

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Facultad de Ciencias



TESIS DOCTORAL

Efecto del Tratamiento Térmico en las Propiedades de Superficie de Fosfatos Fibrosos de Ce (IV) y Th (IV) Interacción de dichos Fosfatos con Amoniaco y Aminas Alifáticas en Fase de Vapor

ELENA VILAFRANCA SANCHEZ



Biblioteca Universitaria de Granada



01533604

Granada, 1987

16/13

R. 33.548

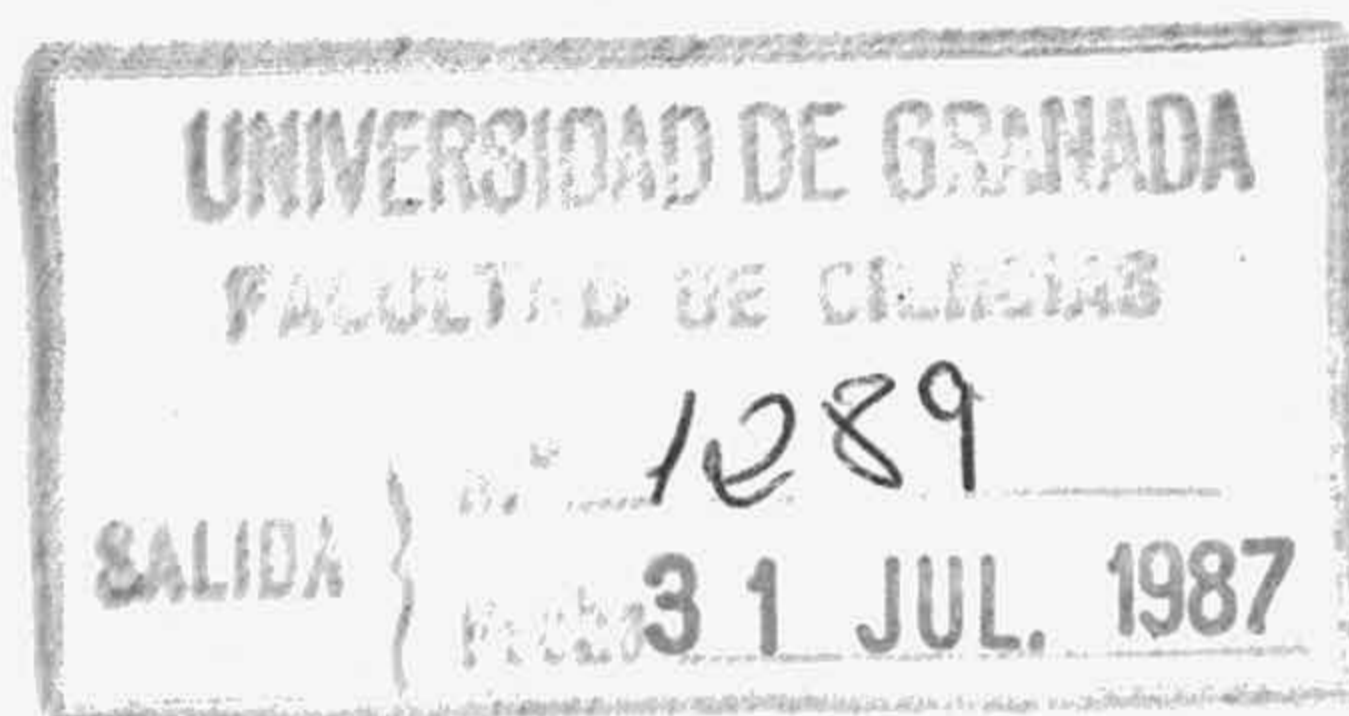


EFFECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO EN LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE FOSFATOS FIBROSOS DE Ce(IV) Y Th(IV). INTERACCION DE DICHOS FOSFATOS CON AMONIACO Y AMINAS ALIFATICAS EN FASE DE VAPOR.

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias.

Sección Químicas.

E. Villafranca



Fdo.: Elena Villafranca Sánchez,
Licenciada en Ciencias,
Sección Químicas.

LOS DIRECTORES DE LA TESIS.

J. Mate Arjona

Fdo.: Prof.Dr.D. Andrés Mata Arjona, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

Fernando del Rey

Fdo.: Prof.Dr.D. Fernando del Rey Bueno, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

T
13
3

EFEECTO DEL TRATAMIENTO TERMICO EN LAS PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE FOSFATOS FIBROSOS DE Ce(IV) y Th(IV). INTERACCION DE DICHOS FOSFATOS CON AMONIACO Y AMINAS ALIFATICAS EN FASE DE VAPOR

Tesis presentada para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas, por

ELENA VILLAFRANCA SANCHEZ

Realizada bajo la dirección del Prof.Dr.D. Andrés Mata Arjona, Catedrático de Química Inorgánica, y por el Prof. Titular Dr.D. Fernando del Rey Bueno, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 25 de Junio de 1987, en dicha Facultad por el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE: Dr.D. Manuel Román Ceba, Catedrático de la Universidad de Granada.

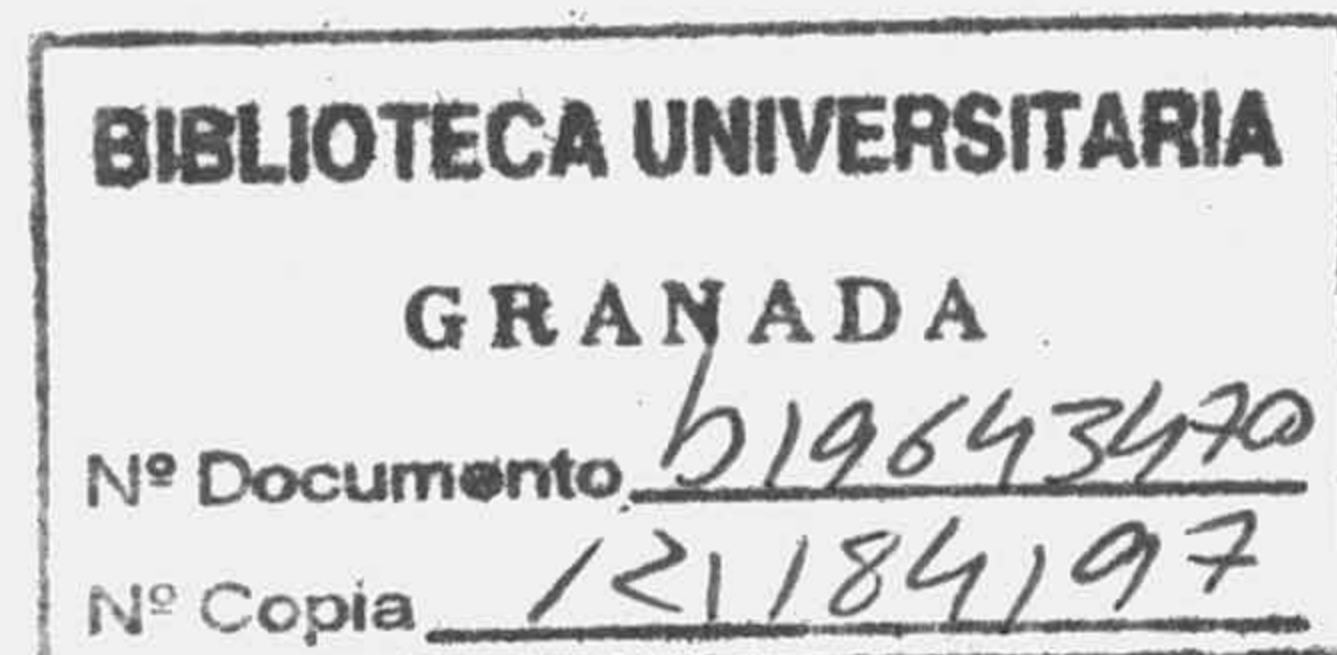
VOCALES: Dr.D. Miguel Angel Bañares Muñoz, Catedrático de la Universidad de Salamanca.

Dr.D. Antonio García Rodríguez, Catedrático de la Universidad de Granada.

Dr.D. Julio Rodríguez Fernández, Profesor Titular de la Universidad de Oviedo.

SECRETARIO: Dr.D. Emilio González Pradas, Profesor Titular de la Universidad de Granada.

CALIFICACION OBTENIDA: Apto "Cum Laude"



Al Profesor Dr. D. Andrés Mata Arjona y al Profesor Dr. D. Fernando del Rey Bueno, Directores de la Tesis, por su valiosa ayuda.

Al Profesor Dr. D. Antonio García Rodríguez y a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica, que de algún modo han colaborado en esta Memoria.

A D^a Georgina Lozano Troya su interés y eficacia en los trabajos mecanográficos.

A D. Jose Javier Arenas Espinosa su atención y eficiencia en la delineación.

Mi más profundo agradecimiento.

A mis Padres

A Luis

I N D I C E



I N D I C E

	<u>Págs.</u>
I.- <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1.- Oxosales de metales tetravalentes.....	3
1.1.1.- Oxosales insolubles con estructura en capas.....	5
1.1.2.- Oxosales insolubles con estructura fibrosa.....	6
1.1.2.1.- Fosfatos de Ce(IV).....	8
1.1.2.2.- Fosfatos de Th(IV).....	11
1.2.- Objetivos del trabajo.....	12
II.- <u>MATERIALES Y METODOS</u>	19
2.1.- Síntesis de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV)..	19
2.1.1.- Obtención: Fosfato de Ce(IV) fibroso..	19
2.1.2.- Obtención: Fosfato de Th(IV) fibroso..	20
2.1.3.- Preparación de las muestras activadas a distintas temperaturas.....	20
2.2.- Análisis de las muestras.....	21
2.3.- Estudios térmicos.....	22
2.4.- Espectroscopía Infrarroja.....	23
2.5.- Difracción de R-X.....	23
2.6.- Determinaciones potenciométricas.....	23
2.7.- Determinación de los centros ácidos superficiales.....	24
2.8.- Adsorción de gases.....	24

2.8.1.- Adsorción de N ₂	25
2.8.2.- Adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina.....	25
2.9.- Densidad con helio.....	27
2.10.- Porosimetría de mercurio.....	27
III.- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	29
3.1.- Caracterización de los Fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) e influencia de la temperatura en las propiedades de superficie.....	29
3.1.1.- Síntesis de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV).....	29
3.1.1.1.- Síntesis de CeP(IV) fibroso.	29
3.1.1.2.- Síntesis de ThP(IV) fibroso.	30
3.1.2.- Análisis de las muestras.....	30
3.1.3.- Estudio térmico.....	31
3.1.4.- Espectros I.R.	31
3.1.5.- Diagramas de R-X.....	31
3.1.6.- Determinaciones potenciométricas.....	42
3.1.7.- Centros ácidos superficiales.....	42
3.1.8.- Adsorción de nitrógeno.....	42
3.1.9.- Densidad con Helio.....	86
3.1.10.- Porosimetría de mercurio.....	86
3.2.- Adsorción de amoniaco, metilamina y etilami- na.....	146

3.2.1.- Isotermas experimentales.....	146
3.2.2.- Caracterización de las fases obtenidas.....	155
3.2.2.1.- Análisis de las fases obtenidas.....	155
3.2.2.2.- Estudio térmico.....	156
3.2.2.3.- Espectros I.R.....	159
3.2.2.4.- Diagramas de R-X.....	159
3.2.2.5.- Centros ácidos superficiales.....	168
3.2.2.6.- Adsorción de Nitrógeno...	171
3.2.2.7.- Porosimetría de mercurio.	171
 IV.- <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	 207
4.1.- Caracterización de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) e influencia de la temperatura en las propiedades de su superficie.....	207
4.1.1.- Fosfatos fibrosos de Ce(IV) y Th(IV).	208
4.1.2.- Estudio térmico.....	208
a) Fosfato fibroso de Ce(IV).....	208
b) Fosfato fibroso de Th(IV).....	210
4.1.3.- Espectros I.R.....	212
4.1.4.- Diagramas de R-X.....	214
4.1.5.- Determinaciones potenciométricas.....	215
4.1.6.- Centros ácidos superficiales.....	218
4.1.7.- Textura superficial.....	220

4.1.7.1.- Isotermas de adsorción de nitrógeno	221
4.1.7.2.- Superficie específica.....	222
a) Ecuación de B.E.T.....	223
b) Ecuación de López-Gon- zález.....	230
c) Ecuación de D.R.K.....	230
4.1.7.3.- Porosidad.....	242
a) Volumen de Poros.....	243
b) Distribución del tamaño de poros.....	250
4.1.7.4.- Calores isostéricos y entro- pías diferenciales.....	311
4.2.- Adsorción de amoniaco, metilamina y etilami- na.....	318
4.2.1.- Isotermas experimentales.....	318
4.2.2.- Superficie accesible por los adsorba- tos.....	319
4.2.3.- Caracterización de las fases obteni- das.....	330
4.2.3.1.- Análisis de las fases obte- nidas.....	331
4.2.3.2.- Espectros I.R.....	335
4.2.3.3.- Diagramas de R-X.....	338
4.2.3.4.- Centros ácidos superficiales.	339
4.2.3.5.- Textura superficial.....	340

4.2.3.5.1.- Isotermas de adsorción de Nitrógeno.....	340
4.2.3.5.2.- Superficie específica.....	341
4.2.3.5.3.- Porosidad.....	341
a) Volumen de Poros.....	349
b) Distribución del tamaño de poros.....	349
V.- CONCLUSIONES	375
VI.- BIBLIOGRAFIA	379

1.- INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION

El cambio iónico es una técnica muy empleada en un gran número de procesos, tanto industriales como a escala de laboratorio de investigación. Aunque fué descubierto por Way(1) en 1850, y los primeros cambiadores de naturaleza mineral fueron utilizados a principios del presente siglo, no fué sino a partir de 1935 cuando se inicia el gran desarrollo de esta tecnología, al prepararse industrialmente los cambiadores iónicos de naturaleza orgánica, o resinas de cambio iónico.

Por otra parte, en 1943 Boyd y colaboradores pusieron de manifiesto la capacidad de separación de uranio y plutonio, procedentes de procesos de fisión nuclear, que manifestaba un precipitado de fosfato de circonio gelatinoso(2). Este hecho y el posterior auge de la tecnología nuclear, motivó el desarrollo de técnicas y métodos de trabajo que permitiesen la separación de sustancias y produjo una gran demanda de productos que fuesen capaces de separar los materiales de alta actividad radiactiva presente en los productos de fisión nuclear. Lógicamente, una de las técnicas que primeramente se pensó en aplicar a tal fin, fué la de cambio iónico y, por tanto, los primeros materiales ensayados fueron aquellos que ya se usaban con gran éxito en multitud de procesos industriales: las resinas cambiadoras de iones.

Ahora bien, las características especiales de los procesos en que tales sustancias se ensayaron, evidenciaron rápidamente su poca utilidad; la necesidad de trabajar a temperaturas relativamente elevadas, en presencia de radiaciones ionizantes o en medios fuertemente oxidantes disminuye considerablemente la eficacia de las resinas de cambio iónico de naturaleza orgánica, haciéndolas prácticamente inservibles, dada su rápida degradación.

Por encima de los 60°C, la matriz polimérica de las resinas de naturaleza orgánica comienza a degradarse rápidamente, haciéndose frágiles y disminuyendo considerablemente sus propiedades de cambio, sobre todo su reversibilidad, siendo prácticamente inservibles a temperaturas superiores a los 90°C. Igualmente, las propiedades cambiadoras y la selectividad de las resinas de naturaleza orgánica, presentan una gran sensibilidad a la acción de radiaciones ionizantes, así como a los medios fuertemente oxidantes, debido, probablemente, a la hidrólisis de grupos funcionales, a la rotura de cadenas y a alteraciones en el grado de entrecruzamiento de las mismas (3, 4).

La necesidad de utilizar nuevos materiales que fueran capaces de soportar las drásticas condiciones de trabajo que requerían algunas de las nuevas tecnologías, hizo que creciera el interés en sustancias con propiedades de cambio que a la vez tuvieran una gran estabilidad química y térmica. Como ya hemos dicho, los primeros cambiadores que se utilizaron eran de naturaleza mineral, por lo que, como alternativa a las resinas orgánicas, se volvió a pensar en sustancias de naturaleza inorgánica, de probada estabilidad e inercia química, tales como las zeolitas, naturales o sintéticas. Pero tales materiales tampoco demostraron una gran utilidad frente al fuerte carácter ácido o básico de las disoluciones en que debían ser empleados.

Otra alternativa posible la presentaban sustancias relacionadas con el precipitado de fosfato de circonio gelatinoso, sintetizado por Boyd(2), que presentaban propiedades de cambio y selectividad comparables a las resinas de naturaleza orgánica y, al mismo tiempo, además de tener una elevada estabilidad térmica, eran resistentes tanto a las radiaciones

ionizantes como a los medios fuertemente oxidantes o de elevada acidez. En consecuencia, a partir de 1956 (5) se desarrolló enormemente el estudio de las sales insolubles de metales tetravalentes, de naturaleza amorfa, que, al manifestar las propiedades requeridas, las hacían idóneas para ser utilizadas en tecnología nuclear y en procesos de cambio de iones a elevadas temperaturas, tales como las separaciones de iones en sales fundidas (6).

Como consecuencia del interés despertado, se pueden encontrar numerosas sustancias con potenciales aplicaciones en los campos indicados, que pueden ser clasificadas dentro de los siguientes grupos (7):

- Oxosales ácidas insolubles de metales polivalentes
- Oxihidróxidos de metales polivalentes
- Sales de heteropoliácidos
- Aluminosilicatos sintéticos
- Otras sustancias, tales como polifosfatos de potasio.

De toda esta amplia gama de sustancias, nuestro interés se ha centrado en algunas de las pertenecientes al primero de los grupos citados.

1.1.- Oxosales de metales tetravalentes

Como hemos indicado, a partir de 1956, por un amplio grupo de investigadores, se realizaron estudios sistemáticos en los que se probaron casi todas las combinaciones posibles entre ácidos polibásicos y metales tetravalentes, investigándose las propiedades fisicoquímicas de los precipitados obtenidos, con especial énfasis en las de cambio iónico. Pronto

se obtuvieron resultados esperanzadores, puesto que algunas de las sustancias obtenidas mostraban, junto a propiedades de cambio iónico, la elevada estabilidad frente a la radiación y la temperatura que de ellas se esperaba (8, 9), pero al mismo tiempo aparecieron nuevas dificultades derivadas de su carácter amorfo, que facilitaba considerablemente su hidrólisis, lo cual imposibilitaba el conocimiento exacto de su composición (10, 11).

Algo más tarde y tratando de vencer las dificultades derivadas de la falta de cristalinidad, se consiguió sintetizar, en 1964, varias sales ácidas insolubles de metales tetravalentes de estructura microcristalina (11,12,13), comprobándose que eran considerablemente más estables frente a la hidrólisis, que los materiales amorfos equivalentes obtenidos hasta entonces (11,13). Además de ello se comprobó que sus propiedades dependían más del grado de cristalinidad del material que del ión metálico o del ácido polivalente empleados en su obtención.

La preparación de estos compuestos es relativamente fácil, ya que consiste esencialmente, en la mezcla de la disolución de una sal del metal tetravalente con un exceso del ácido polibásico, dependiendo el grado de cristalinidad del material obtenido, además de la concentración de las disoluciones, sobre todo de la temperatura a que se realiza la síntesis y del tratamiento posterior de envejecimiento a que se someta al precipitado obtenido. Por su parte, las propiedades de cambio son debidas a la posibilidad de ser reemplazados los protones de los grupos ácidos existentes en la sal que se obtiene.

La capacidad de cambio exhibida es, en muchos casos, considerable, pero además, en algunas de las sustancias

obtenidas se ha encontrado una alta selectividad hacia determinados cationes (14,15,16), pudiendo aumentarse aquélla mediante el tratamiento térmico adecuado (17,18,19).

De todo lo dicho cabe resaltar que la estructura del material obtenido es la que va a tener una influencia predominante sobre las propiedades de cambio y sobre la estabilidad frente a la hidrólisis, por lo cual, de acuerdo con la bibliografía consultada, las oxosales insolubles de metales tetravalentes se pueden clasificar en dos grandes grupos (6):

- De estructura en capas
- De estructura fibrosa

1.1.1.- Oxosales insolubles con estructura en capas.

Son muy numerosas las referencias que se encuentran en la bibliografía acerca de la estructura y propiedades de oxosales de metales tetravalentes de estructura laminar y con propiedades muy similares (11,13,20 a 29). De todas ellas citaremos, como más representativas, los fosfatos y arseniatos que corresponden a las fórmulas:



La primera y más intensamente estudiada ha sido el fosfato de circonio, aunque de todas ellas puede decirse, como característica general, que sus principales propiedades y su estructura más o menos cristalina dependen del método de preparación y fundamentalmente de la temperatura, veloci-



dad de adición de los reactivos y duración del tratamiento de reflujos posterior a la precipitación de las sustancias (30), lo que no impide que algunas de ellas, se presenten en varias formas diferentes, caracterizadas por distintos valores del espaciado interlaminar (31).

1.1.2.- Oxosales insolubles con estructura fibrosa

Desde nuestro punto de vista, presentan un especial interés aquellas otras sustancias con estructura fibrosa, aunque de baja cristalinidad, por las potenciales aplicaciones que se pueden derivar, precisamente, de tal naturaleza fibrosa, que permite moldearlas en forma de discos, láminas, hojas semejantes al papel, etc.

Al estudiarse el sistema ácido fosfórico-cerio(IV), se obtuvieron resultados muy interesantes, si bien extremadamente complejos. Se sintetizaron diversas formas, con diferente grado de cristalinidad, de las cuales destacó un precipitado de naturaleza fibrosa, descrito como $(\text{HPO}_4)_2\text{Ce}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (32,33).

Asimismo, también se obtuvo un fosfato fibroso, de características muy parecidas al de Ce(IV), al estudiar el sistema ácido fosfórico-torio (IV) (13,34).

Estos dos productos exhiben una elevada capacidad de cambio, incluso superior a la de algunas resinas cambiadoras de naturaleza orgánica, junto a una gran estabilidad térmica. Sus propiedades de cambio se han estudiado frente a iones de elementos alcalinos y alcalinotérreos y algunos de transición (34,35), encontrándose que presentan una elevada selectividad frente a determinados iones, aunque su estructura,

al no estar bien determinada, no permite hacer una interpretación razonable de su comportamiento.

Pero de todas sus propiedades, la más destacable, como ya hemos dicho, deriva de su naturaleza fibrosa, que permite que, por simple evaporación de una suspensión acuosa, se puedan preparar en forma de hojas semejantes a las de papel, lo cual les ha hecho encontrar aplicaciones como soporte de cromatografía y electroforesis (36).

La simplicidad en la técnica de su manipulación, permite controlar, muy fácilmente, la forma y dimensiones que quiera dárseles, incluso el espesor; así, se pueden preparar discos o láminas semejantes a las membranas de resinas cambiadoras de iones, pero sin la necesidad de contener un entramado polietilénico soporte como muchas de ellas, o de películas, de pequenísimo grosor, pero de suficiente resistencia como para realizar un espectro I.R. sin tener que utilizar ninguna sustancia como diluyente, tal como ocurre en la preparación de las clásicas "pastillas" con BrK ó polietileno.

Este último aspecto es de capital importancia ya que simplifica, enormemente, el control de la eficacia de estas sustancias al utilizarlas como cambiadores, o la caracterización de los nuevos productos que a veces se obtienen como consecuencia de ello. Así, una potencial aplicación consistiría en el estudio de la retención de gases o vapores por parte de fosfatos de Ce(IV) ó Th(IV), preparados en forma de finas películas o films. El control de la cantidad de gas o vapor retenido, la forma en que las moléculas del mismo se cambien o fijen en el substrato, e incluso la aparición de nuevas fases sólidas durante el proceso, podría hacerse, sin extremada dificultad, mediante la realización de diagramas de I.R. e incluso de di-

fractogramas de R-X, a lo largo de las distintas etapas del proceso de retención, sin tener que dar lugar a la interrupción del mismo.

1.1.2.1.- Fosfatos de Ce(IV).

Tal como hemos indicado anteriormente, las oxosales mejor estudiadas fueron primeramente las de Titanio y Circonio y, posteriormente, aquellas para las que la preparación de formas cristalinas permitía determinar su estructura, lo cual facilitaba la interpretación de sus propiedades. Por el contrario, los estudios referentes a fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) han sido mucho más limitados a pesar de lo interesante de sus características fibrosas, tanto en el orden teórico como en cuanto a su aplicación. Quizás este hecho sea debido a la dificultad adicional que supone el desconocimiento de su estructura, máxime cuando es posible obtener, variando ligeramente las condiciones, una serie de fases, cuya mayor diferencia estriba en su grado de cristalinidad, no siendo ésta, además, excesivamente alta en el más favorable de los casos.

En la preparación de los fosfatos de Ce(IV) se siguió una metodología semejante a la empleada en la síntesis de las sales de circonio y titanio más estudiadas. Así, Cilley y Larsen (37,38) estudiaron las propiedades de un fosfato de Ce(IV) en forma de gel, obtenido por ellos, para el que encontraron relaciones fosfato/Ce comprendidas entre 0,55 y 1,55, dependiendo dicha relación de las concentraciones relativas de los reactivos de partida y del pH del medio en que se efectuó la precipitación.

Posteriormente, König y Meyn prepararon una serie de fosfatos de Ce(IV), de naturaleza amorfa (39), con relaciones fosfato/Ce mas altas, comprendidas entre 1,03 y 1,97. También obtuvieron un producto cristalino, al que asignaron la fórmula $(\text{HPO}_4)_3\text{O Ce}\cdot\text{H}_2\text{O}$, cuyos cristales, aún cuando no presentaban propiedades de cambio a escala macroscópica, eran capaces de cambiar cantidades trazas de cationes (40).

Más adelante, al haberse observado, por estos mismos autores, que los productos preparados, en presencia de iones sulfatos, mantenían una cierta cantidad de ellos, König y Eckstein sintetizaron una serie de sólidos que contenían cantidades controladas de ión sulfato (41). Los sólidos preparados eran todos de carácter cristalino y sus capacidades de cambio coincidían, aproximadamente con las previstas de acuerdo con su contenido en ión HPO_4^{2-} (41,42).

Pero el estudio más completo del sistema ácido fosfórico-Ce(IV), lo ha realizado en Italia un grupo numeroso de investigadores dirigidos por Giulio Alberti. En numerosas publicaciones, han puesto de manifiesto la influencia que ejercían sobre las propiedades, composición y grado de cristalinidad de las diversas fases sólidas de fosfato de Ce(IV) sintetizadas, factores tales como la temperatura, relación entre la concentración de iones fosfato y la de iones Ce(IV), orden de mezcla de los distintos reactivos y tiempo de digestión de los precipitados (32). Posteriormente, este mismo equipo obtuvo un sólido microcristalino de composición $(\text{HPO}_4)_2\text{Ce}\cdot 1,33\text{H}_2\text{O}$ (43). Pero, como ya hemos indicado, a nuestro parecer, el más interesante de todos es el que sintetizaron con estructura fibrosa y al que asignaron la fórmula $(\text{HPO}_4)_2\text{Ce}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (32).

Existen, además, descritos en la bibliografía, un gran número de compuestos entre Ce(IV) y diferentes iones del ácido fosfórico, que se diferencian también, en las características estructurales y en el contenido en agua que poseen (33, 44,45).

El descubrimiento del carácter selectivo en procesos de adsorción frente a cationes voluminosos que presentan algunas de estas sustancias, de espaciado interlaminar elevado, las hace especialmente útiles para la separación, análisis y concentración de cationes polivalentes.

Algunos de los productos reseñados se han utilizado para estudiar en ellos las propiedades de cambio iónico, fundamentalmente, frente a iones alcalinos y amonio (35,38,39,46 a 48), habiéndose caracterizado al mismo tiempo, las fases obtenidas como resultado del proceso de cambio. También se han estudiado las propiedades de cambio frente a algunos cationes divalentes (49), e incluso frente a los complejos aminados de algunos cationes trivalentes de metales de transición (50).

Varias de ellas se han empleado en los equipos de diálisis, para la eliminación de NH_4^+ en sangre (51) y probablemente se emplearán en el futuro para la eliminación de NH_4^+ y NH_3 de las disoluciones biológicas que los contengan (52). Su aplicación para el tratamiento y purificación de aguas contaminadas es, también, prometedor.

Asimismo, se vienen utilizando membranas inorgánicas de oxosales insolubles de Ce y Th en procesos donde no es posible utilizar las membranas orgánicas debido a su alta degradabilidad. Sus propiedades electroquímicas y osmóticas (53) íntimamente relacionadas con la distribución reticular de

las cargas y contraiones, las hacen particularmente útiles en la concentración de productos de fisión y como células de combustibles a elevadas temperaturas.

1.1.2.2.- Fosfatos de Torio (IV).

Posteriormente a la síntesis del primer fosfato fibroso de Ce(IV), hecha por Alberti y col. (33), Alberti y Costantino, obtuvieron un producto semejante que contenía Th(IV) como catión constitucional (13). Su obtención fué relativamente simple ya que anteriormente se había realizado la precipitación del fosfato de torio amorfo, al mezclar una disolución de una sal de torio con ácido fosfórico a temperatura ambiente (5). Este producto presentaba una relación fosfato/torio variable que dependía de las condiciones experimentales utilizadas en su preparación.

Sin embargo, cuando en la obtención del fosfato de torio se utilizaban grandes relaciones fosfato/torio, alta temperatura (próxima a los 100°C) y se mantiene durante un largo tiempo el producto en digestión, se obtiene una sustancia de naturaleza fibrosa con propiedades similares a las del fosfato de Ce(IV) de estructura semejante. En su preparación hay que tener en cuenta que la relación entre la temperatura y el tiempo de digestión son interdependientes, ya que, a menor temperatura, se necesita un mayor tiempo de digestión si se quiere obtener un producto que sea útil para la obtención de láminas flexibles (13).

En el producto fibroso así obtenido se han estudiado las propiedades de cambio iónico frente a iones alcalinos (13) y alcalinotérreos (34), así como su utilidad en la separación de mezclas de iones (55).

1.2.- Objetivos del trabajo

Los primeros trabajos sobre las propiedades de formación de compuestos de intercalación en sales ácidas insolubles de metales tetravalentes con estructura en capas tipo- α , fueron llevados a cabo por Michel y Weiss entre 1965 y 1967 (56,57), no encontrándose en la bibliografía otras referencias sobre trabajos de intercalación, hasta 1975.

Esta falta de continuidad en la cronología de los trabajos encontrados puede ser debida a la escasa información existente acerca de la estructura cristalina de este complejo grupo de compuestos, por eso, el mayor número de trabajos se realizó sobre el primer compuesto tipo α con estructura perfectamente determinada, el fosfato de circonio identificado por Clearfield y col. (11,21,57). Posteriormente se identificaron los compuestos en capas, diferentes a los tipo α , el fosfato de circonio γ (γ -PZr) y el fosfato de titanio γ (γ -PTi), (58,59,60,61) sobre los que se han realizado algunos trabajos de intercalación de sustancias, tales como alcoholes y aminas (62); no obstante son mucho más numerosos los trabajos realizados sobre sustancias tipo α que sobre los compuestos tipo γ . En todos estos trabajos se destaca la importancia del conocimiento del área libre que rodea cada lugar activo, ya que se obtienen compuestos con estequiometría definida únicamente cuando la sección transversal de la molécula a intercalar (área cubierta) es menor que la superficie libre que rodea al punto activo del cambiador, aunque también hay que hacer notar que mientras que muchos cationes inorgánicos, como el K^+ , no se reemplazan por protones de la capa interlaminar de α -fosfato de circonio (63), otros cationes orgánicos mucho más voluminosos que el K^+ son fácilmente retenidos en los espacios interlaminares (55).

De entre todos los trabajos realizados, presentan para nosotros especial interés los que se refieren al proceso de retención e intercalación de amoniaco y aminas en las sustancias cambiadoras que estamos considerando. Debido a la presencia de los grupos ácido ($\equiv X-OH$) dentro de las capas, las sales ácidas parece que muestran una gran preferencia por el amoniaco y las aminas de volumen no muy grande. Así, por ejemplo, se ha encontrado que el NH_3 es adsorbido por cada grupo $\equiv P-OH$, incluso de disoluciones muy diluidas (52,64,65,66), siendo dicha adsorción reversible y liberándose totalmente el amoniaco, de la forma diamónica por calentamiento a $300^\circ C$ (67). Este aspecto es de enorme importancia, ya que permite la utilización de estas sales en las máquinas de riñón artificial, para la eliminación del amoniaco producido en la descomposición catalítica de la urea (52). El cambio de varios cationes alquilamonio por fosfatos de circonio amorfo, fué investigado por Amphlett y McDonald, quienes observaron que la capacidad de saturación del cambiador decrece al aumentar el tamaño de los cationes (68), lo cual parece ser debido a la existencia de cavidades de diferentes dimensiones en la estructura del material amorfo. Recientemente, Gupta y Nowell han investigado el cambio de algunos iones alquilamonio en α -fosfato de circonio cristalino (69). La escuela de Abraham Clearfield, también ha dedicado grandes esfuerzos al estudio de las formas amónicas del α -fosfato de Zr (70,71,72).

Por otra parte, era de esperar que las aminas, como bases de Brönsted fuertes, interaccionaran fuertemente con los grupos $\equiv P-OH$ de estas sales insolubles; por tanto el comportamiento de estos cambiadores frente a diferentes aminas se ha estudiado ampliamente en los años recientes (55,73,74,75,76,77).

Las n-alquilmonoaminas son adsorbidas muy fácilmente por fosfatos de circonio tipo α , incluso de disoluciones diluidas (76), habiéndose obtenido compuestos estequiométricos que contienen dos moles de monoamina por peso fórmula de cambiador (55,74,76,77), encontrándose, además, que debido a la fuerte interacción entre las aminas y los grupos $\equiv\text{P-OH}$, los compuestos con aminas intercaladas son muy estables al calor y al lavado con otros disolventes polares (78), lo que no impide que las fases sustituidas obtenidas sigan presentando propiedades cambiadoras, como se ha demostrado al comprobarse que la n-butilamina intercalada en α -fosfato de circonio se cambia por iones Ni^{2+} e incluso por cationes voluminosos de naturaleza compleja, tales como el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (79).

Adicionalmente, la excelente retención de diferentes aminas, tales como n-butilamina y piridina, de diferente fortaleza como bases de Brönsted, se ha empleado para la determinación de la acidez superficial de algunos de estos compuestos cambiadores (74,80).

Estudios semejantes a los relatados se han realizado en compuestos, también laminares, pero de estructura diferente denominados tipo- γ . Así sobre γ -fosfato de Titanio se ha estudiado el cambio de NH_4^+ y de NH_3 (81,82), encontrándose que se cambia H^+ por NH_4^+ a pH muy bajo, y que se retiene NH_3 de disoluciones acuosas diluidas. Las fases obtenidas por ambos procedimientos son estequiométricas y se da el caso de que el NH_3 ocupa siempre la misma posición como ión NH_4^+ lo cual probablemente es debido a que se encuentra protonado por los grupos $\equiv\text{P-OH}$ del cambiador (81).

De todo lo dicho, estamos de acuerdo con Behrendt (75), cuando resalta la mayor facilidad que presentan las sa-

les ácidas insolubles de metales tetravalentes, de estructura en capas, para la formación de compuestos de intercalación, si las comparamos con las de naturaleza amorfa, pero también creemos que las propiedades de cambio, y la facilidad de intercalación de moléculas e iones depende de la superficie accesible y del espacio interlaminar de las sustancias empleadas.

Las propiedades de la superficie de las partículas o fibras cristalinas de estas sales son muy interesantes desde el punto de vista práctico. Las especies voluminosas no pueden difundir, o difunden muy lentamente dentro de la estructura cristalina; por tanto, en muchos casos, el proceso de cambio o la adsorción de gases tiene lugar únicamente sobre la superficie externa, pero, tampoco hay que olvidar en este punto que recientemente algunos de los fosfatos, parcialmente sustituidos con iones de metales de transición, han sido utilizados como catalizadores (83,84) y que la actividad catalítica está íntimamente relacionada con la extensión de la superficie (85). Por este procedimiento se han logrado preparar catalizadores metálicos soportados, en los que, por alcanzar el metal un alto grado de dispersión, presentan una actividad catalítica elevada en la oxidación de CO a CO₂, creyéndose pueden desempeñar un importante papel en los procesos de descontaminación atmosférica.

Algunas técnicas de medida de superficies hacen uso precisamente de la adsorción de cationes, tales como Cs⁺, NH₄⁺, para determinar la superficie específica de los sólidos en estudio (85,86,87), encontrándose que dicha área depende del tamaño de partícula, íntimamente relacionado a su vez con el método de preparación y la naturaleza de los contraiones que están situados en la superficie de las partículas cristali-

nas(30). Pero tan sólo Horsley y Nowell (88,89), y en menor medida Clearfield (85), han aplicado las técnicas de adsorción de N_2 , a la medición de la superficie externa de algunos de estos cambiadores, tal como suele ser habitual.

De cuanto se ha expuesto, podemos concluir que aún cuando, el sistema Ce(IV)-fosfato, en una gran extensión, y el sistema Th(IV)-fosfato, en menor medida, han sido estudiados por diferentes investigadores, existen aún serias dificultades para interpretar los numerosos datos disponibles en orden a establecer la constitución química de las distintas variedades obtenidas de los mismos y las causas de sus principales propiedades. Por otra parte, tampoco existe información suficiente sobre sus posibles aplicaciones como cambiadores frente a iones de metales de transición que pudieran ser empleados en procesos de catálisis heterogénea.

Pretendemos pues, exponer en esta memoria los resultados obtenidos al sintetizar dos variedades de fosfatos de Ce(IV) y de Th(IV), de naturaleza fibrosa, con el fin de caracterizarlas y estudiar en ellas sus principales propiedades con vistas a futuras aplicaciones.

El trabajo experimental lo hemos dividido en dos partes fundamentales; en la primera hemos estudiado la evolución de las principales propiedades responsables de la actividad superficial-superficie, textura porosa y centros ácidos-con la temperatura; para lo cual hemos aplicado las técnicas de adsorción de N_2 , de n-butilamina y de porosimetría de Hg a diferentes muestras de fosfatos fibrosos de Ce(IV) y de Th(IV), tratados previamente a 110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C y 600°C durante 12 h. En la segunda fase se ha estudiado el proceso de adsorción de amoníaco, metilamina y etilami-

na, en estado de vapor y a la temperatura de 0°C, sobre los fosfatos sintetizados, y se han identificado las fases obtenidas utilizando para ello las técnicas disponibles más apropiadas.

II.- MATERIALES Y METODOS

II.- MATERIALES Y METODOS

Para la realización del trabajo experimental contenido en esta Memoria, se han utilizado los materiales y se han empleado los métodos experimentales que se describen a continuación:

2.1.- Síntesis de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV)

Se han sintetizado dos fosfatos, uno de Ce(IV) y otro de Th(IV), de naturaleza fibrosa, siguiendo para ello los métodos que se indican a continuación.

2.1.1.- Obtención de fosfato de Ce(IV) fibroso

Para la síntesis del fosfato de Ce(IV) (CeP) fibroso se ha seguido el método propuesto por Alberti y colaboradores (32). Para ello, se añaden 750 ml de una disolución de sulfato de Cerio(IV), 0,05M en ácido sulfúrico 0,5M, gota a gota (con una velocidad aproximada de 3 ml por minuto) a 750 ml de una disolución de ácido fosfórico 6M, bajo agitación y a una temperatura de $94 \pm 4^\circ\text{C}$. La suspensión de apariencia lechosa obtenida bajo estas condiciones, se mantuvo en agitación durante cuatro horas a la temperatura indicada. El precipitado, así obtenido, se filtra en caliente sobre filtro de vidrio poroso, y posteriormente, se lava con agua destilada hasta que las aguas de lavado no contengan iones sulfato (ensayo del Ba^{2+}) y presenten un pH comprendido entre 3 y 4.

El precipitado, una vez lavado, se dejó secar al aire, y a continuación se molturó y tamizó hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 105μ guardándose en un desecador con ácido sulfúrico 1:1 hasta alcanzar peso constante.

2.1.2.- Obtención de fosfato de Th(IV) fibroso.

La síntesis del fosfato fibroso de Th(IV) (ThP), se ha realizado de acuerdo con el método propuesto por Alberti y Costantino (13), siguiendo al mismo, 750 ml de una disolución de nitrato de torio(IV) 0,1M en ácido nítrico 1M, se añaden gota a gota (con una velocidad aproximada de 1 ml por minuto) a 750 ml de una disolución de ácido fosfórico 2M, bajo agitación y a una temperatura próxima a 100°C (100±5°C). La suspensión del precipitado obtenido en estas condiciones, se mantuvo en agitación durante 40 horas a la misma temperatura de síntesis. El precipitado se filtra en caliente sobre un filtro de vidrio molido y posteriormente se lava con agua destilada hasta que las aguas de lavado presenten un pH comprendido entre 3 y 4.

Una vez lavado el precipitado, se dejó secar al aire, y a continuación se molidó y tamizó para separar la fracción de tamaño de partícula inferior a 105 μ conservándose ésta a continuación en un desecador con ácido sulfúrico 1:1 hasta alcanzar peso constante.

2.1.3.- Preparación de las muestras activadas a distintas temperaturas.

Con el fin de estudiar la influencia que puede ejercer la temperatura sobre las propiedades de la superficie de las sustancias sintetizadas, se trataron al aire muestras de cada una de ellas a 110°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C y 600°C. Las muestras tratadas a 110°C y 150°C se mantuvieron a la estufa, a dichas temperaturas, el tiempo necesario para alcanzar peso constante. El tratamiento de las mues-

tras restantes se llevó a cabo en un horno Heraeus tipo KR 170, prolongándose durante 12 horas.

2.2.- Análisis de las muestras

Con el fin de determinar las relaciones fosfato-cerio y fosfato-torio en cada una de las muestras preparadas, y la cantidad de amoniaco, metilamina ó etilamina retenidas por las mismas, se analizaron de acuerdo con los procedimientos que se describen a continuación.

Una cantidad de aproximadamente 100 mg de CeP se disolvió en 10 ml de ClH 6M, llevando dicha disolución a ebullición suave hasta eliminación total del cloro formado al reducirse el Ce(IV) a Ce(III). A continuación se dejó enfriar la disolución y se transfirió cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml de capacidad, diluyendo con SO_4H_2 1N hasta dicho volumen (43). En partes alícuotas de esta disolución se determinaron separadamente el contenido en Cerio y fosfatos de la misma.

El Ce se determinó siguiendo el método propuesto por Greenhaus (90) basado en la medida espectrofotométrica del Ce(III).

Los fosfatos se analizaron espectrofotométricamente siguiendo el método propuesto por Bernhart (91) basado en la determinación calorimétrica del ión fosfomolibdato formado por la reacción de los fosfatos presentes en la disolución con molibdato amónico.

Por su parte, para el análisis del ThP se siguió el procedimiento indicado por Alberti y Costantino (13), para

lo cual, se tomó una cantidad comprendida entre 100 y 200 mg de ThP y se disolvió en el menor volumen posible de ácido nítrico concentrado y caliente. La disolución obtenida se diluyó con agua destilada hasta 100 ml en matraz aforado y de él se tomaron partes alícuotas para analizar cada uno de los componentes.

El Th se determinó pesándolo como ThO_2 , previa precipitación como oxalato y calcinación a 850°C durante doce horas (92).

Los fosfatos se identificaron tal como se ha indicado anteriormente para el CeP.

Las cantidades de amoníaco, metilamina o etilamina retenidas por las diferentes muestras de fosfatos, se analizaron siguiendo el procedimiento de Kjeldahl (93).

Las medidas espectrofotométricas se efectuaron en un espectrofotómetro Beckman "Acta III" Century, utilizando cubetas de cuarzo de un centímetro de espesor.

2.3.- Estudios térmicos

Los diagramas termogravimétricos se obtuvieron en un equipo Mettler T.A.-3000, provisto de un calorímetro diferencial C.D.S.-20 y una termobalanza TG-50.

El intervalo de temperaturas estudiado fué el comprendido entre la temperatura ambiente y 800°C .

La velocidad de calentamiento fué de 10°C/min. Los diagramas de A.T.G. se efectuaron en atmósfera dinámica de aire, y los de CDS en atmósfera estática de aire.

2.4.- Espectroscopía infrarroja

Los espectros de absorción IR se han registrado en un equipo Perkin-Elmer 983-G. Las muestras se prepararon en forma de pastillas, utilizando KBr como medio dispersante. En algunos casos se utilizó polietileno como diluyente.

El intervalo de número de ondas explorado ha sido el comprendido entre 4000 cm^{-1} y 200 cm^{-1} en el caso de las pastillas de BrK. Cuando se usó polietileno el intervalo ha sido 600 cm^{-1} a 180 cm^{-1} .

2.5.- Difracción de R-X

Para el estudio de los fosfatos preparados mediante difracción de R-X se ha seguido el método de Debye-Scherrer, utilizándose radiación Cu K_α con monocromador de grafito.

El equipo empleado ha sido un difractómetro Phillips PW 1050/70 operándose a 40 Kvolts, 40 mA.

2.6.- Determinaciones potenciométricas

Las valoraciones potenciométricas de los fosfatos preparados se han realizado con cantidades de muestra de 7 mg de peso aproximado en el caso del CeP y comprendidos entre 10 mg y 30 mg para los ThP, suspendidos en 20 ml de agua destilada y desgasificada.

La operación se llevó a cabo en un potenciómetro Radiometer TTT-60 provisto de registro gráfico, utilizando para la valoración una disolución de NaOH 10^{-2} M, previamente contrastada.

2.7.- Determinación de los centros ácidos superficiales

La evaluación de los centros ácidos superficiales de las muestras se ha realizado de acuerdo con el método siguiente descrito en bibliografía (94,95).

Muestras de cada fosfato preparado y activado, se sumergieron en n-butilamina pura, recién destilada, suministrada por la casa Carlo Erba, de calidad R.A. Transcurridos diez días, se evaporó la n-butilamina que cubría y empapaba las muestras y éstas se pusieron a vacío de 10^{-3} torr durante 24 horas. Transcurrido dicho tiempo se registró un diagrama termogravimétrico de cada una de las muestras, con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y 800°C .

El estudio termogravimétrico se ha hecho en el equipo citado en el apartado 2.3.

2.8.- Adsorción de Gases

Se han estudiado los procesos de adsorción de N_2 a 77K y 90K y de amoníaco, metilamina y etilamina a 273K.

2.8.1.- Adsorción de Nitrógeno

La adsorción física de Nitrógeno se llevó a cabo en un aparato volumétrico de precisión, diseñado en este Departamento y construido por el Servicio de Soplado de vidrio de esta Universidad, el cual muestra algunas variaciones sobre uno ya descrito (96). En dicho aparato, las medidas de la presión se han efectuado con un Baratrón de la casa MKS, el cual permite medir presiones de 1 a 1000 torr con una precisión de 0,01 torr. Para evitar el posible ataque del sistema de medida ha sido necesario aislar dicha zona del mercurio, habiéndose sustituido para ello la difusora de mercurio por una de aceite de silicona y colocando en el aparato las trampas frías adecuadas para que en ningún caso llegue a la zona de medida vapor de Hg.

El Nitrógeno empleado fué suministrado por la S.E.O. con una pureza del 99,998%.

Las muestras de fosfatos estudiadas se desgasificaron a 95°C durante el tiempo necesario para que el sistema alcance la presión de 10^{-6} torr.

2.8.2.- Adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina

La adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina se realizó en un aparato gravimétrico convencional, proyectado en el Departamento y construido por el Servicio de Soplado de vidrio de la Universidad de Granada. El aparato está diseñado de forma que pueden utilizarse hasta dos cámaras de adsorción simultáneamente en cuyo interior se suspende, mediante un capilar de vidrio, una espiral de cuarzo, de la que cuelga un

cubilete de platino en el que se coloca la muestra a estudiar. Las espirales de cuarzo nos fueron suministrados por Thermal Syndicate (Inglaterra) y pueden soportar una carga máxima de 0,5 g.

Las elongaciones sufridas por la espiral se midieron con un catetómetro Ealing fabricado por "The Precision Tool Instruments" (Surrey, Inglaterra), que puede apreciar hasta 0,01mm.

Las cámaras de adsorción van conectadas a un sistema de alto vacío (formado por una bomba rotatoria de aceite Edwards, modelo ED-50, capaz de alcanzar un vacío de $5 \cdot 10^{-4}$ torr, y una difusora de mercurio, capaz de llegar a 10^{-6} torr), a un sistema de entrada de gases y a un sistema de medida de presión.

Para comprobar la presión durante el proceso de desgasificación se dispone de un vacuómetro tipo McLeod, y para medir las presiones de gas superiores a 10^{-1} torr, se ha instalado un manómetro diferencial de presión, una de cuyas ramas está conectada al sistema de vacío, y la otra a la cámara de adsorción.

La desgasificación de las muestras se efectuó a 80°C y durante el tiempo necesario para que el sistema alcance la presión de 10^{-6} torr.

El amoniaco nos fué suministrado por SEO y es de la máxima pureza fabricada por esta casa. La metilamina y la etilamina nos fueron suministradas por la casa Merck y contienen un 98,5% de pureza.

2.9.- Densidad con He

Con el fin de obtener la información adecuada para el cálculo del volumen total de poros, se determinó la densidad de algunas muestras con Helio, a 34°C. Para ello se ha utilizado un aparato de vidrio construido en este Departamento, el cual es una modificación al descrito por Walker (97).

2.10.- Porosimetría de Mercurio

La porosimetría de mercurio permite determinar el volumen de mesoporos y macroporos ($\phi > 7,5$ nm), mediante la penetración de mercurio bajo presión en los mismos. La ecuación desarrollada por Washburn (98) relaciona el radio de los poros con la presión externa, dando una proporcionalidad inversa entre ambas magnitudes.

La técnica consiste en medir el volumen de mercurio que ha penetrado en los poros a cada presión determinada. Para ello se ha utilizado un aparato Carlo Erba modelo 200, que permite llegar hasta presiones de 2000 Kg/cm^2 .

La muestra se pesa y se coloca en un dilatómetro en el que se desgasifica hasta 10^{-3} torr. Una vez alcanzado este vacío se llena de mercurio el dilatómetro y a presión atmosférica se introduce en el porosímetro, en el cual es sometido a altas presiones y se registra el volumen de mercurio introducido en la muestra en función de la presión ejercida.



III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.- Caracterización de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) e influencia de la temperatura en las propiedades de superficie.

Tal como indicamos en la introducción, en la primera parte de nuestro trabajo procedimos a la síntesis de dos fosfatos fibrosos de Ce(IV) y Th(IV), que analizamos y caracterizamos adecuadamente en cuanto a las propiedades más interesantes para nuestros fines, y estudiamos la evolución que sufrían las mismas al calentar diferentes muestras a temperaturas comprendidas entre 110°C y 600°C. Los resultados experimentales obtenidos al seguir los métodos descritos en el capítulo anterior se indican a continuación.

3.1.1.- Síntesis de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV)

Se ha llevado a cabo la síntesis de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) en la forma descrita en el apartado 2.1.

3.1.1.1.- Síntesis del fosfato de Ce(IV) fibroso

La preparación del fosfato de Ce(IV) fibroso se ha realizado siguiendo el método descrito en el apartado 2.1.1., obteniéndose cada vez unos 10 g de producto, por lo que fué necesario repetir la operación indicada hasta 10 veces, para lograr unos 100 g. Se analizó el contenido en Cerio y fosfato de cada una de las porciones y se obtuvo el espectro IR de tres de las muestras elegidas al azar, para obtener información sobre la homogeneidad del producto. Como los datos obtenidos

fueron coincidentes para todas ellas, se mezclaron y molturaron hasta un tamaño inferior a 105μ . A continuación se pasó el producto a un desecador con SO_4H_2 1:1, donde se mantuvo, hasta que alcanzó peso constante.

Cuando las muestras alcanzaron un peso constante, se tomaron porciones de cada una de ellas y se calentaron a 110°C , 150°C , 200°C , 250°C , 300°C , 400°C , 500°C y 600°C , tal como se describe en el apartado 2.1.3.

3.1.1.2.- Síntesis del ThP (IV) fibroso

Para la síntesis del fosfato de torio fibroso se procedió tal como se describe en el apartado 2.1.2., obteniéndose unos veinte gramos cada vez que se repite la operación. La preparación de todo el fosfato de torio se hizo en cinco fases. El producto obtenido en cada una de ellas se caracterizó mediante el análisis de su contenido en fosfato y torio y la obtención de su espectro IR. Una vez comprobado que las fases obtenidas presentaban idénticas características, se mezclaron, se molturaron y tamizaron hasta un tamaño inferior a 105μ y se guardaron en un desecador con SO_4H_2 1:1.

Una vez que el producto había alcanzado peso constante, se tomaron porciones del mismo y se calentaron a las mismas temperaturas que las indicadas en el caso del CeP.

3.1.2.- Análisis de las muestras

Una vez que las muestras alcanzaron peso constante en el desecador, sobre SO_4H_2 1:1, se analizaron en la forma

descrita en el apartado 2.2. con el fin de determinar la relación fosfato-Cerio y fosfato-Torio, respectivamente. El análisis se repitió tres veces obteniéndose los siguientes valores medios:

	<u>CeP</u>	<u>ThP</u>
Fosfato:metal	1,83	1,84

3.1.3.- Estudio térmico

En las figuras 3.1 a 3.4 aparecen reproducidos los diagramas de CDS, TG y DTG obtenidos para los fosfatos de Ce y de Th secos a 110°C y los diagramas de TG y DTG de las muestras activadas a las distintas temperaturas.

En la Tabla 3.1. se indican las pérdidas de peso observadas al estudiar el diagrama de TG de las muestras de CeP y ThP, desecadas a 110°C y 150°C y activadas a las temperaturas de 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C y 600°C.

3.1.4.- Espectros I.R.

Los espectros IR de los fosfatos de Cerio y Torio activados a las distintas temperaturas aparecen en las figuras 3.5 y 3.6, en las que también se han incluido los espectros I.R. de los residuos obtenidos después de realizar los diagramas de TG de las distintas muestras.

3.1.5.- Diagramas de R-X

Los difractogramas de R-X obtenidos para las distintas muestras de CeP y ThP se recogen en la Figura 3.7.

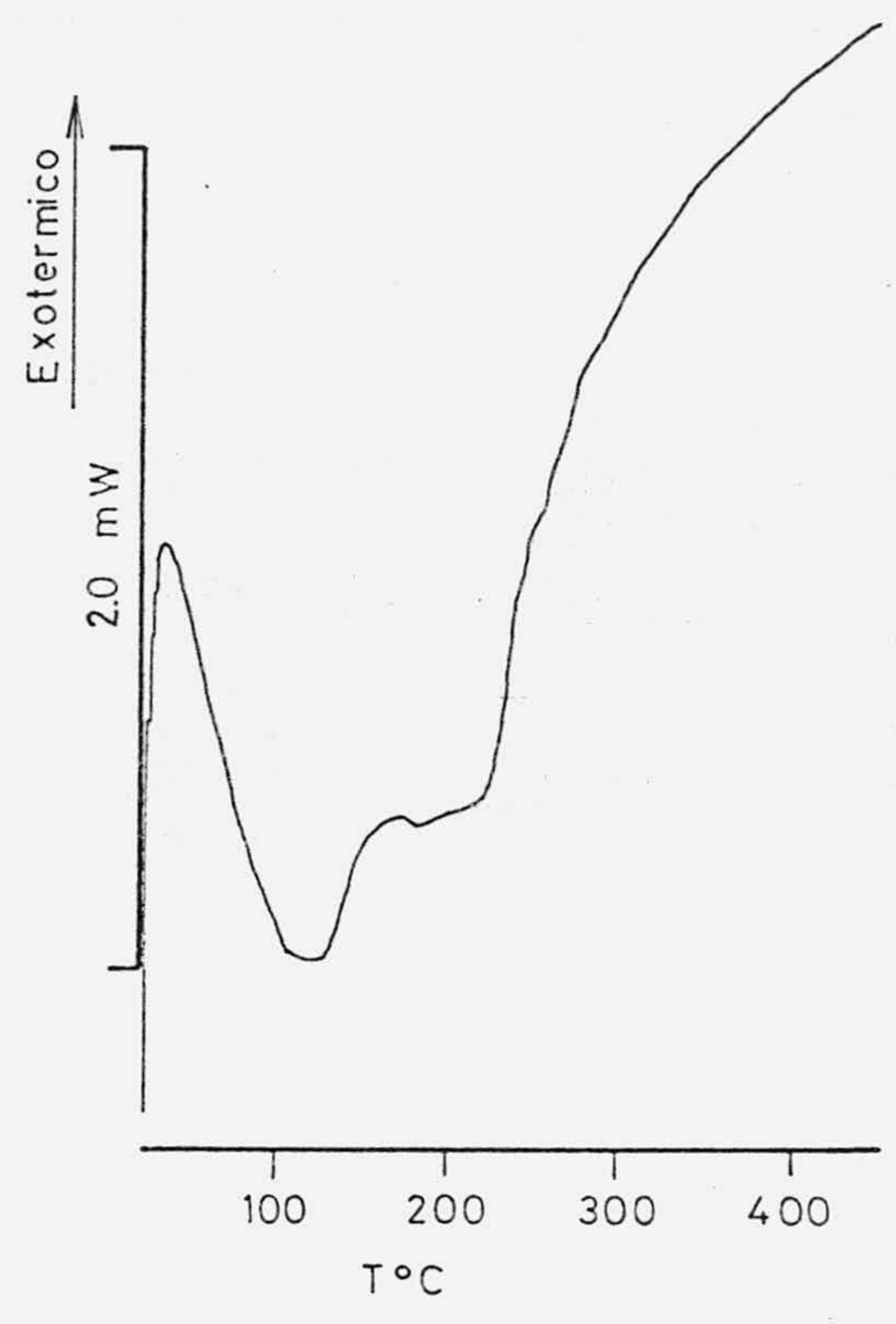
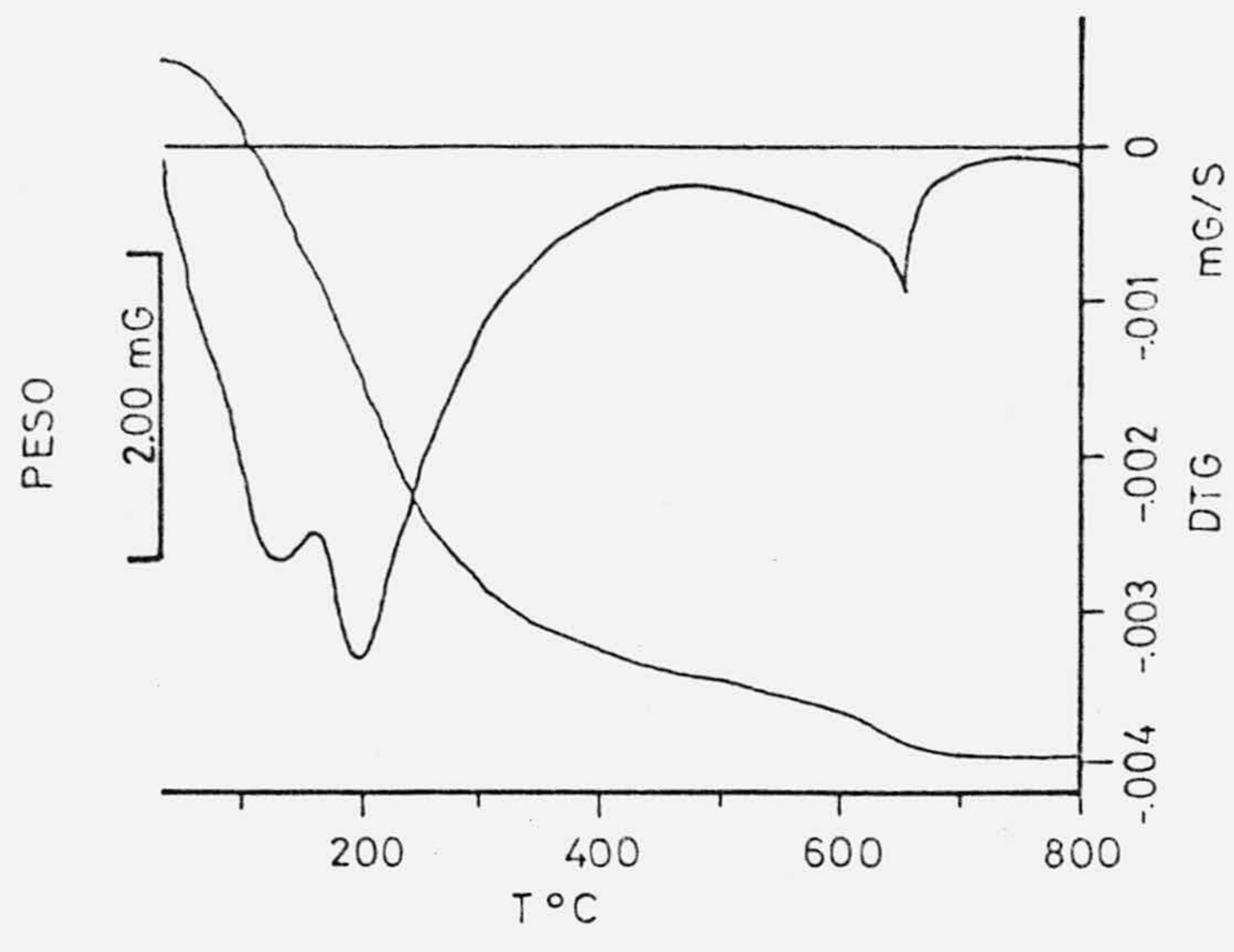


FIGURA 3.1.- Diagrama de TG, DTG y CDS para CeP seco a 110°C.

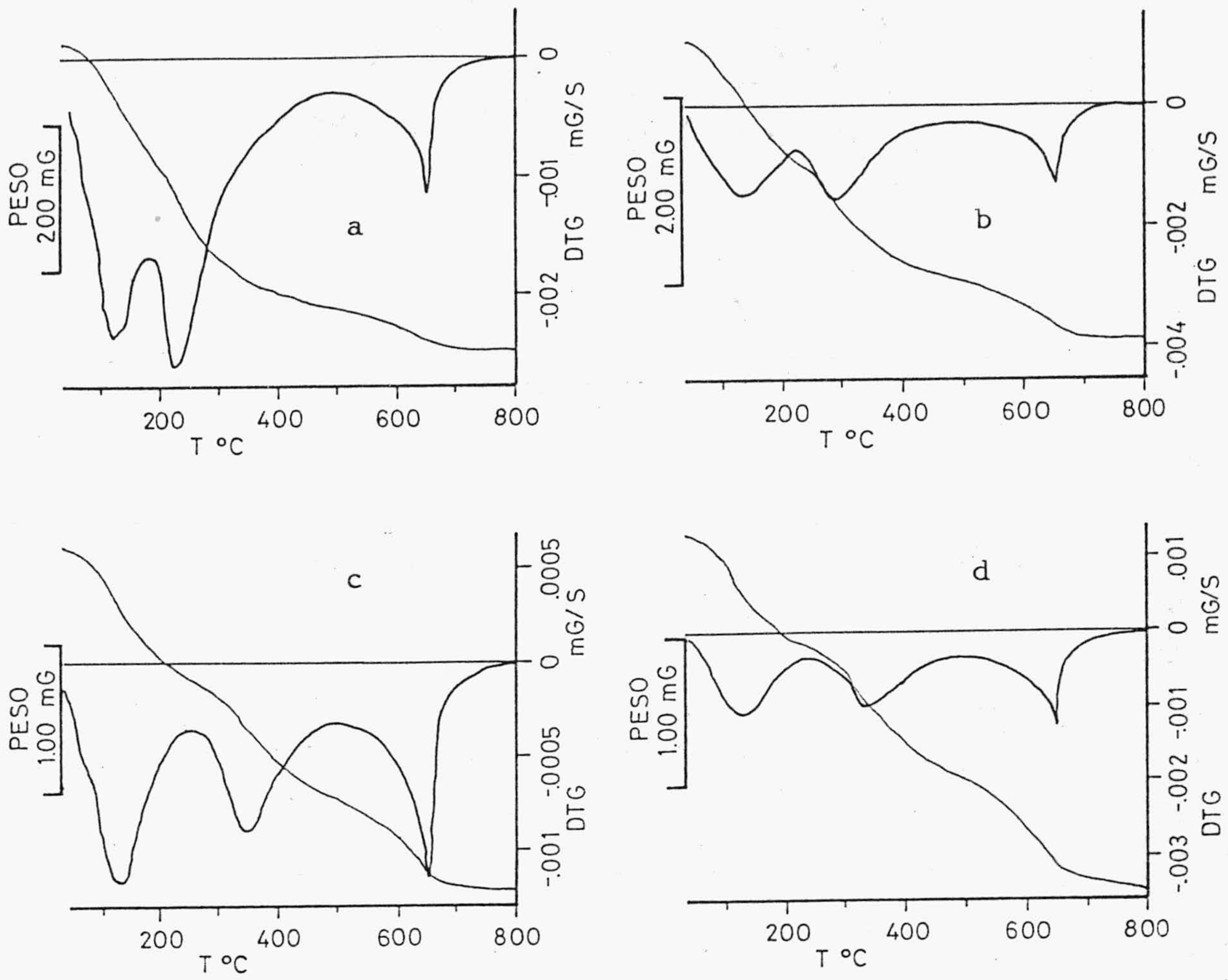


FIGURA 3.2.- Diagramas de TG y DTG para las muestras de CeP:
 a) 150°C, b) 200°C, c) 250°C y d) 300°C.

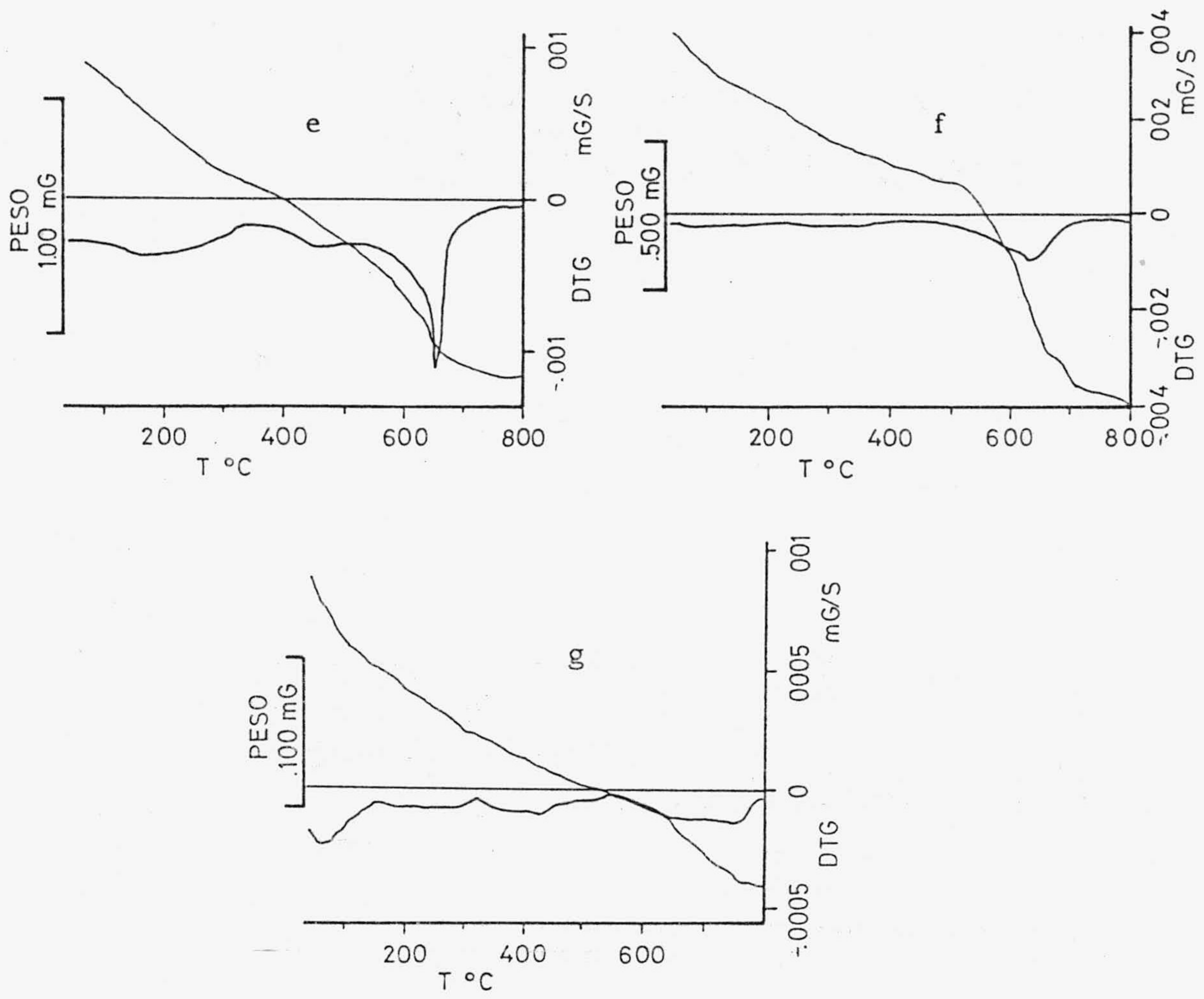


FIGURA 3.2 (Continuación).- e) 400°C, f) 500°C y g) 600°C.

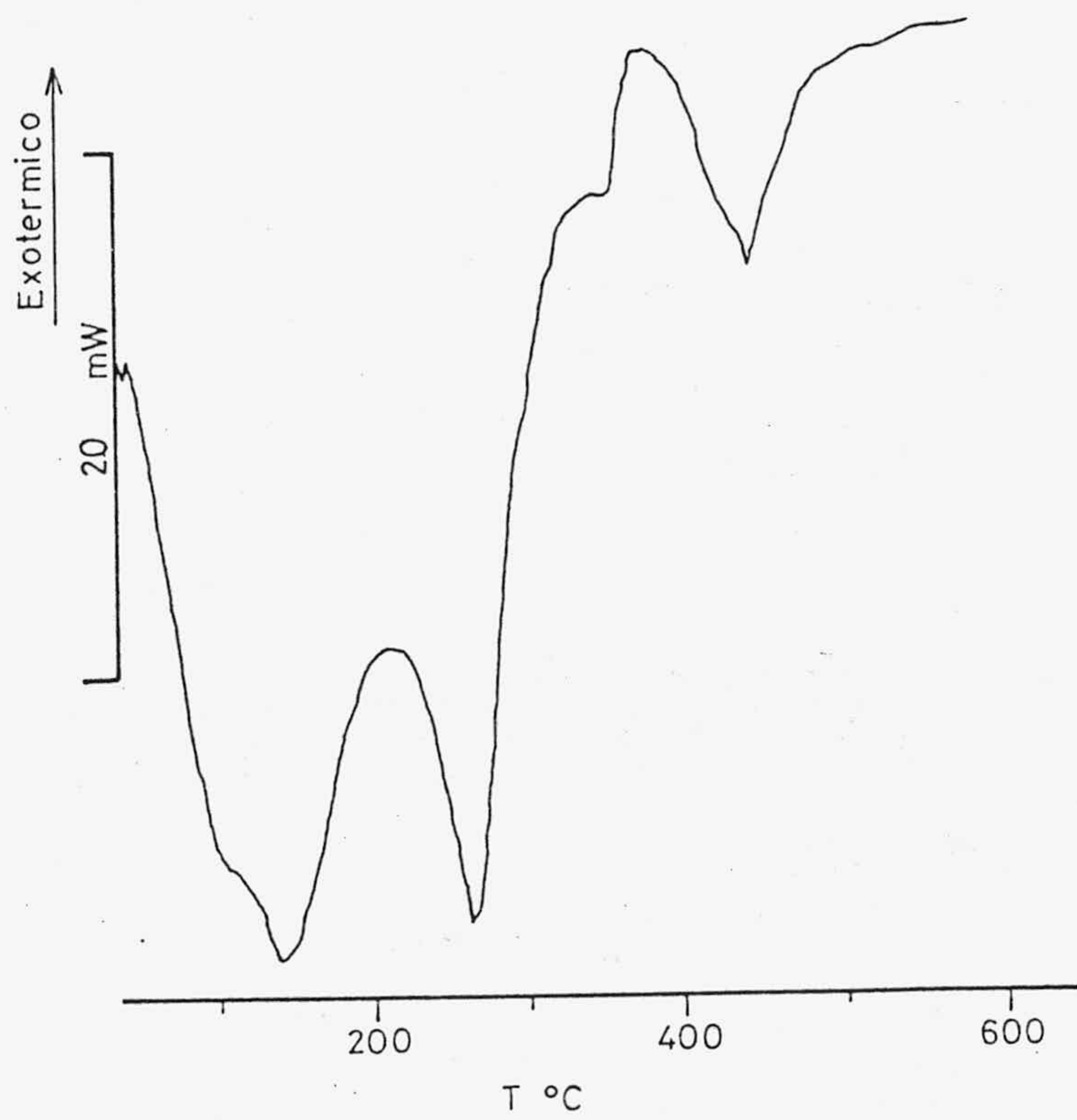
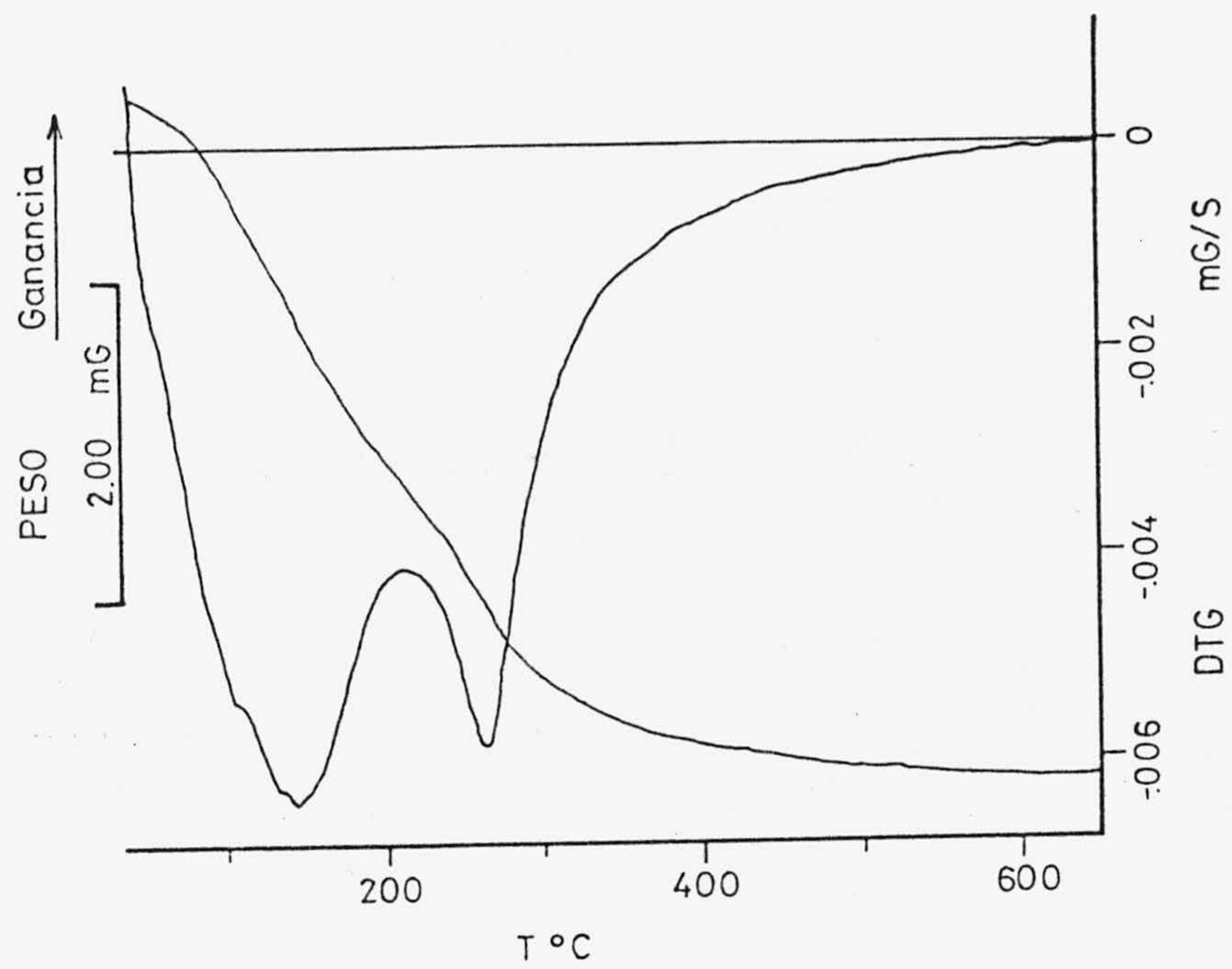


FIGURA 3.3.- Diagrama de TG, DTG y CDS para ThP seco a 110°C.

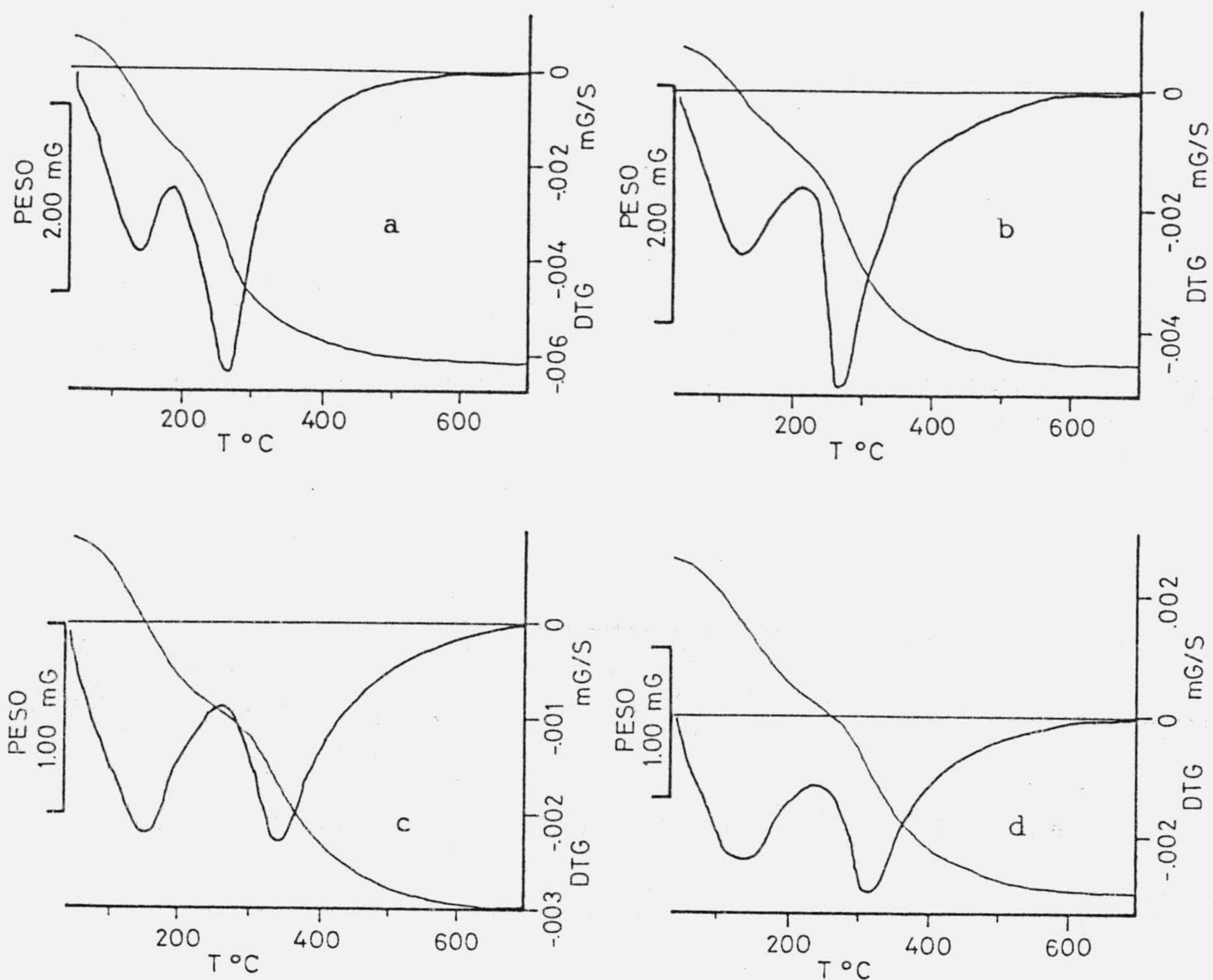


FIGURA 3.4.- Diagramas de TG y DTG para las muestras de ThP:
a) 150°C, b) 200°C, c) 250°C y d) 300°C.

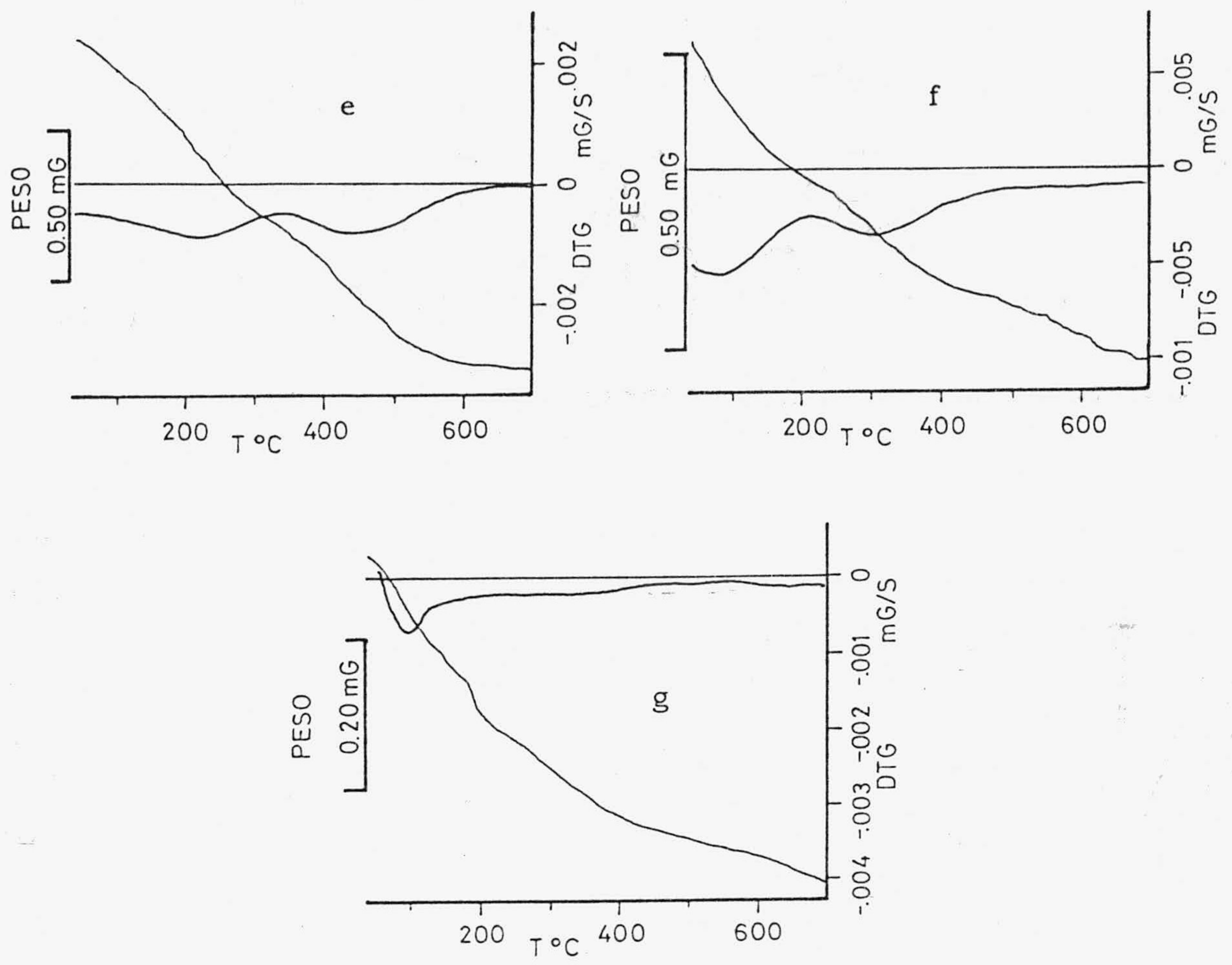


FIGURA 3.4 (Continuación).- e) 400°C, f) 500°C y g) 600°C.

TABLA 3.1

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO
 DE LOS FOSFATOS DE Ce(IV) y Th(IV) PREPARADOS
 (Pérdidas de peso en %)

T ^a (°C)	CeP			ThP	
	Total	Hasta 500°C	Moléculas de H ₂ O	Total	Moléculas de H ₂ O
110	11,4	10,2	2,0	12,8	3,5
150	10,6	9,4	1,8	9,4	2,3
200	7,4	6,0	1,1	7,2	1,8
250	5,3	4,0	0,7	4,3	1,0
300	6,2	4,3	0,8	5,4	1,3
400	3,4	2,0	0,4	2,5	0,6
500	2,6	1,1	-	1,2	-
600	0,5	0,4	-	1,0	-

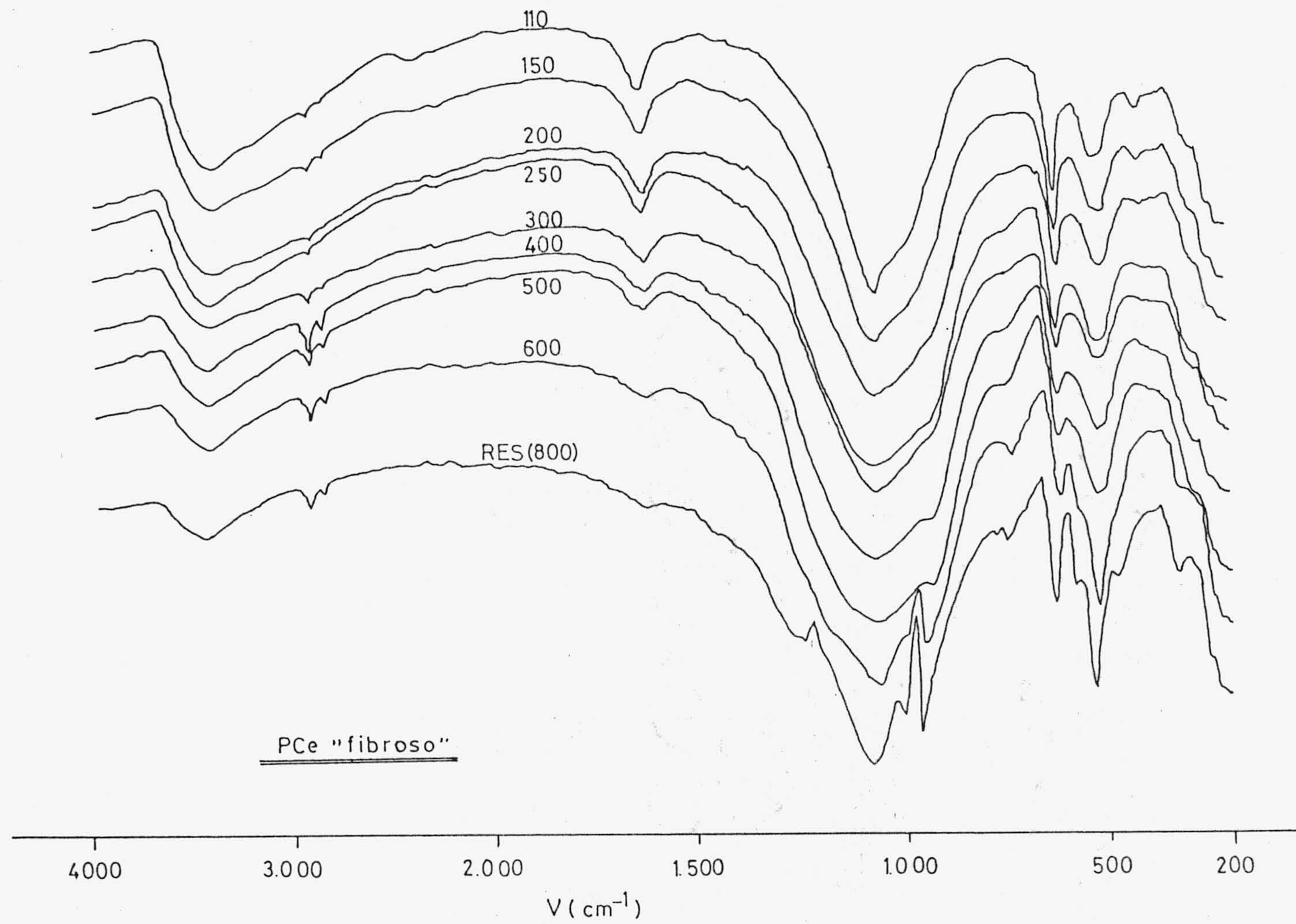


FIGURA 3.5.- Espectros IR de las muestras de CeP.

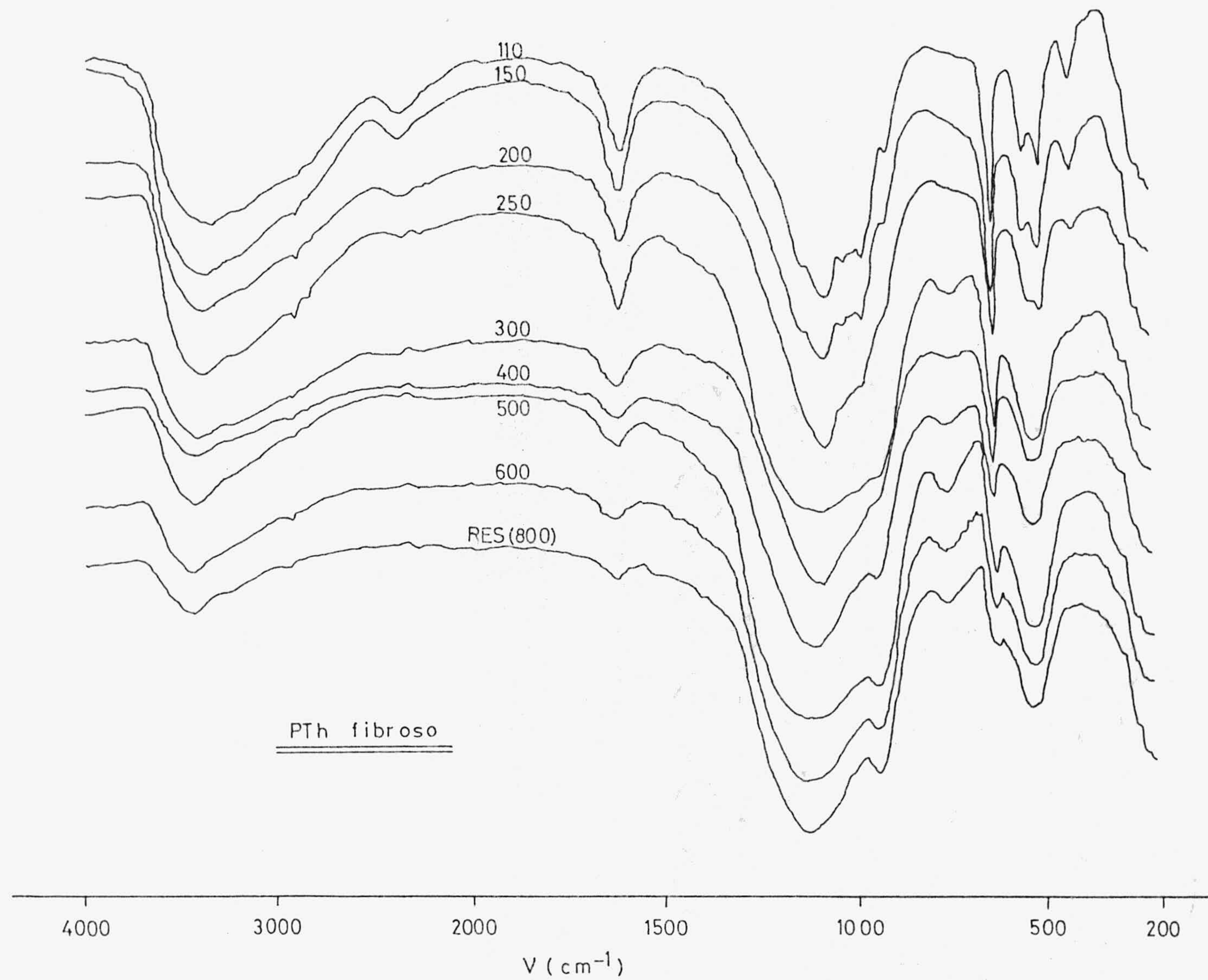


FIGURA 3.6.- Espectros IR de las muestras de ThP.

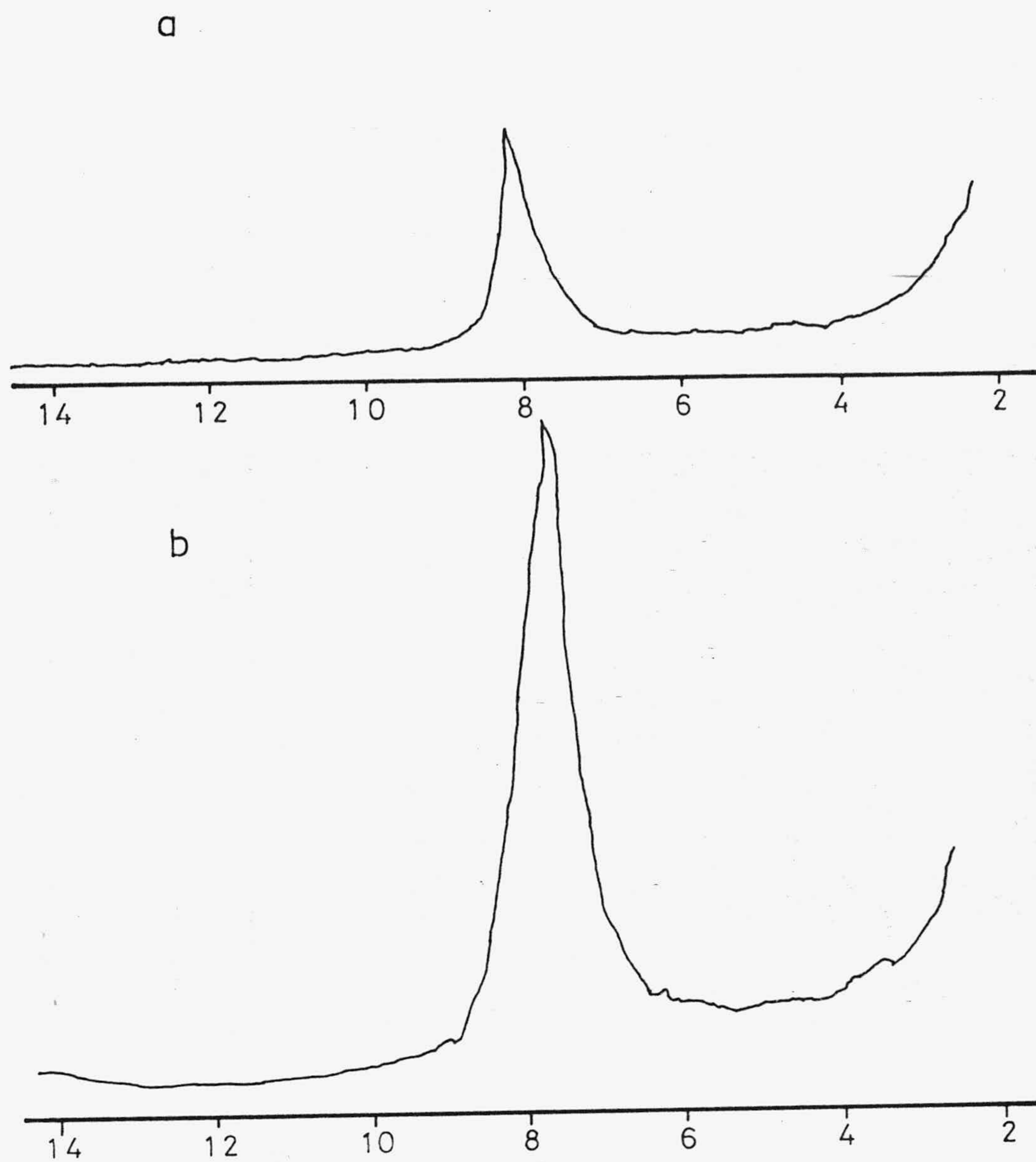


FIGURA 3.7.- Difractogramas de Rayos-X: a) CeP seco a 110°C y
b) ThP seco a 110°C.

3.1.6.- Determinaciones potenciométricas

Las curvas de valoración potenciométrica de los fosfatos de Cerio y fosfatos de Torio, secos a 110°C y 150°C y activados a 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C y 600°C, se indican en las Figuras 3.8 y 3.9 respectivamente. En la Tabla 3.2 se recogen los mmol de NaOH gastados en las determinaciones potenciométricas de las muestras de CeP y ThP estudiadas, correspondientes a los dos puntos de inflexión observados en cada curva.

3.1.7.- Centros ácidos superficiales

Operando de la forma descrita en el apartado 2.7 se han determinado los centros ácidos de la superficie de las distintas muestras empleadas en nuestro estudio.

En las figuras 3.10 y 3.11 se recogen los diagramas de TG y DTG, realizados con las muestras resultantes de saturar las diferentes muestras de CeP y ThP con n-butilamina y en la Tabla 3.3 se indican el número de centros ácidos de la superficie de las distintas muestras, calculados a partir de los citados diagramas.

3.1.8.- Adsorción de Nitrógeno

Siguiendo el método descrito en el apartado 2.8.1. se han obtenido las isotermas de adsorción - desorción de Nitrógeno a 77K sobre las muestras de CeP y ThP utilizadas. Los resultados experimentales obtenidos aparecen indicados en las Tablas 3.4 a 3.19.

