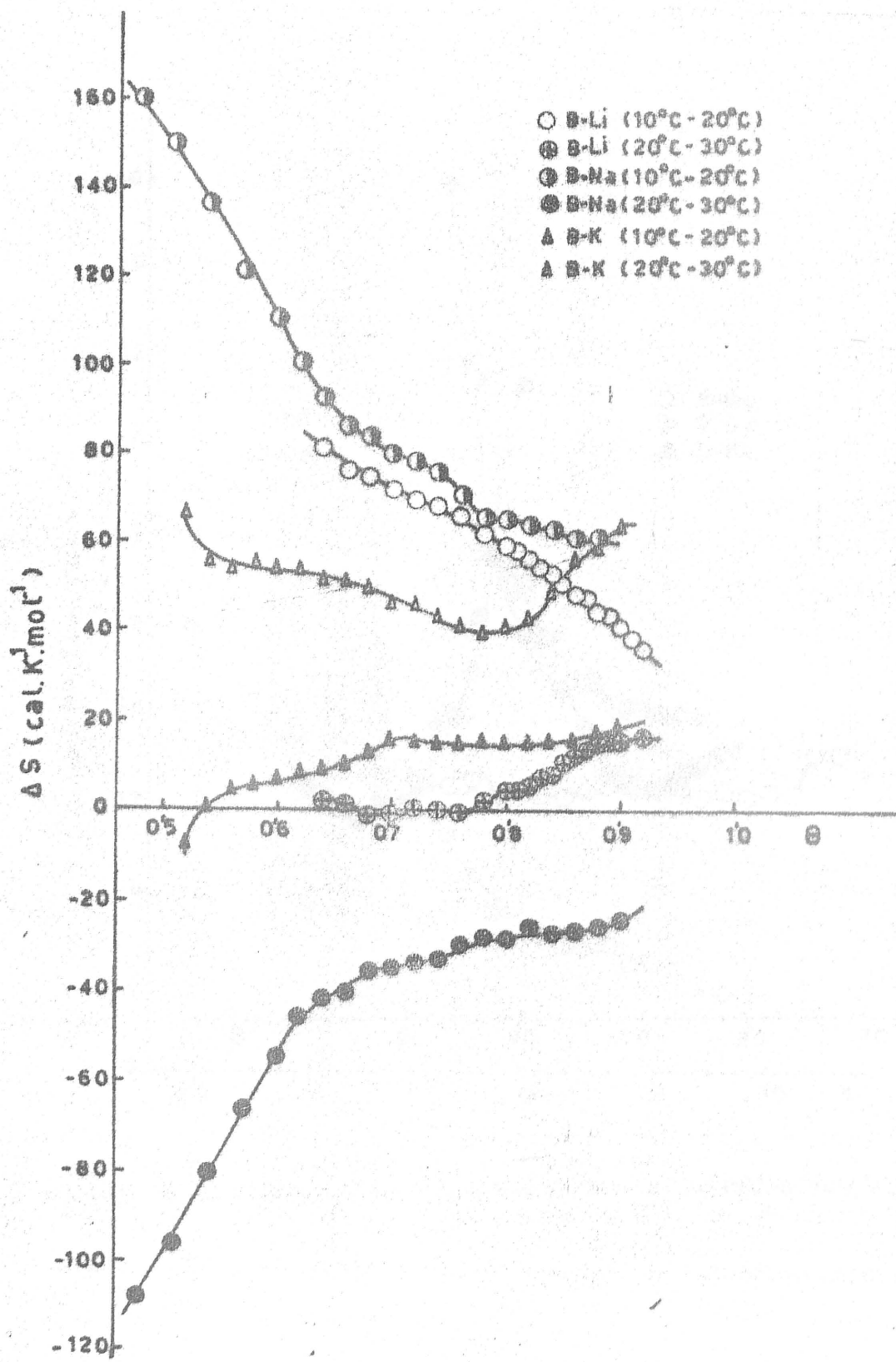


FIGURA 5.35. - Variación de la entropía integral de retención de dimetoato.