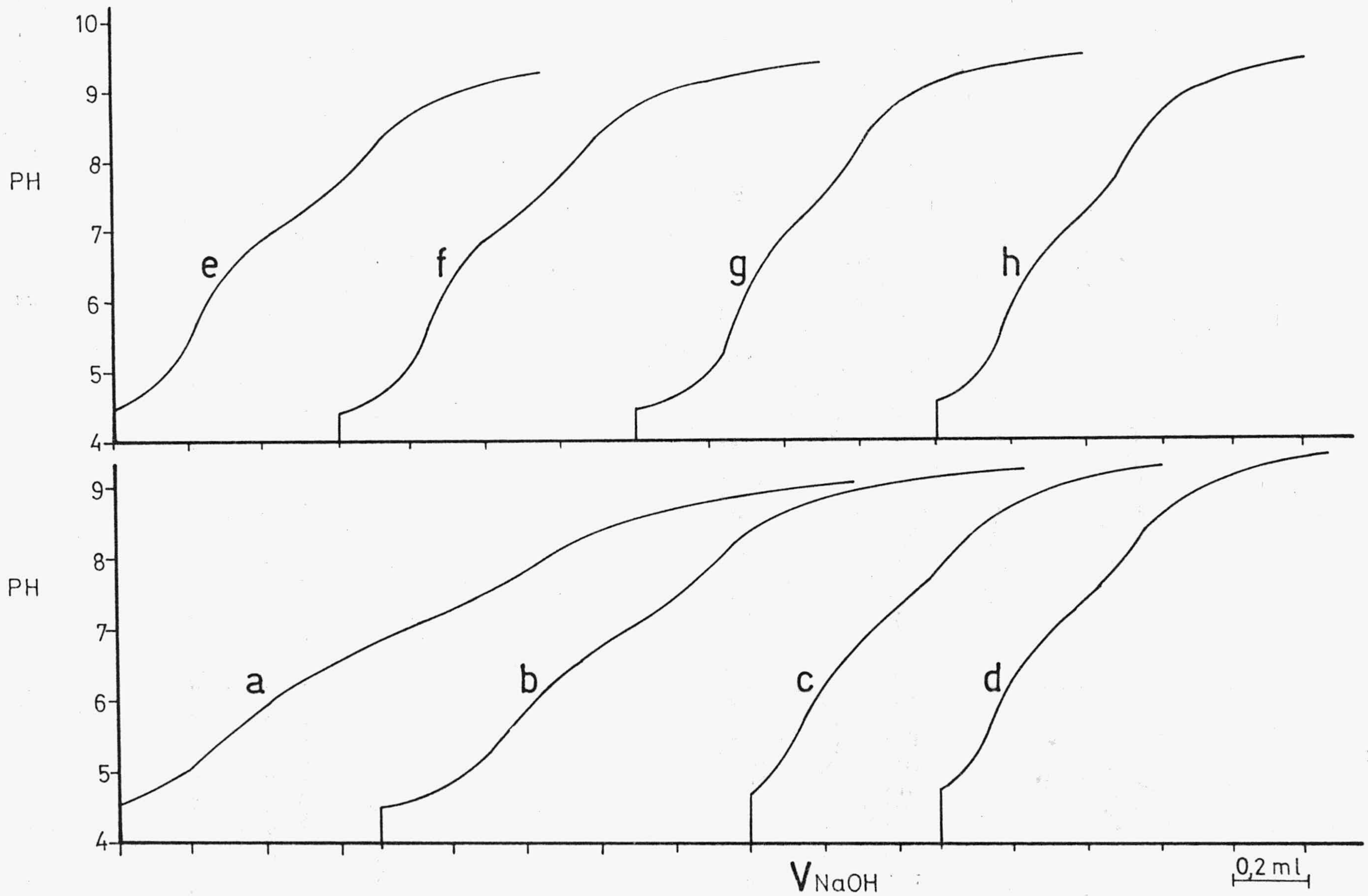


FIGURA 3.8.- Curvas de valoración potenciométrica para las muestras de CeP: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C, d) 250°C, e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

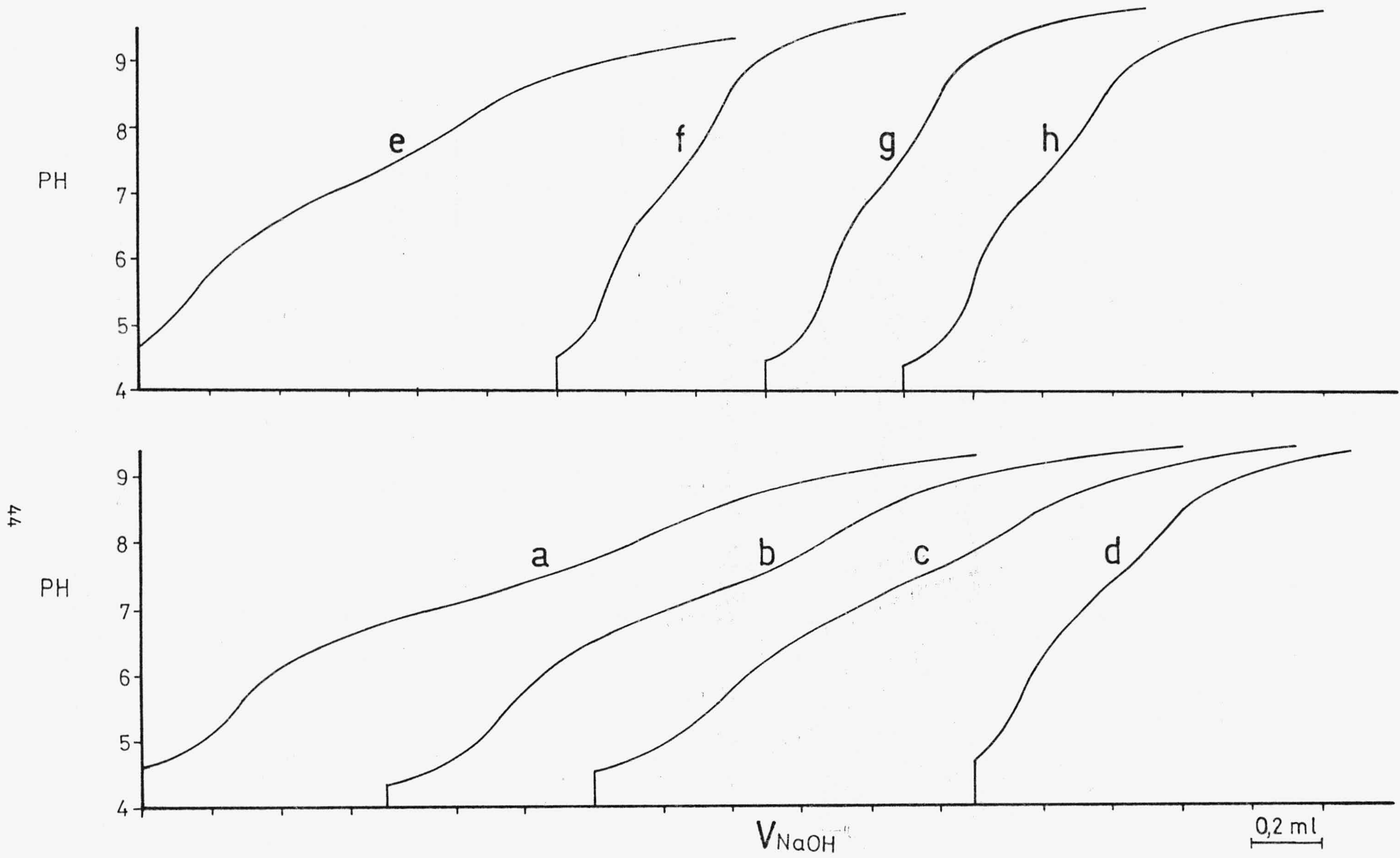


FIGURA 3.9.- Curvas de valoración potenciométrica para las muestras de ThP: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C, d) 250°C, e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

TABLA 3.2

mMOLES DE NaOH GASTADOS POR g DE MUESTRA
EN LAS VALORACIONES POTENCIOMETRICAS

T ^a (°C)	CeP		ThP	
	pH.-5,5-5,7	pH.-8,1-8,5	pH.-5,4-5,7	pH.-8,3-8,6
110	0,340	1,206	0,289	1,577
150	0,351	0,990	0,340	1,402
200	0,096	0,400	0,309	1,082
250	0,072	0,273	0,061	0,272
300	0,091	0,297	0,098	0,510
400	0,079	0,241	0,044	0,147
500	0,079	0,186	0,041	0,117
600	0,044	0,144	0,037	0,109

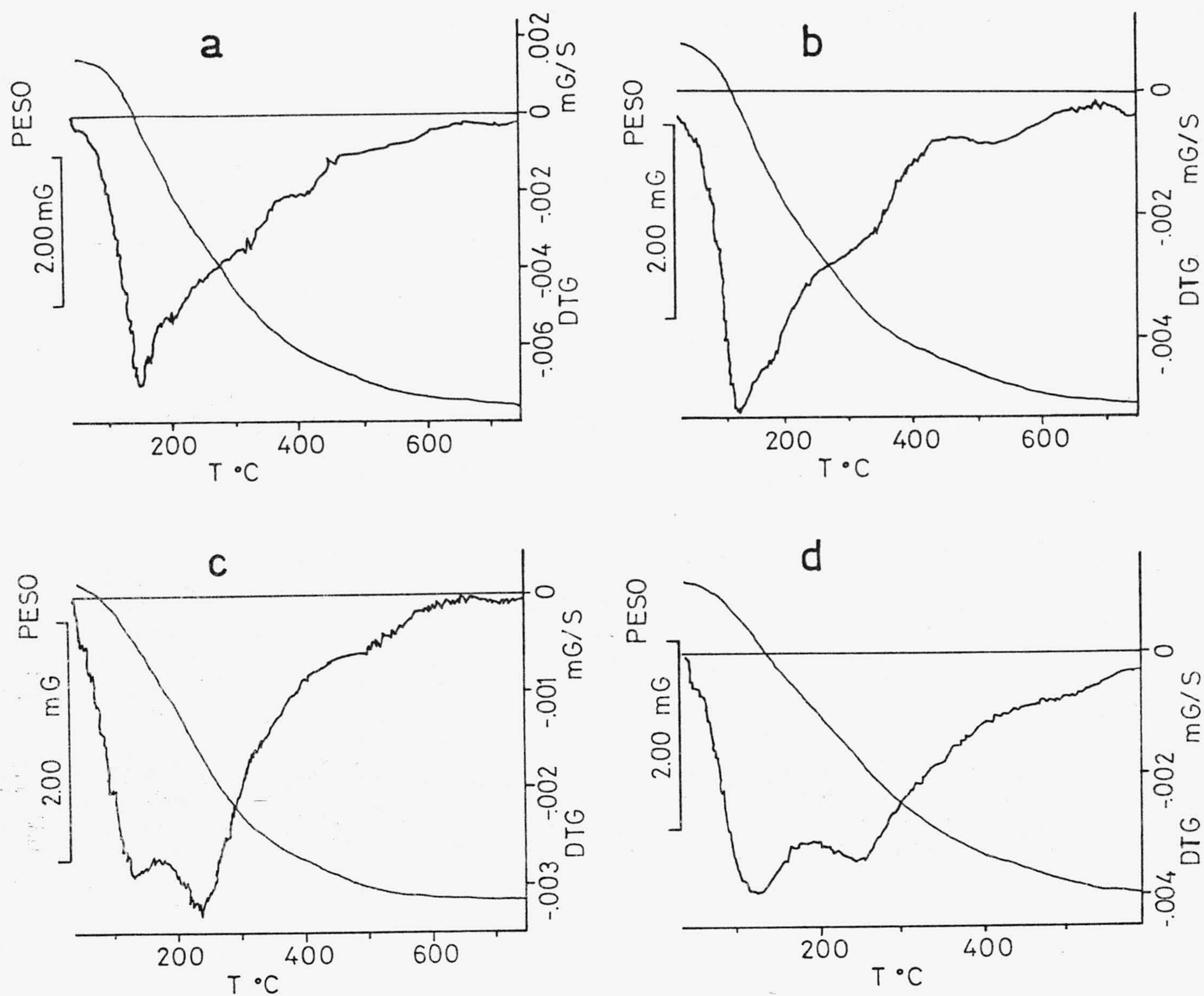


FIGURA 3.10.- Diagramas de TG y DTG de las muestras de CeP tratadas con n-butilamina: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

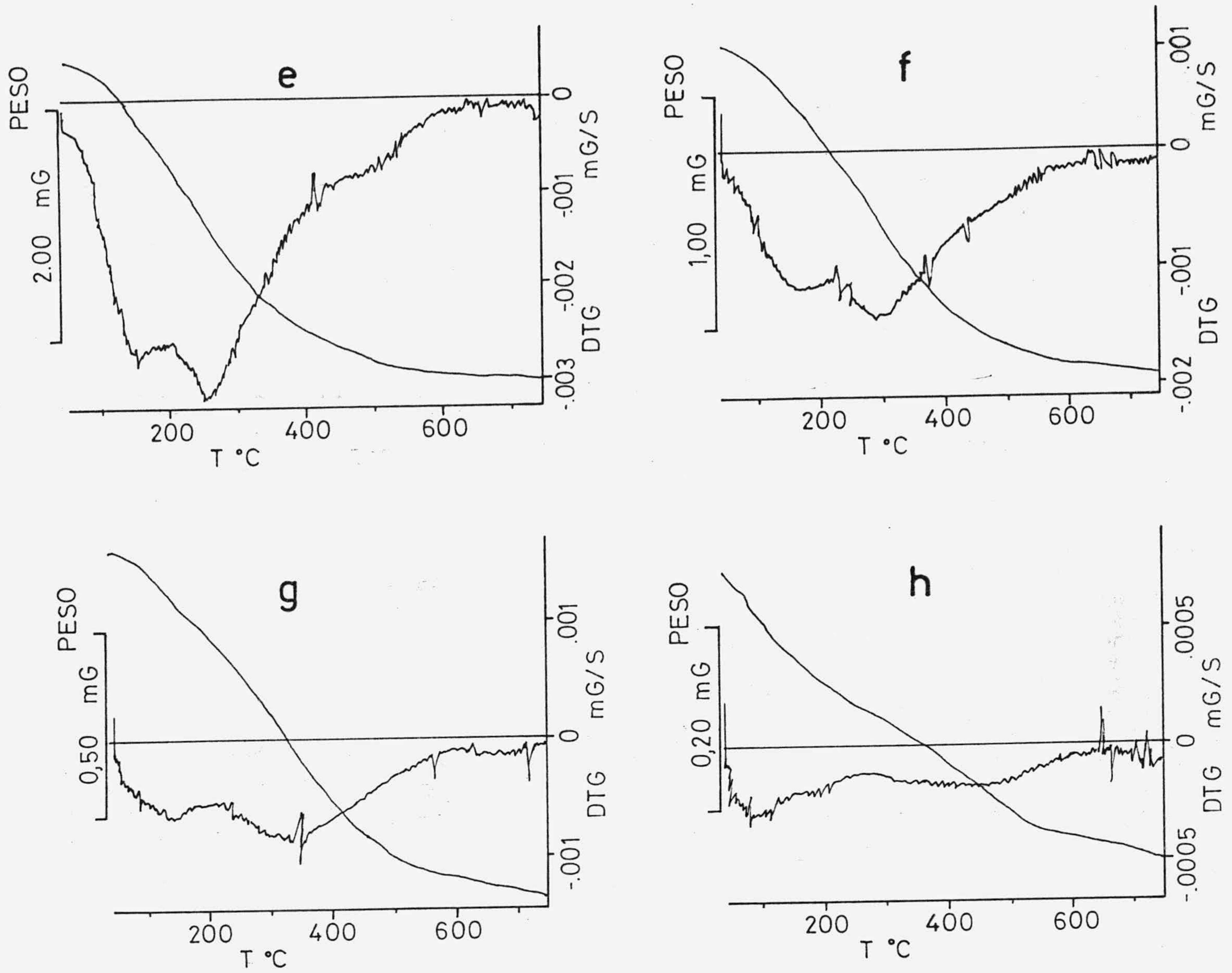


FIGURA 3.10 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

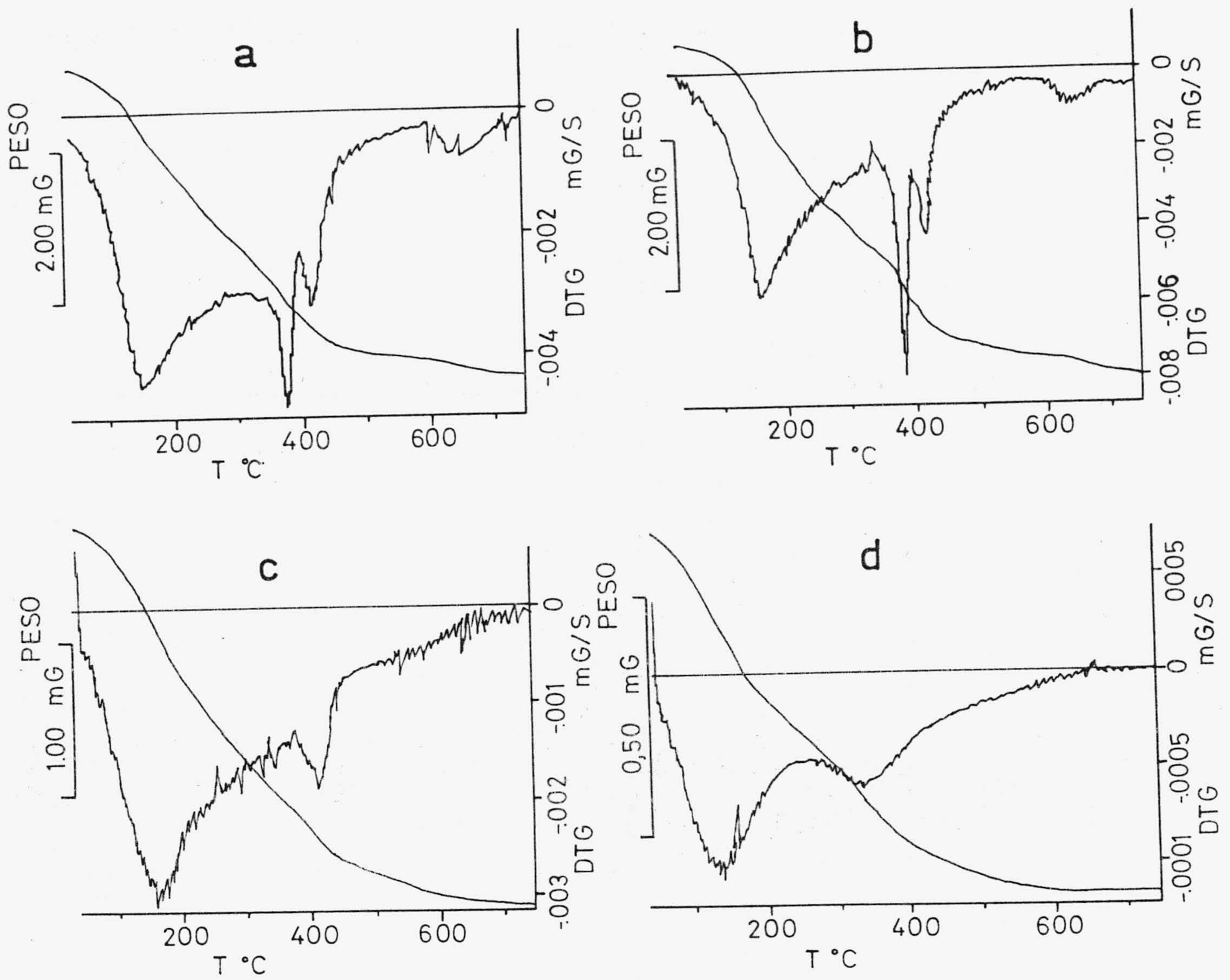


FIGURA 3.11.- Diagramas de TG y DTG de las muestras de ThP tratadas con n-butilamina: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

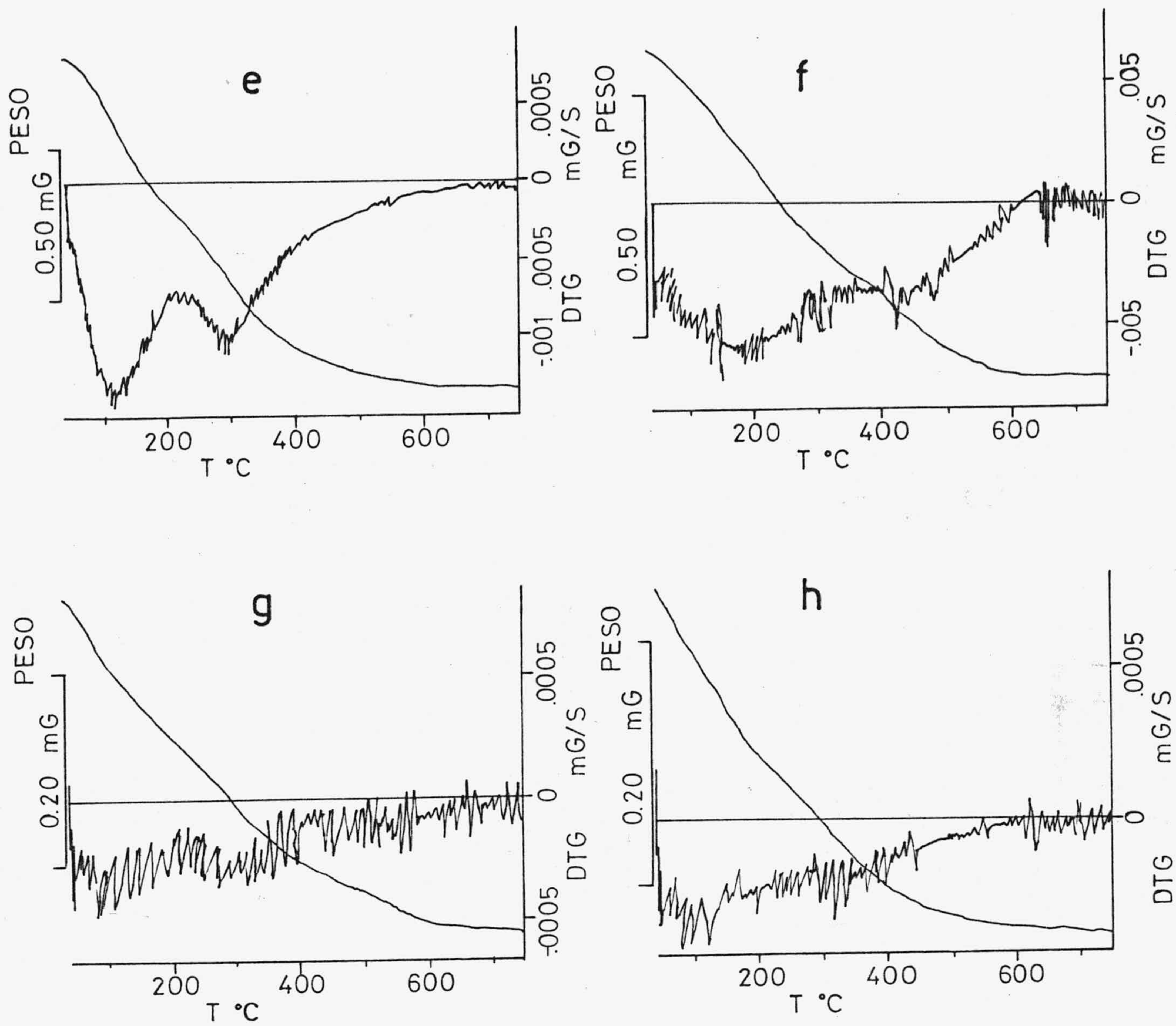


FIGURA 3.11 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

TABLA 3.3

CENTROS ACIDOS DE LA SUPERFICIE
DE LAS DISTINTAS MUESTRAS DE CeP y ThP

T ^a (°C)	c.a.g ⁻¹ .10 ⁻²⁰	
	CeP	ThP
110	10,2	12,8
150	9,2	12,4
200	2,6	10,7
250	3,6	0,8
300	2,2	1,8
400	2,1	1,0
500	1,0	0,8
600	1,9	0,4

TABLA 3.4

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP SECO A 110°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ . g ⁻¹)
1,39	0,0020	2,00
16,69	0,0236	3,32
17,31	0,0245	3,33
59,87	0,0848	4,28
113,39	0,1607	4,97
123,15	0,1740	5,04
163,43	0,2316	5,52
212,15	0,3006	6,05
223,95	0,3164	6,12
256,91	0,3641	6,54
296,13	0,4184	6,94
304,42	0,4314	7,10
307,56	0,4342	7,11
347,08	0,4904	7,60
347,43	0,4923	7,66
385,54	0,5447	8,14
418,46	0,5912	8,67
456,03	0,6443	9,38
492,74	0,6955	10,16
493,95	0,6979	10,38
567,72	0,8014	12,68
603,92	0,8525	14,77
626,48	0,8843	16,70
641,10	0,9050	18,51

TABLA 3.4

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
650,60	0,9183	20,10
658,50	0,9295	21,52
663,40	0,9365	22,76
668,40	0,9435	23,92
671,43	0,9478	24,99
Desorción		
662,76	0,9354	23,84
656,56	0,9267	22,76
649,78	0,9172	21,48
636,63	0,8986	19,50
611,88	0,8637	16,96
564,98	0,7975	13,99
504,97	0,7128	11,70
437,13	0,6170	9,95
373,50	0,5272	8,71
317,11	0,4476	7,22
253,60	0,3580	6,38

TABLA 3.5

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP SECO A 150°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
1,99	0,0029	1,92
4,65	0,0066	2,38
21,92	0,0316	3,07
25,48	0,0368	3,16
28,44	0,0400	3,24
56,95	0,0802	3,71
64,20	0,0925	3,81
83,31	0,1175	4,02
106,77	0,1504	4,27
107,63	0,1551	4,31
128,28	0,1807	4,48
146,20	0,2107	4,70
148,27	0,2089	4,67
155,38	0,2242	4,77
168,38	0,2372	4,87
178,72	0,2575	5,01
188,38	0,2654	5,07
205,64	0,2963	5,28
208,49	0,2937	5,26
232,71	0,3353	5,55



TABLA 3.5

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
262,44	0,3787	5,82
262,60	0,3784	5,86
291,89	0,4206	6,17
299,61	0,4323	6,24
318,97	0,4620	6,49
328,05	0,4734	6,58
356,64	0,5146	6,95
390,11	0,5630	7,43
424,92	0,6131	8,00
460,12	0,6640	8,67
486,62	0,7022	9,26
493,95	0,7154	9,56
535,41	0,7755	10,86
557,30	0,8072	11,74
578,32	0,8376	12,85
600,67	0,8700	14,40
616,00	0,8922	15,90
628,70	0,9106	17,57
637,83	0,9238	19,00
644,95	0,9341	20,26
650,14	0,9416	21,40
653,55	0,9466	22,43

TABLA 3.5

(continuación)

Desorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
642,08	0,9283	21,35
637,09	0,9211	20,26
624,35	0,9027	18,34
592,15	0,8561	15,12
531,68	0,7687	11,87
441,93	0,6389	9,21
352,92	0,5103	7,50
289,10	0,4180	6,09
209,99	0,3036	5,23
168,87	0,2442	4,82

TABLA 3.6

ADSORCIÓN DE N₂ A 77K SOBRE CeP ACTIVADO A 200°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
6,26	0,0090	2,61
31,74	0,0456	3,40
36,98	0,0531	3,58
75,45	0,1084	4,16
110,98	0,1594	4,58
129,05	0,1850	4,68
141,63	0,2034	4,90
169,27	0,2432	5,18
194,16	0,2790	5,43
212,07	0,3041	5,52
217,68	0,3127	5,67
241,72	0,3472	5,92
265,35	0,3812	6,19
275,77	0,3954	6,20
295,33	0,4216	6,38
306,95	0,4401	6,56
337,56	0,4840	6,92
370,87	0,5317	7,38
407,16	0,5838	7,93
443,80	0,6363	8,57
475,00	0,6810	9,25
478,12	0,6826	9,31
561,70	0,8019	11,54
601,17	0,8583	13,65

TABLA 3.6

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
623,21	0,8897	15,36
638,32	0,9113	17,05
650,64	0,9289	18,64
657,55	0,9388	20,14
664,37	0,9485	21,44
667,31	0,9527	22,70
Desorción		
659,51	0,9415	21,57
651,72	0,9304	20,14
635,93	0,9078	18,06
606,77	0,8662	15,38
562,38	0,8028	12,83
506,03	0,7224	10,77
443,67	0,6334	9,21
375,75	0,5364	7,93
318,08	0,4541	6,54
260,78	0,3723	5,78

TABLA 3.7

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP ACTIVADO A 250°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
1,50	0,0021	2,13
24,90	0,0355	3,36
27,15	0,0386	3,40
69,51	0,0991	4,12
113,69	0,1621	4,63
151,49	0,2160	5,02
160,46	0,2281	5,07
183,25	0,2612	5,34
209,95	0,2993	5,60
236,46	0,3371	5,87
266,28	0,3796	6,18
269,04	0,3824	6,15
295,58	0,4214	6,51
326,61	0,4634	6,79
330,54	0,4698	6,85
373,23	0,5305	7,41
406,58	0,5779	7,91
433,38	0,6160	8,35
458,48	0,6516	8,81
481,45	0,6843	9,30
504,15	0,7165	9,83
507,81	0,7205	9,99
573,68	0,8140	12,40
604,44	0,8577	14,22

TABLA 3.7

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
621,44	0,8818	15,66
637,11	0,9040	17,38
647,46	0,9187	18,97
654,44	0,9286	20,38
661,09	0,9380	21,61
664,94	0,9435	22,74
Desorción		
656,20	0,9264	21,49
647,62	0,9143	19,93
629,97	0,8894	17,68
598,87	0,8455	15,03
550,77	0,7776	12,49
488,85	0,6902	10,43
422,09	0,5959	8,88
356,96	0,5040	7,73
306,34	0,4335	6,43
245,33	0,3464	5,73

TABLA 3.8

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP ACTIVADO A 300°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
6,56	0,0093	2,43
31,32	0,0441	3,26
34,86	0,0492	3,34
71,15	0,1003	3,88
105,35	0,1485	4,27
136,38	0,1923	4,59
140,11	0,1973	4,60
165,45	0,2333	4,87
193,47	0,2728	5,15
223,27	0,3148	5,44
232,02	0,3268	5,46
255,77	0,3606	5,78
293,22	0,4134	6,18
293,95	0,4141	6,11
299,00	0,4211	6,16
337,89	0,4759	6,61
377,93	0,5323	7,14
419,87	0,5913	7,77
459,54	0,6472	8,50
476,63	0,6714	8,86
498,35	0,7018	9,36
529,12	0,7452	10,19
555,54	0,7826	11,07
603,43	0,8501	13,33

TABLA 3.8

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
629,33	0,8866	15,23
644,06	0,9073	16,84
653,71	0,9209	18,22
660,62	0,9306	19,44
667,20	0,9399	20,74
671,34	0,9457	21,94
Desorción		
664,10	0,9351	20,64
649,65	0,9148	18,71
625,43	0,8807	16,19
587,23	0,8269	13,60
534,23	0,7523	11,36
472,62	0,6655	9,61
409,46	0,5766	8,27
348,57	0,4908	7,18
294,72	0,4150	6,05
242,78	0,3419	5,48

TABLA 3.9

ADSORCIÓN DE N₂ A 77K SOBRE CeP ACTIVADO A 400°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
7,21	0,0102	2,28
27,25	0,0586	2,94
44,11	0,0623	3,22
90,81	0,1282	3,78
128,95	0,1826	4,14
130,30	0,1840	4,15
163,40	0,2307	4,45
191,71	0,2707	4,70
218,03	0,3079	4,93
245,34	0,3465	5,19
254,45	0,3603	5,27
278,78	0,3937	5,52
316,27	0,4466	5,91
325,00	0,4602	6,01
355,64	0,5030	6,33
359,01	0,5084	6,41
392,45	0,5557	6,87
425,25	0,6022	7,36
457,77	0,6482	7,93
488,76	0,6921	8,58
514,70	0,7288	9,22
523,63	0,7406	9,45
557,89	0,7891	10,59
589,25	0,8335	12,05

TABLA 3.9

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
613,90	0,8683	13,69
634,10	0,8969	15,57
645,97	0,9137	17,13
653,52	0,9244	18,44
661,43	0,9356	19,87
666,20	0,9423	21,13
Desorción		
656,23	0,9244	19,75
642,30	0,9048	17,67
615,60	0,8672	14,99
571,41	0,8050	12,30
517,53	0,7291	10,24
464,02	0,6537	8,82
416,86	0,5872	7,85
371,42	0,5232	7,08
335,00	0,4719	6,18
282,06	0,3973	5,44

TABLA 3.10

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP ACTIVADO A 500°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
9,01	0,0127	2,15
26,27	0,0372	2,71
37,07	0,0524	2,88
71,87	0,1016	3,22
105,46	0,1491	3,64
136,04	0,1923	3,90
137,58	0,1949	3,91
164,72	0,2328	4,14
192,33	0,2719	4,36
220,39	0,3115	4,59
232,66	0,3296	4,65
252,11	0,3564	4,86
287,41	0,4063	5,18
301,28	0,4292	5,27
303,82	0,4304	5,28
337,25	0,4778	5,63
371,50	0,5263	6,01
405,15	0,5740	6,46
435,56	0,6171	6,91
469,40	0,6650	7,52
476,54	0,6788	7,72
495,36	0,7018	8,05
542,96	0,7734	9,44
582,84	0,8302	11,11

TABLA 3.10

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
612,78	0,8729	12,85
630,15	0,8976	14,47
641,20	0,9134	15,87
650,17	0,9261	17,08
655,15	0,9332	18,17
659,46	0,9394	19,16
Desorción		
646,27	0,9243	18,29
635,69	0,9092	16,79
614,35	0,8787	14,73
581,82	0,8322	12,42
534,33	0,7642	10,28
488,80	0,6991	8,90
447,35	0,6398	7,91
406,38	0,5812	7,12
369,11	0,5279	6,51
335,78	0,4803	5,92
303,50	0,4341	5,25

TABLA 3.11

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP ACTIVADO A 600°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ . g ⁻¹)
10,09	0,0143	1,12
24,04	0,0339	1,35
43,90	0,0620	1,50
53,08	0,0750	1,60
96,48	0,1362	1,79
138,58	0,1956	1,96
171,41	0,2420	2,11
191,05	0,2698	2,25
197,94	0,2794	2,26
220,32	0,3110	2,31
240,73	0,3398	2,41
260,16	0,3672	2,50
269,28	0,3802	2,61
277,12	0,3912	2,62
293,11	0,4138	2,66
314,56	0,4442	2,83
333,07	0,4703	2,94
355,20	0,5016	3,06
357,53	0,5137	3,10
386,58	0,5459	3,25

TABLA 3.11

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
419,19	0,5909	3,41
420,91	0,6048	3,50
423,20	0,5976	3,51
462,98	0,6653	3,80
473,55	0,6675	3,81
505,31	0,7123	4,11
532,07	0,7645	4,52
533,14	0,7515	4,53
583,40	0,8224	5,29
592,93	0,8520	5,74
625,25	0,8814	6,66
626,88	0,9008	7,31
642,35	0,9230	8,73
652,39	0,9374	10,16
658,93	0,9468	11,45
662,87	0,9525	12,70
666,75	0,9581	13,85
669,90	0,9626	14,92

TABLA 3.11

(continuación)

Desorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
664,18	0,9537	14,09
657,47	0,9441	12,81
647,59	0,9299	11,17
633,05	0,9090	9,28
609,14	0,8747	7,38
573,51	0,8235	5,90
533,44	0,7660	4,95
495,18	0,7110	4,36
460,96	0,6619	3,97
430,05	0,6175	3,66
398,58	0,5723	3,42

TABLA 3.12

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP SECO A 110°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ . g ⁻¹)
1,39	0,0020	2,11
16,78	0,0237	3,36
19,93	0,0282	3,48
52,56	0,0743	4,21
92,43	0,1306	4,79
128,09	0,1811	5,22
129,97	0,1838	5,22
157,87	0,2231	5,56
183,85	0,2599	5,84
208,44	0,2946	6,11
229,38	0,3243	6,30
232,87	0,3292	6,39
258,58	0,3655	6,68
287,76	0,4069	6,97
231,47	0,4423	7,28
313,99	0,4440	7,30
342,55	0,4843	7,67
375,59	0,5311	8,15
404,24	0,5716	8,61
433,39	0,6128	9,15
460,67	0,6514	9,72
492,90	0,6975	10,59
533,50	0,7551	11,94
569,19	0,8056	13,65

TABLA 3.12

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
601,82	0,8518	15,87
621,53	0,8797	18,00
634,80	0,8985	19,76
643,77	0,9112	21,26
650,34	0,9205	22,58
654,61	0,9265	23,77
Desorción		
646,77	0,9168	22,38
637,87	0,9042	21,19
625,14	0,8862	19,63
604,81	0,8573	17,56
571,40	0,8100	15,16
523,34	0,7419	12,82
476,50	0,6755	11,26
430,59	0,6104	10,06
365,44	0,5180	8,70
331,25	0,4696	7,62
277,19	0,3929	6,75
221,27	0,3137	6,11

TABLA 3.13

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP SECO A 150°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
2,10	0,0030	2,48
5,87	0,0083	2,89
15,23	0,0218	3,33
21,22	0,0302	3,59
45,38	0,0645	4,13
53,95	0,0768	4,30
64,60	0,0918	4,45
81,28	0,1155	4,68
89,42	0,1273	4,80
95,13	0,1352	4,86
122,41	0,1740	5,18
149,27	0,2122	5,49
174,58	0,2481	5,76
199,36	0,2834	6,03
231,43	0,3319	6,28
266,70	0,3818	6,76
279,03	0,4002	6,82
327,48	0,4697	7,43
374,01	0,5364	8,09
418,38	0,6001	8,83
451,71	0,6466	9,59
457,03	0,6555	9,60
486,50	0,6978	10,30
498,06	0,7130	10,75

TABLA 3.13

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
545,32	0,7806	12,38
578,93	0,8288	14,10
606,79	0,8686	16,08
624,10	0,8934	17,76
635,18	0,9093	19,23
645,62	0,9242	20,80
652,49	0,9341	22,24
659,20	0,9437	23,51
664,30	0,9510	24,69
Desorción		
657,51	0,9406	23,47
642,56	0,9192	21,15
618,76	0,8851	18,45
584,22	0,8357	15,78
536,03	0,7668	13,30
476,83	0,6821	11,26
412,55	0,5901	9,67
353,32	0,5054	8,50
309,04	0,4421	7,20
252,76	0,3616	6,50
203,70	0,2914	5,95

TABLA 3.14

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP ACTIVADO A 200°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ . g ⁻¹)
0,58	0,0008	1,91
10,61	0,0149	3,14
11,21	0,0158	3,15
30,44	0,0428	3,78
43,68	0,0614	4,03
71,28	0,1003	4,48
84,54	0,1188	4,64
122,63	0,1723	5,09
152,21	0,2180	5,44
183,55	0,2578	5,74
204,81	0,2881	5,95
209,87	0,2948	6,01
235,03	0,3302	6,28
251,70	0,3536	6,46
291,96	0,4108	6,85
292,05	0,4108	6,89
307,05	0,4319	7,07
329,57	0,4635	7,35
368,73	0,5186	7,87
412,06	0,5796	8,54
462,37	0,6503	9,51
486,64	0,6847	10,07
520,39	0,7322	11,04
553,41	0,7786	12,30

TABLA 3.14

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
587,10	0,8260	14,14
612,30	0,8615	16,07
628,52	0,8843	17,79
640,70	0,9014	19,20
647,85	0,9115	20,45
652,65	0,9183	21,56
657,89	0,9256	22,51
Desorción		
647,40	0,9095	21,39
634,23	0,8910	19,55
610,68	0,8580	17,22
574,56	0,8072	14,66
522,51	0,7341	12,30
467,68	0,6571	10,59
419,02	0,5887	9,43
376,68	0,5292	8,61
341,59	0,4799	7,67
288,10	0,4048	6,70
227,11	0,3191	6,03

TABLA 3.15

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP ACTIVADO A 250°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ . g ⁻¹)
2,78	0,0040	2,54
17,77	0,0252	3,43
23,81	0,0338	3,63
33,66	0,0480	3,85
57,24	0,0812	4,31
67,47	0,0990	4,46
91,27	0,1295	4,78
105,20	0,1493	4,93
122,23	0,1735	5,15
150,31	0,2133	5,46
177,20	0,2515	5,75
188,88	0,2681	5,84
204,47	0,2902	6,05
232,31	0,3297	6,35
254,80	0,3616	6,55
284,86	0,4043	6,91
322,26	0,4574	7,37
352,47	0,5021	7,73
358,35	0,5086	7,86
394,19	0,5595	8,42
431,03	0,6118	9,07
463,49	0,6578	9,75
478,25	0,6813	10,04
515,89	0,7349	11,14

TABLA 3.15

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
554,83	0,7904	12,71
587,40	0,8368	14,55
611,95	0,8718	16,54
627,30	0,8936	18,21
639,25	0,9107	19,99
Desorción		
631,56	0,8997	19,29
615,85	0,8773	17,90
590,34	0,8410	15,79
559,93	0,7977	14,05
526,23	0,7497	12,55
488,64	0,6961	11,33
447,36	0,6373	10,24
403,96	0,5755	9,27
359,61	0,5123	8,45
323,28	0,4605	7,39
276,14	0,3934	6,72

TABLA 3.16

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP ACTIVADO A 300°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
1,13	0,0016	2,07
14,73	0,0208	3,32
23,85	0,0337	3,60
49,56	0,0699	4,17
64,13	0,0906	4,38
89,31	0,1260	4,75
126,23	0,1781	5,18
159,39	0,2249	5,54
188,50	0,2662	5,81
189,61	0,2675	5,86
219,14	0,3092	6,18
248,66	0,3509	6,50
270,46	0,3819	6,69
305,00	0,4307	7,09
307,00	0,4330	7,11
338,33	0,4778	7,51
374,24	0,5285	8,01
411,01	0,5804	8,59
447,91	0,6325	9,26
483,88	0,6833	10,06
489,06	0,6898	10,27
533,15	0,7519	11,63
567,95	0,8010	13,18
594,41	0,8398	14,89

TABLA 3.16

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
617,80	0,8713	16,82
633,72	0,8938	18,68
643,74	0,9079	20,29
653,49	0,9217	21,77
658,95	0,9294	23,12
664,38	0,9370	24,32
Desorción		
658,30	0,9245	23,61
647,70	0,9135	21,89
627,83	0,8855	19,44
597,18	0,8423	16,59
549,87	0,7755	13,85
498,07	0,7025	11,86
422,31	0,5956	9,84
392,90	0,5541	9,22
363,50	0,5127	8,66
345,38	0,4871	8,20
339,88	0,4794	7,88
333,05	0,4697	7,59
325,45	0,4590	7,42
315,30	0,4447	7,24
293,93	0,4146	6,95

TABLA 3.17

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP ACTIVADO A 400°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
4,88	0,0069	2,70
16,99	0,0240	3,29
28,92	0,0409	3,68
33,42	0,0472	3,75
61,93	0,0875	4,29
90,89	0,1284	4,66
94,19	0,1331	4,73
123,07	0,1739	5,07
148,42	0,2097	5,37
171,61	0,2425	5,62
189,88	0,2682	5,76
193,50	0,2734	5,86
214,50	0,3031	6,10
236,60	0,3343	6,34
268,16	0,3788	6,61
283,42	0,3993	6,83
290,91	0,4109	6,90
317,10	0,4479	7,21
347,16	0,4903	7,63
380,52	0,5375	8,11



TABLA 3.17

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
388,50	0,5470	8,22
415,11	0,5863	8,69
459,15	0,6464	9,55
474,40	0,6684	10,03
504,96	0,7109	10,75
540,33	0,7607	11,99
558,47	0,7868	12,90
572,21	0,8056	13,46
597,77	0,8416	15,17
598,93	0,8438	15,46
622,48	0,8764	17,39
633,20	0,8780	17,67
637,35	0,8973	19,36
637,76	0,8985	19,66
647,96	0,9129	21,46
648,12	0,9125	21,08
655,95	0,9235	22,61
656,23	0,9245	23,05
661,28	0,9310	24,00
661,78	0,9324	24,53

TABLA 3.17

(continuación)

Desorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
654,44	0,9240	23,65
646,62	0,9130	22,52
637,15	0,8996	21,23
622,77	0,8793	19,46
601,59	0,8494	17,39
569,18	0,8036	15,14
523,88	0,7397	12,95
469,13	0,6624	11,09
410,18	0,5791	9,60
350,33	0,4946	8,40
343,14	0,4845	8,17
337,87	0,4770	7,84
330,41	0,4665	7,55
322,15	0,4548	7,35
307,73	0,4345	7,11

TABLA 3.18

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP ACTIVADO A 500°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
1,79	0,0025	2,11
14,23	0,0201	3,00
22,86	0,0323	3,24
41,29	0,0582	3,63
71,43	0,1007	4,07
99,46	0,1403	4,40
124,96	0,1762	4,68
137,34	0,1943	4,77
147,71	0,2083	4,92
168,84	0,2381	5,13
188,36	0,2656	5,32
206,60	0,2914	5,52
235,36	0,3329	5,75
259,34	0,3668	6,00
289,44	0,4094	6,34
319,22	0,4524	6,67
324,05	0,4584	6,75
360,70	0,5102	7,22
398,56	0,5638	7,78
436,23	0,6170	8,43
460,94	0,6533	8,95
470,64	0,6657	9,15
499,28	0,7076	9,91
537,17	0,7613	11,18

TABLA 3.18

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
577,17	0,8180	13,14
607,28	0,8607	15,36
624,85	0,8856	17,17
637,07	0,9029	18,98
646,90	0,9169	20,50
652,93	0,9254	21,88
658,25	0,9329	23,14
663,05	0,9397	24,28
Desorción		
655,46	0,9308	23,32
648,29	0,9206	22,14
637,98	0,9059	20,62
622,66	0,8842	18,67
596,90	0,8476	16,21
556,46	0,7902	13,63
501,48	0,7121	11,34
439,43	0,6240	9,56
386,08	0,5482	8,40
352,37	0,5004	7,78
342,87	0,4869	7,58
336,88	0,4784	7,28
329,61	0,4681	6,99
320,24	0,4547	6,77

TABLA 3.19

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP ACTIVADO A 600°C

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
1,25	0,0018	2,11
14,36	0,0204	3,00
36,82	0,0522	3,51
41,29	0,0586	3,60
70,97	0,1008	4,03
98,01	0,1392	4,34
123,09	0,1748	4,60
147,34	0,2092	4,85
171,99	0,2442	5,09
179,59	0,2545	5,10
197,99	0,2812	5,34
225,41	0,3201	5,61
264,45	0,3747	5,94
292,85	0,4150	6,24
316,04	0,4498	6,54
326,20	0,4622	6,62
361,90	0,5128	7,09
393,77	0,5580	7,56
425,32	0,6027	8,08
425,66	0,6414	8,61
479,72	0,6798	9,23
491,34	0,6993	9,60
525,31	0,7476	10,66
559,95	0,7970	12,14

TABLA 3.19

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
589,90	0,8395	13,95
611,13	0,8698	15,81
627,33	0,8928	17,76
638,44	0,9086	19,45
646,20	0,9197	20,93
652,96	0,9293	22,42
Desorción		
644,09	0,9167	21,31
630,76	0,8977	19,59
611,63	0,8705	17,34
579,69	0,8250	14,80
531,42	0,7563	12,22
471,82	0,6715	10,20
407,01	0,5793	8,63
349,28	0,4971	7,57
337,41	0,4802	7,20
327,29	0,4658	6,77
313,86	0,4467	6,49

La representación de estos resultados en la forma $V = f(P/P_0)$ se indican en las Figuras 3.12 a 3.27.

Análogamente, los resultados experimentales obtenidos al estudiar el proceso de adsorción de N_2 a la temperatura de 90'1K sobre las muestras de CeP y ThP secos a 110°C, se recogen en las Tablas 3.20 y 3.21 y se representan en las Figuras 3.12 y 3.20, respectivamente.

3.1.9.- Densidad con Helio

Con el fin de obtener información adecuada para el cálculo del volumen total de poros, se han determinado las densidades con He de las muestras ThP y CeP, secos a 110°C, a la temperatura de 34°C. Para ello se ha seguido el método descrito en el apartado 2.9.

Los valores obtenidos son: CeP: 3,701 g.cm⁻³
ThP: 4,090 g.cm⁻³

3.1.10.- Porosimetría de Mercurio

Para conocer las características de la meso y macroporosidad de las distintas muestras se operó en la forma descrita en el apartado 2.10 para obtener los datos que suministra la porosimetría de Mercurio y que se recogen en las Tablas 3.22 a 3.37 y están representados en la forma $\Sigma V_p = f(\log \bar{r}_p)$ en las Figuras 3.28 y 3.29 y en la forma $\frac{\Delta V_p}{\Delta \log \bar{r}_p} = f(\log \bar{r}_p)$ en las Figuras 3.30 y 3.31. Asimismo, en la Tabla 3.38 se indican los valores de las densidades de las distintas muestras, calculadas con mercurio a la presión atmosférica.

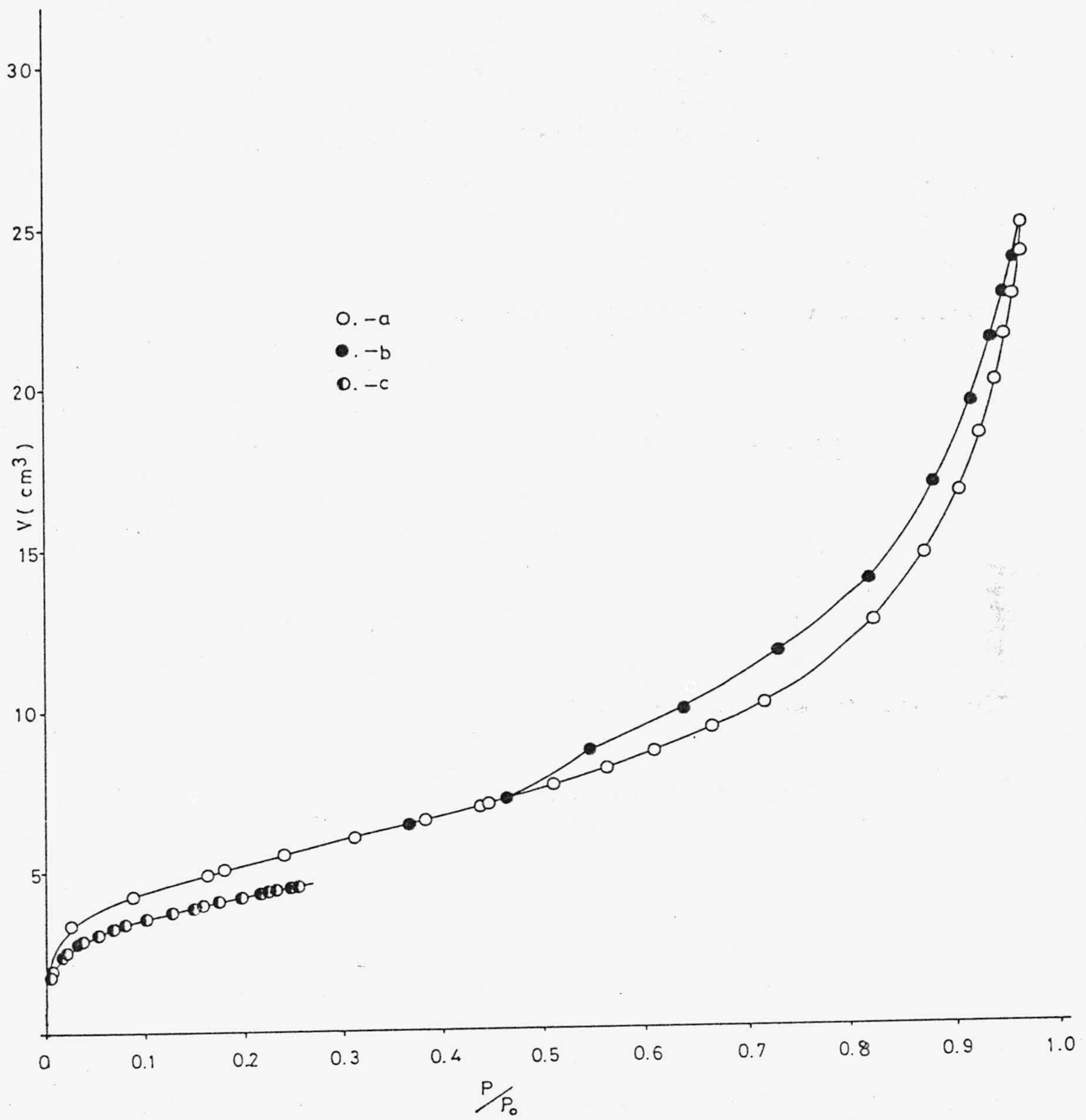


FIGURA 3.12.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77 K y c) adsorción de N₂ a 90 K para CeP seco a 110°C.

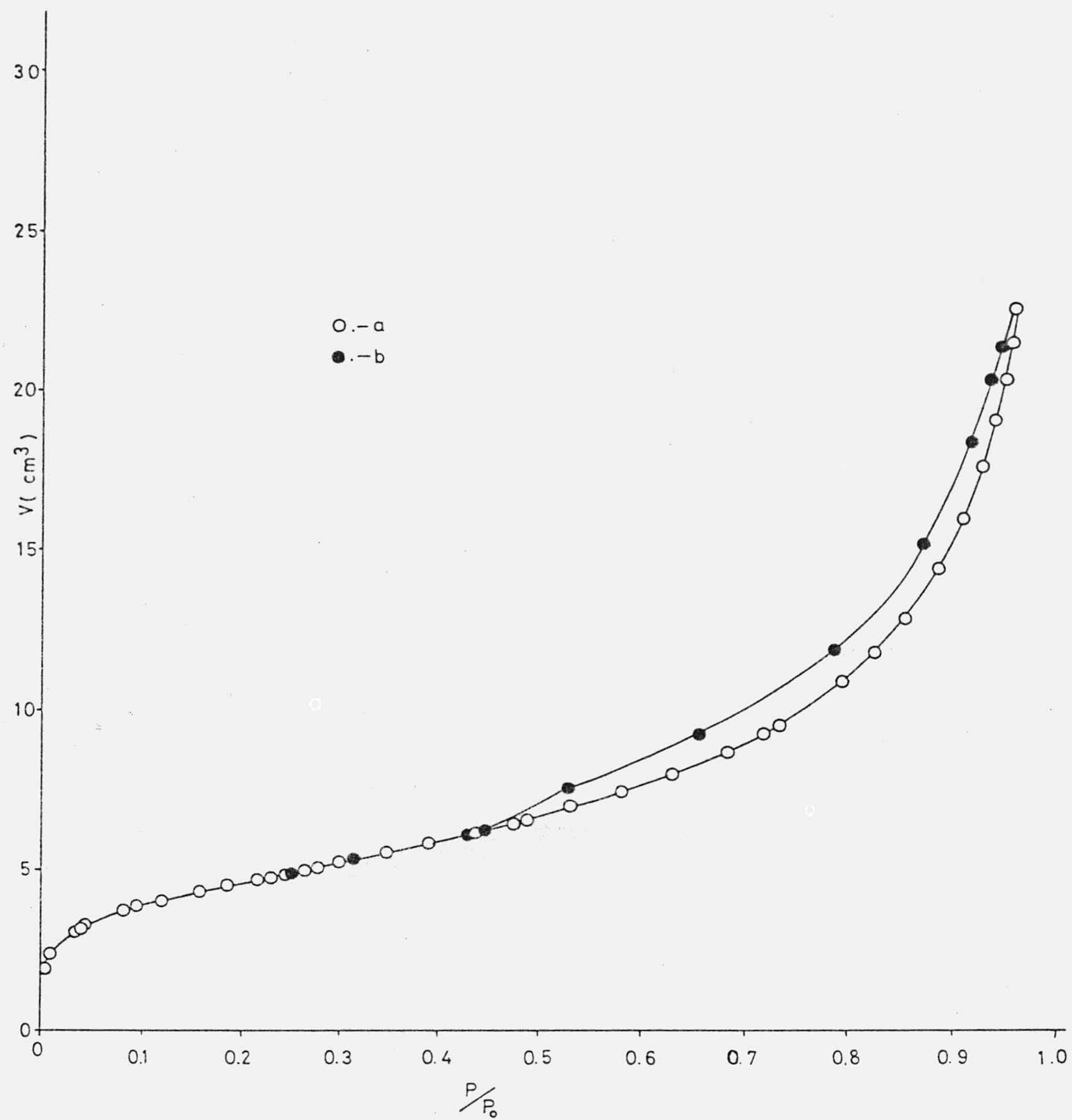


FIGURA 3.13.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para CeP seco a 150°C.

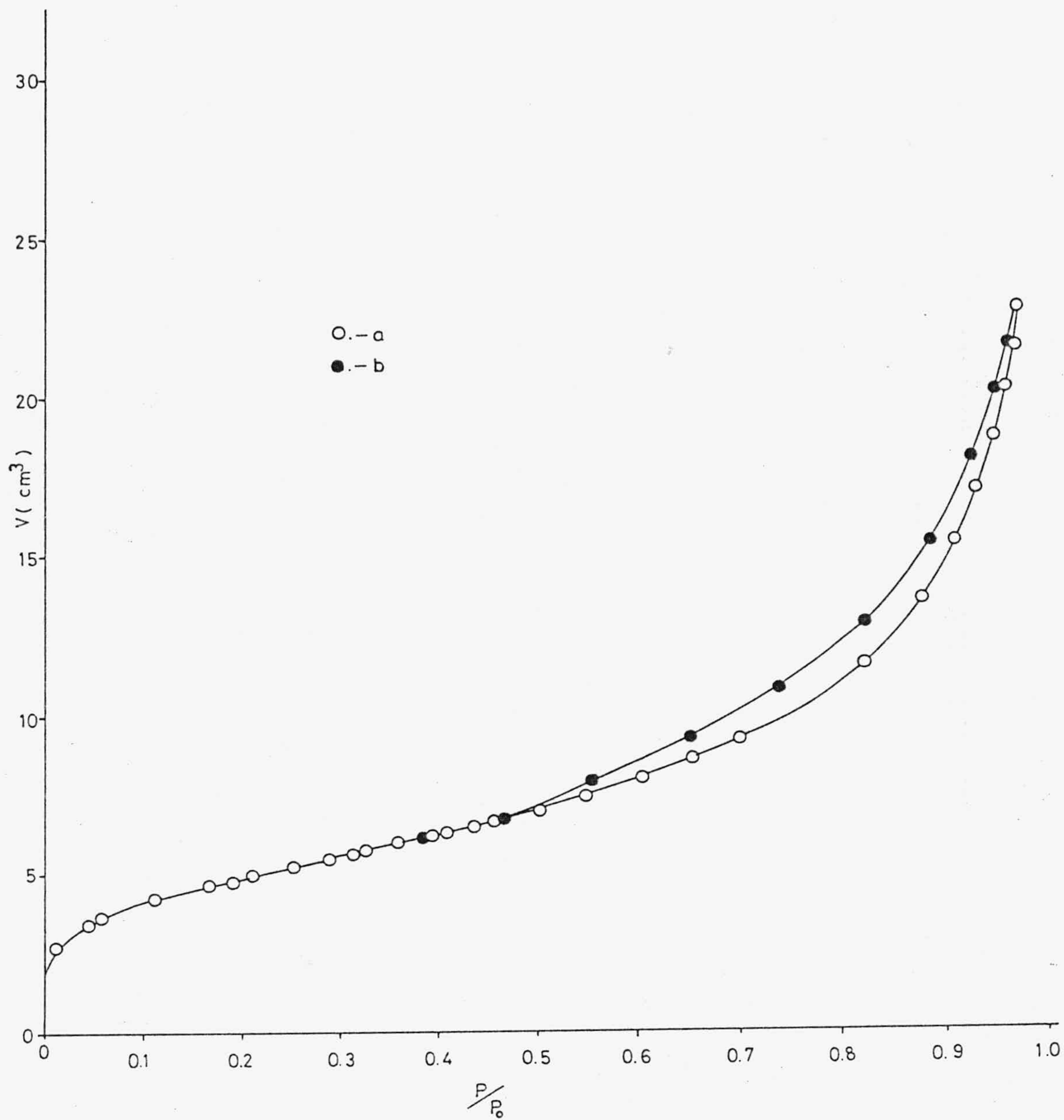


FIGURA 3.14.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para CeP activado a 200°C.

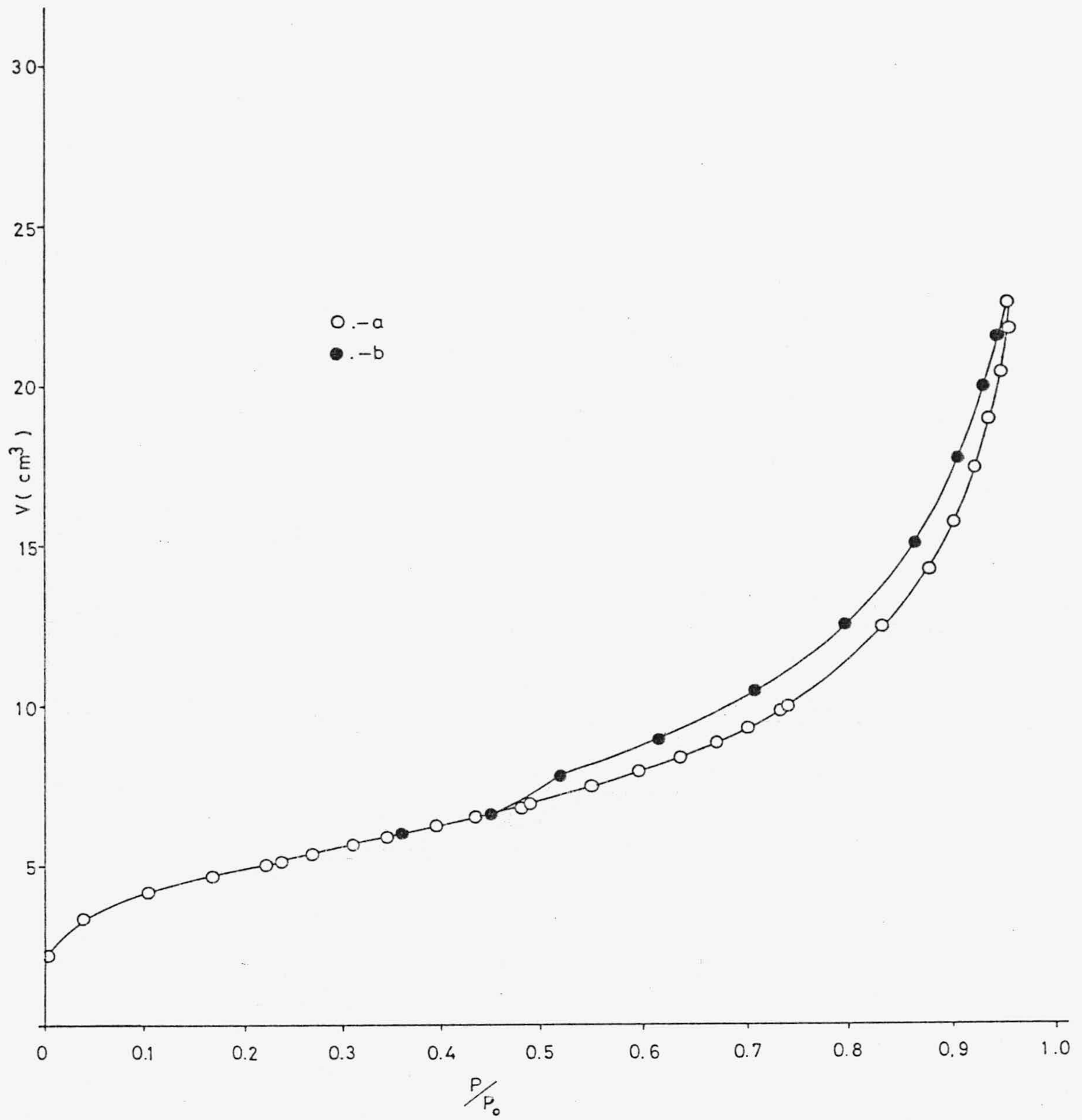


FIGURA 3.15.- Isotermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para CeP activado a 250°C.

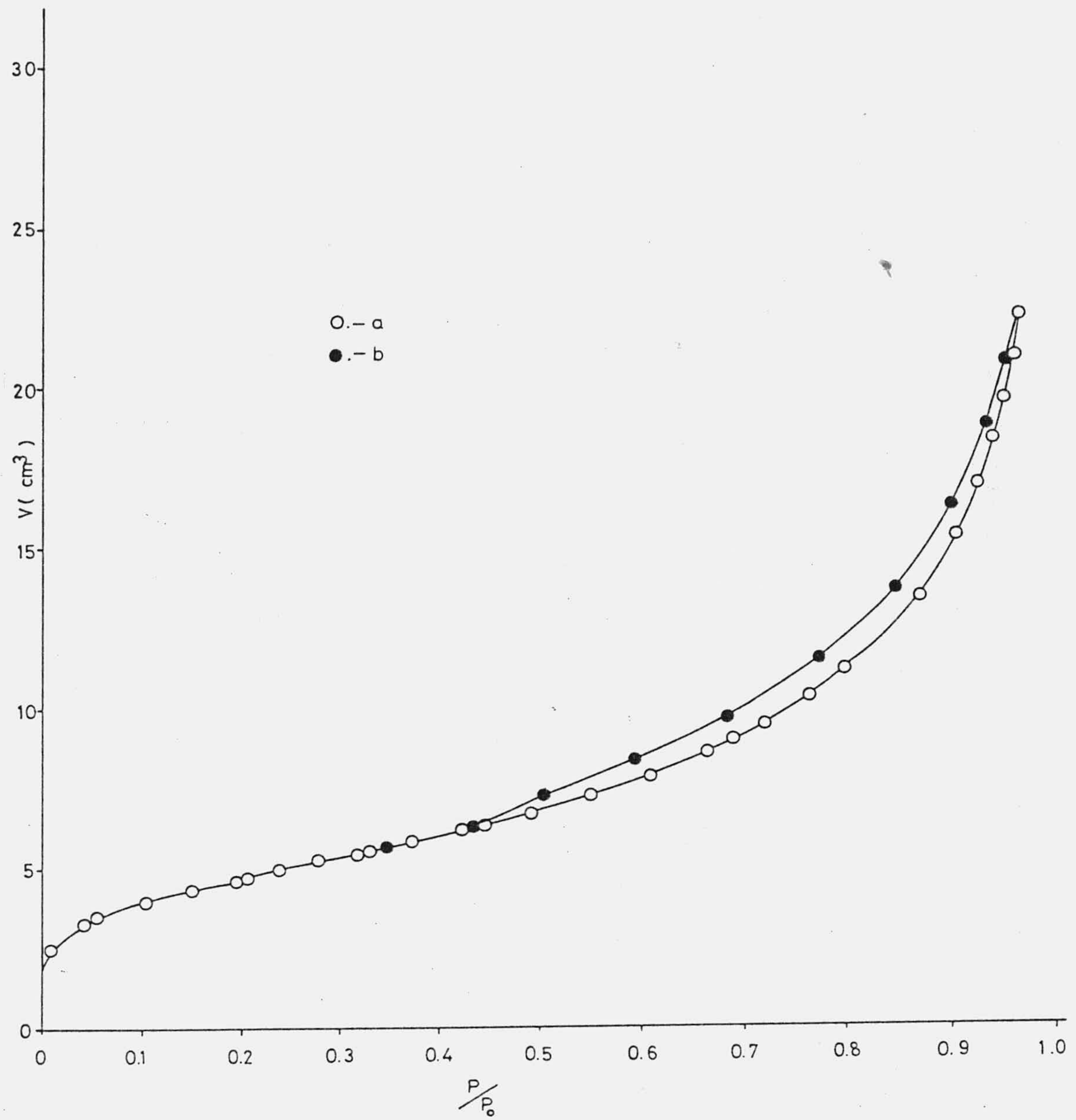


FIGURA 3.16.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para CeP activado a 300°C.

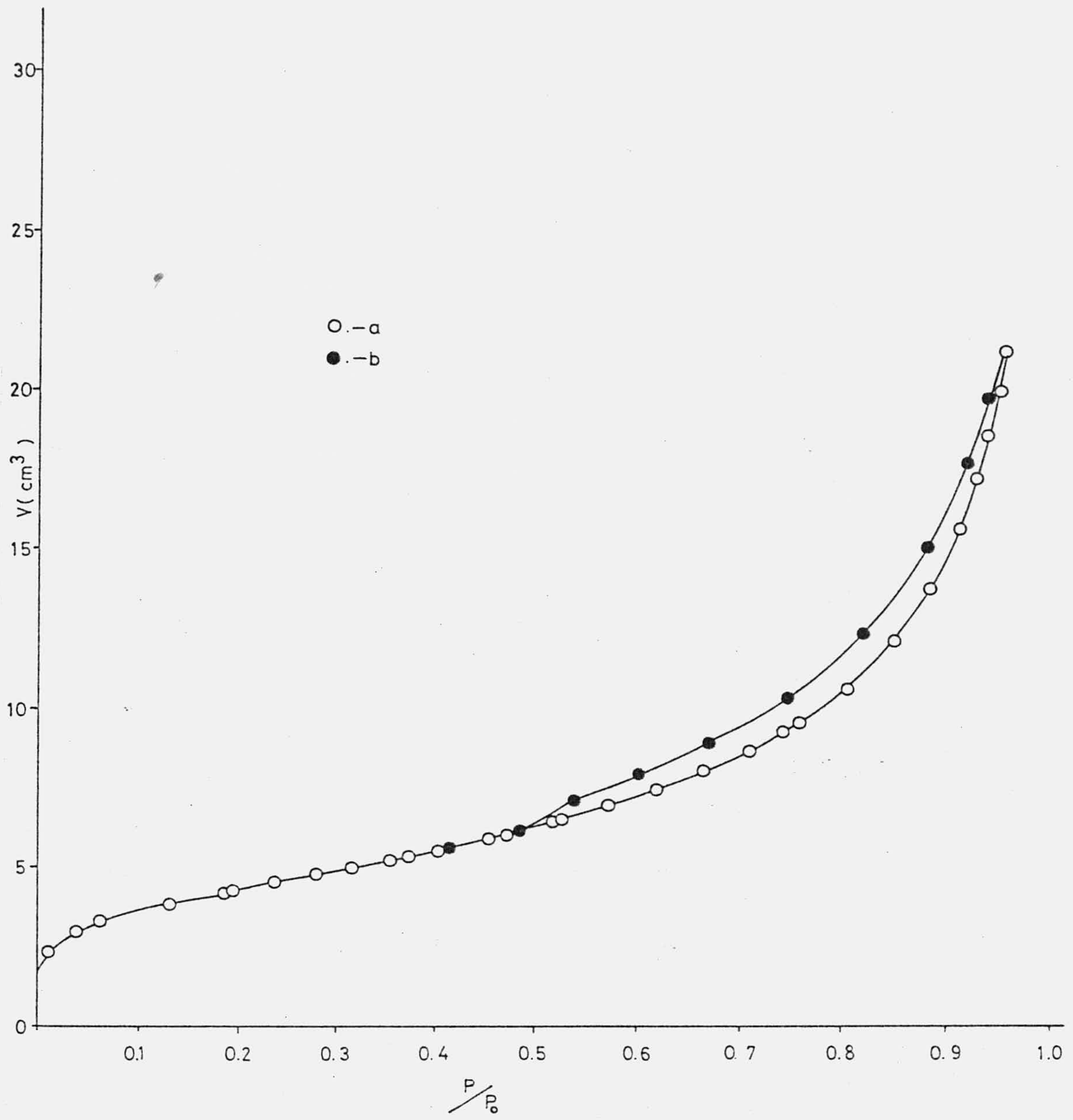


FIGURA 3.17.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para CeP activado a 400°C.

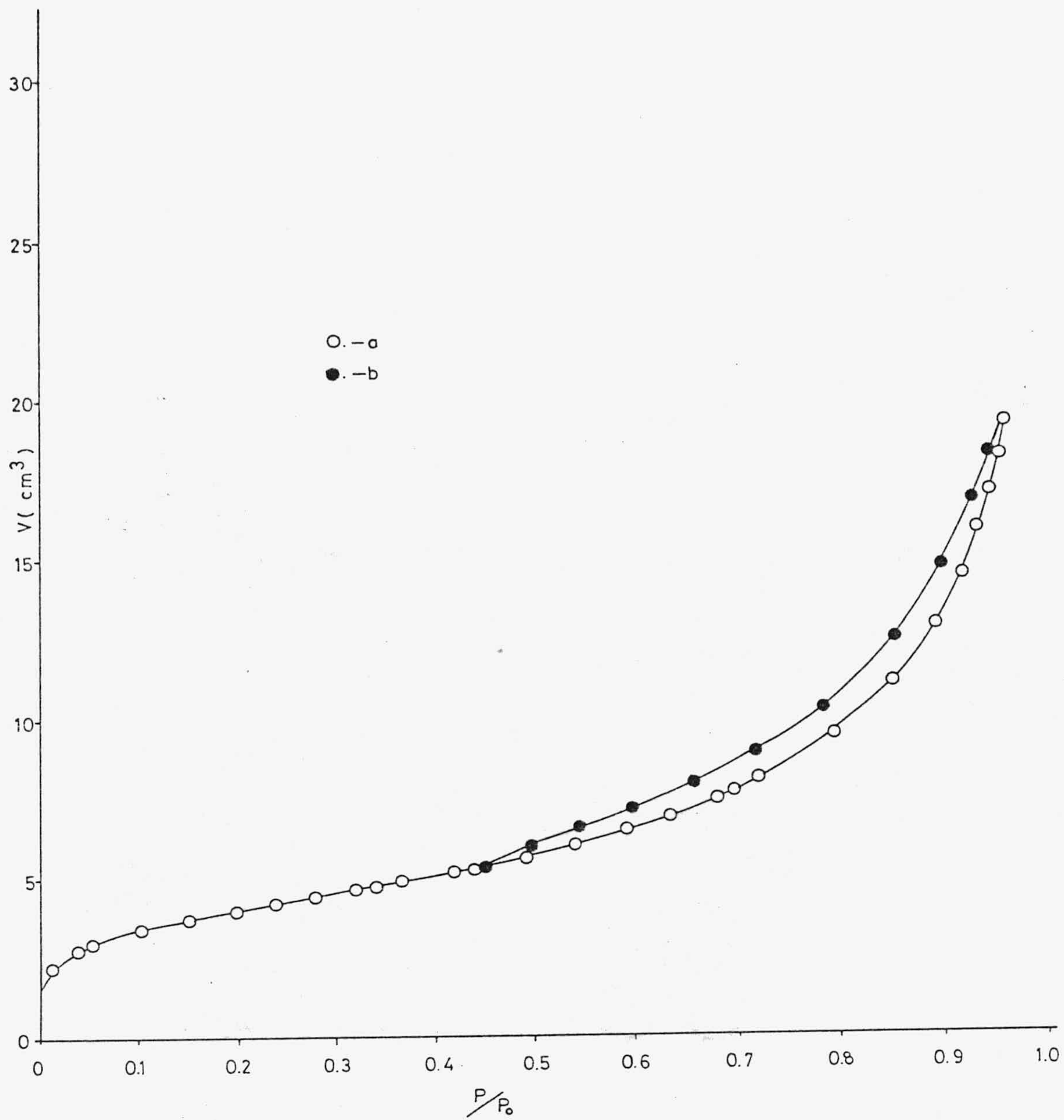


FIGURA 3.18.- Isotermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para CeP activado a 500°C.

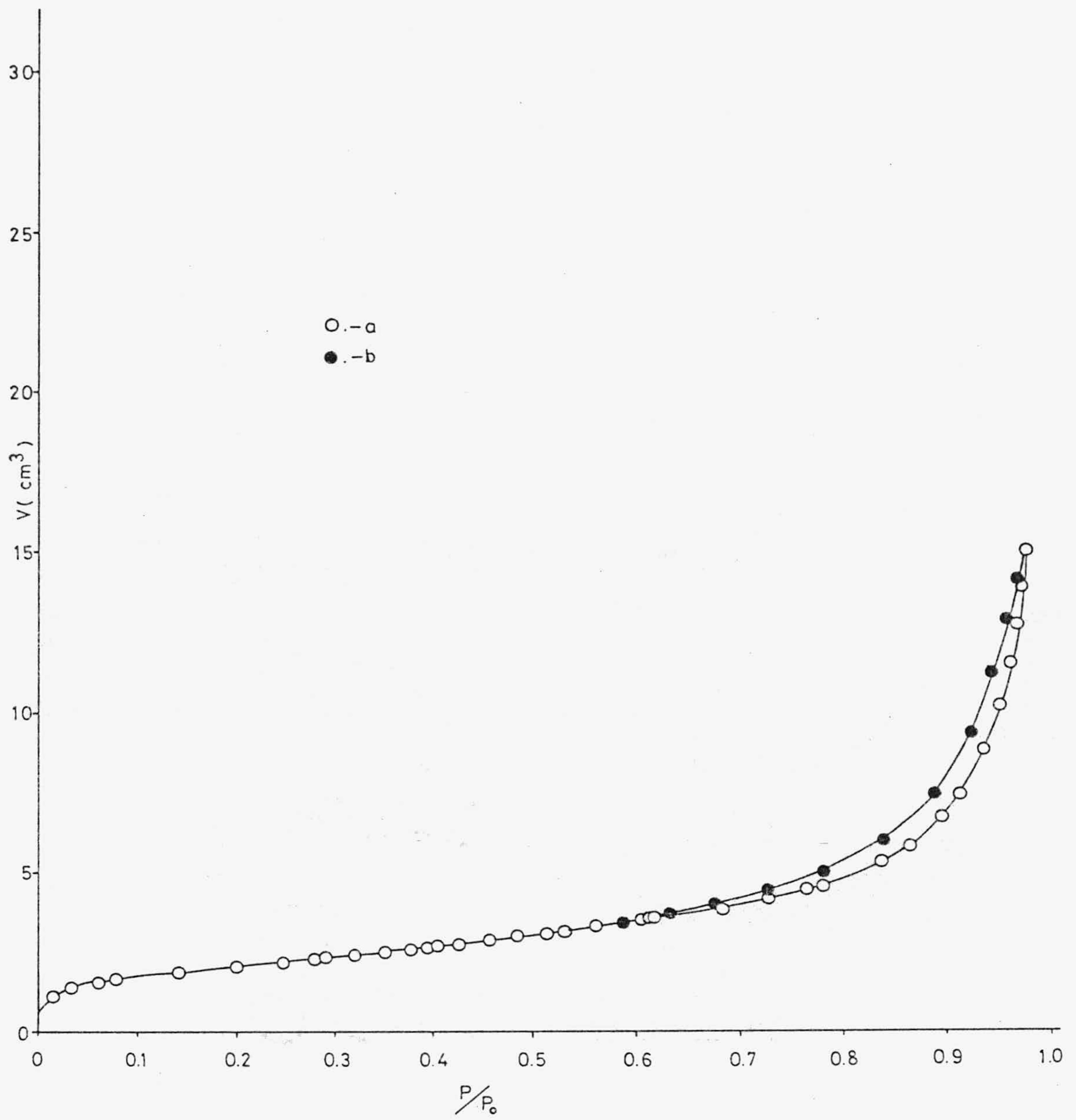


FIGURA 3.19.- Isotermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para CeP activado a 600°C.

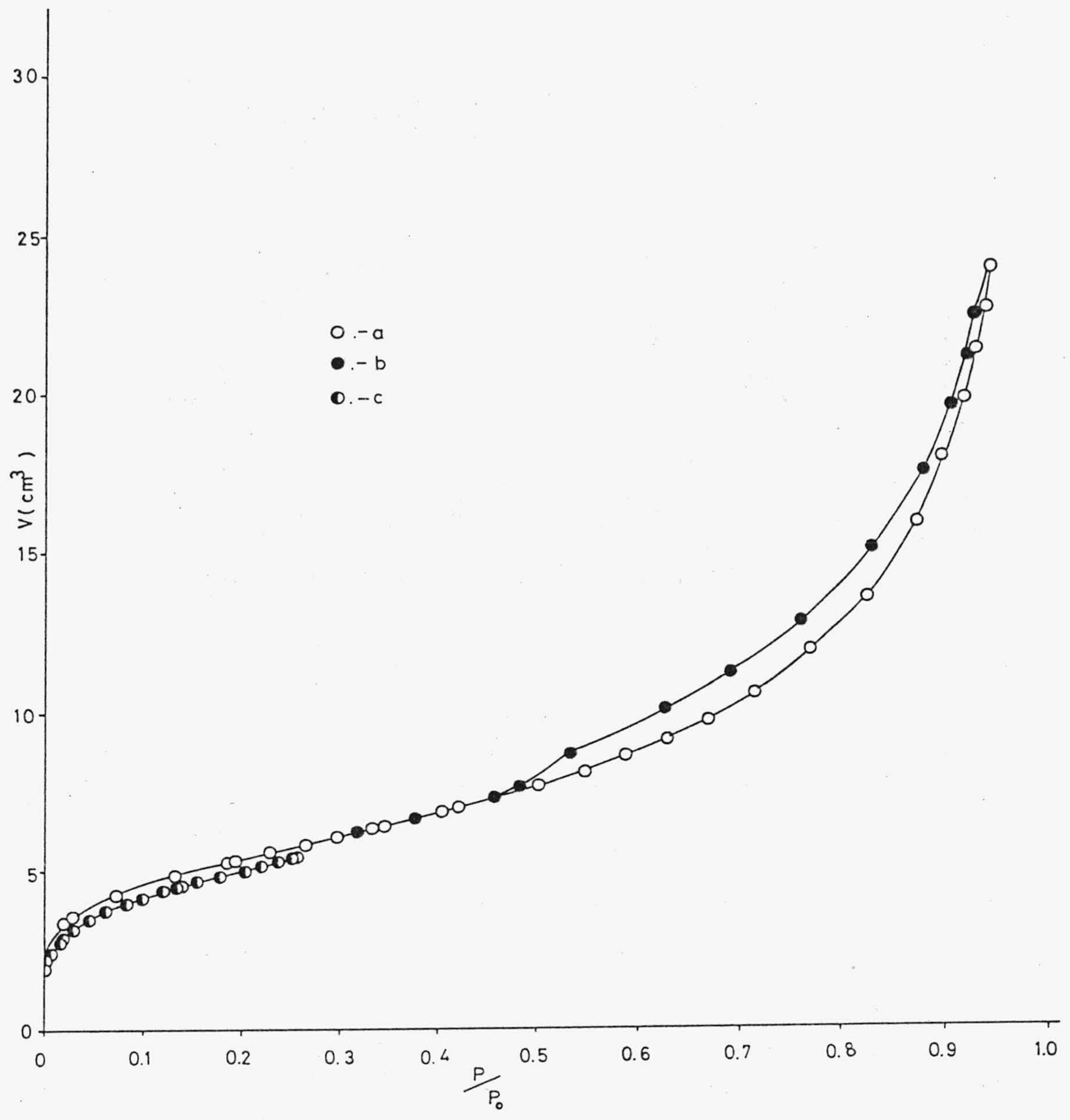


FIGURA 3.20.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K y c) adsorción de N_2 a 90K para ThP seco a 110°C.

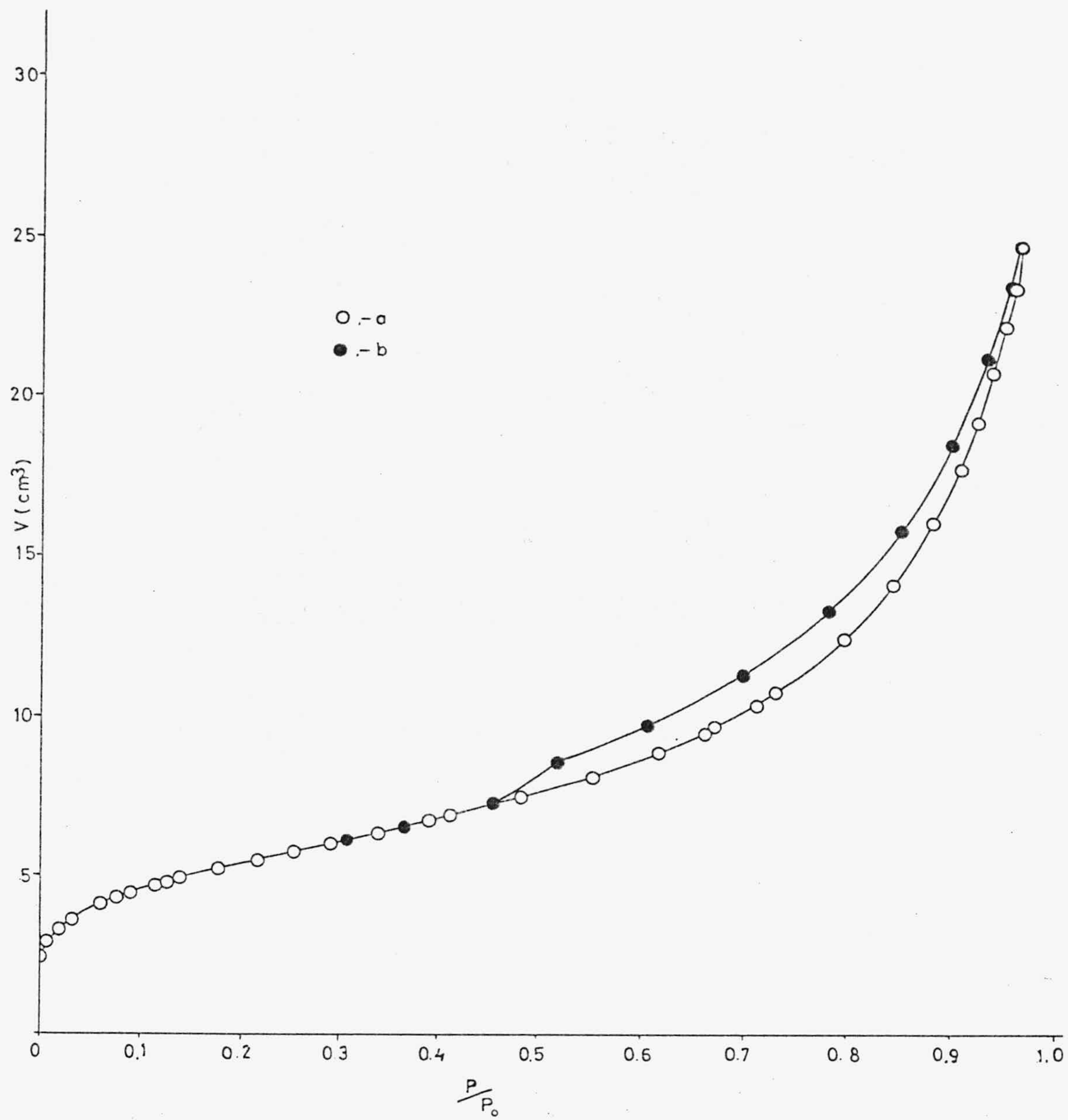


FIGURA 3.21.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para ThP seco a 150°C.

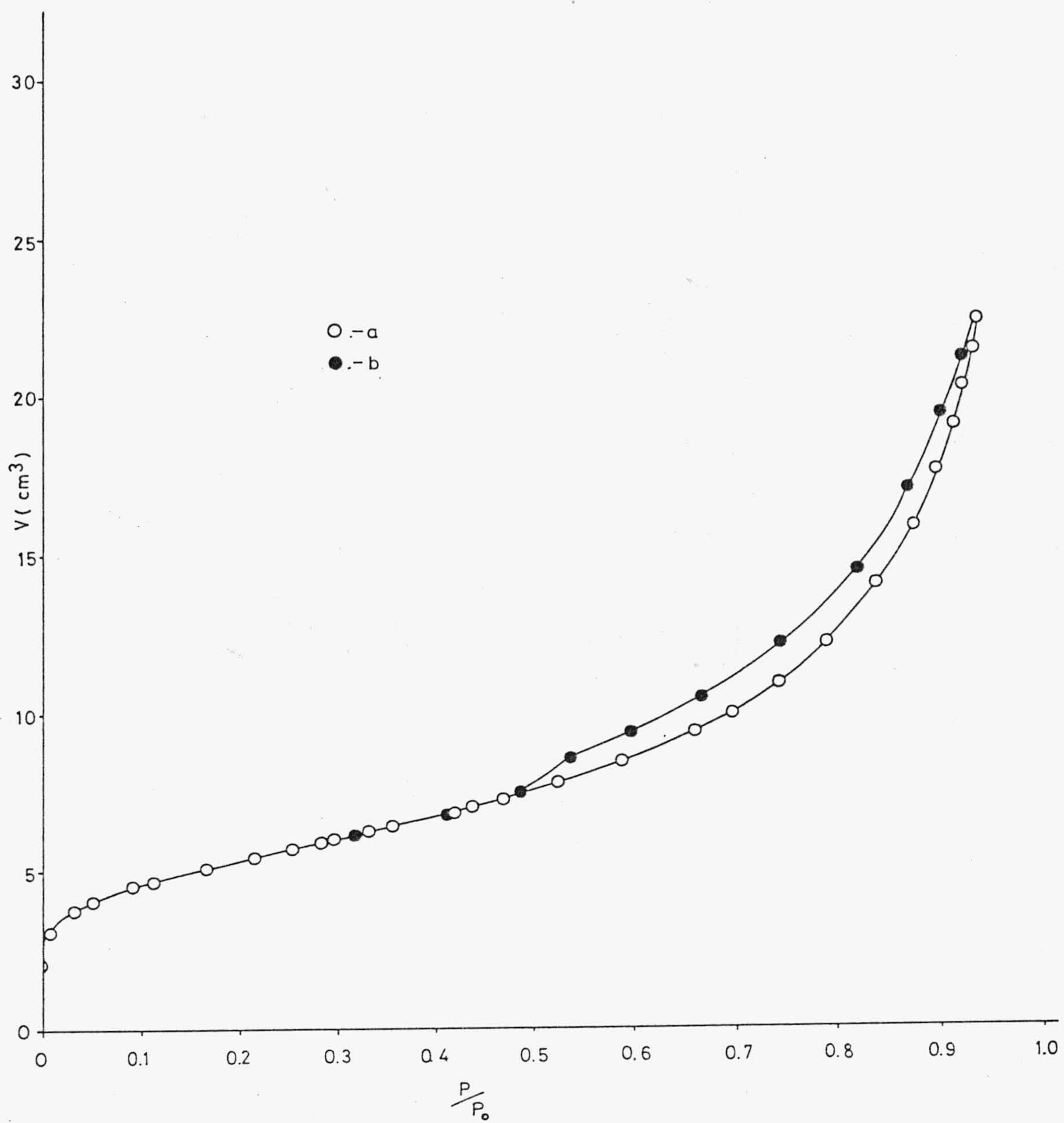


FIGURA 3.22.- Isotermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para ThP activado a 200°C.

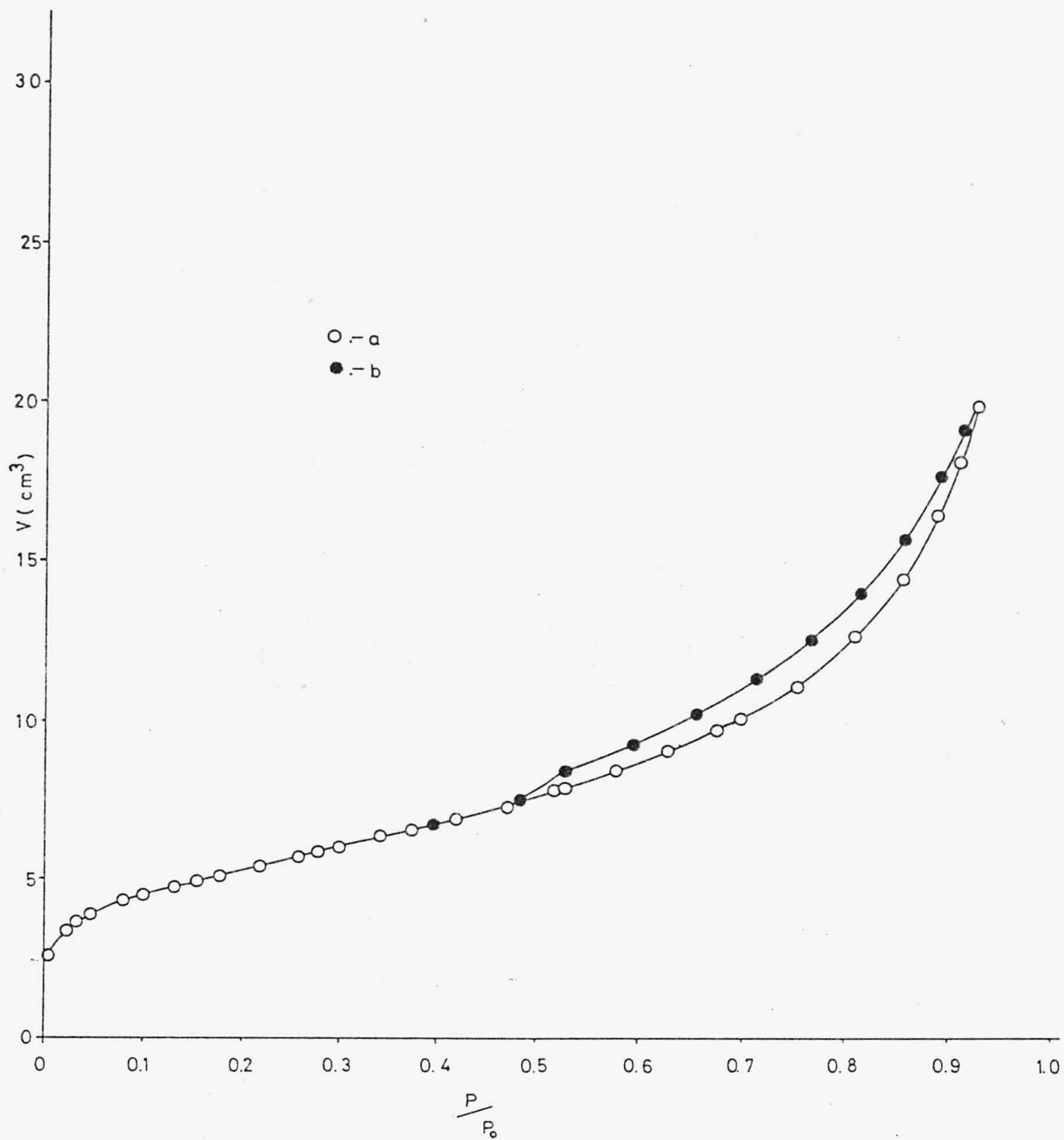


FIGURA 3.23.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para ThP activado a 250°C.

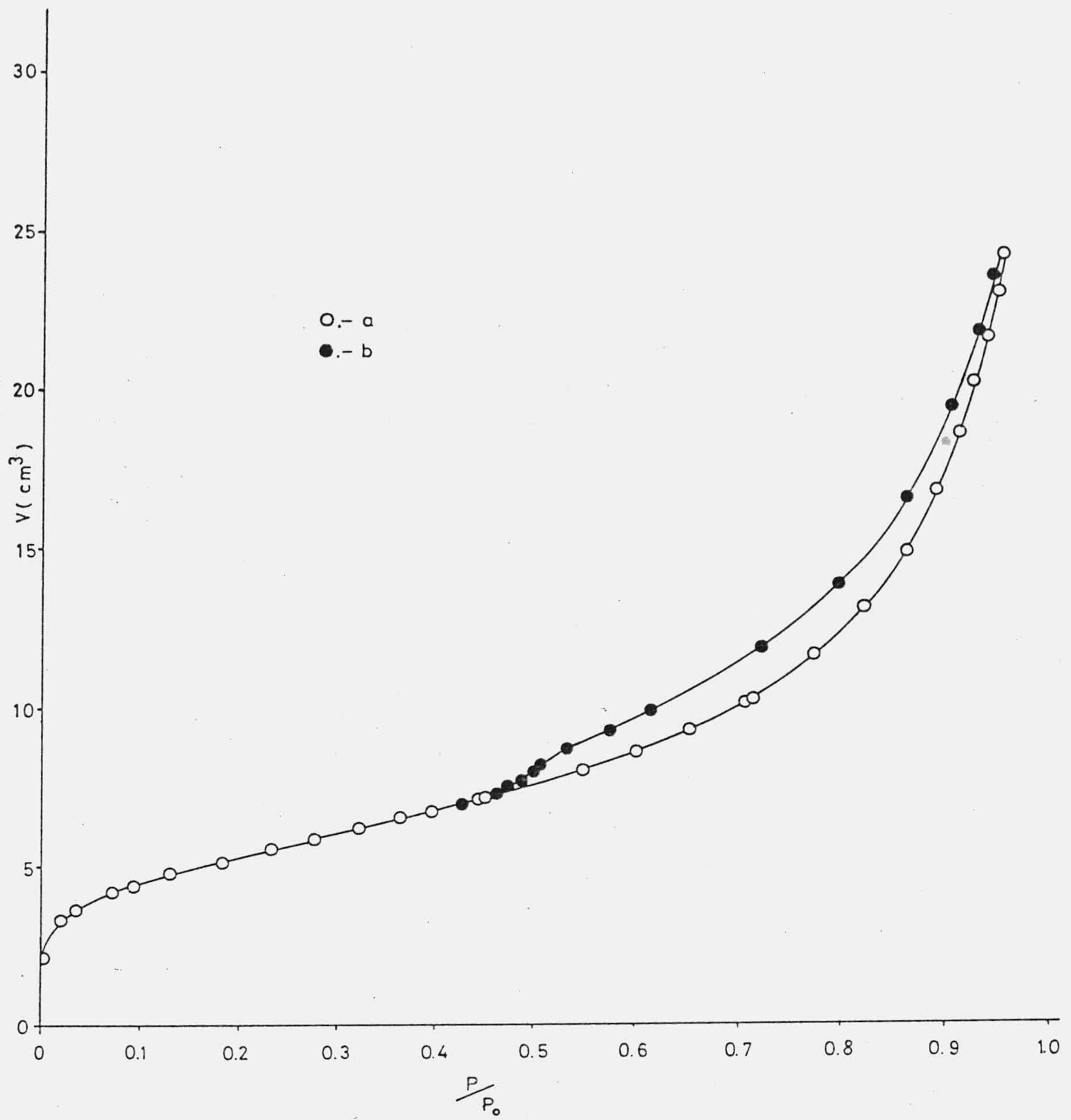


FIGURA 3.24.- Isotermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para ThP activado a 300°C.

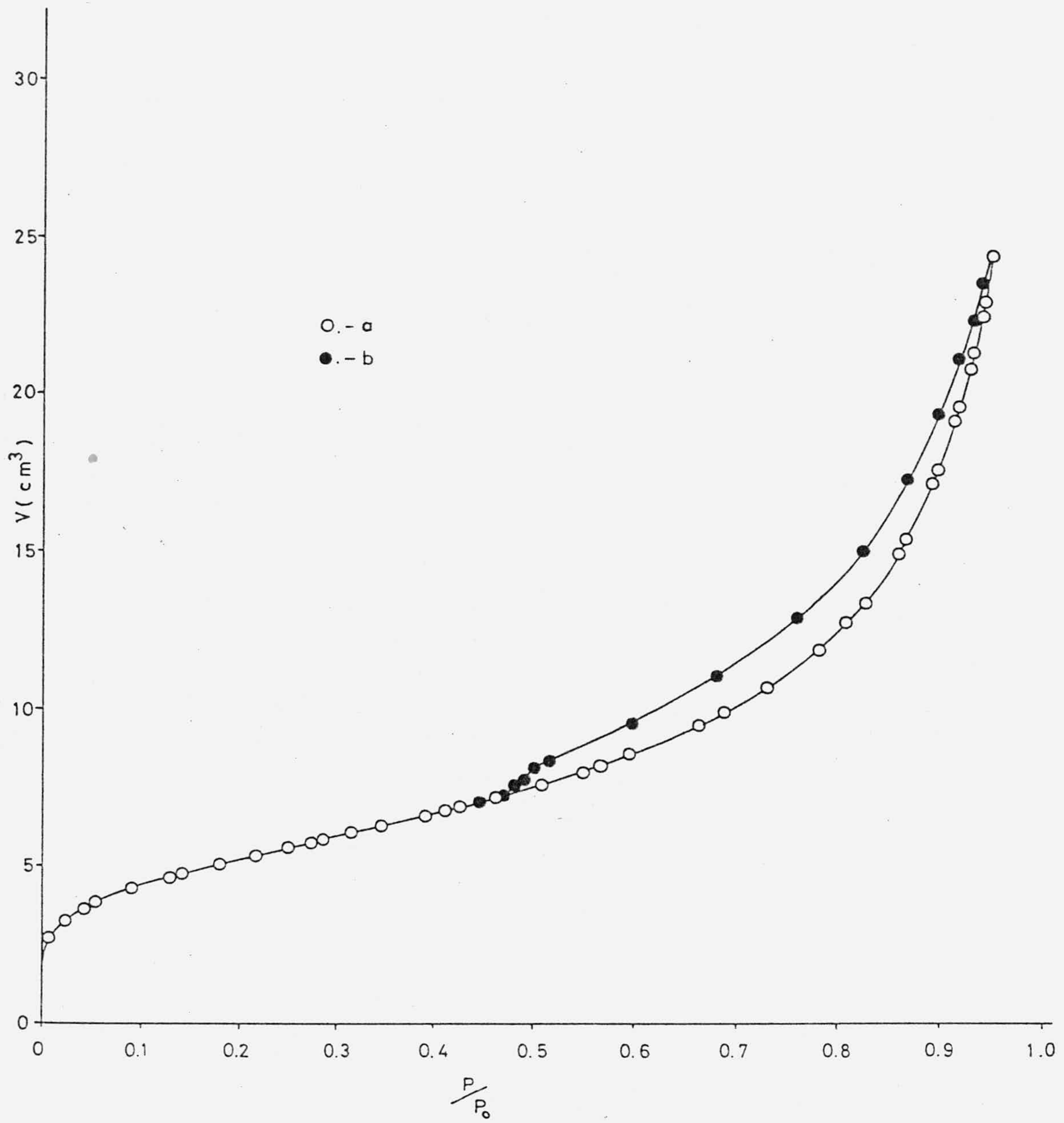


FIGURA 3.25.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para ThP activado a 400°C .

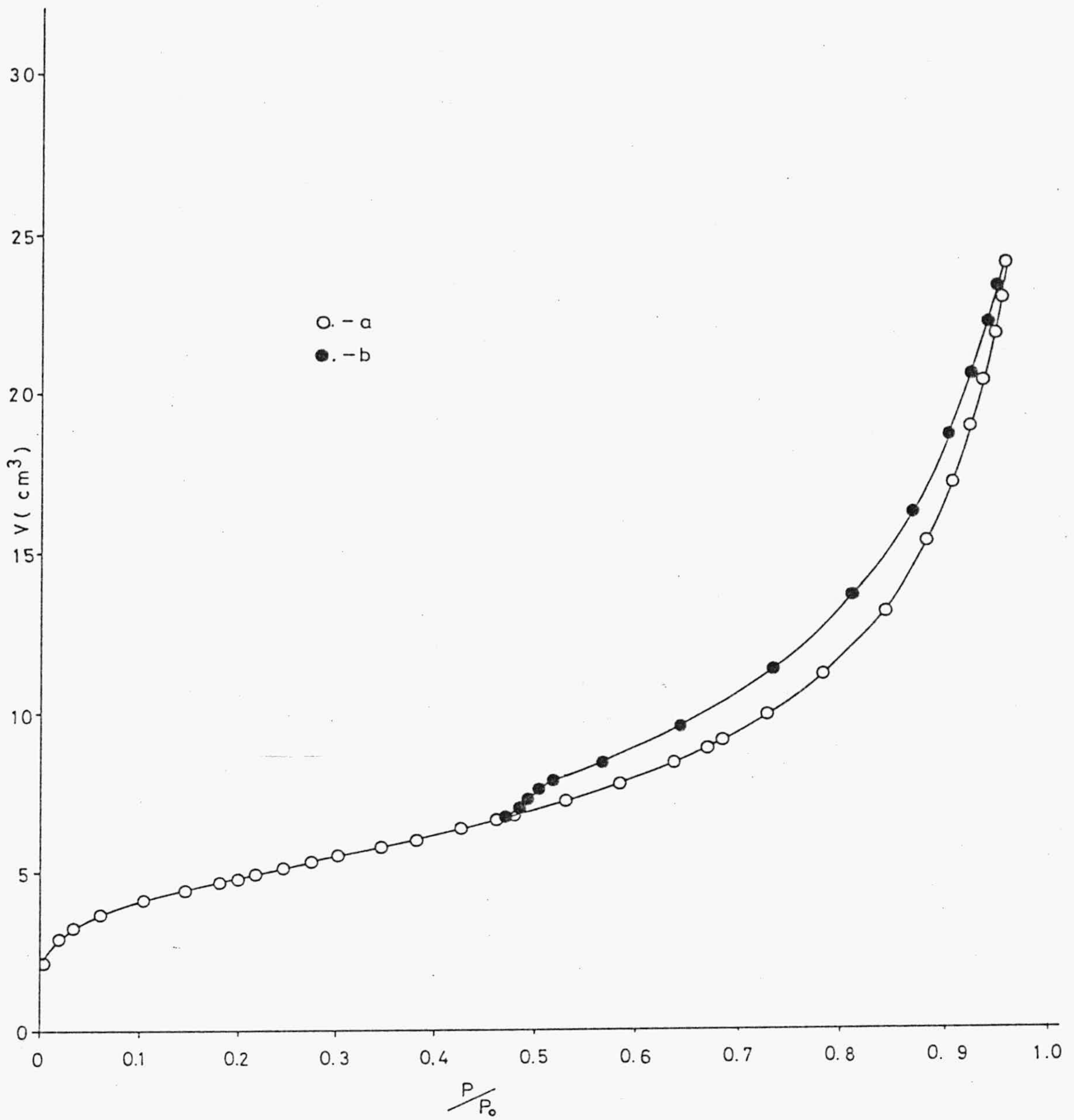


FIGURA 3.26.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para ThP activado a 500°C .

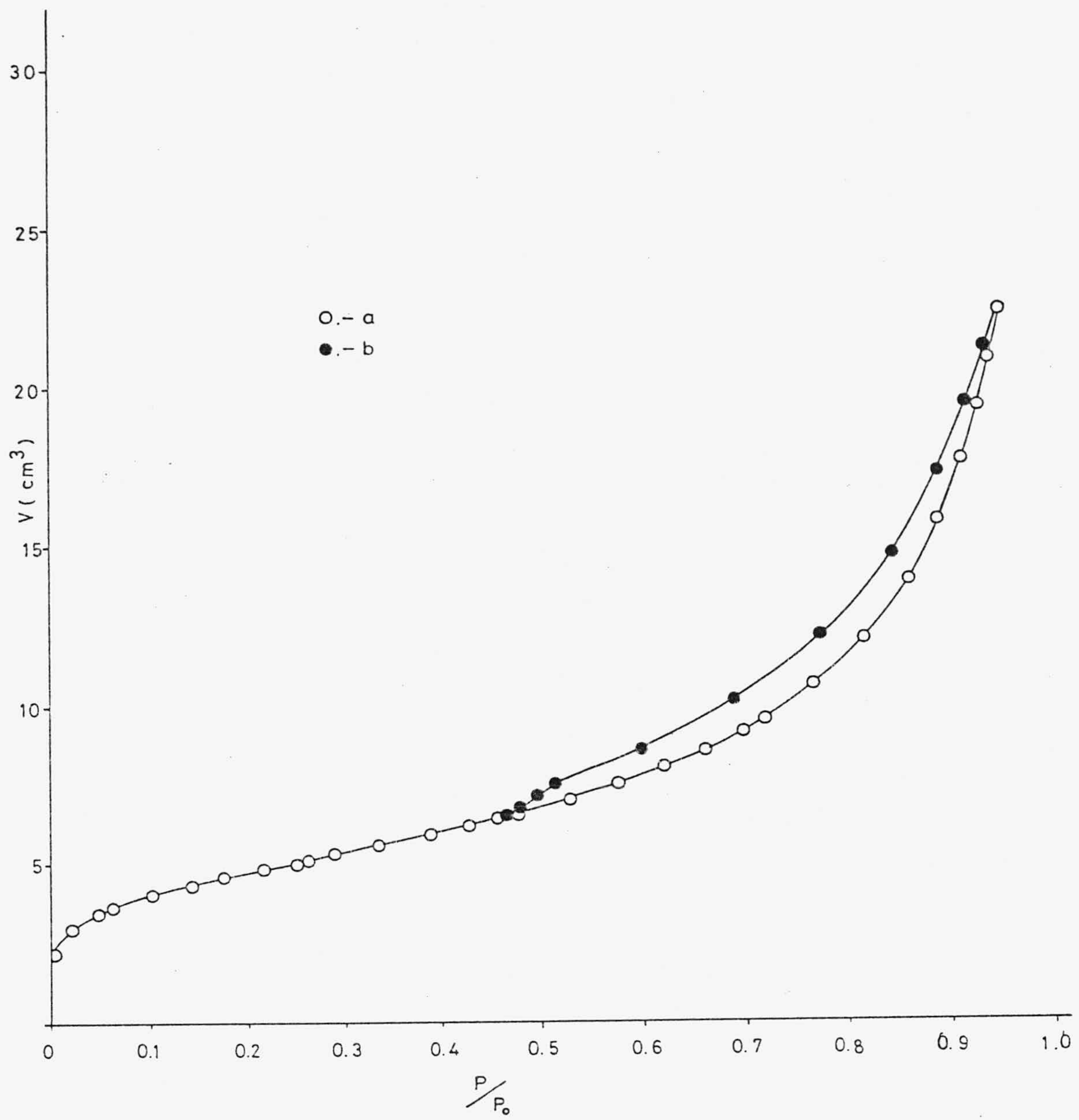


FIGURA 3.27.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para ThP activado a 600°C.