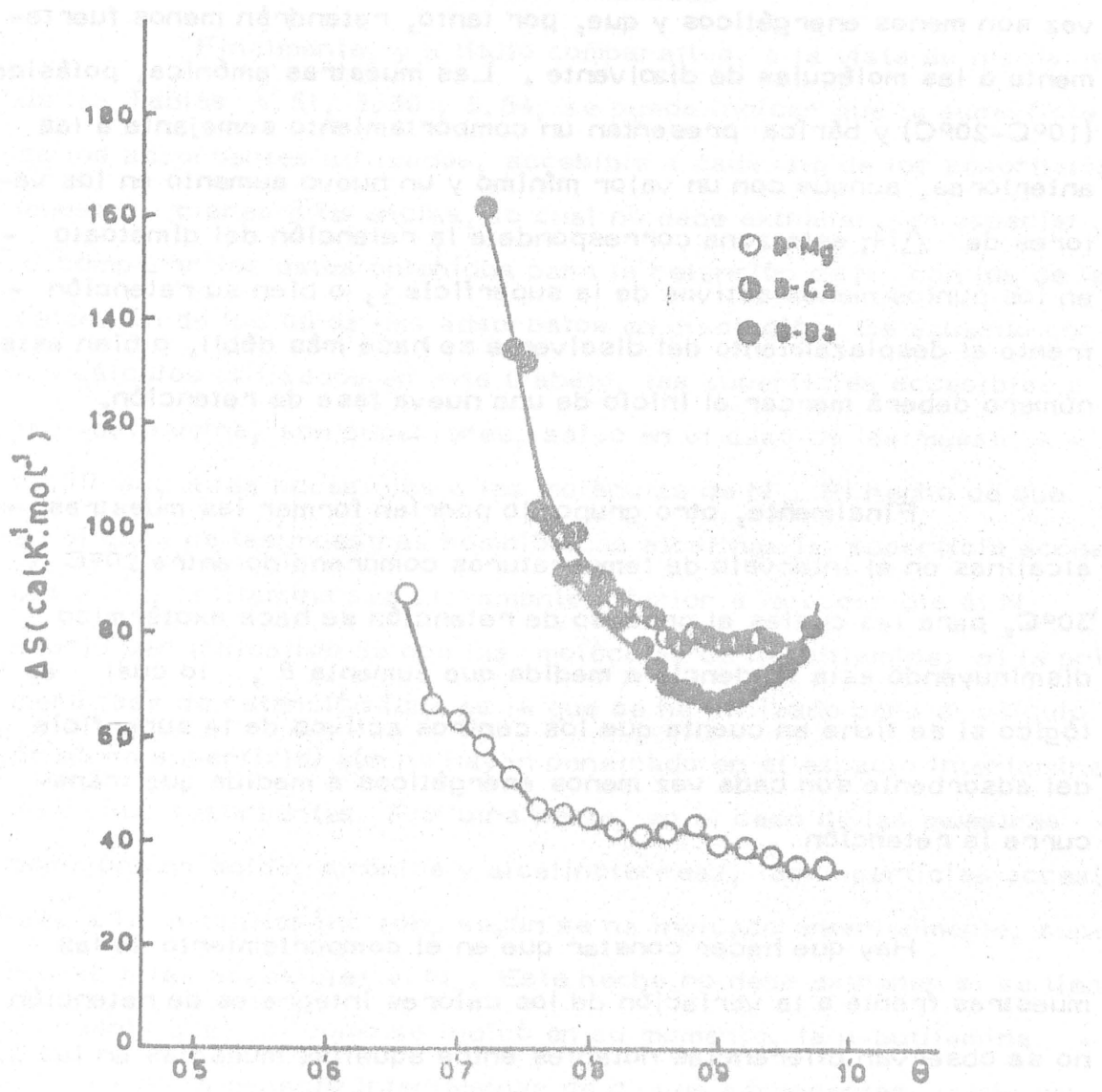


FIGURA 5.36. - Variación de la entropía integral de retención de dimetoato.



cuales el proceso es endotérmico , con una disminución del valor de  $\Delta H$  a medida que aumenta  $\theta$  . Se podría interpretar este hecho, si se supone que al aumentar  $\theta$  los puntos activos del adsorbente cada vez son menos energéticos y que, por tanto, retendrán menos fuertemente a las moléculas de disolvente . Las muestras amónica, potásica (10°C-20°C) y báfica presentan un comportamiento semejante a las anteriores, aunque con un valor mínimo y un nuevo aumento en los valores de  $\Delta H$ ; esta zona corresponde a la retención del dimetoato en los puntos menos activos de la superficie y, o bien su retención frente al desplazamiento del disolvente se hace más débil, o bien este número deberá marcar el inicio de una nueva fase de retención.

Finalmente, otro grupo lo podrían formar las muestras alcalinas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C y 30°C, para las cuales el proceso de retención se hace exotérmico , disminuyendo esta tendencia a medida que aumenta  $\theta$  , lo cual es lógico si se tiene en cuenta que los centros activos de la superficie del adsorbente son cada vez menos energéticos a medida que transcurre la retención .

Hay que hacer constar que en el comportamiento de las muestras frente a la variación de los calores integrales de retención no se observan diferencias notables entre aquellas muestras en las que se va a manifestar una penetración del adsorbato en el espacio interlaminar y aquellas otras en las que esto no ocurre.

En lo referente a las variaciones de  $\Delta S$  representadas en las Figuras 5.34 a 5.36, éstas confirman, como es habitual, las suposiciones hechas al interpretar las variaciones de  $\Delta H$  , indican

do que cuanto más fuertemente se retienen las moléculas de adsorbato, el sistema presenta un mayor grado de ordenación.

Finalmente, y a título comparativo, a la vista de los datos de las Tablas 4.51, 5.30 y 5.54, se puede indicar que la superficie de los adsorbentes utilizados, accesible a cada uno de los adsorbatos muestra claras diferencias, lo cual no debe extrañar, en especial, al comparar los datos obtenidos para la retención de  $N_2$  con los de la retención de los otros dos adsorbatos en disolución. De acuerdo con los cálculos utilizados en este trabajo, las superficies accesibles a la n-butilamina, son superiores, salvo en el caso de las muestras alcalinas, a las accesibles a las moléculas de  $N_2$ . El hecho de que en el caso de las muestras homoiónicas alcalinas la superficie accesible a la n-butilamina sea claramente inferior a la accesible al  $N_2$ , podría ser indicativo de que las moléculas de n-butilamina, en la primera fase de retención (que es la que se ha utilizado para el cálculo de dicha superficie) aún no hayan penetrado en el espacio interlaminar de dichos adsorbentes. Por otra parte, en el caso de las muestras homoiónicas ácida, amónica y alcalinotérreas, las superficies accesibles a la n-butilamina son, según se ha indicado anteriormente, superiores a las accesibles al  $N_2$ . Este hecho no debe extrañar si se tiene en cuenta que, tal como se indicó en su momento, la n-butilamina penetra en el espacio interlaminar de dichos adsorbentes, y que los datos experimentales que se obtienen no presentan, en general, dos fases de retención y, en el caso en que las presentan, ésta parece a valores muy elevados de la concentración de equilibrio, los cuales no han sido considerados en los cálculos.

En lo referente a las superficies obtenidas en la retención de dimetoato, se puede observar que en aquellas muestras en las que

el adsorbato no penetra en el espacio interlaminar, la superficie es en general, del mismo orden magnitud de las obtenidas con  $N_2$  mientras que en aquellas en las que el dimetoato penetra la superficie es bastante superior y, en general, semejante a la obtenida con n-butilamina para esas mismas muestras.

Por otra parte, a la vista de los datos representados en las Figuras 5.2 a 5.4, 5.15 a 5.20 y 5.31 a 5.36 y salvando las lógicas diferencias existentes entre los calores y entropías diferenciales de adsorción de  $N_2$  y los calores y entropías integrales de retención de n-butilamina y dimetoato, no sólo conceptuales, sino también teniendo en cuenta las notables diferencias que existen en los dos procesos por los que las distintas moléculas se fijan a la superficie de los adsorbentes utilizados, se podría indicar que dado que las moléculas de  $N_2$  se adsorben directamente sobre la superficie del adsorbente mediante un proceso de naturaleza física, los valores de  $H$  son en todos los casos exotérmicos, mientras que los correspondientes a la retención de n-butilamina son también exotérmicos aunque con valores absolutos notablemente superiores a los anteriores, como cabía esperar para un proceso con una contribución química apreciable al proceso de retención. Asimismo, en el proceso de retención del dimetoato, dada su menor basicidad, y teniendo en cuenta que el proceso de retención corresponde a un proceso de desplazamiento, no es de extrañar que los valores de los calores integrales sean generalmente endotérmicos.