TABLA 3.20

ADSORCION DE N₂ A 90K SOBRE CeP SECO A 110°C

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
10,45	0,0039	1,86
14,90	0,0055	1,97
42,00	0,0155	2,40
58,63	0,0216	2,56
93,54	0,0345	2,79
95,06	0,0350	2,82
147,53	0,0544	3,10
181,83	0,0670	3,22
201,89	0,0744	3,32
259,23	0,0955	3,52
261,75	0,0965	3,50
333,13	0,1228	3,72
369,49	0,1461	3,89
404,07	0,1489	3,94
455,56	0,1679	4,04
515,76	0,1901	4,19
517,12	0,1906	4,23
563,87	0,2078	4,31
587,96	0,2167	4,40
614,23	0,2264	4,43
645,07	0,2377	4,50
663,93	0,2447	4,55

TABLA 3.21

ADSORCION DE N₂ A 90K SOBRE ThP SECO A 110°C

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
3,64	0,0013	1,83
16,00	0,0059	2,36
39,06	0,0144	2,77
50,66	0,0187	2,88
75,99	0,0280	3,15
118,94	0,0438	3,46
164,30	0,0606	3,72
214,59	0,0791	3,95
262,07	0,0966	4,10
265,05	0,0977	4,16
320,99	0,1183	4,37
351,63	0,1296	4,42
374,32	0,1380	4,55
412,21	0,1519	4,62
470,75	0,1735	4,81
529,10	0,1950	4,98
582,35	0,1246	5,14
628,48	0,2316	5,26
657,77	0,2424	5,35
675,97	0,2491	5,40

TABLA 3.22

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP SECO A 110°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
4	18750	0,078	16875	0,803
5	15000	0,131	11250	0,177
10	7500	0,226	6250	0,536
15	5000	0,279	4375	0,426
20	3750	0,303	3375	0,254
25	3000	0,324	2750	0,259
30	2500	0,336	2321	0,184
35	2142	0,349	2008	0,212
40	1875	0,361	1770	0,241
45	1666	0,373	1583	0,267
50	1500	0,377	1125	0,014
100	750	0,455	625	0,443
150	500	0,541	437	0,689
200	375	0,603	337	0,634
250	300	0,636	275	0,415
300	250	0,652	232	0,241
350	214	0,664	200	0,212

TABLA 3.22

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,664	176	0,000
450	166	0,664	158	0,000
500	150	0,668	137	0,052
600	125	0,672	116	0,062
700	107	0,672	100	0,000
800	94	0,677	88	0,076
900	83	0,681	79	0,093
1000	75	0,681	71	0,000
1100	68	0,681	65	0,000
1200	63	0,685	60	0,114
1300	58	0,685	56	0,000
1400	54	0,685	52	0,000
1500	50	0,693	48	0,304
1600	47	0,693	45	0,000
1700	44	0,697	43	0,205
1800	42	0,705	40	0,256
1900	39	0,709	38	0,178

TABLA 3.23

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP SECO A 150°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
4	18750	0,081	16875	0,838
5	15000	0,117	11250	0,119
10	7500	0,241	6250	0,702
15	5000	0,289	4375	0,390
20	3750	0,315	3375	0,268
25	3000	0,328	2750	0,165
30	2500	0,354	2321	0,388
35	2142	0,364	2008	0,168
40	1875	0,367	1770	0,064
45	1666	0,377	1583	0,212
50	1500	0,387	1125	0,032
100	750	0,439	625	0,296
150	500	0,455	437	0,130
200	375	0,481	337	0,268
250	300	0,488	275	0,082
300	250	0,507	232	0,287
350	214	0,514	200	0,112

TABLA 3.23

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,514	176	0,000
450	166	0,514	158	0,000
500	150	0,517	137	0,041
600	125	0,520	116	0,049
700	107	0,520	100	0,000
800	94	0,524	88	0,060
900	83	0,524	79	0,000
1000	75	0,527	71	0,077
1100	68	0,533	65	0,191
1200	63	0,533	60	0,000
1300	58	0,533	56	0,000
1400	54	0,537	52	0,099
1500	50	0,543	48	0,241
1600	47	0,546	45	0,112
1700	44	0,550	43	0,163
1800	42	0,553	40	0,102
1900	39	0,556	38	0,141

TABLA 3.24

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP ACTIVADO A 200°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
4	18750	0,066	16875	0,681
5	15000	0,126	11250	0,199
10	7500	0,267	6250	0,802
15	5000	0,318	4375	0,408
20	3750	0,348	3375	0,309
25	3000	0,372	2750	0,304
30	2500	0,384	2321	0,179
35	2142	0,390	2008	0,104
40	1875	0,399	1770	0,177
45	1666	0,402	1583	0,065
50	1500	0,423	1125	0,070
100	750	0,453	625	0,171
150	500	0,474	437	0,168
200	375	0,489	337	0,155
250	300	0,504	275	0,190
300	250	0,513	232	0,132
350	214	0,537	200	0,414

TABLA 3.24

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,543	176	0,115
450	166	0,546	158	0,068
500	150	0,555	137	0,114
600	125	0,558	116	0,045
700	107	0,564	100	0,107
800	94	0,564	88	0,000
900	83	0,564	79	0,000
1000	75	0,564	71	0,000
1100	68	0,564	65	0,000
1200	63	0,564	60	0,000
1300	58	0,564	56	0,000
1400	54	0,567	52	0,091
1500	50	0,567	48	0,000
1600	47	0,570	45	0,104
1700	44	0,570	43	0,000
1800	42	0,570	40	0,000
1900	39	0,570	38	0,000

TABLA 3.25

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP ACTIVADO A 250°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
4	18750	0,044	16875	0,449
5	15000	0,084	11250	0,134
10	7500	0,190	6250	0,600
15	5000	0,230	4375	0,323
20	3750	0,258	3375	0,288
25	3000	0,277	2750	0,236
30	2500	0,292	2321	0,232
35	2142	0,298	2008	0,107
40	1875	0,308	1770	0,183
45	1666	0,314	1583	0,135
50	1500	0,323	1125	0,031
100	750	0,367	625	0,247
150	500	0,382	437	0,124
200	375	0,401	337	0,192
250	300	0,410	275	0,118
300	250	0,426	232	0,229
350	214	0,441	200	0,268

TABLA 3.25

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,441	176	0,000
450	166	0,441	158	0,000
500	150	0,441	137	0,000
600	125	0,445	116	0,047
700	107	0,445	100	0,000
800	94	0,451	88	0,115
900	83	0,451	79	0,000
1000	75	0,451	71	0,000
1100	68	0,454	65	0,091
1200	63	0,457	60	0,086
1300	58	0,460	56	0,100
1400	54	0,460	52	0,000
1500	50	0,466	48	0,230
1600	47	0,469	45	0,107
1700	44	0,472	43	0,155
1800	42	0,476	40	0,097
1900	39	0,479	38	0,135

TABLA 3.26

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP ACTIVADO A 300°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
4	18750	0,041	16875	0,419
5	15000	0,085	11250	0,146
10	7500	0,190	6250	0,597
15	5000	0,234	4375	0,352
20	3750	0,261	3375	0,279
25	3000	0,274	2750	0,171
30	2500	0,288	2321	0,203
35	2142	0,302	2008	0,234
40	1875	0,308	1770	0,133
45	1666	0,315	1583	0,147
50	1500	0,325	1125	0,034
100	750	0,359	625	0,193
150	500	0,380	437	0,163
200	375	0,396	337	0,175
250	300	0,413	275	0,214
300	250	0,427	232	0,199
350	214	0,437	200	0,175

TABLA 3.26

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,444	176	0,130
450	166	0,451	158	0,154
500	150	0,457	137	0,086
600	125	0,457	116	0,000
700	107	0,461	100	0,061
800	94	0,461	88	0,000
900	83	0,461	79	0,000
1000	75	0,461	71	0,000
1100	68	0,461	65	0,000
1200	63	0,461	60	0,000
1300	58	0,461	56	0,000
1400	54	0,464	52	0,103
1500	50	0,468	48	0,126
1600	47	0,471	45	0,117
1700	44	0,471	43	0,000
1800	42	0,471	40	0,000
1900	39	0,471	38	0,000

TABLA 3.27

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP ACTIVADO A 400°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
4	18750	0,053	16875	0,542
5	15000	0,108	11250	0,185
10	7500	0,201	6250	0,527
15	5000	0,241	4375	0,322
20	3750	0,263	3375	0,223
25	3000	0,281	2750	0,235
30	2500	0,297	2321	0,231
35	2142	0,303	2008	0,107
40	1875	0,312	1770	0,182
45	1666	0,318	1583	0,134
50	1500	0,328	1125	0,031
100	750	0,356	625	0,158
150	500	0,374	437	0,148
200	375	0,393	337	0,191
250	300	0,408	275	0,196
300	250	0,421	232	0,182
350	214	0,427	200	0,107

TABLA 3.27

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,433	176	0,119
450	166	0,445	158	0,281
500	150	0,445	137	0,000
600	125	0,445	116	0,000
700	107	0,458	100	0,221
800	94	0,458	88	0,000
900	83	0,458	79	0,000
1000	75	0,458	71	0,000
1100	68	0,458	65	0,000
1200	63	0,458	60	0,000
1300	58	0,458	56	0,000
1400	54	0,458	52	0,000
1500	50	0,458	48	0,000
1600	47	0,461	45	0,107
1700	44	0,461	43	0,000
1800	42	0,461	40	0,000
1900	39	0,461	38	0,000

TABLA 3.28

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP ACTIVADO A 500°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
4	18750	0,050	16875	0,520
5	15000	0,086	11250	0,120
10	7500	0,184	6250	0,553
15	5000	0,231	4375	0,375
20	3750	0,252	3375	0,223
25	3000	0,270	2750	0,228
30	2500	0,274	2321	0,054
35	2142	0,292	2008	0,311
40	1875	0,292	1770	0,000
45	1666	0,299	1583	0,157
50	1500	0,306	1125	0,024
100	750	0,342	625	0,205
150	500	0,357	437	0,115
200	375	0,378	337	0,223
250	300	0,386	275	0,091
300	250	0,400	232	0,212
350	214	0,422	200	0,373

TABLA 3.28

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,422	176	0,000
450	166	0,422	158	0,000
500	150	0,422	137	0,000
600	125	0,422	116	0,000
700	107	0,425	100	0,064
800	94	0,429	88	0,067
900	83	0,429	79	0,000
1000	75	0,429	71	0,000
1100	68	0,429	65	0,000
1200	63	0,429	60	0,000
1300	58	0,432	56	0,116
1400	54	0,432	52	0,000
1500	50	0,436	48	0,133
1600	47	0,454	45	0,621
1700	44	0,458	43	0,180
1800	42	0,461	40	0,113
1900	39	0,465	38	0,157

TABLA 3.29

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP ACTIVADO A 600°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
4	18750	0,050	16875	0,512
5	15000	0,112	11250	0,209
10	7500	0,198	6250	0,489
15	5000	0,225	4375	0,370
20	3750	0,261	3375	0,171
25	3000	0,281	2750	0,251
30	2500	0,291	2321	0,148
35	2142	0,301	2008	0,171
40	1875	0,308	1770	0,130
45	1666	0,314	1583	0,144
50	1500	0,321	1125	0,022
100	750	0,354	625	0,188
150	500	0,370	437	0,132
200	375	0,394	337	0,239
250	300	0,400	275	0,084
300	250	0,413	232	0,195
350	214	0,427	200	0,228

TABLA 3.29

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,430	176	0,064
450	166	0,433	158	0,075
500	150	0,440	137	0,084
600	125	0,440	116	0,000
700	107	0,443	100	0,059
800	94	0,443	88	0,000
900	83	0,443	79	0,000
1000	75	0,443	71	0,000
1100	68	0,443	65	0,000
1200	63	0,443	60	0,000
1300	58	0,443	56	0,000
1400	54	0,443	52	0,000
1500	50	0,443	48	0,000
1600	47	0,443	45	0,000
1700	44	0,447	43	0,165
1800	42	0,447	40	0,000
1900	39	0,447	38	0,000

TABLA 3.30

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP SECO A 110°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
3	25000	0,079	21875	0,631
4	18750	0,158	16875	0,813
5	15000	0,194	11250	0,122
10	7500	0,286	6250	0,523
15	5000	0,334	4375	0,378
20	3750	0,363	3375	0,298
25	3000	0,381	2750	0,233
30	2500	0,399	2321	0,275
35	2142	0,407	2008	0,136
40	1875	0,415	1770	0,155
45	1666	0,428	1583	0,286
50	1500	0,431	1125	0,009
100	750	0,470	625	0,224
150	500	0,499	437	0,231
200	375	0,507	337	0,081
250	300	0,520	275	0,166
300	250	0,533	232	0,193
350	214	0,541	200	0,136

TABLA 3.30

(continuación)

P (kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,544	176	0,051
450	166	0,554	158	0,239
500	150	0,557	137	0,033
600	125	0,562	116	0,080
700	107	0,568	100	0,094
800	94	0,578	88	0,195
900	83	0,581	79	0,060
1000	75	0,581	71	0,000
1100	68	0,581	65	0,000
1200	63	0,586	60	0,146
1300	58	0,589	56	0,085
1400	54	0,589	52	0,000
1500	50	0,589	48	0,000
1600	47	0,599	45	0,362
1700	44	0,607	43	0,394
1800	42	0,612	40	0,164
1900	39	0,612	38	0,000

TABLA 3.31

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP SECO A 150°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
3	25000	0,073	21875	0,583
4	18750	0,118	16875	0,465
5	15000	0,163	11250	0,150
10	7500	0,246	6250	0,473
15	5000	0,291	4375	0,361
20	3750	0,319	3375	0,286
25	3000	0,336	2750	0,219
30	2500	0,354	2321	0,259
35	2142	0,364	2008	0,179
40	1875	0,368	1770	0,068
45	1666	0,378	1583	0,226
50	1500	0,388	1125	0,035
100	750	0,423	625	0,197
150	500	0,444	437	0,166
200	375	0,458	337	0,143
250	300	0,475	275	0,219
300	250	0,482	232	0,102
350	214	0,492	200	0,179

TABLA 3.31

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,492	176	0,000
450	166	0,499	158	0,158
500	150	0,510	137	0,132
600	125	0,510	116	0,000
700	107	0,513	100	0,062
800	94	0,520	88	0,128
900	83	0,531	79	0,236
1000	75	0,531	71	0,000
1100	68	0,537	65	0,204
1200	63	0,537	60	0,000
1300	58	0,537	56	0,000
1400	54	0,541	52	0,105
1500	50	0,551	48	0,385
1600	47	0,555	45	0,120
1700	44	0,565	43	0,520
1800	42	0,572	40	0,217
1900	39	0,576	38	0,151

TABLA 3.32

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP ACTIVADO A 200°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
3	25000	0,067	21875	0,537
4	18750	0,114	16875	0,484
5	15000	0,148	11250	0,112
10	7500	0,238	6250	0,515
15	5000	0,289	4375	0,403
20	3750	0,312	3375	0,242
25	3000	0,332	2750	0,255
30	2500	0,346	2321	0,200
35	2142	0,356	2008	0,174
40	1875	0,366	1770	0,197
45	1666	0,369	1583	0,073
50	1500	0,379	1125	0,033
100	750	0,409	625	0,172
150	500	0,433	437	0,188
200	375	0,443	337	0,104
250	300	0,456	275	0,170
300	250	0,470	232	0,197
350	214	0,480	200	0,174

TABLA 3.32

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,490	176	0,194
450	166	0,500	158	0,229
500	150	0,507	137	0,085
600	125	0,510	116	0,051
700	107	0,520	100	0,180
800	94	0,524	88	0,062
900	83	0,524	79	0,000
1000	75	0,524	71	0,000
1100	68	0,530	65	0,197
1200	63	0,530	60	0,000
1300	58	0,530	56	0,000
1400	54	0,537	52	0,203
1500	50	0,540	48	0,124
1600	47	0,544	45	0,116
1700	44	0,550	43	0,336
1800	42	0,550	40	0,000
1900	39	0,550	38	0,000

TABLA 3.33

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP ACTIVADO A 250°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
3	25000	0,057	21875	0,455
4	18750	0,094	16875	0,379
5	15000	0,127	11250	0,111
10	7500	0,224	6250	0,551
15	5000	0,268	4375	0,348
20	3750	0,294	3375	0,276
25	3000	0,314	2750	0,254
30	2500	0,331	2321	0,250
35	2142	0,338	2008	0,115
40	1875	0,348	1770	0,197
45	1666	0,354	1583	0,145
50	1500	0,368	1125	0,044
100	750	0,408	625	0,228
150	500	0,421	437	0,107
200	375	0,438	337	0,172
250	300	0,455	275	0,212
300	250	0,461	232	0,098
350	214	0,475	200	0,231



TABLA 3.33

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,478	176	0,064
450	166	0,478	158	0,000
500	150	0,488	137	0,127
600	125	0,495	116	0,101
700	107	0,498	100	0,060
800	94	0,498	88	0,000
900	83	0,498	79	0,000
1000	75	0,502	71	0,080
1100	68	0,515	65	0,393
1200	63	0,515	60	0,000
1300	58	0,515	56	0,000
1400	54	0,515	52	0,000
1500	50	0,515	48	0,000
1600	47	0,515	45	0,000
1700	44	0,522	43	0,334
1800	42	0,535	40	0,418
1900	39	0,538	38	0,145

TABLA 3.34

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP ACTIVADO A 300°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
3	25000	0,066	21875	0,525
4	18750	0,104	16875	0,392
5	15000	0,145	11250	0,138
10	7500	0,231	6250	0,490
15	5000	0,269	4375	0,304
20	3750	0,307	3375	0,392
25	3000	0,328	2750	0,262
30	2500	0,342	2321	0,206
35	2142	0,349	2008	0,119
40	1875	0,359	1770	0,203
45	1666	0,369	1583	0,225
50	1500	0,373	1125	0,011
100	750	0,404	625	0,177
150	500	0,425	437	0,166
200	375	0,442	337	0,178
250	300	0,456	275	0,175
300	250	0,470	232	0,203
350	214	0,480	200	0,178

TABLA 3.34

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta g \bar{r}_p$
400	187	0,490	176	0,199
450	166	0,497	158	0,157
500	150	0,504	137	0,087
600	125	0,514	116	0,157
700	107	0,521	100	0,123
800	94	0,521	88	0,000
900	83	0,521	79	0,000
1000	75	0,521	71	0,000
1100	68	0,528	65	0,203
1200	63	0,532	60	0,096
1300	58	0,532	56	0,000
1400	54	0,539	52	0,209
1500	50	0,539	48	0,000
1600	47	0,539	45	0,000
1700	44	0,539	43	0,000
1800	42	0,539	40	0,000
1900	39	0,539	38	0,000

TABLA 3.35

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP ACTIVADO A 400°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
3	25000	0,057	21875	0,452
4	18750	0,094	16875	0,388
5	15000	0,122	11250	0,094
10	7500	0,207	6250	0,482
15	5000	0,254	4375	0,377
20	3750	0,276	3375	0,227
25	3000	0,301	2750	0,318
30	2500	0,311	2321	0,141
35	2142	0,326	2008	0,271
40	1875	0,333	1770	0,123
45	1666	0,342	1583	0,205
50	1500	0,345	1125	0,010
100	750	0,383	625	0,214
150	500	0,408	437	0,201
200	375	0,421	337	0,129
250	300	0,436	275	0,199
300	250	0,449	232	0,185
350	214	0,455	200	0,108

TABLA 3.35

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,461	176	0,121
450	166	0,461	158	0,000
500	150	0,468	137	0,079
600	125	0,477	116	0,143
700	107	0,483	100	0,112
800	94	0,487	88	0,058
900	83	0,487	79	0,000
1000	75	0,490	71	0,075
1100	68	0,496	65	0,185
1200	63	0,502	60	0,174
1300	58	0,505	56	0,101
1400	54	0,505	52	0,000
1500	50	0,512	48	0,233
1600	47	0,512	45	0,000
1700	44	0,515	43	0,157
1800	42	0,518	40	0,098
1900	39	0,521	38	0,136

TABLA 3.36

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP ACTIVADO A 500°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	$\sum V_p$ (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
3	25000	0,060	21875	0,483
4	18750	0,104	16875	0,449
5	15000	0,141	11250	0,123
10	7500	0,225	6250	0,476
15	5000	0,262	4375	0,295
20	3750	0,292	3375	0,311
25	3000	0,319	2750	0,340
30	2500	0,332	2321	0,200
35	2142	0,342	2008	0,173
40	1875	0,352	1770	0,197
45	1666	0,359	1583	0,146
50	1500	0,366	1125	0,022
100	750	0,396	625	0,171
150	500	0,412	437	0,134
200	375	0,426	337	0,138
250	300	0,439	275	0,170
300	250	0,453	232	0,197
350	214	0,463	200	0,173

TABLA 3.36

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,473	176	0,193
450	166	0,483	158	0,229
500	150	0,486	137	0,042
600	125	0,486	116	0,000
700	107	0,500	100	0,240
800	94	0,503	88	0,062
900	83	0,503	79	0,000
1000	75	0,503	71	0,000
1100	68	0,506	65	0,099
1200	63	0,513	60	0,186
1300	58	0,513	56	0,000
1400	54	0,513	52	0,000
1500	50	0,516	48	0,124
1600	47	0,516	45	0,000
1700	44	0,516	43	0,000
1800	42	0,516	40	0,000
1900	39	0,516	38	0,000

TABLA 3.37

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP ACTIVADO A 600°C

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
3	25000	0,049	21875	0,393
4	18750	0,091	16875	0,434
5	15000	0,119	11250	0,093
10	7500	0,200	6250	0,459
15	5000	0,249	4375	0,393
20	3750	0,277	3375	0,289
25	3000	0,295	2750	0,222
30	2500	0,305	2321	0,157
35	2142	0,316	2008	0,182
40	1875	0,326	1770	0,206
45	1666	0,333	1583	0,153
50	1500	0,337	1125	0,017
100	750	0,379	625	0,239
150	500	0,390	437	0,084
200	375	0,414	337	0,253
250	300	0,425	275	0,133
300	250	0,435	232	0,155
350	214	0,442	200	0,121

TABLA 3.37

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,449	176	0,135
450	166	0,453	158	0,080
500	150	0,456	137	0,044
600	125	0,463	116	0,106
700	107	0,467	100	0,063
800	94	0,470	88	0,065
900	83	0,474	79	0,080
1000	75	0,474	71	0,000
1100	68	0,477	65	0,103
1200	63	0,484	60	0,195
1300	58	0,491	56	0,226
1400	54	0,491	52	0,000
1500	50	0,505	48	0,520
1600	47	0,509	45	0,121
1700	44	0,512	43	0,175
1800	42	0,512	40	0,000
1900	39	0,516	38	0,153

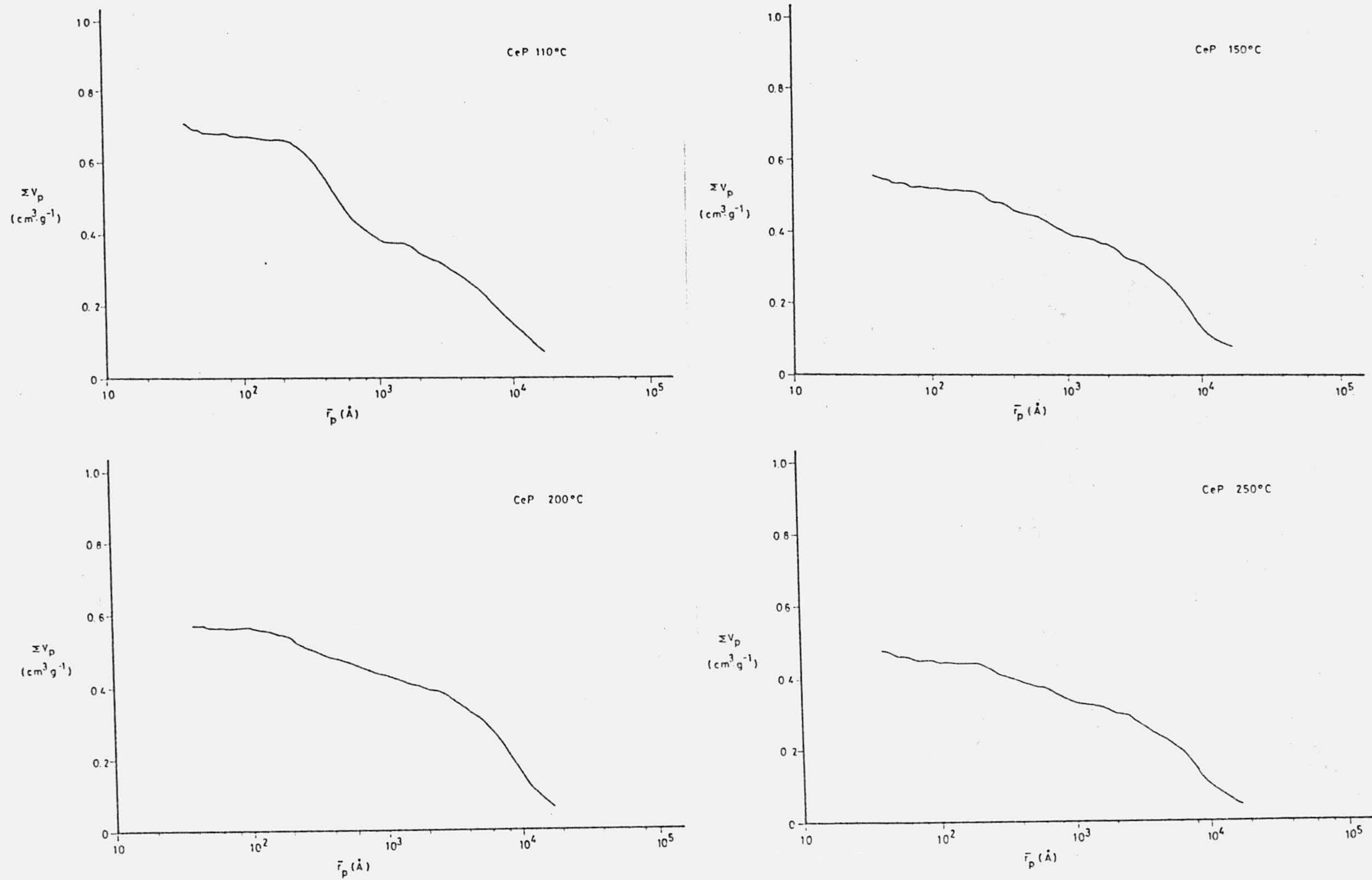


FIGURA 3.28.- Distribución de volumen de poros para las muestras de CeP.

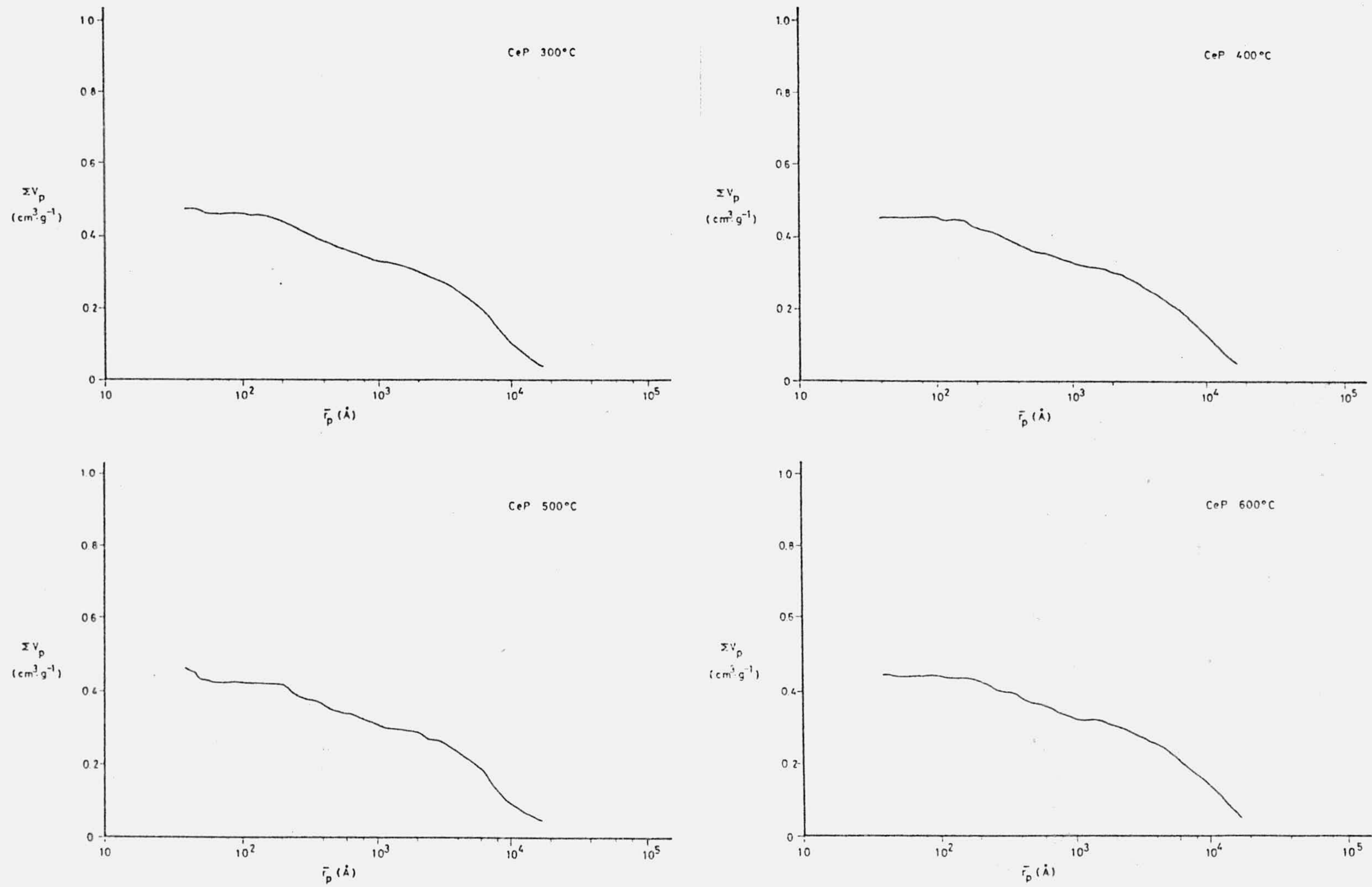


FIGURA 3.28 (Continuación).-

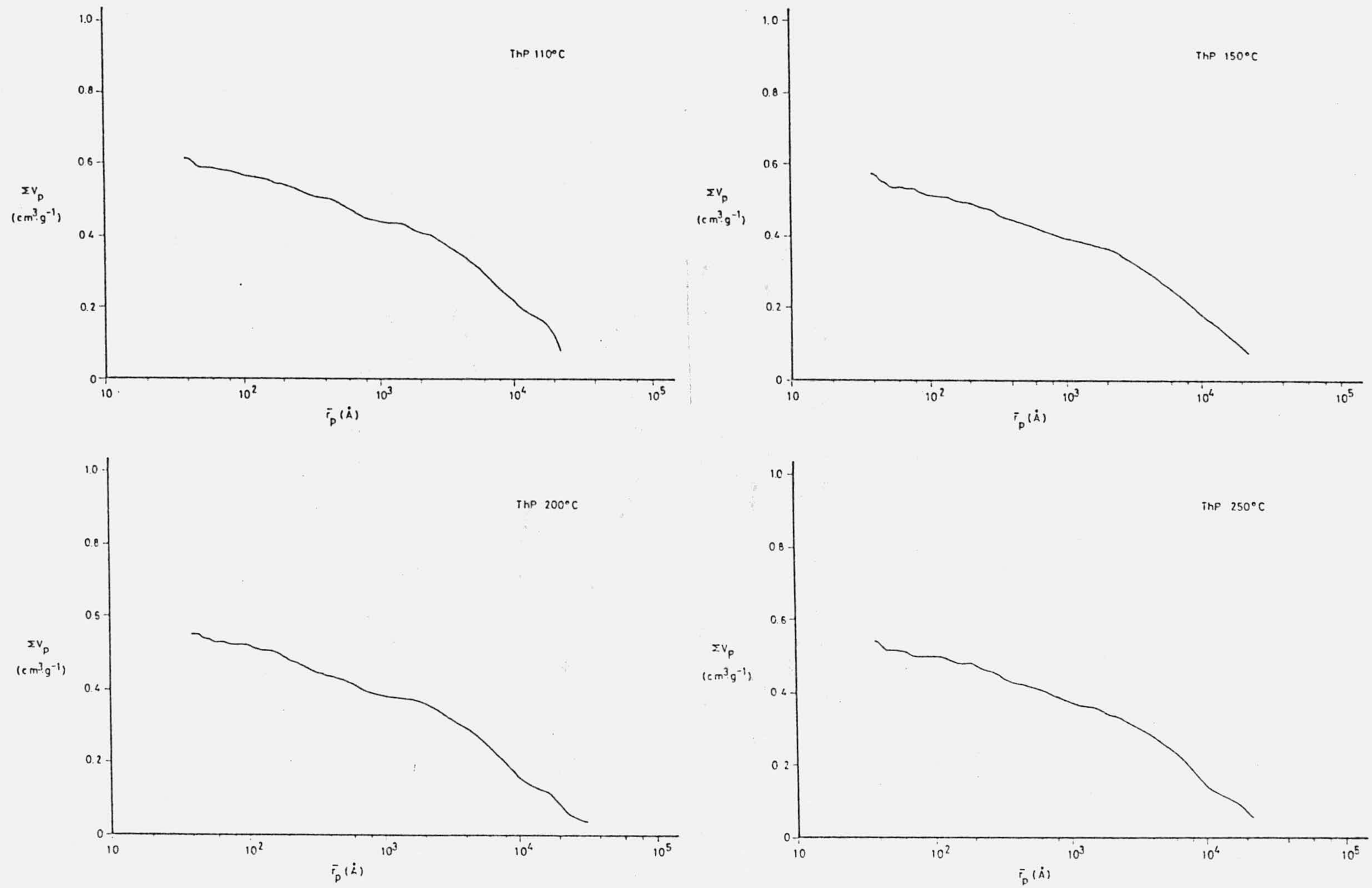


FIGURA 3.29.- Distribución de volumen de poros para las muestras de ThP.

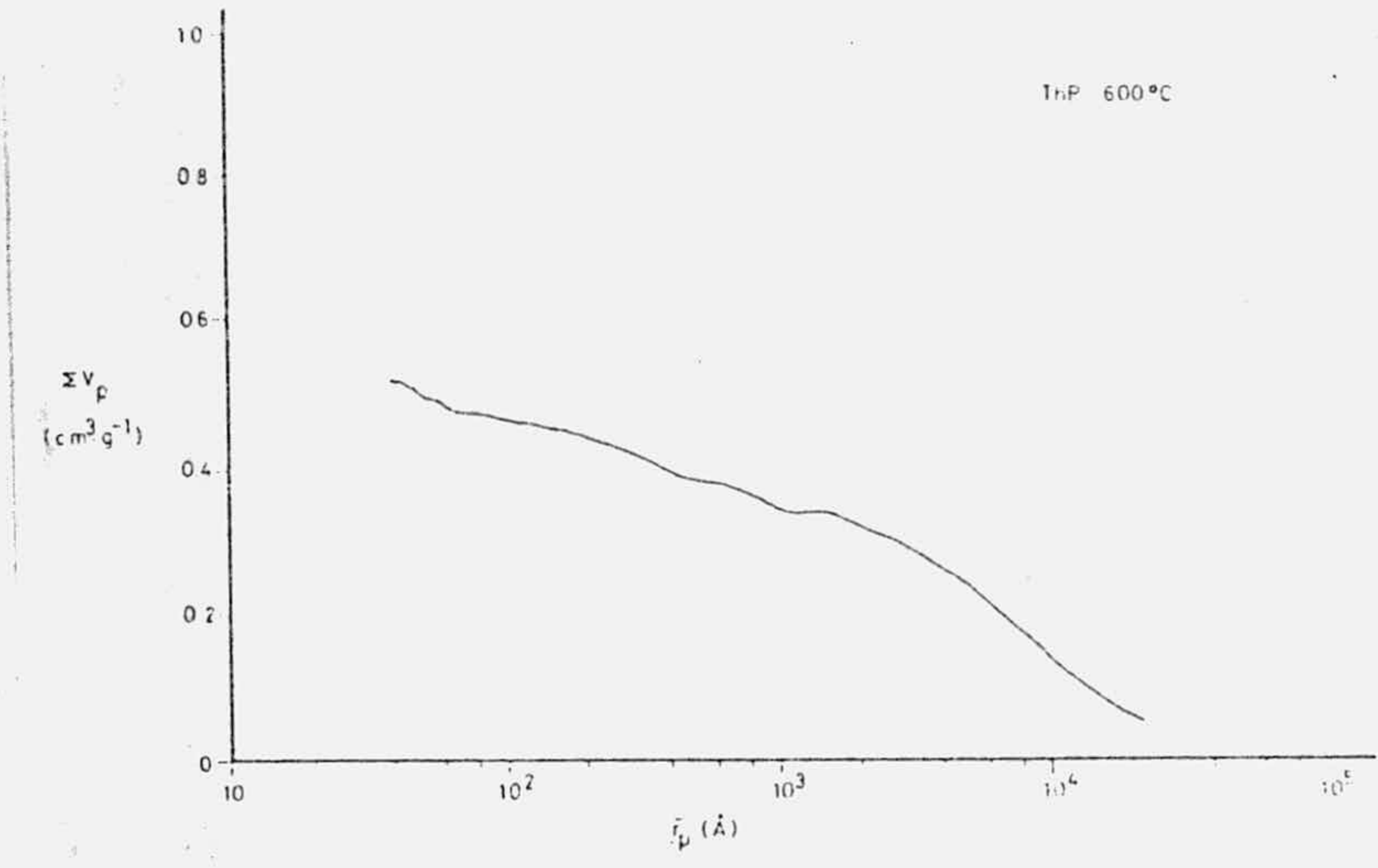
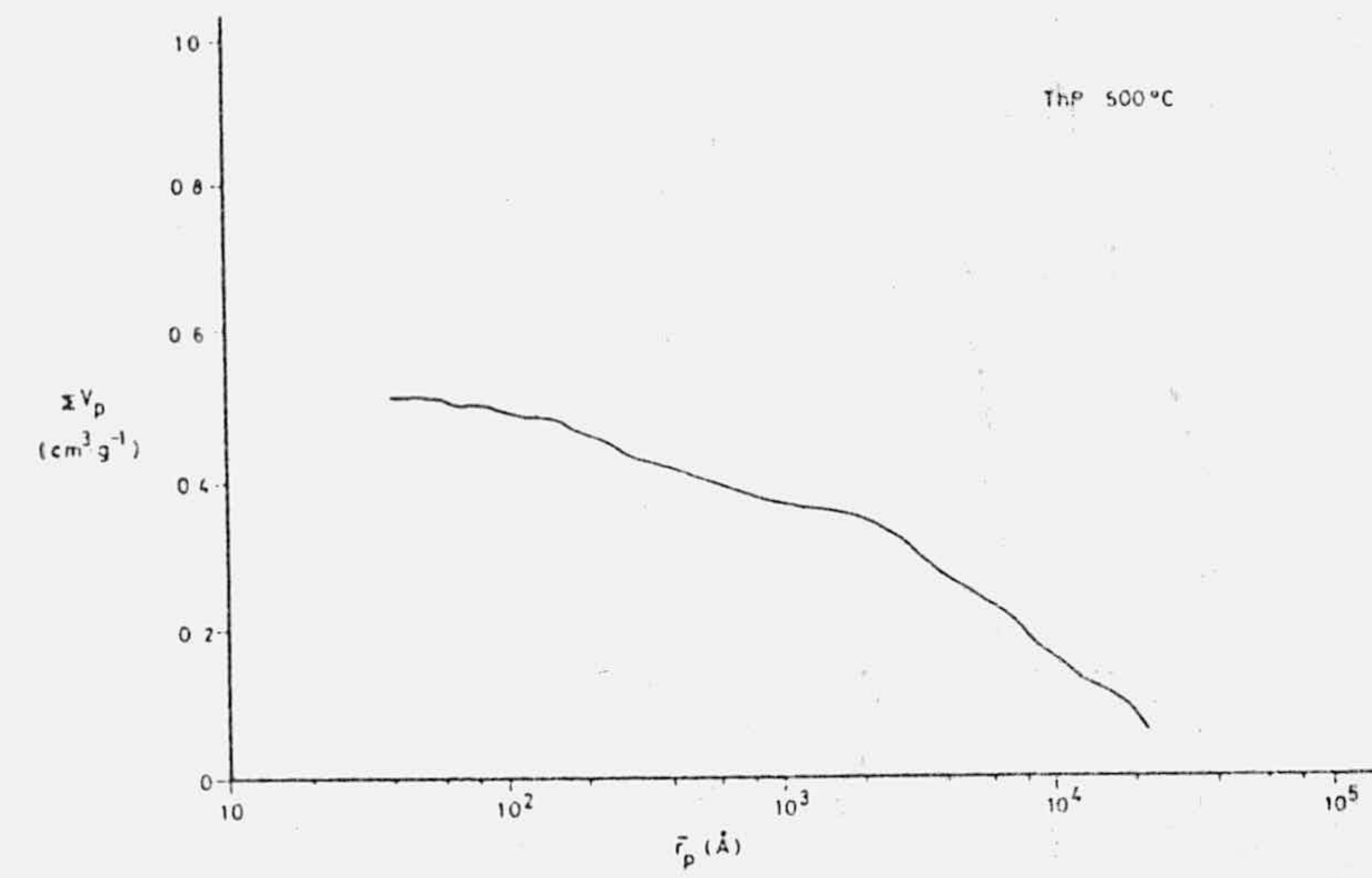
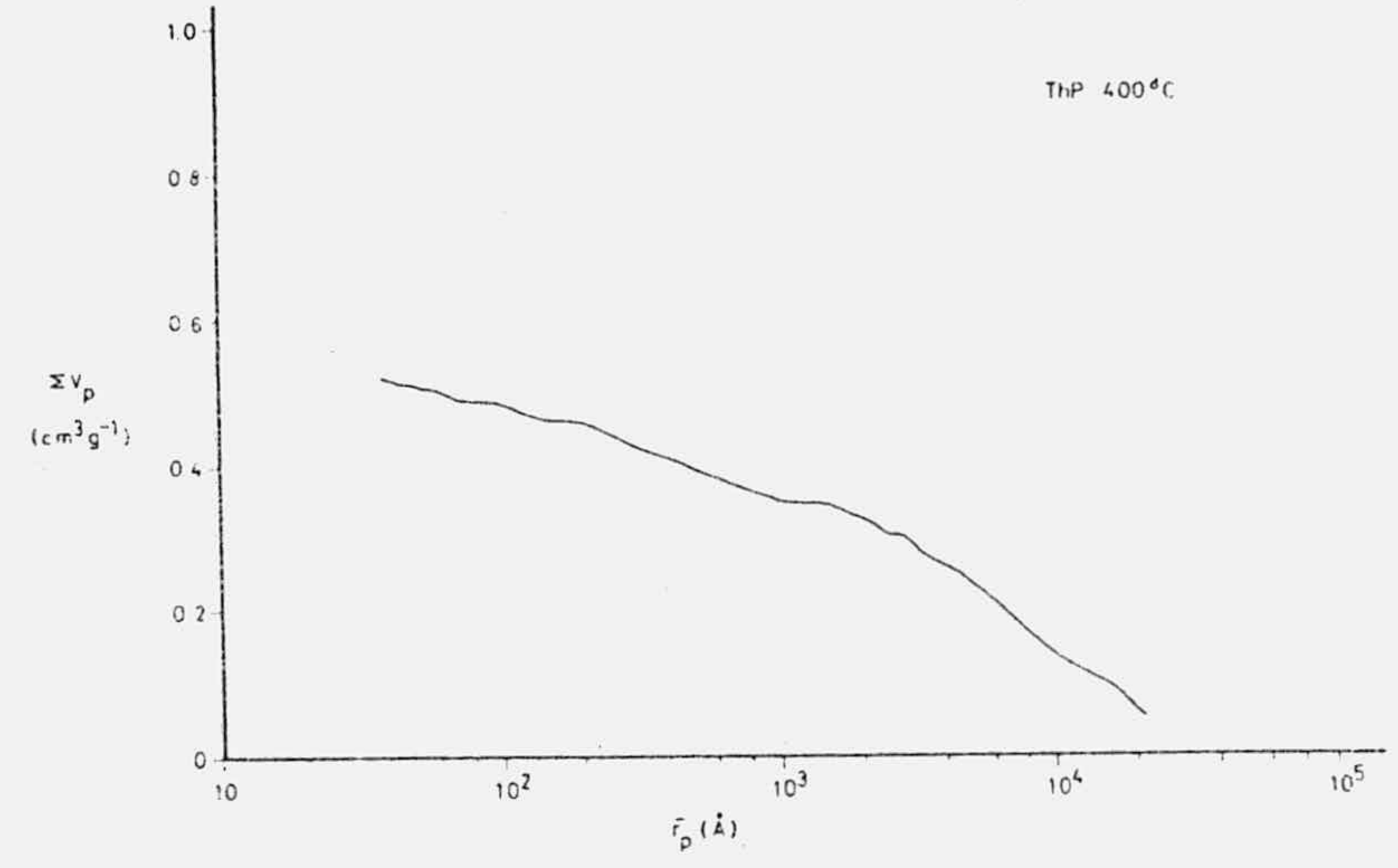
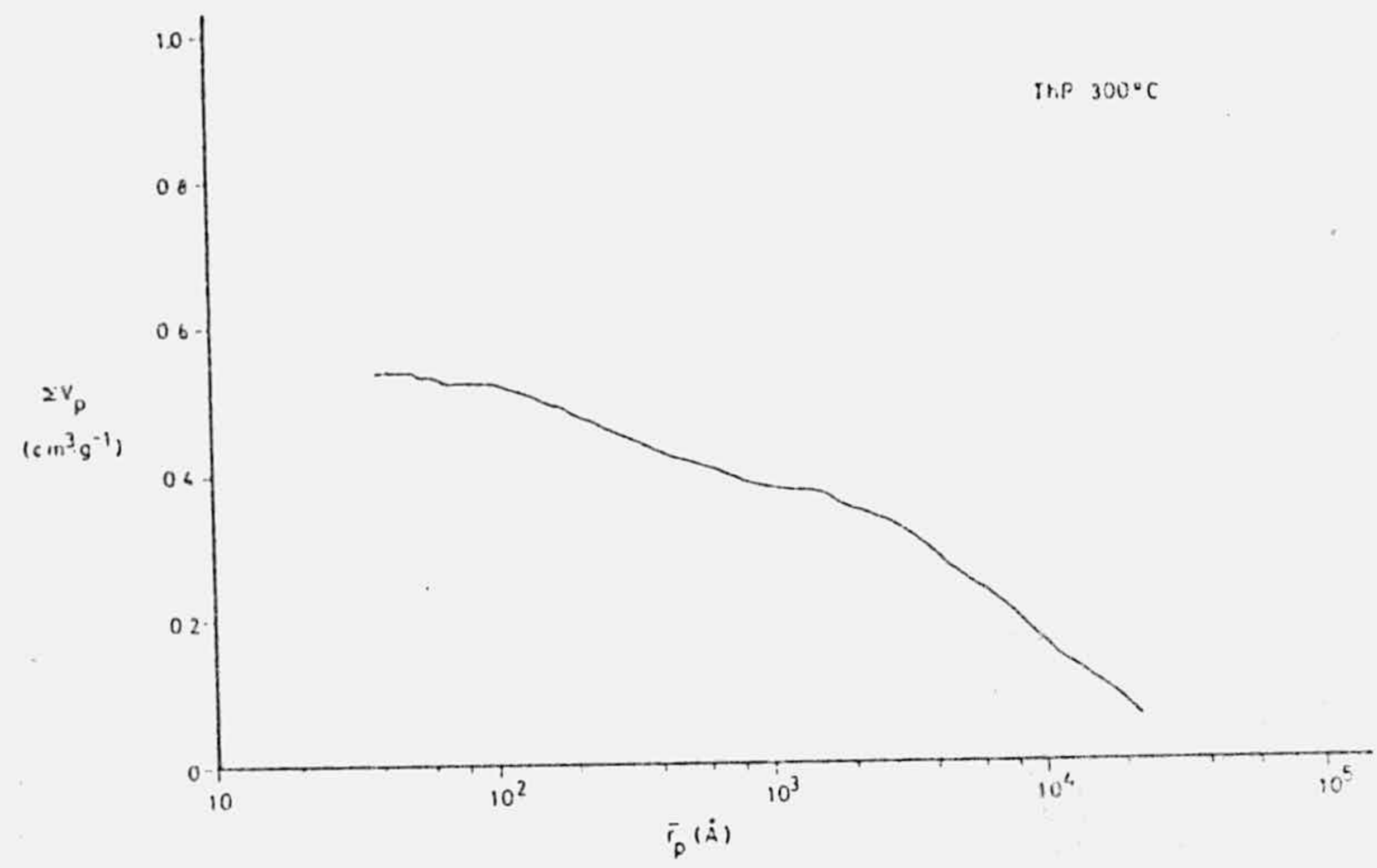


FIGURA 3.29 (Continuación) .-

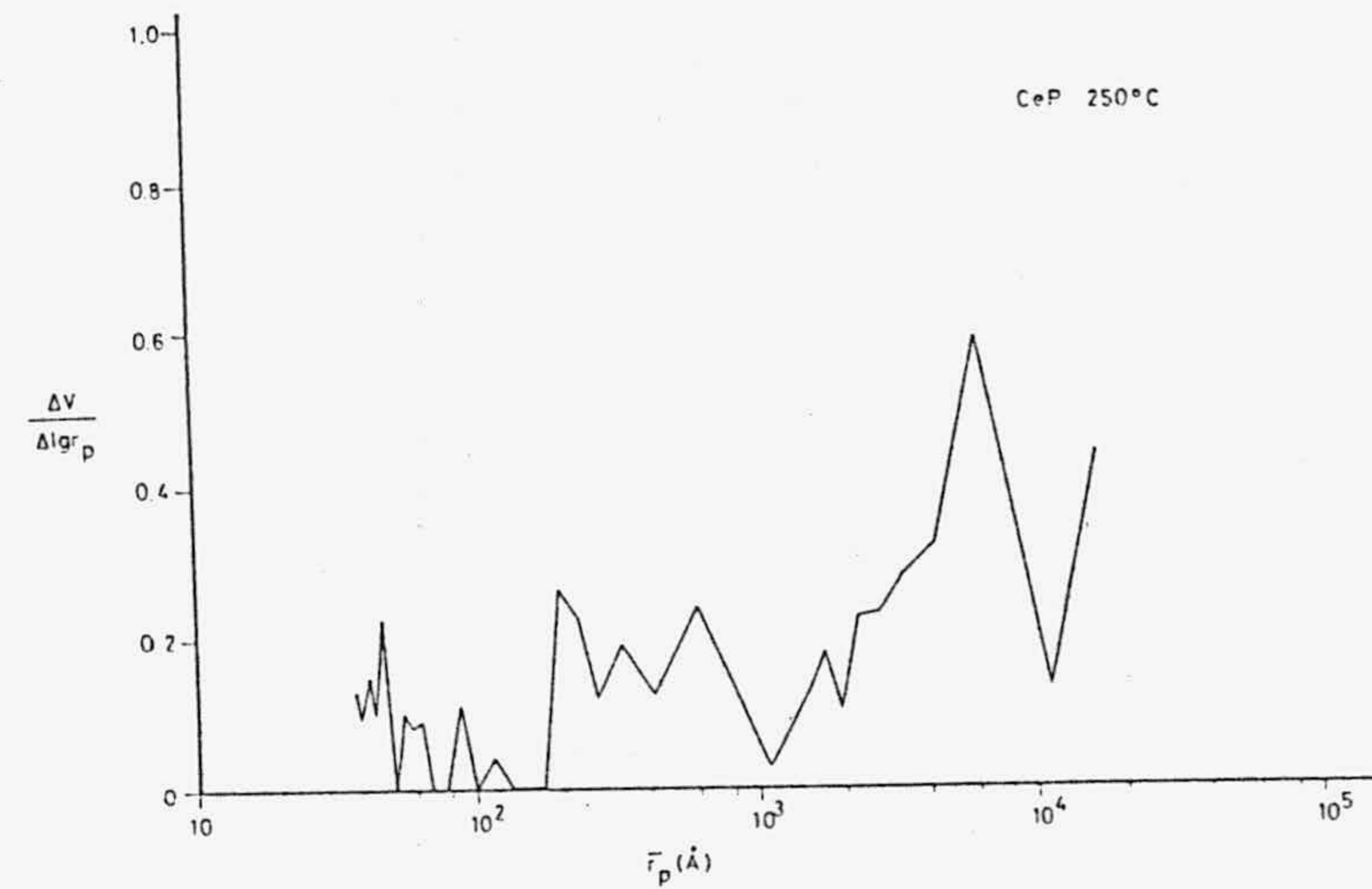
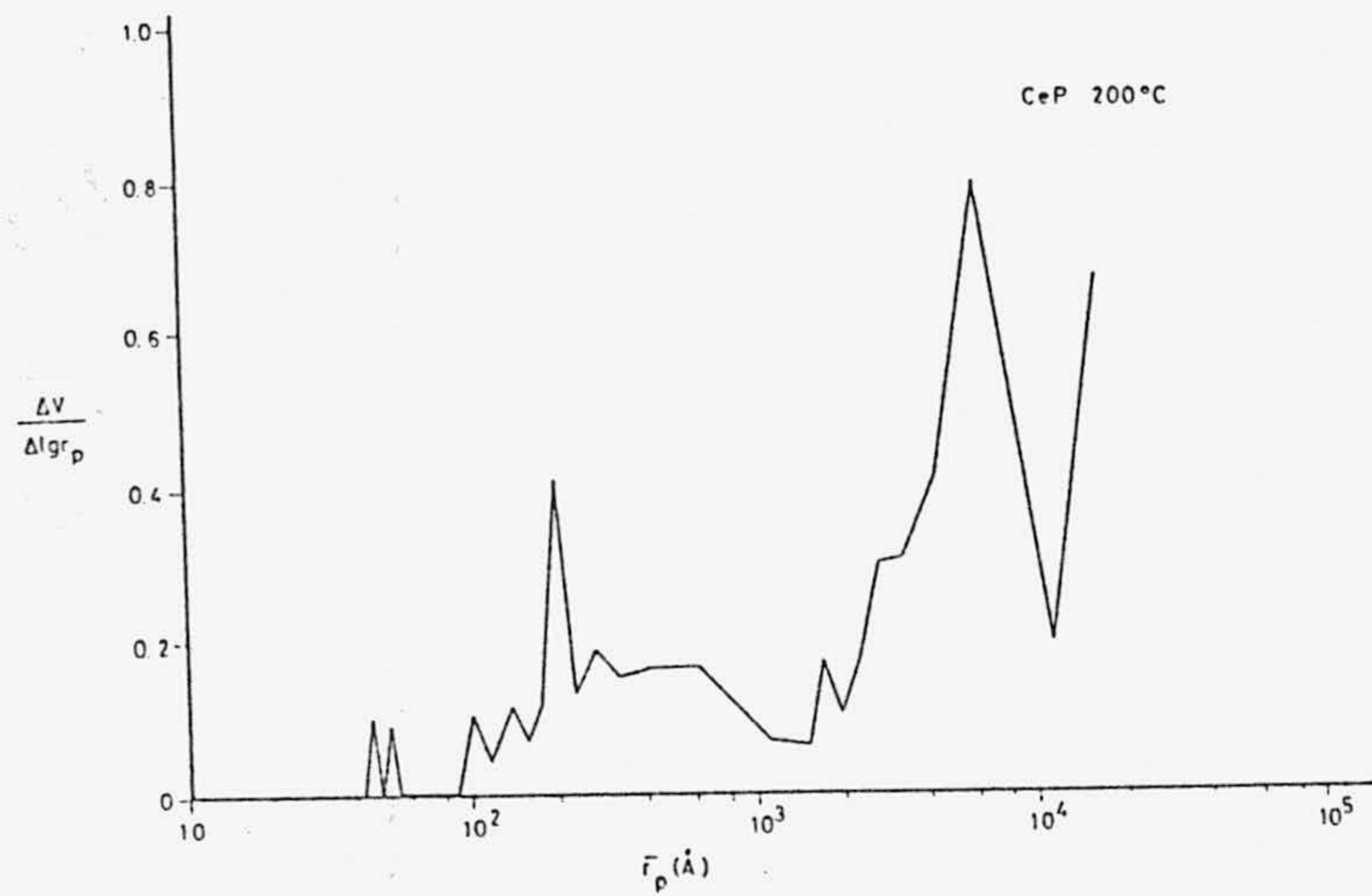
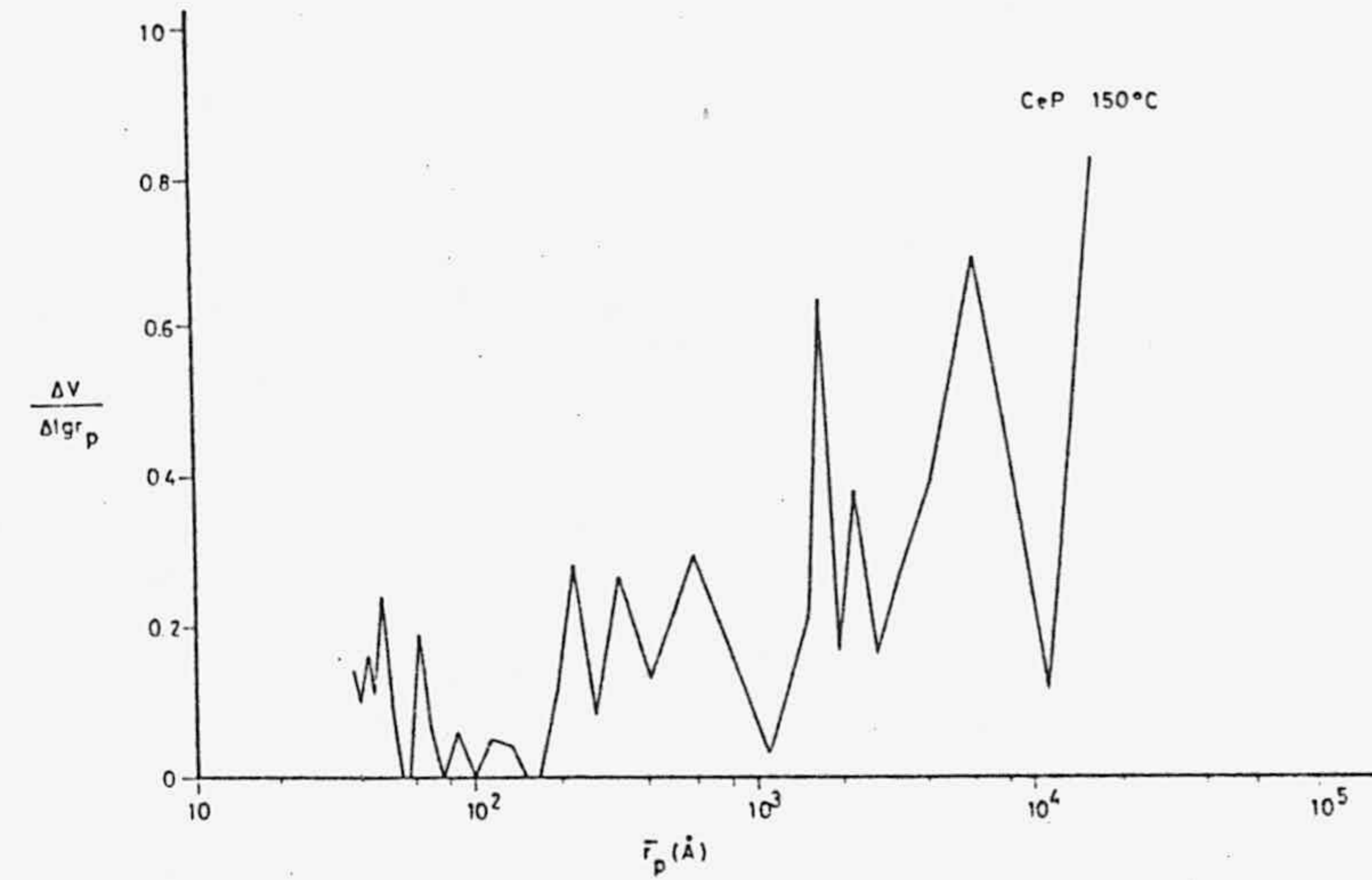
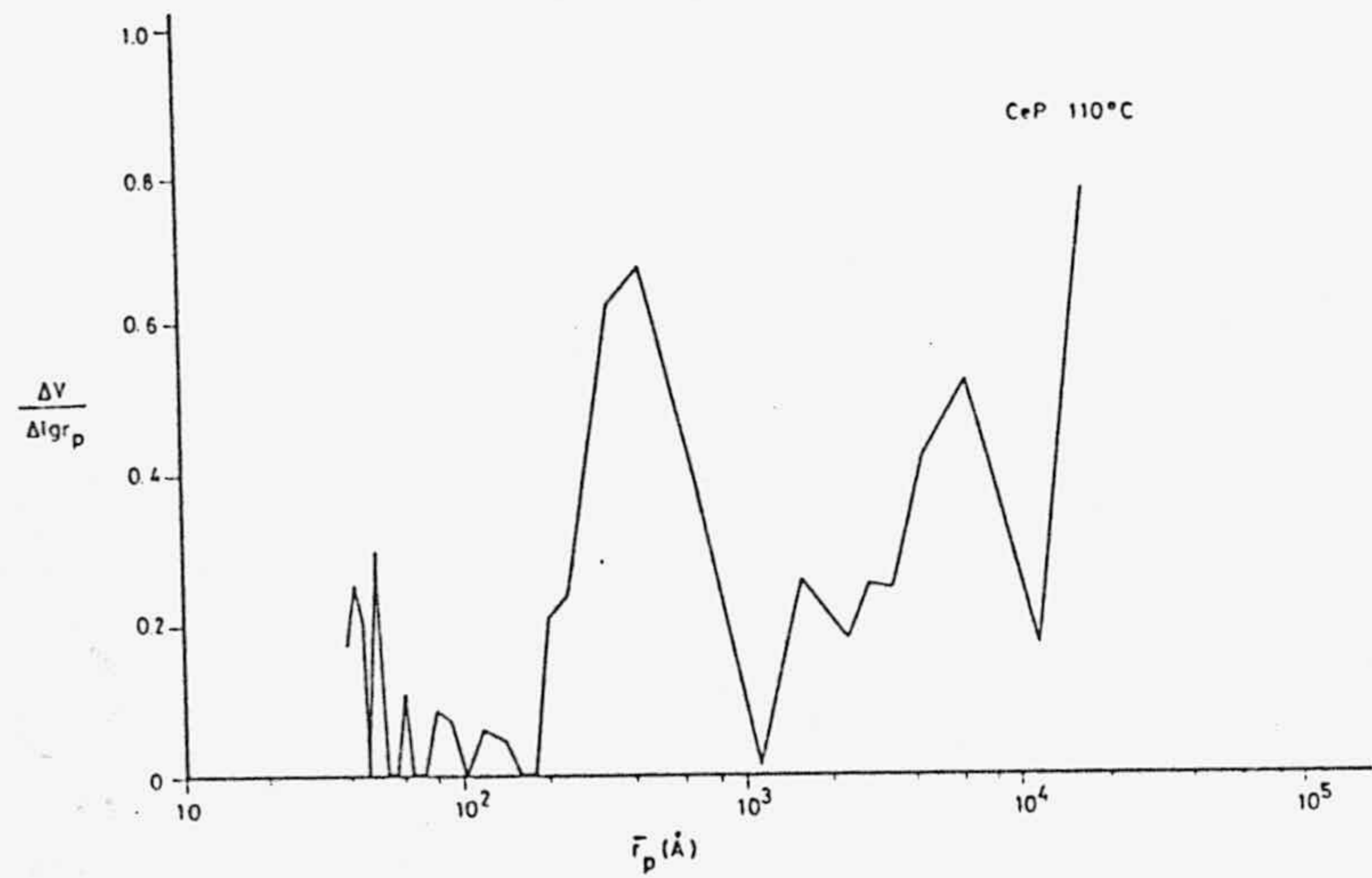


FIGURA 3.30.- Distribución del tamaño de poros para las muestras de CeP.

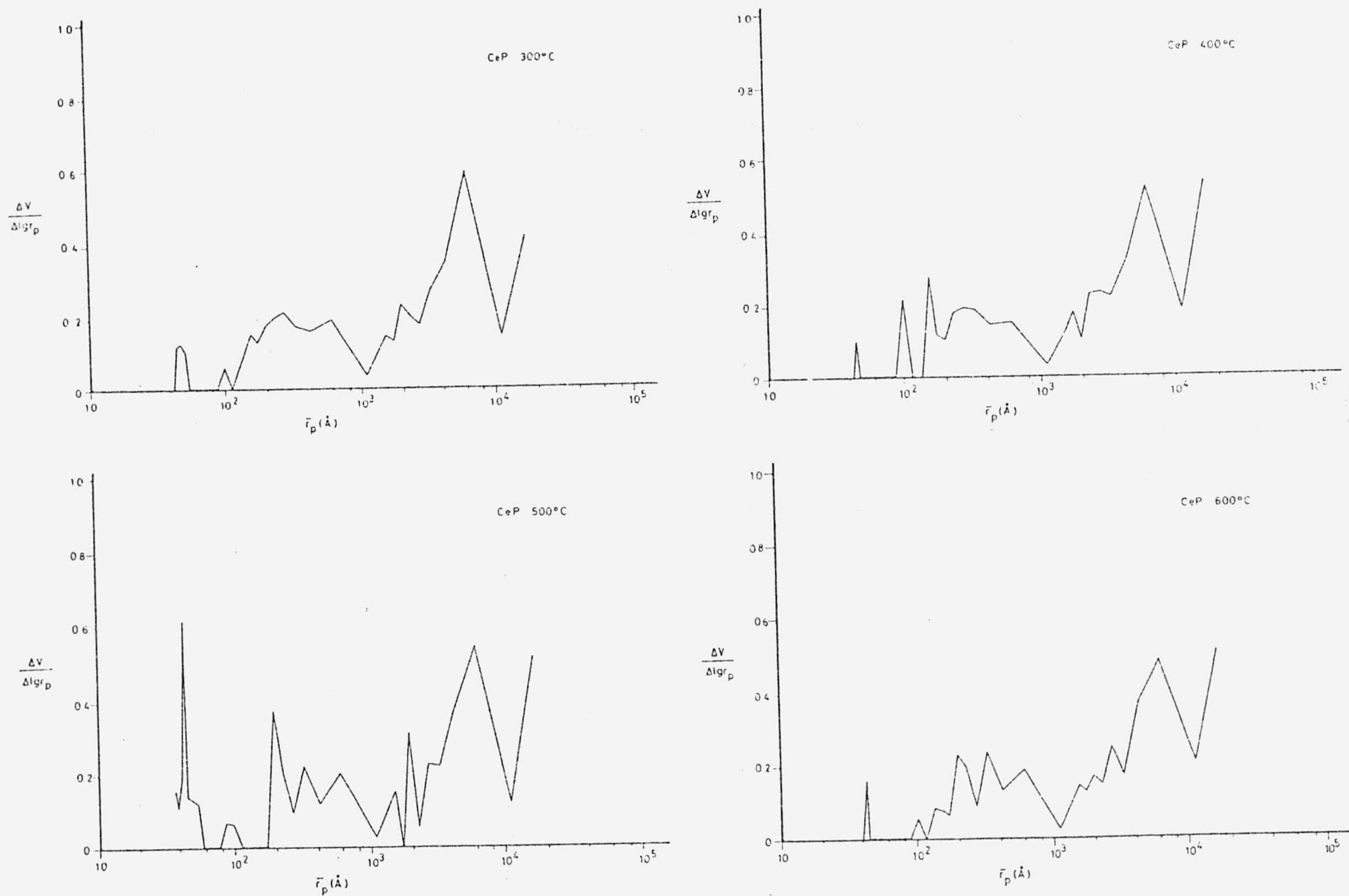


FIGURA 3.30 (Continuación) .-

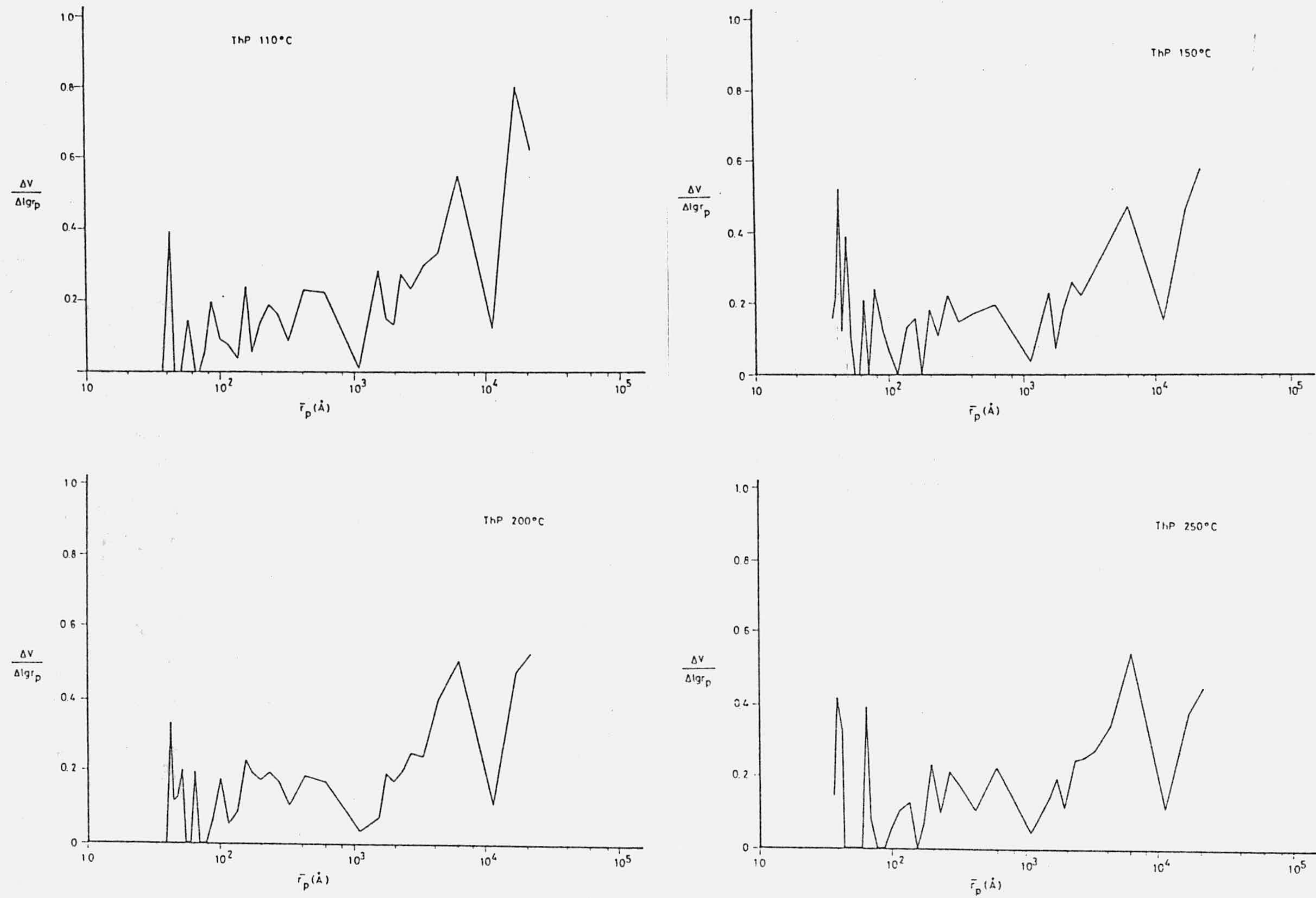


FIGURA 3.31.- Distribución del tamaño de poros para las muestras de ThP.

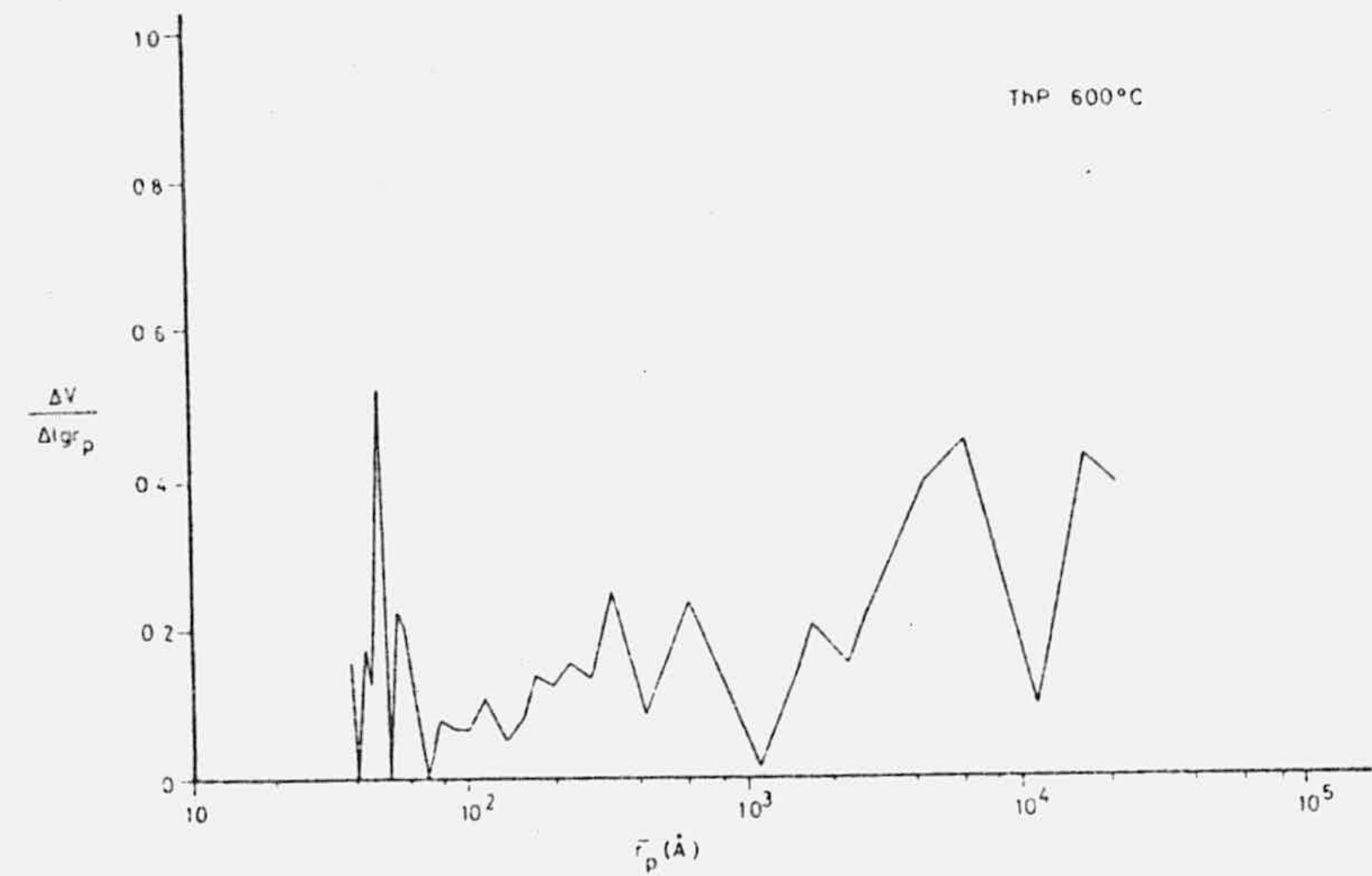
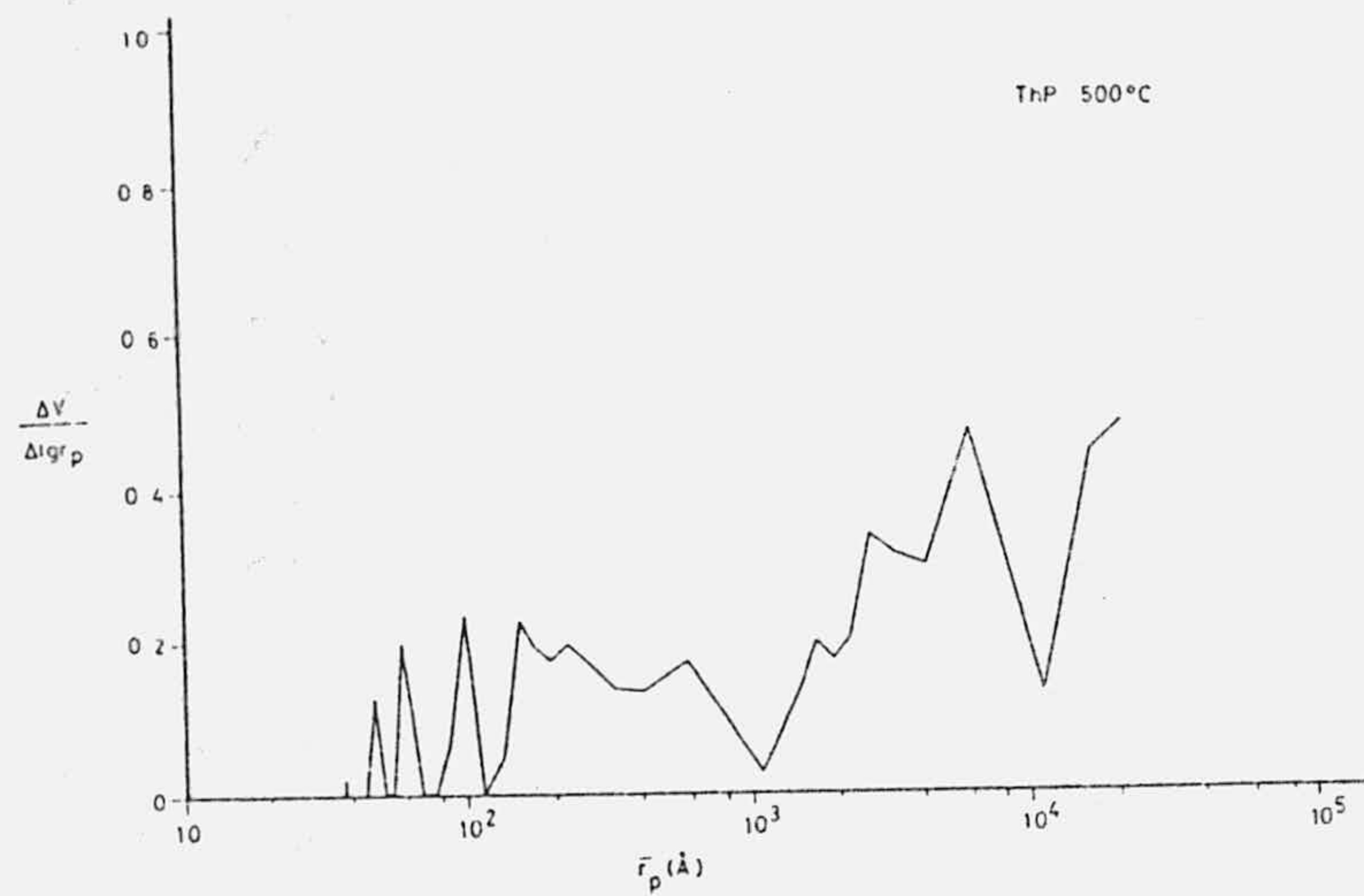
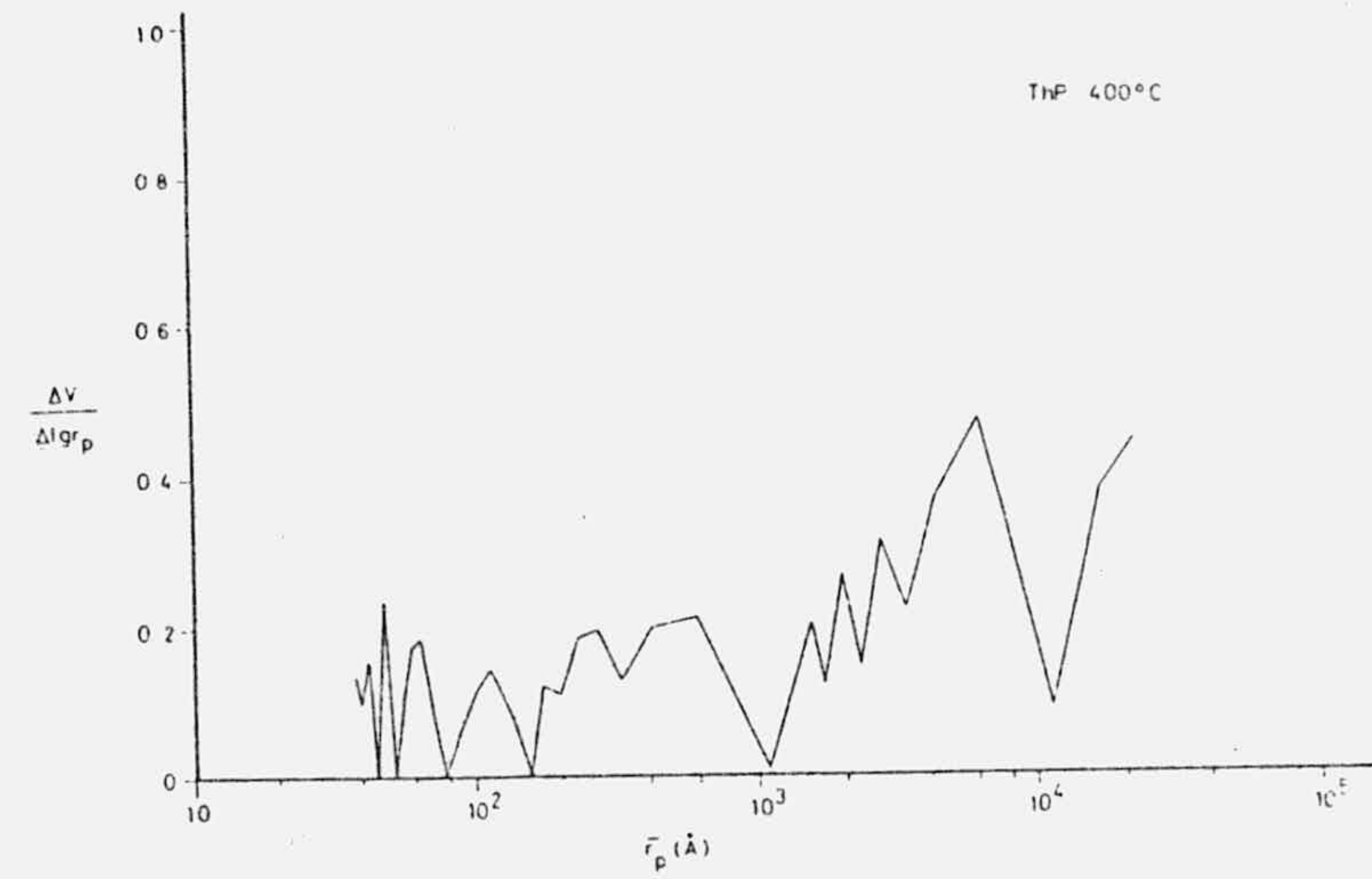
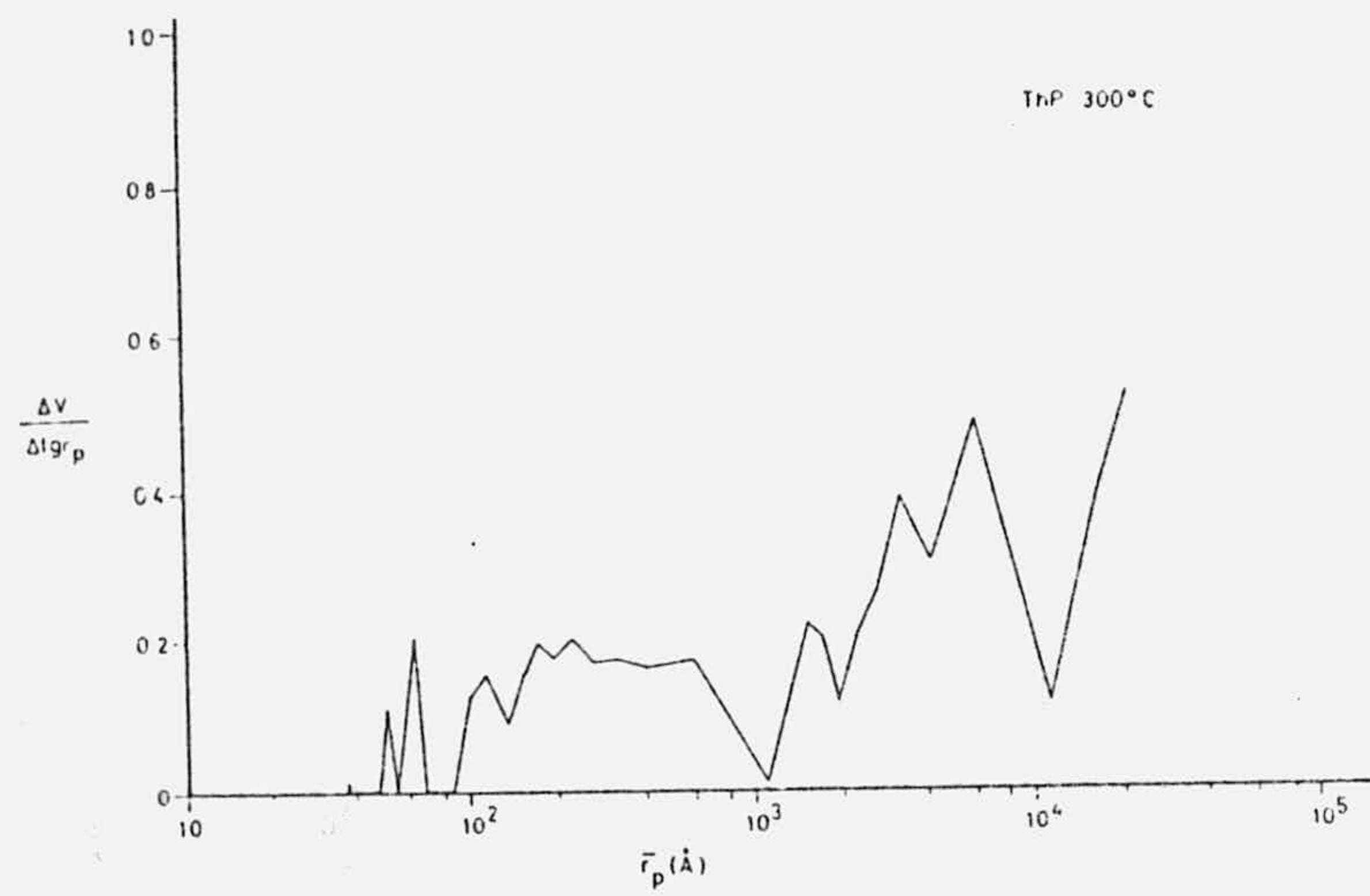


FIGURA 3.31 (Continuación) .-

TABLA 3.38

DENSIDADES DE LAS MUESTRAS CALCULADAS
CON Hg A LA PRESION ATMOSFERICA

T ^a (°C)	(g.cm ⁻³)	
	CeP	ThP
110	0,97	1,12
150	1,25	1,48
200	1,31	1,27
250	1,38	1,46
300	1,26	1,32
400	1,26	1,49
500	1,47	1,34
600	1,41	1,53

3.2.- Adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina

Una vez que habíamos evaluado las principales propiedades responsables de la actividad superficial de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) preparados, es decir, su superficie específica, centros ácidos y porosidad, y conocido la evolución que sufren las mismas con el calentamiento entre 110°C y 600°C, procedimos a estudiar la adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina, por parte de los fosfatos preparados, en las condiciones más idóneas posibles. Para ello, y dado que las propiedades superficiales de las muestras, tal como más adelante analizaremos en el siguiente capítulo, no experimentan una mejora apreciable con el tratamiento térmico al que eran sometidas, sino que, por el contrario, tras una ligera disminución de sus valores, se mantienen prácticamente constantes hasta la temperatura de 500°C, a partir de la cual se inicia claramente un acusado descenso, creimos oportuno realizar la segunda parte de nuestro trabajo únicamente con muestras de CeP y ThP desecadas a 110°C hasta pesada constante. Es, pues, sobre las mismas, sobre las que se estudió el proceso de adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina, en estado de vapor y a la temperatura de 273K.

3.2.1.- Isotermas experimentales

De la forma descrita en el apartado 2.8.2., se han obtenido las isotermas de adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina, en estado de vapor, a 273K sobre las muestras de CeP y ThP secos a 110°C hasta pesada constante. En las Tablas 3.39 a 3.44 se indican los resultados obtenidos, y en las Figuras 3.32 y 3.33 la representación de los mismos en la forma $V = f(P/P_0)$ para las muestras de CeP y ThP respectivamente.

TABLA 3.39

ADSORCION DE NH_3 A 273K SOBRE CeP SECO A 110°C

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ . g ⁻¹)
0,67	0,0002	6,84
4,29	0,0013	11,57
11,85	0,0037	12,20
20,85	0,0065	14,06
35,88	0,0112	14,44
42,48	0,0132	15,31
58,64	0,0182	17,05
84,44	0,0272	17,55
108,34	0,0337	20,16
137,65	0,0428	22,15
184,16	0,0572	24,27
236,63	0,0735	28,00
292,62	0,0910	27,87
357,56	0,1111	29,87
425,51	0,1322	29,74
488,23	0,1517	30,74
530,62	0,1649	31,11
586,21	0,1821	34,35
646,10	0,2007	38,08
707,73	0,2199	37,46
780,88	0,2426	40,07

TABLA 3.40

ADSORCION DE CH_3NH_2 A 273K SOBRE CeP SECO A 110°C

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
7,46	0,0076	3,81
9,46	0,0096	7,06
14,66	0,0149	8,04
26,06	0,0265	8,26
39,45	0,0401	9,10
53,78	0,0547	9,46
75,80	0,0770	11,93
107,20	0,1089	12,35
142,24	0,1445	14,33
179,81	0,1827	16,37
236,96	0,2408	18,21
292,85	0,2976	20,39
358,00	0,3638	23,71
374,69	0,3807	27,17
433,62	0,4406	31,97
539,87	0,5486	37,68
652,25	0,6628	44,32
728,17	0,7399	51,16

TABLA 3.41

ADSORCION DE $C_2H_5NH_2$ A 273K SOBRE CeP SECO A 110°C

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
3,54	0,0096	1,45
5,20	0,0141	2,19
7,21	0,0195	3,69
19,46	0,0527	6,63
27,16	0,0736	7,68
37,93	0,1027	8,17
54,23	0,1469	8,57
73,65	0,1995	9,12
92,11	0,2495	10,22
122,60	0,3321	11,06
151,33	0,4099	11,26
191,42	0,5185	11,61
230,28	0,6238	12,21
269,06	0,7288	12,56
307,56	0,8331	14,10
348,56	0,9442	17,74
371,97	1,0076	23,92

TABLA 3.42

ADSORCION DE NH_3 A 273K SOBRE ThP SECO A 110°C

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
0,67	0,0002	28,96
4,29	0,0013	34,82
11,85	0,0037	38,41
20,85	0,0065	41,76
35,88	0,0112	42,96
42,48	0,0132	43,32
58,64	0,0182	47,51
84,44	0,0272	48,58
108,34	0,0337	49,18
137,65	0,0428	52,77
184,16	0,0572	54,56
236,63	0,0735	57,56
292,62	0,0910	59,23
357,56	0,1111	61,98
425,51	0,1322	63,78
488,23	0,1517	63,90
530,62	0,1649	68,80
586,21	0,1821	70,72
646,10	0,2007	73,71
707,73	0,2199	75,74
780,88	0,2426	75,86

TABLA 3.43

ADSORCION DE CH_3NH_2 A 273K SOBRE THP SECO A 110°C

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
7,46	0,0076	8,02
9,46	0,0096	12,77
14,66	0,0149	13,66
26,06	0,0265	15,62
39,45	0,0401	17,22
53,78	0,0547	20,19
75,80	0,0770	25,48
107,20	0,1089	31,89
142,24	0,1445	40,56
179,81	0,1827	46,26
236,96	0,2408	54,46
292,85	0,2976	59,92
358,00	0,3638	64,02
374,69	0,3807	66,69
433,62	0,4406	74,36
539,87	0,5486	79,17
652,25	0,6628	82,91
728,17	0,7399	89,44

TABLA 3.44

ADSORCION DE $C_2H_5NH_2$ A 273K SOBRE ThP SECO A 110°C

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
3,54	0,0096	0,80
5,20	0,0141	4,69
7,21	0,0195	8,04
19,46	0,0527	10,72
27,16	0,0736	11,97
37,93	0,1027	12,56
54,23	0,1469	13,94
73,65	0,1995	15,32
92,11	0,2495	17,08
122,60	0,3321	19,21
151,33	0,4099	20,85
191,42	0,5185	22,81
230,28	0,6238	24,11
269,06	0,7288	26,16
307,56	0,8331	28,93
348,56	0,9442	32,86
371,97	1,0076	37,09

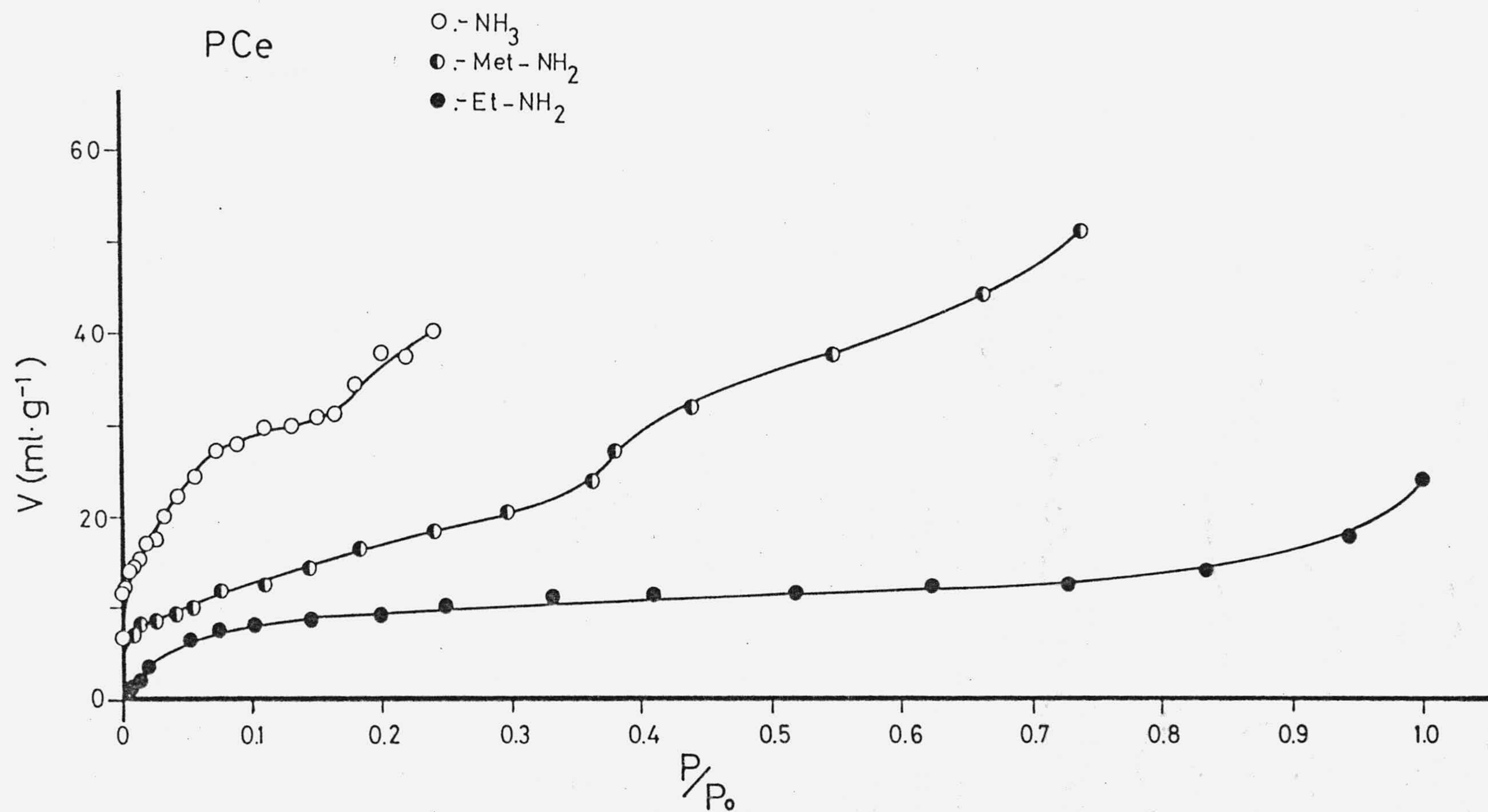


FIGURA 3.32.- Isotermas de adsorción de amoníaco, metilamina y etilamina a 273K para CeP seco a 110°C.

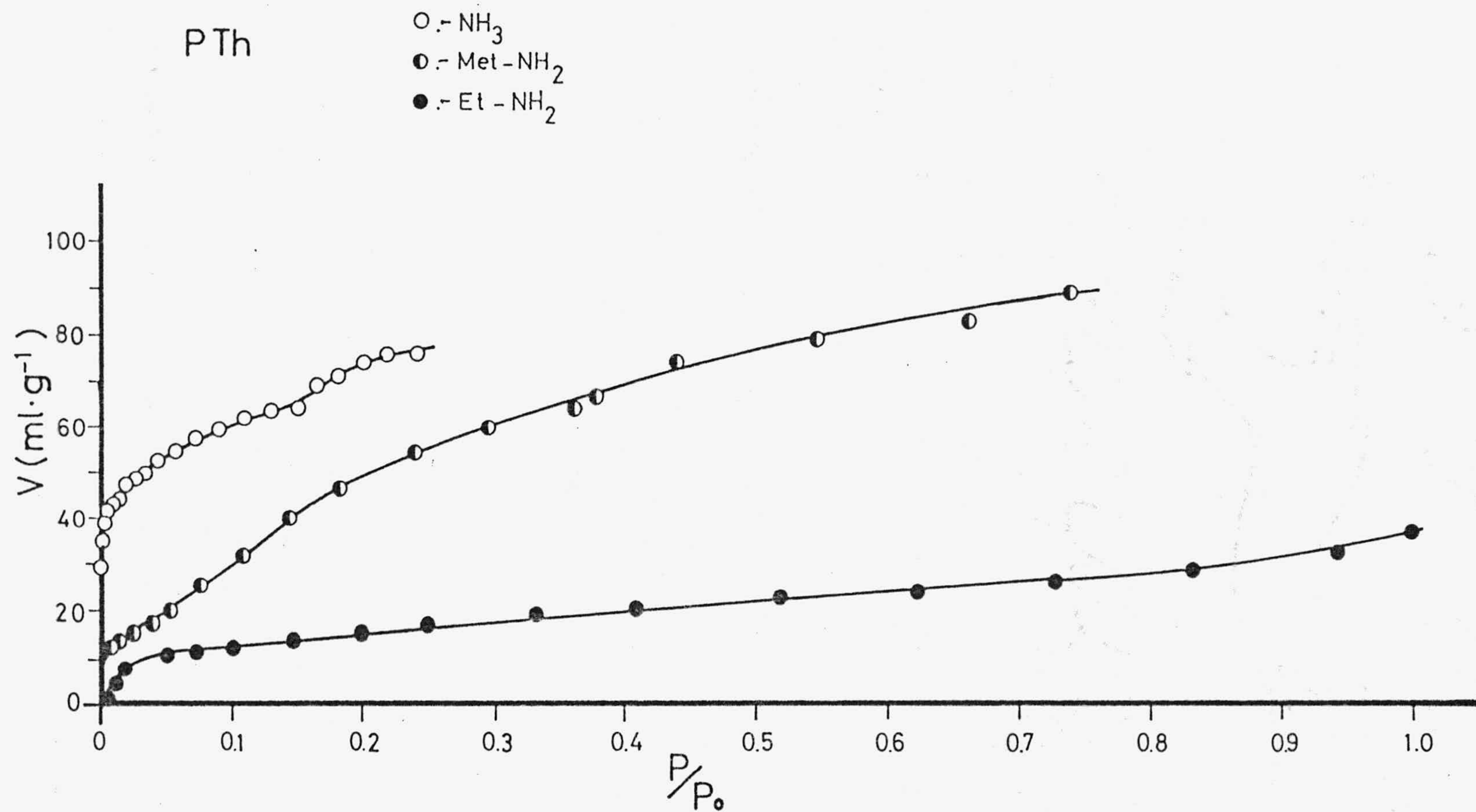


FIGURA 3.33.- Isothermas de adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina a 273K para ThP seco a 110°C.

3.2.2.- Caracterización de las fases obtenidas

En principio, la naturaleza del proceso estudiado y las características de las sustancias empleadas en el mismo, nos hizo pensar que al producirse la adsorción de amoniaco, de metil y etilamina sobre los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV), tenía lugar la asociación de las moléculas de adsorbato con los hidrógenos de los grupos $\equiv\text{P-OH}$ de la superficie de los adsorbentes, originándose, al menos parcialmente, las fases amónicas correspondientes, tal como se describe en la bibliografía referente a procesos de "cambio" de amoniaco, iones amonio y diferentes aminas en disolución, frente a cambiadores inorgánicos análogos a los utilizados por nosotros (55,64-77,79,80). Para comprobar esta posibilidad, procedimos al análisis y caracterización de las fases obtenidas como consecuencia del proceso de adsorción y a la evaluación de las propiedades de la superficie de las mismas. Los resultados obtenidos se relacionan a continuación.

3.2.2.1.- Análisis de las fases obtenidas

Una vez retiradas del aparato de adsorción, se procedió a la determinación de la cantidad de amoniaco, metilamina y etilamina, retenidas por muestras de CeP y ThP, siguiendo para ello el procedimiento indicado en el apartado 2.2. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 3.45.

Por su parte, las relaciones fosfato-ión metálico, se mantenían en las mismas proporciones indicadas anteriormente en el apartado 3.1.2.

TABLA 3.45

CANTIDADES DE ADSORBATOS DETERMINADAS
(Kjeldhal)

Adsorbato	$\times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	
	CeP	ThP
NH_3	1,69	2,15
Met- NH_2	2,45	2,82
Et- NH_2	0,90	2,22

3.2.2.2.- Estudio térmico

De la forma indicada en el apartado 2.3., se realizaron los diagramas de TG y DTG, de las fases amónicas resultantes del proceso de adsorción, los cuales se representan en la Figura 3.34 junto al correspondiente a una muestra de CeP calentada a 110°C y desgasificada en las mismas condiciones que las muestras utilizadas para estudiar el proceso de adsorción y en la Figura 3.35 para las muestras de ThP manipuladas de idéntica manera.

En la Tabla 3.46 se indican las pérdidas de peso, en %, sufridas por las muestras, deducidas de los anteriores diagramas.

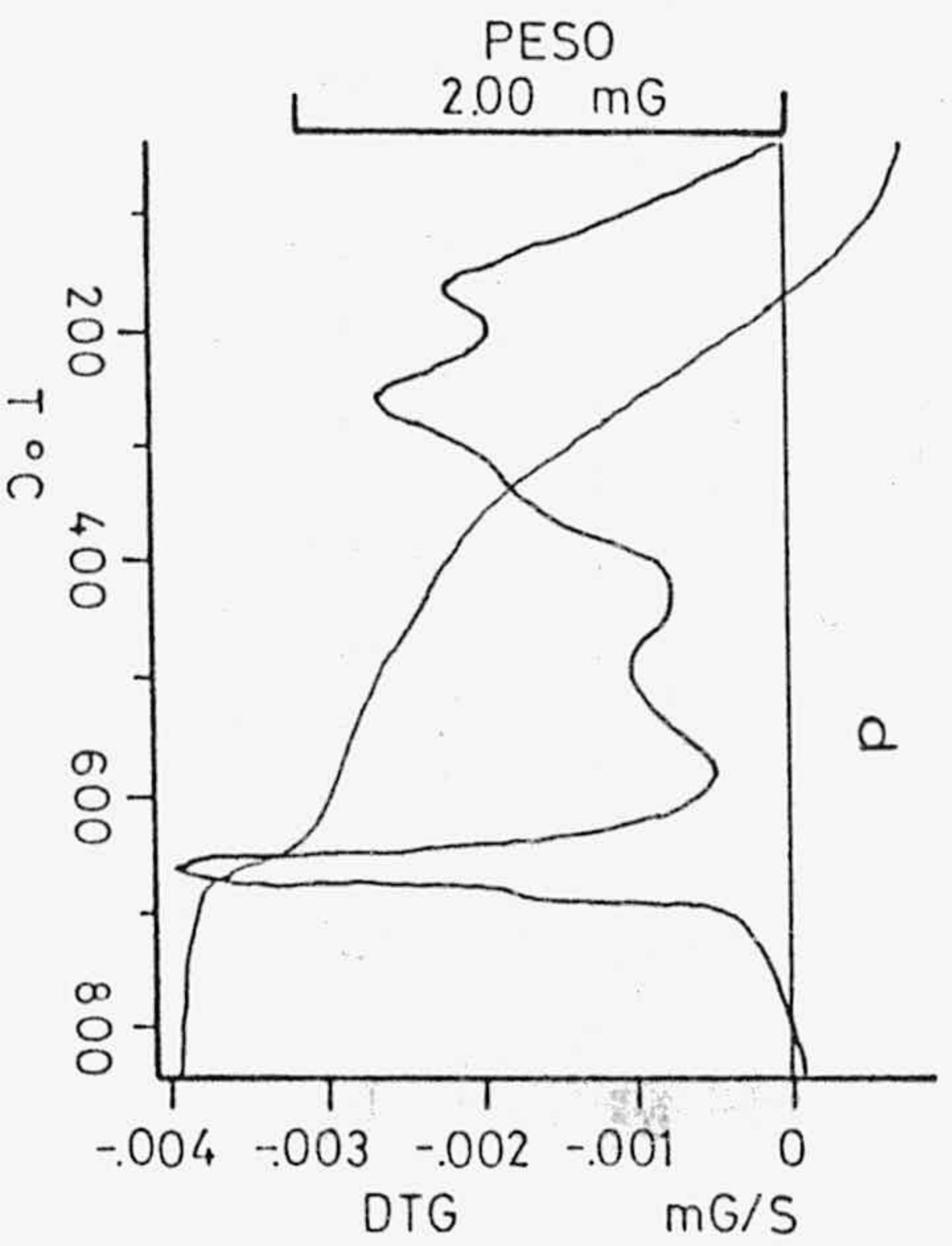
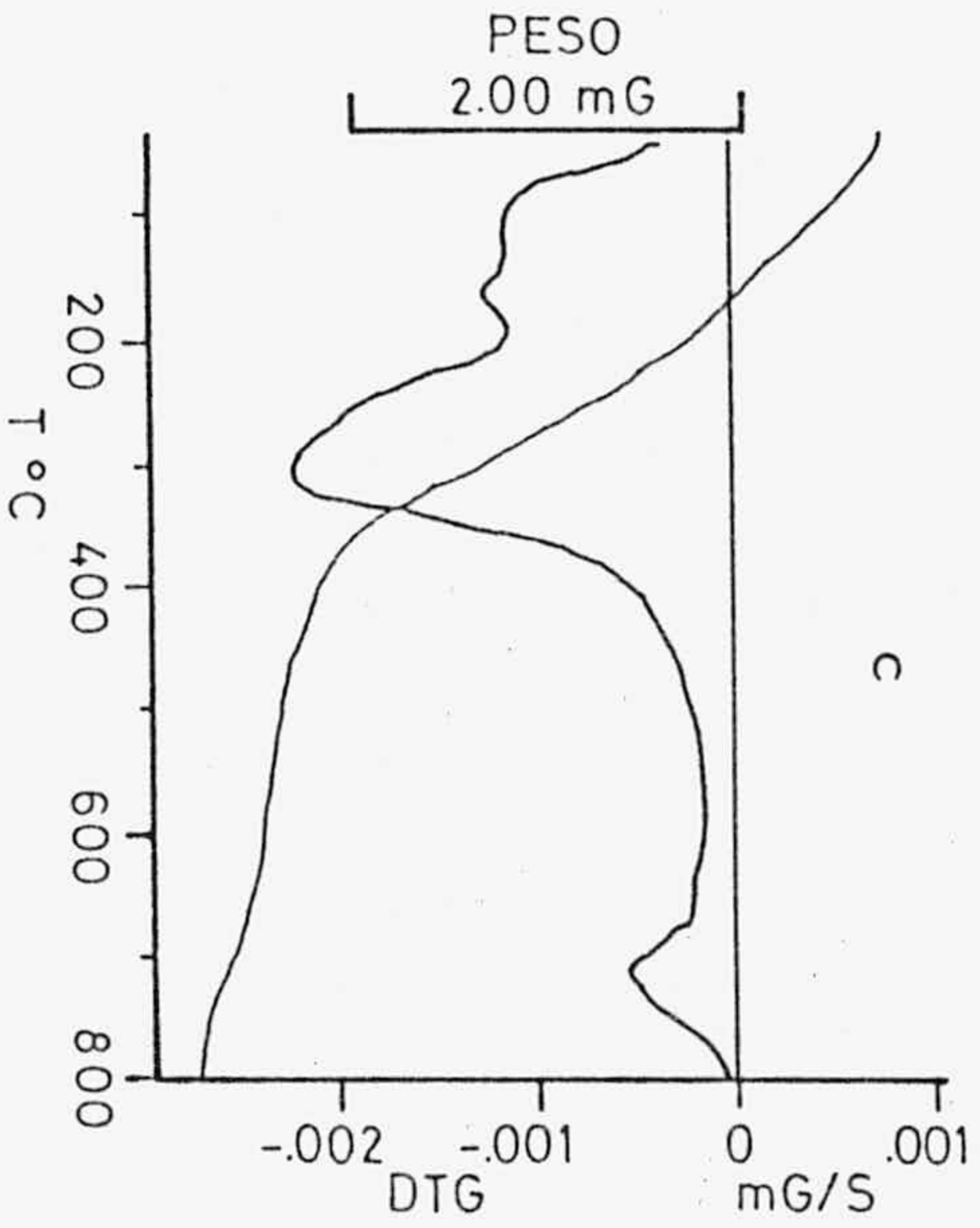
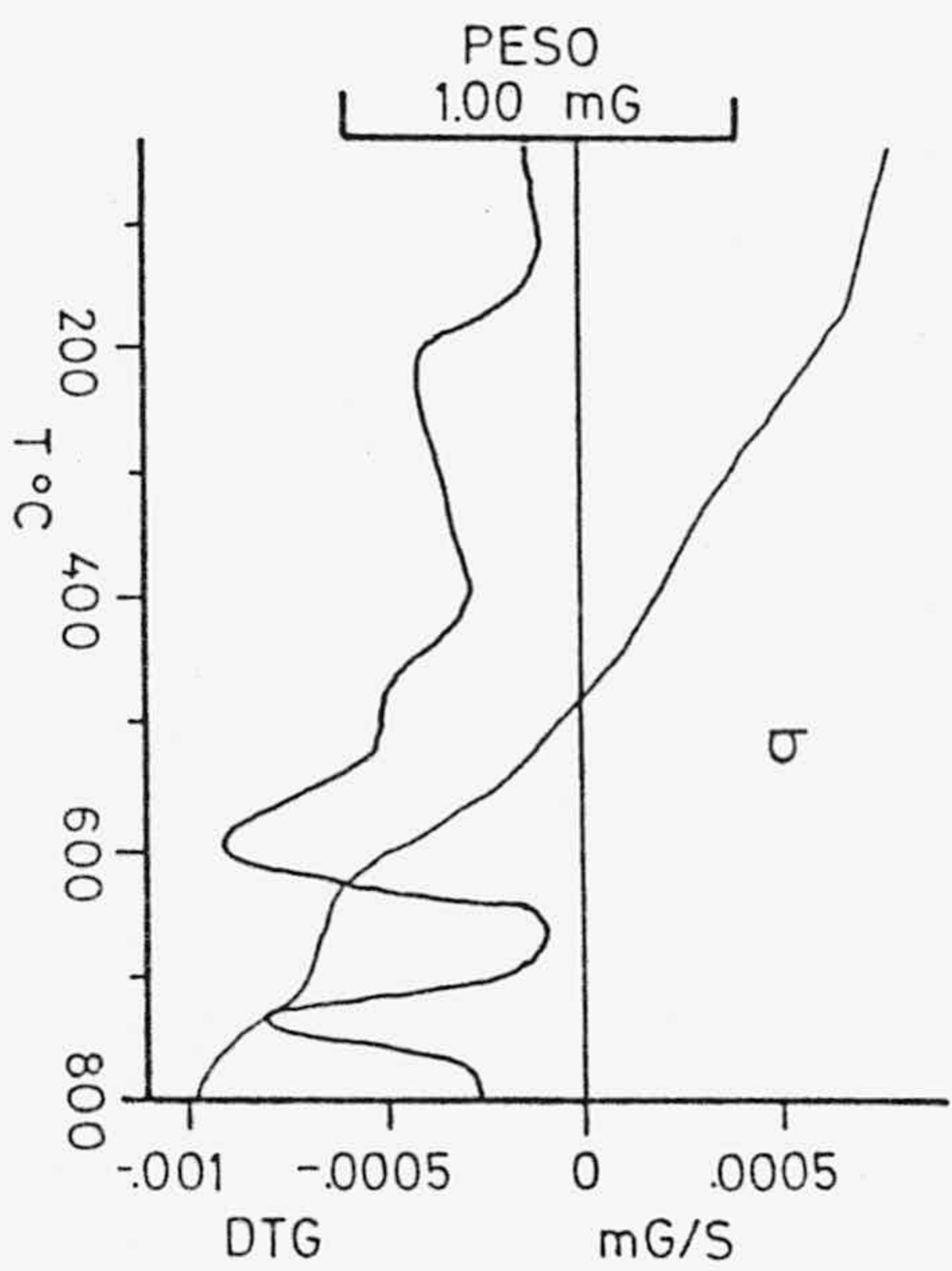
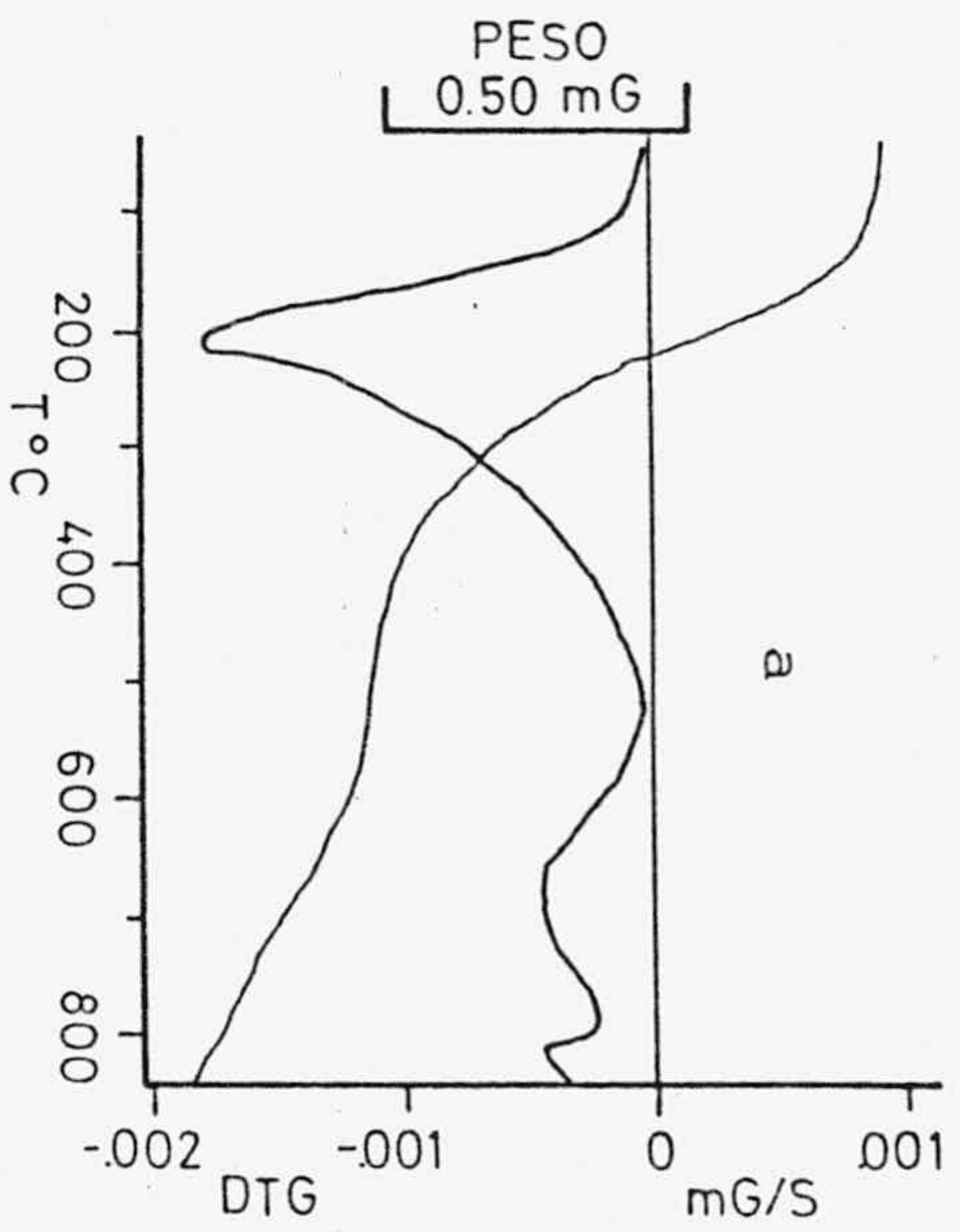


FIGURA 3.34.- Diagramas de TG y DTG de las fases amónicas de CeP:
 a) CeP seco a 110°C y desgasificado, b) amoniaco,
 c) metilamina y d) etilamina.

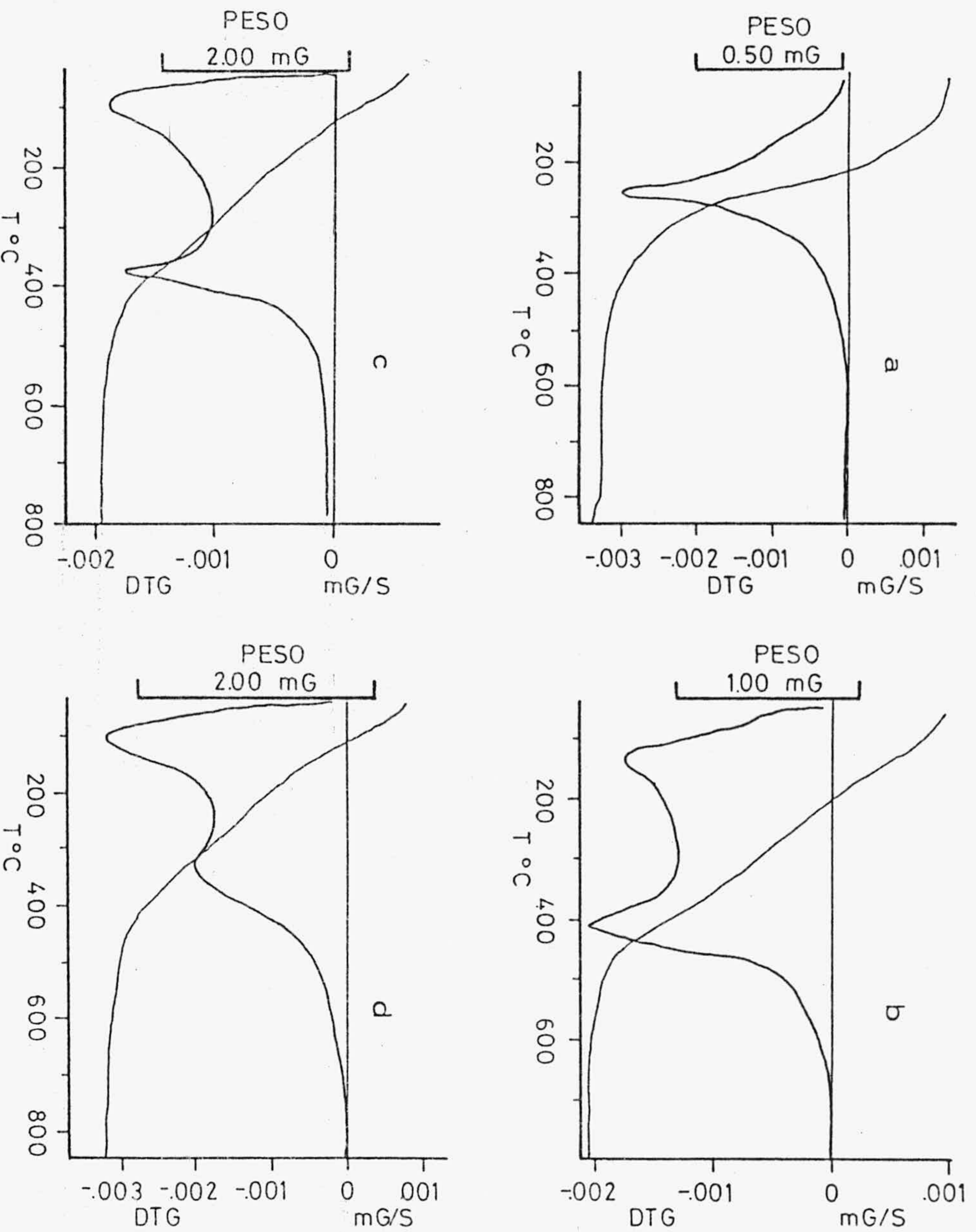


FIGURA 3.35.- Diagramas de TG y DTG de las fases amónicas de ThP:
 a) ThP seco a 110°C y desgasificado, b) amoniaco,
 c) metilamina y d) etilamina.

TABLA 3.46

% DE LAS FASES AMONICAS

	Pérdida peso totales (%)	
	CeP	ThP
H ₂ O	9,5	7,3
NH ₃	14,9	10,0
Met-NH ₂	20,7	14,2
Et-NH ₂	14,2	16,5

3.2.2.3.- Espectros de IR

Las Figuras 3.36 a 3.41 corresponden a los espectros de adsorción I.R. de las fases amónicas resultantes de la adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina sobre los fosfatos de Ce y Th fibrosos a 273K, realizados tal como se indicó en el apartado 2.4.

3.2.2.4.- Diagramas de R-X

En las Figuras 3.42 y 3.43 se indican los difractogramas de R-X correspondientes a las fases amónicas, obtenidas tal como se indica en el apartado 2.5.

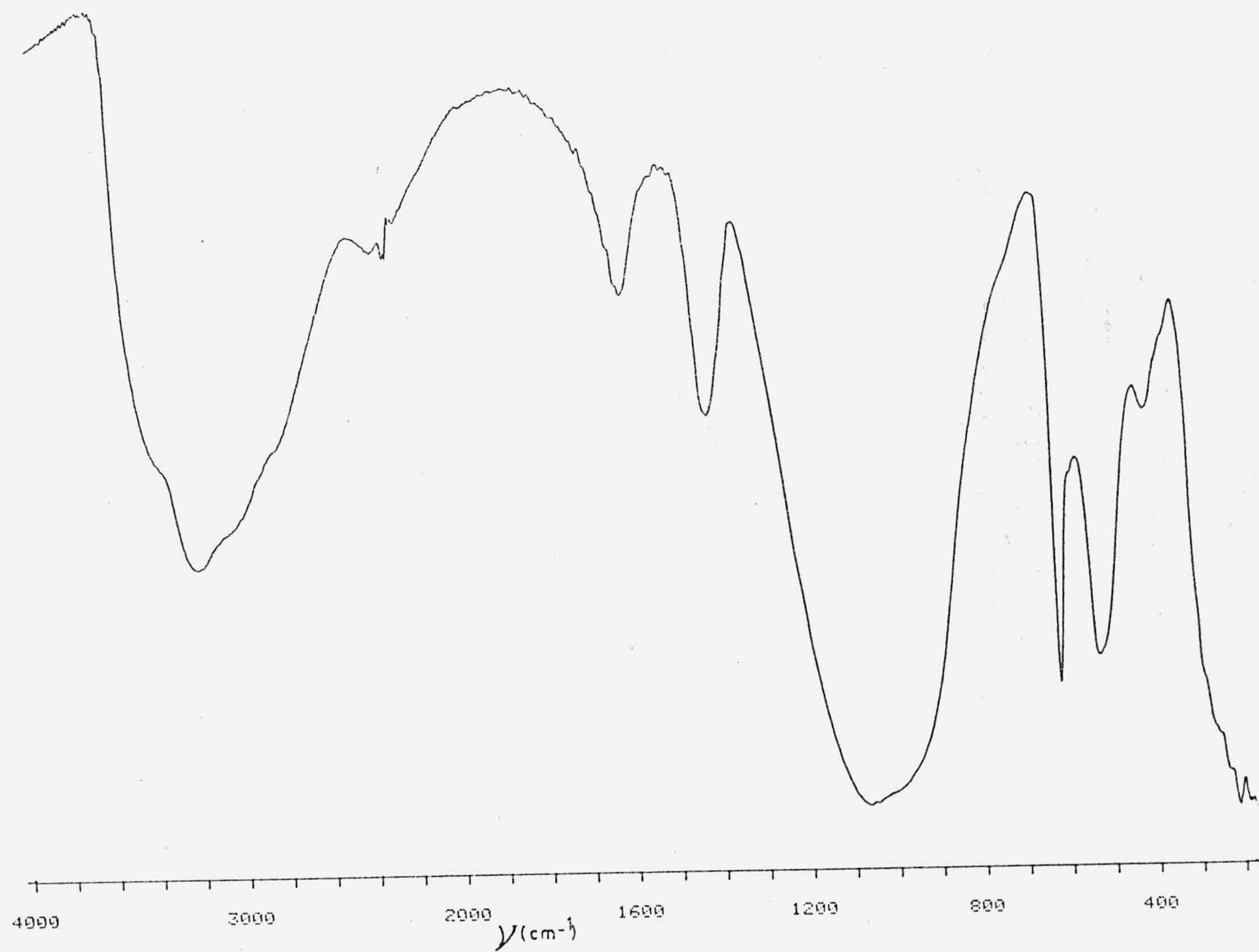


FIGURA 3.36.- Espectro IR de CeP con amoniaco adsorbido.

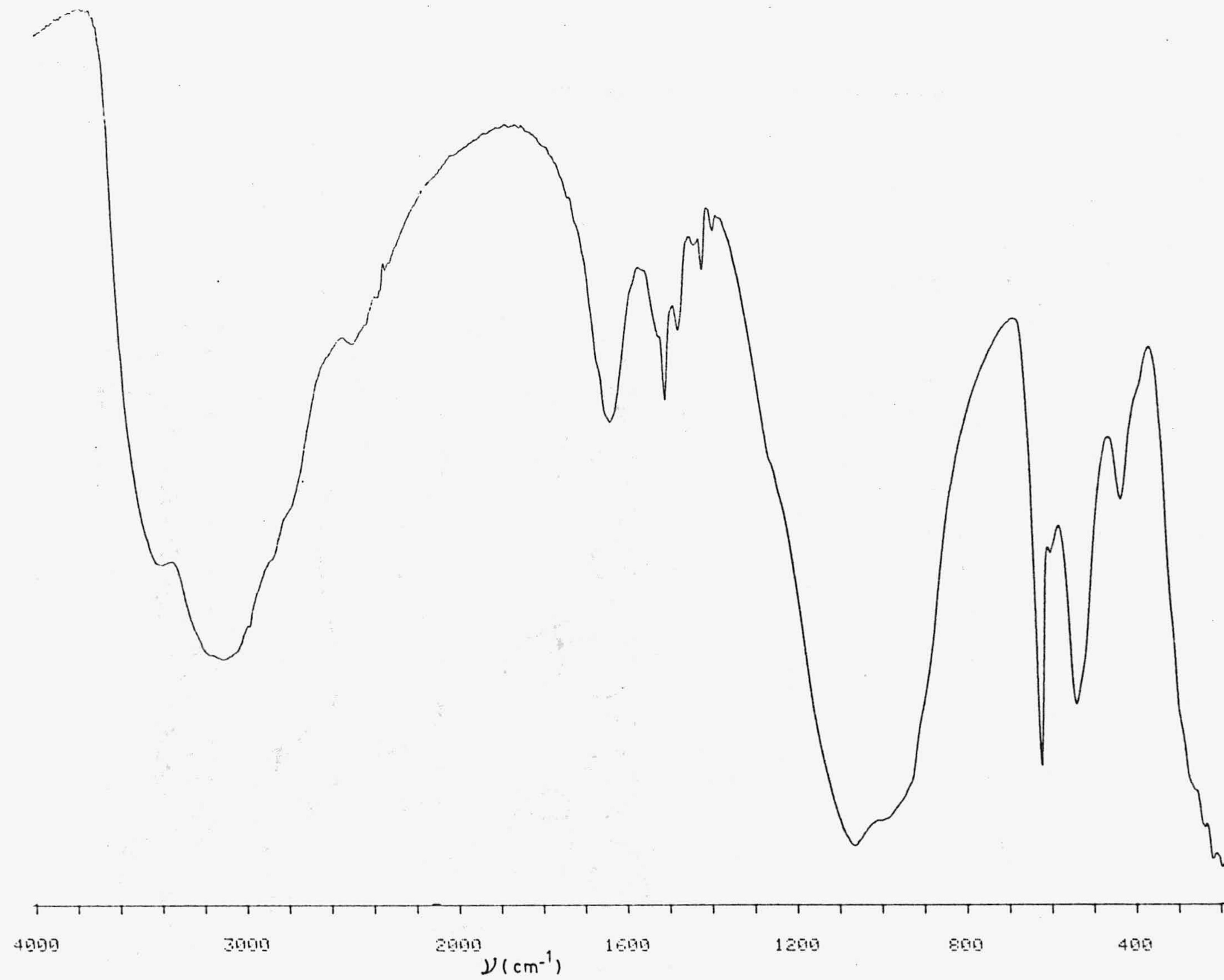


FIGURA 3.37.- Espectro IR de CeP con metilamina adsorbida.

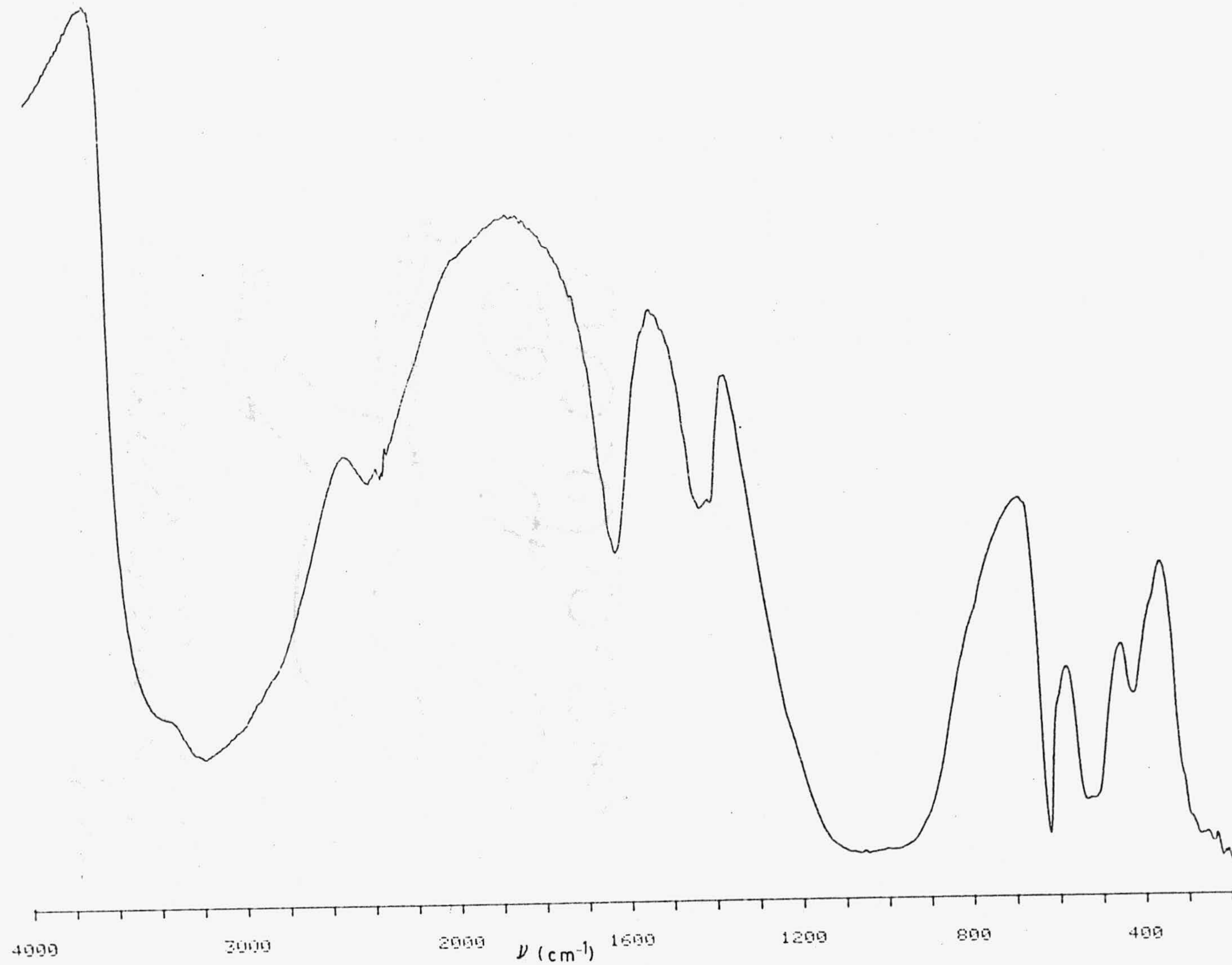


FIGURA 3.38.- Espectro IR de CeP con etilamina adsorbida.

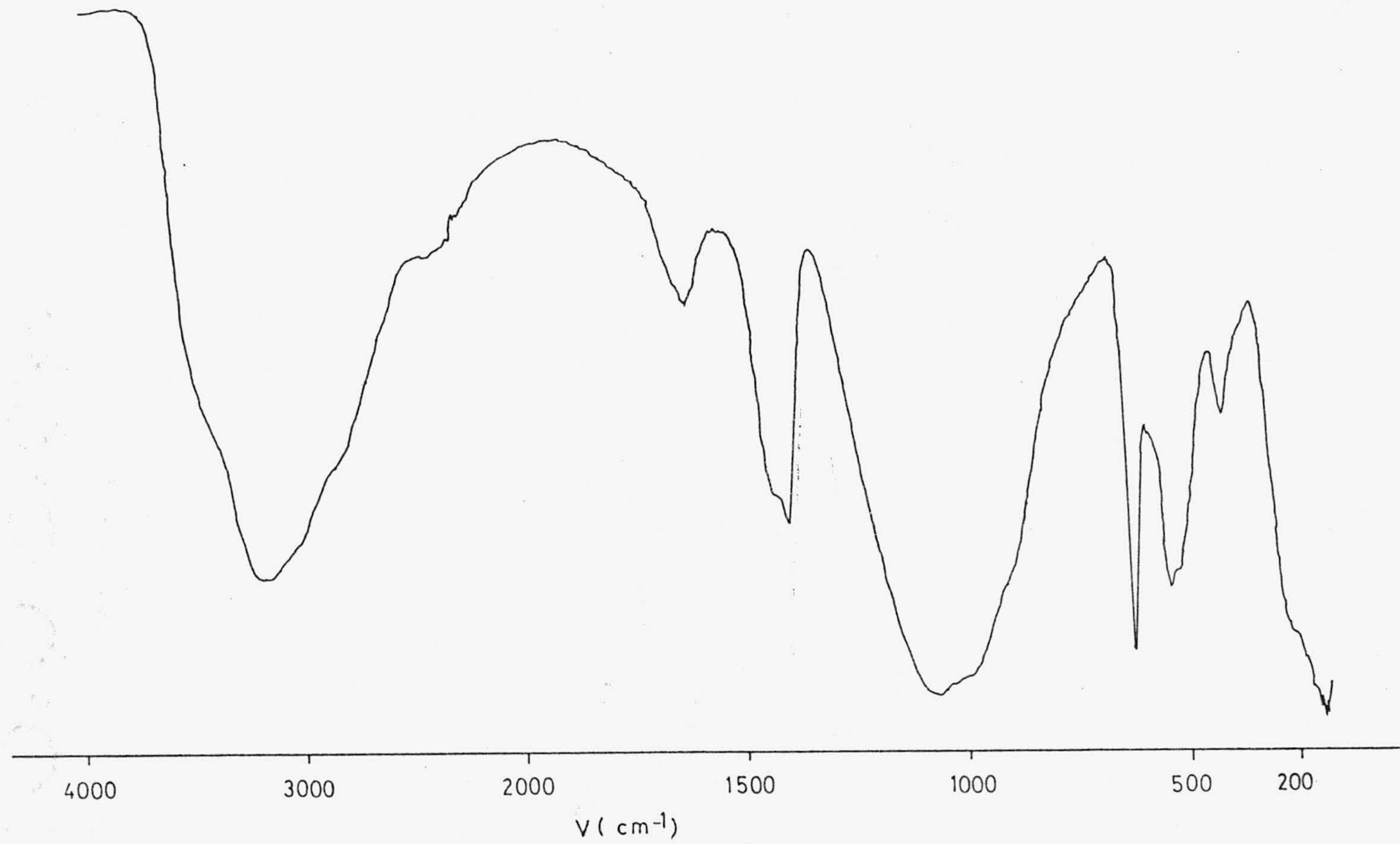


FIGURA 3.39.- Espectro IR de ThP con amoniaco adsorbido.

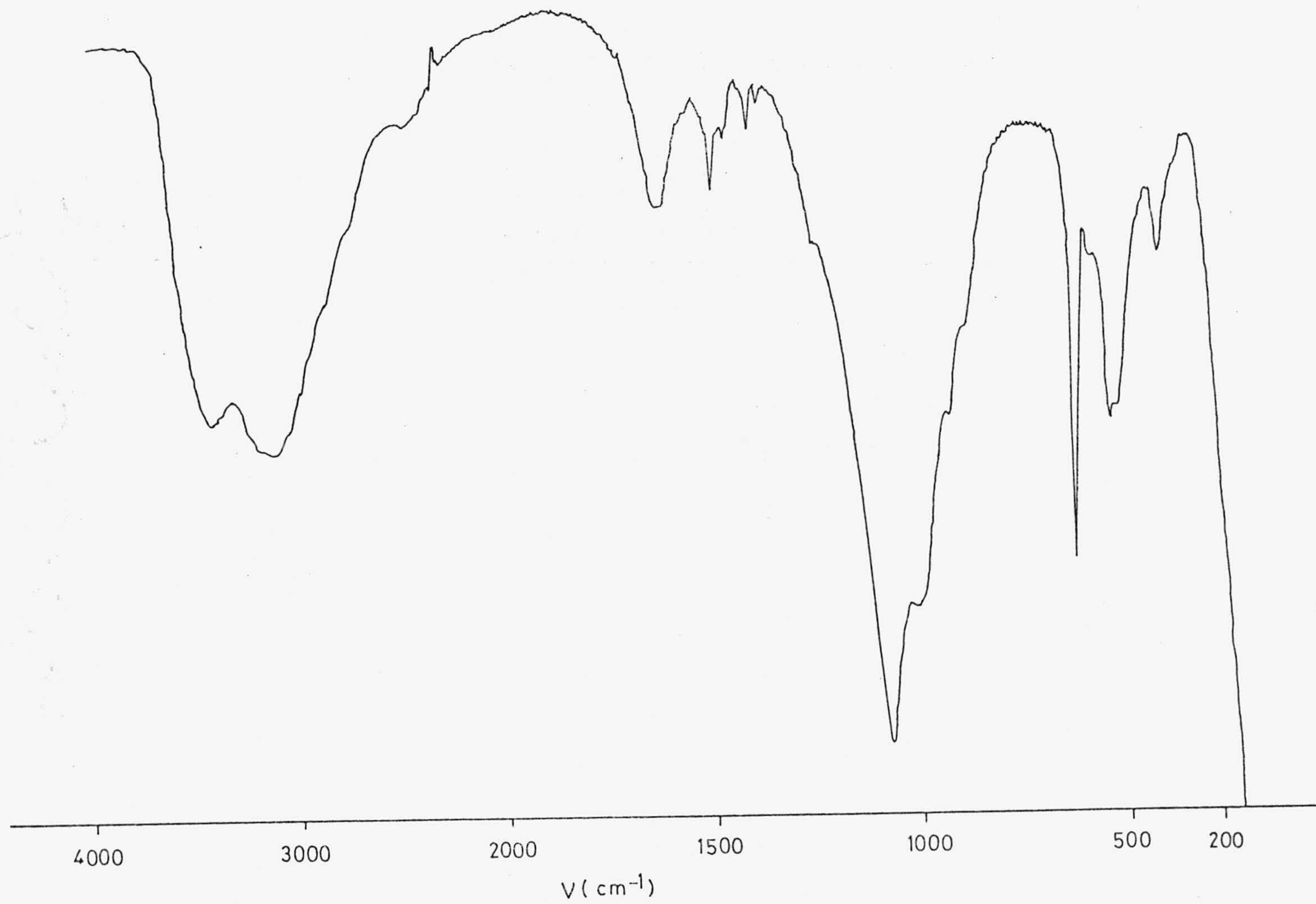


FIGURA 3.40.- Espectro IR de ThP con metilamina adsorbida.

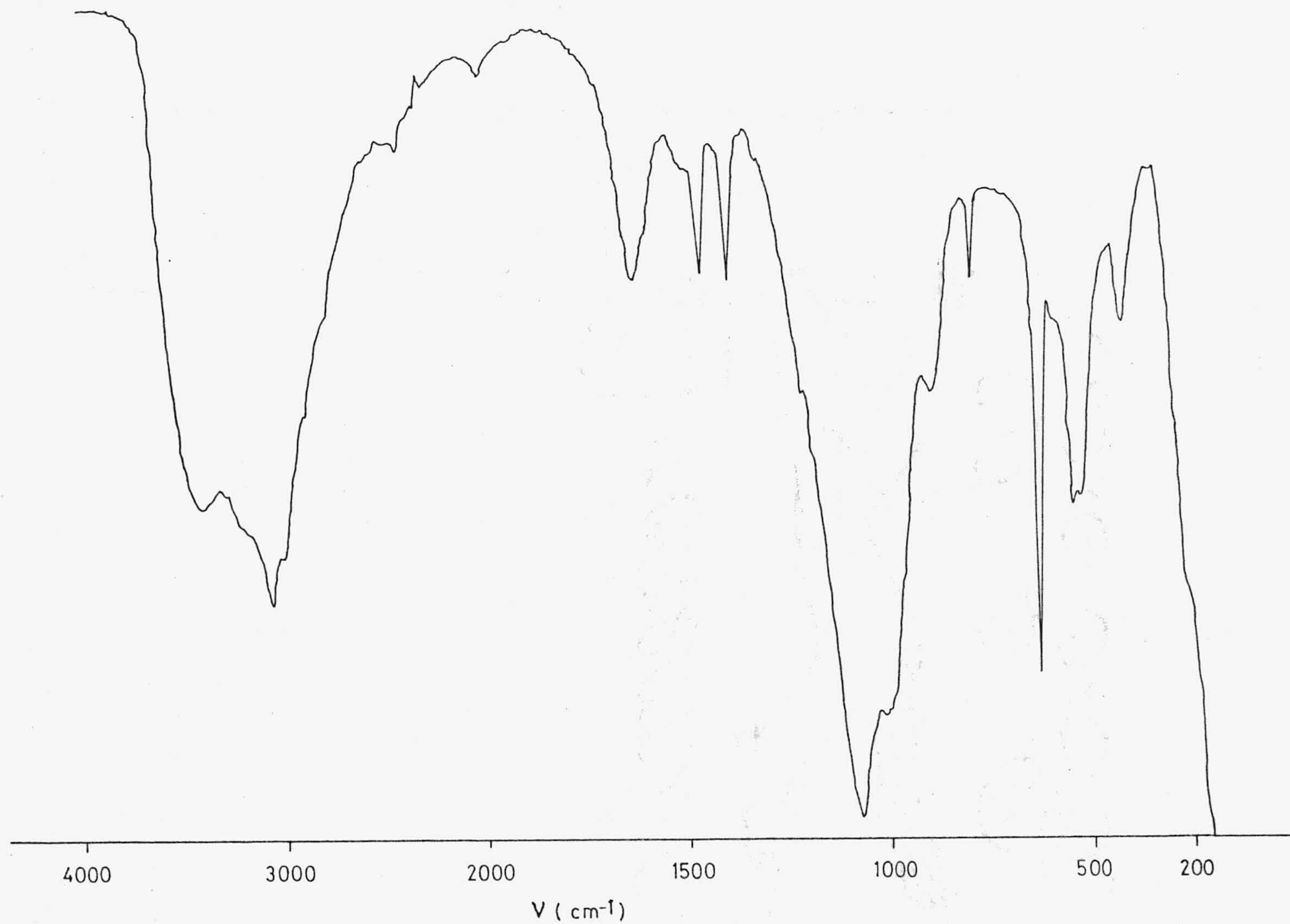


FIGURA 3.41.- Espectro IR de ThP con etilamina adsorbida.

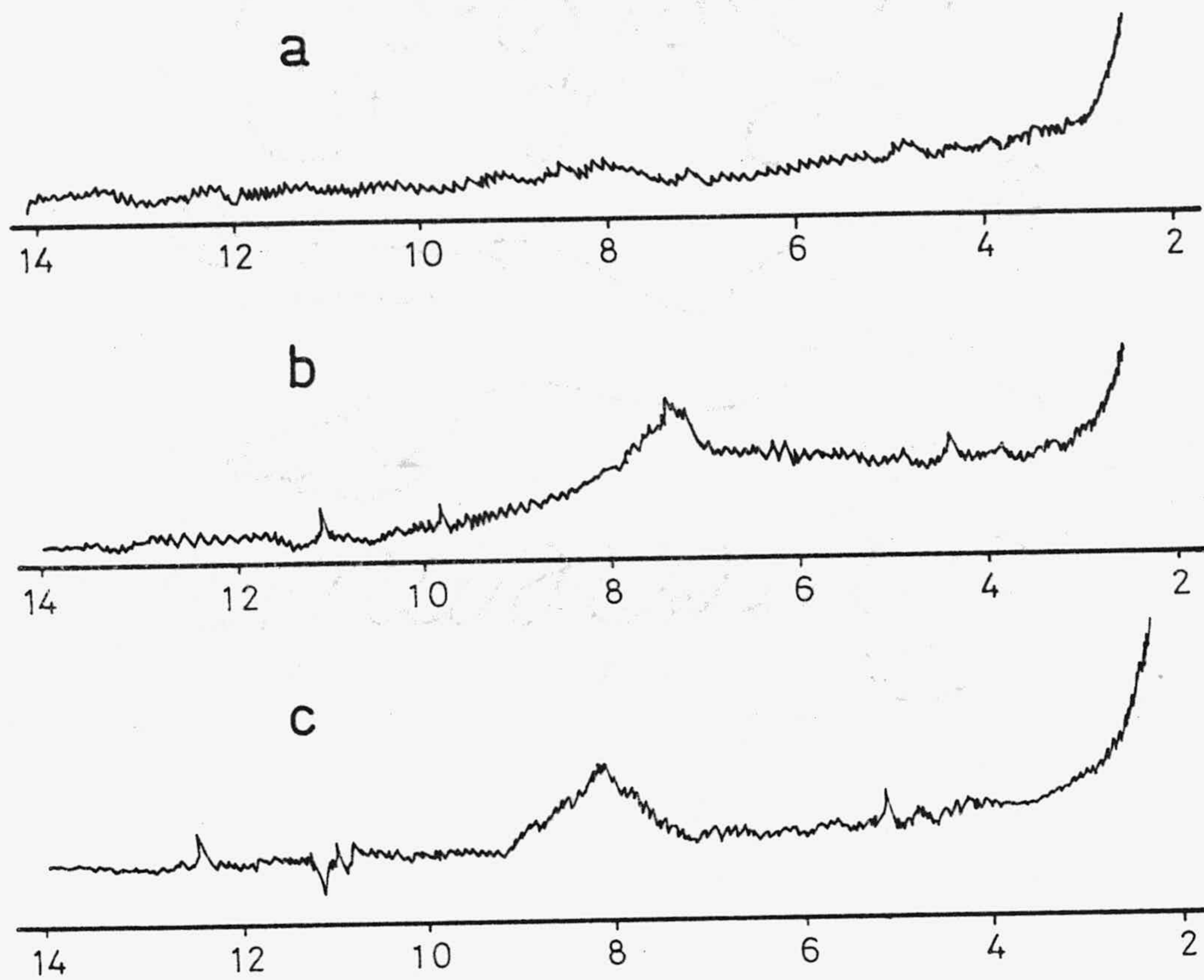


FIGURA 3.42.- Difractogramas de Rayos-X resultantes de la adsorción de a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina sobre CeP seco a 110°C .

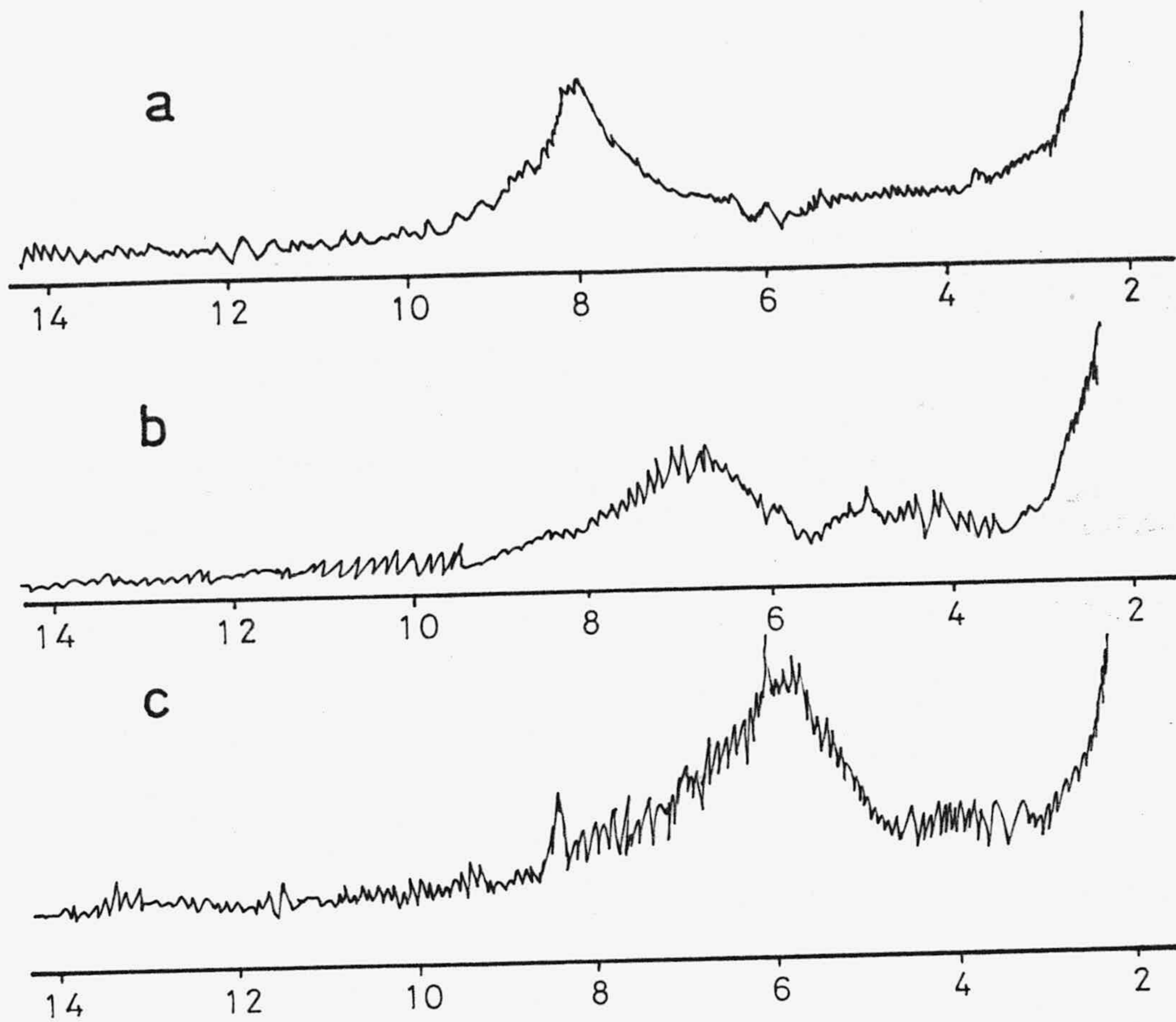


FIGURA 3.43.- Difractogramas de Rayos-X resultantes de la adsorción de a) amoníaco, b) metilamina y c) etilamina sobre ThP seco a 110°C .

3.2.2.5.- Centros ácidos superficiales

Como es lógico suponer, al ocuparse los sitios activos de la superficie de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) por moléculas de amoníaco, metilamina o etilamina, de marcado carácter básico, disminuye considerablemente el número de centros ácidos de las muestras; ahora bien, no tienen por qué ocuparse todos ellos durante el proceso, bien sea por falta de accesibilidad, bien sea por su mayor debilidad como ácidos; por tanto creimos necesario realizar una evaluación de los centros ácidos de las fases amónicas resultantes de los procesos de adsorción. Las curvas obtenidas siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 2.7., se indican en las Figuras 3.44 y 3.45 respectivamente para las muestras que contenían CeP y ThP.

Los valores de los centros ácidos calculados a partir de las citadas curvas se indican en la Tabla 3.47.

TABLA 3.47

CENTROS ACIDOS DE LAS FASES AMONICAS OBTENIDAS

	c.a.g ⁻¹ .10 ⁻²⁰	
	CeP	ThP
Desgasificada a 110°C	14,7	14,4
NH ₃	2,7	1,3
Met-NH ₂	5,0	6,7
Et-NH ₂	8,9	5,2

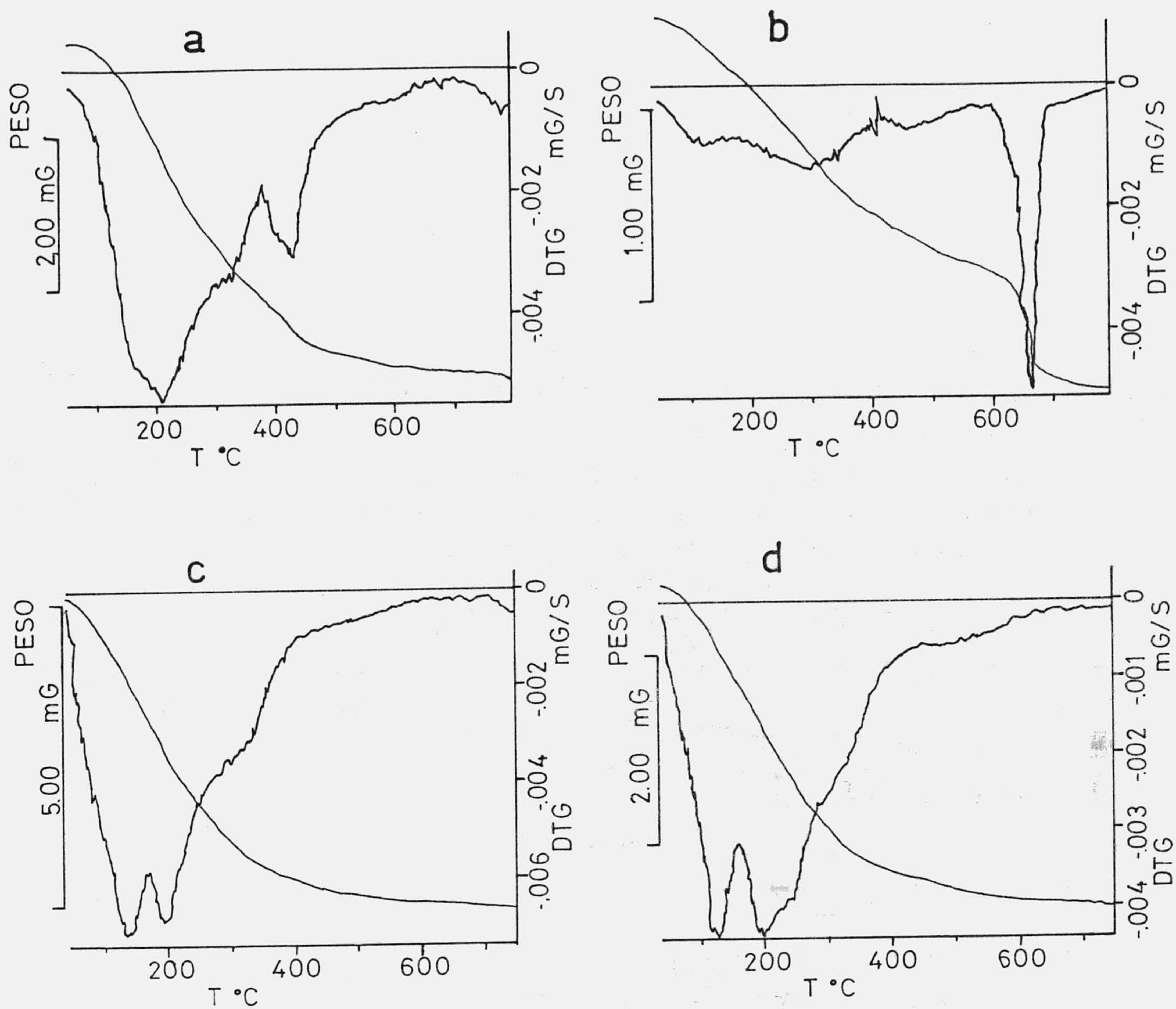


FIGURA 3.44.- Diagramas de TG y DTG de las fases amónicas tratadas con n-butilamina: a) CeP 110°C desgasificado, b) CeP-NH₃, c) CeP-Met.NH₂ y d) CeP-Et.NH₂.

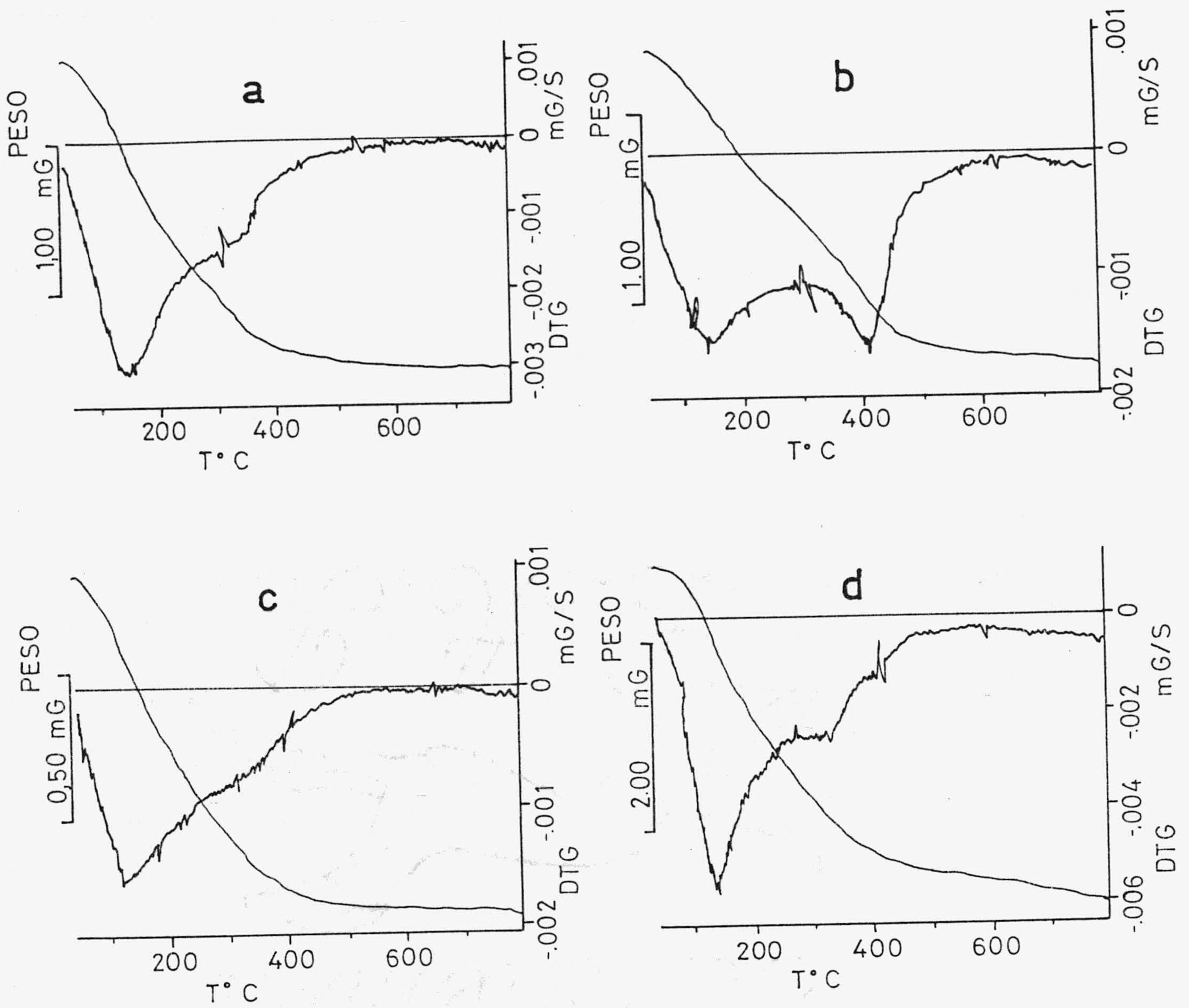


FIGURA 3.45.- Diagramas de TG y DTG de las fases amónicas tratadas con n-butilamina: a) ThP 110°C desgasificado, b) ThP-NH₃, c) ThP-Met.NH₂ y d) ThP-Et.NH₂.

Para poder hacer comparativos los resultados, en la Tabla 3.47 se indican asimismo los centros ácidos determinados en muestras de CeP y ThP, calentadas a 110°C y desgasificadas en las mismas condiciones que las muestras que posteriormente se iban a utilizar para la adsorción de amoniaco, metil o etilamina, deducidos de los diagramas de TG, también representados en las Figuras 3.44 y 3.45.

3.2.2.6.- Adsorción de nitrógeno

Con el objeto de estudiar la superficie y la porosidad de las fases amónicas resultantes del proceso de adsorción, y siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 2.8.1. se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K, sobre las fases amónicas de CeP y ThP obtenidas. Los resultados experimentales se indican en las Tablas 3.48 a 3.53 y la representación de los mismos en la forma $V=f(P/P_0)$ en las Figuras 3.46 a 3.51.

3.2.2.7.- Porosimetría de Mercurio

Los resultados experimentales obtenidos al estudiar la macro y mesoporosidad de las fases amónicas originadas en los procesos de adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina sobre los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) a 273K, utilizando la técnica de porosimetría de Hg indicada en el apartado 2.10, se recogen en las Tablas 3.54 a 3.59. La representación de los mismos en la forma $\Sigma V_p = f(\bar{r}_p)$ se indica en las Figuras 3.52 y 3.53 y en la forma $\frac{\Delta V_p}{\Delta \log \bar{r}_p} = f(\bar{r}_p)$, en las Figuras 3.54 y 3.55.

TABLA 3.48

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP NH₃
 Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ . g ⁻¹)
2,08	0,0030	2,54
10,52	0,0151	3,20
16,67	0,0239	3,39
31,36	0,0449	3,74
47,65	0,0682	4,03
65,30	0,0935	4,29
85,58	0,1225	4,57
105,30	0,1507	4,83
129,76	0,1857	5,14
156,41	0,2239	5,47
182,11	0,2607	5,78
191,00	0,2737	5,80
206,35	0,2954	6,07
232,74	0,3334	6,31
267,24	0,3828	6,73
302,22	0,4329	7,19
335,92	0,4812	7,64
368,78	0,5283	8,14
401,81	0,5756	8,68
424,55	0,6070	8,91
434,23	0,6220	9,31
463,82	0,6644	9,95
488,07	0,6978	10,40
529,18	0,7565	11,68

TABLA 3.48

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
566,50	0,8099	13,34
600,81	0,8589	15,53
628,32	0,8983	18,58
648,98	0,9278	22,16
659,45	0,9428	25,24
667,05	0,9536	27,85
672,57	0,9615	30,07
675,33	0,9655	32,17
678,69	0,9703	34,01
Desorción		
667,63	0,9534	30,34
654,87	0,9352	26,04
637,61	0,9106	21,92
615,09	0,8784	18,53
587,32	0,8388	15,77
549,44	0,7847	13,43
507,46	0,7247	11,64
446,16	0,6372	9,86
389,41	0,5561	8,65
328,31	0,4689	7,47
272,73	0,3895	6,66

TABLA 3.49

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP Met-NH₂

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
1,55	0,0022	1,80
4,71	0,0067	2,34
14,20	0,0202	2,93
27,14	0,0385	3,34
41,97	0,0596	3,68
59,11	0,0839	4,00
79,85	0,1125	4,33
102,51	0,1455	4,67
130,54	0,1853	5,05
162,07	0,2301	5,45
195,41	0,2774	5,86
214,01	0,3037	6,00
249,02	0,3534	6,43
284,70	0,4040	6,88
320,17	0,4543	7,37
353,98	0,5023	7,88
387,63	0,5501	8,43
405,06	0,5731	8,57
421,10	0,5975	9,06
452,30	0,6418	9,69
488,88	0,6917	10,40
532,16	0,7529	11,80
571,39	0,8084	13,54
604,75	0,8556	15,80

TABLA 3.49

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
633,10	0,8957	18,66
649,30	0,9186	21,58
659,95	0,9337	24,28
667,85	0,9449	26,68
671,61	0,9502	28,92
676,51	0,9571	30,86
679,94	0,9620	32,60
682,65	0,9658	34,16
Desorción		
666,23	0,9424	28,58
649,51	0,9188	24,09
626,95	0,8869	19,98
597,55	0,8453	16,62
561,02	0,7936	14,12
519,62	0,7350	12,21
477,81	0,6759	10,81
423,23	0,5987	9,43
373,74	0,5287	8,44
322,65	0,4564	7,37
275,23	0,3893	6,67

TABLA 3.50

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE CeP Et-NH₂

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
3,73	0,0053	1,90
15,41	0,0220	2,59
30,68	0,0437	3,04
47,47	0,0676	3,41
66,16	0,0942	3,74
88,54	0,1261	4,10
112,50	0,1602	4,44
139,03	0,1980	4,79
168,26	0,2396	5,15
201,34	0,2867	5,55
217,95	0,3104	5,62
250,98	0,3574	6,02
289,92	0,4030	6,41
314,74	0,4482	6,82
348,04	0,4957	7,28
382,01	0,5440	7,82
408,46	0,5828	8,28
414,38	0,5901	8,37
446,81	0,6363	9,02
474,87	0,6763	9,67
506,46	0,7226	10,54
549,70	0,7843	12,13
586,75	0,8372	14,17
622,17	0,8877	17,36

TABLA 3.50

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
644,60	0,9197	20,27
656,28	0,9364	23,21
663,50	0,9467	25,79
669,30	0,9549	28,01
673,07	0,9603	30,07
676,70	0,9655	31,83
Desorción		
665,02	0,9474	28,27
649,52	0,9253	24,43
624,80	0,8901	19,51
592,65	0,8443	16,08
554,53	0,7900	13,44
511,22	0,7283	11,49
461,97	0,6581	9,97
410,03	0,5841	8,74
351,13	0,5002	7,67
291,49	0,4153	6,54
229,09	0,3264	5,74

TABLA 3.51

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP. NH₃

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
3,99	0,0056	3,04
12,42	0,0175	3,53
25,18	0,0355	3,89
40,19	0,0566	4,17
58,12	0,0818	4,45
86,61	0,1135	4,74
106,09	0,1494	5,05
133,40	0,1878	5,36
161,82	0,2279	5,67
193,64	0,2727	6,04
226,38	0,3188	6,41
259,54	0,3655	6,80
286,68	0,4041	6,93
321,88	0,4537	7,39
357,68	0,5042	7,91
390,74	0,5502	8,50
427,98	0,6033	9,11
460,75	0,6495	9,80
490,55	0,6915	10,56
518,39	0,7307	11,40
562,50	0,7921	13,43
598,67	0,8431	15,73
631,70	0,8896	18,94
647,65	0,9120	21,86

TABLA 3.51

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
659,14	0,9282	24,37
667,31	0,9397	26,64
673,00	0,9477	28,68
677,75	0,9544	30,61
681,07	0,9591	32,40
684,01	0,9632	34,05
686,50	0,9667	35,58
Desorción		
677,73	0,9543	33,24
668,59	0,9414	30,30
657,53	0,9258	27,42
645,72	0,9092	24,42
627,71	0,8838	21,62
605,27	0,8522	18,83
570,83	0,8037	15,98
524,50	0,7385	13,43
472,63	0,6655	11,47
418,81	0,5897	9,99
366,06	0,5154	8,85
340,04	0,4788	8,07
313,18	0,4410	7,39
283,79	0,3996	6,98
221,28	0,3116	6,21

TABLA 3.52

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP Met-NH₂

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
1,52	0,0022	1,82
8,20	0,0116	2,60
21,88	0,0310	3,10
40,26	0,0570	3,48
63,10	0,0894	3,84
86,69	0,1228	4,16
113,32	0,1605	4,49
140,80	0,1994	4,81
168,56	0,2387	5,14
198,27	0,2808	5,47
219,80	0,3119	5,64
251,57	0,3569	5,94
281,25	0,3991	6,32
311,81	0,4424	6,70
344,15	0,4883	7,14
377,94	0,5362	7,67
407,80	0,5786	8,18
410,18	0,5860	8,21
441,50	0,6264	8,83
468,20	0,6643	9,42
519,33	0,7419	10,73
559,88	0,7998	12,42
595,02	0,8500	14,49
623,57	0,8908	17,45

TABLA 3.52

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ ·g ⁻¹)
644,93	0,9213	20,40
656,74	0,9382	22,96
663,01	0,9471	25,11
670,30	0,9576	27,34
675,22	0,9646	29,27
679,03	0,9700	31,00
Desorción		
664,14	0,9498	27,65
647,35	0,9258	24,19
627,93	0,8980	20,68
599,47	0,8573	17,40
561,35	0,8028	14,47
512,31	0,7327	12,04
458,27	0,6554	10,20
407,10	0,5822	8,90
349,53	0,4999	7,74
292,09	0,4177	6,39

TABLA 3.53

ADSORCION DE N₂ A 77K SOBRE ThP Et-NH₂

Adsorción

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
3,28	0,0047	1,71
13,36	0,0190	2,25
27,53	0,0392	2,62
43,47	0,0620	2,92
61,31	0,0874	3,20
82,27	0,1173	3,51
104,83	0,1494	3,80
132,16	0,1884	4,13
162,17	0,2311	4,48
196,40	0,2799	4,87
231,77	0,3306	5,10
268,43	0,3828	5,52
304,60	0,4344	5,94
339,91	0,4848	6,37
376,12	0,5364	6,84
410,74	0,5858	7,37
424,75	0,6062	7,60
445,21	0,6350	7,94
478,14	0,6819	8,64
509,22	0,7263	9,42
552,70	0,7888	10,94
590,15	0,8423	12,90
620,72	0,8859	15,58
645,30	0,9210	18,53

TABLA 3.53

(continuación)

P (Torr)	P/P _o	V (cm ³ .g ⁻¹)
659,40	0,9411	21,63
668,51	0,9541	24,23
673,82	0,9617	26,56
677,45	0,9669	28,68
680,76	0,9716	30,61
Desorción		
671,30	0,9579	28,25
659,05	0,9404	25,18
645,19	0,9206	21,56
624,88	0,8917	18,53
599,57	0,8556	15,76
565,63	0,8071	13,38
526,69	0,7516	11,54
480,00	0,6849	9,96
422,11	0,6023	8,54
369,20	0,5268	7,56
318,94	0,4551	6,26
263,45	0,3759	5,51

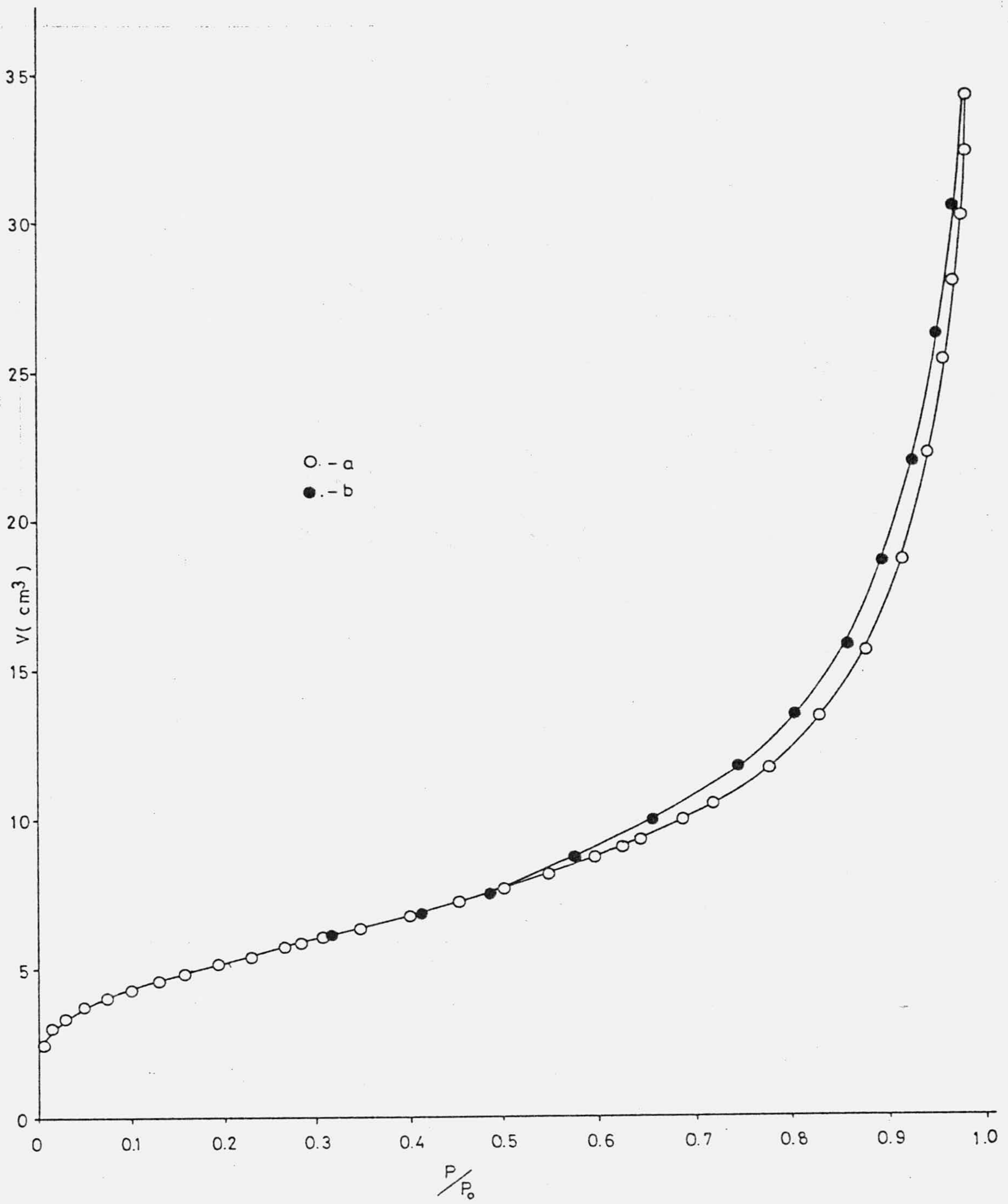


FIGURA 3.46.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para CeP-NH₃.

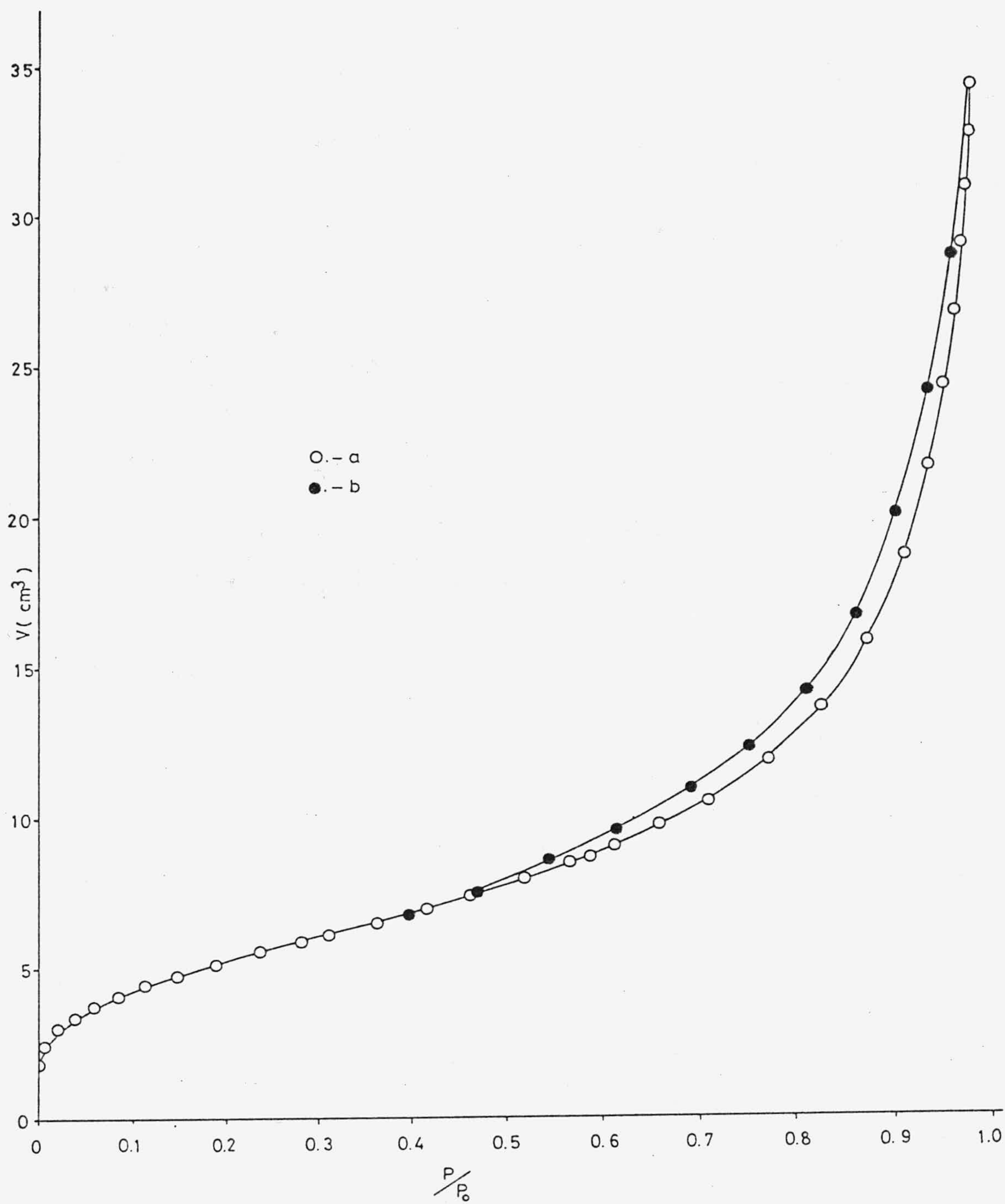


FIGURA 3.47.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para CeP Met- NH_2 .

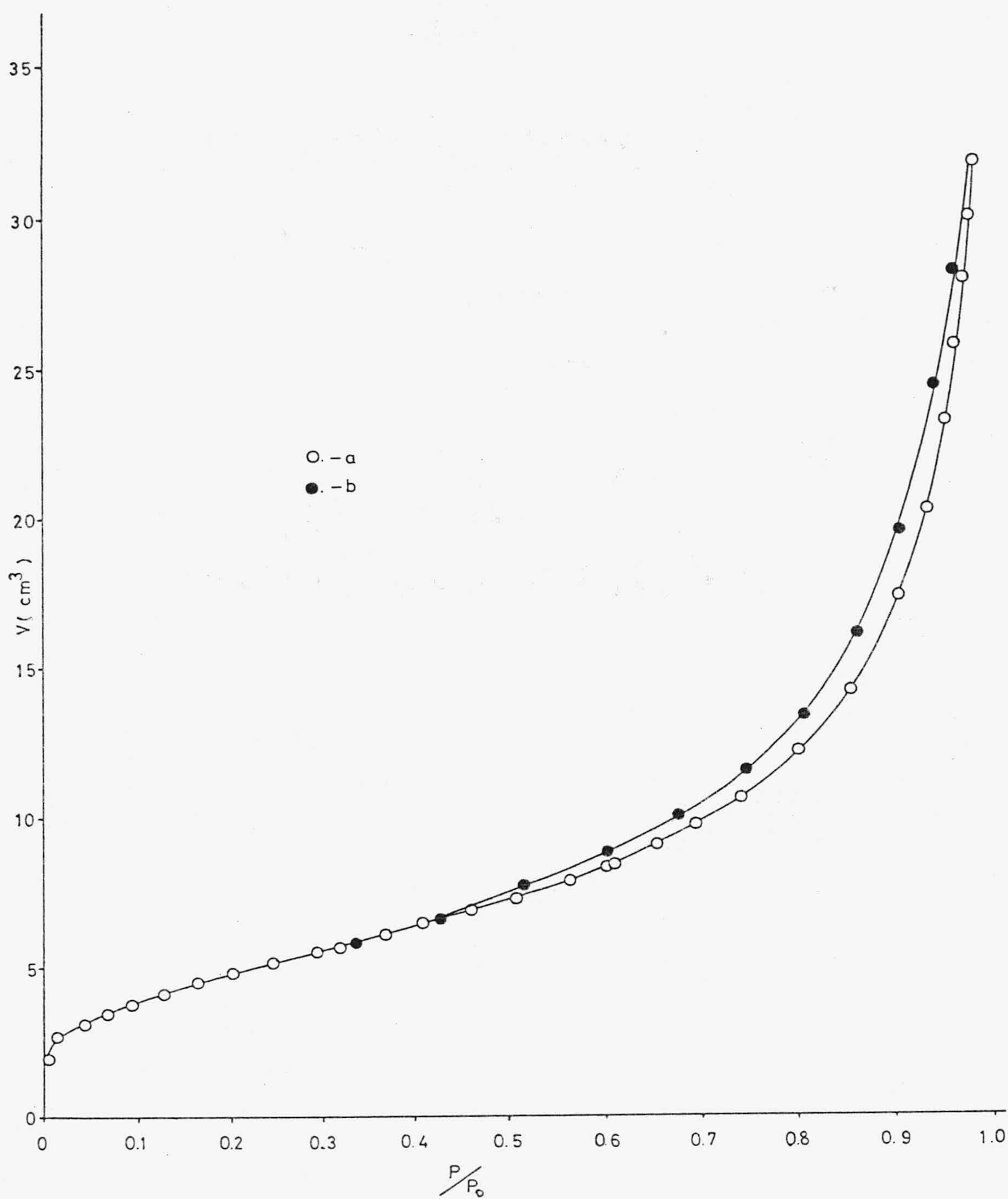


FIGURA 3.48.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N₂ a 77K para CeP Et-NH₂.

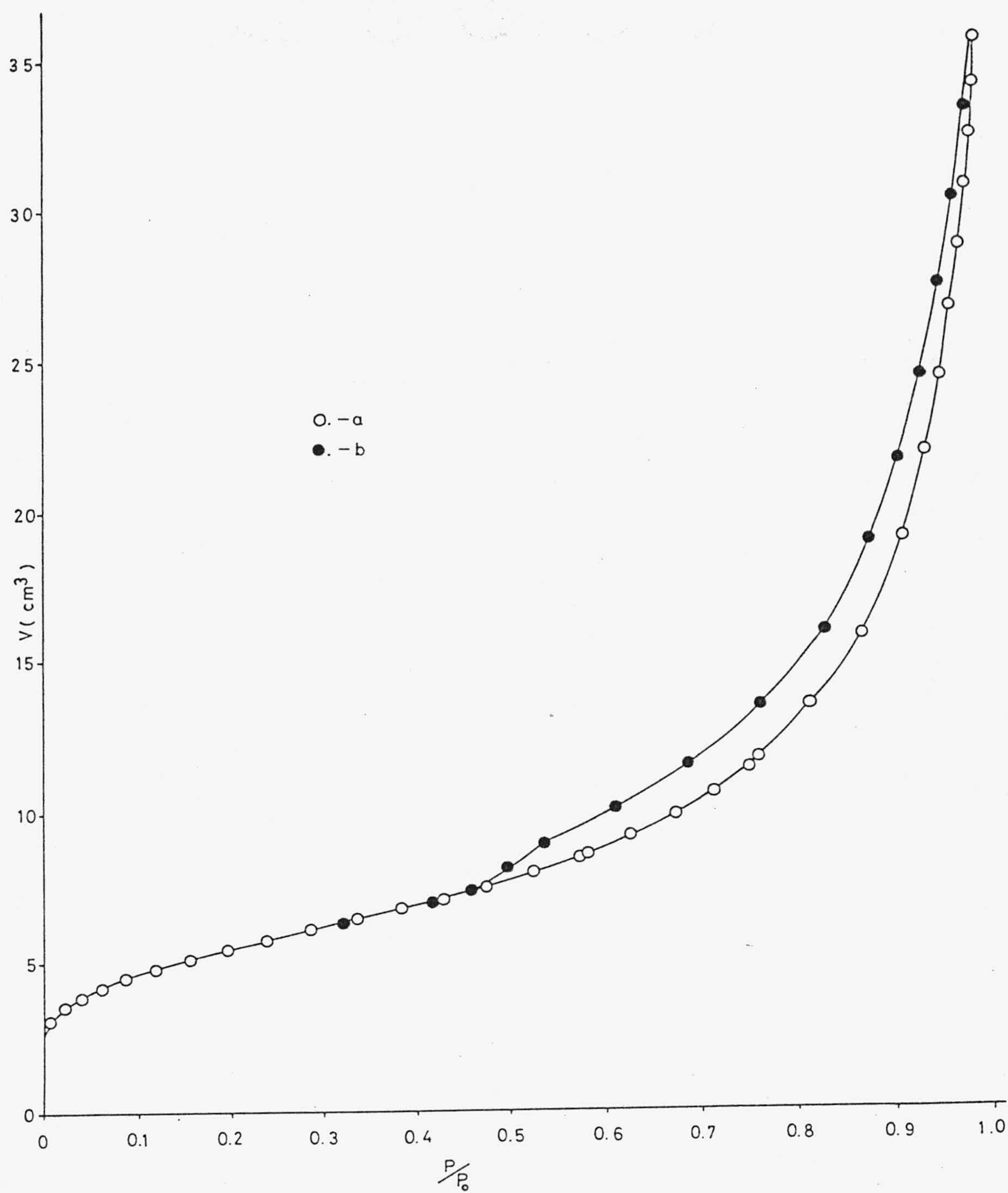


FIGURA 3.49.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para $ThP NH_3$.

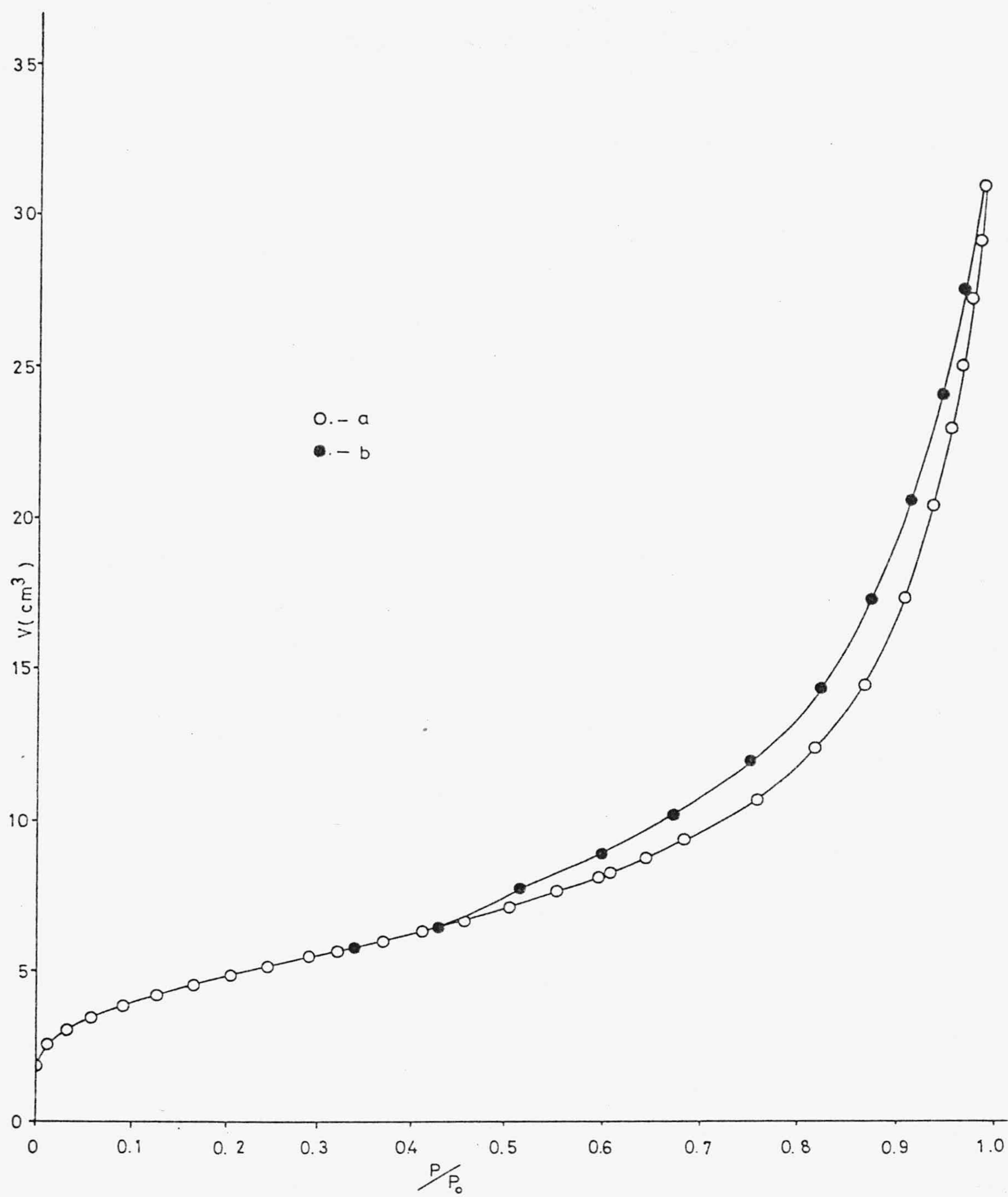


FIGURA 3.50.- Isotermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para ThP Met- NH_2 .

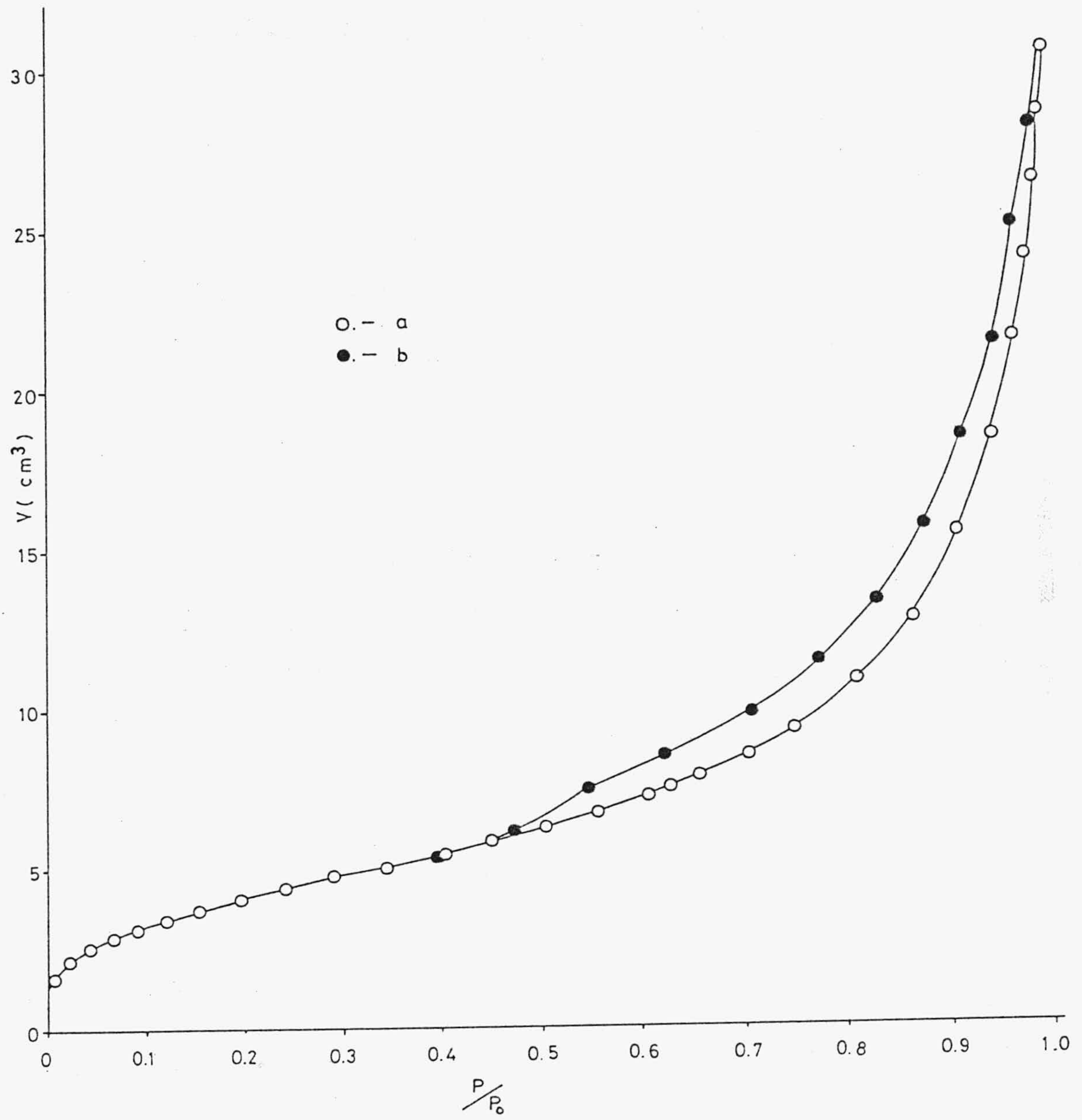


FIGURA 3.51.- Isothermas de a) adsorción y b) desorción de N_2 a 77K para ThP Et-NH₂.

TABLA 3.54

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP NH₃

P (Kg/cm ²)	r _p (Å)	ΣV _p (cm ³ .g ⁻¹)	r̄ _p (Å)	ΔV/Δlg r̄ _p
3	25000	0,107	21875	0,855
4	18750	0,151	16875	0,456
5	15000	0,181	11250	0,098
10	7500	0,284	6250	0,586
15	5000	0,324	4375	0,324
20	3750	0,347	3375	0,228
25	3000	0,376	2750	0,373
30	2500	0,387	2321	0,165
35	2142	0,402	2008	0,254
40	1875	0,413	1770	0,217
45	1666	0,424	1583	0,240
50	1500	0,428	1125	0,012
100	750	0,505	625	0,440
150	500	0,590	437	0,678
200	375	0,638	337	0,494
250	300	0,660	275	0,280
300	250	0,686	232	0,379
350	214	0,697	200	0,191

TABLA 3.54

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,697	176	0,000
450	166	0,697	158	0,000
500	150	0,700	137	0,047
600	125	0,704	116	0,056
700	107	0,704	100	0,000
800	94	0,708	88	0,068
900	83	0,708	79	0,000
1000	75	0,708	71	0,000
1100	68	0,719	65	0,325
1200	63	0,723	60	0,102
1300	58	0,723	56	0,000
1400	54	0,723	52	0,000
1500	50	0,730	48	0,273
1600	47	0,734	45	0,127
1700	44	0,737	43	0,184
1800	42	0,741	40	0,115
1900	39	0,741	38	0,000

TABLA 3.55

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP Met-NH₂

P (Kg/cm ²)	r _p (Å)	ΣV _p (cm ³ .g ⁻¹)	r̄ _p (Å)	ΔV/Δlg r̄ _p
3	25000	0,107	21875	0,855
4	18750	0,167	16875	0,640
5	15000	0,203	11250	0,115
10	7500	0,293	6250	0,509
15	5000	0,341	4375	0,386
20	3750	0,369	3375	0,284
25	3000	0,386	2750	0,218
30	2500	0,407	2321	0,309
35	2142	0,417	2008	0,178
40	1875	0,427	1770	0,203
45	1666	0,438	1583	0,225
50	1500	0,448	1125	0,034
100	750	0,503	625	0,313
150	500	0,579	437	0,607
200	375	0,631	337	0,533
250	300	0,665	275	0,436
300	250	0,689	232	0,355
350	214	0,707	200	0,297

TABLA 3.55

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,713	176	0,133
450	166	0,724	158	0,235
500	150	0,734	137	0,131
600	125	0,734	116	0,000
700	107	0,738	100	0,062
800	94	0,738	88	0,000
900	83	0,738	79	0,000
1000	75	0,738	71	0,000
1100	68	0,741	65	0,101
1200	63	0,741	60	0,000
1300	58	0,741	56	0,000
1400	54	0,744	52	0,104
1500	50	0,744	48	0,000
1600	47	0,744	45	0,000
1700	44	0,744	43	0,000
1800	42	0,744	40	0,000
1900	39	0,755	38	0,450

TABLA 3.56

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA CeP Et-NH₂

P (Kg/cm ²)	r _p (Å)	ΣV _p (cm ³ .g ⁻¹)	r̄ _p (Å)	ΔV/Δlg r̄ _p
2	37500	0,017	31250	0,098
3	25000	0,055	21875	0,304
4	18750	0,097	16875	0,427
5	15000	0,131	11250	0,115
10	7500	0,204	6250	0,412
15	5000	0,245	4375	0,331
20	3750	0,266	3375	0,213
25	3000	0,283	2750	0,218
30	2500	0,300	2321	0,258
35	2142	0,307	2008	0,119
40	1875	0,321	1770	0,271
45	1666	0,328	1583	0,150
50	1500	0,335	1125	0,023
100	750	0,400	625	0,373
150	500	0,466	437	0,525
200	375	0,521	337	0,569
250	300	0,549	275	0,349
300	250	0,573	232	0,355
350	214	0,590	200	0,298

TABLA 3.56

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,590	176	0,000
450	166	0,590	158	0,000
500	150	0,600	137	0,131
600	125	0,600	116	0,000
700	107	0,600	100	0,000
800	94	0,607	88	0,128
900	83	0,614	79	0,157
1000	75	0,614	71	0,000
1100	68	0,621	65	0,203
1200	63	0,621	60	0,000
1300	58	0,621	56	0,000
1400	54	0,621	52	0,000
1500	50	0,625	48	0,128
1600	47	0,628	45	0,119
1700	44	0,628	43	0,000
1800	42	0,638	40	0,324
1900	39	0,659	38	0,900

TABLA 3.57

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP NH₃

P (Kg/cm ²)	r _p (Å)	ΣV _p (cm ³ .g ⁻¹)	r̄ _p (Å)	ΔV/Δlg r̄ _p
3	25000	0,059	21875	0,469
4	18750	0,104	16875	0,463
5	15000	0,128	11250	0,080
10	7500	0,207	6250	0,451
15	5000	0,249	4375	0,331
20	3750	0,283	3375	0,356
25	3000	0,304	2750	0,262
30	2500	0,321	2321	0,258
35	2142	0,328	2008	0,119
40	1875	0,335	1770	0,135
45	1666	0,349	1583	0,300
50	1500	0,356	1125	0,023
100	750	0,400	625	0,255
150	500	0,428	437	0,221
200	375	0,449	337	0,213
250	300	0,476	275	0,350
300	250	0,487	232	0,152
350	214	0,507	200	0,357

TABLA 3.57

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta v/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,518	176	0,199
450	166	0,525	158	0,157
500	150	0,532	137	0,087
600	125	0,538	116	0,105
700	107	0,549	100	0,185
800	94	0,549	88	0,000
900	83	0,549	79	0,000
1000	75	0,549	71	0,000
1100	68	0,559	65	0,305
1200	63	0,569	60	0,288
1300	58	0,576	56	0,223
1400	54	0,583	52	0,209
1500	50	0,583	48	0,000
1600	47	0,583	45	0,000
1700	44	0,583	43	0,000
1800	42	0,583	40	0,000
1900	39	0,583	38	0,000

TABLA 3.58

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP.Met-NH₂

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
2	37500	0,014	31250	0,080
3	25000	0,057	21875	0,339
4	18750	0,085	16875	0,291
5	15000	0,113	11250	0,094
10	7500	0,173	6250	0,341
15	5000	0,215	4375	0,339
20	3750	0,230	3375	0,146
25	3000	0,251	2750	0,268
30	2500	0,265	2321	0,211
35	2142	0,272	2008	0,122
40	1875	0,290	1770	0,346
45	1666	0,297	1583	0,154
50	1500	0,304	1125	0,023
100	750	0,350	625	0,261
150	500	0,378	437	0,226
200	375	0,399	337	0,219
250	300	0,424	275	0,313
300	250	0,434	232	0,156
350	214	0,452	200	0,304

TABLA 3.58

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,459	176	0,136
450	166	0,459	158	0,000
500	150	0,463	137	0,045
600	125	0,473	116	0,161
700	107	0,480	100	0,126
800	94	0,484	88	0,065
900	83	0,484	79	0,000
1000	75	0,484	71	0,000
1100	68	0,491	65	0,208
1200	63	0,498	60	0,196
1300	58	0,498	56	0,000
1400	54	0,501	52	0,107
1500	50	0,505	48	0,131
1600	47	0,512	45	0,244
1700	44	0,516	43	0,177
1800	42	0,523	40	0,221
1900	39	0,526	38	0,154

TABLA 3.59

DATOS DE POROSIMETRIA DE MERCURIO PARA ThP Et-NH₂

P (Kg/cm ²)	r _p (Å)	ΣV _p (cm ³ .g ⁻¹)	r̄ _p (Å)	ΔV/Δlg r̄ _p
3	25000	0,052	21875	0,415
4	18750	0,096	16875	0,459
5	15000	0,130	11250	0,111
10	7500	0,189	6250	0,337
15	5000	0,230	4375	0,326
20	3750	0,260	3375	0,306
25	3000	0,271	2750	0,141
30	2500	0,293	2321	0,332
35	2142	0,300	2008	0,128
40	1875	0,312	1770	0,218
45	1666	0,315	1583	0,081
50	1500	0,326	1125	0,037
100	750	0,367	625	0,232
150	500	0,397	437	0,237
200	375	0,430	337	0,344
250	300	0,438	275	0,094
300	250	0,464	232	0,382
350	214	0,475	200	0,192

TABLA 3.59

(continuación)

P (Kg/cm ²)	r_p (Å)	ΣV_p (cm ³ .g ⁻¹)	\bar{r}_p (Å)	$\Delta V/\Delta \lg \bar{r}_p$
400	187	0,482	176	0,143
450	166	0,501	158	0,422
500	150	0,508	137	0,094
600	125	0,508	116	0,000
700	107	0,512	100	0,066
800	94	0,512	88	0,000
900	83	0,523	79	0,253
1000	75	0,523	71	0,000
1100	68	0,523	65	0,000
1200	63	0,523	60	0,000
1300	58	0,523	56	0,000
1400	54	0,527	52	0,112
1500	50	0,527	48	0,000
1600	47	0,534	45	0,256
1700	44	0,538	43	0,185
1800	42	0,538	40	0,000
1900	39	0,538	38	0,000

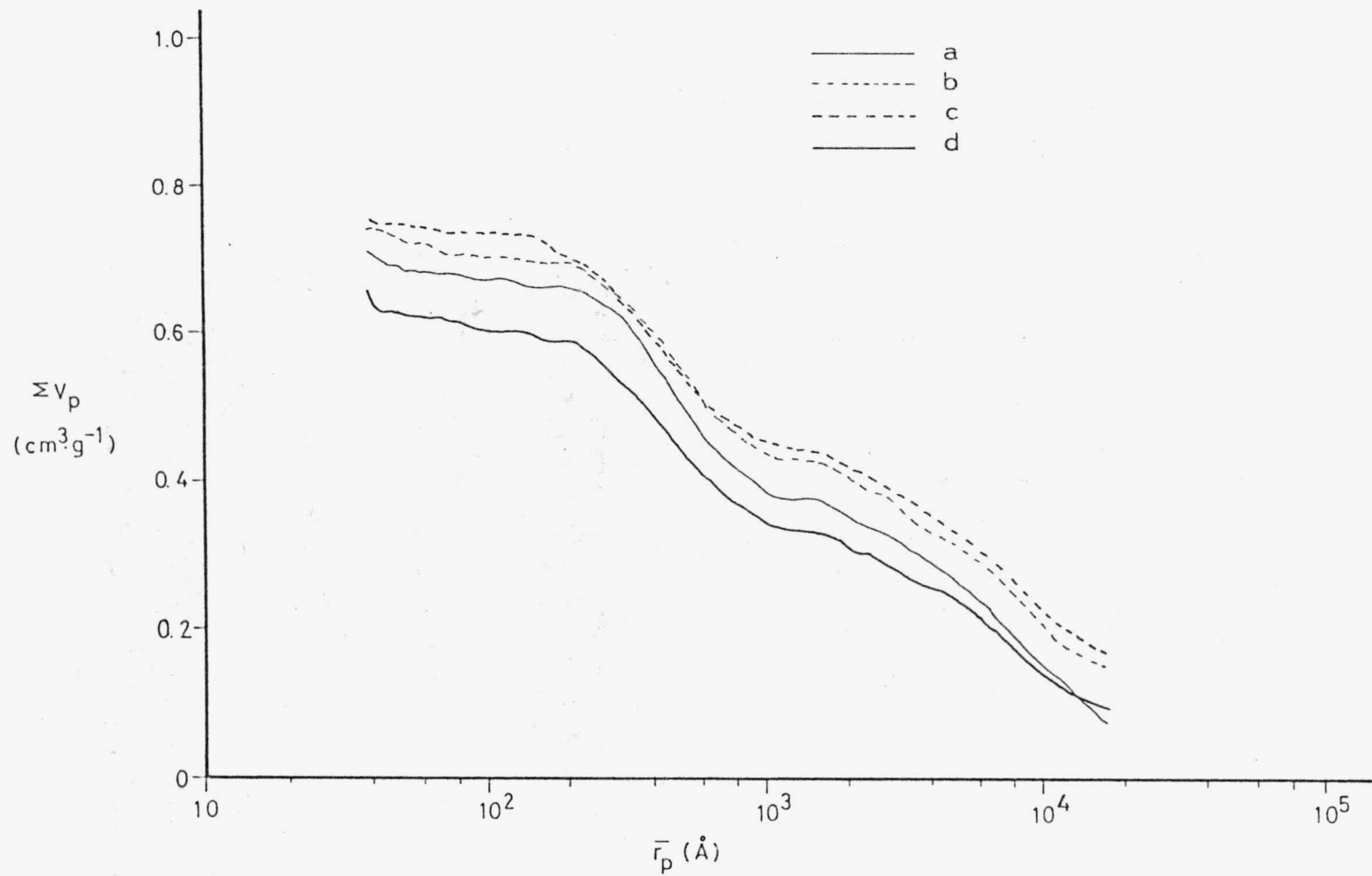


FIGURA 3.52.- Distribución de volumen de poros para las fases amónicas de CeP:
a) CeP 110°C, b) amoniaco, c) metilamina y d) etilamina.

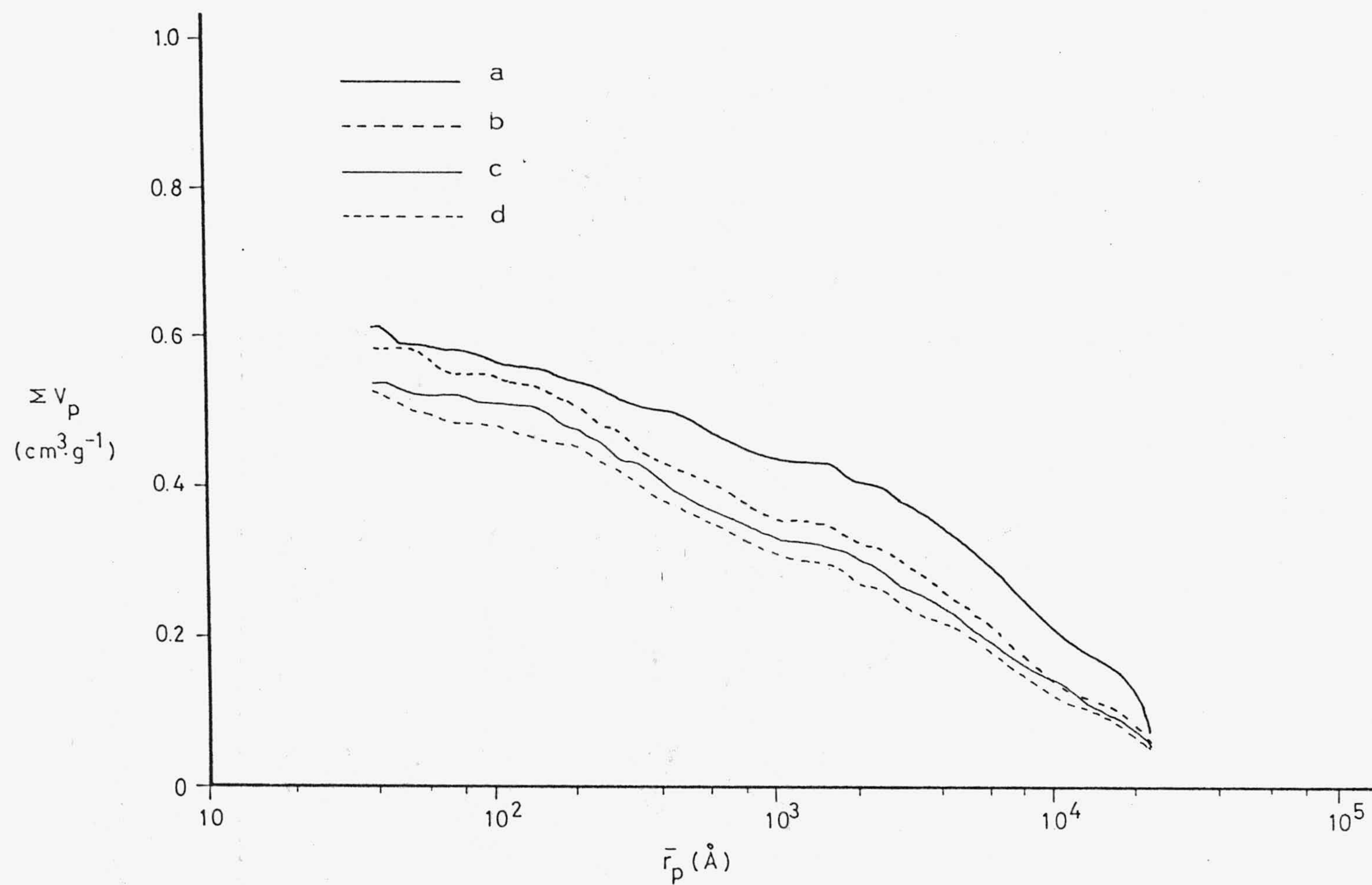


FIGURA 3.53.- Distribución de volumen de poros para las fases amónicas de ThP:
a) ThP 110°C, b) amoniaco, c) metilamina y d) etilamina.