## VI. - CONCLUSIONES



## VI. - CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados que se han obtenido en el presente trabajo, y de la coordinación de los mismos con otros existentes en la bibliografía, se han podido establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

- 1ª. - A partir de una muestra de bentonita natural procedente del yacimiento de "Los Trancos" (Almería), cuya fórmula mineralógica hemos establecido, se han obtenido las muestras homoiónicas ácida, amónica, lítica, sódica, potásica, magnésica, cálcica y bariónica, las cuales han sido caracterizadas mediante distintas técnicas físico-químicas. Los cationes de cambio introducen apreciables modificaciones en las propiedades de superficie de las muestras utilizadas como adsorbentes.
- 2ª. - A partir de las isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77°4 K y 90°1 K se han determinado los valores de las superficies específicas de los distintos adsorbentes, para lo cual se han empleado distintos métodos, observándose una buena concordancia entre los resultados obtenidos por cada uno de ellos. Las superficies específicas determinadas mediante el método de B.E.T. varían entre 57 y 109  $m^2/g$ , dependiendo del catión de cambio y de la temperatura a la que se obtuvieron las isoterma.
- 3ª. - La porosidad de las distintas muestras homoiónicas de bentonita ha sido estudiada mediante la aplicación del método de Cranston e Inkley a los datos de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77°4 K y a partir de los correspondientes diagramas de porosimetría de mercurio.

La aplicación del método de Cranston e Inkley ha permitido establecer que el diámetro medio de poros es mayor, en general, para las muestras homoiónicas de los cationes divalentes que para la de los monovalentes. Las superficies acumuladas de poros deducidas por el método de Cranston e Inkley son, en todos los casos, inferiores a las determinadas por el método de B. E. T.

Asimismo, hay que hacer constar que la técnica de porosimetría de mercurio no suministra datos fiables en la caracterización de este tipo de muestras.

4ª.- A partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77'4 K y 90'1 K se han determinado los correspondientes calores y entropías diferenciales de adsorción, encontrándose que varían en función de la naturaleza del catión de cambio y de la fracción de cubrimiento  $\theta$ . Se pueden establecer determinadas analogías de comportamiento entre las muestras lítica, magnésica y bárica por una parte, y el resto por otra.

5ª.- Las isothermas de retención de n-butilamina correspondientes a las distintas muestras son del tipo H-2 y H-3 de la clasificación de Giles, lo que sugiere una elevada afinidad del adsorbente por la n-butilamina.

6ª.- El número de centros ácidos determinados a partir de las isothermas de retención de n-butilamina, varían entre  $1'46 \cdot 10^{20}$  y  $7'88 \cdot 10^{20}$  centros ácidos por gramo de muestra, correspondiendo los mayores valores a la muestra ácida seguida de las homoiónicas de los iones alcalinotérreos y correspondiendo los valores más pequeños a las muestras homoiónicas de los iones alcalinos.

7<sup>a</sup>. - Las superficies accesibles a las moléculas de n-butilamina correspondientes a las muestras alcalinas toman valores aproximadamente iguales a la mitad de la superficie cubierta por las moléculas de nitrógeno, lo cual podría ser indicativo de que dichas moléculas aun no han penetrado en el espacio interlaminar de los adsorbentes en la "primera fase" de retención (que es la que se ha utilizado para el cálculo de dicha superficie). En las restantes muestras dichas superficies son superiores a las accesibles al N<sub>2</sub>. Por todo ello, los valores de las superficies obtenidos a partir de la retención de n-butilamina no tienen significado, dado que las moléculas de n-butilamina penetran en el espacio interlaminar de dichos adsorbentes, cuando la concentración final de equilibrio es suficientemente elevada.

8<sup>a</sup>. - El proceso de retención de la n-butilamina por las distintas muestras utilizadas corresponde a un proceso exotérmico y exoentrópico, disminuyendo los valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$  en igual sentido a como lo hace el potencial químico de los correspondientes cationes de cambio.

A la vista de los valores negativos de  $\Delta G_a$ , se puede indicar que el citado proceso es espontáneo, disminuyendo dicha espontaneidad conforme aumenta la temperatura. Asimismo, la naturaleza del catión de cambio influye en los valores de  $\Delta G_a$ , correspondiendo el proceso más espontáneo a la muestra ácida y a continuación, a las muestras alcalinotérreas. Los valores de  $\Delta G_a$  más próximos a cero corresponden a las muestras de los iones alcalinotérreos.



9<sup>a</sup>. - Los valores de  $\Delta H_a$  y  $\Delta S_a$  correspondientes a la segunda fase de retención de las muestras alcalinas son inferiores a los correspondientes al primer proceso, lo que indicaría que las moléculas retenidas en esta segunda fase lo son más débilmente que las correspondientes a la primera.