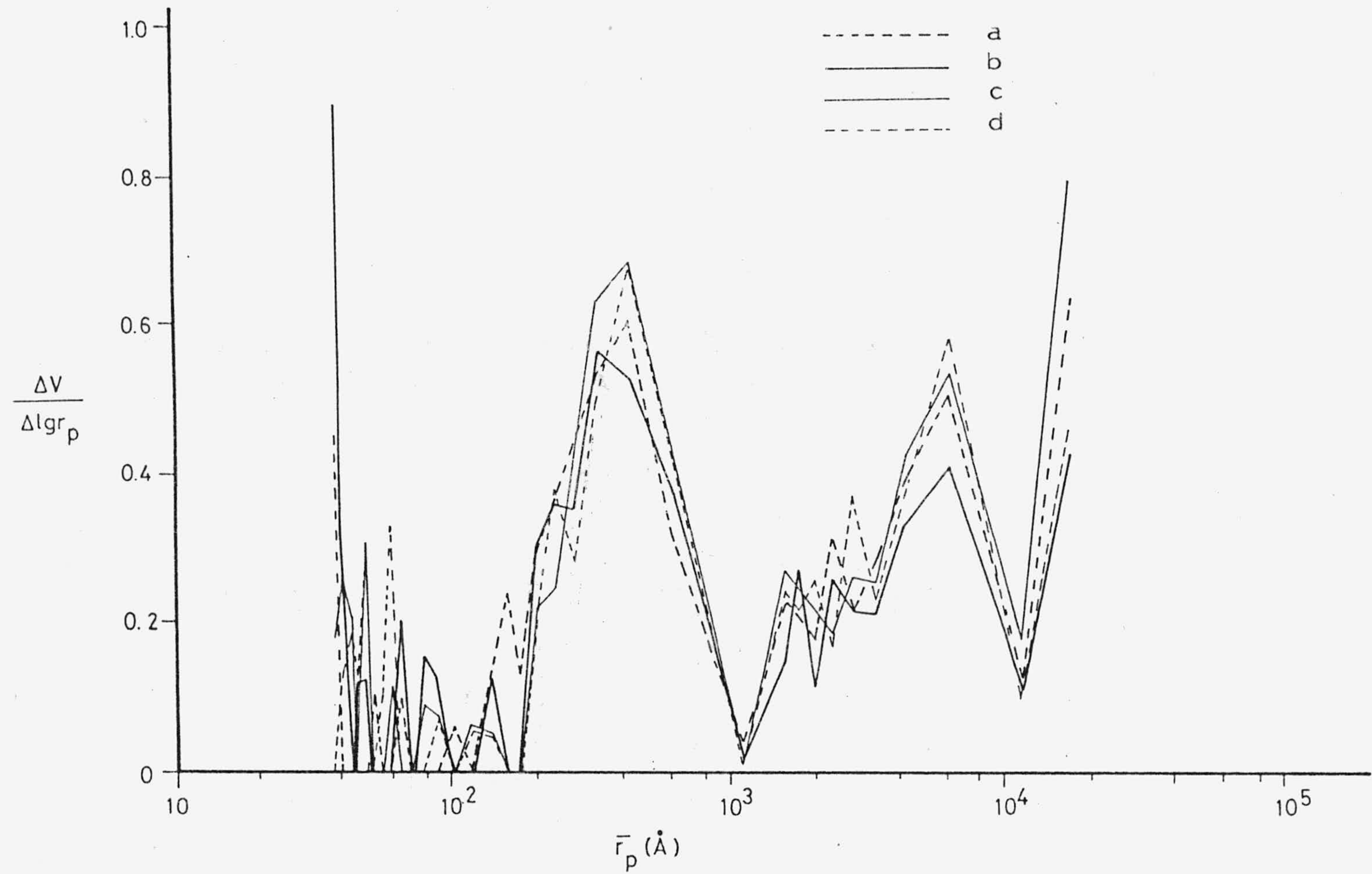


FIGURA 3.54.- Distribución del tamaño de poros para las fases amónicas de CeP :
a) etilamina, b) metilamina, c) CeP 110°C y d) amoniaco.

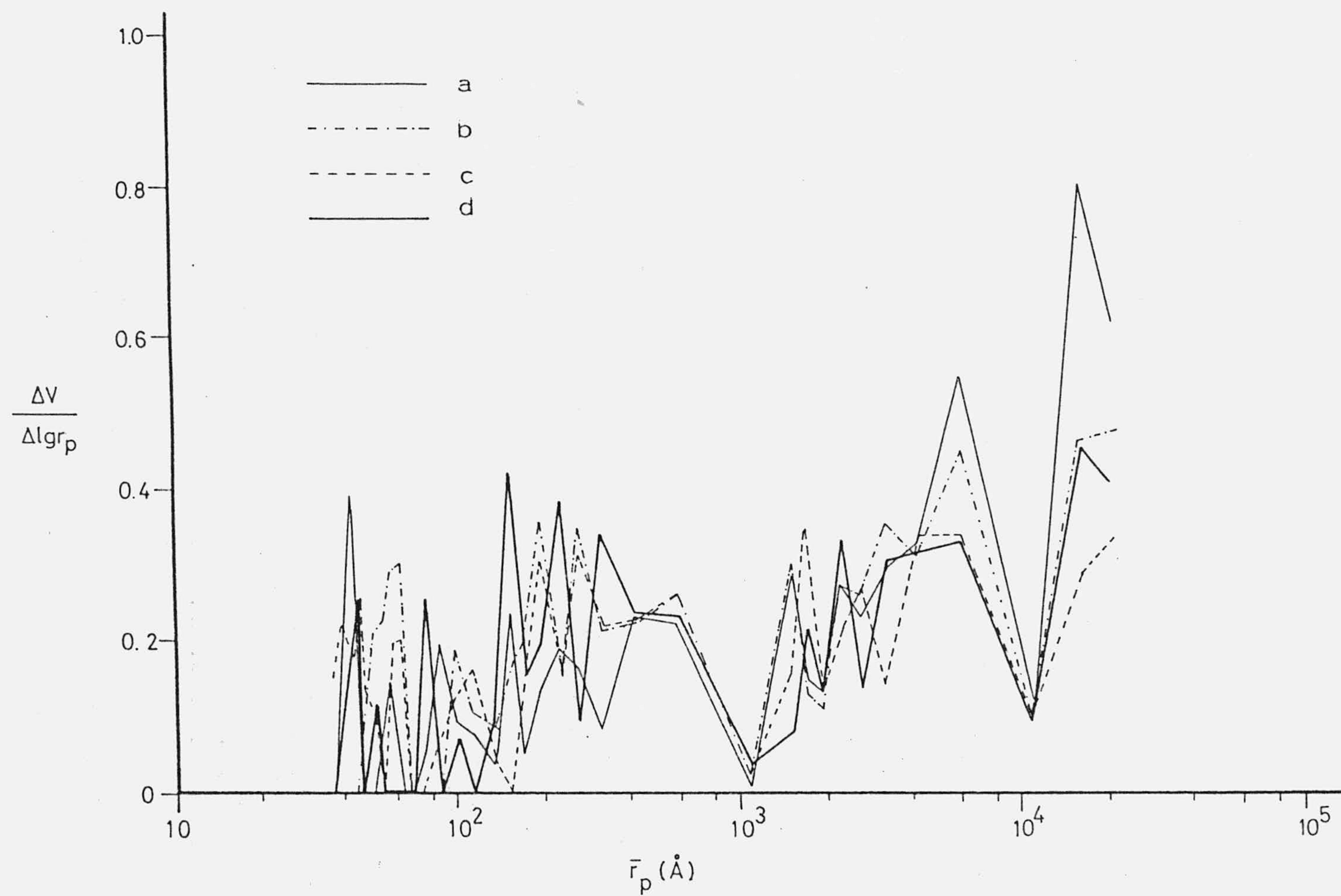


FIGURA 3.55.- Distribución del tamaño de poros para las fases amónicas de ThP:
a) ThP 110°C, b) amoniaco, c) metilamina y d) etilamina.

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

En el presente capítulo discutiremos los resultados experimentales expuestos en el capítulo anterior, relacionándolos con los datos análogos que hemos encontrado en la bibliografía.

Con el fin de exponer de una forma sistemática nuestro estudio, la presente discusión la hemos dividido en dos partes fundamentales; en la primera de ellas procederemos al análisis de los resultados experimentales correspondientes a la caracterización de las muestras de CeP y ThP fibrosos, al estudio de las principales propiedades responsables de su actividad superficial y a la influencia de la temperatura, en el rango comprendido entre 110°C y 600°C, en la evolución de las mismas. En la segunda parte del capítulo nos referimos a los resultados obtenidos al estudiar, mediante técnicas de adsorción de gases, los sistemas formados por las muestras de CeP y ThP que creímos más idóneas, de entre las estudiadas con anterioridad, con amoníaco, metilamina y etilamina, en estado de vapor y a la temperatura de 273K, siendo una parte importante de este segundo apartado la caracterización y estudio de las propiedades de superficie de las fases amónicas que, al menos en parte, se formaron como consecuencia de los procesos de adsorción a que nos hemos referido.

4.1.- Caracterización de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) e influencia de la temperatura en las propiedades de su superficie.

A continuación, en este primer apartado general, procederemos a la discusión de los resultados obtenidos al ana-



lizar los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) preparados, así como al estudiar la influencia de la temperatura en su superficie externa, centros ácidos y textura porosa.

4.1.1.- Fosfatos fibrosos de Ce(IV) y Th(IV)

Los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) obtenidos tienen el aspecto fibroso y las características indicadas en la bibliografía (13,32), y de acuerdo con los resultados de los análisis indicados en el apartado 3.1.2., tal como admiten otros autores (32,34), podemos asignarles las fórmulas empíricas $(\text{HPO}_4)_2\text{Ce}$ y $(\text{HPO}_4)_2\text{Th}$, a las que habrá que añadir el número de moléculas de agua que se deduzcan del estudio de su descomposición térmica.

4.1.2.- Estudio térmico

a) Fosfato fibroso de Ce(IV)

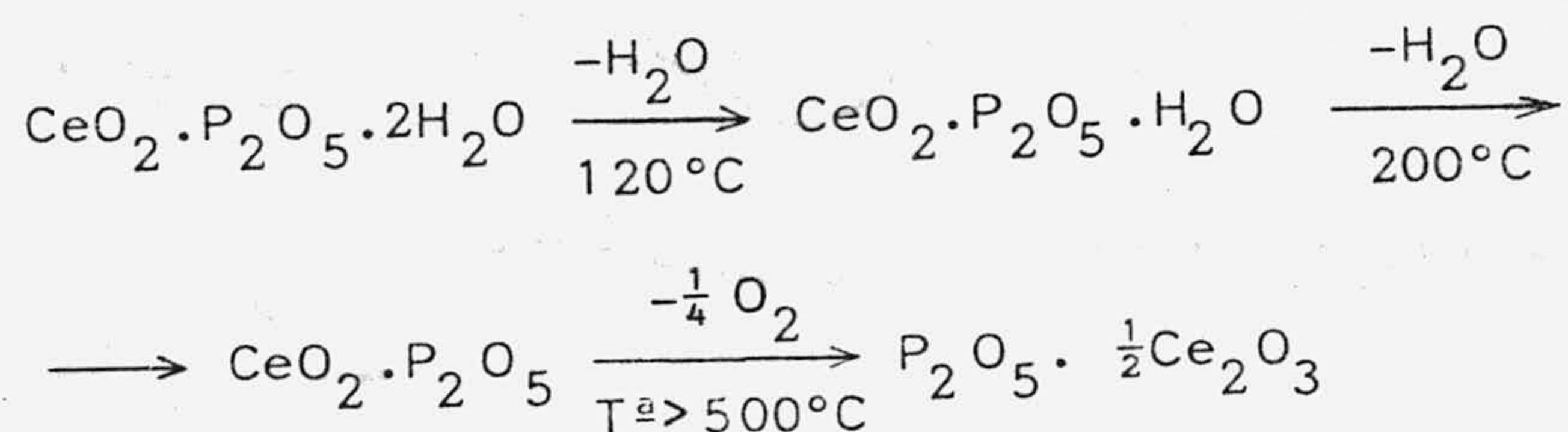
En la Figura 3.1. se indican las curvas de CDS, TG y DTG, correspondientes al fosfato de Cerio fibroso, seco a 110°C.

Las conclusiones a que hemos llegado al analizar los diagramas indicados, coinciden, plenamente, con las publicadas por Alberti y colaboradores, al estudiar el fosfato de Ce(IV) sintetizado por ellos (32).

Se evidencian dos efectos consecutivos y en parte simultáneos, durante el calentamiento del CeP. El primero de ellos consiste en la pérdida de agua, bien sea de cristaliza-

ción o de constitución; a continuación tiene lugar una pérdida de peso correspondiente al desprendimiento de oxígeno que acompaña a la reducción de Ce(IV) a Ce(III), la cual parece ser completa a la temperatura de 800°C.

Así pues, el análisis de la curva de TG, de la Figura 3.1., nos indica una pérdida total de peso, a 800°C, del 11'44%, que corresponderá a la suma de los dos efectos antes indicados, pérdida de agua y desprendimiento de oxígeno. Por su parte, hasta 500°C tiene lugar una pérdida de agua correspondiente a dos moléculas (pérdida de peso experimental 10'0%, teórica 10'28%), por lo cual se puede asignar al compuesto seco a 110°C la fórmula empírica: $(\text{HPO}_4)_2\text{Ce}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y el siguiente proceso de descomposición:



que está de acuerdo con el propuesto por Alberti y Costantino (7) para la descomposición del fosfato de Ce(IV) fibroso sintetizado por ellos.

La curva de CDS correspondiente no permite establecer diferencias entre ambos fenómenos, ya que solamente se ha podido realizar hasta 500°C y, previamente a esa temperatura se evidencia un solapamiento de los efectos endotérmicos producidos por ambas pérdidas de peso.

En la Tabla 3.1. se indican las pérdidas de peso totales sufridas por las muestras previamente activadas entre

110°C y 600°C, y las que tienen lugar hasta 500°C, deducidas de las curvas de la Figura 3.2. Las conclusiones a que nos llevan dichos datos experimentales son idénticas a las ya indicadas para la muestra de 110°C: tienen lugar dos efectos, uno de pérdida de agua y otro de desprendimiento de oxígeno durante la reducción de Ce(IV) a Ce(III), que, lógicamente van amortiguándose en función de la temperatura de calentamiento previo. A pesar de la simultaneidad parcial de ambos fenómenos, hemos creído conveniente asignar a las pérdidas de peso calculadas hasta 500°C, las moléculas de agua equivalentes, considerando que los valores así indicados en la Tabla 3.1 tienen un valor muy relativo. Como es fácil observar la pérdida de agua parece haberse completado a 500°C, comprobándose en los diagramas correspondientes a las muestras previamente calentadas a 500°C y 600°C que no aparece ninguno de los efectos indicados, lo que demuestra que se han producido durante el proceso de activación. Lógicamente, las pérdidas de peso que se pueden leer en los diagramas de las muestras de 500°C y 600°C no son significativas ya que los valores medidos caen dentro del límite de error de la técnica utilizada.

b) Fosfato fibroso de Th(IV)

En la Figura 3.3 se muestran los diagramas de CDS, TG y DTG correspondientes al fosfato de torio fibroso, seco a 110°C.

El análisis del diagrama de TG de la Figura 3.3, muestra una pérdida total de agua correspondiente a 3,5 moléculas (pérdida de peso experimental 12,8%, teórica 13,43%), que ocurre en dos etapas distintas. En la bibliografía el número de moléculas de H₂O que se asignan al fosfato de Th fibroso es variable, a pesar de ser idéntico su procedimiento de obten-

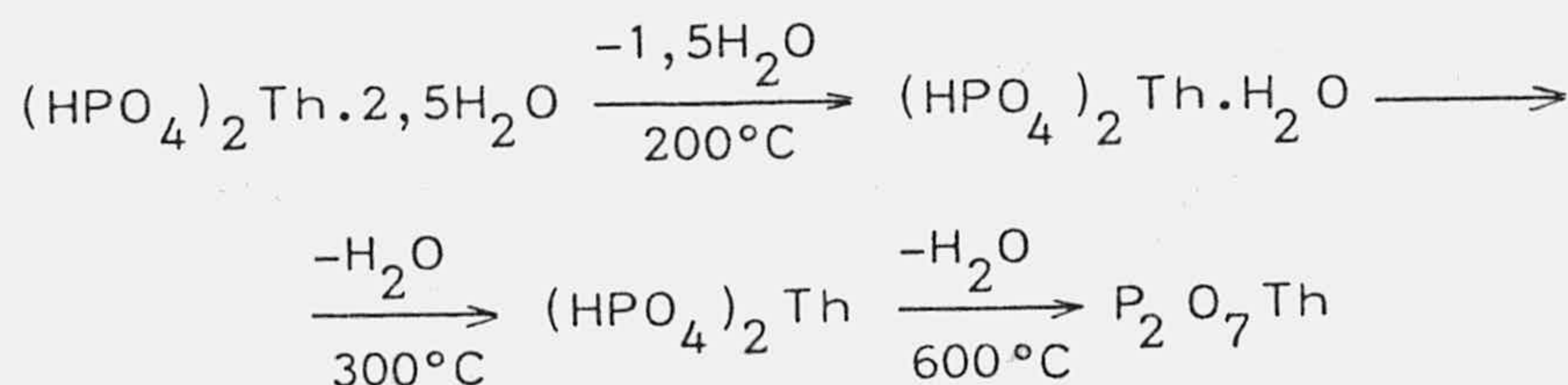
ción; así, Alberti y Costantino le asignan cuatro al obtenido por ellos (13), mientras que Anil y Chowdhury, solo encuentran tres en el que habían sintetizado (34).

En la primera etapa, que alcanza hasta 200°C, se pierden, aproximadamente 1,5 moléculas de H₂O (pérdida de peso experimental 6,6% teórica 5,65%). A partir de 200°C, aproximadamente, se pierden las dos moléculas de H₂O restantes, sin que ello suponga una separación neta entre los tipos de agua que se pierden a cada temperatura límite de las indicadas, ya que en el diagrama DTG se observa un solapamiento parcial de ambos efectos.

En el diagrama de CDS se pueden observar tres efectos endotérmicos, correspondientes a las pérdidas de agua indicadas, centrados a 120°C, 260°C y 440°C aproximadamente. El primero de ellos presenta un hombro que puede indicar la no equivalencia de las 1,5 primeras moléculas de agua eliminadas. El segundo efecto solapa con el tercero, lo que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos en el DTG.

EL efecto endotérmico que aparece sobre 440°C podría sugerir, además, la reagrupación de la red como consecuencia de la formación de pirofosfato que, como veremos mas adelante al analizar los datos de IR, comienza a formarse a partir de 250°C.

A la vista de todo lo indicado, proponemos para el fosfato fibroso de Th obtenido, la fórmula empírica: (HPO₄)₂Th.2,5H₂O y el siguiente proceso de descomposición pirolítica análogo al descrito en el bibliografía (13,34).



Por otra parte, en la Tabla 3.1 se indicaron las pérdidas de peso deducidas de los diagramas de la Figura 3.4, correspondientes a las distintas muestras de ThP activadas entre 110°C y 600°C. Las moléculas de agua equivalentes a dichas disminuciones de peso confirman lo anteriormente postulado, ya que las sucesivas pérdidas de agua, que tienen lugar en las muestras activadas a las diferentes temperaturas, coinciden con lo indicado en el esquema. Lógicamente, igual que indicamos para el caso de CeP, las pérdidas medidas en los diagramas de las muestras de 500°C y 600°C no son significativas.

4.1.3.- Espectros I.R.

En las Figuras 3.5 y 3.6 aparecen los espectros I.R. correspondientes a las muestras de CeP y ThP, tratadas entre 110°C y 600°C. Junto a ellas se han incluido el espectro I.R. de la mezcla de los residuos resultantes de la realización de los diagramas TG de todas las muestras, que, como hemos visto en el apartado anterior, se realizaron hasta 800°C, y, por tanto, deben estar constituidos por pirofosfato. Hay que tener en cuenta que, en el caso del CeP, tal pirofosfato será de Ce(III), producto de la reducción total del Ce(IV) original de las muestras durante el calentamiento.

La similitud de los espectros correspondientes a las muestras de CeP y ThP, nos lleva a discutirlos conjuntamente. Todos ellos muestran las características que suelen presentar este tipo de fosfatos fibrosos de baja cristalinidad; poseen bandas anchas difíciles de asignar y que, en muchos casos, enmascaran a otras más características. Deteniéndonos en los espectros de las muestras de ambos fosfatos secos a 110°C observaremos que ambos poseen una banda, muy amplia, en la zona

de 3.400 cm^{-1} que, probablemente, englobe a las correspondientes a las vibraciones ν_{as} y ν_s de los grupos OH del agua. A 2910 cm^{-1} y 2400 cm^{-1} aparecen bandas asignadas a ν_{P-OH} y ν_{OH} del ión fosfato monoácido (99,100). En la zona comprendida entre 980 cm^{-1} y 1140 cm^{-1} (con un máximo a 1065 cm^{-1}) aparecen las bandas típicas del grupo fosfato, pero unidas dando un pico múltiple, que según Anil y Chowdhury (34) es indicativo de la formación de polímeros. Esta amplia banda enmascara a otra que sobre los 1230 cm^{-1} , es característica, según Clearfield (33, 101) del grupo monohidrógeno fosfato. La banda que aparece sobre 1620 cm^{-1} , por su posición y su forma, puede ser asignada al agua intersticial presente en las moléculas del polímero (34).

La zona de números de onda mas bajos no ha sido asignada, debido a las posibles interferencias del BrK con el que se han preparado las pastillas para la obtención de los espectros.

En los espectros concernientes a las muestras activadas entre 150°C y 600°C , se observan, además de las mismas bandas indicadas para las muestras secas a 110°C , la aparición y progresiva intensificación de una banda a 730 cm^{-1} y otra a 950 cm^{-1} , en las muestras de CeP calentadas a temperaturas superiores a 250°C y en las de ThP, calentadas a temperaturas superiores a 200°C . Dichas bandas se pueden asignar, respectivamente, a ν_s y ν_{as} del grupo P-O-P del ión pirofosfato (102). A semejantes conclusiones llegaron Horsley, Nowell y Stewart en su trabajo acerca del estudio de $\alpha\text{-ZrP}$, (103).

4.1.4.- Diagramas de R-X

En la Figura 3.7 se recogen los difractogramas de Rayos-X de las muestras de CeP y ThP fibrosos secos a 110°C en los que puede apreciarse que sólo aparece una reflexión bien definida, lo cual, junto con los espectros de IR discutidos en el apartado anterior, da idea de la baja cristalinidad de los productos preparados y del desorden en el apilamiento de las capas de los mismos.

Los espaciados interlaminares calculados son de 10,8 Å para el CeP y de 11,3 Å para el de ThP coincidiendo el valor obtenido para el CeP con el indicado en la bibliografía y siendo el de ThP algo superior (32).

La cristalinidad de las muestras se ha calculado mediante la fórmula de Scherrer (104):

$$t = \frac{\lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (\text{IV.1})$$

que nos da el tamaño medio de los cristales (t), siendo λ la longitud de onda de la radiación utilizada y B la anchura de la banda para $I = \frac{1}{2} I_{\text{max}}$.

Los valores de t obtenidos son de 74 Å para el CeP y de 111 Å para el ThP. Estos valores hay que tomarlos con ciertas reservas, puesto que, a pesar de que la fórmula se usa frecuentemente, los resultados que proporciona no son muy precisos ya que vienen afectados por el grado de perfección de los cristales, micromaclado, divergencia de la radiación incidente, monocromaticidad, etc.

Los diagramas correspondientes a las muestras activadas, tanto de CeP, como de ThP, no se han reflejado en esta memoria, dada la poca información que nos han facilitado. Al pasar a 150°C el pico correspondiente a la única reflexión observada en las muestras de 110°C, disminuye considerablemente en intensidad, desapareciendo totalmente para las muestras calentadas a partir de 200°C, en la que la forma plana de los diagramas indica la pérdida de la poca cristalinidad que tenían las muestras.

4.1.5.- Determinaciones potenciométricas

En las Figuras 3.8 y 3.9 se han representado las curvas de valoración potenciométrica de las distintas muestras de CeP y ThP. En todas ellas destaca la existencia de dos puntos de inflexión, el primero aparece a valores de pH comprendidos entre 5,4 y 5,7 y el segundo a valores de pH comprendidos entre 8,1 y 8,6, dependiendo de la muestra considerada; sin embargo, de acuerdo con la fórmula empírica asignada por nosotros a los compuestos, solamente debería producirse uno. Cabría pensar, que de acuerdo con los valores de pKa de las distintas ionizaciones del ácido fosfórico ($pK_{a_1}=2,15$; $pK_{a_2}=7,1$ y $pK_{a_3}=12,4$), en el primero de los puntos de equivalencia, no se produce la neutralización del protón que podría aportar el ión HPO_4^{2-} , sino que, probablemente, se esté neutralizando el primer protón del ácido fosfórico originado en la hidrólisis de parte de los fosfatos valorados, correspondiendo el segundo punto de equivalencia a la neutralización del segundo protón de tal ácido fosfórico.

No obstante, la explicación de los hechos experimentales no tiene por que ser tan simple, sino que puede ser de-

bida a varias hipótesis. Una de ellas consiste en suponer, tal como hemos dicho, que, dada la baja cristalinidad de los productos utilizados, su hidrólisis aumente durante la neutralización, conforme lo hace el pH del medio. También podría pensarse con Alberti (32), que pudieran coexistir, junto con los iones HPO_4^{2-} , alguna cantidad de iones H_2PO_4^- , siendo éstos los valorados en la segunda etapa. También podría ocurrir que la naturaleza no cristalina de las muestras y la textura rugosa de las superficies de las mismas, permitiera una adsorción superficial de parte del NaOH añadido. Quizás, la explicación habría que buscarla, admitiendo que se den, en mayor o menor medida, todos los efectos indicados, aunque, dado el valor del pK_{a_3} del ácido fosfórico, no creemos que se hayan llegado a neutralizar en nuestro caso los iones HPO_4^{2-} y, la coexistencia de iones monohidrógeno y dihidrógeno fosfato implicaría relaciones fosfato-metal superior a dos, cuando, como ya indicamos en el apartado 3.1.2, tal relación permanece por debajo de dicho valor en las muestras de CeP y ThP preparadas por nosotros.

En la Tabla 4.1 se recogen las proporciones relativas de la capacidad de cambio teórica de cada una de las muestras, supuestas las fórmulas empíricas establecidas. Podemos observar en ella, que las proporciones relativas neutralizadas en cada etapa, tanto para las muestras de CeP, como para las de ThP, decrecen considerablemente al ser mayor la temperatura de tratamiento previo de las mismas. Ello nos hace afianzarnos en que, de las tres hipótesis antes indicadas, la más compatible con la aparición de los dos puntos de equivalencia y con las disminuciones observadas en la tabla 4.1, es la que supone la existencia de un cierto grado de hidrólisis en las muestras, la cual va dificultándose con el tratamiento previo de las mismas ya que, tal tratamiento no tiene por qué

TABLA 4.1

PROPORCION DE CeP y ThP VALORADO POTENCIOMETRICAMENTE

T ^a (°C)	% de la capacidad teórica valorada			
	CeP		ThP	
	pH.-5,5-5,7	pH.-8,1-8,5	pH.-5,4-5,7	pH.-8,3-8,6
110	6,0	21,1	13,8	37,0
150	6,1	17,2	7,6	31,4
200	1,6	6,7	6,8	23,7
250	1,2	4,5	1,3	5,8
300	1,5	4,9	2,1	11,0
400	1,3	3,9	0,9	3,1
500	1,2	2,9	0,8	2,4
600	0,7	2,3	0,8	2,2

afectar a la coexistencia de iones HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- y tampoco, como más adelante discutiremos no influye en la naturaleza, extensión y textura de la superficie de las muestras, que permanece prácticamente constante hasta la temperatura de 500°C.

4.1.6.- Centros ácidos superficiales

Thomas (105), Grenal (106) y Mills (107), comprobaron que la acidez superficial, concepto introducido para justificar ciertas propiedades de catalizadores químicos, era una consecuencia de la propia naturaleza de los mismos; posteriormente son muy numerosos los investigadores que han puesto de manifiesto la relación entre la acidez superficial y la actividad catalítica. En la Tabla 3.3 se indicaron los valores de los centros ácidos de las muestras de CeP y ThP, preparadas por nosotros, determinadas a partir de las curvas termogravimétricas indicadas en las Figuras 3.10 y 3.11. Tales valores son en todos los casos del orden de 10^{20} c.a.g⁻¹, y por tanto, semejantes a los encontrados para muestras de bentonitas homoiónicas (108,109) y sepiolita natural (110) y unas diez veces superiores a los determinados para muestras homoiónicas de vermiculita (111) y ligeramente inferiores a los correspondientes a un carbón comercial Merck y otro preparado a partir de cáscara de almendra (112).

En la Figura 4.1. se han representado los valores de la Tabla 3.3, frente a la temperatura de tratamiento previo de las muestras y, como puede observarse, en ambos productos, el número de centros ácidos por gramo de muestra está considerablemente influenciado por la temperatura de tratamiento previo ya que, hasta un valor de temperatura próximo a los 200°C se mantiene casi constante, pero a partir de esta temperatura

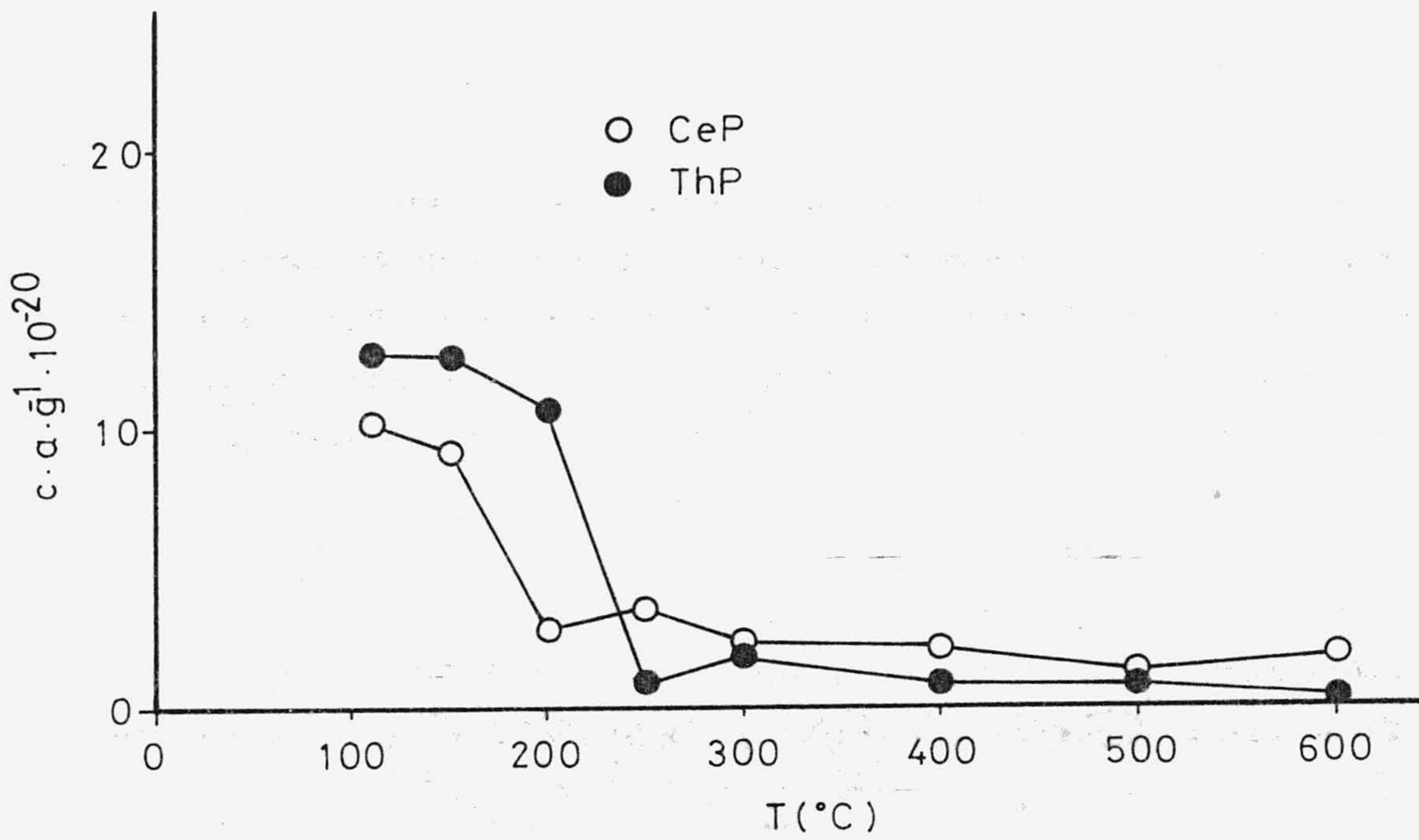


FIGURA 4.1.- Valores de los centros ácidos superficiales frente a la temperatura de tratamiento para CeP y ThP.

cae brúscamente hasta valores que suponen casi la décima parte de los iniciales. No obstante, hay que tener en cuenta que tal disminución podría ser debida, en parte, a la formación de pirofosfato durante el proceso de activación.

4.1.7.- Textura superficial

La caracterización de un sólido con vistas al conocimiento de las propiedades que puedan influir en su comportamiento como adsorbente, catalizador o soporte de catalizadores, conlleva, además de la determinación de su naturaleza química, conocer su textura; para ello, los parámetros que se necesita evaluar son la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de los mismos por tamaños.

La técnica recomendada actualmente para la determinación de la superficie específica de sólidos, es la adsorción de nitrógeno a 77K (113), debido a la gran inercia de su molécula y a la falta de momento dipolar; además, su pequeño tamaño le permite el acceso a poros de diámetro relativamente pequeño.

Para estudiar los distintos tipos de poros se emplean técnicas experimentales diferentes. Así, el volumen y la distribución de los poros mas pequeños (tamaño inferior a 300 Å) se determinan a partir de las mismas isotermas de adsorción de nitrógeno utilizadas para evaluar la superficie específica, mediante métodos como el de Cranston e Inkley (114) o el de Pierce (115,116). Por su parte, para conocer la distribución de poros de tamaño igual o superior a 75 Å, hay que recurrir a la porosimetría de mercurio.

4.1.7.1.- Isotermas de adsorción de nitrógeno

En las Figuras 3.12 a 3.27 se representan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K, de las muestras de fosfato de cerio y torio fibrosos preparados por nosotros.

Las isotermas de adsorción indicadas pertenecen al tipo II de la clasificación de BDDT (113), las cuales son características de sólidos no porosos o macroporosos y su estudio queda perfectamente definido mediante el modelo de B.E.T.

Por otra parte, al considerar el proceso adsorción-desorción, en todas nuestras muestras aparece un ciclo de histéresis en la zona de la multicapa, como consecuencia de que el proceso de desorción está retardado con respecto al proceso de adsorción y que está asociado, generalmente, a la existencia de condensación capilar en estructuras de mesoporos (113). El ciclo de histéresis que observamos en nuestras isotermas corresponde al tipo H3 (113), antes llamado tipo B de la clasificación de Boer (117) y es debido a la existencia de espacios capilares entre planos paralelos o a poros abiertos en forma de rendija.

Un hecho común a muchas curvas de histéresis es que la pendiente final de la rama de desorción conduce a que exista un punto de cierre, para un determinado adsorbato a una temperatura dada, a una presión relativa que es casi independiente de la naturaleza porosa del adsorbente, pero que depende de forma acusada de la naturaleza del gas empleado como adsorbato. Tal valor es de $P/P_0 \approx 0,42$ para la adsorción de N_2 a su punto de ebullición (113). En nuestro caso, para todas las muestras, el punto de cierre de los ciclos de histé-

sis se encuentra alrededor de $P/P_0 \approx 0,45$, salvo para el caso del CeP activado a 600°C (Figura 3.19) que lo está a 0,6.

En todos los casos, la unión de la rama de desorción con la de adsorción se hace de forma suave (muy suave en el caso de la muestra de CeP a 600°C (Figura 3.19)), lo cual ha sido interpretado como debido al progresivo acercamiento de las láminas paralelas que forman el espacio capilar, a medida que progresa la desorción (118).

Isotermas similares a las muestras fueron obtenidas por Horsley y Nowell (88,89) al estudiar la superficie accesible al N_2 del α -fosfato de circonio. En las Figuras 3.12 y 3.20 aparecen también las isotermas de adsorción de N_2 a 90K, de las muestras de CeP y ThP, respectivamente, calentadas a 110°C . Dada la elevada presión de vapor del N_2 a esa temperatura no se han podido definir a presiones relativas superiores a 0,25, por lo que no nos es posible indicar el tipo a que pertenecen, aunque parece ser que siguen un camino paralelo al que representa la adsorción de nitrógeno a 77K.

4.1.7.2.- Superficie específica

A partir de los datos obtenidos para las isotermas (Tablas 3.4 a 3.19) y con el fin de calcular la superficie del adsorbente; hay que determinar el valor de V_m (volumen de monocapa, expresado en mililitros de gas adsorbido -en condiciones normales de presión y temperatura- y por gramo de adsorbente). Para ello, de entre las ecuaciones que se han aplicado al estudio de la adsorción de gases, las que mejores resultados han dado al aplicarlas a nuestros datos han sido las de B.E.T. (119), López-González (120) y Dubinin-Radushkevich-Kaganer (121,122).

a) Ecuación de B.E.T.

Como ya se ha indicado, la ecuación propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (119), es la que mejor se adapta al tipo de superficies, de acuerdo con el tipo de isoterma obtenido, que presentan los sólidos en estudio. La ecuación es la siguiente:

$$\frac{P}{V (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (IV.2)$$

donde V = volumen de gas (CNPT) adsorbido por gramo de adsorbente

V_m = volumen de monocapa

P = presión de equilibrio

P_o = presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo

C = constante estadística relacionada con el calor de adsorción.

El intervalo de presiones relativas en el que es aplicable la ecuación de B.E.T., está comprendido generalmente entre 0,05 y 0,35, aproximadamente, aunque puede variar dependiendo de las características del adsorbente (123).

La aplicación de la ecuación (IV.2) a los datos de las Tablas 3.4 a 3.19 debidamente transformados, aparecen representados en las Figuras 4.2 y 4.3. Del ajuste analítico de los datos así representados, se han obtenido los valores de V_m indicados en las Tablas 4.2 y 4.3 para las muestras de CeP y ThP respectivamente.

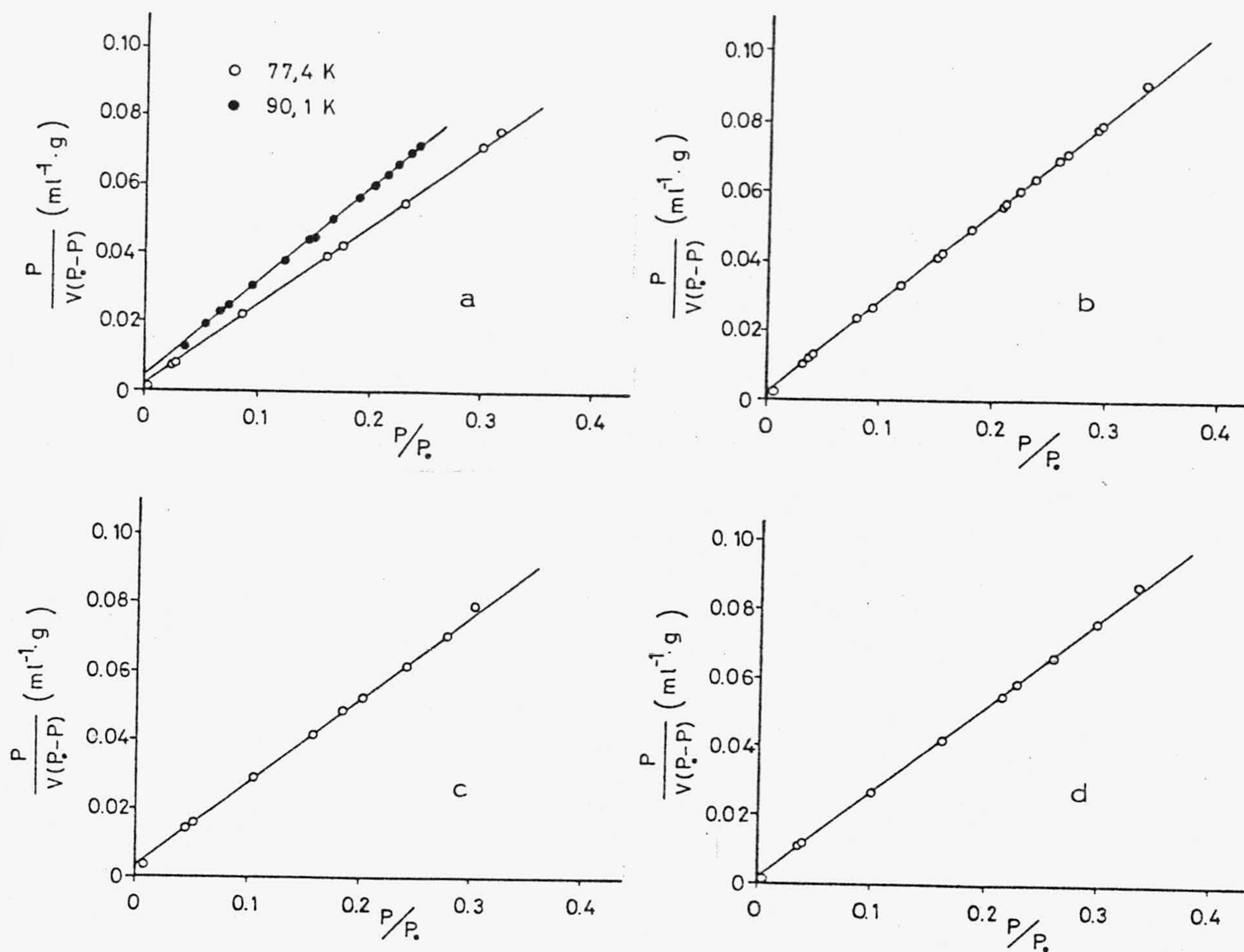


FIGURA 4.2.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de N₂ a 77K para CeP: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

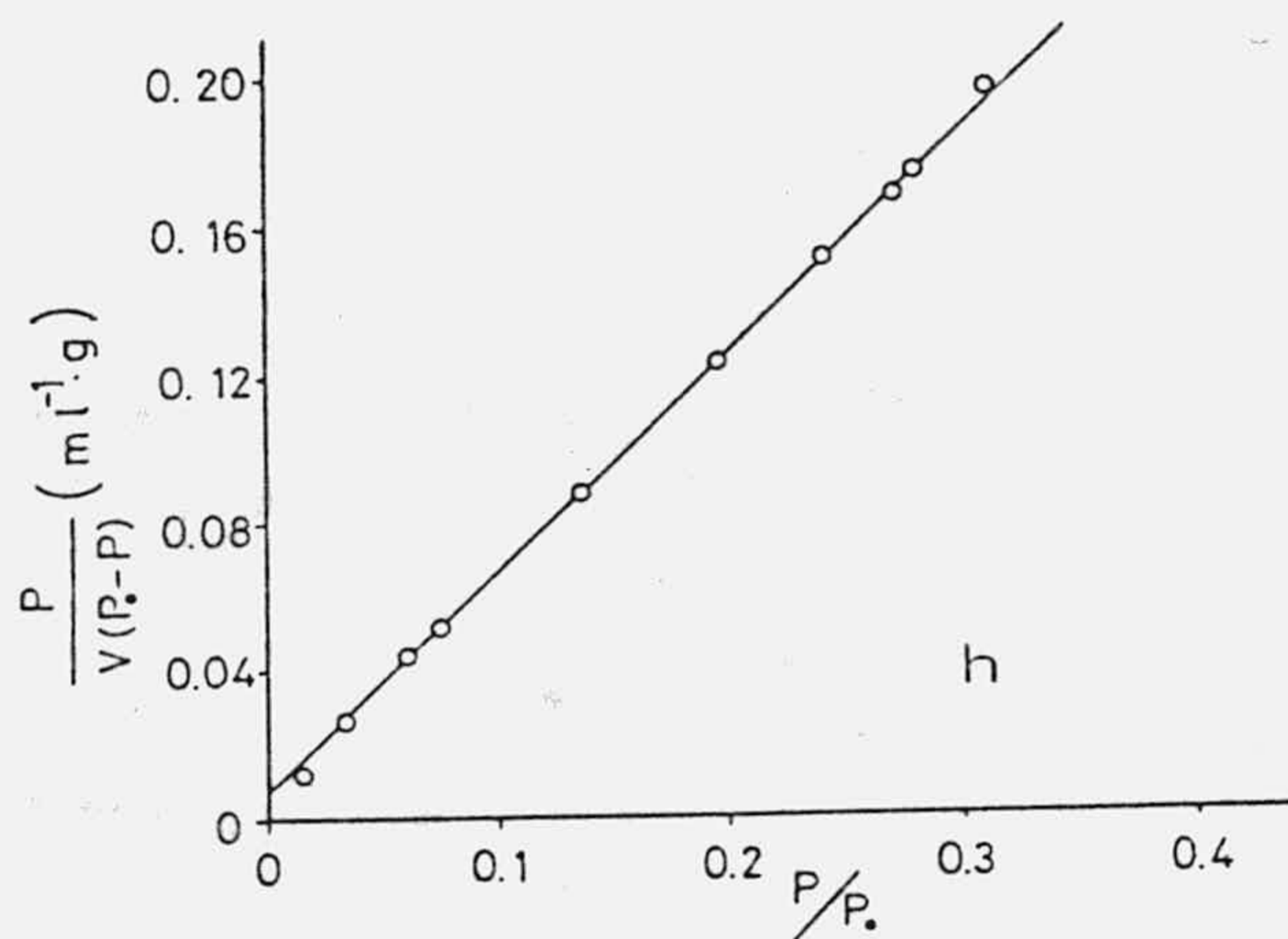
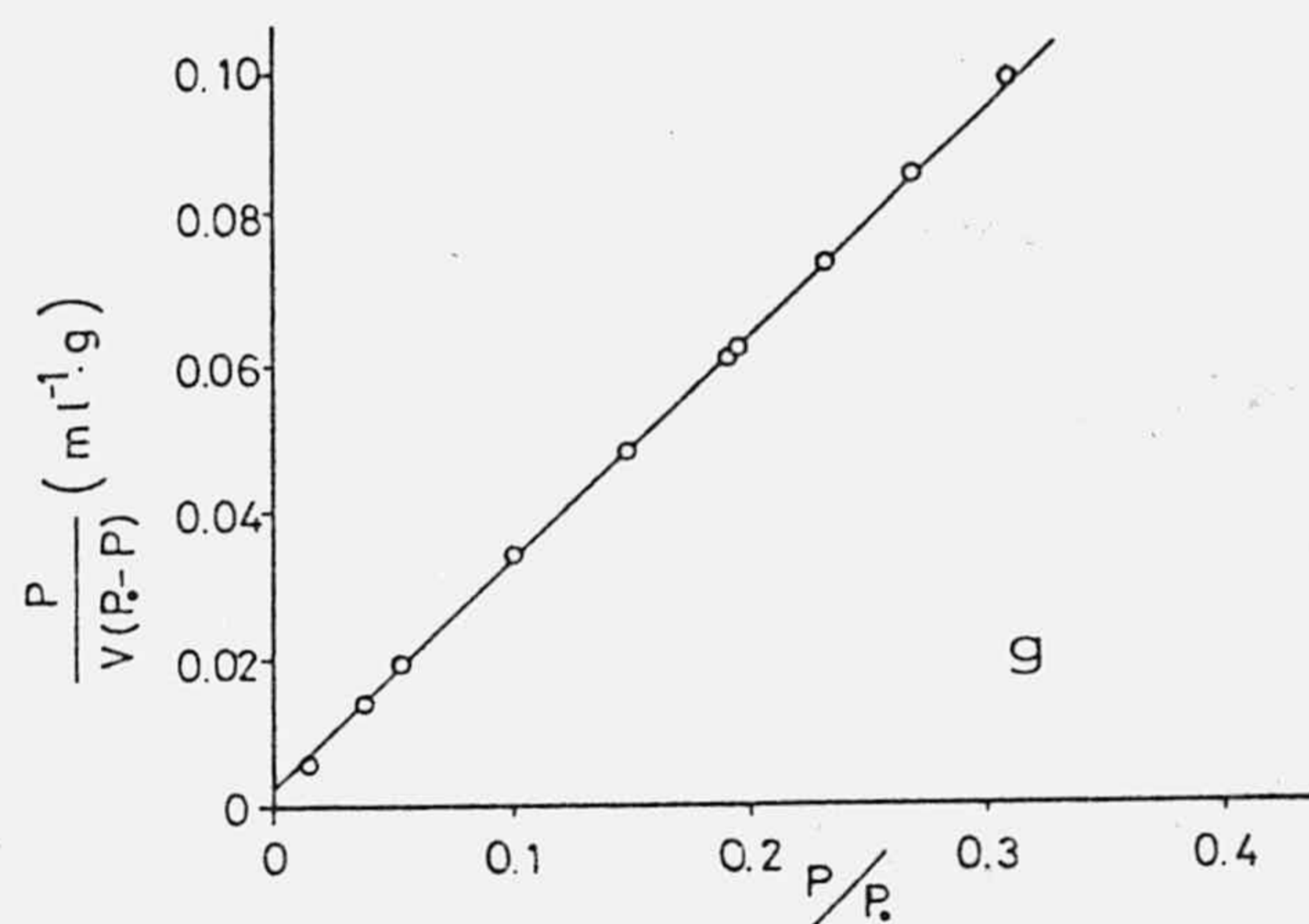
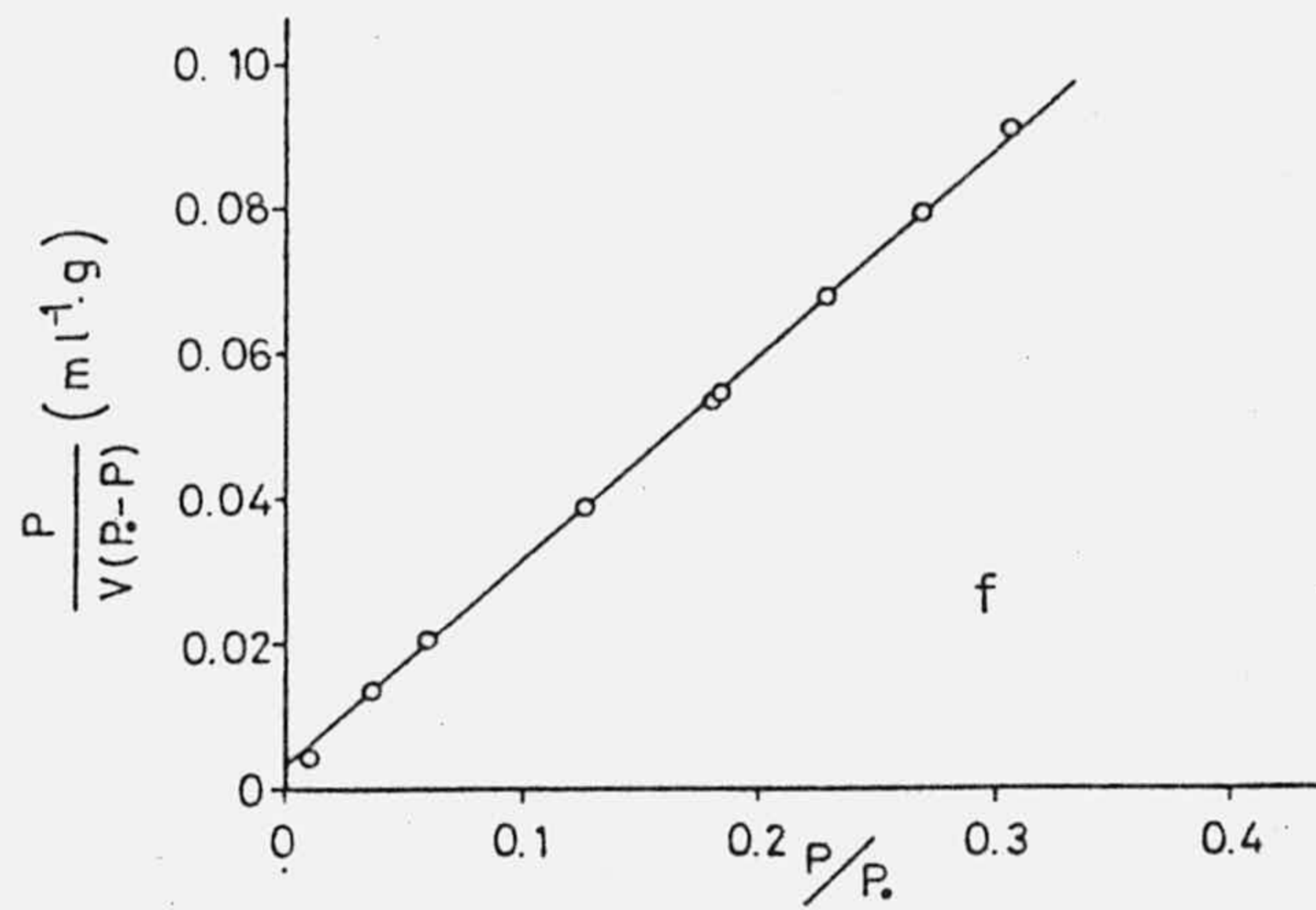
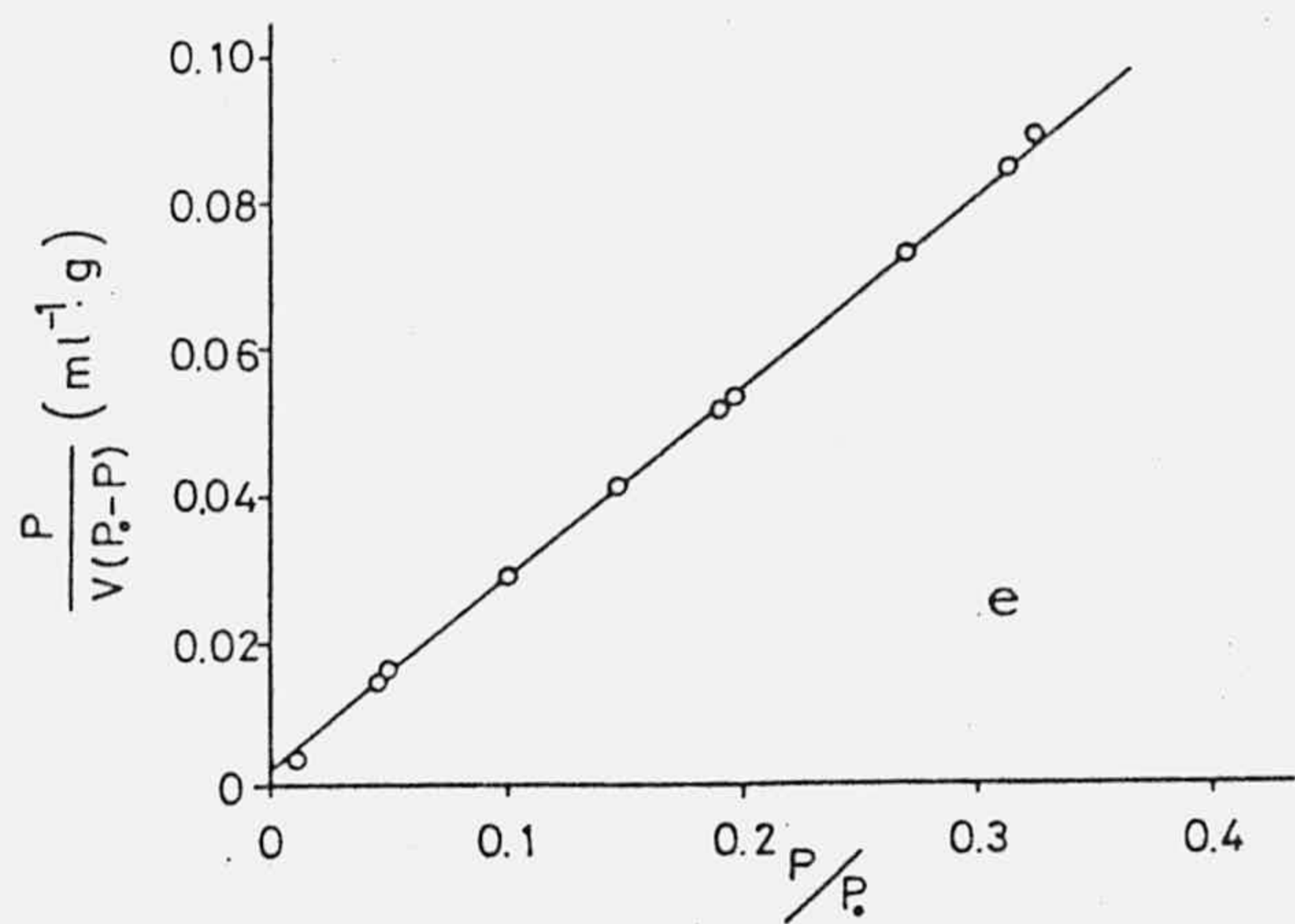


FIGURA 4.2 (Continuación) .- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

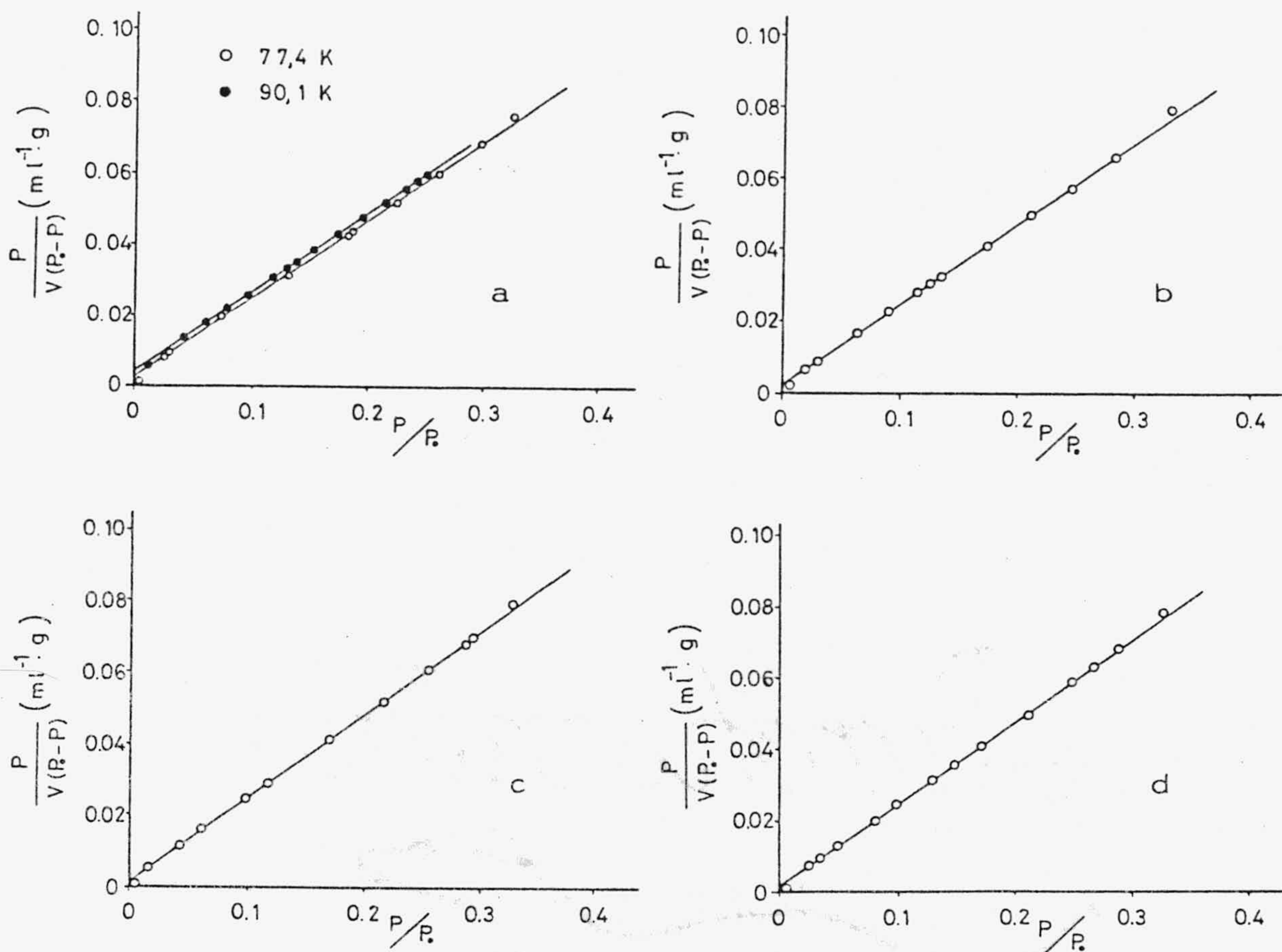


FIGURA 4.3.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de N_2 a 77K para ThP: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

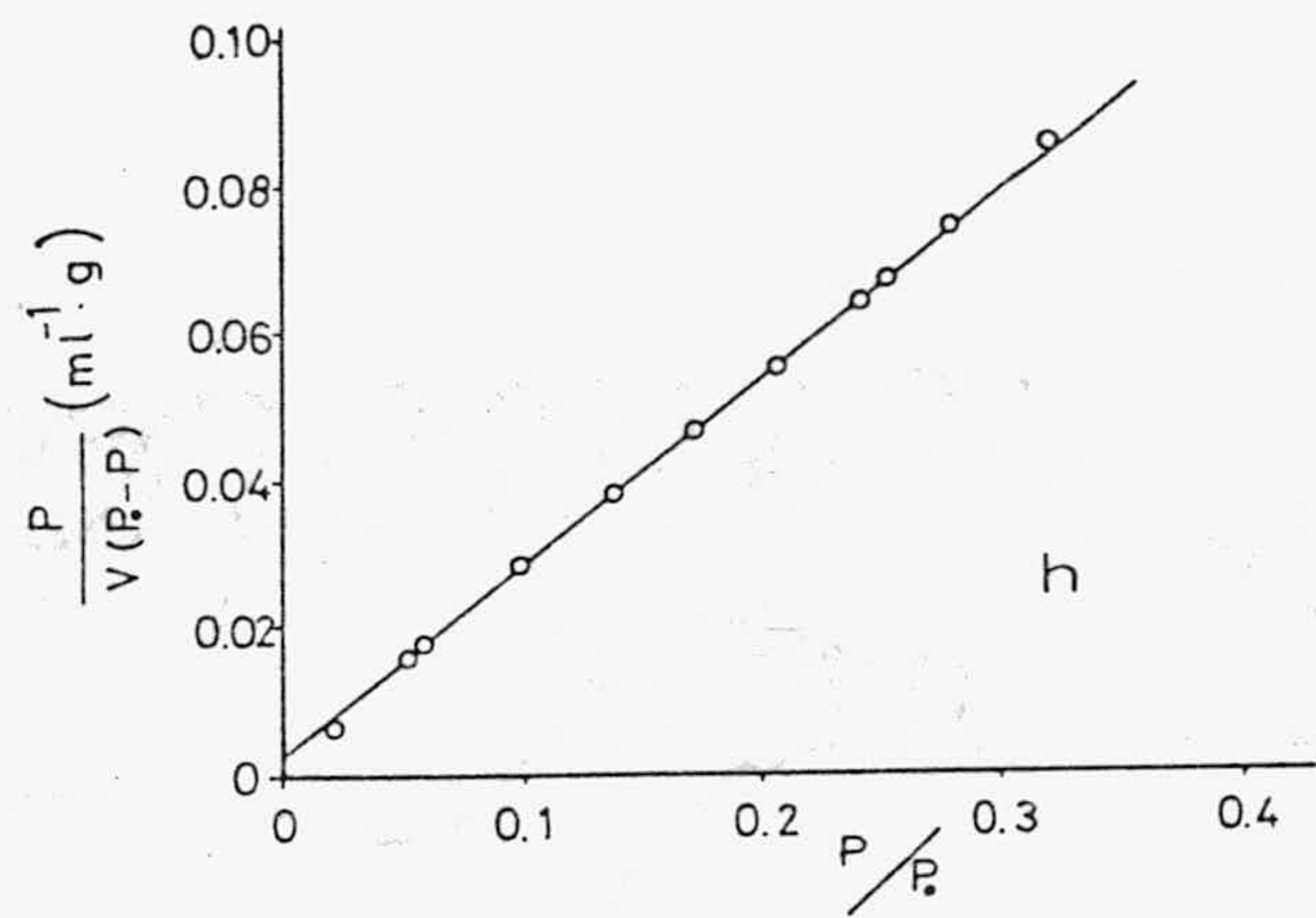
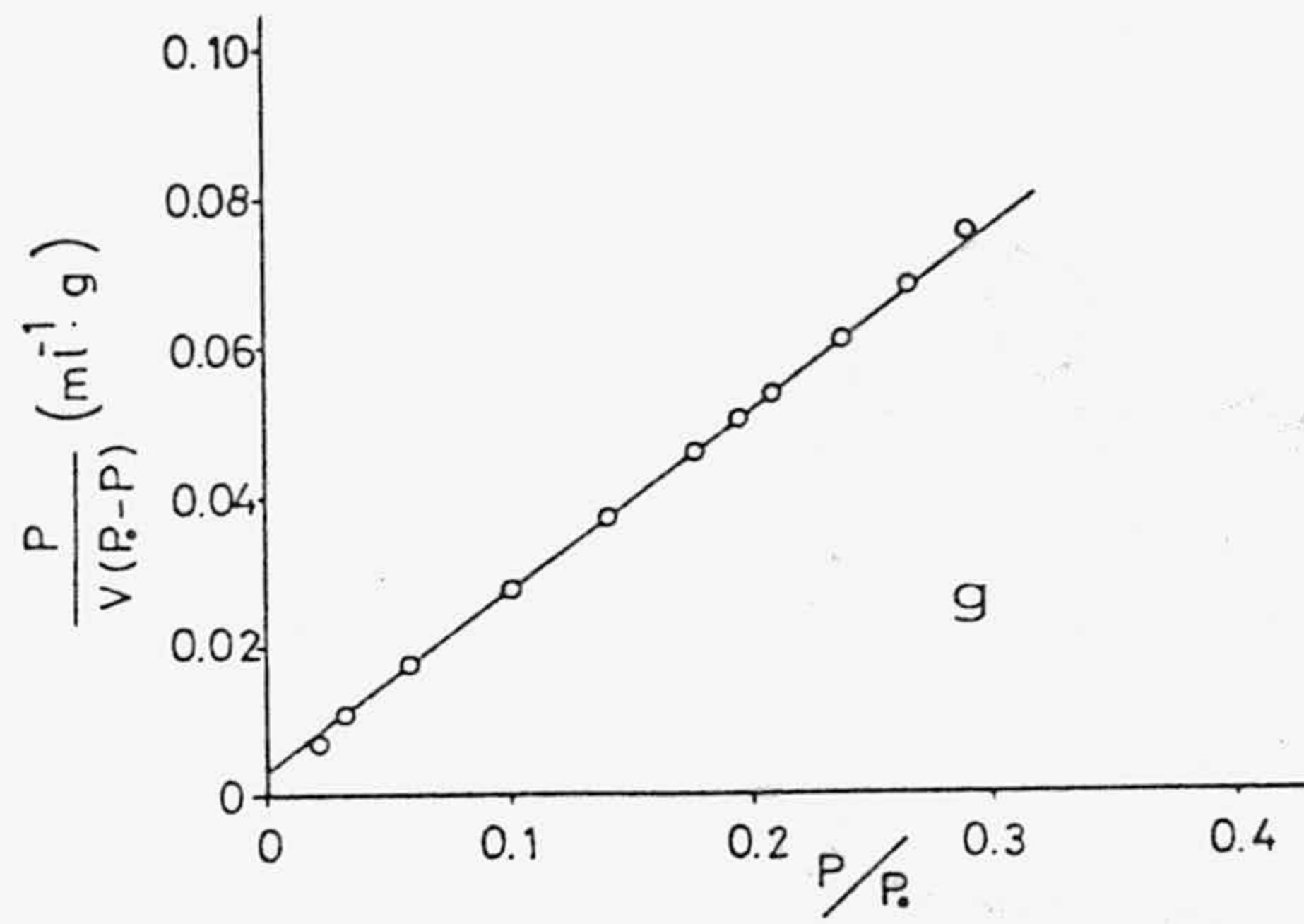
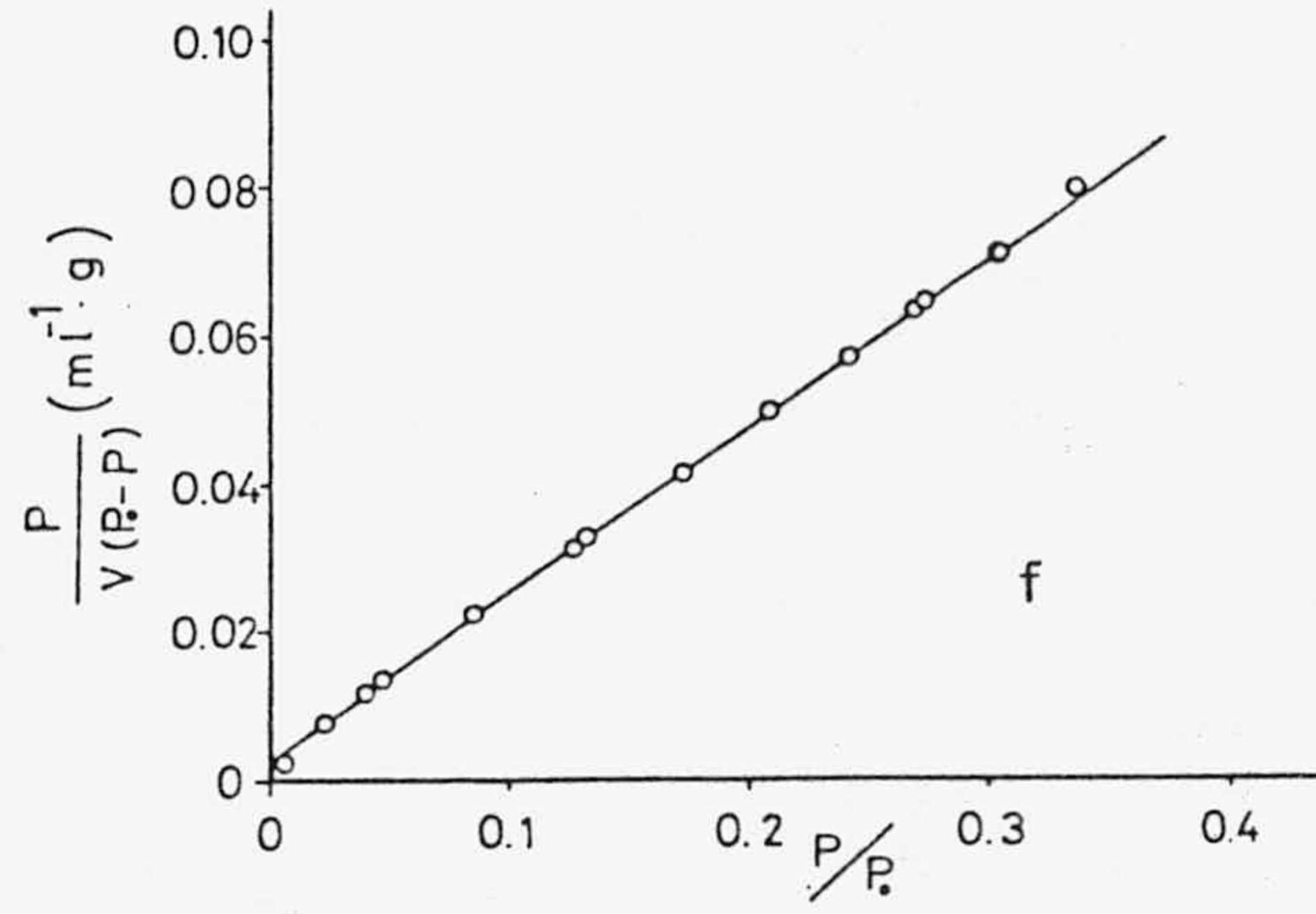
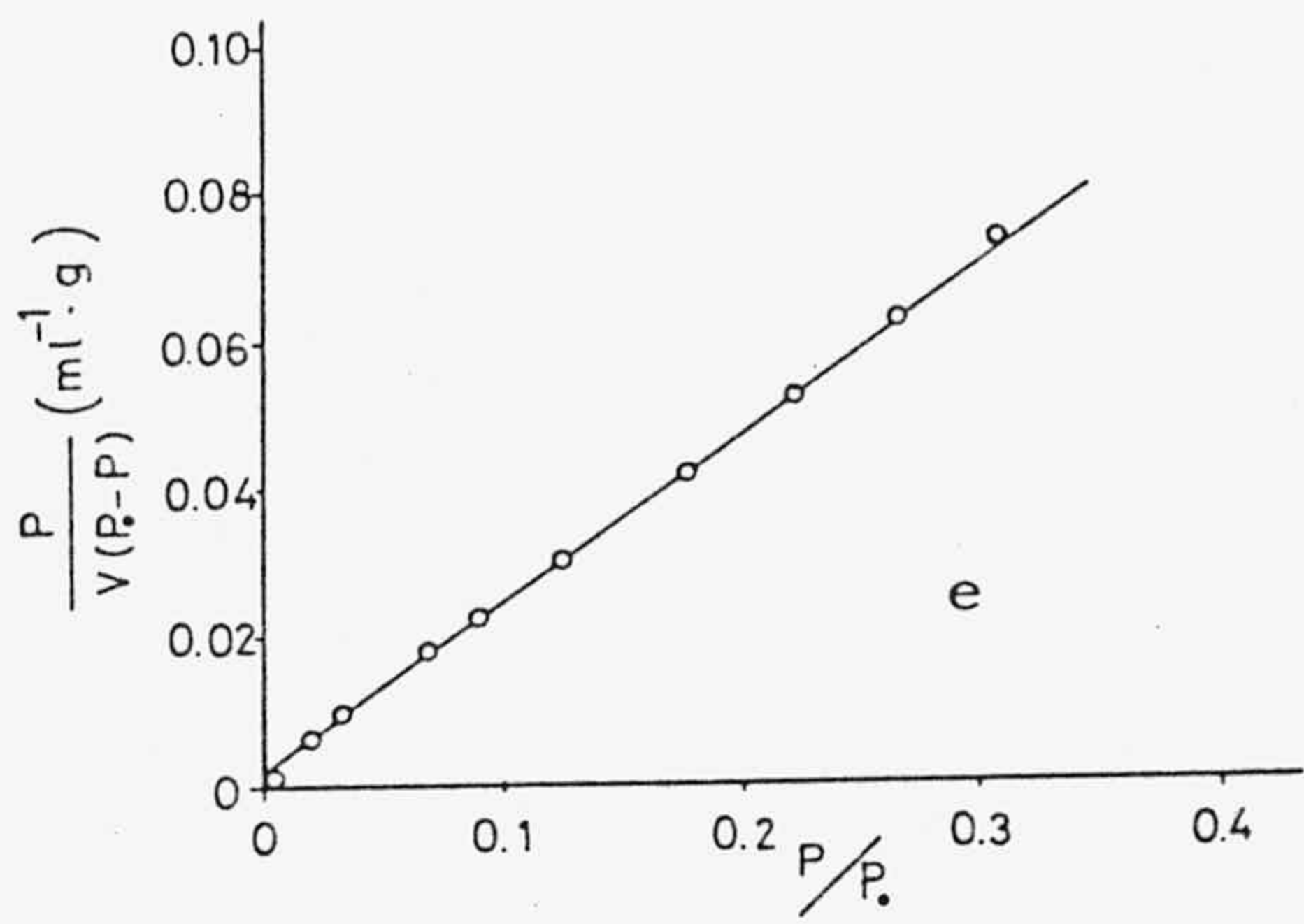


FIGURA 4.3 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

TABLA 4.2

SUPERFICIES ACCESIBLES AL N₂ A 77K

CeP	B. E. T.				LOPEZ-GONZALEZ				D. R. K.			
	V _m *	S**	C	r	V _m *	S**	C	r	V _o *	S**	D	r
110°C (90'1K)	3,6	16	74	0,9999	3,8	16	57	0,9999	3,4	15	-0,046	0,9985
110°C (77'4K)	4,3	19	120	0,9999	4,6	20	73	0,9999	4,4	19	-0,047	1,0000
150°C	3,8	17	105	1,0000	4,0	17	85	0,9998	4,0	17	-0,048	0,9985
200°C	4,0	18	91	0,9999	4,3	19	65	0,9999	4,3	19	-0,051	0,9960
250°C	4,0	18	113	0,9999	4,3	19	65	1,0000	4,1	17	-0,039	1,0000
300°C	3,8	17	97	0,9999	4,1	18	66	0,9999	4,2	18	-0,056	0,9999
400°C	3,5	15	96	1,0000	3,7	16	62	1,0000	3,9	17	-0,058	0,9983
500°C	3,3	14	97	1,0000	3,4	15	70	0,9999	3,7	16	-0,065	1,0000
600°C	1,7	7	93	0,9997	1,7	8	61	1,0000	1,8	8	-0,065	0,9999

* V_m, V_o (ml.g⁻¹)

** S (m².g⁻¹)

TABLA 4.3

SUPERFICIES ACCESIBLES AL N₂ A 77K

ThP	B. E. T.				LOPEZ-GONZALEZ				D. R. K.			
	V _m *	S**	C	r	V _m *	S**	C	r	V _o *	S**	D	r
110°C (90,1K)	4,2	18	74	1,0000	4,5	19	54	0,9999	3,7	16	-0,038	0,9979
110°C (77,4K)	4,4	19	110	0,9999	4,7	21	61	1,0000	4,4	19	-0,044	0,9998
150°C	4,4	19	111	0,9999	4,7	20	74	0,9999	4,2	18	-0,035	0,9983
200°C	4,3	19	135	0,9999	4,6	20	74	0,9999	4,1	18	-0,034	1,0000
250°C	4,4	19	131	0,9998	4,7	20	66	1,0000	4,4	19	-0,042	0,9989
300°C	4,4	19	114	0,9999	4,7	20	67	1,0000	4,4	19	-0,042	0,9996
400°C	4,4	19	101	0,9999	4,6	20	65	0,9999	4,5	20	-0,047	0,9927
500°C	4,0	18	95	1,0000	4,2	18	74	0,9999	4,0	17	-0,041	0,9994
600°C	4,0	17	104	0,9999	4,2	18	70	0,9999	3,7	16	-0,033	1,0000

* V_m, V_o (ml.g⁻¹)** S (m².g⁻¹)

b) Ecuación de López-González

La ecuación propuesta por López-González (120) es:

$$\frac{P}{2VP_0} \left[\frac{P_0}{P_0 - P} + \frac{P_0 + P}{P_0} \right] = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1/2}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{IV.3})$$

en la que todas las magnitudes tienen el mismo significado que en la ecuación de B.E.T.

La aplicación de la ecuación (IV.3) a los datos de las Tablas 3.4 y 3.19 aparece representada en las Figuras 4.4 y 4.5.

Los valores de V_m calculados para las muestras de CeP y ThP, se indican, respectivamente en las Tablas 4.2 y 4.3.

c) Ecuación D.R.K.

La ecuación de Dubinin Radushkevich (121) está basada en la teoría de Polanyi y viene dada por:

$$\lg V = \lg V_0 - D \lg^2 \frac{P_0}{P} \quad (\text{IV.4})$$

en la que V_0 es el volumen de microporos del adsorbente, que se expresa como volumen del adsorbato en estado líquido; $D = 2,303^2 K(RT/\beta)^2$, siendo K y β constantes características del adsorbente. Las demás magnitudes tienen el significado ya indicado.

Aún cuando la ecuación (IV.4) fue desarrollada para el estudio de sólidos microporosos una de sus principales

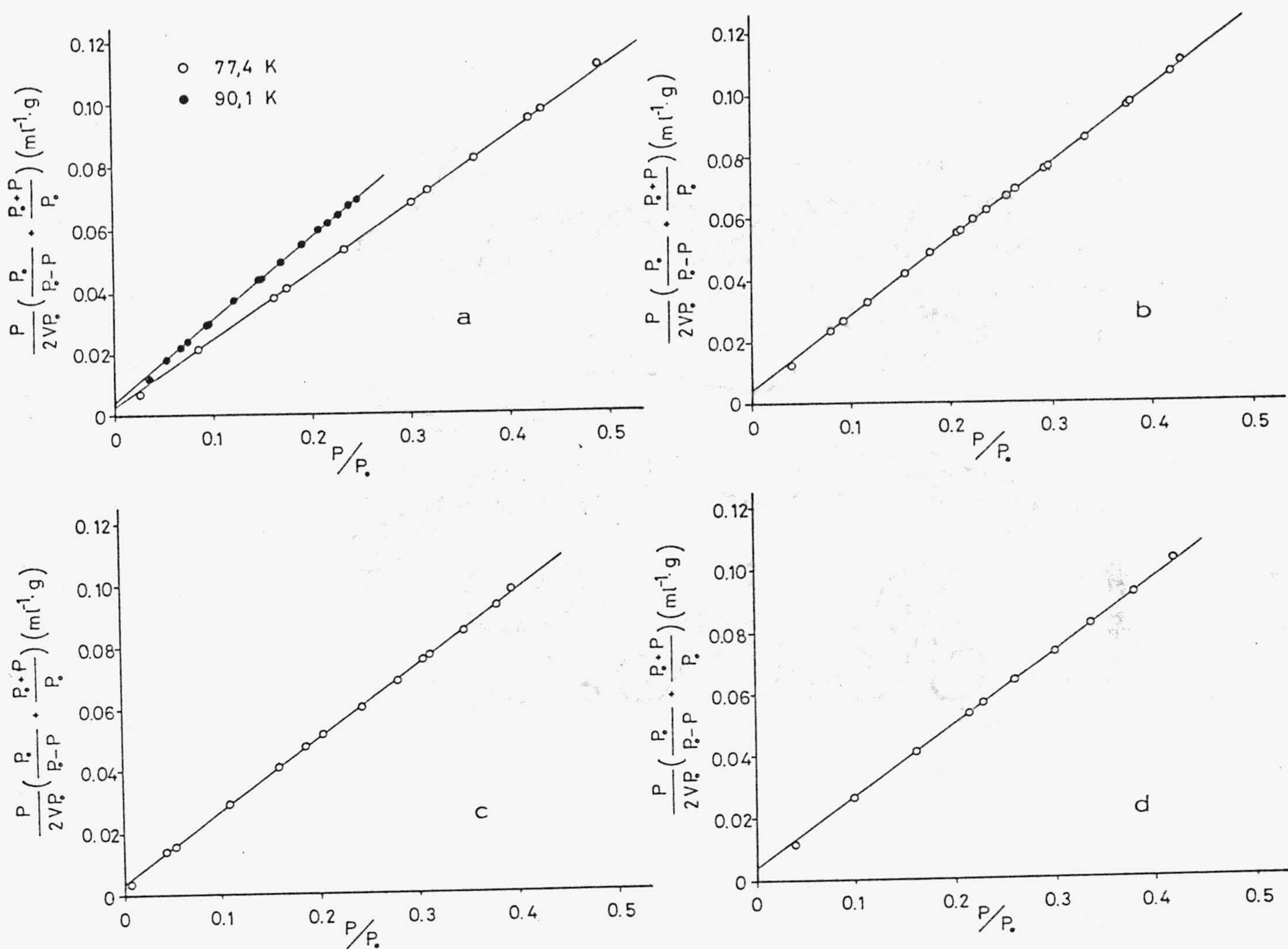


FIGURA 4.4.- Aplicación de la ecuación de López-González a los datos de adsorción de N_2 a 77K para CeP: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

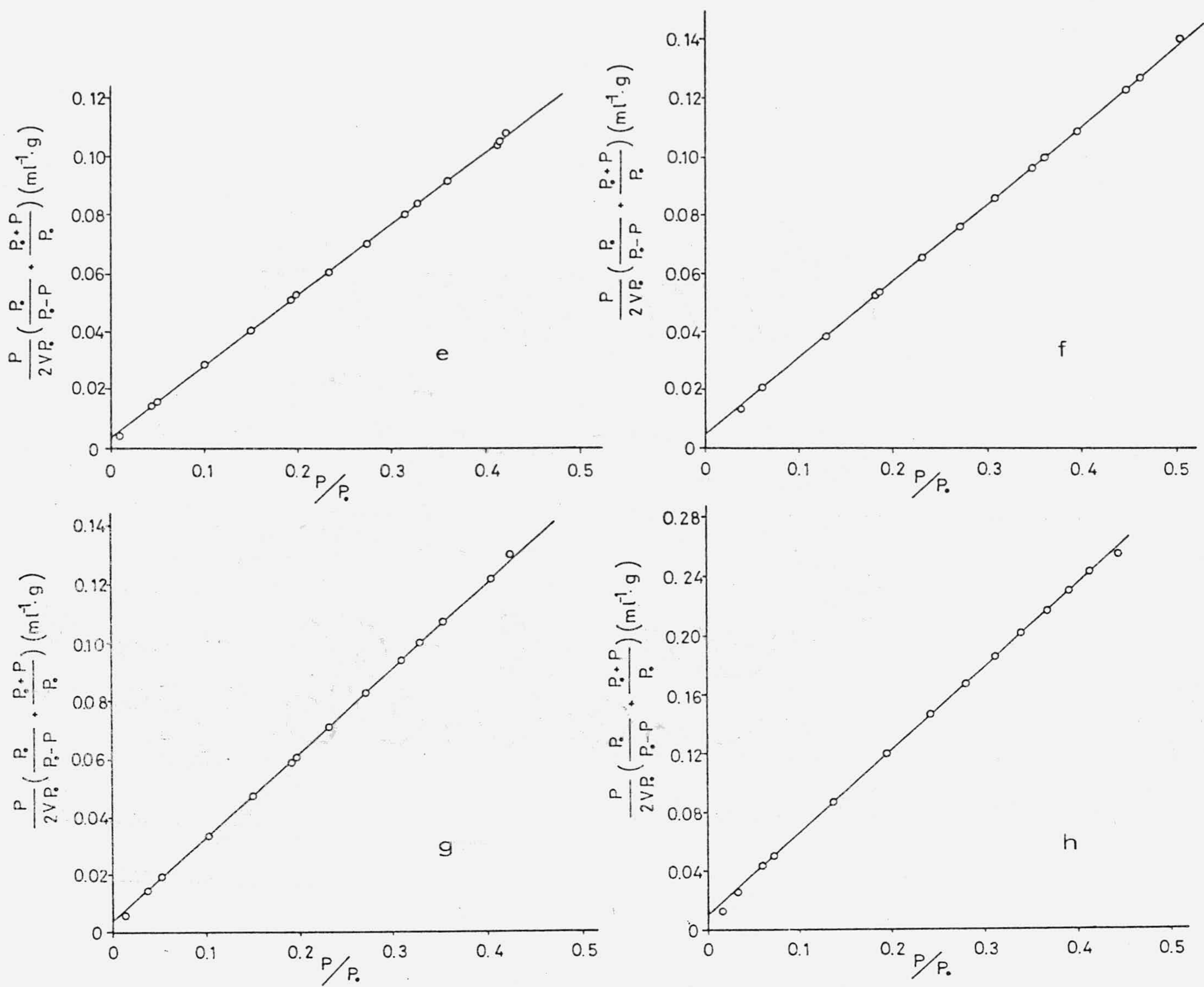


FIGURA 4.4 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

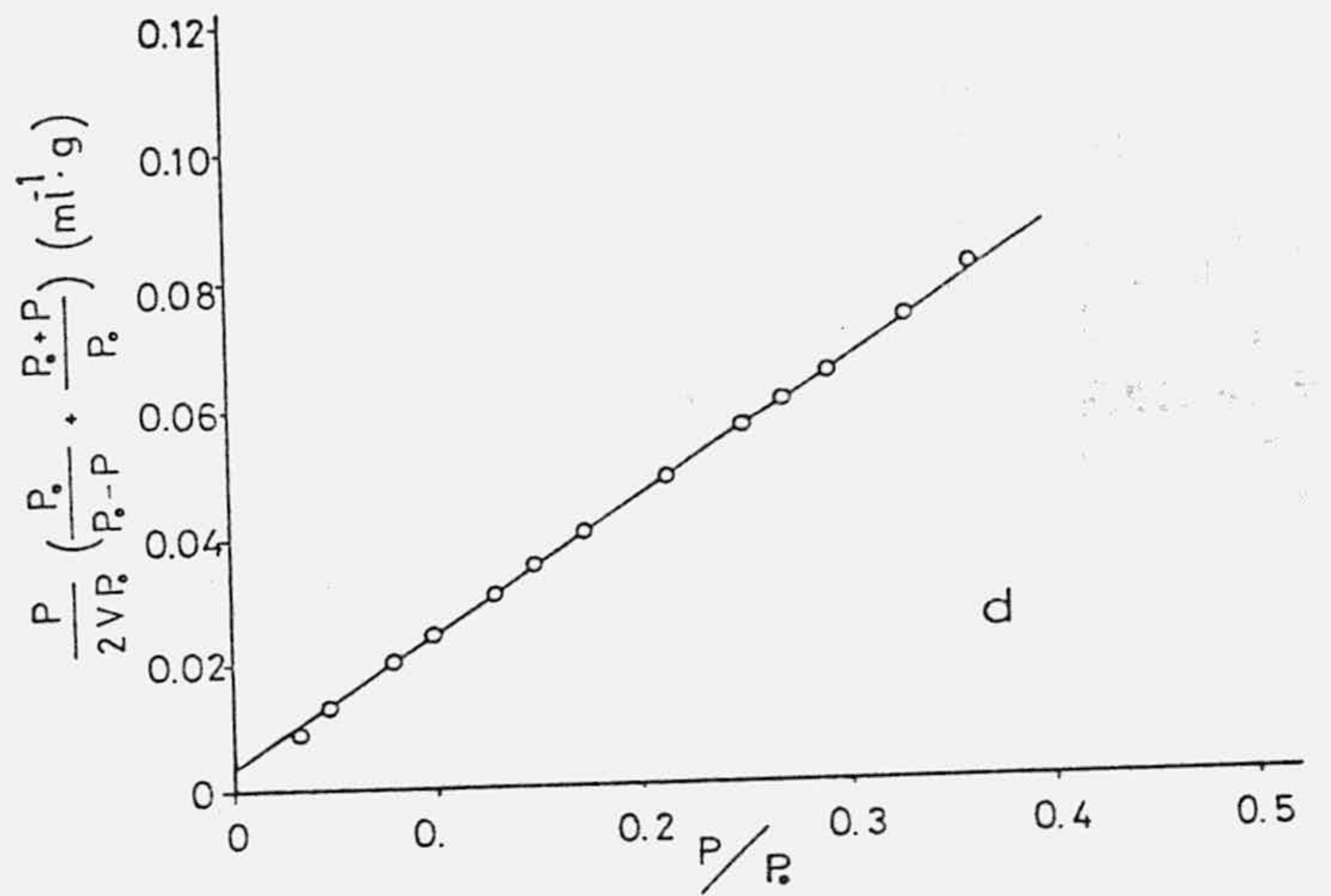
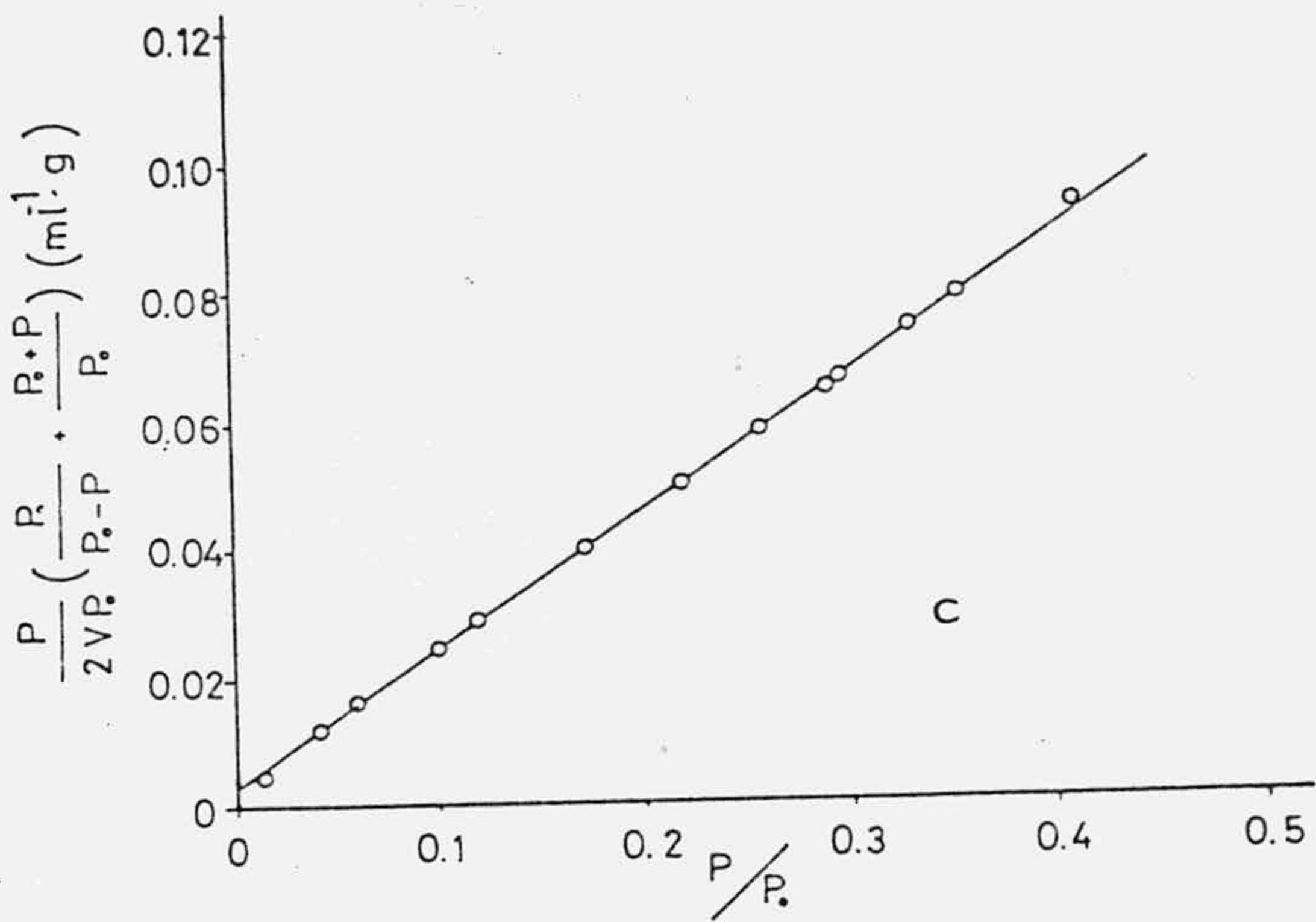
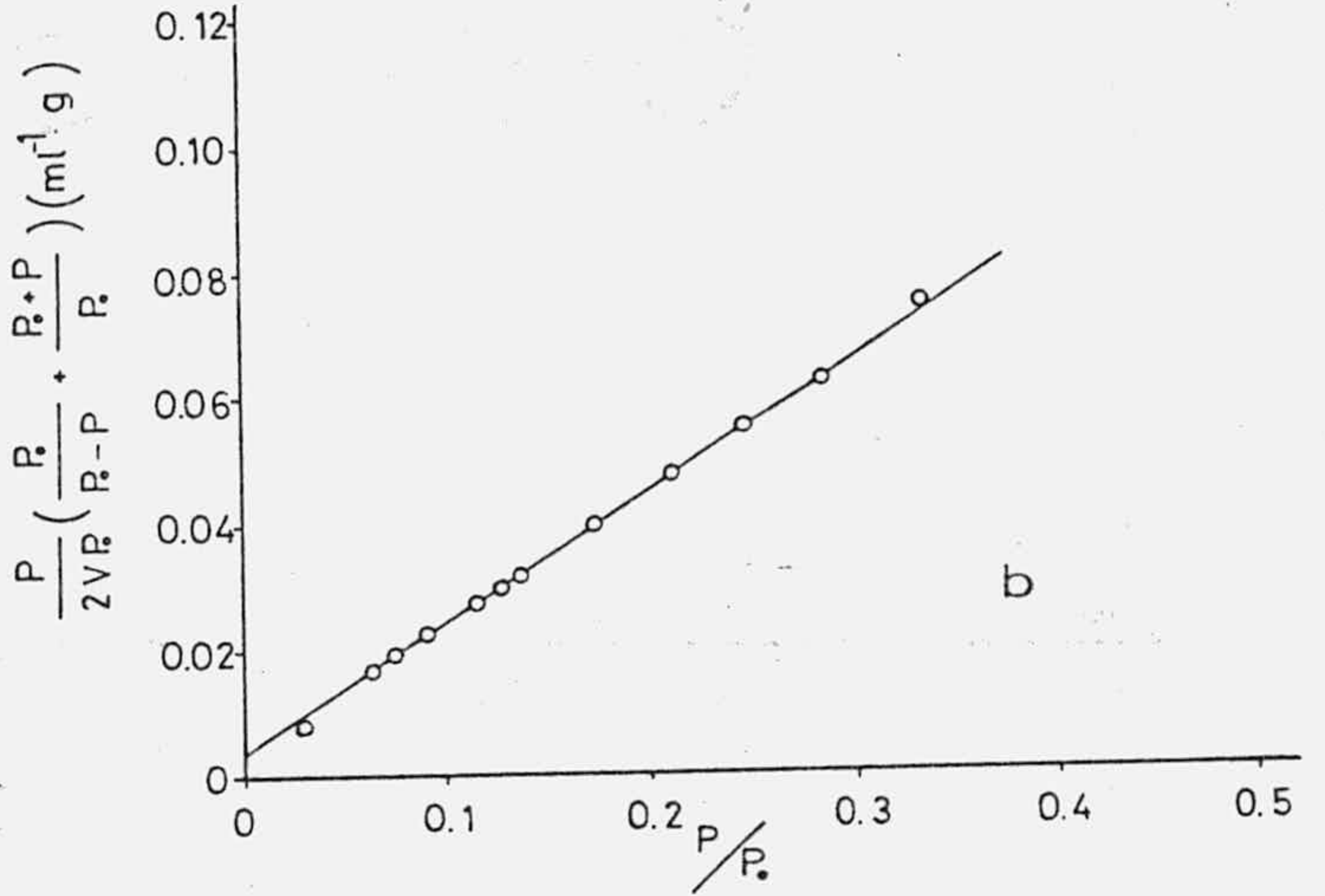
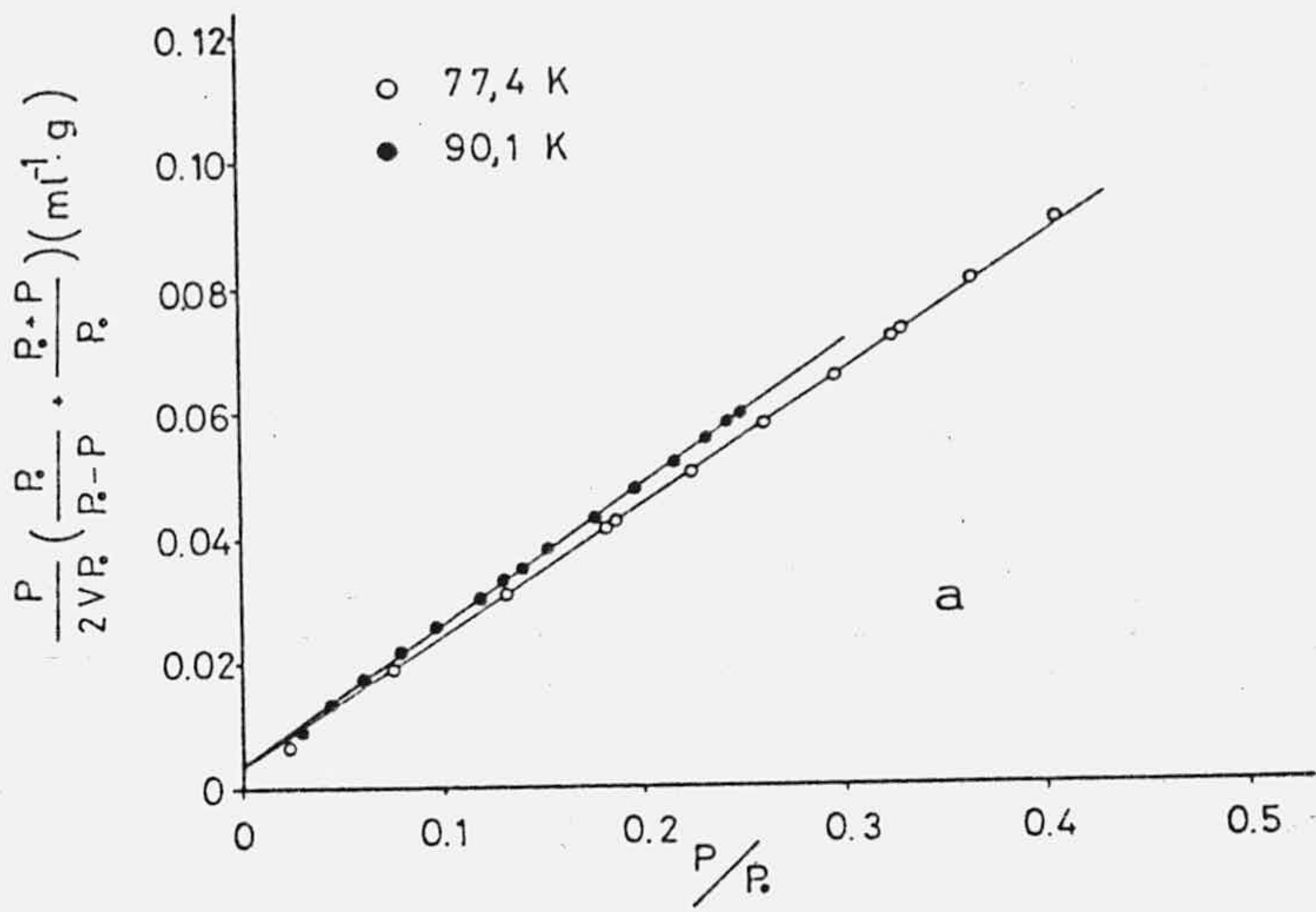


FIGURA 4.5.- Aplicación de la ecuación de López-González a los datos de adsorción de N_2 a 77K para ThP: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

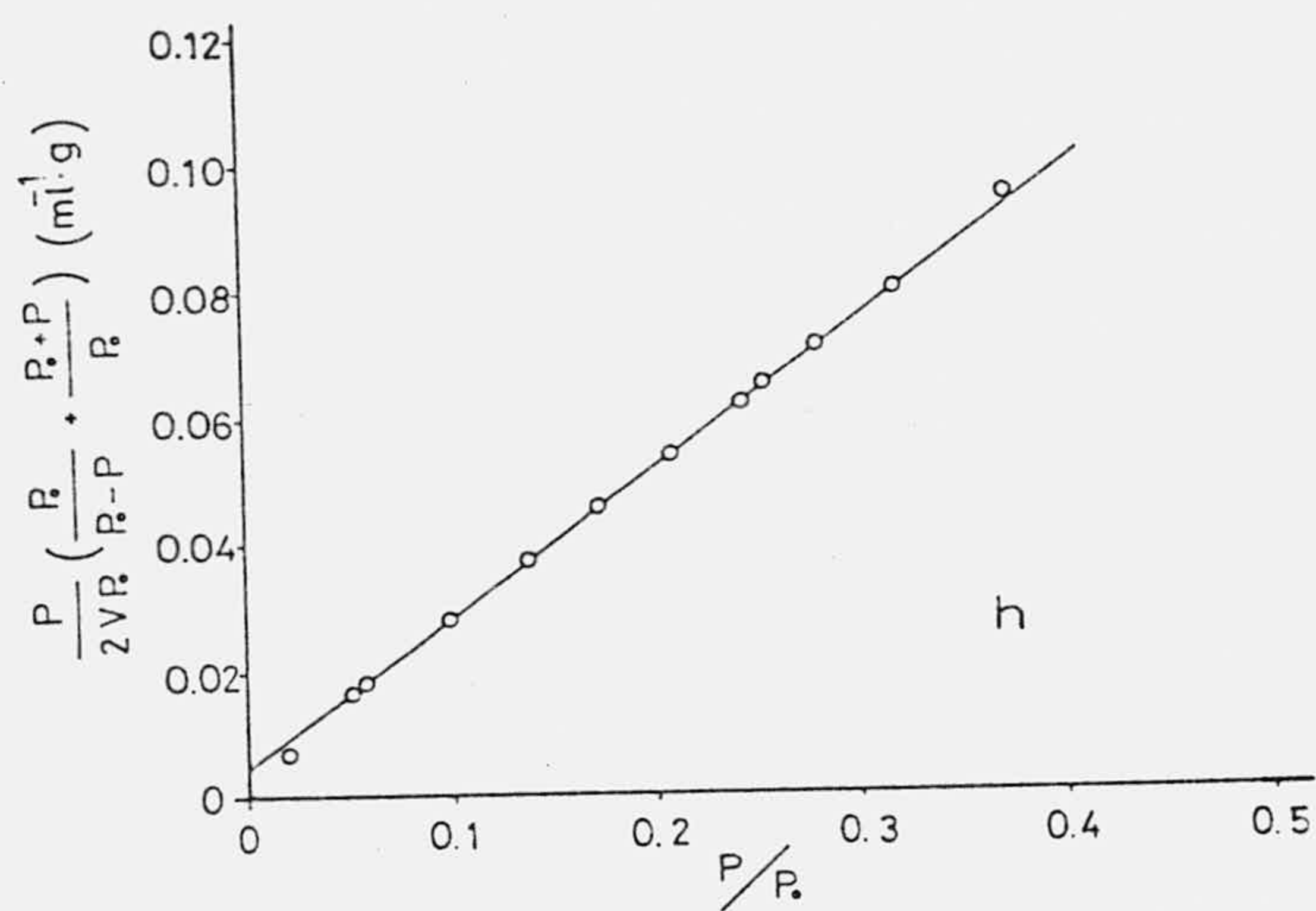
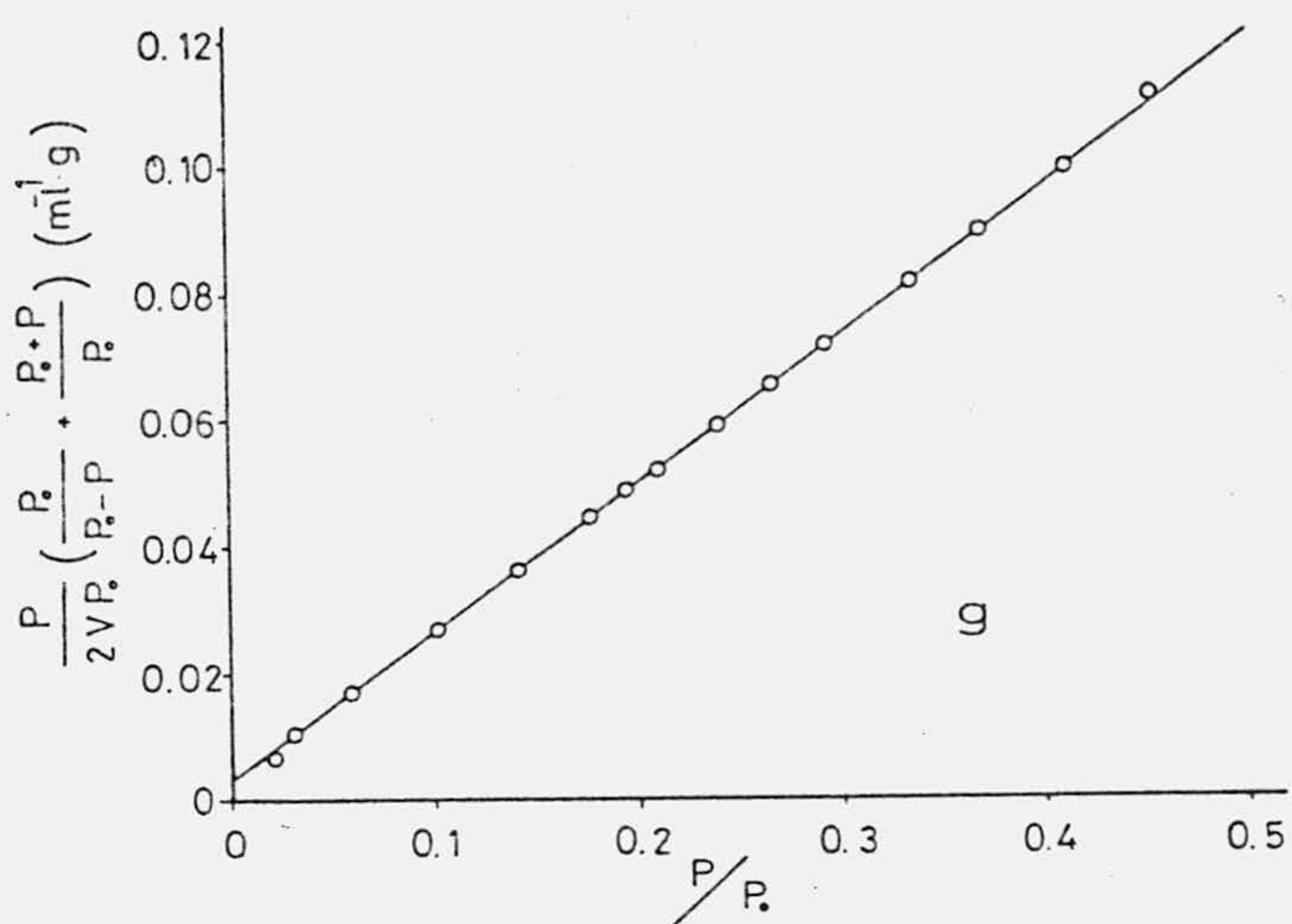
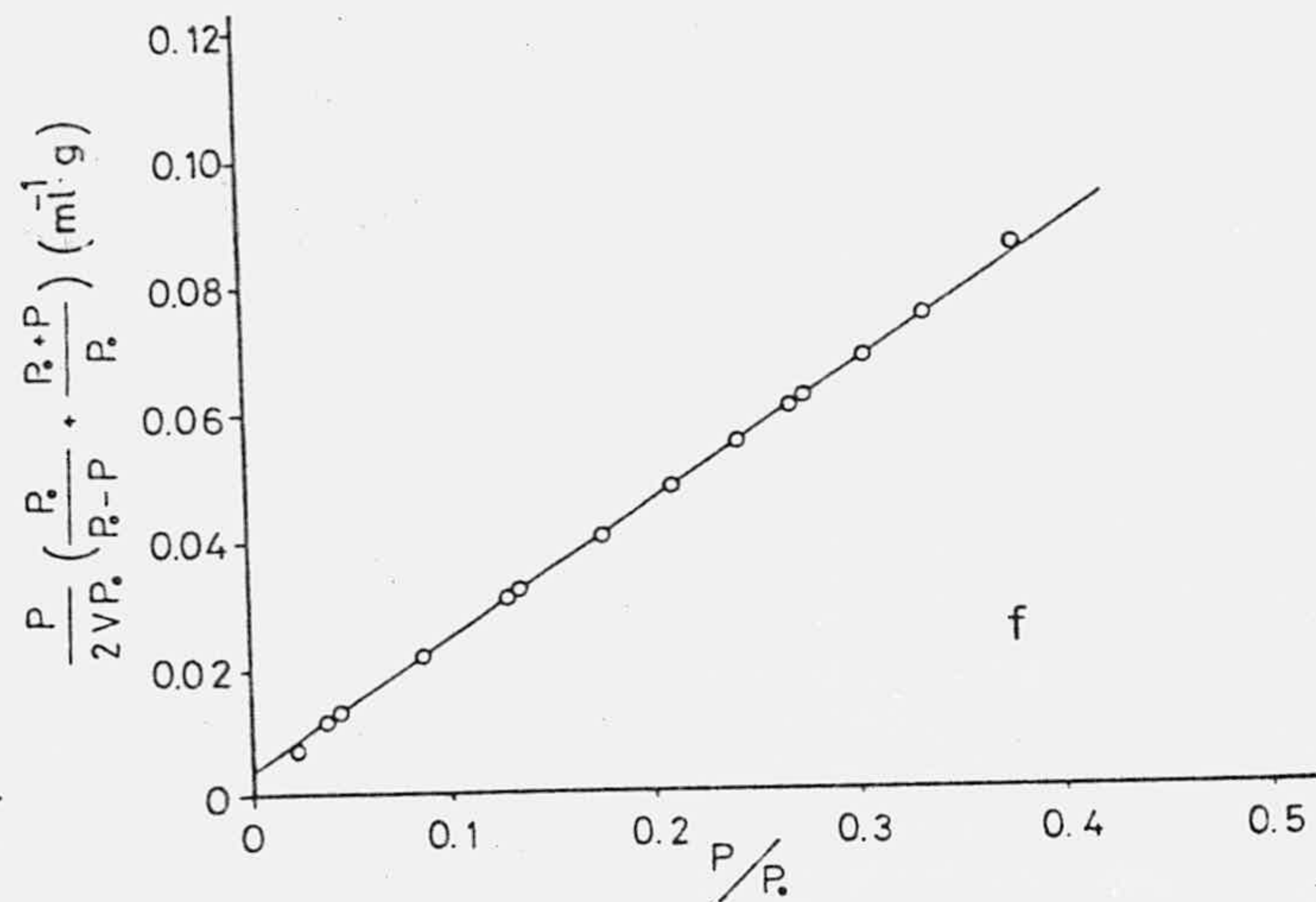
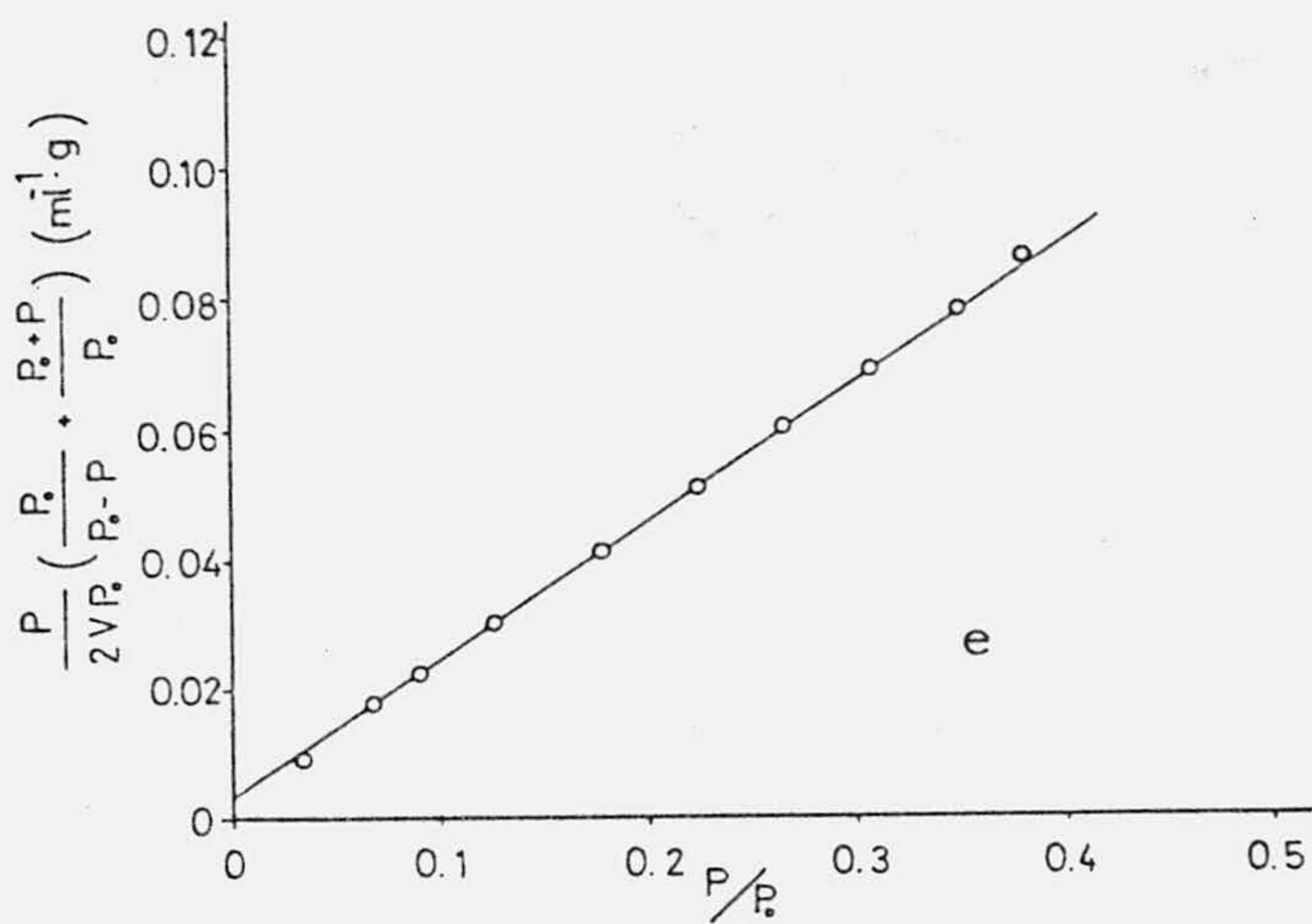


FIGURA 4.5 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

críticas se debe, a que también se cumple para los no porosos, lo que hace pensar que sea aplicable a todo tipo de sólidos. En el mecanismo de adsorción propuesto por D-R, el proceso responde al llenado de los poros más que al cubrimiento de su superficie. Por ello, V_0 responde al volumen de microporos.