Esta segunda fase de retención se hace en forma no espontánea y tanto menos cuanto mayor es la temperatura; no obstante, los valores de  $G_a$  son lo suficientemente pequeños como para que la energía correspondiente sea suministrada por el medio.

10<sup>a</sup>. - Dentro del intervalo de valores de  $\theta$  en el que ha sido posible determinar los calores integrales correspondientes al proceso de retención de n-butilamina, se puede observar, que, en todos los casos, corresponde a un proceso exotérmico. Dichos valores están comprendidos entre  $-0.5$  y  $-41.5$  Kcal mol<sup>-1</sup>, siendo en la mayor parte de los casos de un orden de magnitud tal que indica una apreciable contribución química al proceso de retención.

Las entropías integrales determinadas para el mismo intervalo de valores de  $\theta$ , ponen de manifiesto que cuanto más fuertemente retenido está el adsorbato mayor es el orden del sistema.

11<sup>a</sup>. - Las isotermas de retención de dimetoato sobre las muestras homoiónicas a las temperaturas de trabajo son en todos los casos del tipo H de la clasificación de Giles, variando el subgrupo a que pertenecen para cada muestra homoiónica en función de la temperatura.

El hecho de que todas las isotermas obtenidas sean del tipo H de la citada clasificación, puede significar la gran afinidad de los adsorbentes utilizados por las moléculas de dimetoato.

12ª. - En todos los casos, las isothermas experimentales se ajustan, en el tramo de concentraciones de equilibrio más bajas, a la ecuación de la isoterma de Langmuir.

Las capacidades de retención obtenidas a partir de la citada ecuación varían entre  $2'54 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  y  $8'81 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ , dependiendo de la temperatura y de la naturaleza del catión de cambio. En general,  $X_m$  disminuye al aumentar la temperatura.

13ª. - La constante aparente de equilibrio del proceso de retención de las moléculas de dimetoato varía entre  $5'7 \text{ l.g}^{-1}$  y  $482'9 \text{ l.g}^{-1}$ , dependiendo del catión de cambio, así como de la temperatura del proceso.

El proceso de retención del dimetoato es exotérmico y exoentálpico en las muestras con cationes de cambio monovalentes para los intervalos de temperatura más elevados, mientras que responde a un proceso endotérmico y endoentálpico para el intervalo más bajo de temperaturas (0°C-20°C) en las muestras alcalinas. En las alcalinotérreas el proceso es endotérmico y endoentálpico en todo el intervalo de temperaturas (10°C-30°C).

14ª. - Los valores de  $\Delta G_a$  obtenidos para el proceso de retención del dimetoato, indican que se trata de un proceso espontáneo en todos los casos, variando la magnitud de  $\Delta G_a$  en función del catión de cambio y de la temperatura.

15ª. - Las entalpías integrales del proceso de retención de dimetoato presentan una variabilidad en función del adsorbente. Así, mientras que para la muestra ácida la entalpía integral de retención permanece prácticamente constante en el intervalo de  $\theta$  estudia-

do, para las muestras lítica, sódica, magnésica y cálcica dicho proceso es endotérmico, disminuyendo  $\Delta H$  a medida que aumenta  $\theta$ . Por otra parte, las muestras amónica, potásica (10-20°C) y bárica presentan un comportamiento análogo a las anteriores, aunque con la presencia de un mínimo. Por último para las muestras alcalinas en el intervalo comprendido entre 20°C y 30°C el proceso de retención se hace exotérmico.

En cuanto a la variación de las entropías integrales en función de la fracción de cubrimiento indican que cuanto más fuertemente se retienen las moléculas de adsorbato, los sistemas presentan mayor ordenación.

16ª.- Finalmente, a la vista de todo lo expuesto con anterioridad, hemos de indicar que el estudio realizado presenta un gran interés bajo dos puntos de vista diferentes. Por una parte, contribuye a aumentar la información existente sobre la magnitud y naturaleza del proceso físico-químico de retención de determinados adsorbatos en muestras homoiónicas de bentonita, y por otra permite establecer ciertas magnitudes que permitirían la utilización de estas sustancias como adsorbentes de plaguicidas, con la doble finalidad de su utilización en la preparación de plaguicidas soportados, así como de su potencial utilización en la descontaminación de aguas.