No obstante en 1959, Kaganer (122) sugirió que la ecuación anterior, en forma modificada, también podría ser utilizada para la determinación de la superficie específica si se sustituye el concepto de llenado de microporos por el de cubrimiento de la superficie. De acuerdo con ello, la ecuación Dubinin-Radushkevich-Kaganer (D.R.K.) es idéntica a la (IV.4) en la que todos los símbolos tienen el significado ya indicado, salvo que la relación V/V_0 indica la fracción de superficie cubierta por las moléculas de adsorbato.

La aplicación de la ecuación (IV.4) a los datos de las Tablas 3.4 a 3.19, conduce a los resultados que se representan en las Figuras 4.6 y 4.7.

Los valores de V_0 obtenidos se indican, asimismo en las Tablas 4.2 y 4.3 para las muestras de CeP y ThP respectivamente.

A la vista de las Figuras 4.2 a 4.7, cabe destacar que, tal como era de esperar, la ecuación que presenta una mayor zona de aplicabilidad es la de B.E.T., dado que el modelo fue desarrollado, precisamente, para sólidos no porosos; mientras que la ecuación de D.R.K. es la que peor cumple, dado que fue establecida para sólidos microporosos.

Aún cuando el valor de V_m debería ser suficiente para conocer la capacidad adsorbente de un sólido, sin embar-

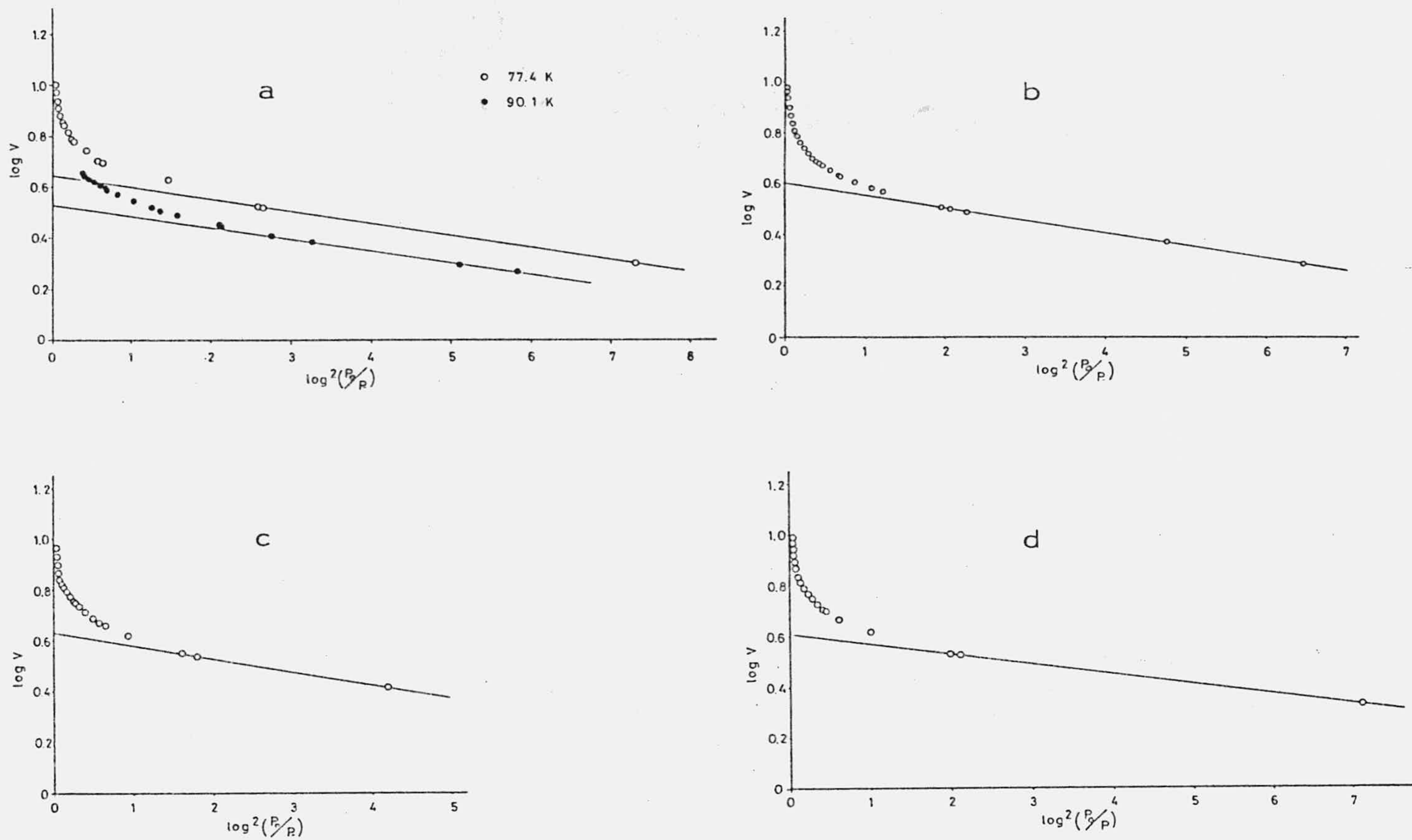


FIGURA 4.6.- Aplicación de la ecuación de D.R.K. a los datos de adsorción de N_2 a 77K para CeP: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

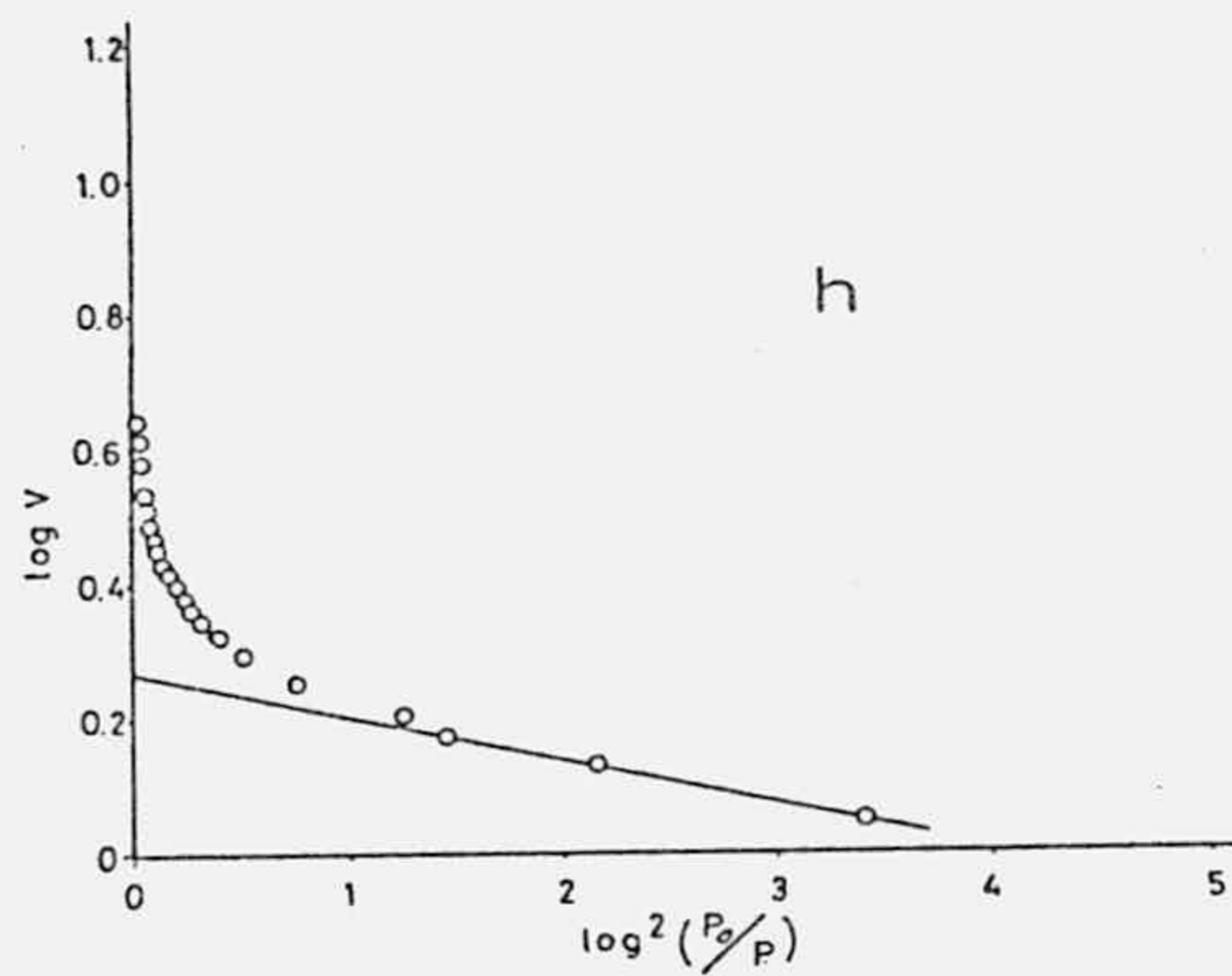
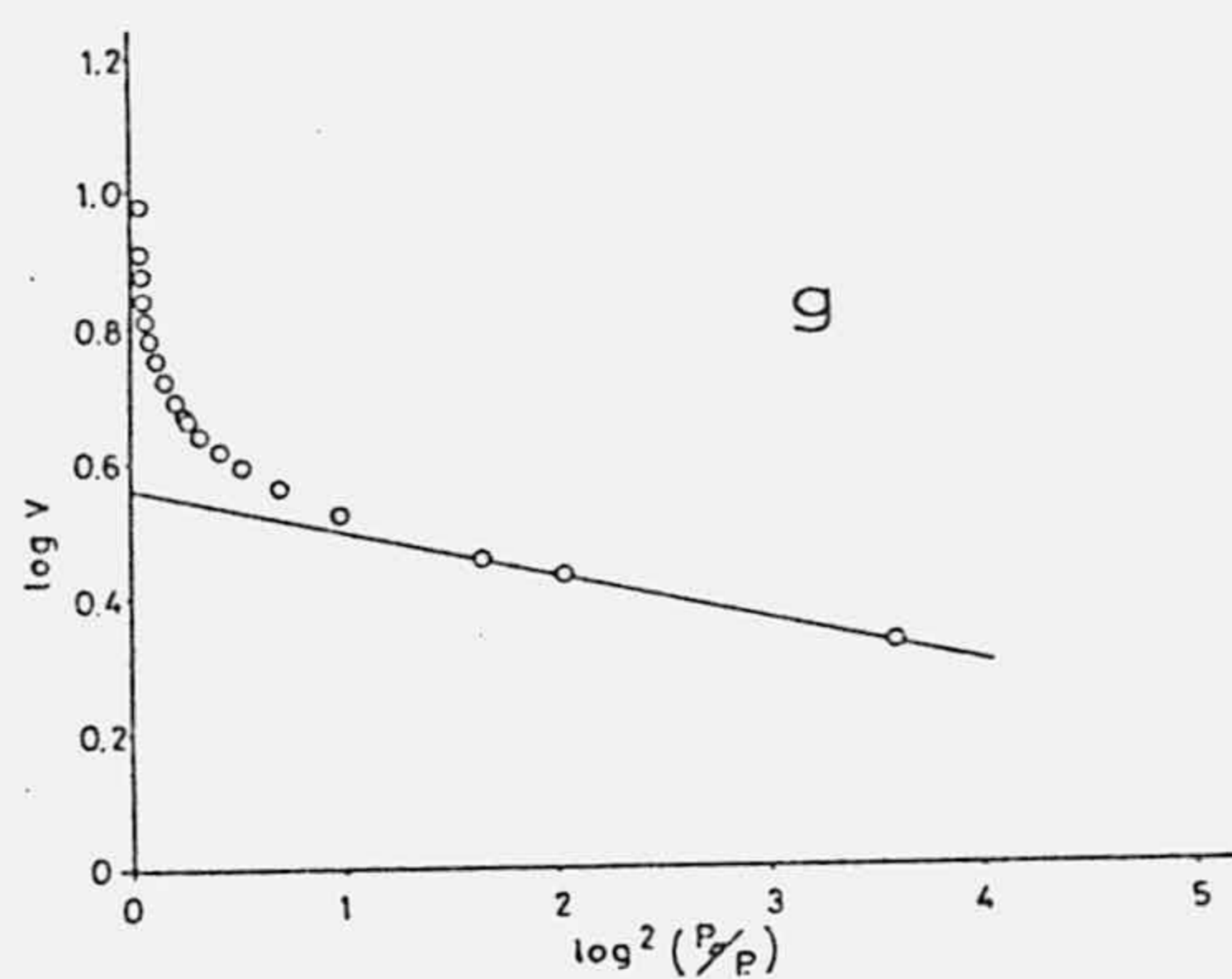
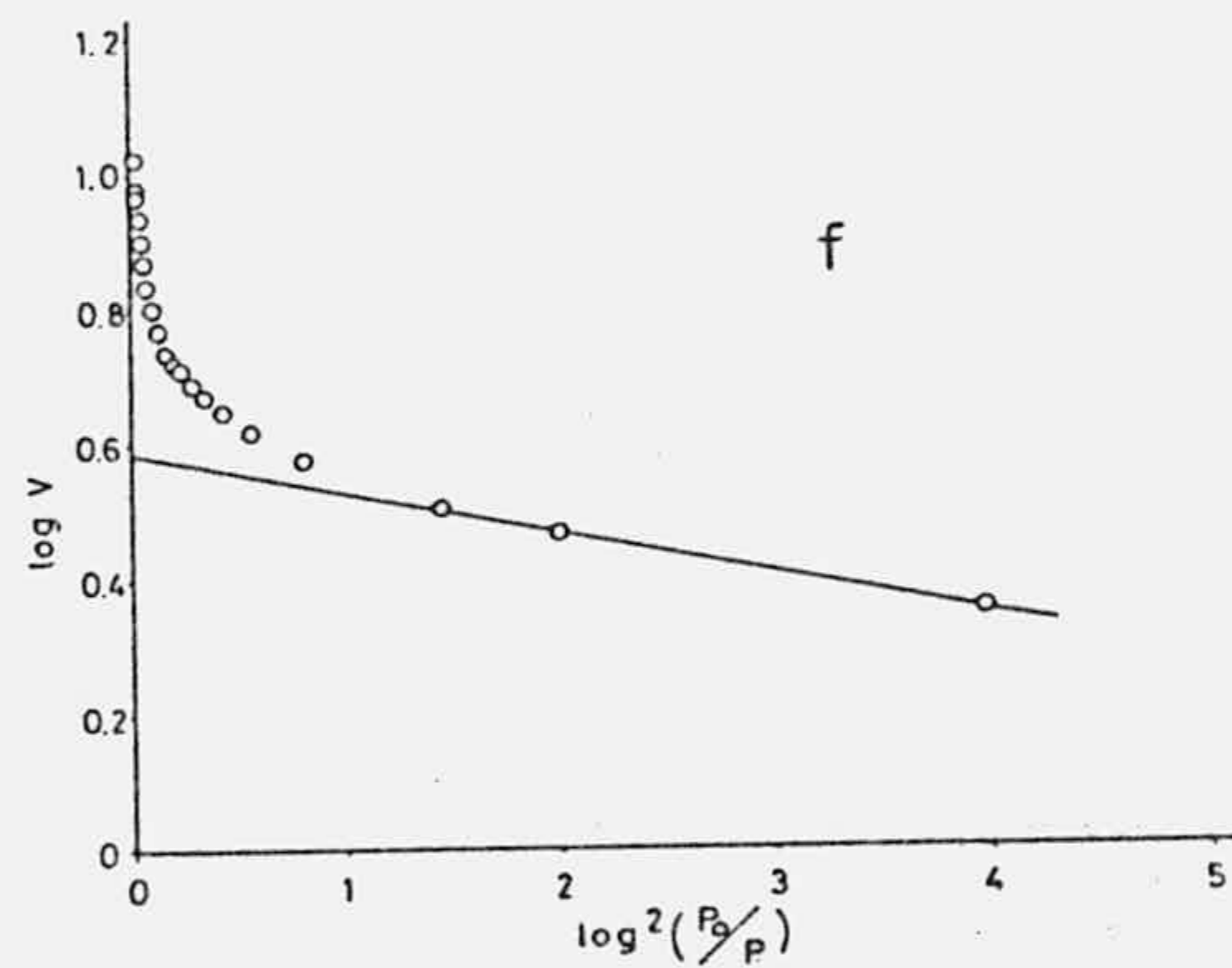
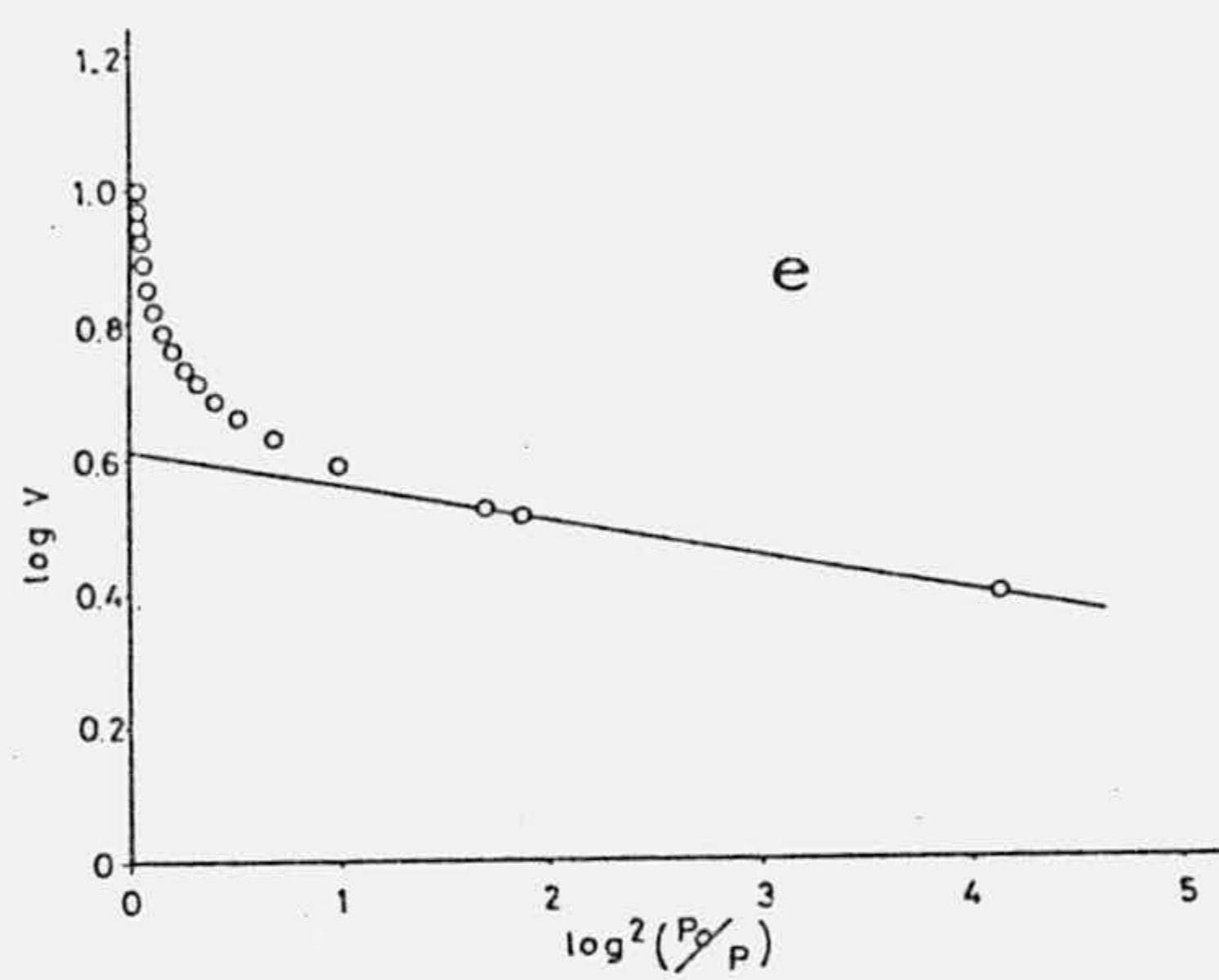


FIGURA 4.6 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

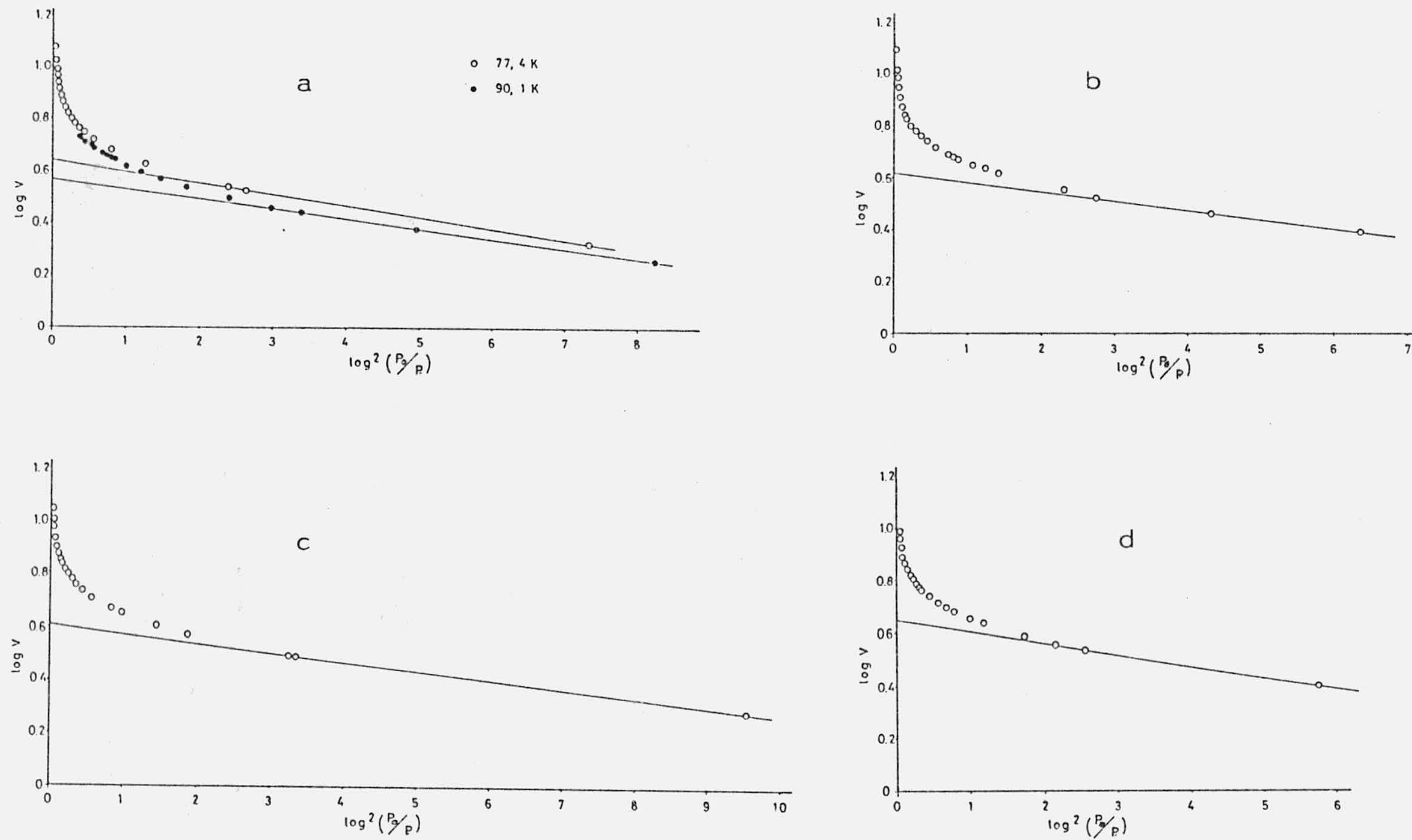


FIGURA 4.7.- Aplicación de la ecuación de D.R.K. a los datos de adsorción de N_2 a 77K para ThP: a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

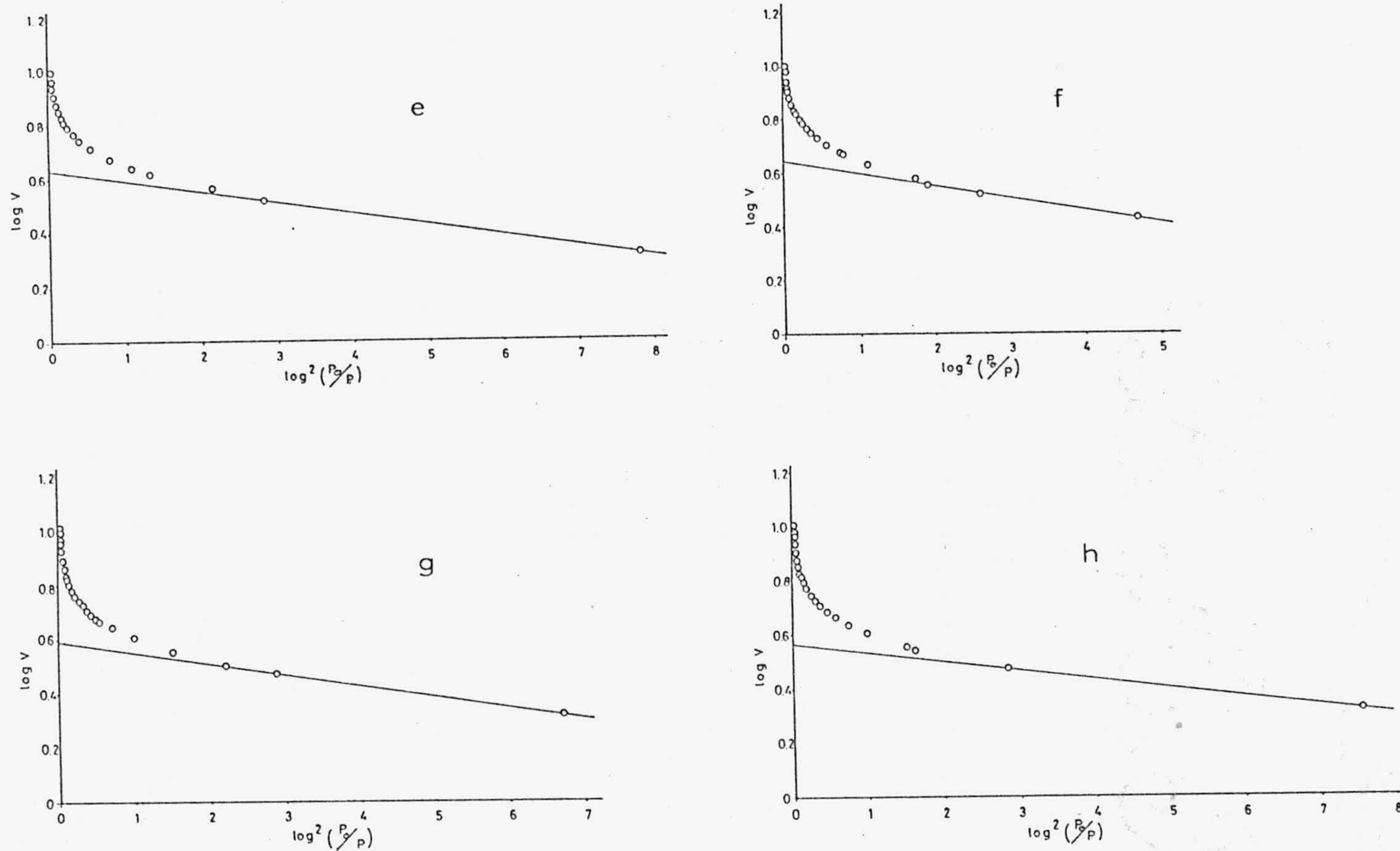


FIGURA 4.7 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

go, es de gran utilidad el transformar este valor en el de superficie específica. Para ello, además de conocer el valor de V_m , es necesario conocer el de A_m , superficie ocupada por cada molécula de adsorbato.

Existen diferencias entre los autores a la hora de asignar valores a A_m . En la presente memoria se ha adoptado aquél que se utiliza con más frecuencia en la bibliografía para la molécula de nitrógeno a 77K. Dicho valor es de $16,2 \text{ \AA}^2$ (113, 124).

A partir de los valores de V_m , y del de A_m indicados, se han calculado los valores de la superficie específica de la muestra accesible a las moléculas de N_2 a la temperatura de 77K. Dichos valores se recogen en las Tablas 4.2 y 4.3 para las muestras de CeP y ThP respectivamente.

En la Figura 4.8 se han representado los valores de la superficie accesible al N_2 a 77K, de las muestras de CeP y ThP, calculada por la aplicación del modelo de B.E.T.; se observa en ella que los valores de las superficies de ambos materiales son semejantes y que presentan una gran estabilidad frente al tratamiento térmico, ya que el valor de tal parámetro disminuye muy suavemente hasta la temperatura de 500°C , a partir de la cual, se observa, en la curva correspondiente al CeP, un acusado descenso. Las muestras de ThP mantienen una mayor constancia en la extensión de la superficie, incluso en las muestras activadas previamente a 600°C . Probablemente, la diferencia de comportamiento entre ambas sustancias sea debida a la reducción del Ce(IV) a Ce(III) que tiene lugar en las muestras de CeP.

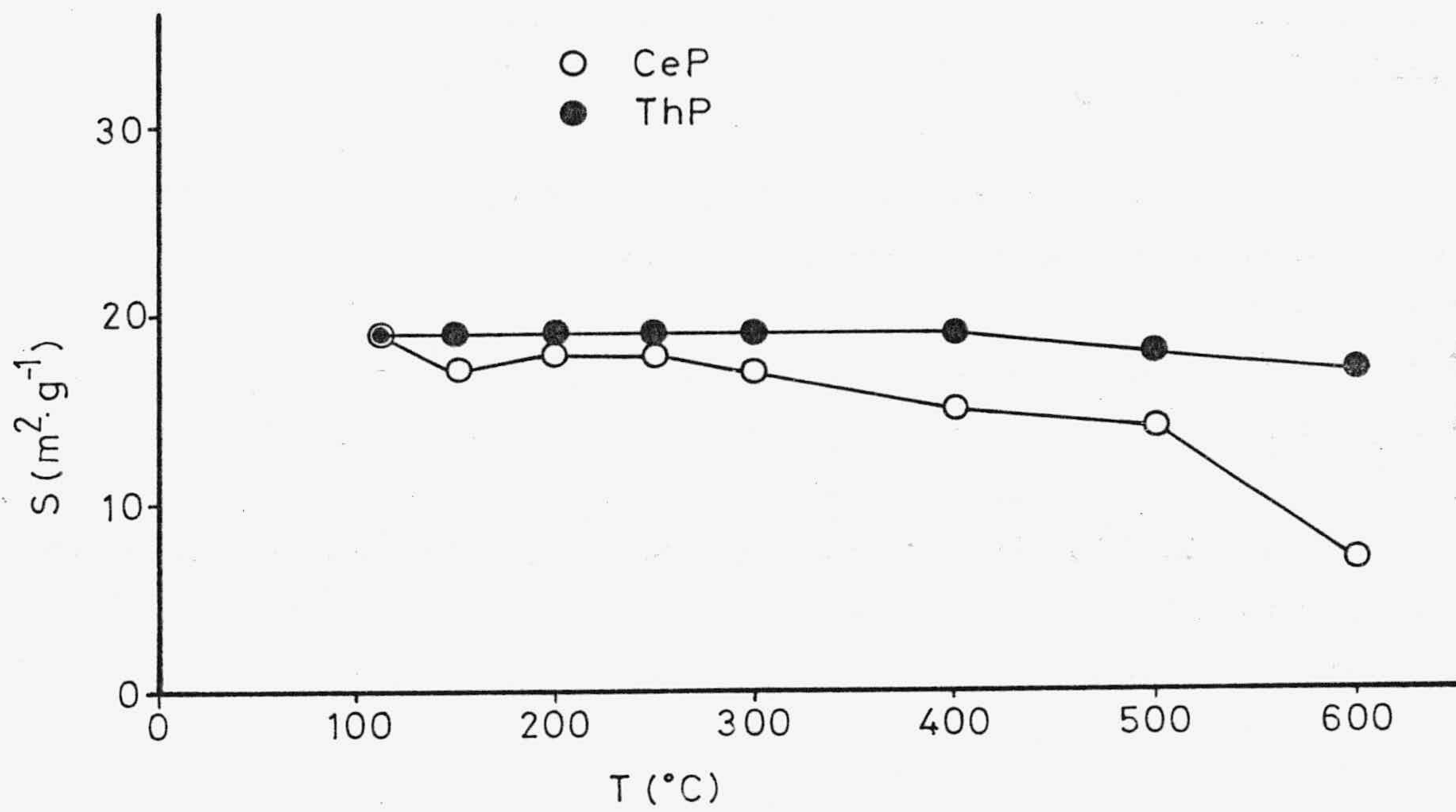


FIGURA 4.8.- Superficie accesible al N_2 a 77K de las muestras de CeP y ThP calculada por la aplicación del modelo de B.E.T.

Los valores calculados por nosotros son análogos a los medidos por Horsley y Nowell (88,89) en muestras de α -fostado de circonio.

Iguales consideraciones podríamos hacer considerando los valores de la superficie específica calculados por los métodos de López-González ó D.R.K.

En las Tablas 4.2 y 4.3 se incluyen los valores de V_m y S correspondientes a la adsorción de N_2 a 90K. Dichos valores son algo inferiores a los determinados a 77K, lo cual confirma que la adsorción de N_2 en nuestras muestras tiene lugar mediante un proceso de tipo físico.

Tal como se recomienda por Sing y otros ilustres investigadores en el campo de la adsorción (113), hemos consignado en las Tablas 4.2 y 4.3 los valores de la constante C de la ecuación de B.E.T. sin convertirlos en entalpías de adsorción, ya que no suministran una medida cuantitativa de la misma, sino que representan una mera indicación de la magnitud de la energía de interacción entre la superficie de las muestras estudiadas y las moléculas de N_2 . En todos los casos C adopta valores de alrededor de 100, lo cual, como ya admitimos implícitamente al asignar nuestras isothermas al tipo II de la clasificación de BDDT, supone un ángulo agudo del tramo inicial de la isoterma y la posibilidad de determinar visualmente el punto B.

4.1.7.3.- Porosidad

Tal como hemos indicado en el apartado 4.1.7, la porosidad de las muestras de CeP y ThP activadas a las dife-

rentes temperaturas, se ha estudiado utilizando dos técnicas distintas. Los poros mas pequeños, los posibles microporos y parte de los mesoporos, se han determinado aplicando a las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K, los métodos de Cranston e Inkley(114) y el de Pierce (115,116), que nos proporcionan información acerca de la distribución del tamaño de poros en esta zona. El estudio de los poros de diámetro superior a 75 \AA se ha realizado utilizando la porosimetría de mercurio.

Para establecer los límites entre las distintas clases de poros, hemos seguido las normas dadas por la I.U.P.A.C. (113,125).

a) Volumen de poros

La evaluación del volumen de poros de un adsorbente se realiza por métodos muy diferentes en función del tipo de poros a determinar. Dubinin, al igual que otros autores, (118,126), considera que el llenado de los microporos, en sólidos microporosos, tiene lugar con el adsorbato en forma líquida. Por ello la aplicación de la ecuación de D.R.K. anteriormente indicada, a las isothermas de adsorción de N_2 a 77K, permite calcular los valores V_0 , indicados en las Tablas 4.2 y 4.3, los cuales, convenientemente modificados para referirlos a N_2 en estado líquido, se indican en la Tabla 4.4 y se representan en la Figura 4.9.

En la Tabla 4.4 podemos observar que el volumen de microporos varía para las muestras de CeP entre $7,0 \times 10^{-3} \text{ ml.g}^{-1}$ y $3,0 \times 10^{-3} \text{ ml.g}^{-1}$, y entre $7,0 \times 10^{-3} \text{ ml.g}^{-1}$ y $5,9 \times 10^{-3} \text{ ml.g}^{-1}$ para las de ThP, lo que nos indica que la contribución de los microporos al volumen total va a ser muy pequeña en los dos fosfatos fibrosos sintetizados por nosotros. En la Figura 4.9

TABLA 4.4

VOLUMEN DE POROS DE LAS MUESTRAS DE CeP y ThP

T ^a (°C)	Volumen de Poros (ml.g ⁻¹)					
	D.R.K. × 10 ³		P/P _o = 0'1 × 10 ³		Porosimetrías de Hg	
	CeP	ThP	CeP	ThP	CeP	ThP
110	7,0	7,0	7,0	7,1	0,71	0,61
150	6,3	6,7	6,2	7,3	0,56	0,58
200	6,8	6,5	6,5	7,1	0,57	0,55
250	6,5	7,0	6,5	7,1	0,48	0,54
300	6,0	7,0	6,2	7,1	0,47	0,54
400	6,2	7,1	5,7	7,0	0,46	0,52
500	5,8	6,3	2,4	6,5	0,46	0,52
600	3,0	5,9	2,7	6,5	0,45	0,52

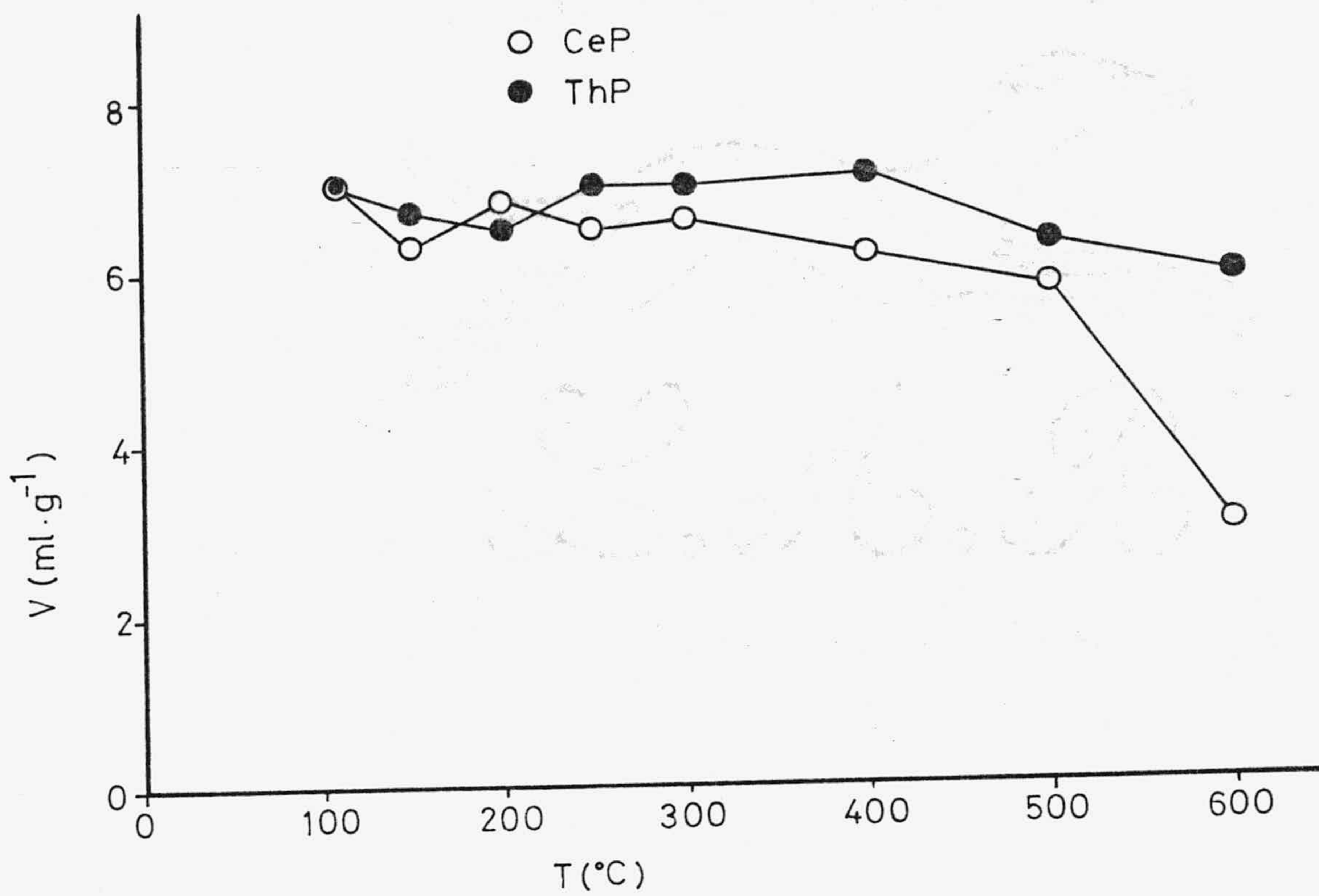


FIGURA 4.9.- Volumen de poros calculado por la ecuación de D.R.K. para las muestras de CeP y ThP.

podemos observar que en el rango de temperaturas estudiado por nosotros, tal contribución permanece prácticamente invariable en el caso del ThP fibroso, mientras que en el caso de CeP sufre un brusco descenso a partir de los 500°C de calentamiento previo de las muestras. La causa de tal diferencia puede ser la misma indicada al discutir la variación de las superficies específicas, es decir, la reducción de los iones Ce(IV).

Otros autores (127) suponen que durante la adsorción de nitrógeno a 77K, el llenado de los microporos se ha completado cuando $P/P_0 = 0,1$. El volumen de microporos, medidos a presión relativa de 0,1 y convenientemente referidos al adsorbato como líquido, se muestra en la Tabla 4.4 y su representación en la Figura 4.10. Se puede observar que tales valores coinciden prácticamente, tanto en su valor como en su secuencia de variación con la temperatura con los calculados a partir del método de D.R.K. y confirman, por tanto, las suposiciones anteriormente hechas.

El volumen acumulado de poros de diámetro superior a 75 Å, evaluados a partir de los datos de porosimetría de mercurio, indicados en las Tablas 3.22 a 3.37 y representados en las Figuras 3.28 y 3.29, se recogen asimismo, en la Tabla 4.4 y se representan en la Figura 4.11, tanto para las muestras de CeP como para las de ThP. Dicho parámetro varía entre 0,71 ml.g^{-1} y 0,45 ml.g^{-1} para las muestras de CeP y entre 0,61 ml.g^{-1} y 0,52 ml.g^{-1} para las de ThP, en función de la temperatura de calentamiento previo.

Los datos representados en la Figura 4.11 nos vuelven a confirmar lo anteriormente comentado; también en este caso el volumen total de poros sufre tan sólo una ligera disminución en el rango de temperaturas estudiado, ya que, aunque

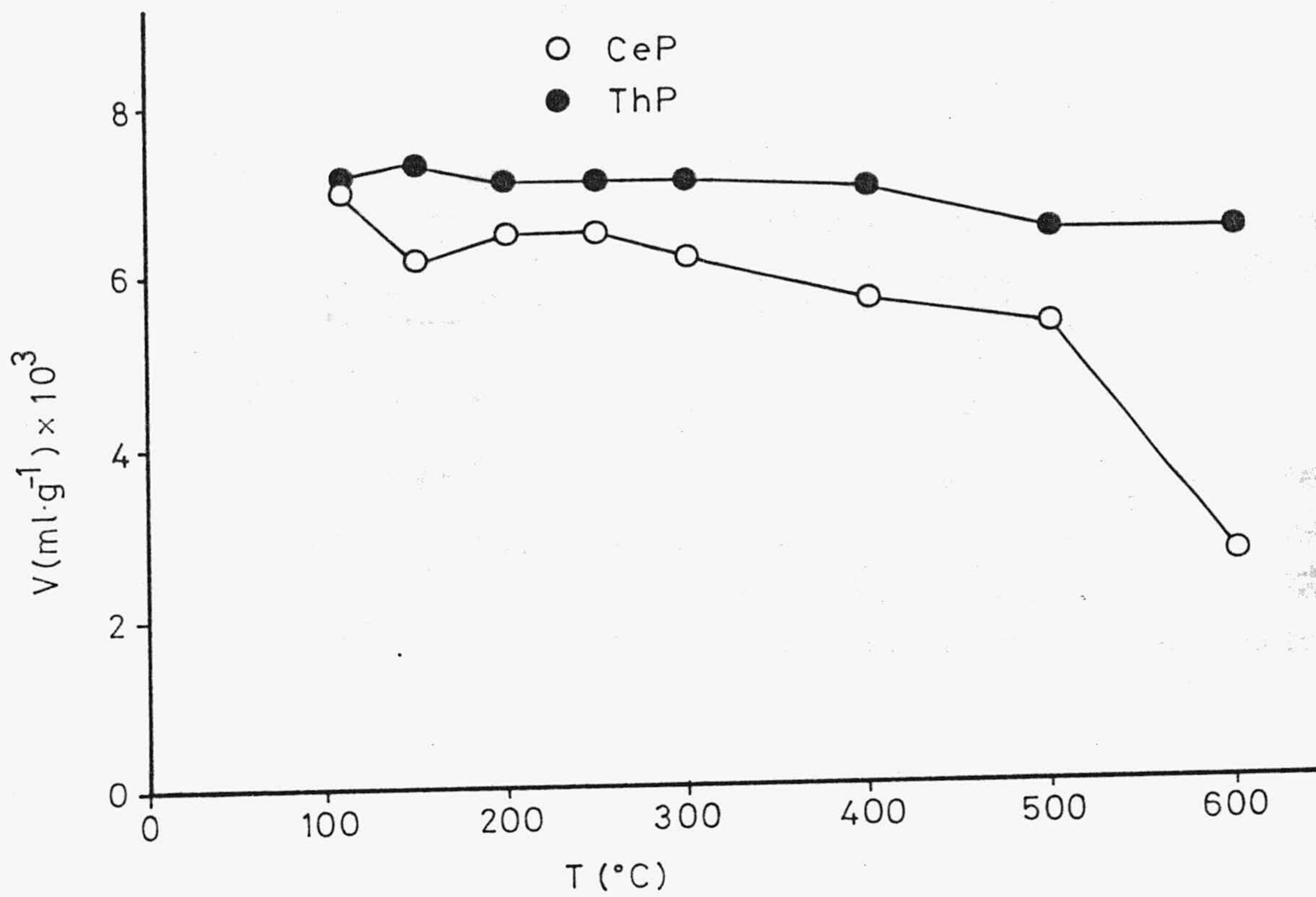


FIGURA 4.10.- Volumen de poros calculado a $P/P_0 = 0,1$ de las muestras de CeP y ThP.

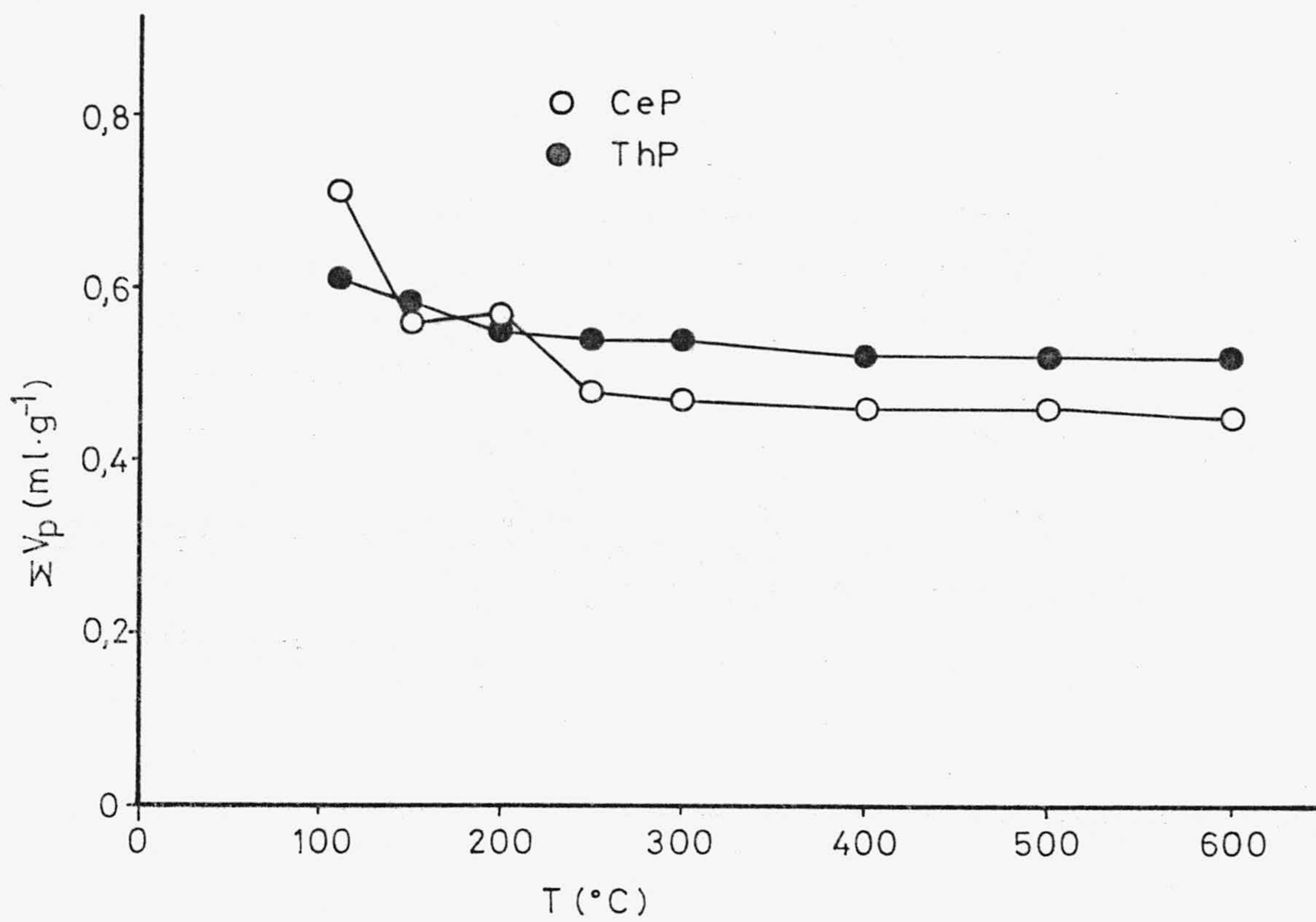


FIGURA 4.11.- Volumen acumulado de poros de diámetro superior a 75 Å (Porosimetrías de Hg) para las muestras de CeP y ThP.

en el caso del CeP esta disminución puede llegar a ser del 36%; los bajos valores del volumen de poros que presentan las muestras hacen que la disminución real no sea excesivamente importante.

Otro método para evaluar el volumen total de poros de un sólido es a partir de las densidades del mismo frente a helio y mercurio (128). Los átomos de He, debido a su pequeño tamaño, pueden penetrar en los poros mas pequeños (hasta 4 Å de diámetro), mientras que el mercurio, a presión atmosférica, no penetra en los poros responsables de la capacidad adsorbente; por tanto, el volumen total de poros se puede calcular mediante la expresión:

$$V = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{He}}} \quad (\text{IV.5})$$

en la que ρ_{Hg} y ρ_{He} son las densidades respectivas del sólido frente a mercurio y a helio.

En nuestro caso, solamente hemos calculado la densidad frente a helio en las muestras de CeP y ThP secas a 110°C, por lo que podemos aplicar la ecuación (IV.5) únicamente a estas muestras.

Los valores de las densidades frente a Hg se indicaron en la Tabla 3.38 y frente a helio en el apartado 3.19. La utilización de los datos correspondientes a las muestras de CeP (110°C) y ThP (110°C), conduce a los valores: $V_{\text{CeP}} = 0,76 \text{ ml.g}^{-1}$ y $V_{\text{ThP}} = 0,65 \text{ ml.g}^{-1}$, valores que están de acuerdo con los indicados en la Tabla 4.4.

b) Distribución del tamaño de poros

A partir de los datos indicados en las Tablas 3.22 a 3.37, obtenidos mediante porosimetría de mercurio, se puede calcular la distribución de los poros de diámetro inferior a 75 Å. Dichas distribuciones se encuentran representadas en las Figuras 3.30 y 3.31.

Hay que hacer constar que los datos obtenidos mediante porosimetría de mercurio no deben ser tomados con excesivo rigor, ya que el modelo teórico supone que los poros son cilíndricos y de paredes rígidas, por lo que no van a sufrir deformaciones ni ruptura durante el llenado con mercurio, a pesar de que las presiones a que se introduce éste llegan a ser de 2000 Kg.cm⁻². No obstante, esta técnica suele suministrar una información adecuada y, en algunos casos, única.

En las Figuras 3.30 y 3.31 se puede observar como la mayor contribución al volumen total de poros, corresponde, dentro del rango de los macroporos, a los de mayor tamaño, y que no se aprecian claras diferencias en la distribución de los poros de las distintas muestras en función de la temperatura de activación a que habían sido previamente sometidas.

Por otra parte, y como ya indicamos en el apartado 4.1.7, la aplicación de los métodos de Cranston e Inkley (114) y de Pierce (115,116) a las isothermas de adsorción de N₂ a 77K, permite obtener la distribución del tamaño de poros para el intervalo de radios comprendidos entre 10 Å y 150 Å.

La aplicación del método de Cranston e Inkley a la rama de adsorción de las isothermas de las Figuras 3.12 a 3.27 ha dado lugar a los valores recogidos en las Tablas 4.5

a 4.20 . La representación de los mismos en la forma $\Delta V_p / \Delta r_p = f(\bar{r}_p)$ aparece en las Figuras 4.12 y 4.13 respectivamente para las muestras de fosfato de Ce y de Th sometidas a las diferentes temperaturas de activación previa.

En la Tabla 4.21 se han asignado los valores de la superficie acumulada de poros, calculada a partir de los datos de las Tablas 4.5 a 4.20. Podemos apreciar que dichos valores son prácticamente coincidentes con los determinados para la superficie específica mediante el método de B.E.T. (Tabla 4.4). Este hecho no debe extrañarnos si se admite que las muestras son fundamentalmente no porosas y que el pequeño volumen de micro y mesoporos que presentan es el que contribuye en mayor medida a la extensión de la superficie específica, siendo muy poca la contribución de los macroporos al referido parámetro.

Las Figuras 4.12 y 4.13 permiten deducir, que, dentro del intervalo de poros estudiado, se presentan varios máximos relativos, pero se manifiesta, por una parte una tendencia general a la disminución del número de poros cuanto mayor es su radio, y por otra la escasa influencia que la temperatura de activación previa ejerce sobre la poco desarrollada textura porosa de las muestras tanto de CeP como de ThP. Únicamente la muestra de CeP activada a 600°C parece que sufre un cierto proceso de sinterización que conduce a que muestre una disminución del volumen total y, por tanto, de la superficie acumulada de los mismos y del número de poros de menor tamaño.

Asimismo, de acuerdo con los autores citados (114), se puede calcular el diámetro medio de poros, aplicando la ecuación:

$$\bar{d} = 4 \frac{V}{S_{\text{BET}}} 10^4 \quad (\text{IV.6})$$

TABLA 4.5

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP SECO A 110°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,638	0,128	0,087
142,5	0,735	0,147	0,190
137,5	0,491	0,098	0,261
132,5	0,471	0,148	0,373
127,5	0,738	0,148	0,489
122,5	0,697	0,139	0,602
117,5	0,937	0,187	0,762
112,5	0,941	0,188	0,929
107,5	0,998	0,200	1,115
102,5	0,873	0,175	1,285
97,5	1,058	0,212	1,502
92,5	1,063	0,213	1,732
87,5	0,765	0,153	1,907
82,5	0,988	0,198	2,146
77,5	1,255	0,251	2,470
72,5	1,288	0,258	2,826
67,5	1,013	0,203	3,126

TABLA 4.5

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,204	0,241	3,511
57,5	1,304	0,261	3,965
52,5	1,347	0,269	4,478
47,5	1,211	0,242	4,988
42,5	1,261	0,252	5,581
37,5	2,256	0,451	6,784
32,5	1,731	0,346	7,850
27,5	1,922	0,384	9,248
23,75	0,992	0,397	10,083
21,25	1,120	0,448	11,137
18,75	1,053	0,421	12,260
16,25	1,093	0,437	13,605
13,75	1,086	0,435	15,185
11,25	1,203	0,481	17,323
9,5	0,260	0,260	17,871
8,5	0,328	0,328	18,642
7,5	0,649	0,649	20,372

TABLA 4.6

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP SECO A 150°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,469	0,094	0,064
142,5	0,706	0,141	0,163
137,5	0,472	0,094	0,231
132,5	1,027	0,205	0,386
127,5	0,632	0,126	0,485
122,5	0,634	0,127	0,589
117,5	0,852	0,170	0,734
112,5	0,731	0,146	0,864
107,5	0,903	0,181	1,032
102,5	0,908	0,182	1,209
97,5	1,043	0,209	1,423
92,5	0,816	0,163	1,599
87,5	0,819	0,164	1,787
82,5	1,113	0,223	2,056
77,5	1,026	0,205	2,321
72,5	1,093	0,219	2,623
67,5	1,205	0,241	2,980

TABLA 4.6

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,073	0,215	3,323
57,5	1,151	0,230	3,724
52,5	1,345	0,269	4,236
47,5	1,366	0,273	4,810
42,5	1,235	0,247	5,391
37,5	1,795	0,359	6,349
32,5	1,586	0,317	7,325
27,5	1,810	0,362	8,641
23,75	1,238	0,495	9,684
21,25	0,671	0,268	10,315
18,75	0,956	0,382	11,335
16,25	1,056	0,423	12,635
13,75	0,935	0,374	13,995
11,25	0,892	0,357	15,585
9,5	0,240	0,240	16,086
8,5	0,278	0,278	16,741
7,5	0,284	0,284	17,496

TABLA 4.7

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 200° C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,585	0,117	0,079
142,5	0,535	0,107	0,154
137,5	0,348	0,070	0,205
132,5	0,525	0,105	0,284
127,5	0,527	0,105	0,367
122,5	0,529	0,106	0,453
117,5	0,704	0,141	0,573
112,5	0,622	0,124	0,684
107,5	0,784	0,157	0,829
102,5	0,788	0,158	0,983
97,5	0,954	0,191	1,179
92,5	0,719	0,144	1,334
87,5	0,656	0,131	1,484
82,5	0,891	0,178	1,700
77,5	1,130	0,226	1,992
72,5	0,949	0,190	2,254
67,5	0,933	0,187	2,530

TABLA 4.7

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,108	0,222	2,885
57,5	1,201	0,240	3,302
52,5	1,257	0,251	3,781
47,5	1,185	0,237	4,280
42,5	1,236	0,247	4,861
37,5	1,851	0,370	5,849
32,5	1,185	0,237	6,578
27,5	1,936	0,387	7,986
23,75	1,270	0,508	9,055
21,25	0,818	0,327	9,825
18,75	1,134	0,454	11,036
16,25	0,706	0,283	11,905
13,75	1,174	0,469	13,612
11,25	1,270	0,508	15,870
9,5	0,151	0,151	16,186
8,5	0,521	0,521	17,415
7,5	0,035	0,035	17,507
6,5	0,454	0,454	18,904

TABLA 4.8

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 250°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,503	0,101	0,068
142,5	0,812	0,162	0,182
137,5	0,548	0,110	0,262
132,5	0,826	0,165	0,387
127,5	0,785	0,157	0,510
122,5	0,637	0,127	0,614
117,5	0,856	0,171	0,759
112,5	0,859	0,172	0,912
107,5	0,956	0,191	1,090
102,5	0,768	0,154	1,240
97,5	0,932	0,186	1,431
92,5	0,936	0,187	1,633
87,5	0,838	0,168	1,825
82,5	0,976	0,195	2,062
77,5	1,240	0,248	2,382
72,5	0,959	0,192	2,646
67,5	0,854	0,171	2,899

TABLA 4.8

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,016	0,203	3,224
57,5	1,030	0,206	3,583
52,5	1,375	0,275	4,106
47,5	1,662	0,332	4,806
42,5	1,738	0,348	5,624
37,5	2,020	0,404	6,701
32,5	1,627	0,325	7,702
27,5	1,756	0,351	8,980
23,75	1,211	0,484	9,999
21,25	0,673	0,269	10,633
18,75	0,839	0,336	11,528
16,25	1,055	0,422	12,826
13,75	1,012	0,405	14,298
11,25	0,964	0,385	16,012
9,5	0,286	0,286	16,614
8,5	0,414	0,414	17,589
7,5	0,245	0,245	18,242

TABLA 4.9

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 300°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma(\Delta S)$
147,5	0,490	0,098	0,066
142,5	0,722	0,144	0,168
137,5	0,482	0,096	0,238
132,5	0,727	0,145	0,348
127,5	0,600	0,120	0,442
122,5	0,597	0,119	0,539
117,5	0,802	0,160	0,676
112,5	0,791	0,158	0,816
107,5	0,769	0,154	0,959
102,5	0,773	0,155	1,110
97,5	0,936	0,187	1,302
92,5	0,859	0,172	1,488
87,5	0,624	0,125	1,630
82,5	0,848	0,170	1,836
77,5	1,077	0,215	2,114
72,5	1,195	0,239	2,444
67,5	0,825	0,165	2,688

TABLA 4.9

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma(\Delta S)$
62,5	0,981	0,196	3,002
57,5	1,063	0,213	3,372
52,5	1,630	0,326	3,993
47,5	1,426	0,285	4,593
42,5	1,252	0,250	5,183
37,5	1,588	0,318	6,029
32,5	1,735	0,347	7,097
27,5	1,903	0,381	8,481
23,75	1,243	0,497	9,528
21,25	0,756	0,302	10,239
18,75	1,050	0,420	11,360
16,25	0,862	0,345	12,421
13,75	1,000	0,400	13,875
11,25	0,999	0,399	15,651
9,5	0,254	0,254	16,187
8,5	0,402	0,402	17,133
7,5	0,077	0,077	17,340
6,5	0,032	0,032	17,439

TABLA 4.10

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 400°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,489	0,098	0,066
142,5	0,737	0,147	0,170
137,5	0,489	0,098	0,241
132,5	0,719	0,144	0,349
127,5	0,722	0,144	0,463
122,5	0,724	0,145	0,581
117,5	0,809	0,162	0,719
112,5	0,731	0,146	0,849
107,5	0,922	0,184	1,020
102,5	0,926	0,185	1,201
97,5	0,797	0,159	1,364
92,5	0,794	0,158	1,536
87,5	0,798	0,160	1,718
82,5	1,083	0,217	1,981
77,5	1,076	0,215	2,259
72,5	1,075	0,215	2,555
67,5	1,185	0,237	2,906

TABLA 4.10

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,102	0,220	3,259
57,5	1,033	0,207	6,013
52,5	1,541	0,308	6,600
47,5	1,312	0,262	7,152
42,5	1,290	0,258	7,759
37,5	1,455	0,291	8,535
32,5	1,621	0,324	9,533
27,5	1,738	0,348	10,797
23,75	1,247	0,499	11,847
21,25	0,682	0,273	12,489
18,75	0,845	0,338	13,391
16,25	0,987	0,395	14,605
13,75	0,864	0,346	15,862
11,25	0,752	0,301	17,198
9,5	0,117	0,117	17,445
8,5	0,399	0,399	18,382

TABLA 4.11

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 500°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,595	0,119	0,081
142,5	0,880	0,176	0,204
137,5	0,364	0,073	0,257
132,5	0,550	0,110	0,340
127,5	0,552	0,110	0,427
122,5	0,554	0,111	0,517
177,5	0,719	0,144	0,640
112,5	0,704	0,141	0,765
107,5	0,887	0,177	0,930
102,5	0,862	0,172	1,098
97,5	0,786	0,157	1,259
92,5	0,790	0,158	1,430
87,5	0,793	0,159	1,611
82,5	0,978	0,196	1,848
77,5	0,837	0,167	2,065
72,5	0,931	0,186	2,321
67,5	1,027	0,205	2,626

TABLA 4.11

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,054	0,211	2,963
57,5	0,916	0,183	3,282
52,5	1,411	0,282	3,819
47,5	1,401	0,280	4,409
42,5	1,107	0,221	4,930
37,5	1,589	0,318	5,777
32,5	1,488	0,298	6,693
27,5	1,714	0,343	7,940
23,75	0,966	0,386	8,753
21,25	0,738	0,295	9,447
18,75	0,824	0,329	10,326
16,25	0,716	0,286	11,207
13,75	0,720	0,288	12,254
11,25	0,686	0,274	13,473
9,5	0,157	0,157	13,805
8,5	0,307	0,307	14,526
7,5	0,024	0,024	14,589

TABLA 4.12

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 600°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,381	0,076	0,052
142,5	0,574	0,115	0,132
137,5	0,384	0,077	0,188
132,5	0,385	0,077	0,246
127,5	0,289	0,058	0,292
122,5	0,290	0,058	0,339
117,5	0,390	0,078	0,406
112,5	0,392	0,078	0,475
107,5	0,495	0,099	0,567
102,5	0,497	0,099	0,644
97,5	0,602	0,120	0,788
92,5	0,605	0,121	0,919
87,5	0,476	0,095	1,028
82,5	0,371	0,074	1,117
77,5	0,473	0,095	1,239
72,5	0,526	0,105	1,385
67,5	0,580	0,116	1,557

TABLA 4.12

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma(\Delta S)$
62,5	0,689	0,138	1,777
57,5	0,408	0,082	1,919
52,5	0,573	0,115	2,137
47,5	0,694	0,139	2,429
42,5	0,507	0,101	2,668
37,5	0,563	0,113	2,969
32,5	0,594	0,119	3,333
27,5	0,721	0,144	3,858
23,75	0,459	0,184	4,245
21,25	0,276	0,110	4,504
18,75	0,651	0,260	5,139
16,25	0,573	0,229	5,844
13,75	0,198	0,079	6,133
11,25	0,613	0,245	7,222
9,5	0,024	0,024	7,273
8,5	0,000	0,000	7,289
7,5	0,149	0,149	7,686



TABLA 4.13

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP SECO A 110°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma(\Delta S)$
137,5	0,762	0,152	0,111
132,5	1,148	0,230	0,284
127,5	0,887	0,177	0,423
122,5	0,835	0,167	0,560
117,5	1,112	0,222	0,749
112,5	0,940	0,188	0,916
107,5	1,185	0,237	1,137
102,5	1,115	0,223	1,354
97,5	1,132	0,226	1,586
92,5	1,138	0,228	1,832
87,5	1,117	0,223	2,088
82,5	1,253	0,251	2,391
77,5	1,590	0,318	2,802
72,5	1,655	0,331	3,259
67,5	1,191	0,238	3,611
62,5	1,416	0,283	4,064
57,5	1,533	0,307	4,598

TABLA 4.13

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma(\Delta S)$
52,5	1,710	0,342	5,249
47,5	1,927	0,385	6,061
42,5	1,445	0,289	6,741
37,5	1,932	0,386	7,771
32,5	2,006	0,401	9,005
27,5	1,972	0,394	10,440
23,75	1,014	0,405	11,293
21,25	1,046	0,418	12,278
18,75	1,053	0,421	13,402
16,25	0,883	0,353	14,489
13,75	1,097	0,439	16,083
11,25	1,052	0,421	17,953
9,5	0,230	0,230	18,436
8,5	0,518	0,518	19,654
7,5	0,233	0,233	20,275

TABLA 4.14

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP SECO A 150°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,560	0,112	0,076
142,5	0,844	0,169	0,194
137,5	0,546	0,109	0,274
132,5	0,611	0,122	0,366
127,5	0,613	0,123	0,462
122,5	0,615	0,123	0,563
117,5	0,827	0,165	0,704
112,5	0,774	0,155	0,841
107,5	0,922	0,184	1,013
102,5	0,927	0,185	1,194
97,5	1,000	0,200	1,399
92,5	0,821	0,164	1,576
87,5	0,824	0,165	1,765
82,5	1,119	0,224	2,036
77,5	1,113	0,223	2,323
72,5	1,132	0,226	2,635
67,5	1,249	0,250	3,006

TABLA 4.14

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,334	0,267	3,432
57,5	1,129	0,226	3,825
52,5	1,776	0,347	4,486
47,5	1,517	0,303	5,125
42,5	1,381	0,276	5,775
37,5	2,267	0,453	6,984
32,5	1,425	0,285	7,861
27,5	2,275	0,455	9,515
23,75	1,192	0,477	10,519
21,25	0,910	0,364	11,376
18,75	1,068	0,427	12,515
16,25	1,044	0,418	13,800
13,75	0,739	0,296	14,875
11,25	1,183	0,473	16,978
9,5	0,230	0,230	17,462
8,5	0,527	0,527	18,703
7,5	0,238	0,238	19,337

TABLA 4.15

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 200°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
132,5	0,761	0,152	0,115
127,5	0,781	0,156	0,237
122,5	0,972	0,194	0,396
117,5	1,263	0,253	0,611
112,5	0,981	0,196	0,786
107,5	1,236	0,242	1,015
102,5	0,869	0,174	1,185
97,5	0,996	0,199	1,389
92,5	1,001	0,200	1,606
87,5	0,929	0,186	1,818
82,5	1,246	0,249	2,120
77,5	1,558	0,312	2,522
72,5	1,244	0,249	2,865
67,5	1,373	0,275	3,272
62,5	1,556	0,311	3,770
57,5	1,217	0,243	4,193
52,5	1,871	0,374	4,906

TABLA 4.15

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
47,5	1,757	0,351	5,646
42,5	1,579	0,316	6,389
37,5	1,701	0,340	7,296
32,5	1,832	0,367	8,424
27,5	1,986	0,397	9,869
23,75	0,834	0,334	10,571
21,25	1,170	0,468	11,672
18,75	1,050	0,420	12,793
16,25	0,986	0,394	14,006
13,75	1,044	0,417	15,524
11,25	0,962	0,385	16,294
9,5	0,239	0,239	17,737
8,5	0,373	0,373	18,615
7,5	0,096	0,096	18,870

TABLA 4.16

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 250°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
107,5	1,064	0,213	0,198
102,5	1,070	0,214	0,407
97,5	1,197	0,227	0,640
92,5	0,943	0,189	0,844
87,5	0,948	0,190	1,060
82,5	1,248	0,250	1,363
77,5	1,195	0,239	1,671
72,5	1,328	0,266	2,038
67,5	1,464	0,293	2,471
62,5	1,234	0,247	2,866
57,5	1,286	0,257	3,313
52,5	1,867	0,373	4,025
47,5	1,628	0,326	4,710
42,5	1,684	0,337	5,502
37,5	1,729	0,346	6,424
32,5	1,674	0,335	7,454

TABLA 4.16

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
27,5	2,093	0,419	8,976
23,75	1,563	0,625	10,293
21,25	0,787	0,315	11,034
18,75	0,980	0,392	12,080
16,25	1,177	0,471	13,528
13,75	1,201	0,481	15,275
11,25	1,003	0,401	17,059
9,5	0,256	0,256	17,598
8,5	0,567	0,567	18,931
7,5	0,221	0,221	19,520

TABLA 4.17

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 300°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,475	0,095	0,064
142,5	0,763	0,153	0,172
137,5	0,510	0,102	0,246
132,5	0,769	0,154	0,362
127,5	0,772	0,154	0,483
122,5	0,775	0,155	0,610
117,5	1,041	0,208	0,787
112,5	1,013	0,203	0,967
107,5	1,139	0,228	1,179
102,5	1,144	0,229	1,402
97,5	1,206	0,241	1,650
92,5	1,000	0,200	1,866
87,5	1,005	0,201	2,095
82,5	1,348	0,270	2,422
77,5	1,259	0,252	2,747
72,5	1,400	0,280	3,133
67,5	1,477	0,295	3,571

TABLA 4.17

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V/\Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,288	0,258	3,983
57,5	1,395	0,279	4,468
52,5	1,723	0,345	5,124
47,5	1,793	0,359	5,879
42,5	1,415	0,283	6,545
37,5	1,796	0,359	7,503
32,5	2,048	0,410	8,763
27,5	1,918	0,384	10,158
23,75	1,146	0,458	11,123
21,25	0,829	0,332	11,903
18,75	1,019	0,408	12,990
16,25	0,816	0,326	13,994
13,75	1,266	0,506	15,835
11,25	0,746	0,298	17,161
9,5	0,249	0,249	17,685
8,5	0,546	0,546	18,971
7,5	0,135	0,135	19,330

TABLA 4.18

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 400°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma(\Delta S)$
147,5	0,566	0,113	0,077
142,5	0,859	0,171	0,196
137,5	0,871	0,174	0,323
132,5	1,086	0,217	0,487
127,5	0,811	0,162	0,614
122,5	0,814	0,163	0,747
117,5	0,397	0,079	0,815
112,5	0,990	0,198	0,991
107,5	1,248	0,250	1,223
102,5	1,330	0,266	1,482
97,5	1,053	0,211	1,698
92,5	1,058	0,212	1,927
87,5	1,063	0,213	2,170
82,5	1,423	0,285	2,515
77,5	1,218	0,244	2,829
72,5	1,354	0,171	3,203
67,5	1,753	0,351	3,722

TABLA 4.18

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,393	0,279	4,168
57,5	1,509	0,302	4,693
52,5	1,509	0,302	5,262
47,5	1,990	0,398	6,106
42,5	1,392	0,278	6,761
37,5	1,782	0,356	7,711
32,5	2,085	0,417	8,994
27,5	2,031	0,406	10,471
23,75	1,134	0,454	11,426
21,25	0,885	0,354	12,259
18,75	1,090	0,436	13,422
16,25	0,926	0,370	14,562
13,75	1,169	0,468	16,262
11,25	0,779	0,311	17,647
9,5	0,320	0,320	18,320
8,5	0,272	0,272	18,960
7,5	0,307	0,307	19,778

TABLA 4.19

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 500°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma(\Delta S)$
147,5	0,641	0,128	0,087
142,5	0,967	0,193	0,223
137,5	0,633	0,127	0,315
132,5	0,946	0,189	0,458
127,5	0,931	0,186	0,604
122,5	0,757	0,151	0,727
117,5	0,854	0,171	0,873
112,5	0,858	0,172	1,025
107,5	1,074	0,215	1,225
102,5	1,044	0,209	1,429
97,5	1,265	0,253	1,688
92,5	1,228	0,246	1,953
87,5	0,873	0,175	2,153
82,5	1,188	0,238	2,441
77,5	1,509	0,302	2,830
72,5	1,187	0,237	3,158
67,5	1,294	0,259	3,541

TABLA 4.19

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,537	0,307	4,033
57,5	1,296	0,259	4,484
52,5	1,628	0,326	5,104
47,5	1,960	0,392	5,929
42,5	1,288	0,258	6,536
37,5	1,797	0,359	7,494
32,5	1,833	0,367	8,621
27,5	1,853	0,371	9,969
23,75	0,827	0,331	10,665
21,25	1,097	0,439	11,698
18,75	0,996	0,398	12,760
16,25	0,959	0,383	13,940
13,75	0,659	0,264	14,899
11,25	0,877	0,351	16,459
9,5	0,182	0,182	16,842
8,5	0,333	0,333	17,625

TABLA 4.20

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 600°C
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
142,5	0,893	0,179	0,125
137,5	0,597	0,119	0,212
132,5	0,900	0,180	0,348
127,5	0,837	0,167	0,479
122,5	0,787	0,157	0,608
117,5	1,057	0,211	0,788
112,5	0,974	0,195	0,961
107,5	1,066	0,213	1,159
102,5	1,071	0,214	1,368
97,5	1,214	0,243	1,617
92,5	1,023	0,205	1,838
87,5	1,028	0,206	2,073
82,5	1,394	0,279	2,411
77,5	1,330	0,266	5,957
72,5	1,409	0,282	6,346
67,5	1,489	0,298	6,787
62,5	1,241	0,248	7,184

TABLA 4.20

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
57,5	1,344	0,269	7,652
52,5	1,762	0,352	8,323
47,5	1,680	0,336	9,031
42,5	1,473	0,295	9,724
37,5	1,786	0,357	10,676
32,5	1,832	0,366	11,804
27,5	1,879	0,376	13,170
23,75	0,834	0,334	13,873
21,25	1,099	0,440	14,907
18,75	0,923	0,369	15,892
16,25	0,809	0,323	16,887
13,75	0,851	0,340	18,125
11,25	0,611	0,245	19,212
9,5	0,174	0,174	19,578
8,5	0,326	0,326	20,346

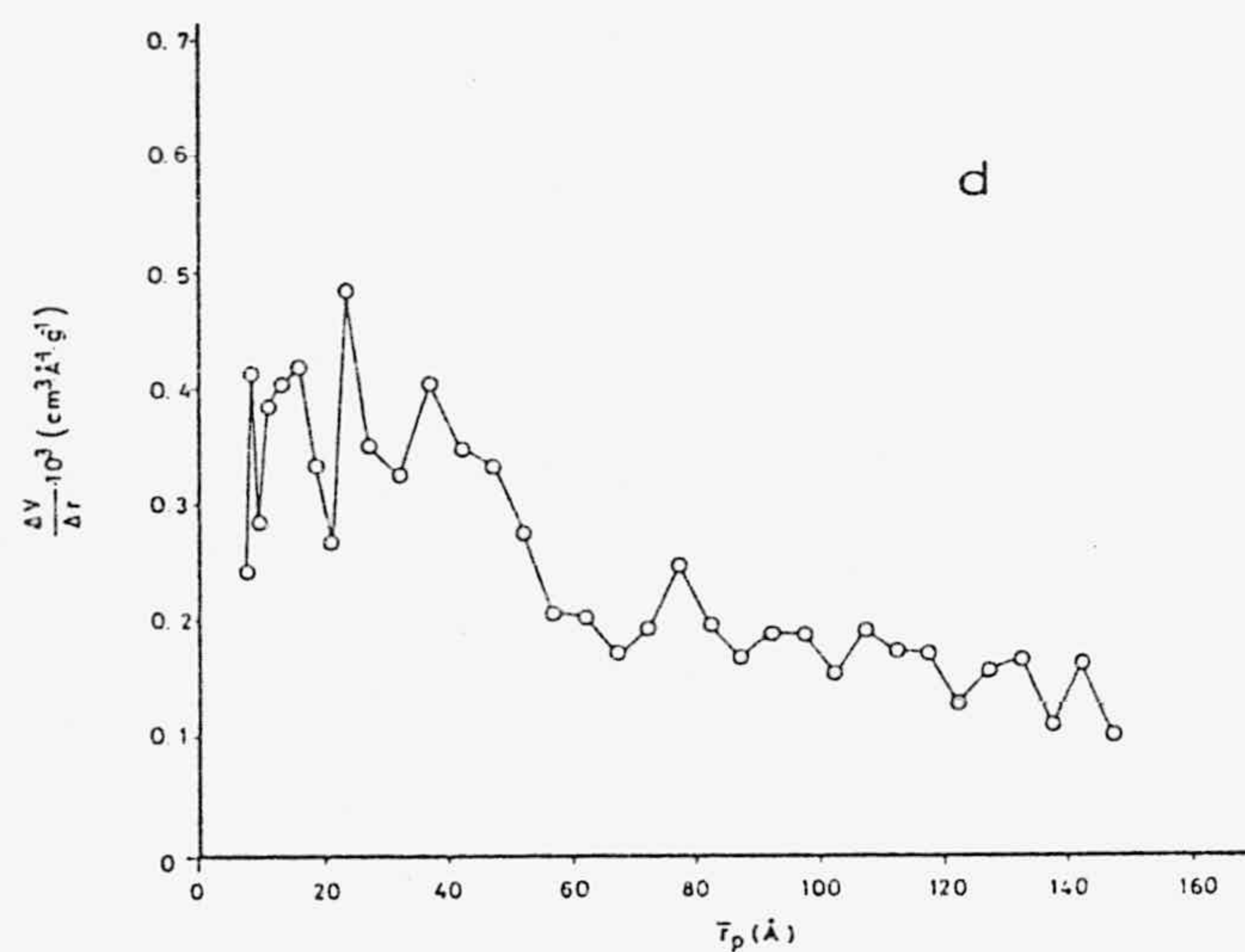
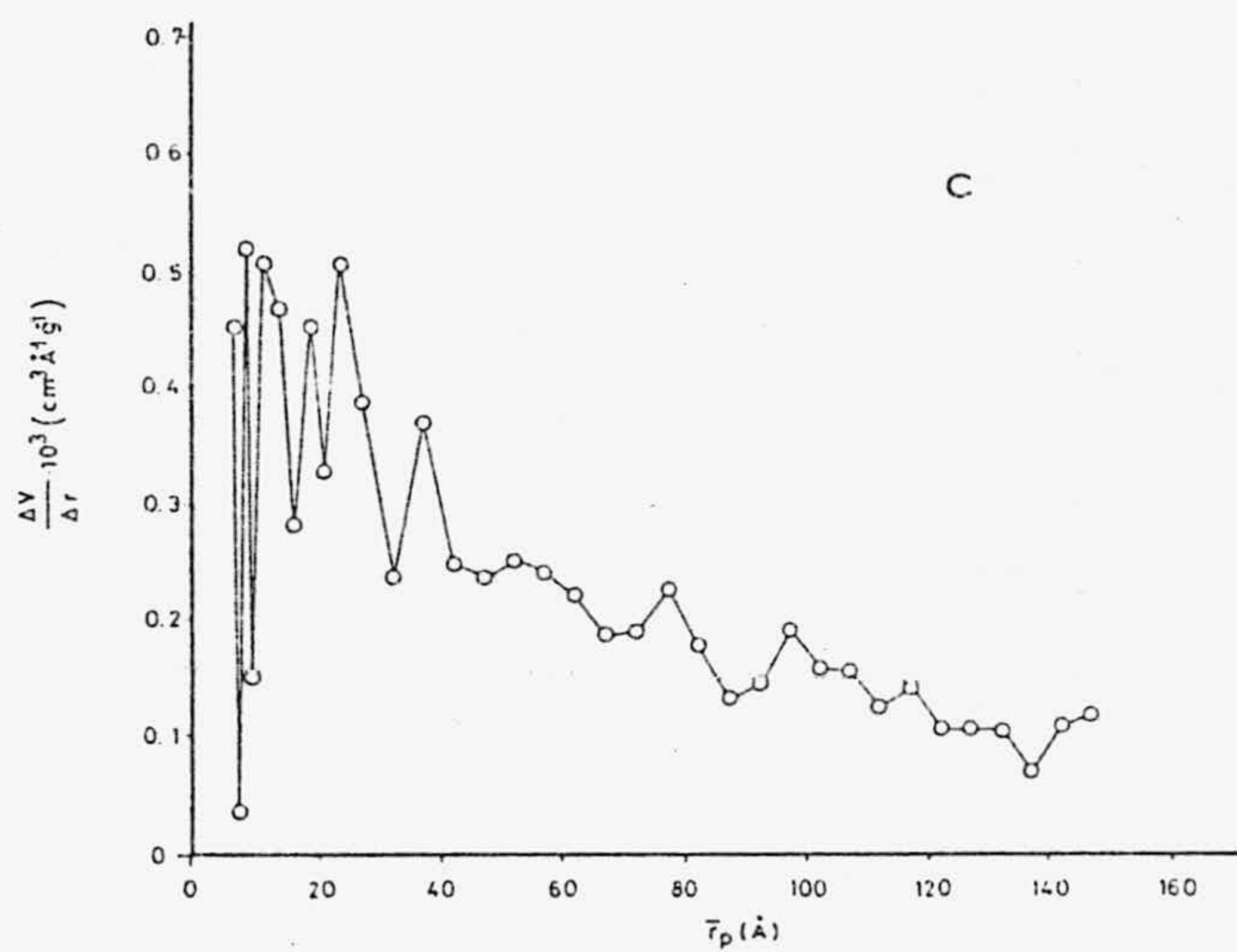
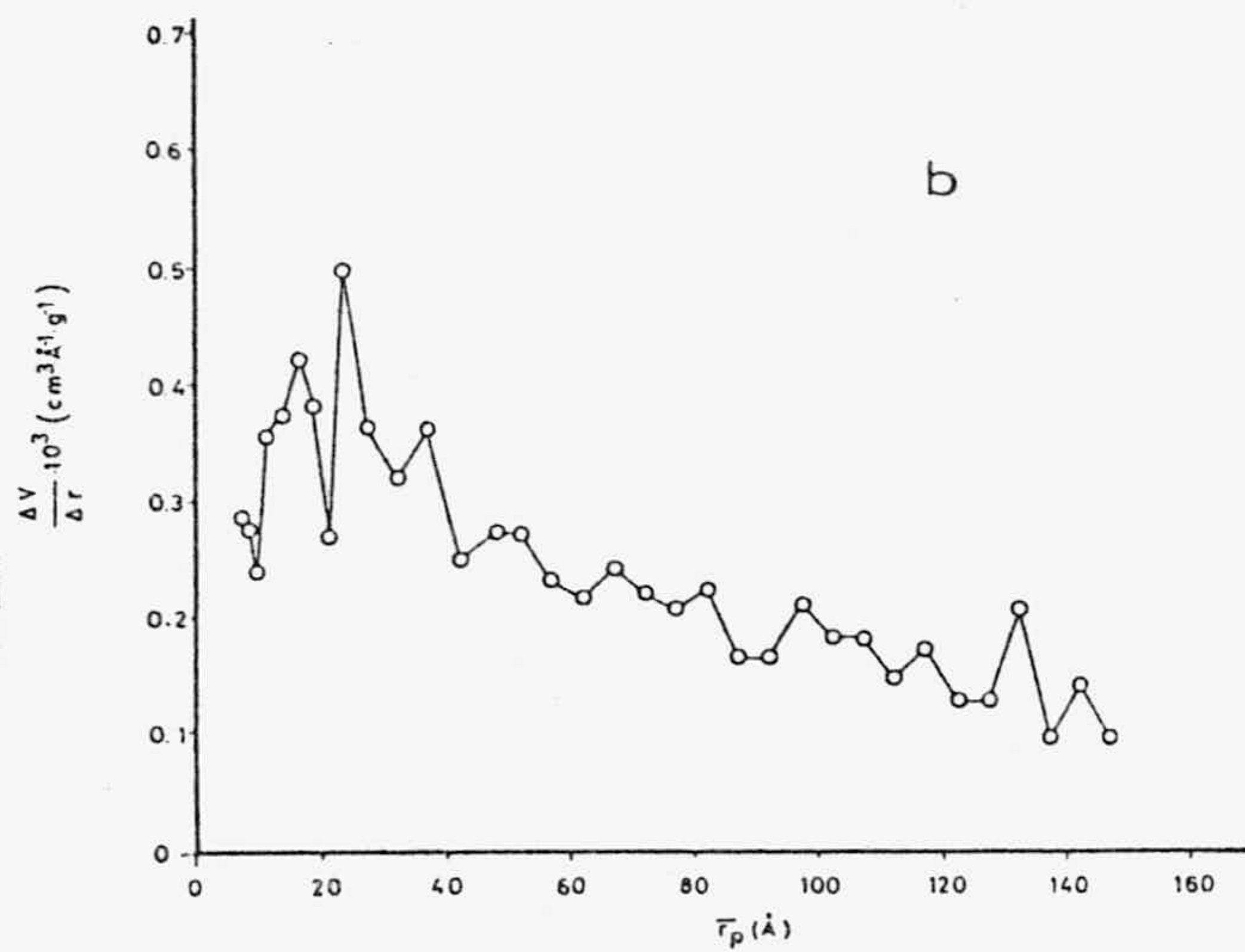
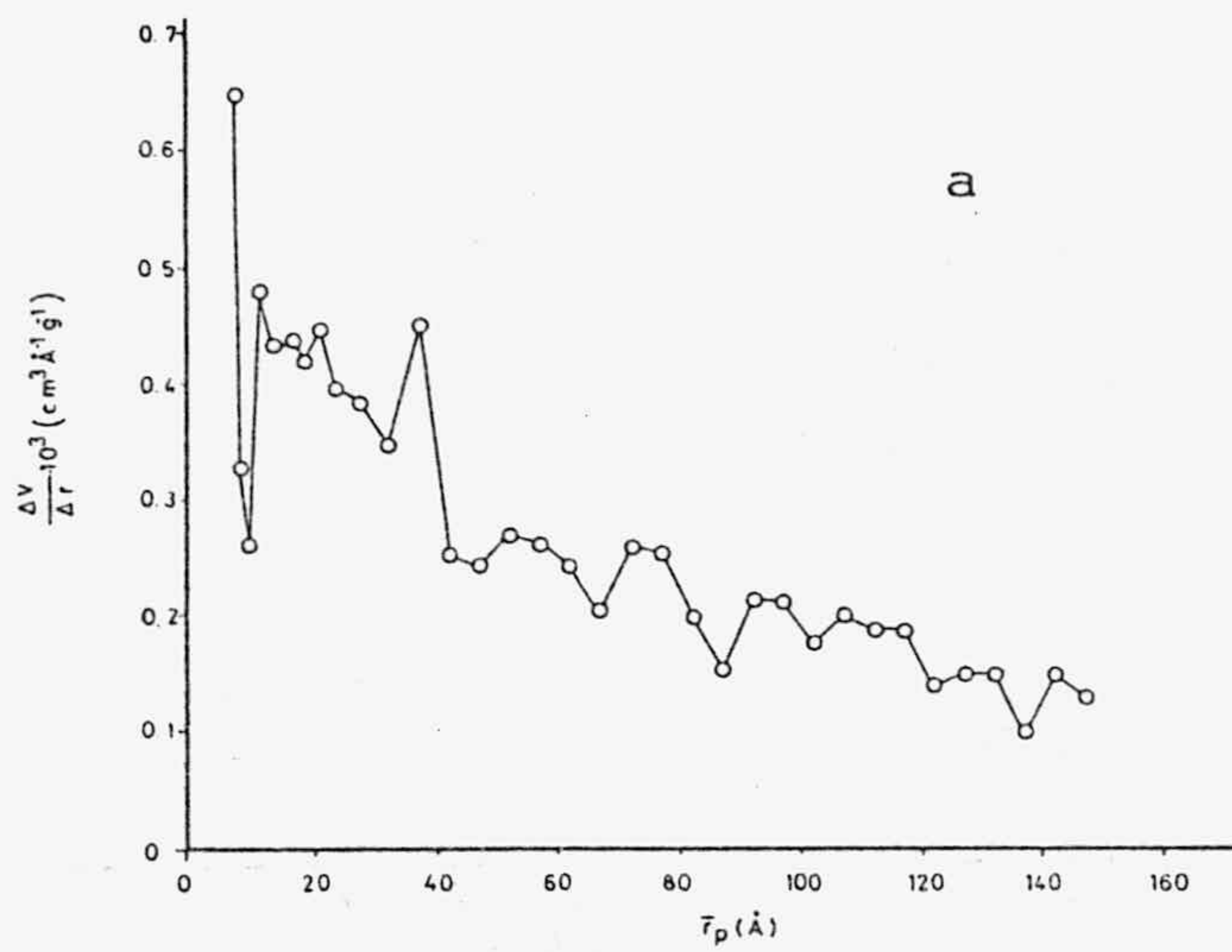