## BIBLIOGRAFIA



## BIBLIOGRAFIA

- (1). - BERNALTE GARCIA, A.; "Estudio del proceso de retención de dimetoato sobre muestras homoiónicas de vermiculita". Tesina de Licenciatura. Universidad de Extremadura. (1976).
- (2). - LICHTENSTEIN, E. P.; Research in pesticides. Cap. V. Problems associated with insecticidal residues in soils. Academic Press, N. Y. (1965).
- (3). - HINDIN, E.; Analytical Methods for Pesticides Plant Growth Regulators and Food Additives. Vol. V. Academic Press, N. Y. (1967).
- (4). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C. y NAVARRETE GUIJOSA, A.; An. Quim. 69, 63 (1973).
- (5). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C. y NAVARRETE GUIJOSA, A.; An. Quim. 71, 149 (1975).
- (6). - GONZALEZ GOMEZ, C.; "Estudio de la movilización mediante el agua, de las moléculas de D. D. T. y 2, 4-D (marcadas con <sup>14</sup>C) retenidas por algunos minerales de la arcilla". Tesis Doctoral. Universidad de Granada. (1967).
- (7). - GOODMAN, R. N.; Research in Pesticides. Academic Press. N. Y. (1964).
- (8). - GUNTHER, F. A.; Advances in pest control research. Vol. V., Interscience Publishers. N. Y. (1962).

- (9). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C. y MARTINEZ BECERRA, M.A.; An. Quim. 65-B, 327, (1969).
- (10). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C. y MARTINEZ BECERRA, M.A.; An. Quim. 65-B, 337 (1969).
- (11). - VALENZUELA CALAHORRO, C.; "Estudio de la difusión de las moléculas de p,p'-D.D.T. a través de algunos minerales de la arcilla". Tesis doctoral. Universidad de Granada (1968).
- (12). - MENN, J.J. and MISKUS, R.P.; Analytical Methods for Pesticides Plant Growth Regulators and Foods Additives. Vol. V., Academic Press. N.Y. (1967).
- (13). - SCHECHTER, M.S., HORNSTEIN, I.; Advances in pest control research. Vol. I. Interscience Publishers. N.Y. (1957).
- (14). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D., BAÑARES MUÑOZ, M.A. y JIMENEZ LOPEZ, A.; An. Quim. 71, 482 (1975).
- (15). - JIMENEZ LOPEZ, A.; "Descomposición catalítica del D.D.T. por la acción de algunos óxidos metálicos (Al, Fe, Co y Ni) y estudio de la retención en los mismos de los productos de degradación originados". Tesis doctoral. Universidad de Granada. (1973).
- (16). - HERMAN, E.; Advances in Catalysis , 4, 87

- (17).- GONZALEZ PRADAS, E.; "Estudio de la retención de parathion en bentonitas homoiónicas". Tesis doctoral. Universidad de Granada (1980).
- (18).- MORENO CASTILLA, C.; "Estudio de la superficie de un grafito artificial y de su producto de oxidación a 0°C". Tesis doctoral. Universidad de Granada. (1975).
- (19).- LOPEZ GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C., JIMENEZ LOPEZ, A., RAMIREZ SAENZ, A. y RODRIGUEZ REINOSO, F.; "Retención de n-butilamina sobre una sepiolita activada". An. Quim., 74, 220 (1978).
- (20).- GREGG, S. J. and SING, K. S. W.; Adsorption Surface area and Porosity. Academic Press, London and N. Y. (1967).
- (21).- MARSH, H. and EYNNE-JONES, W. F. K.; Carbon 1, 281 (1964).
- (22).- GAITAN PERABAD, M.; "Estudio de la retención de simazina sobre algunos minerales homoiónicos de la arcilla". Tesis doctoral. Universidad de Granada (1971).
- (23).- NAVARRETE GUIJOSA, A.; "Estudio de la retención de D. D. T. y D. D. E. sobre gel de sílice, bentonita y vermiculita". Tesis doctoral. Universidad de Granada. (1970).
- (24).- MANES, M. and HOFER, L. J. E.; J. Phys. Chem., 73, 584 (1969).
- (25).- GILES, C. H. and MCKAY, R. B.; J. Chem. Soc., 58 (1961).
- (26).- CRANSTON, R. W. e INKLEY, F. A.; Advances in Catalysis, 9, 143 (1957).