FIGURA 4.12.- Distribución del tamaño de poros para CeP (Método de Cranston): a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

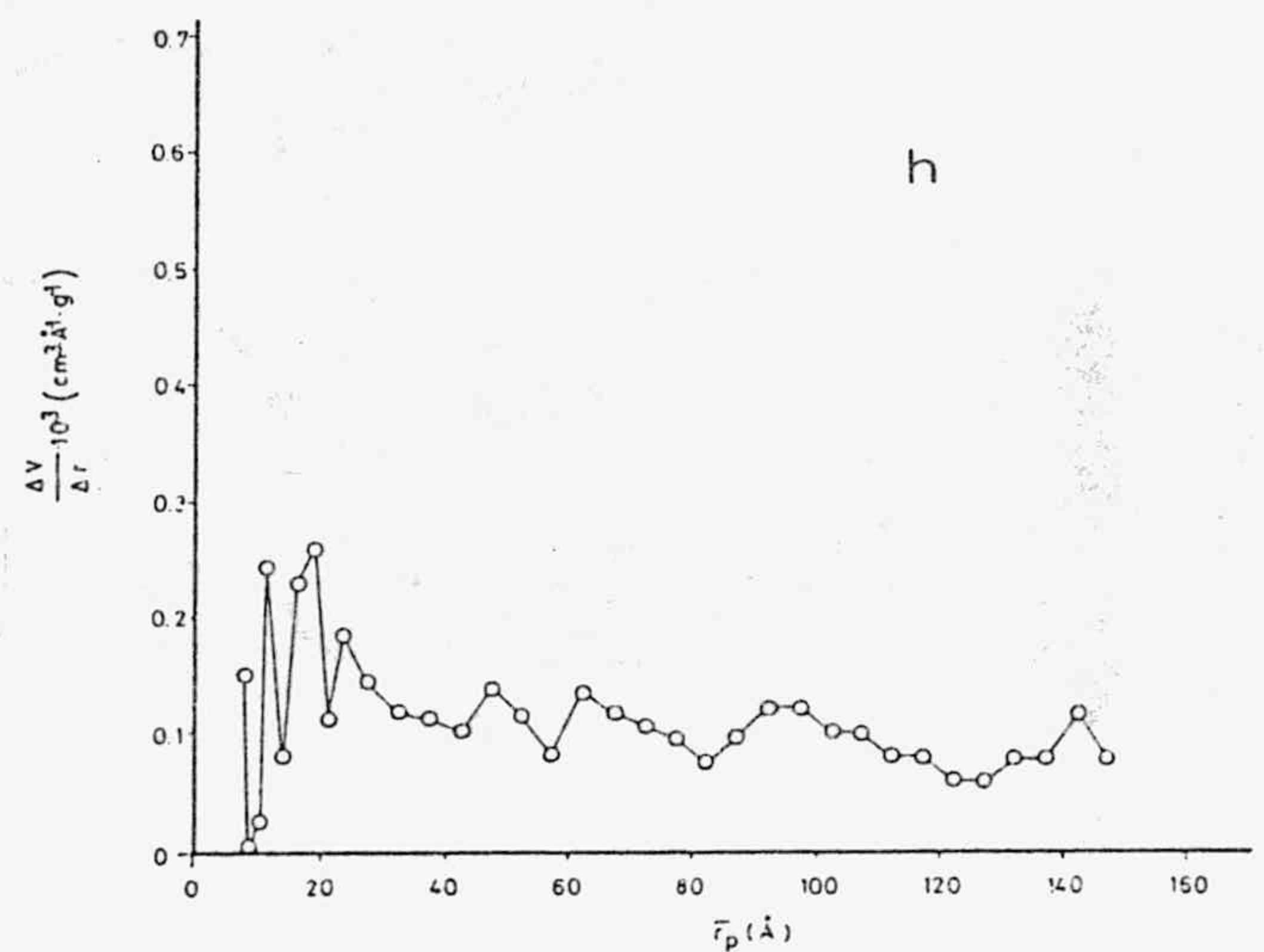
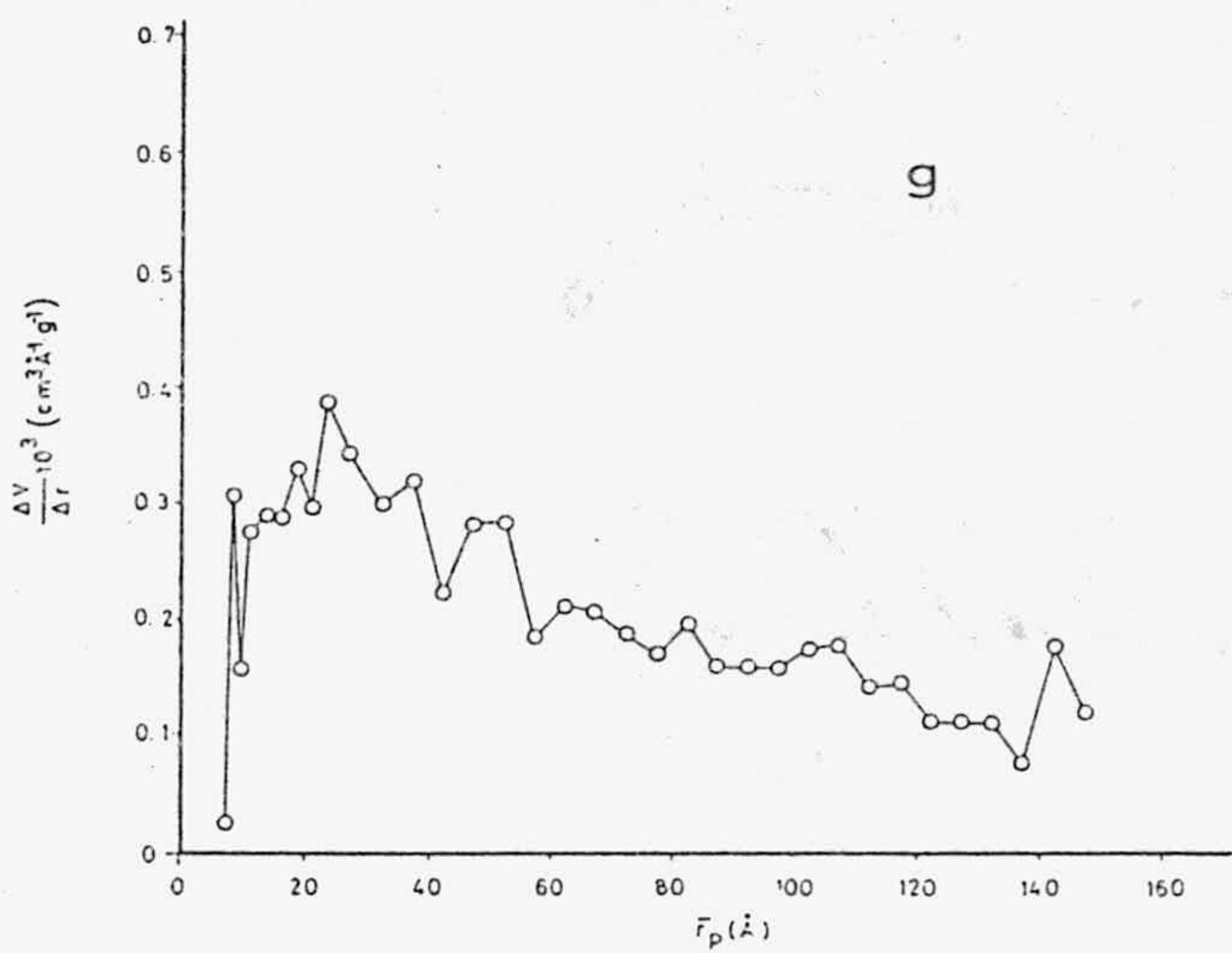
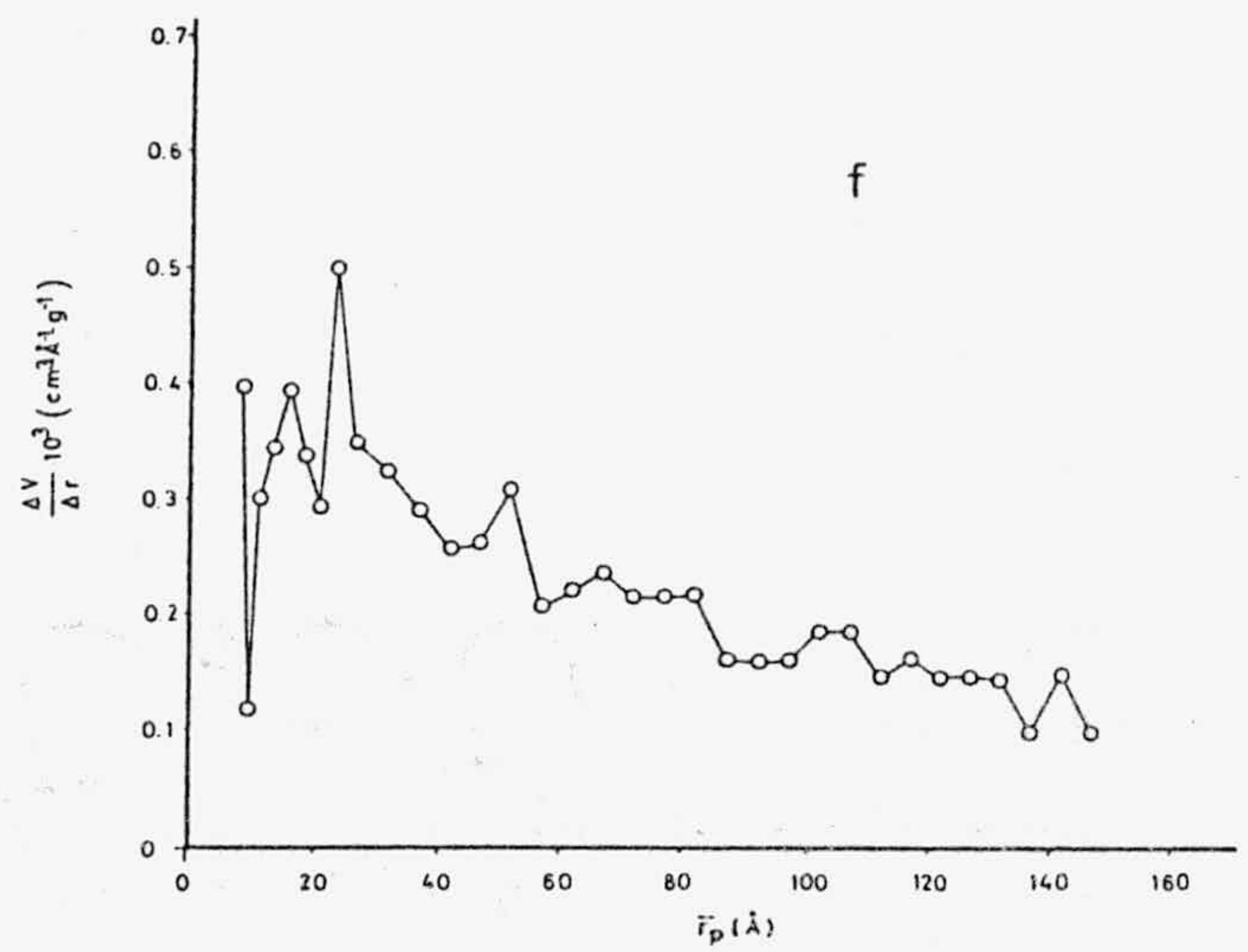
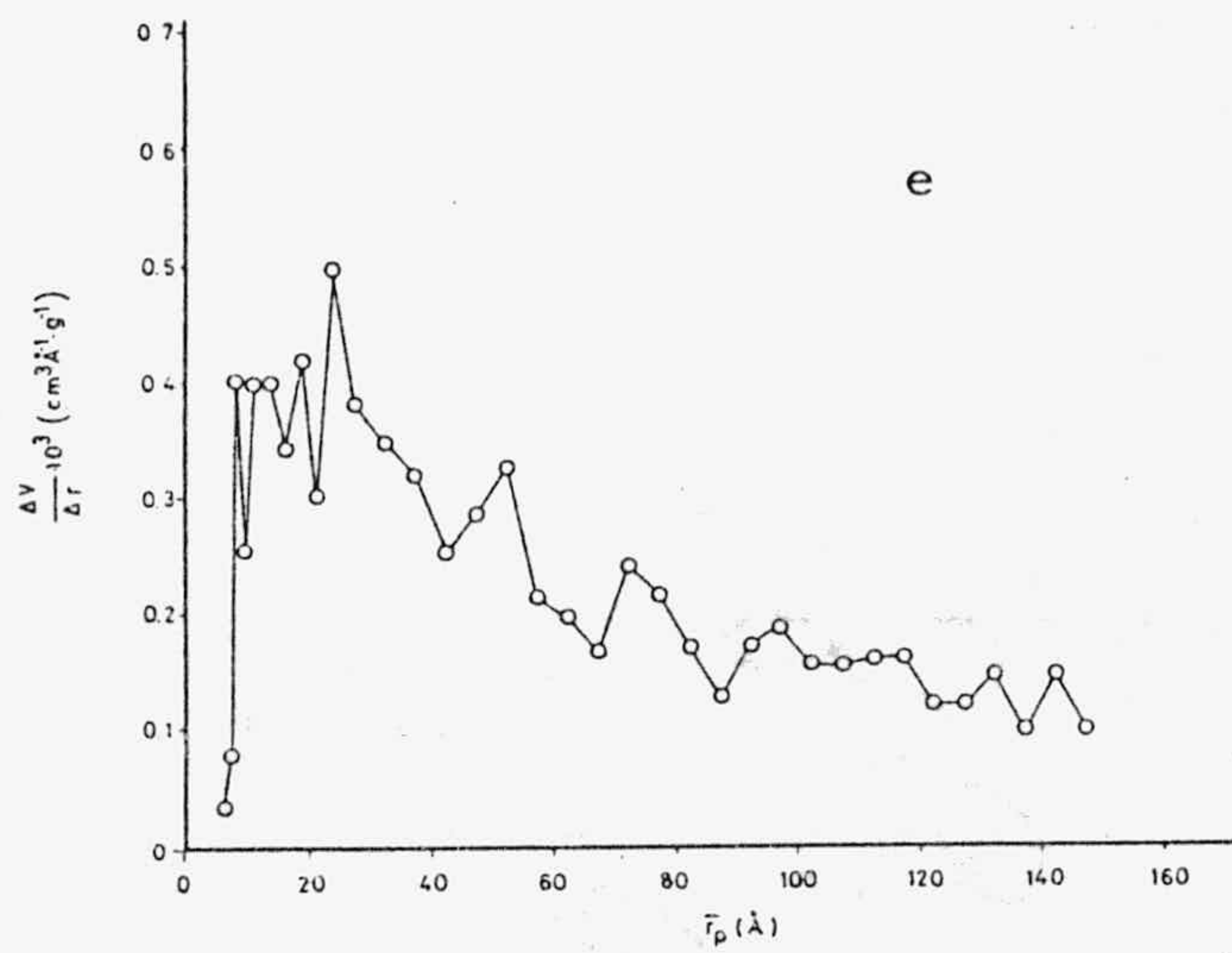


FIGURA 4.12 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

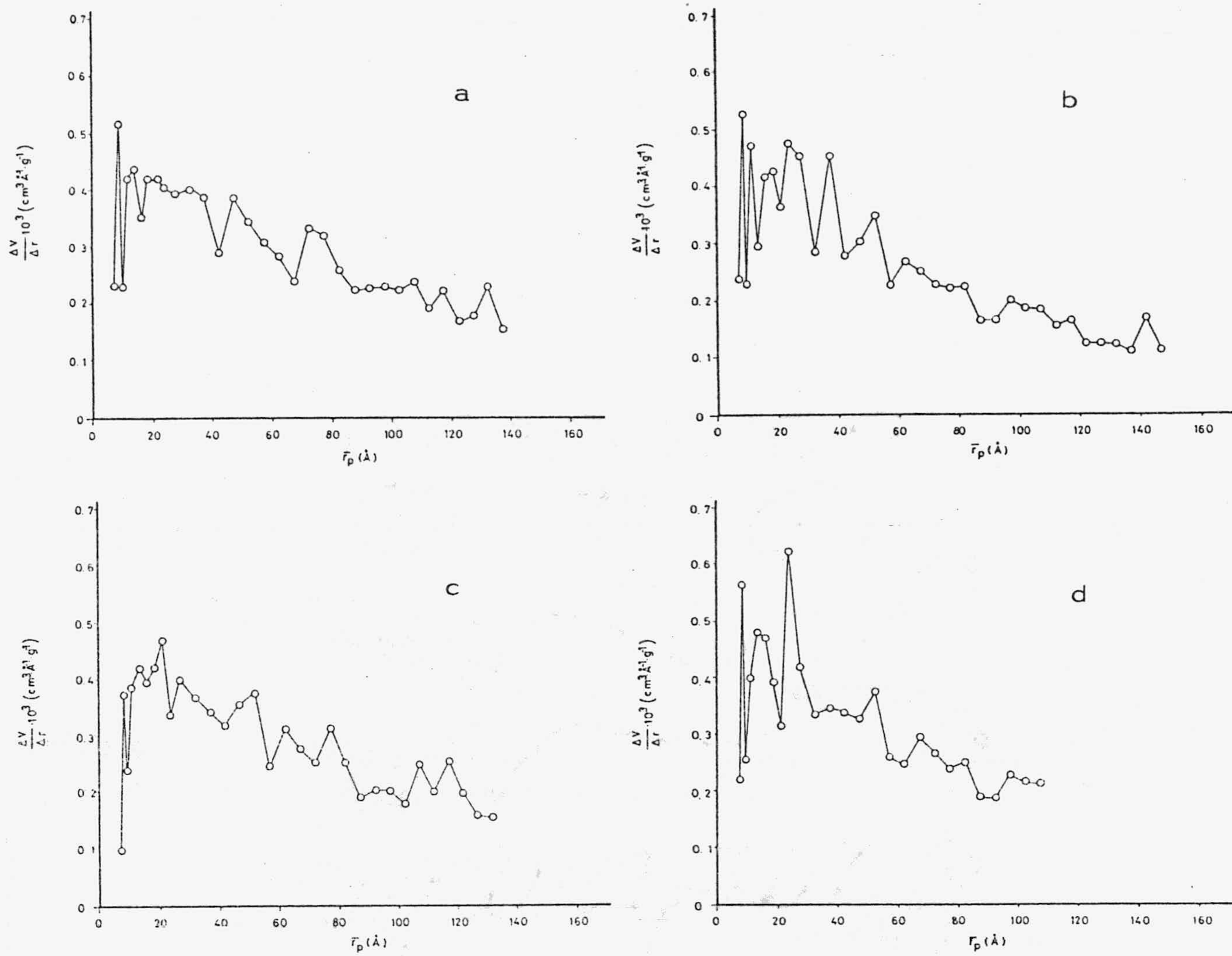


FIGURA 4.13.- Distribución del tamaño de poros para ThP (Método de Cranston): a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

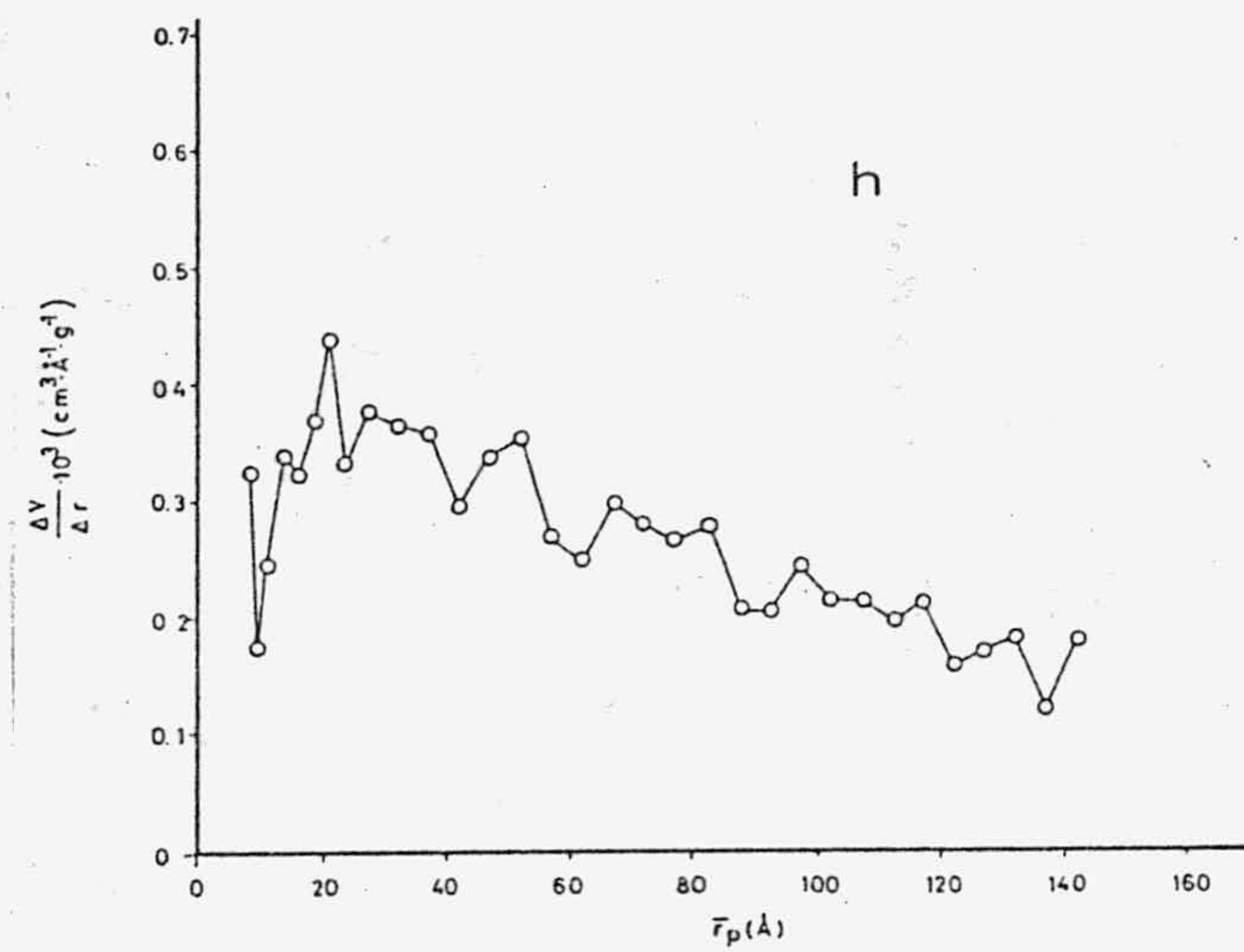
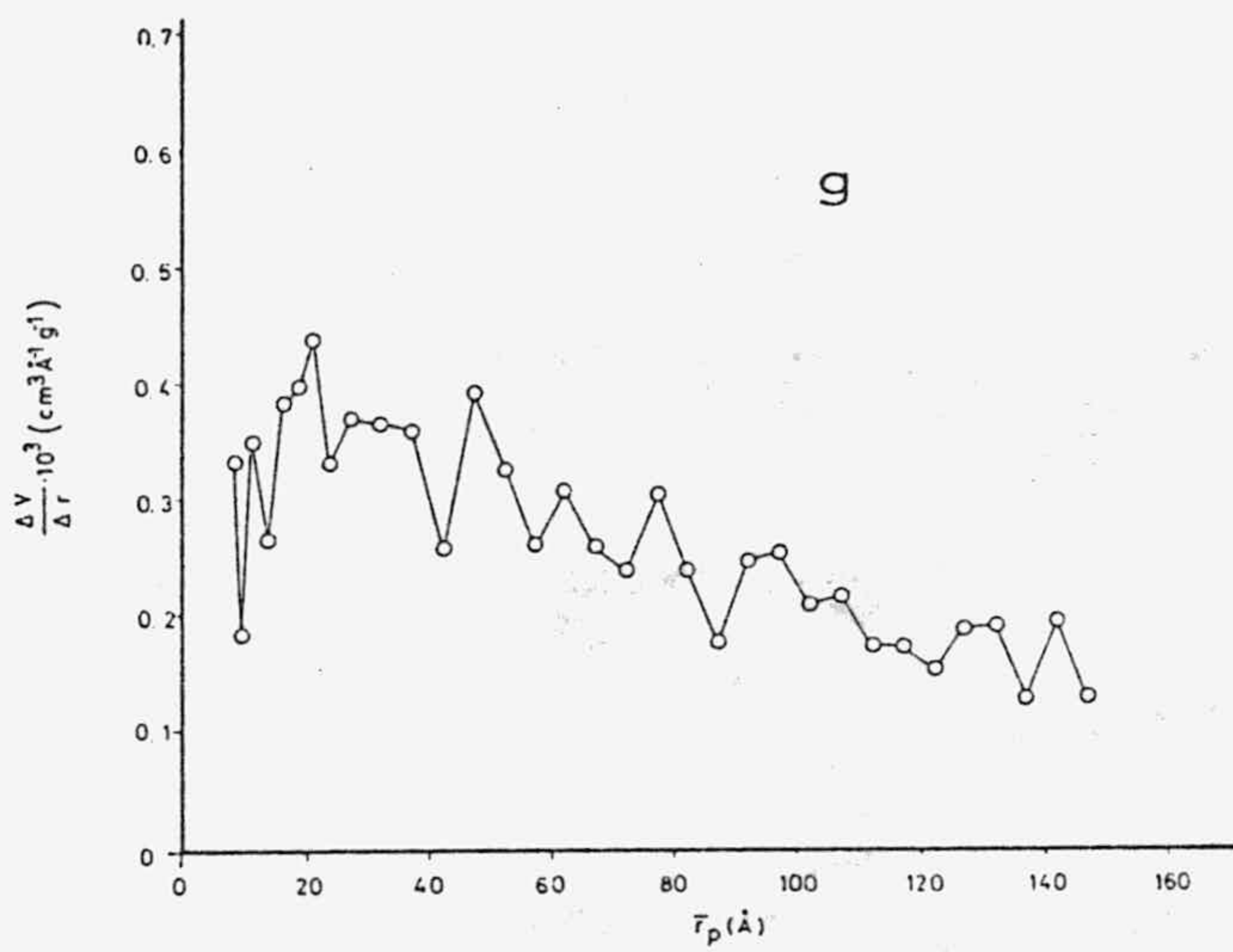
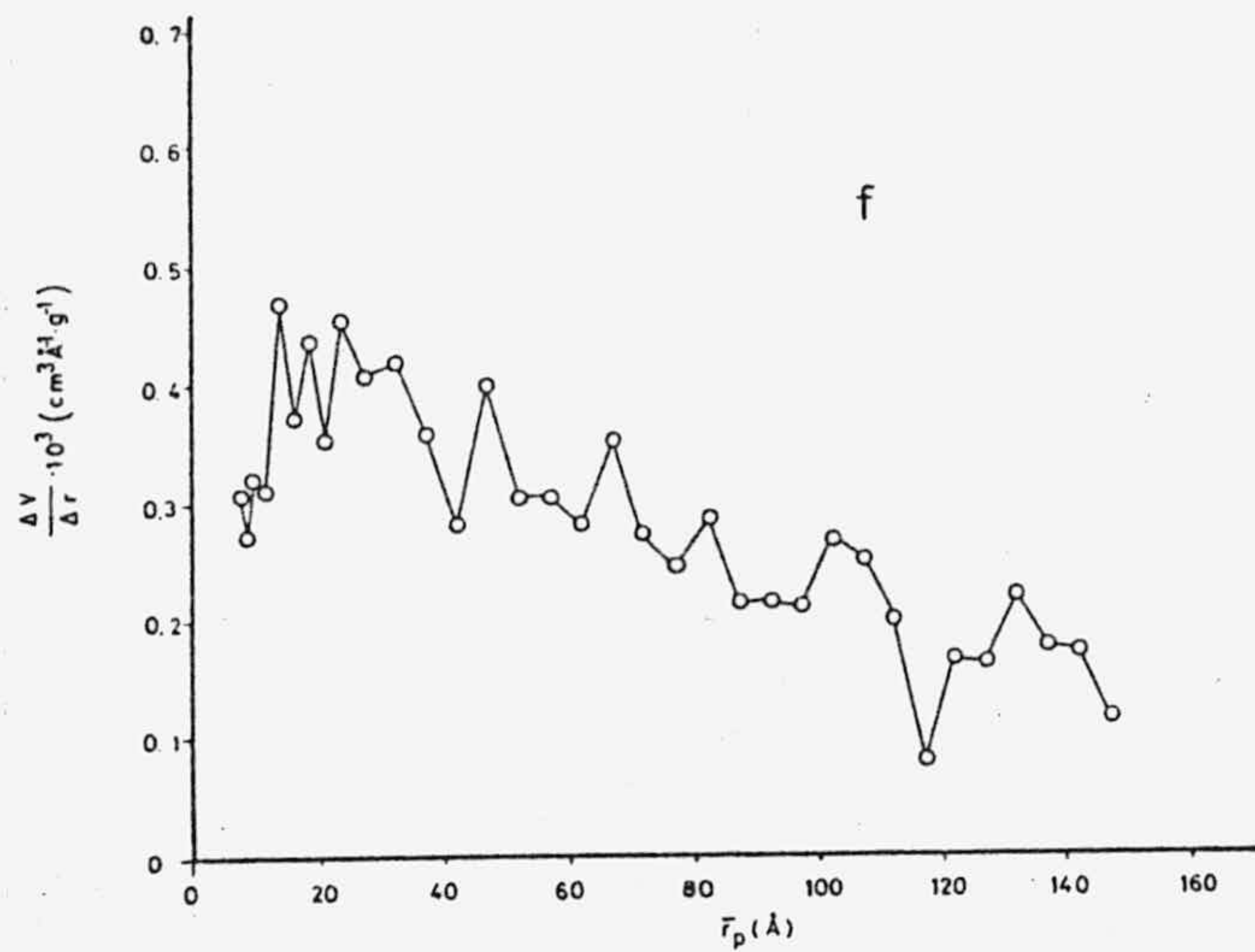
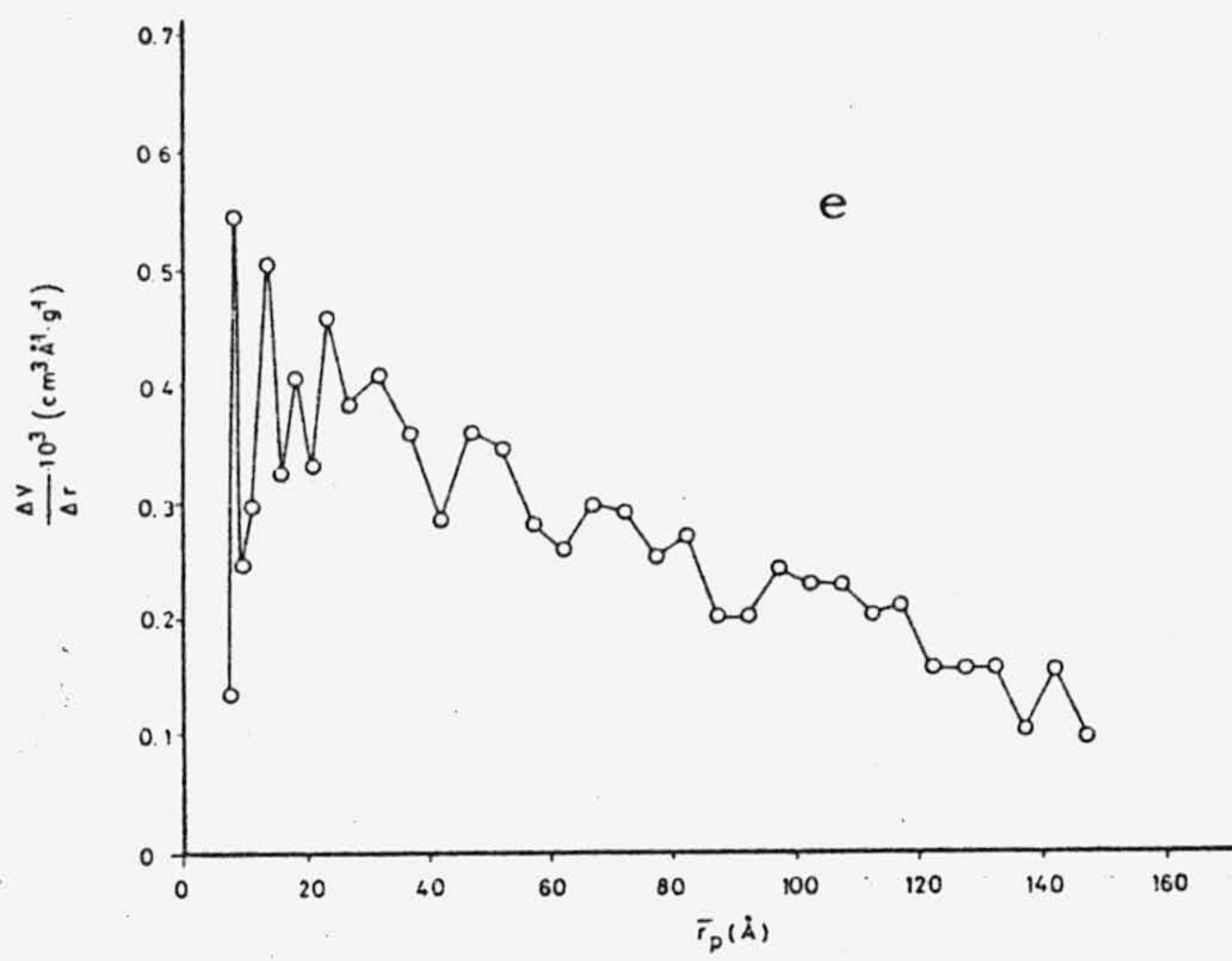


FIGURA 4.13 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

TABLA 4.21

SUPERFICIE ACUMULADA DE POROS
Y DIAMETRO MEDIO DE LOS MISMOS

T ^a (°C)	Cranston e Inkley S(m ² .g ⁻¹)		Pierce S(m ² .g ⁻¹)		\bar{d} (Å)	
	CeP	ThP	CeP	ThP	CeP	ThP
110	20	20	14	16	74	78
150	18	19	14	16	76	71
200	19	19	13	15	68	75
250	18	20	14	16	75	65
300	17	19	14	16	74	77
400	18	20	13	17	80	80
500	15	18	13	16	79	83
600	8	20	6	15	84	83

siendo V el volumen adsorbido (expresado como líquido a $P/P_0 = 0,931$). Los valores así obtenidos se expresan en la Tabla 4.21.

El método de Pierce (115), modificado por Dalla Valle y Orr (116), permite calcular la distribución del tamaño de poros utilizando la rama de desorción de las isothermas de nitrógeno a 77K. Utilizan la rama de desorción porque en ella hacen la hipótesis de que el ángulo de contacto entre el adsorbato líquido y la pared de los poros es nulo, lo cual simplifica notablemente los cálculos.

Los resultados obtenidos por nosotros al aplicar el método modificado de Pierce a las ramas de desorción de las Figuras 3.12 a 3.27 se indican en las Tablas 4.22 a 4.37 y su representación en la forma $\Delta V_p / \Delta r_p = f(\bar{r}_p)$ aparece en las Figuras 4.14 y 4.15.

La superficie acumulada de poros (Tabla 4.21) es inferior, como era de esperar, a la obtenida mediante la aplicación de los métodos de Cranston e Inkley y B.E.T., ya que Pierce no tiene en cuenta el rango de poros de menor tamaño que incluye el método de Cranston e Inkley, y que son los que mas aportan a la superficie.

En las Figuras 4.14 y 4.15, podemos observar que, en todos los casos, salvo en el correspondiente a la muestra de CeP a 600°C, aparece un pronunciado máximo a valores de \bar{r}_p de 20 Å aproximadamente, lo cual supone que la mayor parte del volumen está ocupado por poros con un diámetro superior a 40 Å, que caen ya dentro del rango de mesoporos de la clasificación de la I.U.P.A.C. Tales resultados son coherentes con

TABLA 4.22

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP SECO A 110°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,63	137,78	1,68
60,8	3,29	197,01	3,37
47,3	1,90	182,69	4,62
38,6	1,61	233,33	5,92
32,6	1,34	257,69	7,20
28,1	1,33	350,00	8,68
25,6	1,12	350,00	10,05
21,8	1,37	611,61	12,01
19,5	0,84	381,82	13,35
17,5	0,57	316,67	14,37

TABLA 4.23

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP SECO A 150°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,66	136,67	1,69
60,8	3,01	180,24	3,23
47,3	1,86	178,84	4,46
38,6	1,49	215,94	5,66
32,6	1,16	223,07	6,77
28,1	1,16	305,26	8,06
25,6	1,01	315,62	9,29
21,8	1,11	462,50	10,88
19,5	1,30	590,90	12,96
17,5	0,79	438,88	14,37

TABLA 4.24

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 200°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,09	119,94	1,48
60,8	2,42	144,91	2,72
47,3	1,79	172,11	3,90
38,6	1,54	223,18	5,14
32,6	1,27	301,92	6,35
28,1	1,25	328,94	7,74
25,6	1,12	350,00	9,10
21,8	1,13	470,83	10,72
19,5	0,97	440,90	12,27
17,5	0,34	188,88	12,88

TABLA 4.25

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 250°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,60	134,89	1,66
60,8	2,72	162,87	3,06
47,3	2,22	213,46	4,52
38,6	1,51	218,84	5,74
32,6	1,16	223,07	6,85
28,1	1,16	305,26	8,14
25,6	0,99	309,37	9,35
21,8	0,93	387,50	10,68
19,5	1,65	750,00	13,32
17,5	0,52	288,88	14,25

TABLA 4.26

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 300°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,10	120,23	1,48
60,8	2,42	144,91	2,72
47,3	2,00	192,30	4,04
38,6	1,54	223,18	5,28
32,6	1,23	236,53	6,46
28,1	1,12	294,73	7,70
25,6	1,01	315,62	8,93
21,8	0,95	395,83	10,29
19,5	1,21	550,00	12,23
17,5	0,81	450,00	13,67

TABLA 4.27

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 400°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,37	128,15	1,58
60,8	2,82	168,86	3,03
47,3	1,97	189,42	4,33
38,6	1,49	215,94	5,53
32,6	1,22	234,61	6,70
28,1	1,08	284,21	7,90
25,6	1,03	321,87	9,15
21,8	1,26	525,00	10,95
19,5	1,16	527,27	12,81
17,5	0,29	161,11	13,33

TABLA 4.28

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 500°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,08	119,64	1,48
60,8	2,88	172,45	2,96
47,3	1,73	166,34	4,10
38,6	1,36	197,10	5,20
32,6	1,15	221,15	6,30
28,1	1,14	300,00	7,57
25,6	0,98	306,25	8,76
21,8	0,95	395,83	10,12
19,5	1,04	472,72	11,78
17,5	0,44	244,44	12,56

TABLA 4.29

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP ACTIVADO A 600°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	2,87	84,16	1,04
60,8	1,50	89,82	1,81
47,3	1,01	97,12	2,48
38,6	0,68	88,55	3,03
32,6	0,52	100,00	3,53
28,1	0,49	128,94	4,07
25,6	0,42	131,25	4,58
21,8	0,24	100,00	4,92
19,5	0,28	127,27	5,37
17,5	0,15	83,33	5,64

TABLA 4.30

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA THP SECO A 110°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,87	142,81	1,76
60,8	3,24	194,01	3,42
47,3	2,34	225,00	4,96
38,6	1,81	262,31	6,42
32,6	1,41	271,15	7,77
28,1	1,27	334,21	9,18
25,6	1,07	334,37	10,48
21,8	1,45	604,16	12,56
19,5	1,74	790,90	15,34
17,5	0,30	166,66	15,87

TABLA 4.31

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP SECO A 150°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,39	128,73	1,59
60,8	2,60	155,68	2,92
47,3	2,25	216,34	4,40
38,6	1,78	257,97	5,84
32,6	1,25	240,38	7,04
28,1	1,25	328,94	8,43
25,6	1,18	368,75	9,87
21,8	1,04	433,33	11,36
19,5	1,88	854,54	14,37
17,5	0,62	344,44	15,48

TABLA 4.32

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 200°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,89	143,40	1,77
60,8	3,61	216,16	3,62
47,3	2,22	213,46	5,08
38,6	1,79	259,42	6,53
32,6	1,36	261,53	7,83
28,1	1,22	321,05	9,18
25,6	0,99	309,37	10,39
21,8	1,56	650,00	12,62
19,5	1,32	600,00	14,73
17,5	0,34	188,88	15,34

TABLA 4.33

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 250°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,10	120,23	1,48
60,8	2,98	178,44	3,01
47,3	2,12	203,84	4,41
38,6	1,84	266,66	5,90
32,6	1,34	257,69	7,18
28,1	1,25	328,94	8,57
25,6	1,10	343,75	9,91
21,8	1,04	433,33	11,40
19,5	1,55	704,54	13,88
17,5	0,39	216,66	14,58

TABLA 4.34

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 300°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	5,00	146,62	1,81
60,8	3,24	194,01	3,47
47,3	2,26	217,30	4,96
38,6	1,81	262,31	6,42
32,6	1,32	253,84	7,68
28,1	1,25	328,94	9,07
25,6	1,14	356,25	10,46
21,8	1,24	516,66	12,23
19,5	2,04	927,27	15,49
17,5	0,27	150,00	15,97

TABLA 4.35

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 400°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	5,22	153,07	1,89
60,8	3,52	210,77	3,70
47,3	2,25	216,34	5,18
38,6	1,74	252,17	6,59
32,6	1,49	286,53	8,02
28,1	1,31	344,73	9,47
25,6	1,27	396,87	11,02
21,8	1,22	508,33	12,77
19,5	2,18	990,90	16,26
17,5	0,42	233,33	17,01

TABLA 4.36

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 500°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	5,16	151,31	1,87
60,8	3,27	195,80	3,55
47,3	2,34	225,00	5,09
38,6	1,74	252,17	6,50
32,6	1,31	251,92	7,75
28,1	1,25	328,94	9,14
25,6	1,16	362,50	10,55
21,8	0,85	354,16	11,77
19,5	2,25	1022,73	15,37
17,5	0,25	138,88	15,82

TABLA 4.37

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP ACTIVADO A 600°C
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	0,00	0,00	0,00
86,2	4,81	141,05	1,74
60,8	3,49	208,98	3,53
47,3	2,22	213,46	4,99
38,6	1,76	255,07	6,41
32,6	1,29	248,07	7,64
28,1	1,22	321,05	8,99
25,6	1,12	350,00	10,36
21,8	0,98	480,33	11,76
19,5	1,74	790,90	14,54
17,5	0,25	138,88	14,99



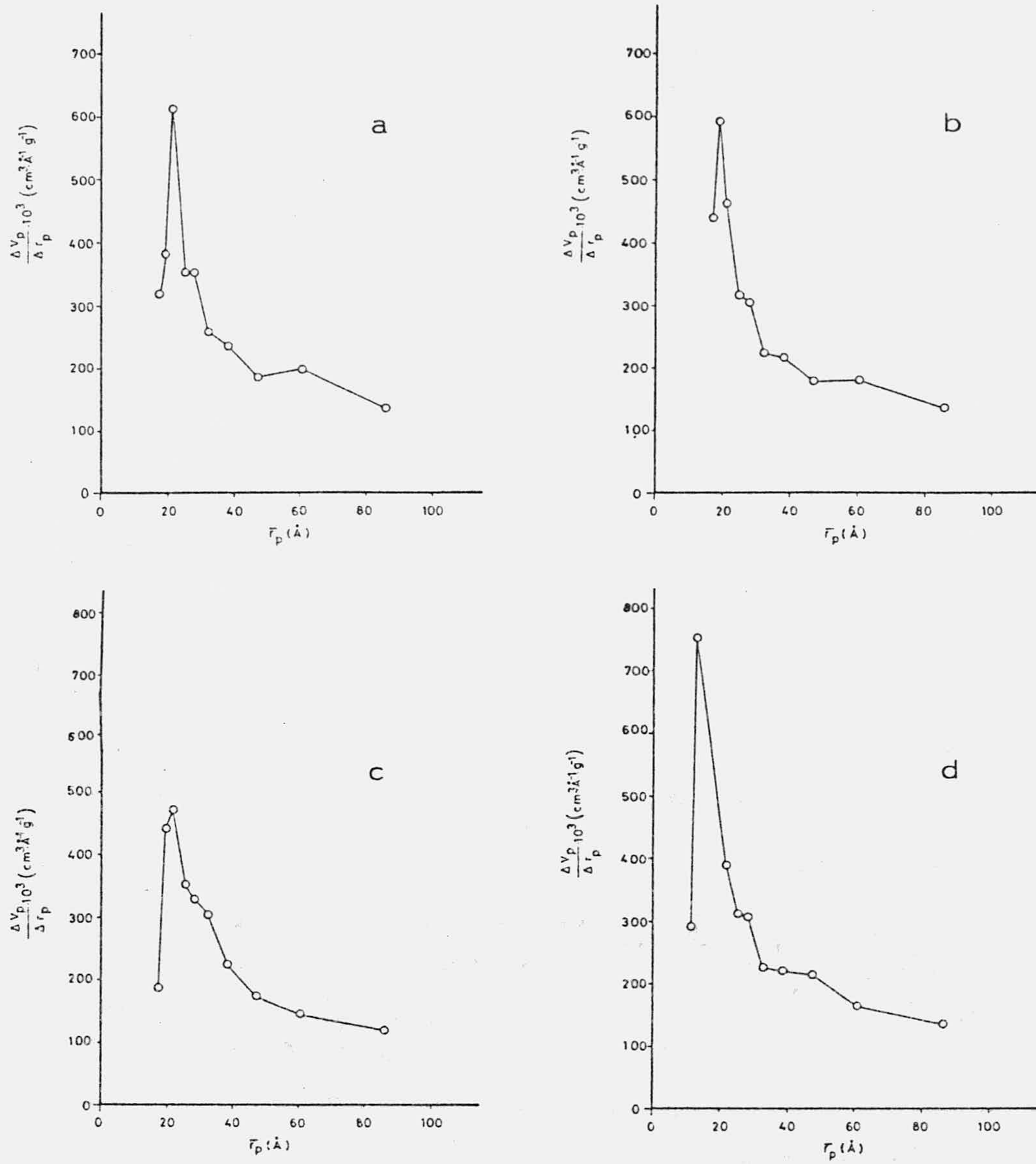


FIGURA 4.14.- Distribución del tamaño de poros para CeP: (Método de Pierce) a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

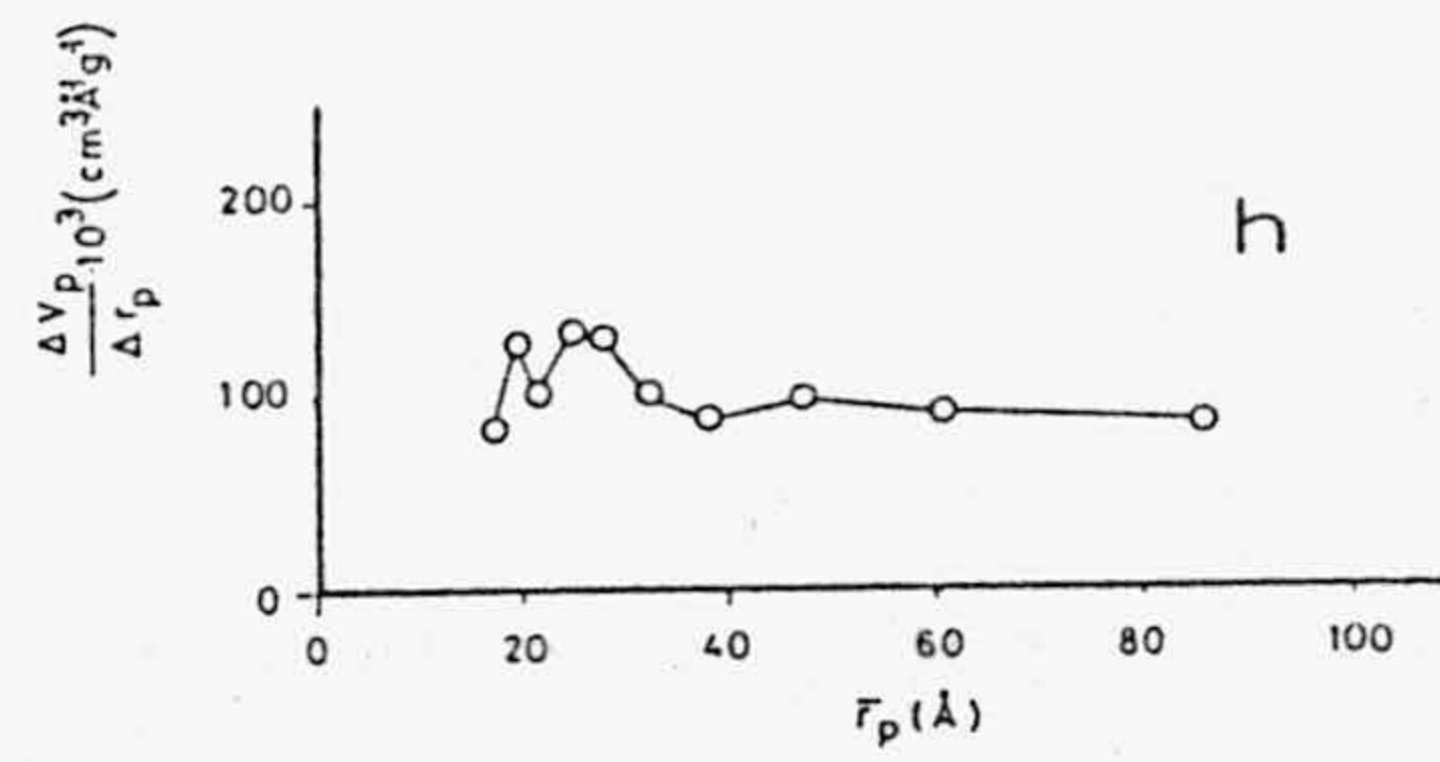
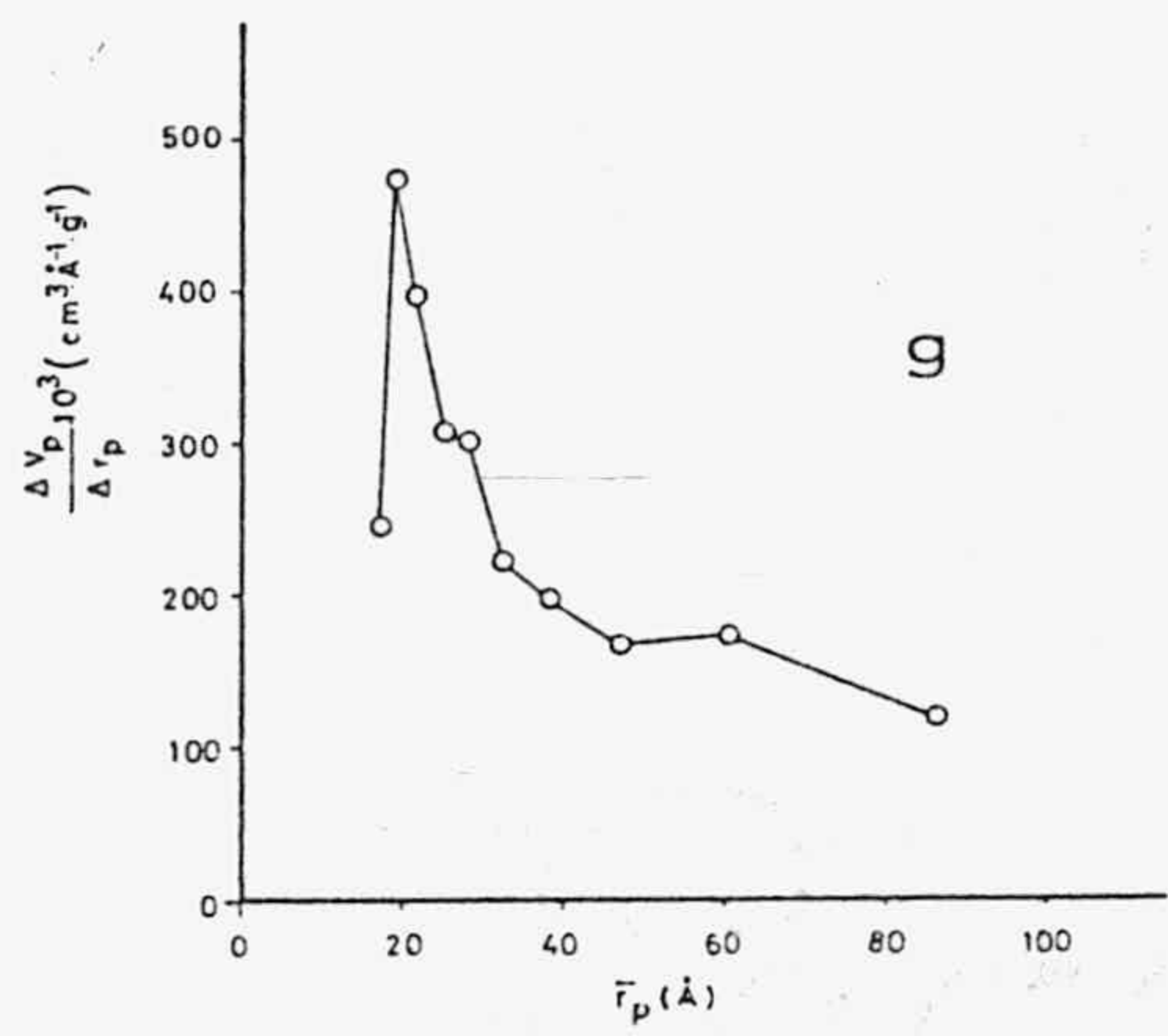
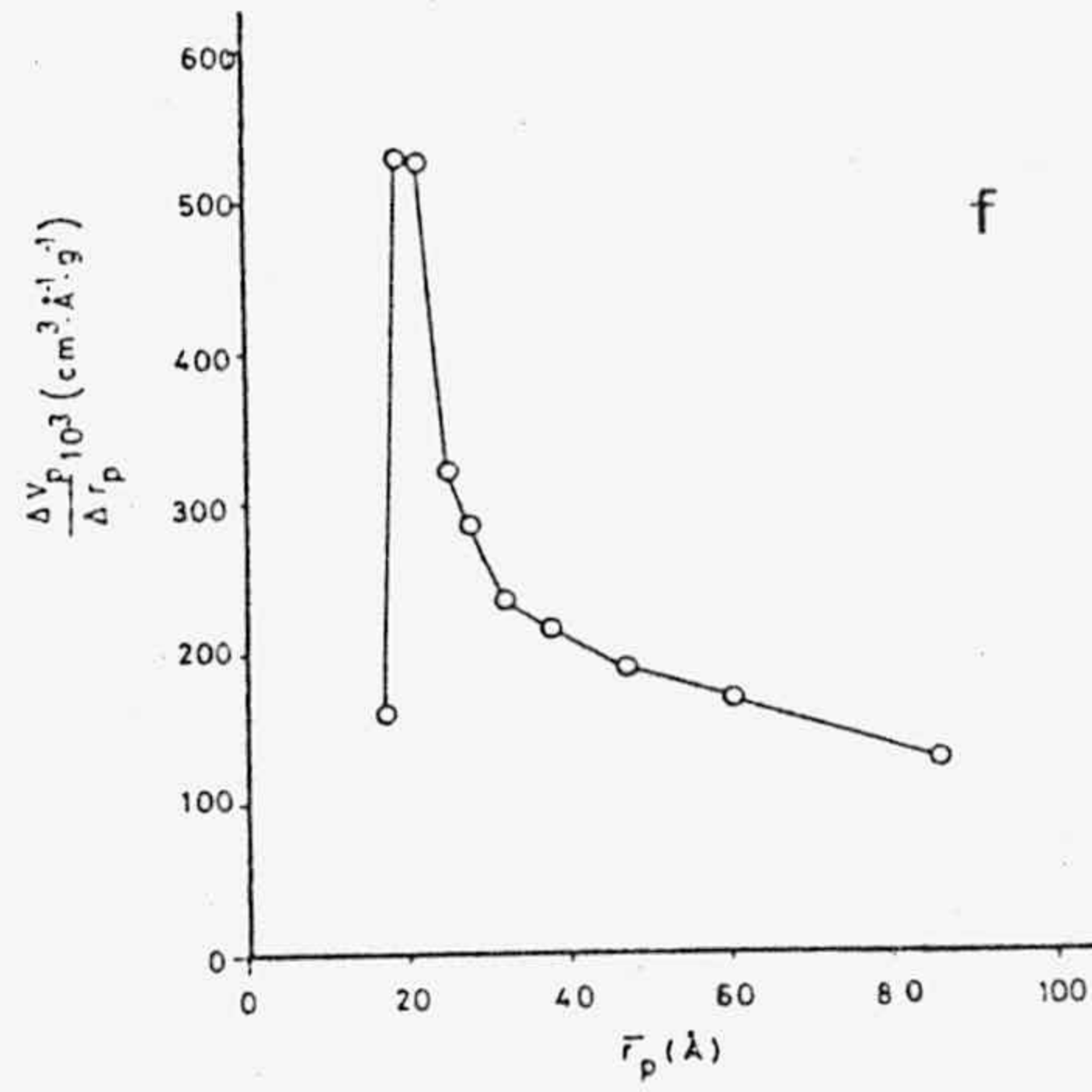
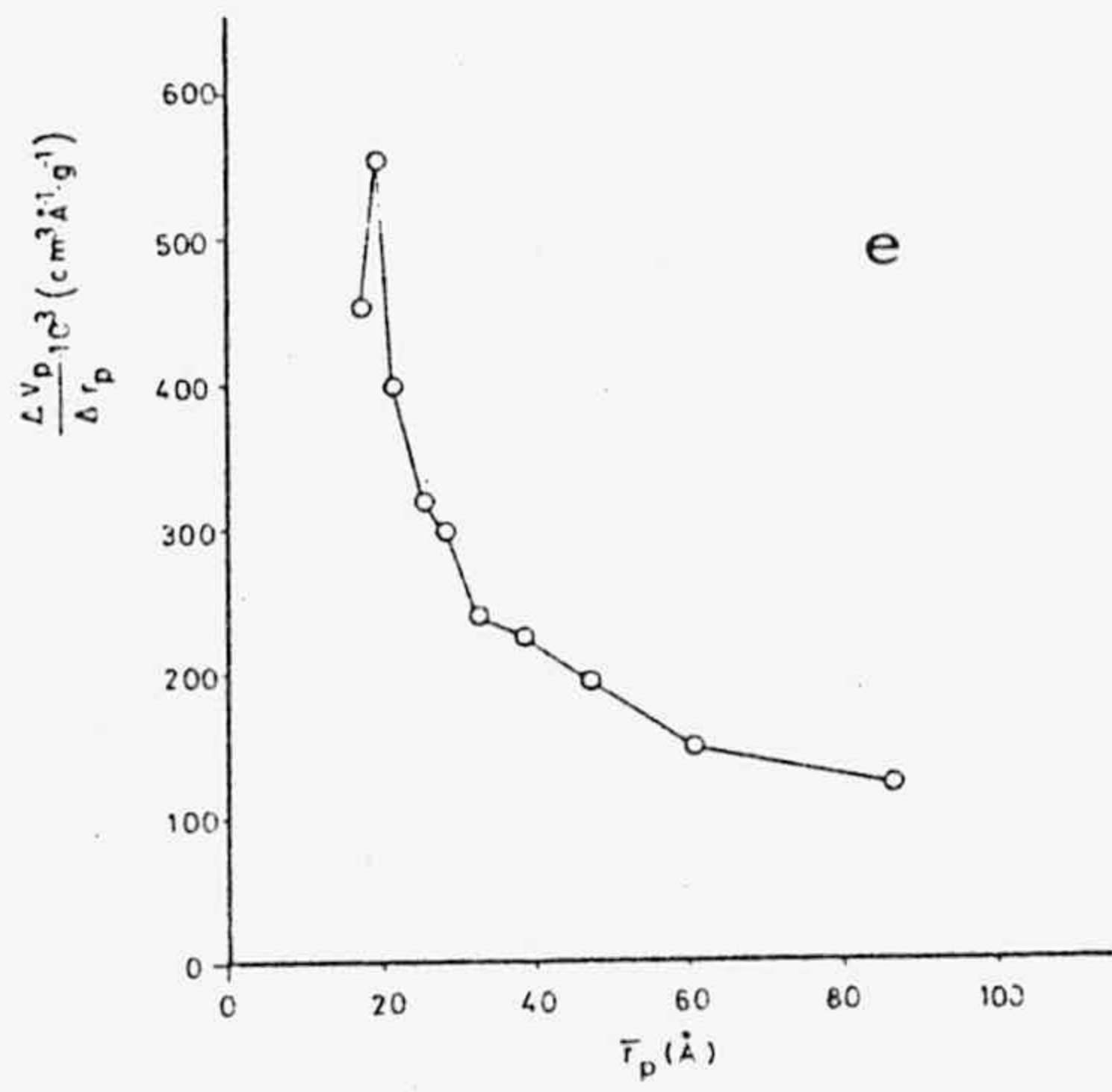


FIGURA 4.14 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

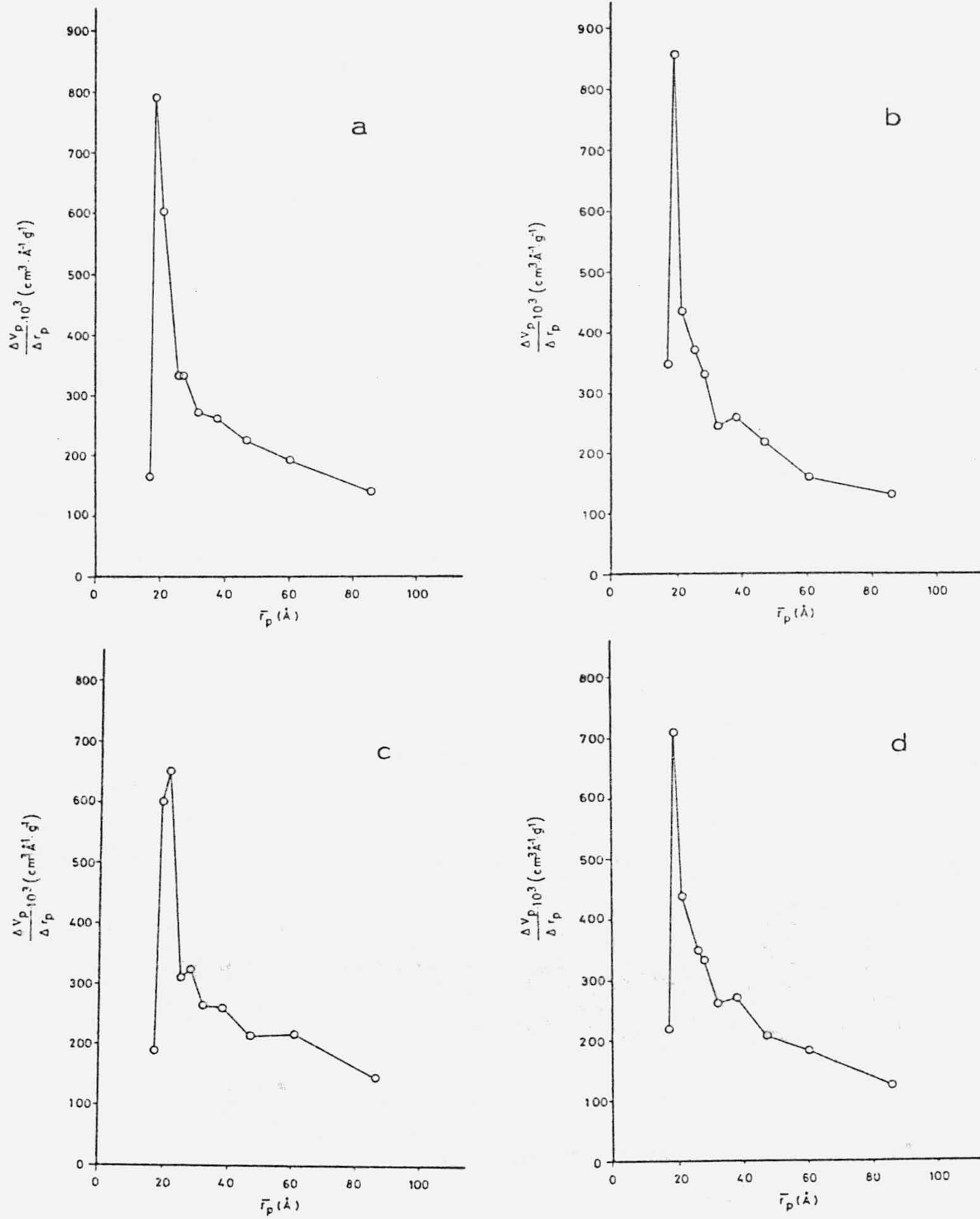


FIGURA 4.15.- Distribución del tamaño de poros para ThP: (Método de Pierce) a) 110°C, b) 150°C, c) 200°C y d) 250°C.

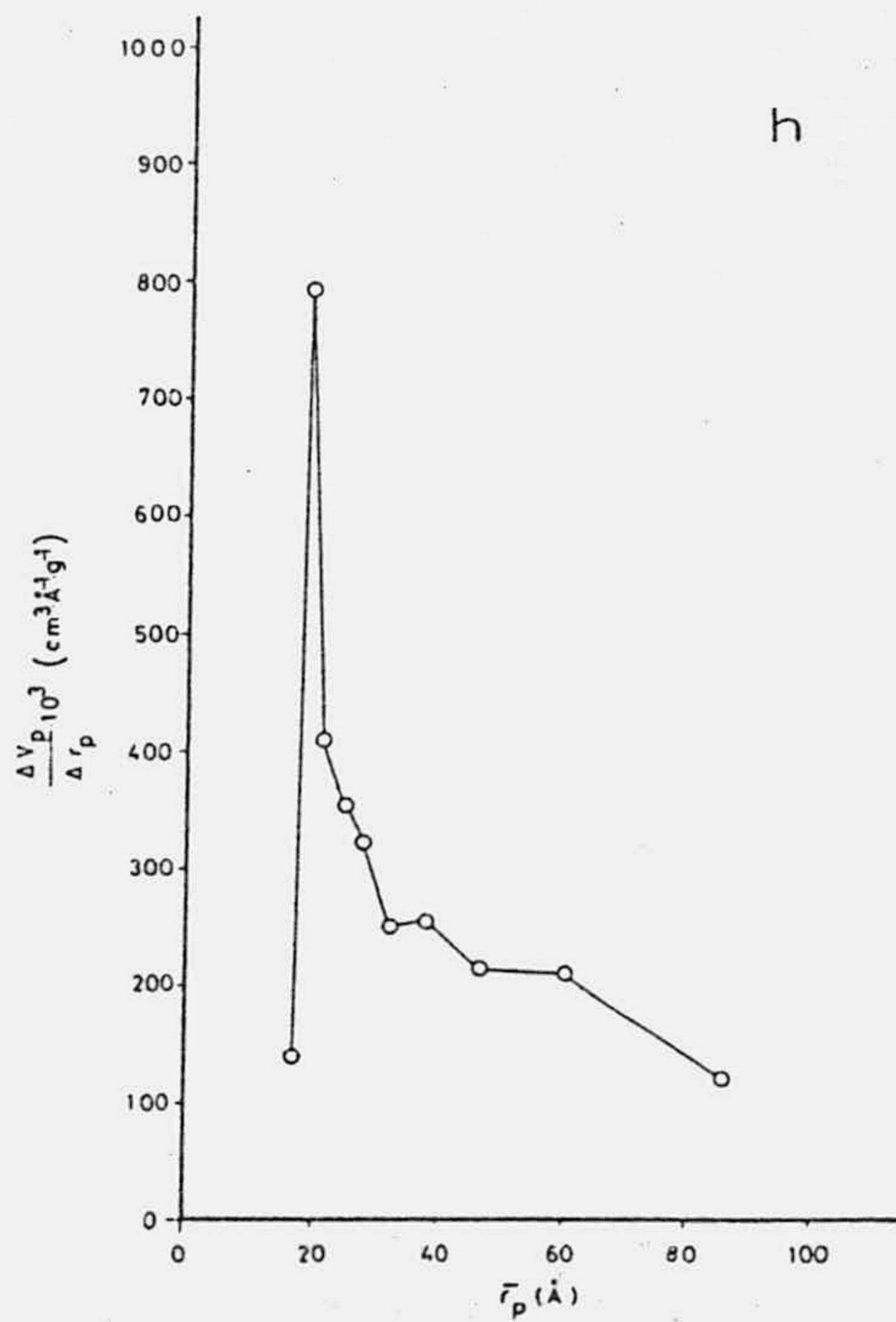
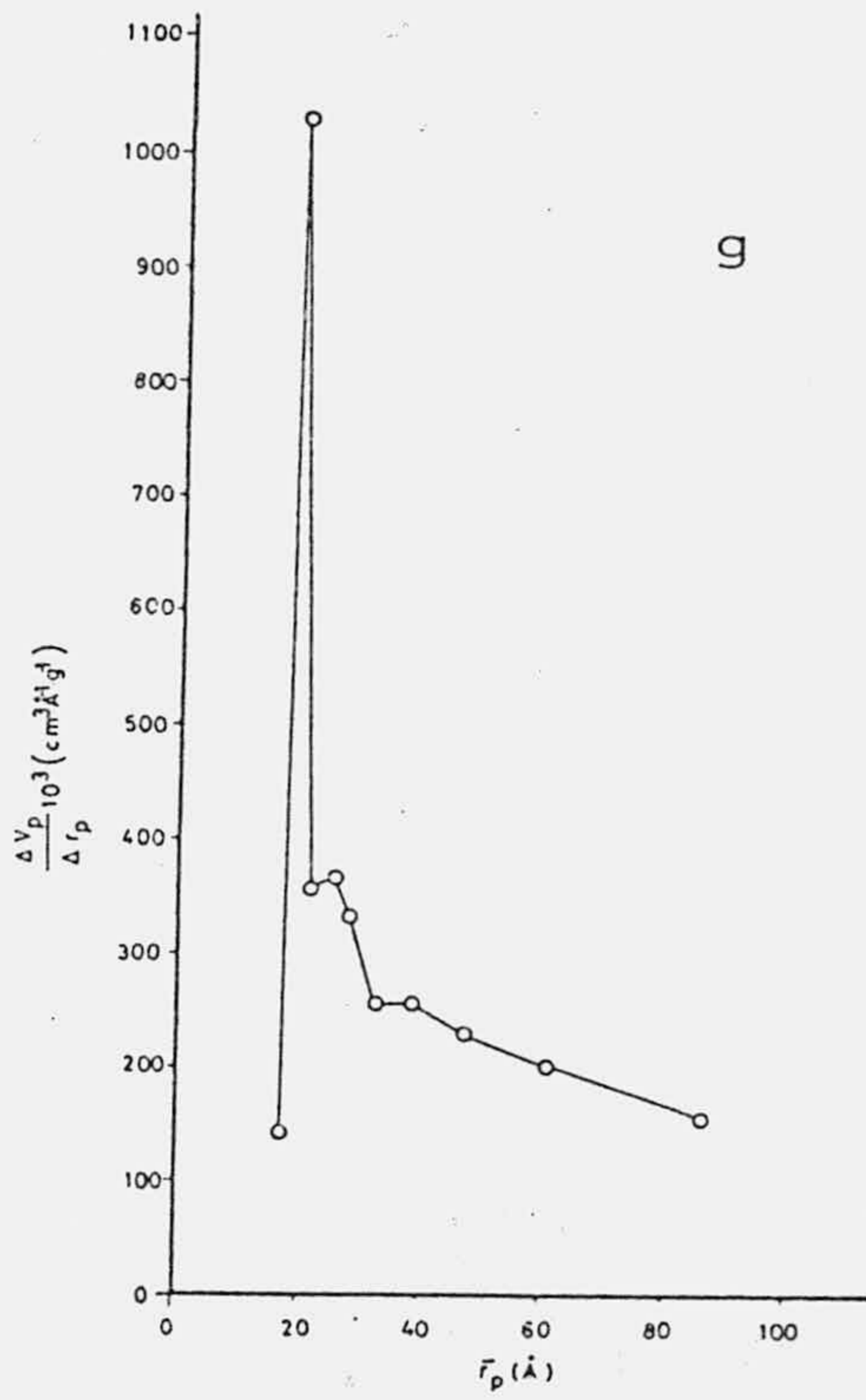
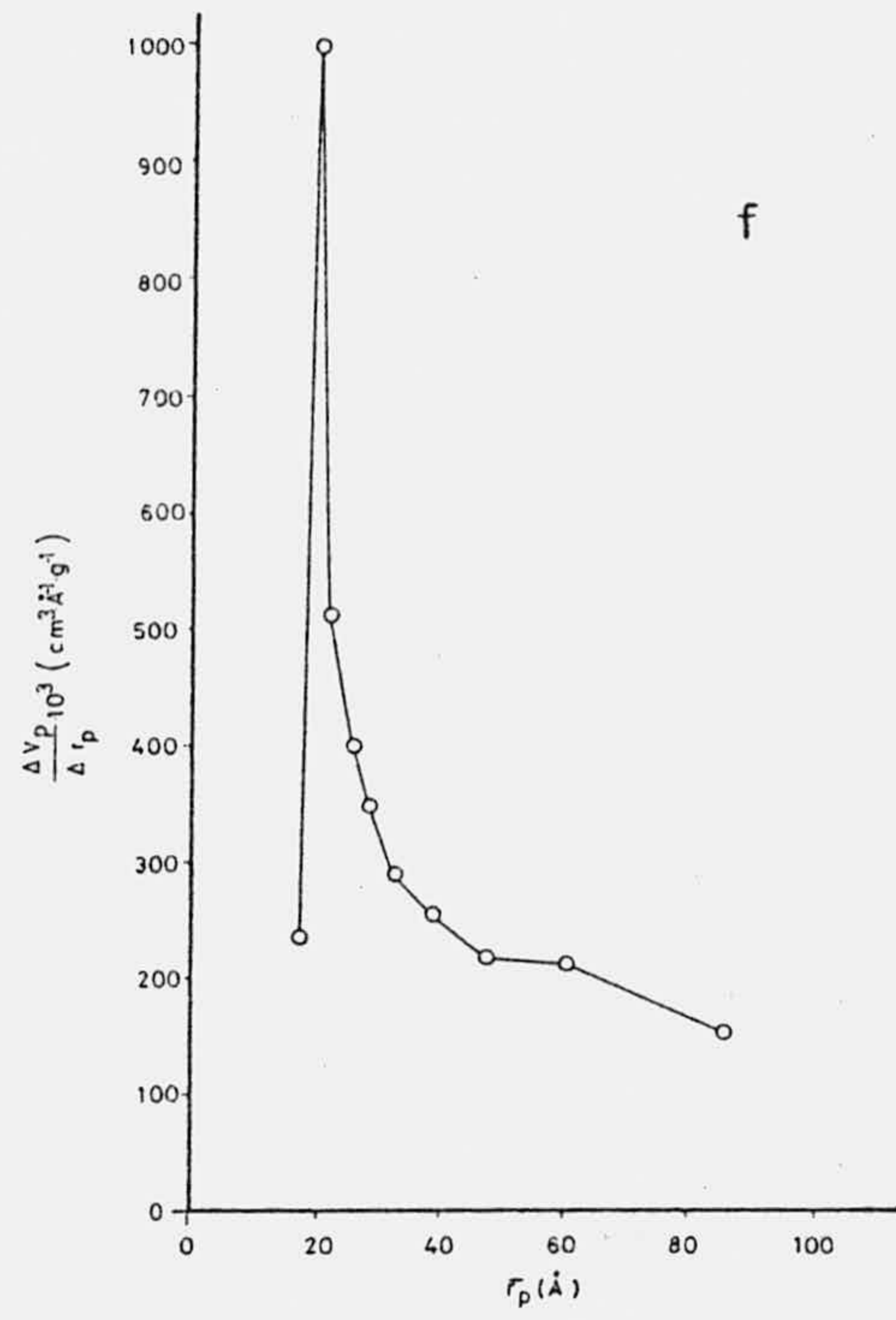
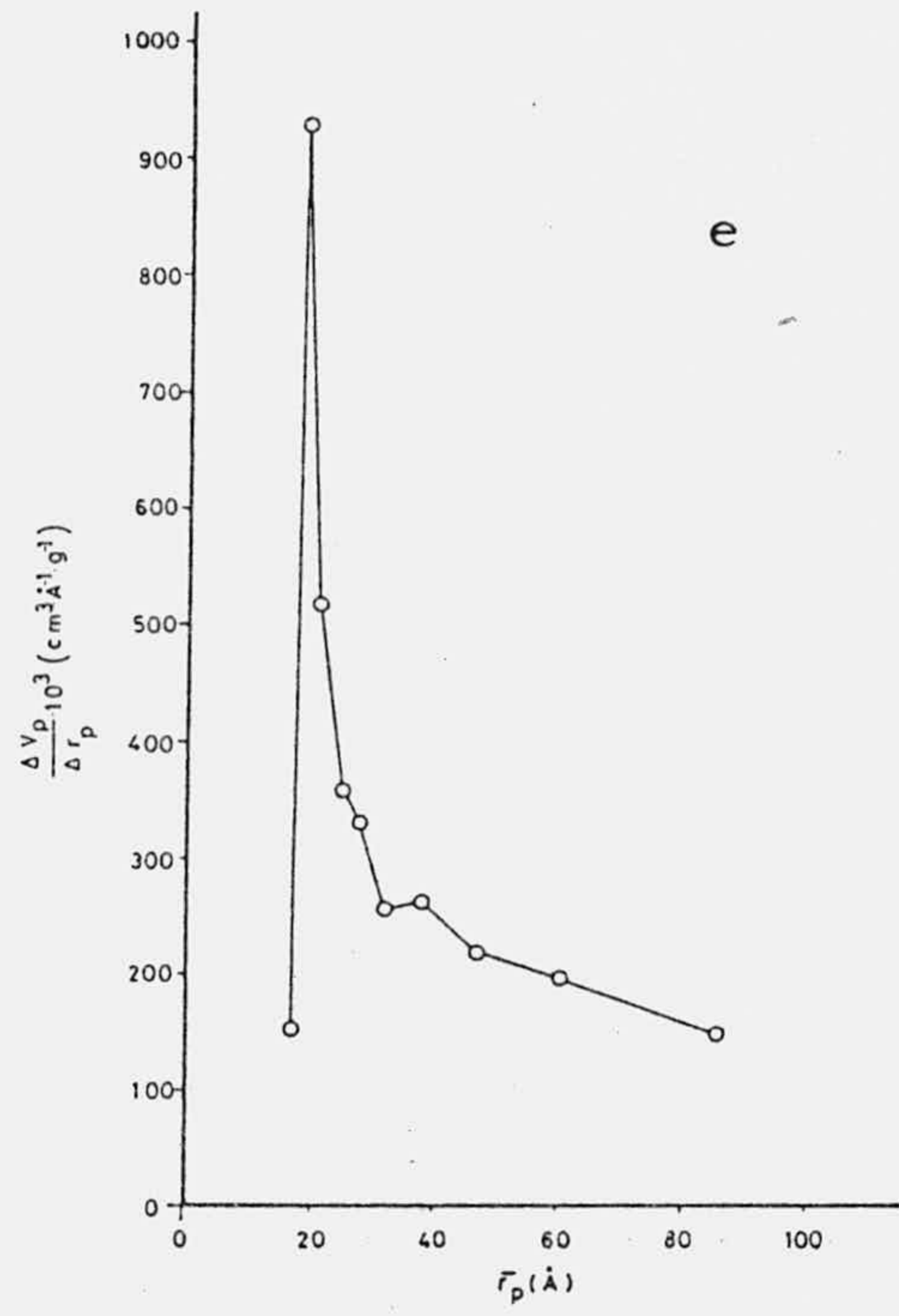


FIGURA 4.15 (Continuación).- e) 300°C, f) 400°C, g) 500°C y h) 600°C.

los obtenidos por Horsley y Nowell (88, 89) al estudiar la porosidad de un fosfato de circonio, aunque de características no fibrosas.

En la muestra de CeP, activada a 600°C, se vuelve a apreciar lo dicho anteriormente cuando hemos comentado los restantes parámetros superficiales; por una parte disminuye la abundancia de poros de diámetros más pequeños y por otra, aumenta el tamaño de los más frecuentes. Es decir, durante el calentamiento parece producirse un proceso de sinterización de los poros más pequeños de las muestras de CeP, hecho que no ocurre en el caso del ThP estudiado, cuya superficie parece ser mucho más estable frente al tratamiento térmico.

Los diámetros medios calculados por el método de Pierce, coincidirían con los determinados mediante la ecuación (IV.6), indicados en la Tabla 4.21, ya que para su cálculo habría que utilizar los mismos datos experimentales.

Debemos hacer notar que los resultados que nos proporcionan los métodos de Cranston e Inkley y de Pierce no son contradictorios, ya que la diferencia en los valores de las ordenadas de ambas representaciones, Figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15, se deben a que Cranston e Inkley representan la variación del volumen de poros como volumen de gas (CNPT), mientras que Pierce lo considera como volumen de líquido. Considerando tal salvedad, el máximo que aparece, en las representaciones de Pierce, para radios medios de $\approx 20 \text{ \AA}$, tiene su equivalencia en las representaciones de Cranston e Inkley, aunque algo desplazado hacía valores de radios ligeramente superiores.

4.1.7.4.- Calores isostéricos y entropías diferenciales

A partir de las isotermas de adsorción, es posible obtener información acerca de la naturaleza y magnitud de las fuerzas que intervienen en la fijación de las moléculas de adsorbato en la superficie del adsorbente; para ello es necesario recurrir al cálculo de las funciones termodinámicas que condicionan el proceso de adsorción. Con este fin, el cálculo de los calores isostéricos y de las entropías diferenciales de adsorción suele ser habitual en los trabajos en que se estudia el proceso de adsorción física de gases.

La integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron para un volumen adsorbido constante θ , a dos temperaturas diferentes y mediante transformaciones adecuadas se llega a las ecuaciones que permiten calcular los calores isostéricos de adsorción ($\Delta\bar{H}$) y las entropías diferenciales de adsorción ($\Delta\bar{S}$), siempre que las temperaturas a las que se obtienen las isotermas estén comprendidos entre la temperatura crítica del gas utilizado como adsorbato y su punto triple (129,130).

$$\Delta\bar{H} = (H'_1 - \bar{H}_s) = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln(X_2/X_1)_\theta \quad (\text{IV.7})$$

$$\Delta\bar{S} = (S_s - S'_1) = \frac{R}{T_2 - T_1} (T_1 \ln X_1 - T_2 \ln X_2)_\theta \quad (\text{IV.8})$$

En nuestro caso, hemos tomado los valores de X_1 y X_2 , (presiones relativas de equilibrio para un mismo volumen de gas adsorbido) de las isotermas de adsorción de N_2 a 77K y 90K, sobre las muestras de CeP y ThP secas a 110°C, representadas en las Figuras 3.12 y 3.20. Los valores así obtenidos se recogen en las Tablas 4.38 y 4.39 y se representan en función de θ , en las Figuras 4.16 y 4.17.

TABLA 4.38

CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION
 DE N₂ A 77,4K Y 90,1K
 CeP SECO A 110°C

V _{ads}	X ₁	X ₂	$\Delta\bar{H}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta\bar{S}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	θ_{BET}
2,1	0,004	0,009	3,97	-5	0,537
2,2	0,005	0,011	3,35	1	0,563
2,3	0,007	0,013	2,98	3	0,589
2,4	0,008	0,015	2,75	4	0,614
2,5	0,010	0,019	2,95	0	0,640
2,6	0,012	0,024	3,22	-5	0,665
2,7	0,013	0,029	3,58	-10	0,691
2,8	0,015	0,035	3,81	-14	0,717
2,9	0,017	0,041	4,06	-18	0,742
3,0	0,018	0,048	4,37	-23	0,768
3,1	0,020	0,055	4,61	-27	0,793
3,2	0,022	0,065	5,04	-33	0,819
3,3	0,023	0,073	5,23	-36	0,845
3,4	0,029	0,083	4,81	-33	0,870
3,5	0,035	0,093	4,44	-30	0,896
3,6	0,042	0,109	4,38	-30	0,921
3,7	0,048	0,121	4,21	-29	0,947
3,8	0,054	0,134	4,12	-29	0,973
3,9	0,061	0,147	4,03	-29	0,998
4,0	0,067	0,161	3,98	-29	1,024
4,1	0,073	0,177	4,01	-30	1,049
4,2	0,080	0,190	3,96	-30	1,075
4,3	0,087	0,206	3,92	-30	1,100
4,4	0,098	0,218	3,64	-28	1,126
4,5	0,109	0,238	3,55	-27	1,152

TABLA 4.39

CALORES ISOSTERICOS Y ENTROPIAS DIFERENCIALES DE ADSORCION
 DE N₂ A 77,4K Y 90,1K
 ThP SECO A 110°C

V _{ads}	X ₁	X ₂	$\Delta \bar{H}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta \bar{S}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	θ_{BET}
2,2	0,004	0,005	1,11	32	0,511
2,3	0,005	0,005	0,08	43	0,534
2,4	0,007	0,007	-0,21	44	0,557
2,5	0,009	0,009	0,01	39	0,581
2,6	0,011	0,011	0,16	36	0,604
2,8	0,014	0,016	0,48	29	0,650
3,0	0,017	0,023	1,19	18	0,697
3,2	0,021	0,030	1,71	10	0,743
3,4	0,025	0,041	2,18	2	0,790
3,6	0,036	0,053	1,78	5	0,836
3,8	0,048	0,067	1,48	6	0,883
4,0	0,061	0,085	1,49	4	0,929
4,2	0,074	0,101	1,45	3	0,976
4,4	0,093	0,124	1,34	2	1,022
4,6	0,112	0,148	1,26	2	1,068
4,8	0,132	0,173	1,24	1	1,115
5,0	0,155	0,197	1,10	1	1,161
5,1	0,167	0,210	1,05	1	1,185
5,2	0,178	0,223	1,02	1	1,208
5,3	0,193	0,236	0,91	2	1,231
5,4	0,205	0,249	0,88	2	1,254

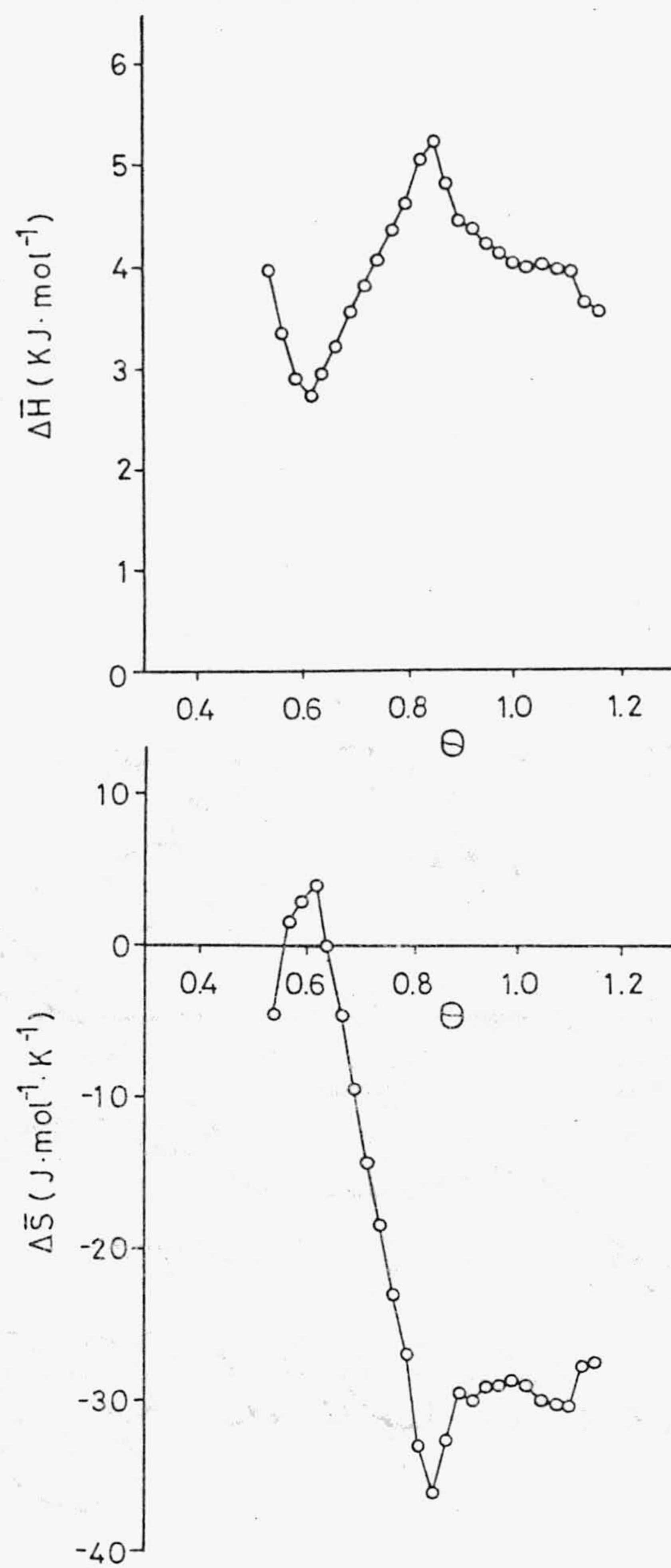


FIGURA 4.16.- Calores isostéricos ($\Delta\bar{H}$) y entropías diferenciales ($\Delta\bar{S}$) de adsorción para CeP desecado a 110°C.

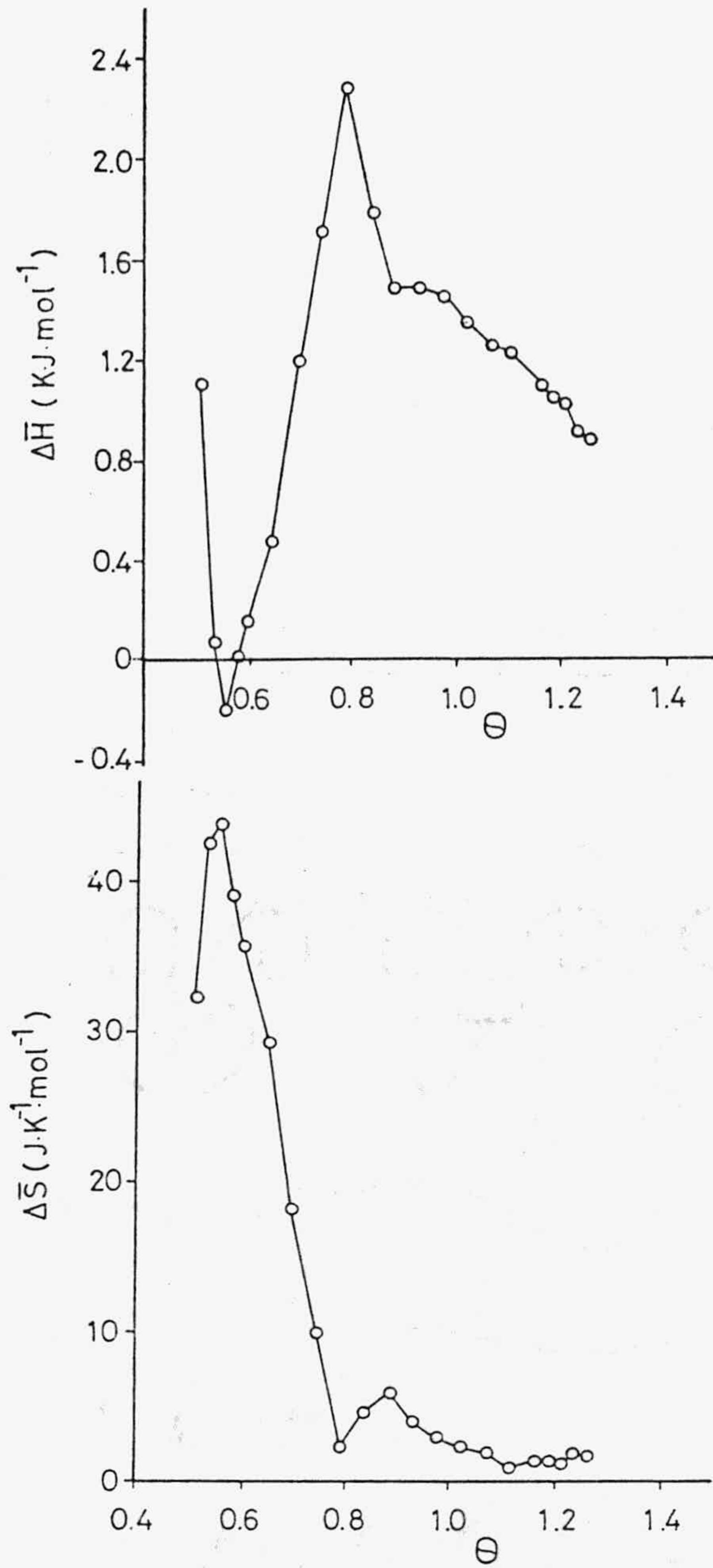


FIGURA 4.17.- Calores isostéricos (ΔH) y entropías diferenciales (ΔS) de adsorción para ThP desecado a 110°C .

Los calores isostéricos varían entre $2,75 \text{ KJ.mol}^{-1}$ y $5,23 \text{ KJ.mol}^{-1}$ para el caso del CeP y entre $-0,21 \text{ KJ.mol}^{-1}$ y $2,18 \text{ KJ.mol}^{-1}$ para el caso del ThP. Por su parte, las curvas representadas en las Figuras 4.16 y 4.17 son cualitativamente análogas para ambas muestras. Ambas curvas de $\Delta\bar{H}$, presentan un tramo inicial descendente, que puede interpretarse como debido a la adsorción progresiva de moléculas de nitrógeno en zonas, también progresivamente, menos activas de la superficie, hasta alcanzar valores mínimos a $\theta = 0,614$ en el caso del CeP y a $\theta = 0,557$ para la muestra de ThP. A partir de estos puntos los calores isostéricos van aumentando a medida que lo hace θ . Una explicación de este hecho podría consistir en la aparición de interacciones laterales a partir de este grado de recubrimiento. En ambos casos, estas interacciones llegan a alcanzar un máximo para valores de fracciones de cubrimiento próximas a la unidad ($\theta = 0,845$ para el CeP y $\theta = 0,800$ para el ThP). La posible formación de sucesivas capas de moléculas de nitrógeno adsorbidas produce un nuevo y acusado descenso en los calores diferenciales de adsorción.

Por su parte, las variaciones diferenciales de entropía están comprendidas entre $-36 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ y $4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ en el caso del CeP y $43 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ y $2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ para el caso del ThP.

La forma de las curvas correspondientes a $\Delta\bar{S}$ representan situaciones análogas, a pesar de que, motivado por las diferencias cuantitativas en los valores de los volúmenes adsorbidos para un mismo valor de P/P_0 , en el caso del CeP, los valores de $\Delta\bar{S}$ sean negativos en casi todo el intervalo de θ estudiado y en el de ThP positivos. El carácter relativo de las magnitudes calculadas hacen que tengamos que valorar únicamente sus variaciones y ésta, en ambos casos, indica que se

produce un aumento inicial de entropía, hasta valores de $\theta \approx 0,6$, seguido de una acusada disminución del citado parámetro hasta valores de fracción de cubrimiento de 0,8 aproximadamente, al que sigue una zona de la curva, que podemos considerar de variación constante.

Todo ello nos indica que, como suele ser habitual, las curvas correspondientes a las variaciones de las entropías diferenciales de adsorción, en función de la fracción de cubrimiento, presentan puntos significativos y tendencias análogas a los encontrados en las curvas de $\Delta\bar{H}$, por lo cual su interpretación conduce a las mismas conclusiones.

Del análisis conjunto de todos los datos expuestos sobre la textura superficial, y, si admitimos como criterio de clasificación de poros el aceptado por la IUPAC (113,125) (límite de microporos $\varnothing < 20 \text{ \AA}$; mesoporos $\varnothing = 20 \text{ \AA} - 500 \text{ \AA}$ y macroporos $\varnothing > 500 \text{ \AA}$), podemos concluir que, tanto el fosfato fibroso de Ce(IV), como el de Th(IV), se pueden considerar como sólidos esencialmente no porosos. En ellos, la mayor contribución al pequeño volumen de poros que poseen, la van a hacer los macroporos de mayor tamaño. Ahora bien, teniendo en cuenta el pequeño tamaño de partícula a que redujimos las muestras, es muy probable que la porosidad calculada corresponda a espacios interparticulares más que a poros del sólido propiamente dichos. Equivale lo anteriormente expresado a decir que deben sus propiedades superficiales a la superficie externa de sus partículas y al efecto producido por los huecos existentes entre ellas.

4.2.- Adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina

Como indicamos en la introducción, la segunda parte de nuestro trabajo ha consistido en el estudio de la adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina, en estado de vapor y a la temperatura de 273K, por parte de los fosfatos fibrosos de Ce(IV) y de Th(IV) sintetizados por nosotros.

La caracterización de las distintas muestras preparadas por calentamiento a diferentes temperaturas, nos ha conducido a concluir, como ya hemos indicado, que propiedades de la superficie, responsables de la capacidad de adsorción, permanecen prácticamente inalteradas hasta temperaturas próximas a los 600°C en el ThP y disminuyen acusadamente a partir de 500°C en el CeP, por lo cual hemos creído oportuno estudiar el proceso de adsorción de los vapores indicados, únicamente sobre las muestras desecadas a 110°C hasta pesada constante.

4.2.1.- Isotermas experimentales

Como es fácilmente observable en las Figuras 3.32 y 3.33, las isotermas experimentales han podido ser definidas en distinto rango de presiones relativas. Los valores de las presiones de vapor a 273K, de los diferentes adsorbatos utilizados (P_0 (NH₃) = 3.218,61 mm Hg; P_0 (Met-NH₂) = 984,12 mm Hg y P_0 (Et-NH₂) = 369,18 mm Hg) han condicionado la obtención de las isotermas de adsorción hasta valores de $P/P_0 \approx 0,24$ para las de amoniaco, $P/P_0 \approx 0,74$ para las de metilamina y $P/P_0 \approx 1$ para las de etilamina.

La definición alcanzada en las isothermas nos permite decir que las correspondientes a la adsorción de Etilamina son análogas a las del tipo II de la clasificación de BDDT (113) las correspondientes a la adsorción de metilamina pueden ser asignadas al tipo IV de la citada clasificación y acerca de las que corresponden a la adsorción de amoniaco no es posible indicar el tipo a que pertenecen, dado el pequeño rango en que han podido ser determinadas.

Independientemente del tipo a que puedan adscribirse, se puede observar en las isothermas correspondientes a metilamina y amoniaco, tanto sobre CeP como sobre ThP, un marcado punto de inflexión situado a valores de $\approx 0,15$ de presión relativa para el caso de las isothermas de adsorción de amoniaco, y de $\approx 0,11$ para la correspondientes a la adsorción de metilamina sobre ThP y de $\approx 0,37$ para la retención de metilamina sobre CeP. Dichos cambios de pendiente podrían considerarse asociados a la existencia de diferentes etapas en el proceso de adsorción.

4.2.2.- Superficie accesible por los adsorbatos

Con el objeto de calcular la superficie de las muestras de CeP y ThP accesible a las distintas moléculas de amoniaco, metilamina y etilamina, se han determinado los volúmenes de la monocapa (expresados en mililitros de vapor adsorbido en C.N.P.T y por gramo de adsorbente) utilizando las ecuaciones que mejor se adaptan a nuestro estudio; tales ecuaciones han sido las ya indicadas de BET y López-González y la correspondiente a la isoterma de adsorción de Langmuir, no descrita anteriormente por no cumplirse en los casos de la adsorción de N_2 estudiado, que puede expresarse en la forma (131):

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{BV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (\text{IV.9})$$

En la que las magnitudes representan los mismos conceptos indicados anteriormente.

El ajuste de las citadas ecuaciones a nuestros datos experimentales nos ha conducido a las representaciones indicadas en las Figuras 4.18 a 4.23.

En dichas figuras podemos observar que la aplicación de las ecuaciones de B.E.T. y López-González conducen, en todos los casos a la obtención de un solo tramo recto, lo cual es lógico dado el rango de presiones relativas de cumplimiento de las citadas ecuaciones, mientras que la ecuación de Langmuir, que se suele cumplir en un rango de presiones superior, muestra en todos los casos, al menos dos tramos rectos de pendiente positiva, seguidos de un tercero que es de pendiente negativa en el caso de la adsorción de Etilamina sobre las muestras de CeP y de ThP a 273K.

Tales resultados parecen confirmar lo anteriormente indicado en el apartado 4.2.1 al describir las isotermas experimentales, es decir, la existencia de distintas etapas en el proceso de adsorción. Dichas etapas podrían ser la formación de una monocapa de moléculas de adsorbato seguida de la formación de sucesivas capas sobre las inicialmente retenidas, hasta llegarse a la retención en un proceso de multicapa.

Utilizando los valores del volumen de la monocapa obtenidos, así como de la superficie cubierta a 273K, por una molécula de cada uno de los adsorbatos utilizados,

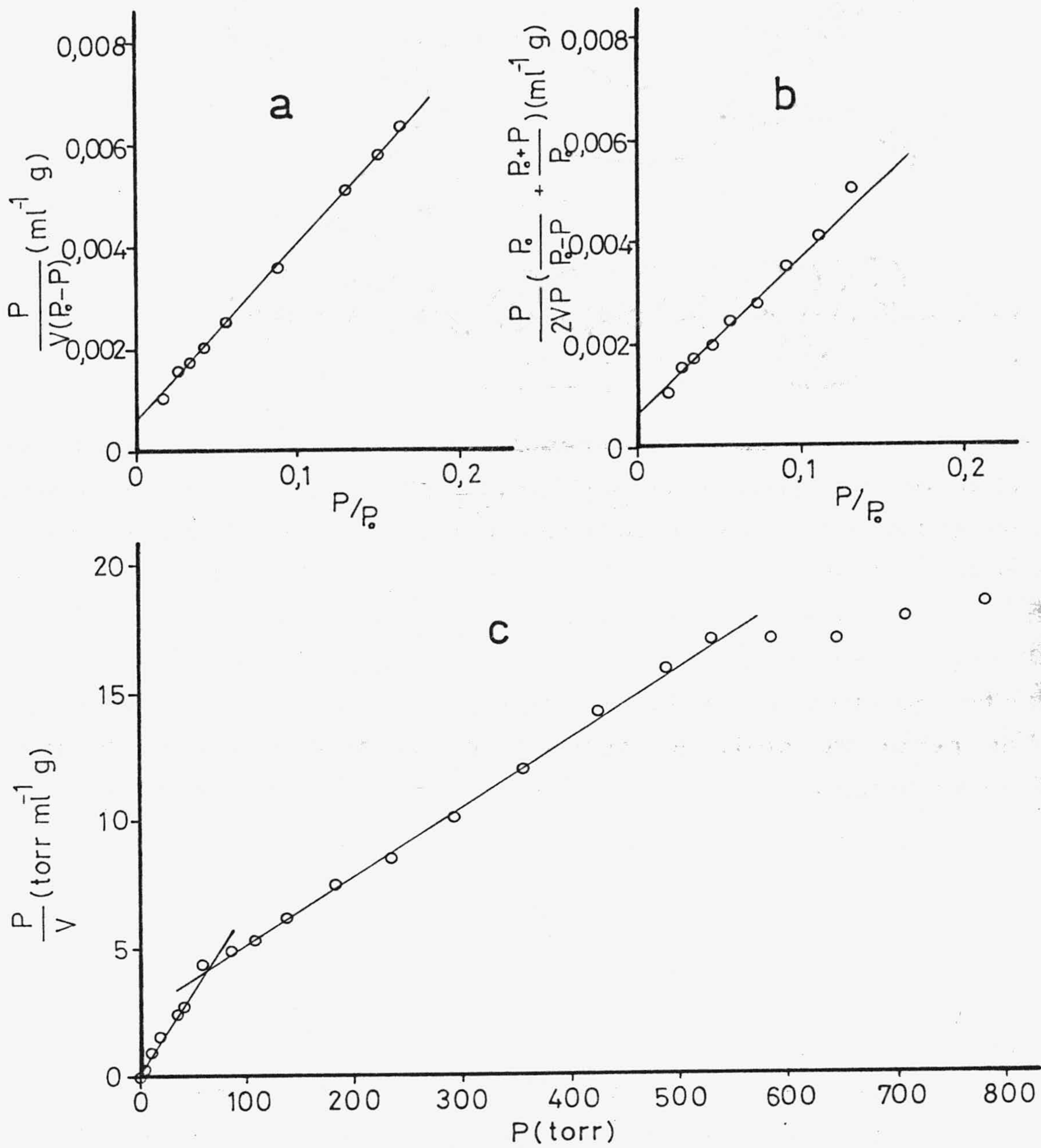


FIGURA 4.18.- Aplicación de las ecuaciones de a) B.E.T., b) López-González y c) Langmuir para CeP-NH₃.