- (27). - OBLAD, A. G., MILLIKEN, T.H. Jr. y MILLS, G.A.; Advances in Catalysis , 3, 199. Academic Press. N. Y. (1951).
- (28). - KIPLING, J. J.; Adsorption from solution of non-electrolytes. Academic Press. London and N. Y. (1965).
- (29). - JOHASEN, C.; J. Econ. Entomol., 53, 1012 (1960).
- (30). - THENARD, J.; Defense Vegetaux, 14, 29 (1960).
- (31). - SACANTANIS, K. B.; Fruits et Primeurs de l'Afrique du Nord. 31, 165 (1961).
- (32). - PIETRI-TONELLI, P. de, BIONDI, G. E. y BARONTINI, A.; Ist. Ric. Agr. Montecatini Contrb. 1961, 5, 21 (1962).
- (33). - HENDERSON, C. F., HATCHETT, J. H. y KINZER, H. G.; J. Econ. Entomol., 57, 22 (1964).
- (34). - LEE, S. Y.; J. Econ. Entomol., 54, 707 (1961).
- (35). - PHILLIPS, W. G. y BISSEL, T. L.; J. Econ. Entomol. 52, 758 (1959).
- (36). - KNIGHT, W. C.; Bentonite, Eng. Mining J., 66, 491 (1898).
- (37). - ROSS, C. S. y SHANNON; Mineral of Bentonite and related clays and their physical properties. J. Am. Ceram. Soc., 9, 77 (1926).

- (38). - MERING, J.; Soil Components. p. p. 116, N.Y. (1975).
- (39). - HOFMANN, V., ENDELL, K. y WILLEN, D.; Z. Krist., 86, 340 (1933).
- (40). - BROWN, G. (Ed.); The X-ray Identification and Crystal Structures of clay Minerals. Cap. IV. Montmorillonite minerals, Min. Soc. London (1961).
- (41). - GRIM, E.R.; Clay Mineralogy. Mc Graw-Hill Book Co. 596 pp. (1968).
- (42). - PEZERAT, M. y MERING, J.; Parametres des phyllites. Clay Min. Bull., 2, 156 (1954).
- (43). - MARSHALL, C.E.; Layer Lattices. Z. Krist., 91, 433 (1935).
- (44). - HENDRICKS, S.B.; Lattice structure of clay minerals, J. Geol. 50, 276 (1942).
- (45). - FOSTER, M.D.; The importance of exchangeable magnesium and cation exchange capacity in the study of montmorillonite clays. Am. Mineral., 36, 717 (1951).
- (46). - LINARES GONZALEZ, J.; "Los yacimientos de bentonita de la provincia de Almería". Tesis doctoral. Universidad de Granada (1963).
- (47). - MARTIN VIVALDI, J.L. y LINARES GONZALEZ, J.; Bol. Geológico y Minero. LXXIX-V-I, 605 (1968).

- (48). - REYES CAMACHO, E.; "Mineralogía y geoquímica de las bentonitas de la zona norte del Cabo de Gata (Almería)" Tesis doctoral. Universidad de Granada (1977).
- (49). - SUTHERLAND, G.L.; Analytical Methods for Pesticides Plants Growth Regulators and Food Additives. Academic Press. (1968).
- (50). - ANTONGIOVANNI, E.; Olivicultura, 12, 8 (1957).
- (51). - GOLDBERG, M.G., BABAD, H. and GROOTHIUS, D.; Geological Survey Research, D20-D23 (1968).
- (52). - VON MUHLMANN, R., SCHRADER, G.; Zeitschrift Naturforschung 12, 196 (1957).
- (53). - MARTINEZ VILCHEZ, F.J.; "Procesos de carbonización y activación de hueso y orujo de aceituna y sus efectos en la textura y capacidad adsorbente de los carbones activos resultantes". Tesis Doctoral. Universidad de Granada. (1978).
- (54). - LANGHMYR, F.J. y PAUS, P.E.; Anal. Chim. Acta, 43, 397 (1968).
- (55). - BEA BARREDO, F. y POLO DIEZ, C.; Talanta, 93, 859. Pergamon Press (1976).
- (56). - KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., MEEHAN, E.J. y BRUCKENSTEIN, S.; Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Nigar. Buenos Aires (1969).

- (57). - LEWIS, D.R.; A.P.I. Research Project, 49, Sect. 3, Rep. nº 77, New York, Columbia University Press (1951).
- (58). - LEWIS, D.R.; Ind. Ing. Chem. 45, 1782 (1953).
- (59). - BOLT, G.H. y FRISSEL, M.J.; Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24, 172 (1960).
- (60). - GUTIERREZ RIOS, E. y CANO RUIZ, J.; An. Edaf., 13, 797 (1954).
- (61). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C., JIMENEZ LOPEZ, A. y RAMIREZ SAENZ, A.; An. Quím. 73, 1266 (1977).
- (62). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y VALENZUELA CALAHORRO, C.; J. Agr. Food Chem., 17, nº 5, p. 1145 (1969).
- (63). - RINGBOM, A.Z.; Anal. Chem. 115, 332 (1939).
- (64). - LACROIX; Analise Chimique. Interpretation des resultats per le calcule statistique. Masson et Cie. Editeurs. Paris (1962).
- (65). - BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. and TELLER, R.; J. Amer. Chem. Soc., 309 (1938).
- (66). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D.; Anal. Real Soc. Es. Fis. y Quím. B 52, 387 (1956).

- (67). - LANGMUIR, I.; J. Amer. Chem. Soc., 40, 1368 (1914).
- (68). - DUBININ, M.M.; Chem. and Phys. of Carbon (Editado por P.L. Walker, Jr.) Vol. 2, pag. 51, Edward Arnold, Londres (1966).
- (69). - YOUNG, D.M. y CROWELL, A.D.; Physical Adsorption of Gases. Butterworths, London (1962).
- (70). - BACHE, C.A. and LISK, D.J.; Anal. Chem., 37, 1477 (1965).
- (71). - GEORGE, D.A., WALKER, K.C., GIANG, P.A. y MURPHY, R.T.; Abstr. 142nd Meeting Am. Chem. Soc. (1962).
- (72). - SANCHEZ MARTIN, M. J.; "Interacción de pesticidas organofosforados con montmorillonita", Tesis doctoral. Universidad de Salamanca (1978).
- (73). - MOENKE, H.; Mineralspektren, 6.99 y 6.118. Akademic-Verlag. Berlin (1962).
- (74). - BLINN, R.C. and KOLBEZEN, M.J.; Am. Chem. Soc. 74, 5516 (1952).
- (75). - BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S. y TELLER, E.; J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- (76). - PREISINGER, A.; Clays and Clay Min. Proc. 10th Nat. Conf. 365 (1963).

- (77). - NADGY, B. y BRADLEY, W.F.; Am. Min. 40, 885 (1955).
- (78). - DIAZ PEÑA, M. y ROIG MUNTANER, A.; Química Física. Vol. II. Ed. Alhambra, Madrid (1975).
- (79). - DUBININ, M.M.; Chemistry and Physics of Carbon, Vol. II, pag. 51. Marcel Dekker. N.Y. (1966).
- (80). - IUPAC; Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Unites. Butterworths. London (1972).
- (81). - BERENGUER MERELO, M.C.; "Preparación y caracterización de carbones activos procedentes de cáscara de almendra". Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1980).
- (82). - LOPEZ GONZALEZ, J. de D., VALENZUELA CALAHORRO, C., JIMENEZ LOPEZ, A. y RAMIREZ SAENZ, A.; An. Quim., 74, 220 (1978).
- (83). - RAMIREZ SAENZ, A.; "Estudio fisicoquímico de la superficie total y externa del ácido graffítico". Tesis doctoral. Universidad de Granada (1969).
- (84). - GILES, C.H., MacEWANS, T.H., NAKHWA, S.N. and SMITH, D.; J. Am. Chem. Soc., 3973 (1960).

- (85).- BONILLA VENCESLADA, J.L. ; "Estudio de la activación ácida y térmica de una sepiolita". Tesina de Licenciatura. Universidad de Granada (1978).
- (86).- FENOLL, P. y MARTIN VIVALDI, J.L. ; An. Quim., 69, 355 (1969).
- (87).- FENOLL HACH-ALI, P. ; An. Quim., 69, 769 (1969).
- (88).- DE ANDRES GOMEZ DE BARREDA, A.M. y ARAGON DE LA CRUZ, F. ; An. Quim. 75 (6) 476 (1979).
- (89).- GOMEZ JIMENEZ, L. ; Retención de parathion por un carbón activo. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. (1980).
- (90).- GILES, C.H. y MCKAY, R.B. ; J. Chem. Soc., 58 (1961).