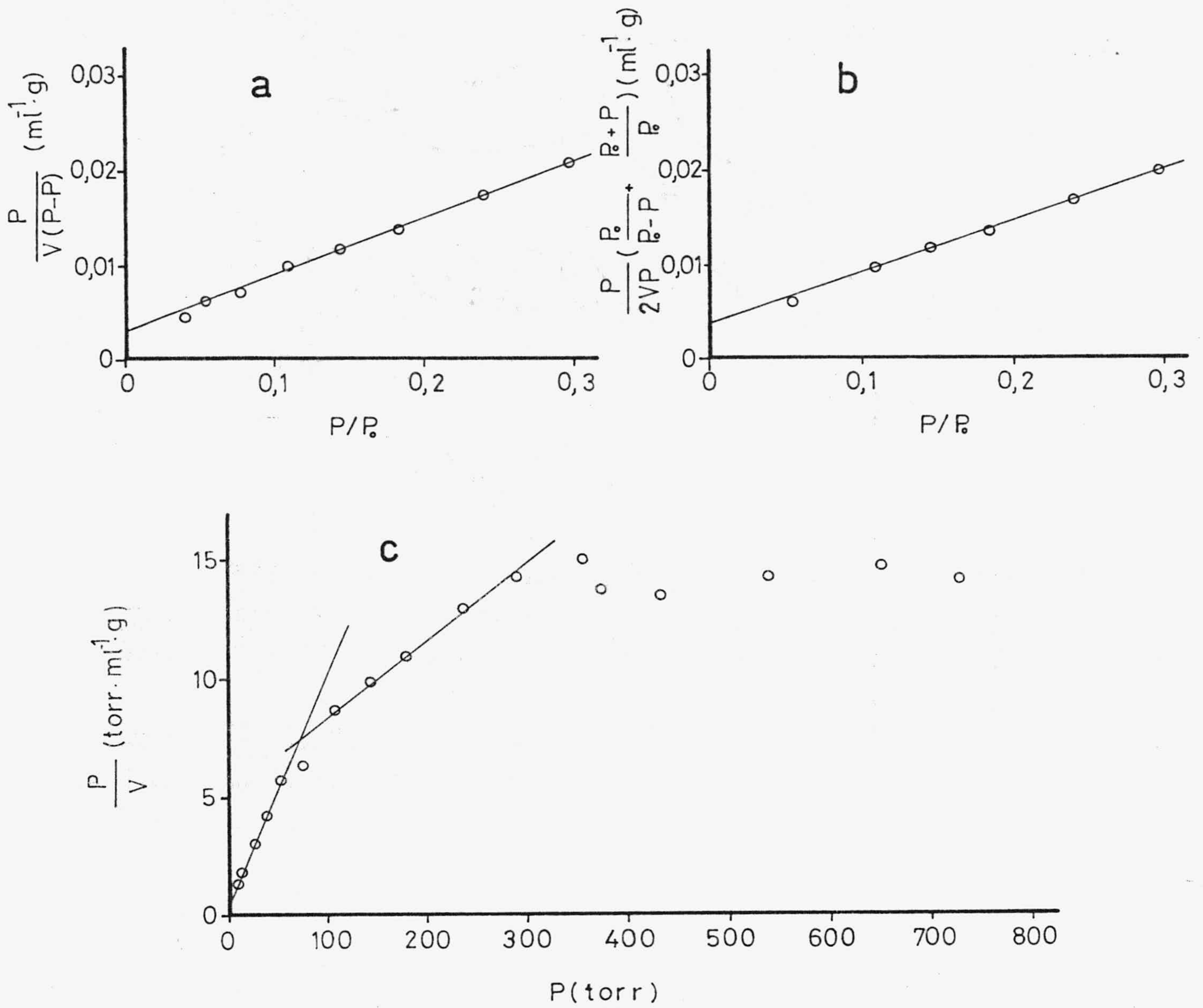


FIGURA 4.19.- Aplicación de las ecuaciones de a) B.E.T., b) López-González y c) Langmuir para CeP-Met.NH₂.

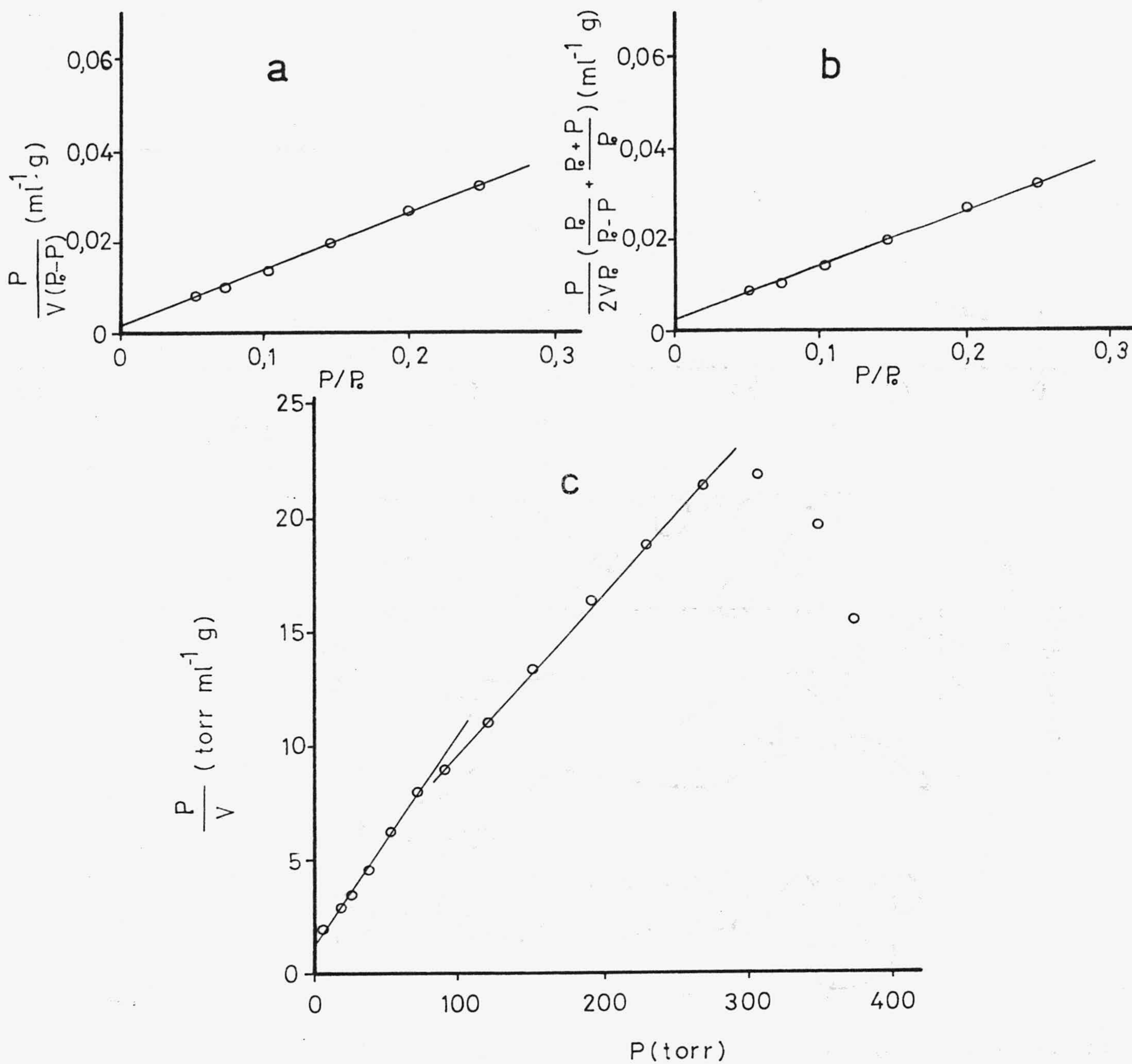


FIGURA 4.20.- Aplicación de las ecuaciones de a) B.E.T., b) López-González y c) Langmuir para CeP-Et.NH₂.

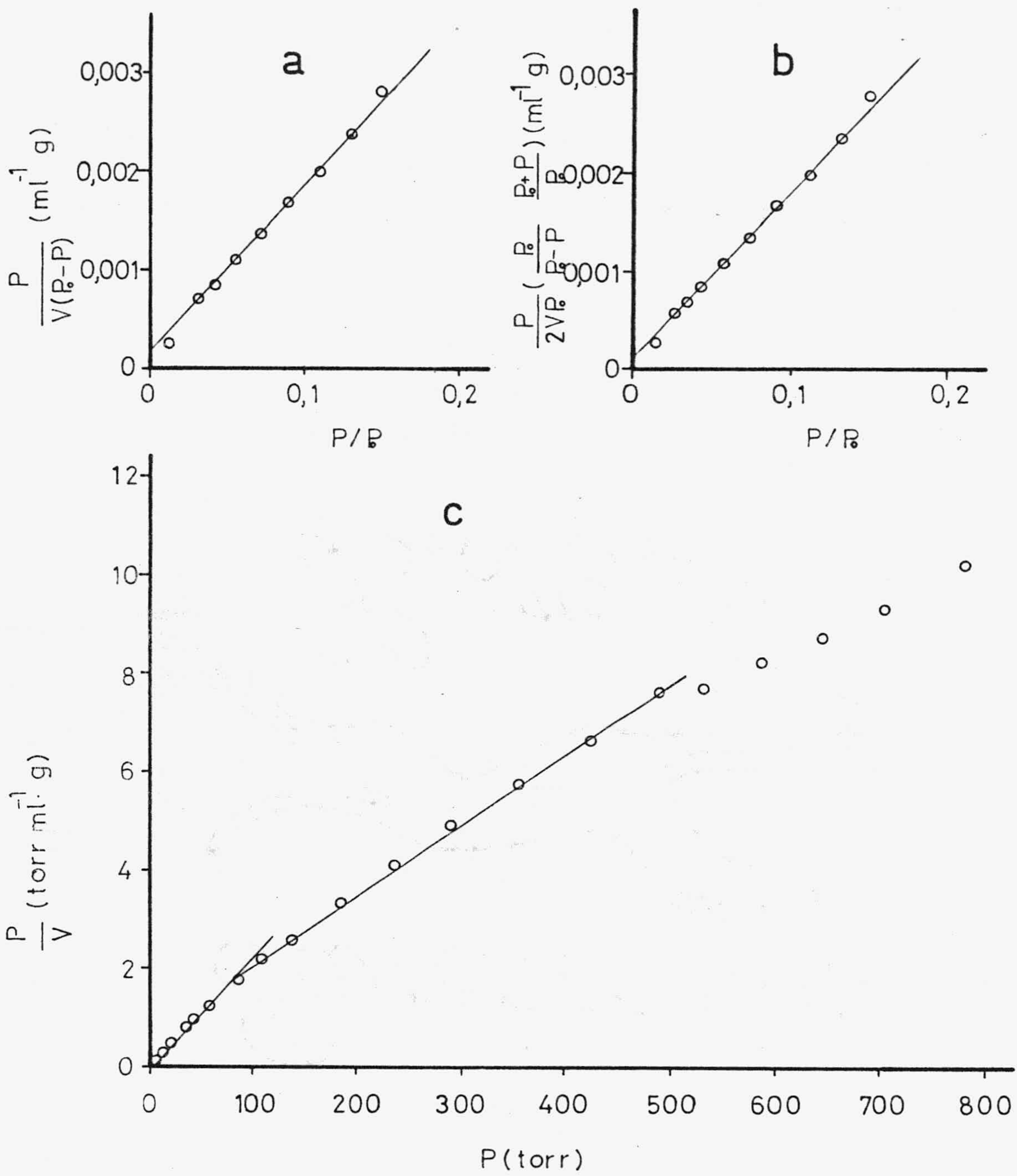


FIGURA 4.21.- Aplicación de las ecuaciones de a) B.E.T., b) López-González y c) Langmuir para ThP-NH₃.

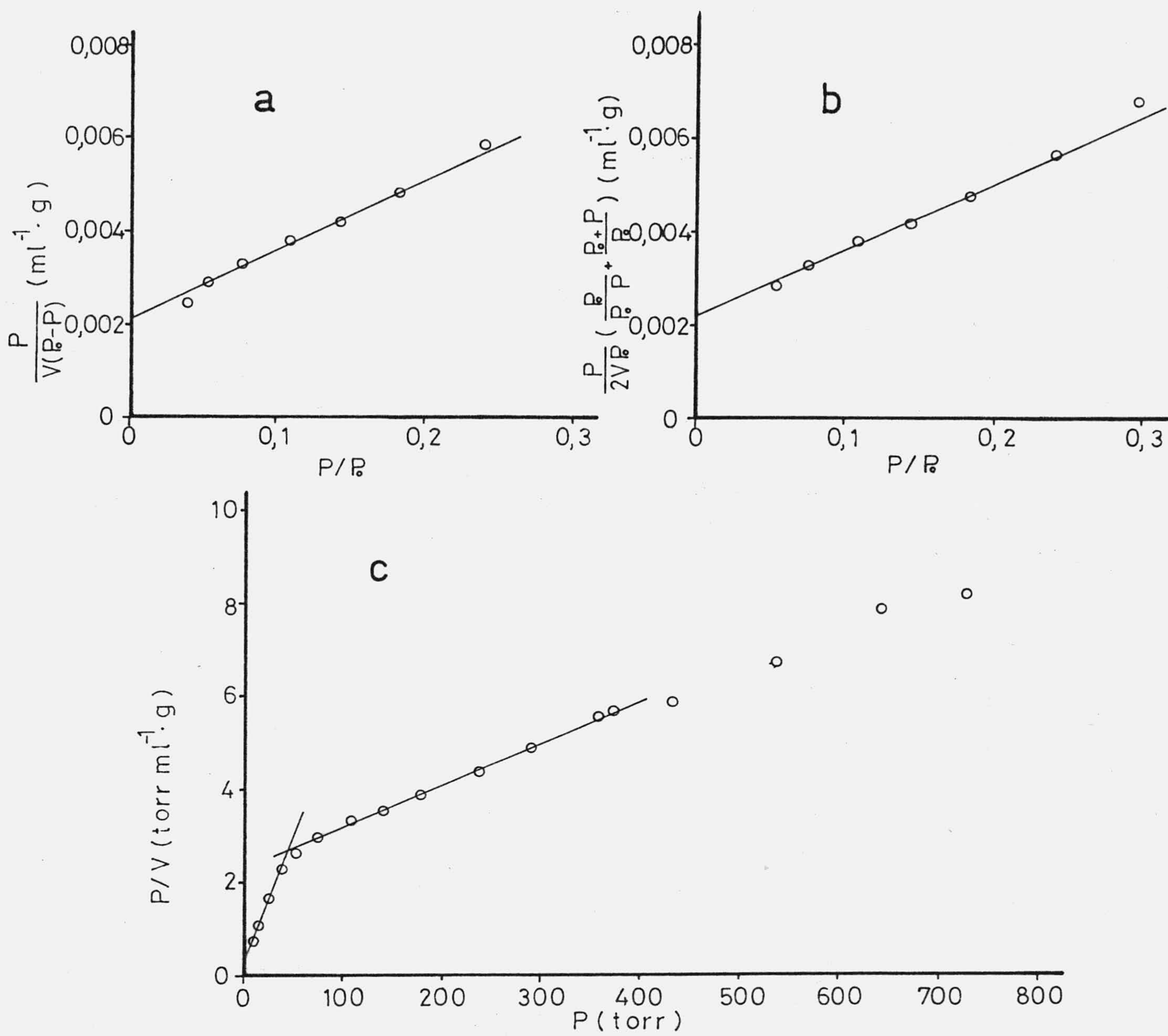


FIGURA 4.22.- Aplicación de las ecuaciones de a) B.E.T., b) López-González y c) Langmuir para ThP-Met.NH₂.

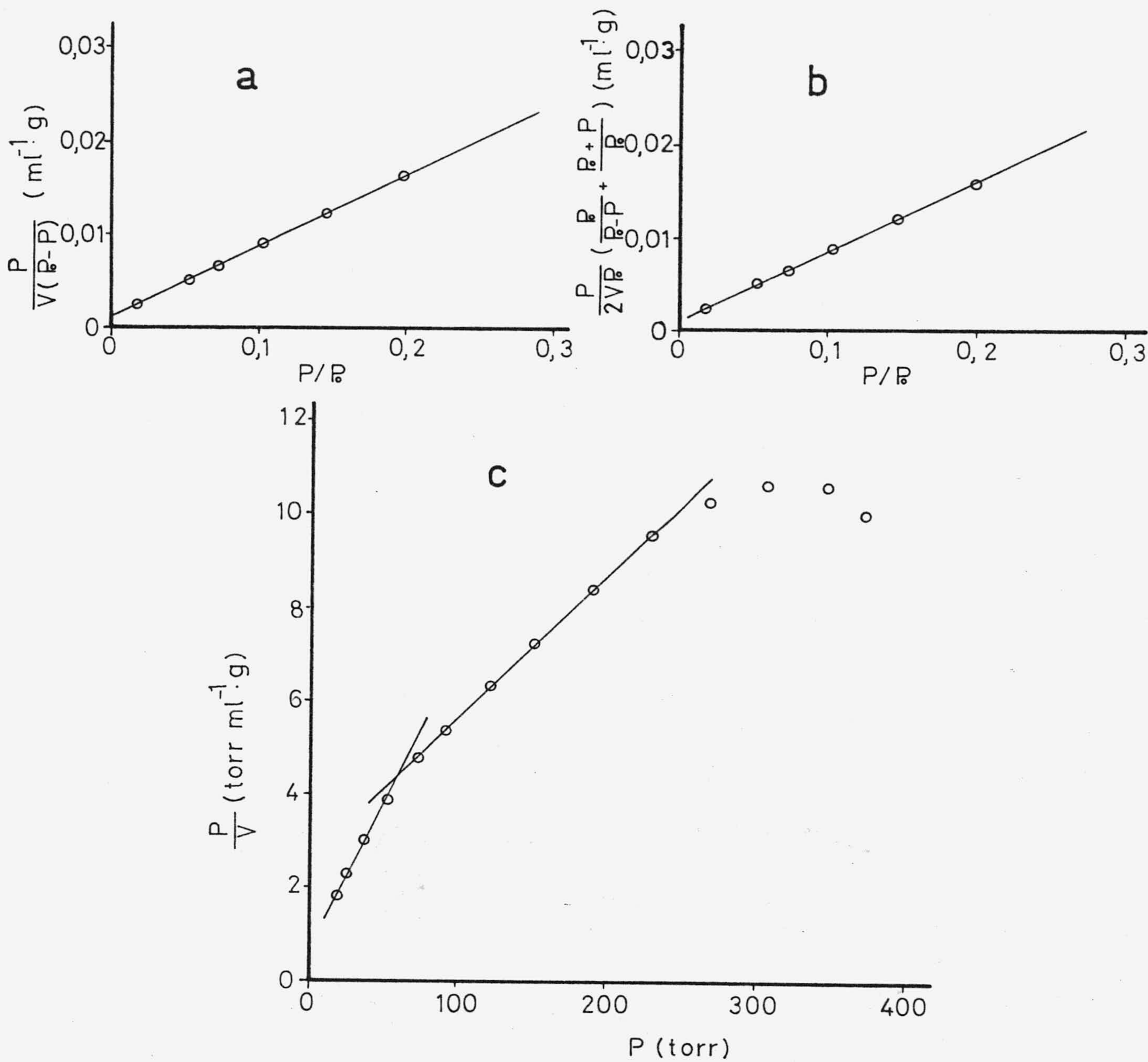


FIGURA 4.23.- Aplicación de las ecuaciones de a) B.E.T., b) López-González y c) Langmuir para ThP-Et.NH₂.

($\sigma_{\text{NH}_3} = 13,65 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$; $\sigma_{\text{Met.NH}_2} = 19,4 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ y $\sigma_{\text{Et.NH}_2} = 24,4 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$) (132), se han obtenido los valores de la superficie de las muestras de CeP y ThP accesible a las moléculas de amoníaco, metilamina y etilamina, que se indican en la Tabla 4.40. En esta tabla se puede apreciar que los datos obtenidos mediante la aplicación de la isoterma de Langmuir, corresponden no solo a la primera etapa de adsorción observada, sino también al ajuste del segundo tramo recto de pendiente positiva definido.

Los resultados indicados en la Tabla 4.40 nos proporcionan diferente información. Así, centrándonos en la superficie accesible calculada por el método de B.E.T., podemos ver que los valores obtenidos son considerablemente superiores a los indicados en las Tablas 4.2 y 4.3 correspondientes a la superficie específica de las muestras de CeP y ThP, determinada mediante la adsorción de N_2 ($S_{\text{CeP } 110^\circ\text{C}} = 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $S_{\text{ThP } 110^\circ\text{C}} = 18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ello no debe extrañarnos, si consideramos que, en el caso de la adsorción de N_2 tiene lugar un proceso de adsorción física de las moléculas sobre los centros accesibles de la superficie de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV), mientras que la interacción de los sólidos estudiados con amoníaco, metilamina y etilamina transcurre mediante un proceso de quimisorción relacionado con la asociación de las moléculas de tales adsorbatos al H de los grupos HPO_4^{2-} de los substratos (55, 64-77, 79, 80) formando las fases amónicas correspondientes. Es decir, en este caso, y aunque hemos calculado los valores correspondientes, el concepto de superficie accesible a las moléculas de amoníaco, metilamina o etilamina no es equivalente al determinado para la adsorción de nitrógeno, ya que los procesos que tienen lugar son totalmente distintos. Deberíamos considerar únicamente los volúmenes adsorbidos V_m o X_m o aún mejor el número de moles "retenidos", n , como veremos

TABLA 4.40

SUPERFICIE ACCESIBLE A LAS MOLECULAS DE
AMONIACO, METILAMINA Y ETILAMINA

MUESTRAS	B.E.T.		LOPEZ-GONZALEZ		LANGMUIR			
	V_m^*	S^{**}	V_m^*	S	V_m^*	V_m^{I*}	S^{**}	S^{I**}
CeP-NH ₃	28,1	103	31,7	117	15,5	36,1	57	132
CeP-Met.NH ₂	15,8	82	18,0	94	10,2	30,3	52	157
CeP-Et.NH ₂	7,8	51	8,1	53	10,6	14,1	70	93
ThP-NH ₃	58,1	213	58,7	216	44,2	70,6	162	259
ThP-Met.NH ₂	59,0	307	65,1	339	19,5	112,0	102	583
ThP-Et.NH ₂	12,9	84	13,4	88	16,6	33,1	108	217

* V_m, V_m^I (ml.g⁻¹)

** S (m².g⁻¹)

más adelante, y tener en cuenta que la diferencia entre la magnitud de los mismos indicado en las Tablas 4.40, 4.2 y 4.3 es debida simplemente a dificultades de accesibilidad a los puntos de "cambio" relacionadas con el diferente tamaño de las moléculas de los distintos adsorbatos empleados.

También podemos observar que los valores de V_m de amoniaco, metilamina y etilamina "adsorbidos" sobre fosfato de torio son considerablemente superiores a los volúmenes retenidos por las muestras de fosfato de cerio; lógicamente, las superficies calculadas son, también, muy superiores. Este hecho puede estar relacionado con el mayor espaciado del fosfato de Torio ($d_{\text{CeP}} = 10,8 \text{ \AA}$ y $d_{\text{ThP}} = 11,3 \text{ \AA}$), que puede condicionar la mayor penetración de las moléculas de amoniaco, metilamina y etilamina, en la estructura fibrosa del fosfato de Torio, produciendo, como comprobaremos más adelante, un considerable aumento en el espaciado de las muestras originales de ThP, mientras que en el caso de las muestras de CeP se produce tan sólo ligeras variaciones del espaciado al formarse, parcialmente, las fases amónicas.

Por su parte, si nos detenemos a considerar los resultados obtenidos al aplicar el método de Langmuir, también indicados en la tabla 4.40, podemos ver que confirman lo anteriormente postulado, en el apartado 4.2.1, acerca de la existencia de diferentes etapas en el proceso de adsorción estudiado. La presencia de dos tramos rectos en las correspondientes gráficas de las Figuras 4.18 a 4.23 y los valores de X_m y X'_m , deducidos del ajuste analítico de los citados tramos rectos, nos indican la existencia de una primera fase en el proceso, que podría corresponder a la saturación de los H de los grupos HPO_4^{2-} más accesibles, seguida de una segunda etapa en la que se saturarían los H menos accesibles o bien la asociación

de moléculas de amoniaco, metilamina o etilamina, mediante enlaces de hidrógeno y las ya previamente asociadas a los iones fosfato monoácido de las muestras de CeP y ThP. Como veremos más adelante, en ningún caso llega a producirse una asociación equimolecular de moléculas de adsorbato a iones fosfato existentes, en las muestras, a pesar de las 24 horas de contacto que se ha mantenido cada punto de las isothermas, seguramente como consecuencia de dificultades de accesibilidad de las moléculas consideradas a determinados iones muy internos de la estructura tanto del CeP como del ThP.

4.2.3.- Caracterización de las fases obtenidas

Tal como indicamos en el apartado 3.2.2, en trabajos referentes al estudio de las formas de cambio producidas por la acción de amoniaco, iones amonio o aminas en disolución, sobre sustancias de naturaleza y propiedades semejantes a las que nosotros hemos estudiado, tales como el α -fosfato de Zr y el γ -fosfato de Ti, se demuestra que las moléculas de tales adsorbatos se asocian a los hidrógenos de los grupos $\equiv\text{P}-\text{OH}$ de los sólidos, produciendo, parcial o totalmente las fases amónicas correspondientes (55,64-77,79,80). Nosotros hemos pensando que, en nuestros procesos, al ponerse en contacto los vapores de amoniaco, metilamina o etilamina, con las muestras de fosfato de Ce(IV) o de fosfato de Th(IV), en el aparato de adsorción, se produce una asociación equiparable entre las moléculas de tales adsorbatos y los hidrógenos de los iones monoácido fosfato de los adsorbentes, y que la misma progresa conforme hacemos mayor la presión de cada uno de los vapores sobre la muestra.

4.2.3.1.- Análisis de las fases obtenidas

En las primeras columnas de la Tabla 4.41, se indican, junto a los valores de las cantidades de amoniaco, metilamina y etilamina, presentes en las fases amónicas de CeP y ThP, determinadas por el método de Kjeldhal, y ya indicadas en las Tabla 3.45, los números de moles, \underline{n} , de cada uno de los adsorbatos considerados por mol de muestra y el número de moles de iones HPO_4^{2-} asociados a las moléculas de adsorbato, n_{H} , por mol de muestra, supuesta la fórmula empírica $(\text{HPO}_4^{2-})_2 \text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

En las siguientes columnas se indican los valores de las magnitudes equivalentes, determinados a partir de las pérdidas de peso calculadas de los diagramas termogravimétricos realizados (Figuras 3.34 y 3.35 y Tabla 3.46) y de los valores del volumen de la monocapa adsorbida calculados al aplicar los métodos de B.E.T. y Langmuir, a las isothermas de adsorción de amoniaco, metilamina y etilamina, previamente indicados en la Tabla 4.40 en la forma de V_m y V'_m ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ de muestra). Como es fácil de apreciar, en el caso de la aplicación del método de Langmuir se han calculado tanto los moles de cada adsorbato retenidos por mol de muestra, correspondientes a la primera etapa de adsorción, n y n_{H} , como los que corresponden a la segunda etapa, n' , n'_{H} .

Lo primero que debemos destacar de los datos consignados en la Tabla 4.41 son los altos valores resultantes de transformar las pérdidas de peso que experimentan las fases amónicas de CeP deducidas de los diagramas termogravimétricos, en moles de adsorbato "retenidos" por mol de muestra, \underline{n} , o en moles de iones HPO_4^{2-} asociados por mol de muestra, n_{H} . Este hecho no debe extrañarnos, ya que el proceso de descóm-

TABLA 4.41

CANTIDADES DE AMONIACO, METILAMINA Y ETILAMINA ADSORBIDAS POR LAS MUESTRAS

MUESTRA	KJELDHAL			T. G.			B. E. T.			LANGMUIR					
	$\times 10^3$	n	n_H	$\times 10^3$	n	n_H	$\times 10^3$	n	n_H	X_m	X'_m	n	n'	n_H	n'_H
CeP-NH ₃	1,69	0,58	0,29	3,35	1,16	0,58	1,25	0,43	0,22	0,69	1,61	0,24	0,56	0,12	0,28
CeP-MetNH ₂	2,45	0,85	0,43	4,04	1,40	0,70	0,71	0,25	0,13	0,46	1,35	0,16	0,47	0,08	0,24
CeP-Et NH ₂	0,90	0,31	0,16	1,07	0,37	0,19	0,35	0,12	0,06	0,47	0,63	0,16	0,22	0,08	0,11
ThP-NH ₃	2,15	0,94	0,47	1,60	0,70	0,35	2,59	1,14	0,57	1,97	3,15	0,86	1,38	0,43	0,69
ThP-Met NH ₂	2,82	1,24	0,62	2,35	1,03	0,52	2,63	1,15	0,58	0,87	5,00	0,38	2,19	0,19	1,10
ThP-Et NH ₂	2,22	0,97	0,49	2,23	0,98	0,49	0,58	0,25	0,13	0,74	1,48	0,32	0,65	0,16	0,33

332

n_H .- Número de moles de HPO_4^{2-} asociados a moléculas de adsorbato por mol de muestra en la 1ª fase, supuesta la fórmula empírica $(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{M} \cdot n \text{H}_2\text{O}$

n'_H .- Número de moles de HPO_4^{2-} asociados a moléculas de adsorbato por mol de muestra en la 2ª fase, supuesta la fórmula empírica $(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{M} \cdot n \text{H}_2\text{O}$

X , X_m y X'_m .- Cantidad adsorbida en mol de adsorbato por g de muestra ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

n.- Número de moles de adsorbato "retenidos" por mol de muestra en la primera fase de adsorción

n'.- Número de moles de adsorbato "retenidos" por mol de muestra en la segunda fase de adsorción.

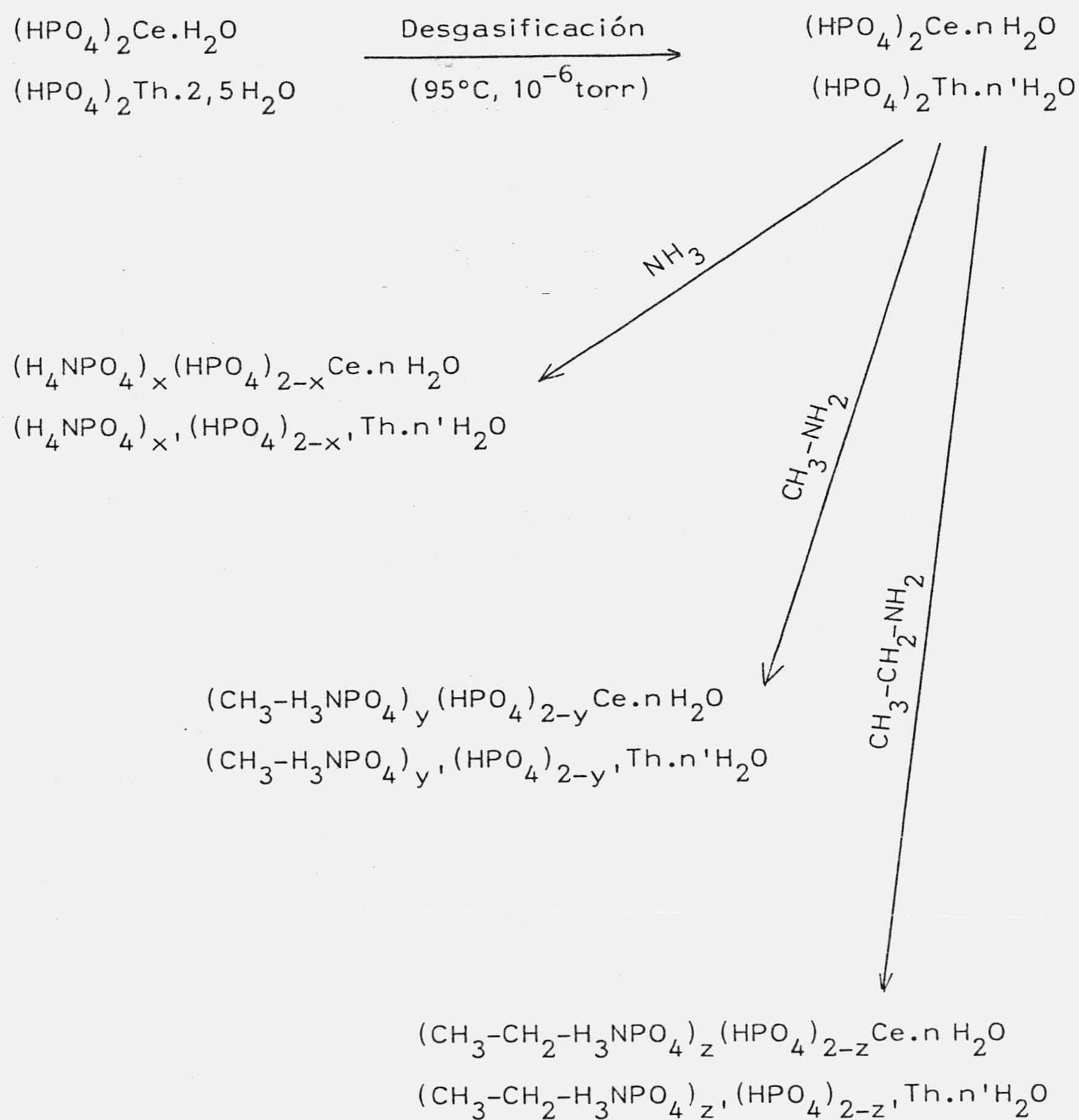
posición térmica del CeP es, como ya indicamos en el apartado 4.1.2.a, mucho más complejo que el que sufre el ThP, ya que en aquél, además de la pérdida progresiva de agua tiene lugar una pérdida de oxígeno que acompaña a la reducción del Ce(IV) a Ce(III). En el caso que ahora nos ocupa el problema es aún más complicado ya que además de fosfato fibroso de Ce, las muestras contienen, amoníaco, metilamina o etilamina, bien sea asociados a los iones HPO_4^{2-} o unidos mediante enlaces de hidrógeno a los grupos amónicos ya formados. Es decir la tendencia a la reducción de los iones Ce(IV) se acentúa, e inicia a temperaturas más bajas, al estar en presencia de reductores que, tal como le ocurre al amoníaco, comienzan a descomponerse a temperaturas medias ($K_c \text{NH}_3 \text{ } 300^\circ\text{C} = 4,34 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-2}$) (133).

Con todo ello queremos hacer notar que los diagramas termogravimétricos correspondientes a las fases amónicas de CeP, detectan, conjunta y progresivamente, desprendimiento de agua, desprendimiento de H, y demás productos de descomposición de amoníaco, metilamina o etilamina y desprendimiento de oxígeno que acompaña a la reducción de Ce(IV) a Ce(III), además de las posibles reacciones entre esos gases desprendidos y el oxígeno y nitrógeno presentes en el aire que rodea la muestra. Por tanto, desistimos de hacer ninguna apreciación a partir de los valores calculados de dicho análisis térmico.

También los resultados correspondientes a los análisis termogravimétricos de las fases amónicas de ThP hay que tomarlos con ciertas reservas ya que, aunque el proceso de descomposición debe ser mucho menos complejo que el de las fases equivalentes de CeP, dada la estabilidad de los iones Th^{4+} , también tiene lugar una pérdida de H que se detecta conjuntamente con las sucesivas pérdidas de peso de agua y demás productos de descomposición.

El resto de los valores de n_H y n'_H nos indican que, salvo en la segunda etapa de adsorción, determinada por el método de Langmuir, para el caso de la forma amónica resultante entre el ThP y la metilamina, en ninguno de los casos se llegan a saturar la totalidad de los iones HPO_4^{2-} , teóricamente disponibles, con moléculas de los adsorbatos estudiados.

Es decir, el proceso estudiado por nosotros podría responder a los siguientes esquemas:



Los valores de x , x' , y , y' , z y z' , dependen del valor que le demos a los distintos métodos de cálculo aplicados e indicados en el Tabla 4.41.

Los altos valores de n'_H correspondientes a las muestras de metilamina con ThP, pueden ser debidos a asociaciones de moléculas de adsorbato a las ya previamente asociadas en un proceso de multicapa, fenómeno que, como ya indicamos se aprecia al aplicar el método de Langmuir a todas las fases amónicas, en las que se observa incluso un tercer tramo de pendiente negativa en alguno de los casos (Figuras 4.18 a 4.23).

4.2.3.2.- Espectros IR

En la Tabla 4.42 hemos recopilado las frecuencias a las que aparecen las vibraciones de tensión y deformación del N-H en distintos grupos, según diferentes autores.

En las Figuras 3.36 a 3.41 reproducimos los espectros IR de las fases amónicas resultantes como consecuencia de los procesos de quimisorción estudiados. Si comparamos tales espectros con los datos de la Tabla 4.42, podemos observar que, además de las bandas correspondientes al agua y a los grupos fosfato ya discutidas en el apartado 4.1.3. y las debidas a las vibraciones de los grupos CH_3^- y CH_2^- , en los espectros de las fases respectivas con metilamina y con etilamina, aparecen, como características, las siguientes bandas. En el espectro correspondiente a la fase amónica de CeP encontramos una banda, a 3.217 cm^{-1} que, igual que la que aparece a 3.183 cm^{-1} en el espectro de idéntica forma de ThP, puede ser asignada a la vibración de tensión del grupo NH_4^+ . También

TABLA 4.42

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE TENSION Y DEFORMACION DEL N-H EN DISTINTOS GRUPOS

	(cm ⁻¹)		(cm ⁻¹)		REFERENCIAS	
	ν_{as}	ν_s	δ_{as}	δ_s		
NH ₃ gas	3448	3336	1628	950	(134, 135, 136)	
NH ₄ ⁺		3145		1400	(102, 136)	
R-NH ₂	3500	3000	1640	1560	(135, 137)	
— NH ₃ ⁺	3350	2850	1600-1560	1540-1500	(135, 138)	
M ← NH ₃	3400-3320	3315-3240	1630-1615	1350-1235	(102)	
← NH ₂ H...O	3400, 3360	3180	1620	1280-1240	(139)	
← NH ₃		3270	1620	1280-1240	(139)	
— NH ₂					1560, 1510	(139)
NH ₄ ⁺					1640	(139)

* Amoniaco adsorbido sobre Al₂O₃

aparecen bandas a 1.430 cm^{-1} en el espectro de la forma amónica de CeP y a 1.403 cm^{-1} en el de la forma amónica de ThP, asignables a la deformación del citado grupo NH_4^+ .

En los espectros de las formas resultantes de la adsorción de metilamina, aparecen bandas a 3.106 cm^{-1} tanto para el CeP como para el ThP, que, podemos fácilmente asignar a la vibración de tensión del grupo $-\text{NH}_3^+$.

Por su parte, en el caso de las formas resultantes de la adsorción de Etilamina sobre fosfato de Ce(IV), encontramos, en su espectro IR, una banda característica a 3.184 cm^{-1} , y a 3.055 cm^{-1} en el espectro correspondiente a la adsorción de tal sustancia sobre fosfato de Th(IV); ambas bandas se pueden asignar también a la vibración de tensión del grupo $-\text{NH}_3^+$ correspondiente.

Por otra parte, en los espectros IR realizados con las muestras dispersadas en polietileno, no aparece, en la región de 600 cm^{-1} a 180 cm^{-1} , ninguna banda que pudiera ser asignada a las vibraciones de tensión M-N.

Todo ello demuestra que, tal como postulábamos anteriormente, el proceso estudiado por nosotros no corresponde a un proceso de cambio iónico ni de adsorción física, sino que, en realidad se está produciendo la formación de las fases amónicas derivadas de la asociación de las moléculas de amoníaco, metilamina o etilamina, a los grupos -OH de los iones HPO_4^{2-} existentes en los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV). La no aparición de bandas correspondientes a $\nu(\text{M-N})$ eliminan la posibilidad de que las moléculas de los adsorbatos se coordinen directamente a los iones Ce^{4+} ó Th^{4+} .

4.2.3.3.- Diagramas de R-X

Los difractogramas de R-X de las Figuras 3.43 y 3.44 nos indican, por una parte, la pérdida total de cristalinidad de la muestra original de CeP, durante el proceso de adsorción de amoniaco a 273K, y, por otra, la modificación de los espaciados al formarse, aunque sea parcialmente, las fases amónicas. Tales espaciados varían, desde 10,8 Å que tenía el CeP 110°C hasta 12,3 Å para la fase amónica formada entre CeP y metilamina y 11,0 Å para la correspondiente a la etilamina; y entre 11,3 Å que determinamos en el ThP 110°C, y 11,2 Å, 13,2 Å y 15,2 Å, respectivamente, para las fases de ThP con amoniaco, metilamina y etilamina.

Los valores de los espaciados indicados nos demuestran que, las moléculas de amoniaco penetran fácilmente en la estructura del CeP y ThP, sin modificar el espaciado al producirse las formas amónicas correspondientes, mientras que las de metilamina y etilamina sí producen, dado su mayor tamaño, un considerable "hinchamiento" de la estructura al formarse las fases de amonio cuaternario correspondiente.

La poca variación que sufre el espaciado de la fase formada entre CeP y Etilamina, (10,8 Å — 11,0 Å), nos indica, que, se ha formado tal fase en muy pequeña extensión, lo cual está de acuerdo con los datos de número de moles retenidos indicados en la Tabla 4.41.

De todo lo dicho hasta el momento, podemos deducir que, si comparamos el proceso estudiado por nosotros con los equiparables realizados en disolución, nos encontramos con que, en los trabajos anteriormente citados (55,64-77, 79,80), se describen formas amónicas en las que la práctica totalidad de los

grupos $\equiv\text{P-OH}$ disponibles en α fosfato de Zr ó γ fosfato de Ti, han asociado moléculas de NH_3 o de aminas, formando grupos $\equiv\text{P-ONH}_4^+$ ó $\equiv\text{P-ONH}_3^+ -\text{R}$, mientras que en el más favorable de nuestros casos, solamente se han llegado a saturar algo más de la mitad de los grupos iónicos teóricamente aptos para ello. Dado que la gran diferencia entre ambos procesos la constituye la existencia del disolvente, parece ser que son precisamente las moléculas de agua las que, al producir el hinchamiento de los substratos sólidos, favorecen la penetración de las moléculas de los adsorbatos y, por tanto la formación casi estequiométrica de las fases amónicas correspondientes. En el proceso de "adsorción" estudiado por nosotros, la ausencia de hinchamiento, sumada a la pérdida de agua y de gases que tiene lugar durante la fase de desgasificación (a 95°C y 10^{-6} torr) de las muestras, previa a la de adsorción, hacen que las moléculas de amoníaco, metilamina o etilamina, puedan saturar únicamente la fracción de iones HPO_4^{2-} más accesible, que en algunos casos es considerablemente pequeña.

4.2.3.4.- Centros ácidos superficiales

La ocupación de los sitios activos de la superficie de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) por moléculas de amoníaco, metilamina o etilamina, debe producir una disminución acusada de los centros ácidos de las muestras.

Efectivamente, si comparamos los resultados indicados en la Tabla 3.47, con los correspondientes a las muestras de CeP y ThP secas a 110°C , que aparecen en la Tabla 3.3, se puede observar que, en primer lugar, durante la desgasificación a 95°C hasta 10^{-6} torr, que se realiza en las muestras, previamente calentadas a 110°C , antes de someterlas al

proceso de adsorción, los centros ácidos evolucionan desde $10,2 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ hasta $14,7 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ en las muestras de CeP y desde $12,8 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ hasta $14,0 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ en las de ThP. Posteriormente, como consecuencia de la asociación de las moléculas de amoniaco, metilamina o etilamina, el citado parámetro sufre una drástica disminución hasta valores comprendidos entre $2,7 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ y $8,9 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ en las fases amónicas de CeP y hasta valores comprendidos entre $1,3 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ y $6,7 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ en las fases correspondientes a ThP.

4.2.3.5.- Textura superficial

Por las mismas razones que indicamos en el apartado 4.1.7. con el objeto de caracterizar la superficie de las fases amónicas obtenidas en los procesos estudiados, hemos determinado en ellas las isotermas de adsorción de N₂ a 77K y realizado las correspondientes porosimetrías de mercurio.

4.2.3.5.1.- Isotermas de adsorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción de N₂ a 77K indicadas en las Figuras 3.46 a 3.51 son, en todo análogas a las del tipo II de la clasificación de BDDT y presentan un ciclo de histéresis del tipo H-3 (113).

Si las comparamos con las correspondientes a las muestras de CeP y ThP de partida (Figuras 3.12 y 3.20), vemos que son totalmente semejantes, por lo que podríamos hacer sobre ellas las mismas consideraciones que hicimos en el apartado 4.1.7.1., es decir, la formación de las formas amónicas no produce ni en el CeP ni en el ThP, modificaciones sustanciales

que originen un cambio de su comportamiento frente a la adsorción física de moléculas de N_2 .

4.2.3.5.2.- Superficie específica

La aplicación a los datos experimentales de las isothermas de las Figuras 3.46 a 3.51, de las ecuaciones de B.E.T. (118,120), López González y D.R.K. (121,122), ya indicadas en el apartado 4.1.7.2., nos condujeron a las Figuras 4.24 a 4.29; el ajuste analítico de las rectas en ellas representadas nos permitió calcular los valores recogidos en la Tabla 4.43.

Dichos valores nos indican que tanto las muestras de fosfato fibroso de Ce(IV), como las de Th(IV), secas previamente a 110°C , a partir de las cuales se han obtenido parcialmente las fases amónicas correspondientes con amoníaco, metilamina o etilamina, no sufren variaciones apreciables en la magnitud de su superficie accesible a las moléculas de N_2 a 77K.

4.2.3.5.3.- Porosidad

Igual que hicimos con las distintas muestras de fosfatos de Ce(IV) y Th(IV), también con las fases amónicas obtenidas como consecuencia de los procesos de adsorción, se ha estudiado la textura porosa, utilizando los métodos de Cranston e Inkley (114) y de Pierce (115,116), para la determinación de los poros más pequeños (posibles microporos y parte de los mesoporos) y el de porosimetría de mercurio, que nos proporciona información acerca de los poros de diámetro superior a 75\AA .

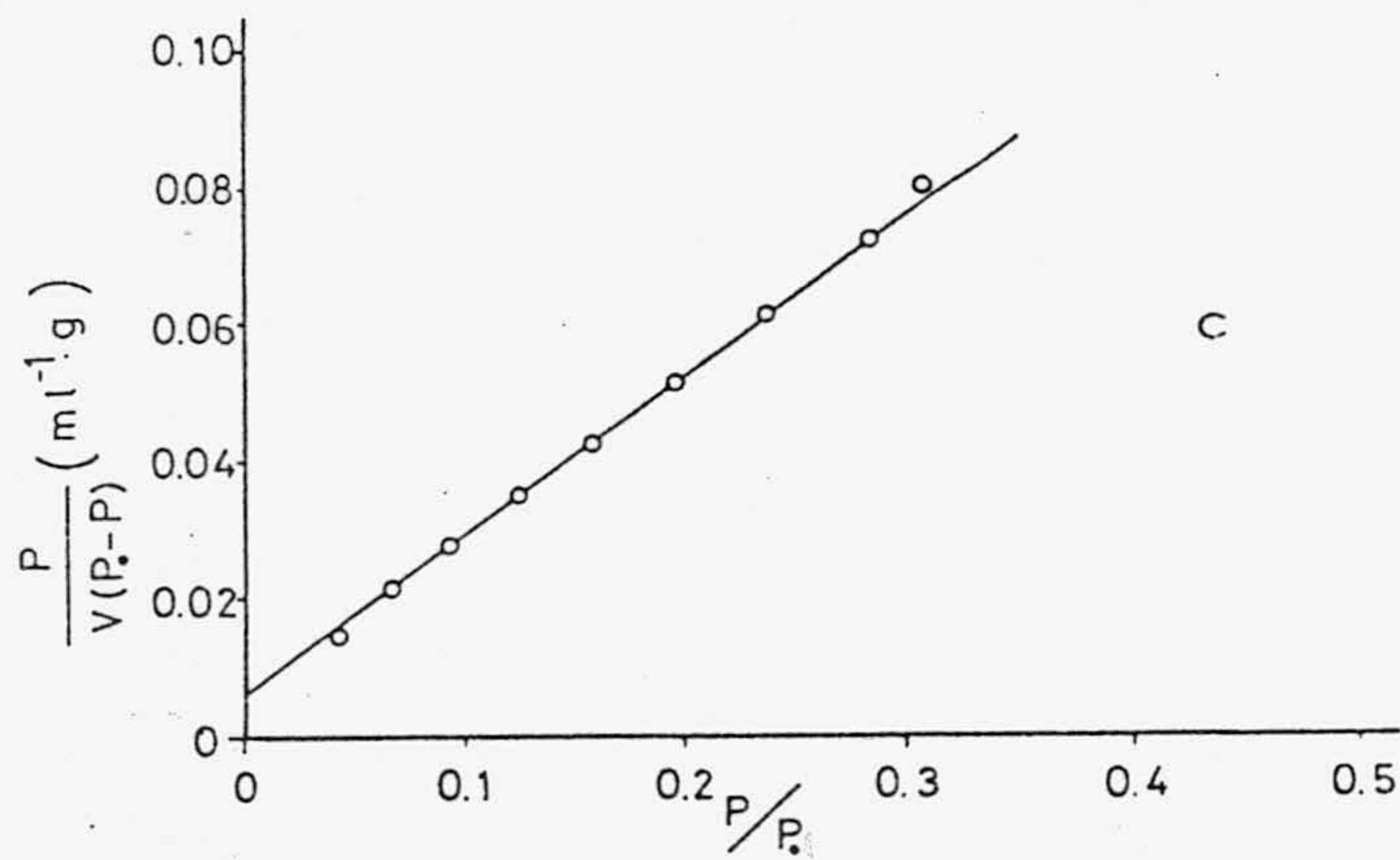
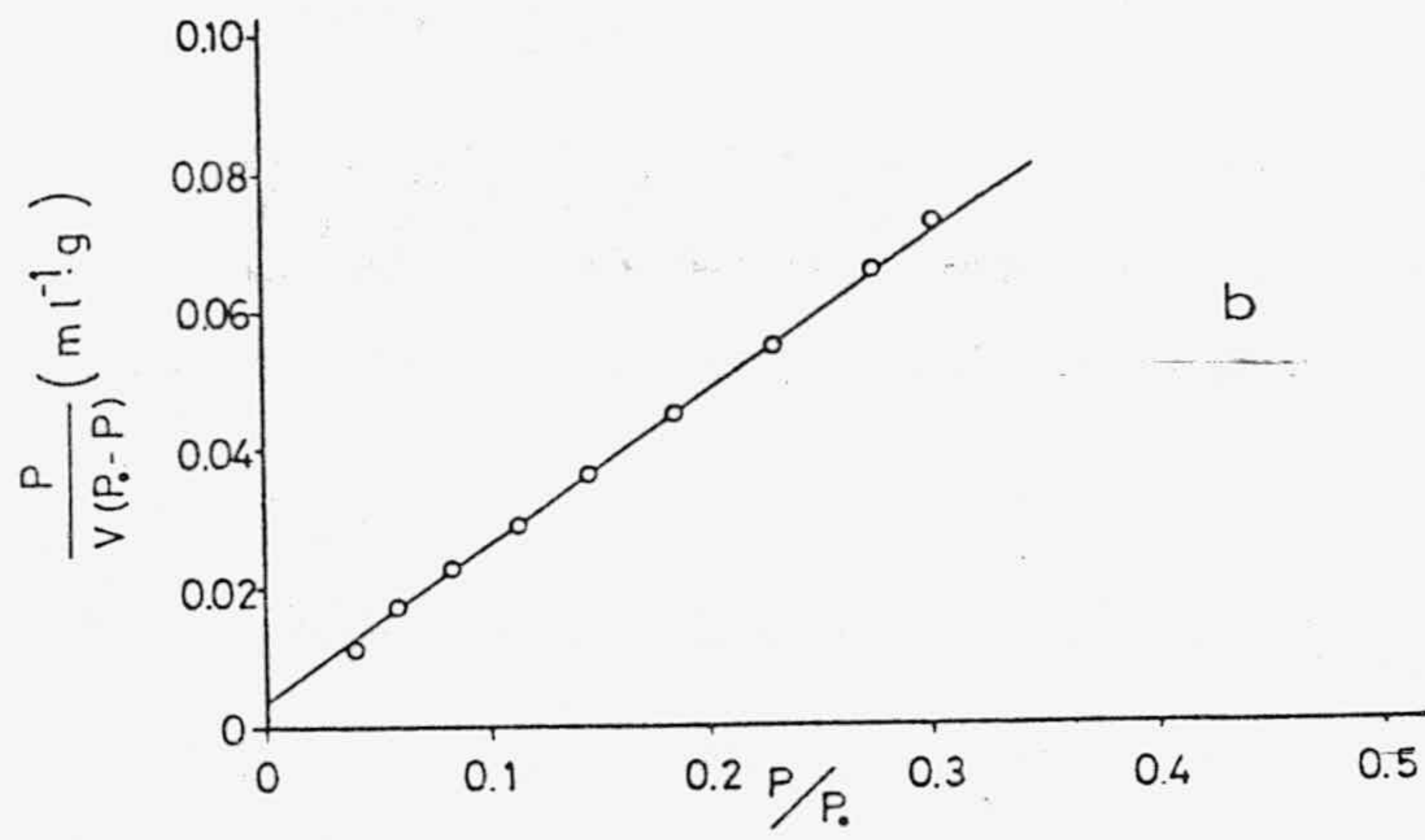
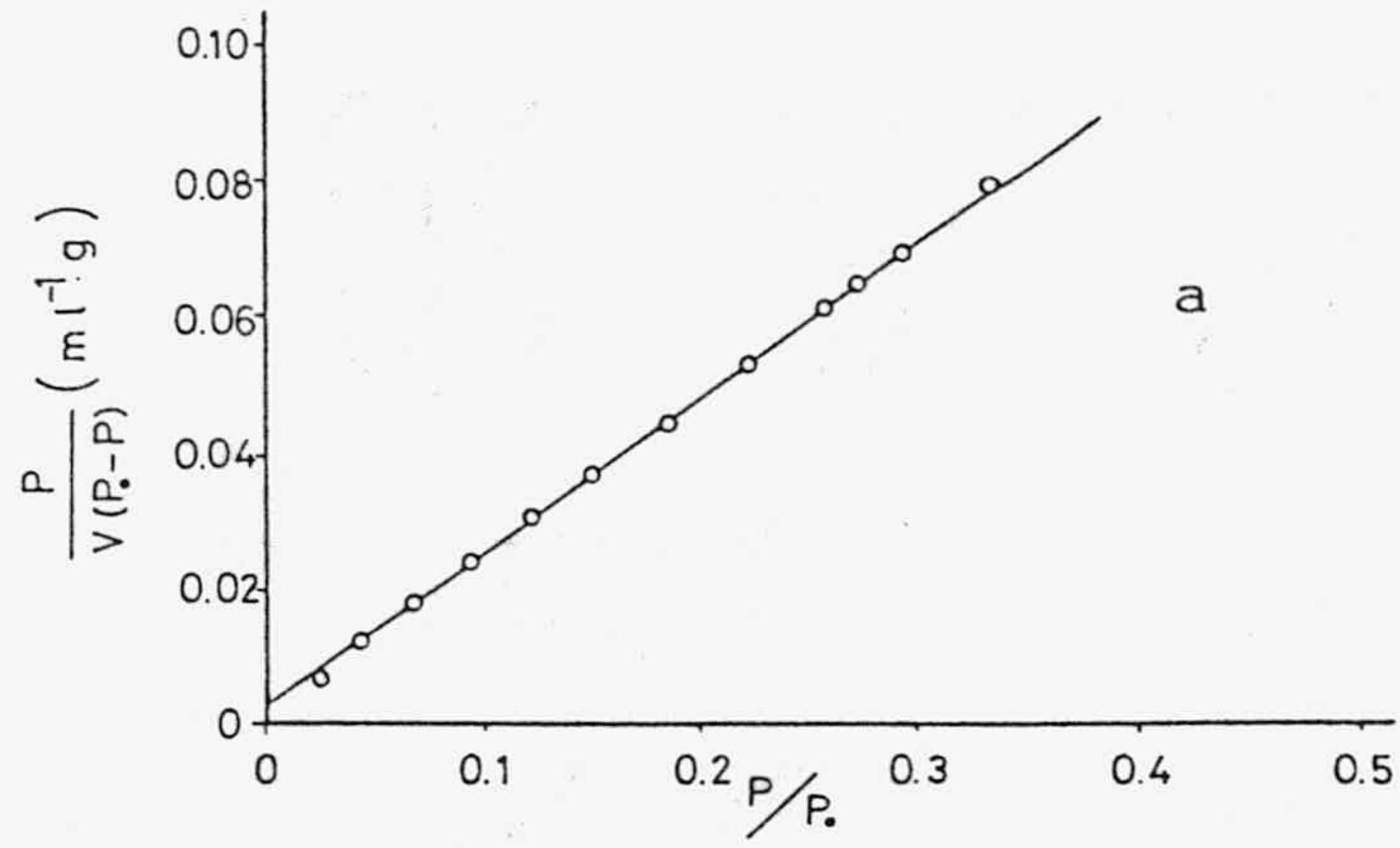


FIGURA 4.24.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de N_2 para las fases amónicas del CeP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

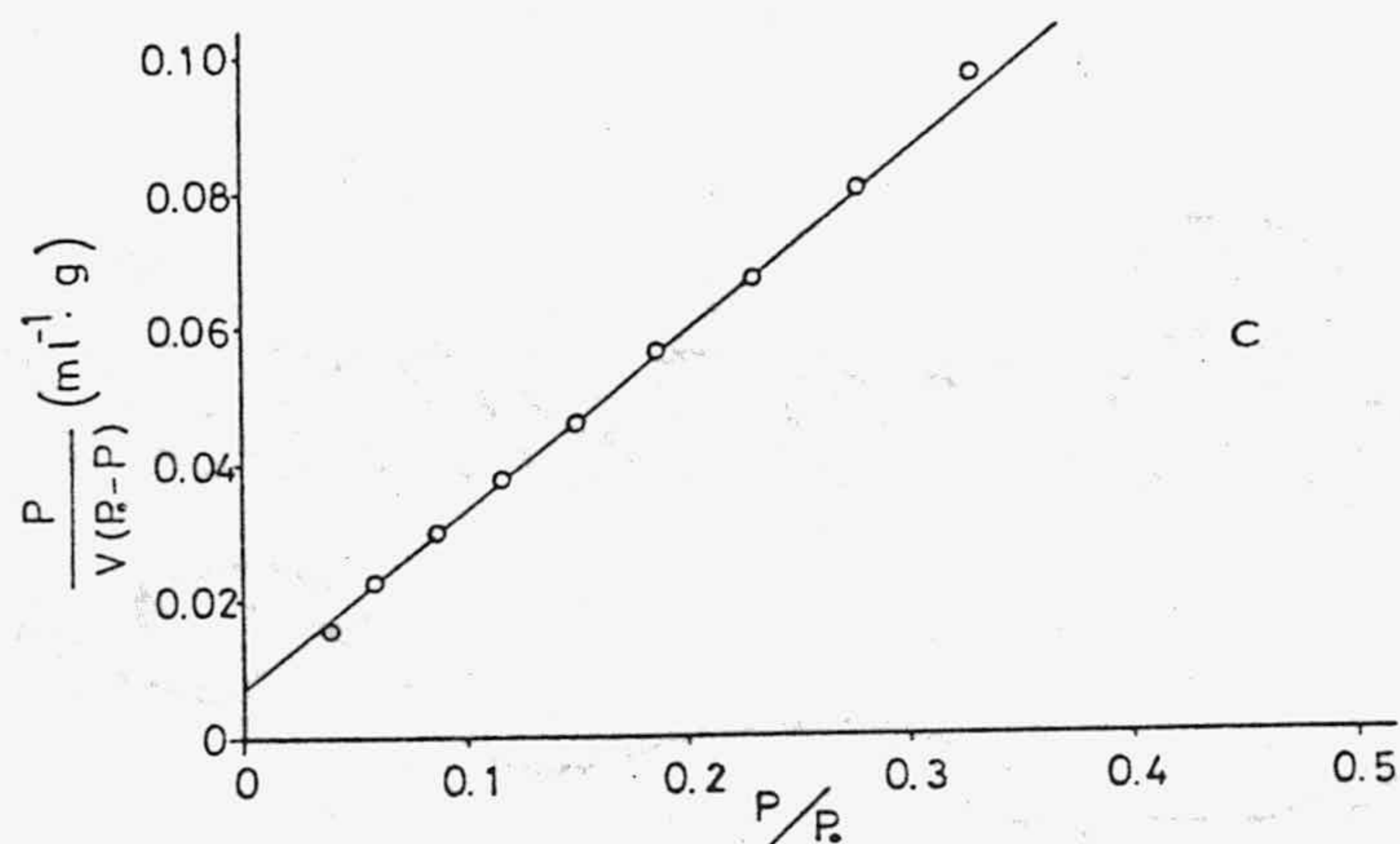
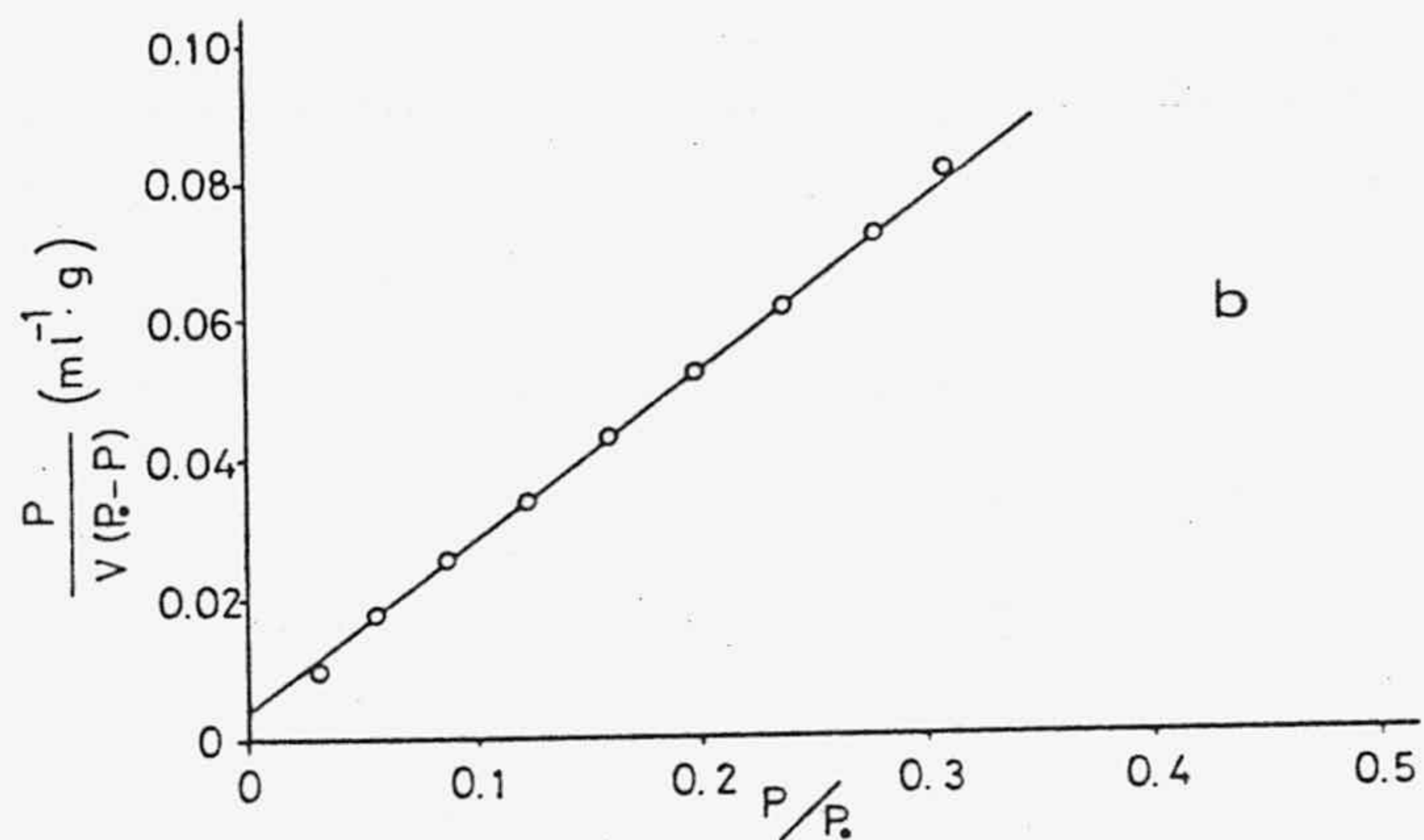
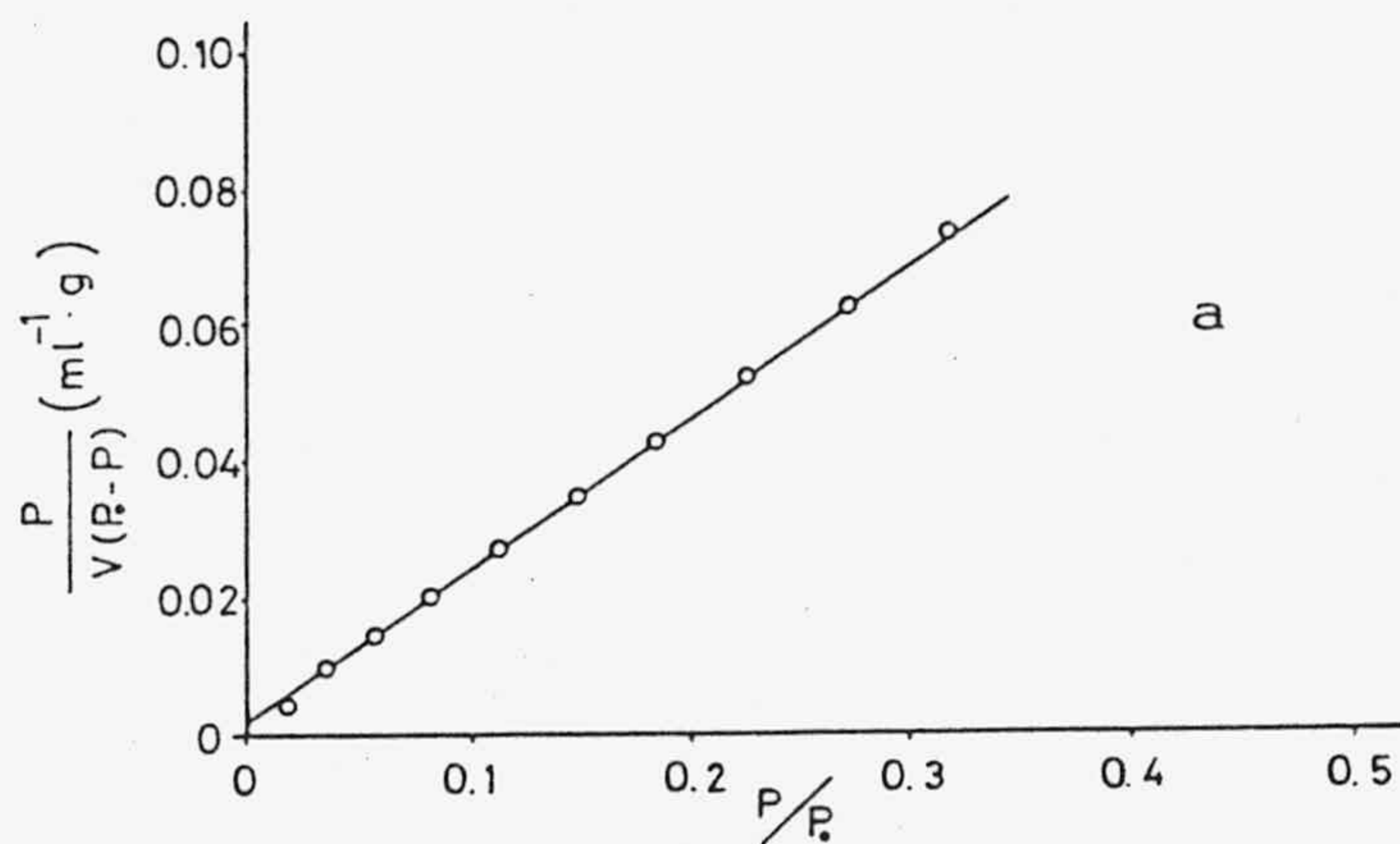


FIGURA 4.25.- Aplicación de la ecuación de B.E.T. a los datos de adsorción de N₂ para las fases amónicas del ThP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

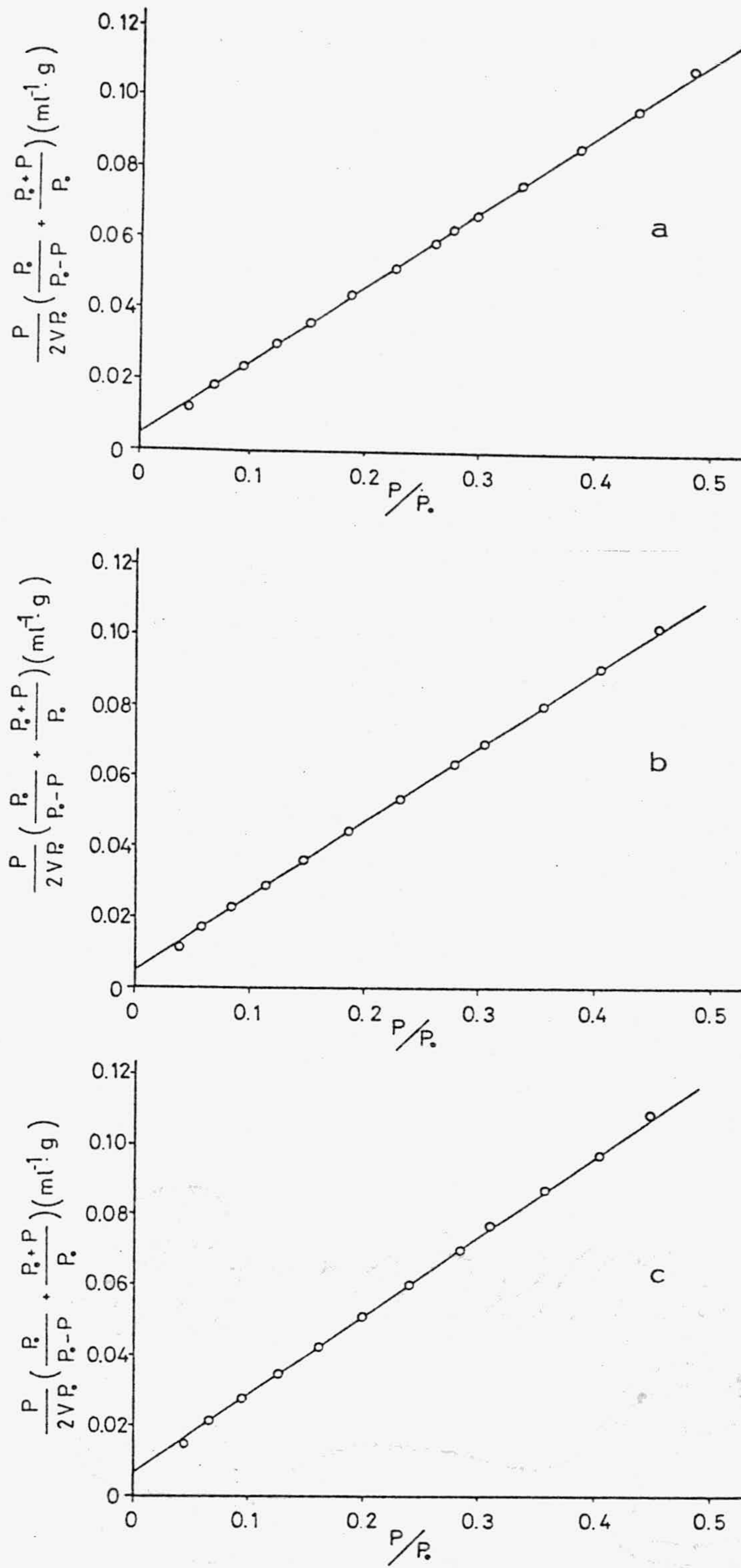


FIGURA 4.26.- Aplicación de la ecuación de López-Gonzalez a los datos de adsorción de N_2 a 77K para las fases amónicas del CeP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

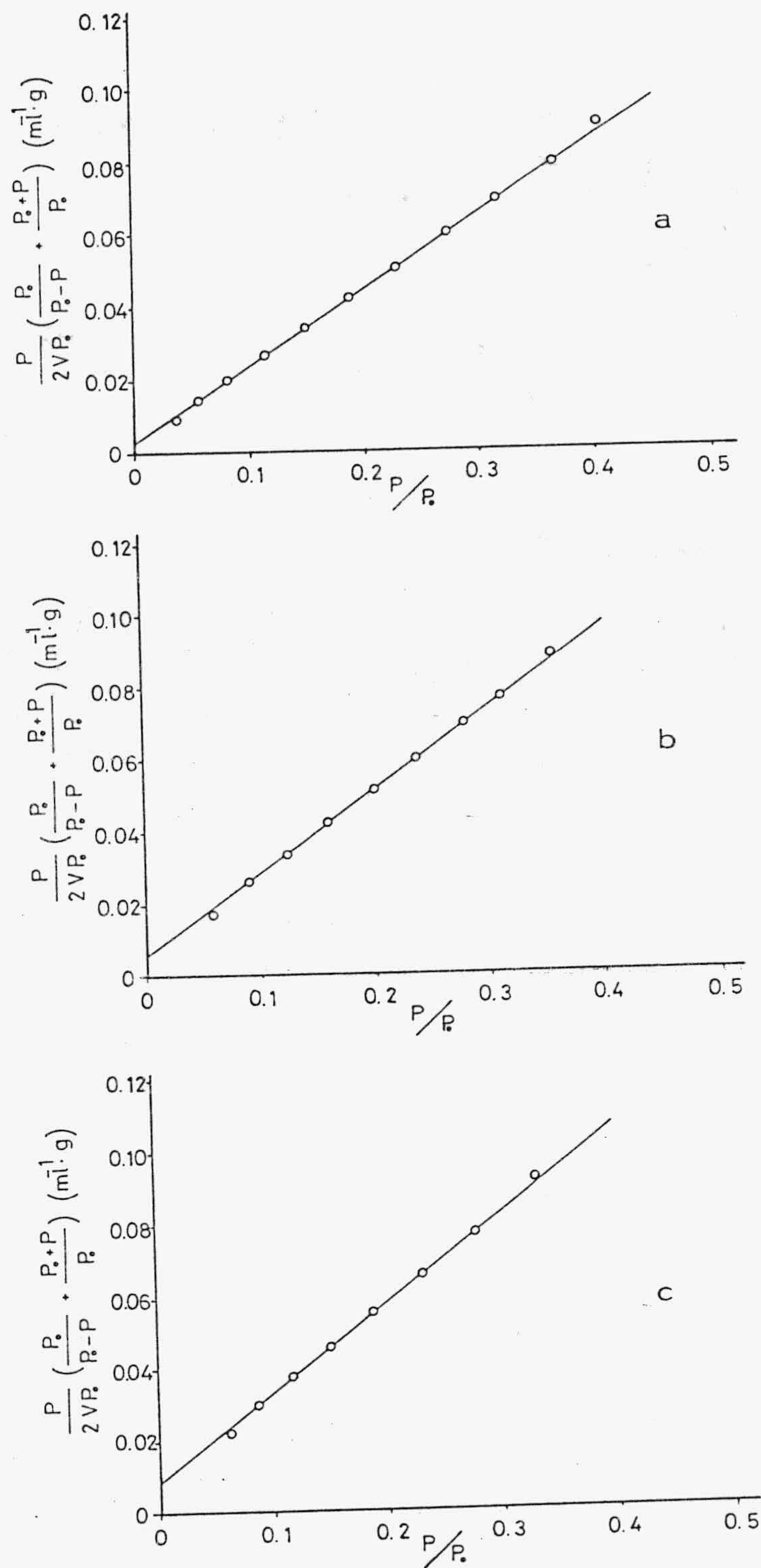


FIGURA 4.27.- Aplicación de la ecuación de López-Gonzalez a los datos de adsorción de N_2 a 77K para las fases a-mónicas del ThP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

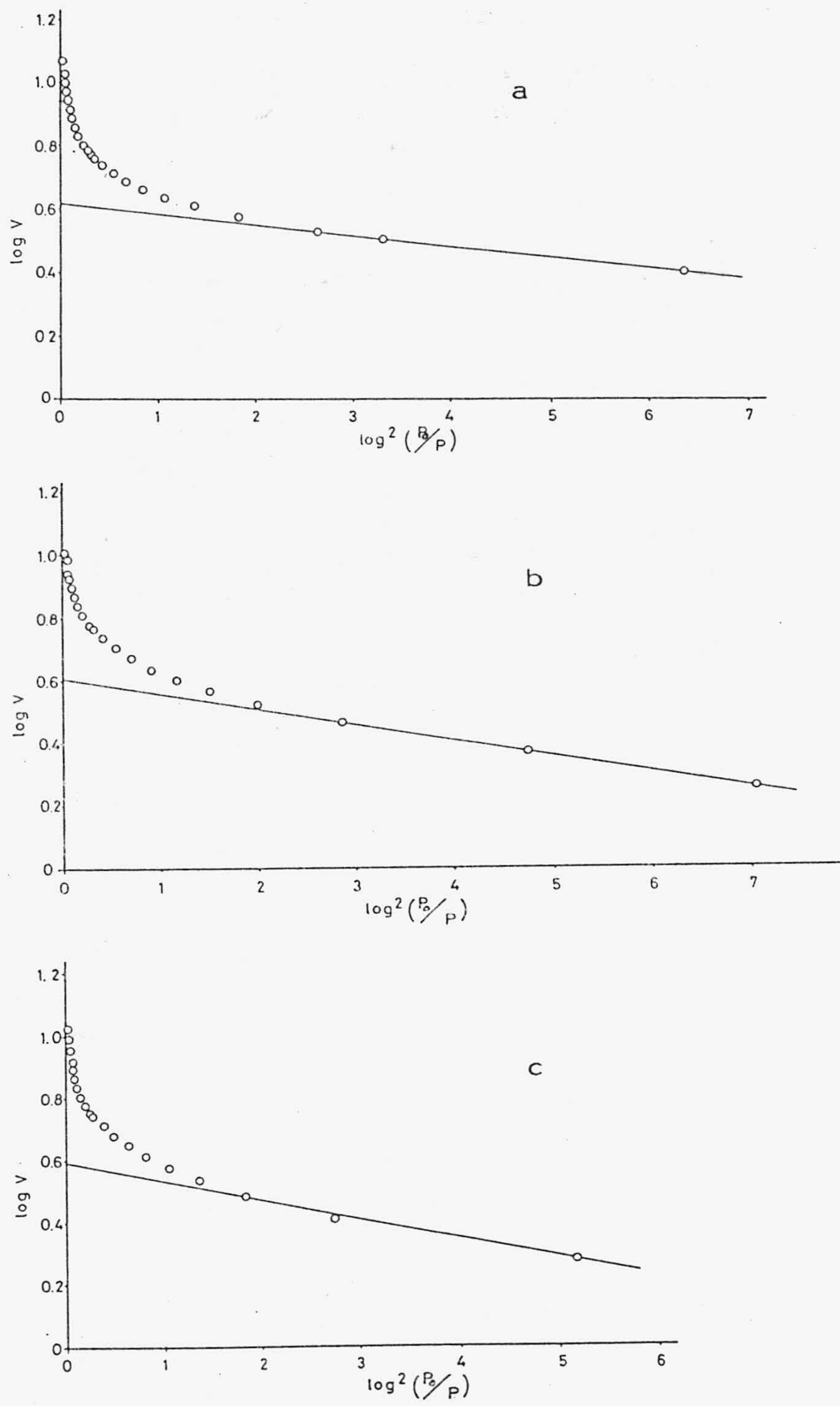


FIGURA 4.28.- Aplicación de la ecuación de D.R.K. a los datos de adsorción de N₂ a 77K para las fases amónicas del CeP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

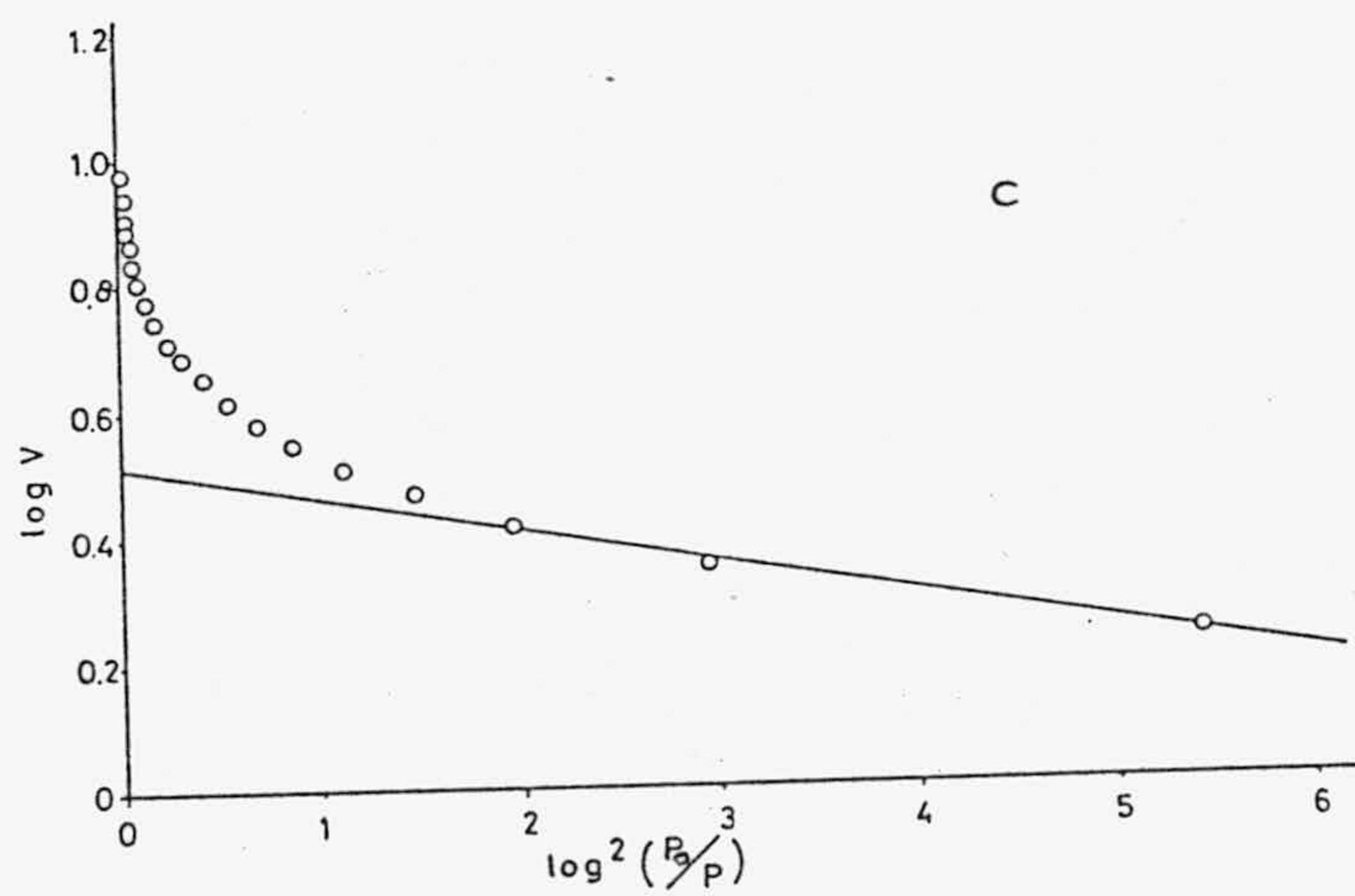
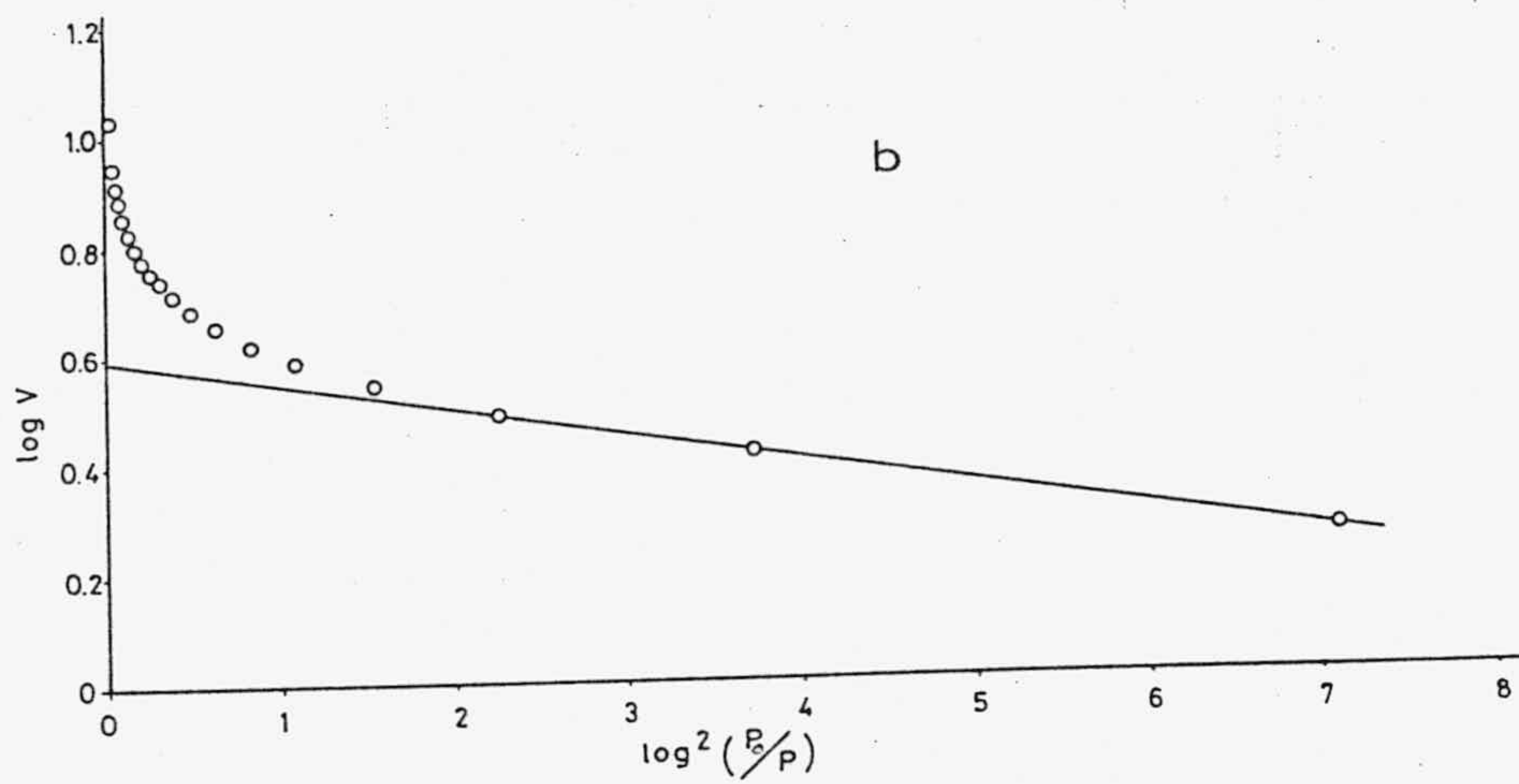
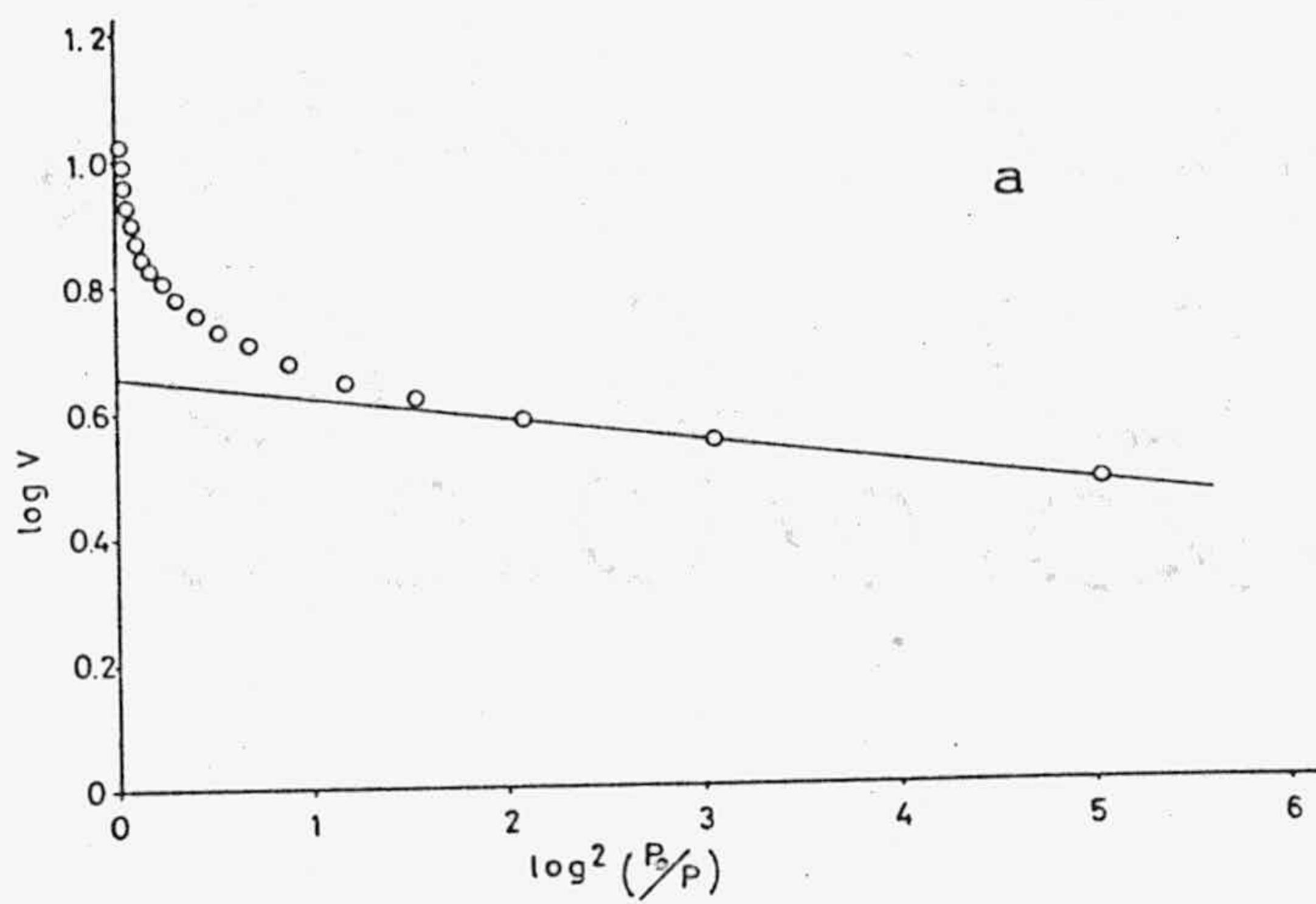


FIGURA 4.29.- Aplicación de la ecuación de D.R.K. a los datos de adsorción de N_2 a 77K para las fases amónicas del ThP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

TABLA 4.43

SUPERFICIE ACCESIBLE AL N₂ A 77K DE LAS FASES AMONICAS OBTENIDAS

MUESTRAS	B. E. T.				LOPEZ-GONZALEZ				D. R. K.			
	V _m *	S**	C	r	V _m *	S**	C	r	V _o *	S**	D	r
CeP-NH ₃	4,40	19	82	0,9999	4,66	20	54	0,9999	4,14	18	-0,033	0,9999
CeP-Met.NH ₂	4,45	19	52	1,0000	4,68	20	43	0,9999	4,06	18	-0,050	0,9998
CeP-Et.NH ₂	4,21	18	41	1,0000	4,41	19	36	0,9998	3,88	17	-0,060	0,9970
ThP-NH ₃	4,49	20	122	1,0000	4,76	21	70	1,0000	4,59	20	-0,036	0,9980
ThP-Met.NH ₂	4,10	18	61	1,0000	4,36	19	42	0,9999	3,95	17	-0,048	0,9997
ThP-Et.NH ₂	3,74	16	38	0,9999	4,05	18	27	0,9998	3,28	14	-0,053	0,9967

* V_m, V_o (ml.g⁻¹)** S (m².g⁻¹)

En las Tablas 3.54 a 3.59 se recogieron los datos experimentales obtenidos al aplicar las técnicas de porosimetría de mercurio a estas muestras y en las Figuras 3.52 y 3.53 se representaron los volúmenes acumulados de poros de diámetro superior a 75Å .

a) Volumen de poros

Por idénticas razones a las indicadas en el apartado 4.1.7.3.a) en la Tabla 4.44 se han recogido los valores del volumen de poros calculados a partir de la ecuación de D.R.K., presión relativa igual a 0,1 y porosimetría de mercurio, de las muestras resultantes de los procesos de adsorción estudiados. También, en la misma Tabla, se indican los valores de las densidades calculadas con mercurio.

Si comparamos los datos de la Tabla 4.44 con los de la Tabla 4.4, que corresponden a las muestras de partida (calentadas a 110°C), podemos observar que parece tener lugar una ligera disminución en el volumen acumulado de poros, calculado por los tres procedimientos; de todas formas, tal disminución no es lo suficientemente acusada como para suponer una variación sustancial de la textura porosa de las muestras originales durante el proceso de adsorción de amoníaco, metilamina o etilamina.

b) Distribución del tamaño de poros

En las Figuras 3.54 y 3.55 se representaron la distribución de los poros de diámetro superior a 75Å , deducidos de los datos de porosimetría de Hg indicados en las Tablas 3.54 a 3.59.

TABLA 4.44

VOLUMEN DE POROS DE LAS FASES AMONICAS OBTENIDAS
(EXPRESADO COMO LIQUIDO)

	D.R.K. $\times 10^3$ (ml.g ⁻¹)	P/P _o =0,1 $\times 10^3$ (ml.g ⁻¹)	POROSIMETRIA DE Hg	
			(ml.g ⁻¹)	densidad (g.cm ⁻³)
CeP-NH ₃	6,6	7,0	0,74	0,99
CeP-Met.NH ₂	6,4	6,7	0,75	0,90
CeP-Et.NH ₂	6,1	6,0	0,66	1,03
ThP-NH ₃	7,3	7,4	0,58	1,21
ThP-Met.NH ₂	6,3	6,3	0,53	1,26
ThP-Et.NH ₂	5,2	5,2	0,54	1,22

Por su parte, en las Tablas 4.45 a 4.50 y en las Figuras 4.30 y 4.31 se indican los resultados obtenidos al aplicar el método de Cranston e Inkley a las ramas de adsorción de las isothermas de N_2 a 77K sobre las fases amónicas obtenidas al adsorber amoniaco, metilamina o etilamina sobre CeP o ThP, a 273K. Igualmente, en las Tablas 4.51 a 4.56 y en las Figuras 4.32 y 4.33 aparecen los resultados que se obtienen de la aplicación del método de Pierce a las ramas de desorción de las isothermas.

De tales Tablas y Figuras podemos reiterar lo que hemos venido diciendo en estos últimos apartados, es decir, que la formación de unas nuevas sustancias, como son las producidas al asociarse moléculas de amoniaco, metilamina o etilamina a los hidrógenos de los iones HPO_4^{2-} de las muestras de CeP o ThP, durante el proceso estudiado, no significa que el material de partida, fosfatos de Ce(IV) o de Th(IV) desecados a 110°C hasta pesada constante, sufra una alteración sustancial en su textura porosa, como tampoco lo han sufrido otras propiedades, tales como su superficie específica, o su densidad.

TABLA 4.45

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP-NH₃
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,790	0,158	0,107
142,5	0,898	0,180	0,233
137,5	0,467	0,093	0,301
132,5	1,291	0,258	0,496
127,5	0,708	0,142	0,607
122,5	0,708	0,142	0,723
117,5	0,952	0,190	0,885
112,5	0,957	0,191	1,055
107,5	1,205	0,241	1,279
102,5	1,101	0,220	1,494
97,5	0,930	0,186	1,685
92,5	0,935	0,187	1,887
87,5	0,938	0,188	2,101
82,5	1,272	0,254	2,409
77,5	1,617	0,323	2,826
72,5	1,148	0,230	3,143
67,5	1,106	0,221	3,471

TABLA 4.45

(continuación)

r_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,312	0,262	3,891
57,5	2,051	0,410	4,604
52,5	0,776	0,155	4,900
47,5	1,536	0,307	5,547
42,5	1,546	0,309	6,275
37,5	1,765	0,353	7,216
32,5	1,450	0,290	8,108
27,5	2,138	0,428	9,663
23,75	1,006	0,402	10,510
21,25	1,174	0,469	11,615
18,75	1,155	0,462	12,847
16,25	1,312	0,525	14,461
13,75	1,085	0,434	16,039
11,25	1,245	0,498	18,252
9,5	0,310	0,310	18,906
8,5	0,334	0,334	19,692



TABLA 4.46

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP-CH₃NH₂
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,687	0,137	0,093
142,5	1,033	0,207	0,238
137,5	0,689	0,138	0,338
132,5	1,041	0,208	0,495
127,5	0,985	0,197	0,650
122,5	0,749	0,150	0,772
117,5	1,004	0,201	0,943
112,5	1,011	0,202	1,123
107,5	1,274	0,255	1,360
102,5	1,278	0,256	1,609
97,5	1,004	0,201	1,815
92,5	0,849	0,170	1,999
87,5	0,857	0,171	2,195
82,5	1,163	0,233	2,477
77,5	1,476	0,295	2,858
72,5	1,353	0,271	3,231
67,5	1.185	0,237	3,582

TABLA 4.46

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,405	0,281	4,032
57,5	2,213	0,443	4,802
52,5	0,779	0,156	5,099
47,5	1,549	0,310	5,751
42,5	1,685	0,337	6,544
37,5	1,896	0,379	7,555
32,5	1,527	0,305	8,495
27,5	2,466	0,493	10,289
23,75	0,732	0,293	10,905
21,25	1,229	0,492	12,062
18,75	1,277	0,511	13,424
16,25	1,308	0,523	15,034
13,75	0,968	0,387	16,442
11,25	1,483	0,593	19,078
9,5	0,412	0,412	19,945
8,5	0,527	0,527	21,186
7,5	0,076	0,076	21,389

TABLA 4.47

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP-C₂H₅NH₂
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,676	0,135	0,092
142,5	1,020	0,204	0,235
137,5	0,680	0,136	0,334
132,5	1,028	0,206	0,489
127,5	0,749	0,150	0,607
122,5	0,531	0,106	0,694
117,5	0,716	0,143	0,816
112,5	0,718	0,144	0,944
107,5	0,906	0,181	1,113
102,5	0,908	0,182	1,290
97,5	1,102	0,220	1,516
92,5	0,950	0,190	1,721
87,5	0,756	0,151	1,894
82,5	1,031	0,206	2,144
77,5	1,031	0,206	2,410
72,5	1,454	0,291	2,811
67,5	1,606	0,321	3,287

TABLA 4.47

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,169	0,234	3,661
57,5	2,029	0,406	4,367
52,5	1,022	0,204	4,756
47,5	1,326	0,265	5,314
42,5	1,695	0,339	6,112
37,5	1,736	0,347	7,038
32,5	1,901	0,380	8,208
27,5	2,092	0,418	9,730
23,75	1,066	0,426	10,628
21,25	1,188	0,475	11,746
18,75	1,148	0,459	12,971
16,25	1,269	0,508	14,533
13,75	0,743	0,297	15,614
11,25	1,565	0,626	18,396
9,5	0,461	0,461	19,366
8,5	0,664	0,664	20,928
7,5	0,193	0,193	21,443

TABLA 4.48

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP-NH₃
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,759	0,152	0,103
142,5	0,960	0,192	0,238
137,5	0,599	0,120	0,325
132,5	0,904	0,181	0,462
127,5	0,904	0,181	0,604
122,5	0,911	0,182	0,753
117,5	1,172	0,234	0,953
112,5	1,028	0,206	1,136
107,5	1,299	0,260	1,378
102,5	1,302	0,261	1,632
97,5	1,581	0,316	1,956
92,5	1,002	0,201	2,173
87,5	0,824	0,165	2,361
82,5	1,120	0,224	2,632
77,5	1,424	0,285	2,999
72,5	1,582	0,316	3,436
67,5	1,478	0,296	3,874

TABLA 4.48

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,313	0,263	4,294
57,5	2,376	0,475	5,120
52,5	1,022	0,204	5,509
47,5	1,508	0,302	6,144
42,5	2,107	0,421	7,135
37,5	2,073	0,415	8,241
32,5	1,926	0,385	9,426
27,5	2,023	0,405	10,897
23,75	0,922	0,369	11,673
21,25	1,261	0,504	12,860
18,75	1,140	0,456	14,077
16,25	0,348	0,139	14,506
13,75	1,202	0,481	16,255
11,25	1,023	0,409	18,074
9,5	0,166	0,166	18,424
8,5	0,198	0,198	18,890

TABLA 4.49

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP-CH₃NH₂
(Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,583	0,116	0,079
142,5	0,879	0,176	0,202
137,5	0,588	0,117	0,287
132,5	0,854	0,171	0,416
127,5	0,564	0,113	0,504
122,5	0,565	0,113	0,596
117,5	0,762	0,152	0,726
112,5	0,765	0,153	0,862
107,5	0,965	0,193	1,041
102,5	0,968	0,194	1,230
97,5	1,175	0,235	1,471
92,5	0,884	0,177	1,662
87,5	0,881	0,176	1,863
82,5	1,191	0,238	2,152
77,5	1,511	0,302	2,542
72,5	1,677	0,335	3,005
67,5	1,015	0,203	3,306

TABLA 4.49

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,209	0,242	3,693
57,5	2,175	0,435	4,449
52,5	0,730	0,146	4,727
47,5	1,440	0,288	5,333
42,5	1,711	0,342	6,138
37,5	1,313	0,263	6,838
32,5	1,787	0,357	7,938
27,5	2,162	0,432	9,510
23,75	1,106	0,442	10,441
21,25	1,205	0,482	11,576
18,75	1,166	0,466	12,820
16,25	1,272	0,509	14,385
13,75	0,603	0,241	15,263
11,25	1,313	0,525	17,597
9,5	0,290	0,290	18,207
8,5	0,380	0,380	19,101

TABLA 4.50

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP-C₂H₅NH₂
 (Método de Cranston e Inkley)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
147,5	0,591	0,118	0,080
142,5	0,892	0,178	0,205
137,5	0,594	0,199	0,291
132,5	0,900	0,180	0,427
127,5	0,489	0,098	0,504
122,5	0,491	0,098	0,529
117,5	0,659	0,132	0,641
112,5	0,662	0,132	0,759
107,5	0,836	0,167	0,915
102,5	0,841	0,168	1,079
97,5	1,020	0,204	1,288
92,5	0,979	0,196	1,500
87,5	0,746	0,149	1,671
82,5	1,009	0,202	1,916
77,5	1,280	0,256	2,246
72,5	1,426	0,285	2,639
67,5	1,331	0,266	3,033

TABLA 4.50

(continuación)

\bar{r}_p	$\Delta V \cdot 10^3$	$\Delta V / \Delta r \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S)$
62,5	1,064	0,213	3,374
57,5	1,921	0,384	4,042
52,5	0,916	0,183	4,391
47,5	1,172	0,234	4,885
42,5	1,608	0,322	5,642
37,5	1,567	0,313	6,478
32,5	1,676	0,335	7,509
27,5	1,758	0,352	8,788
23,75	1,006	0,402	9,635
21,25	0,939	0,376	10,519
18,75	1,020	0,408	11,607
16,25	1,190	0,476	13,071
13,75	0,573	0,229	13,905
11,25	1,532	0,613	16,628
9,5	0,583	0,583	17,855
8,5	0,686	0,686	19,469
7,5	0,206	0,206	20,018

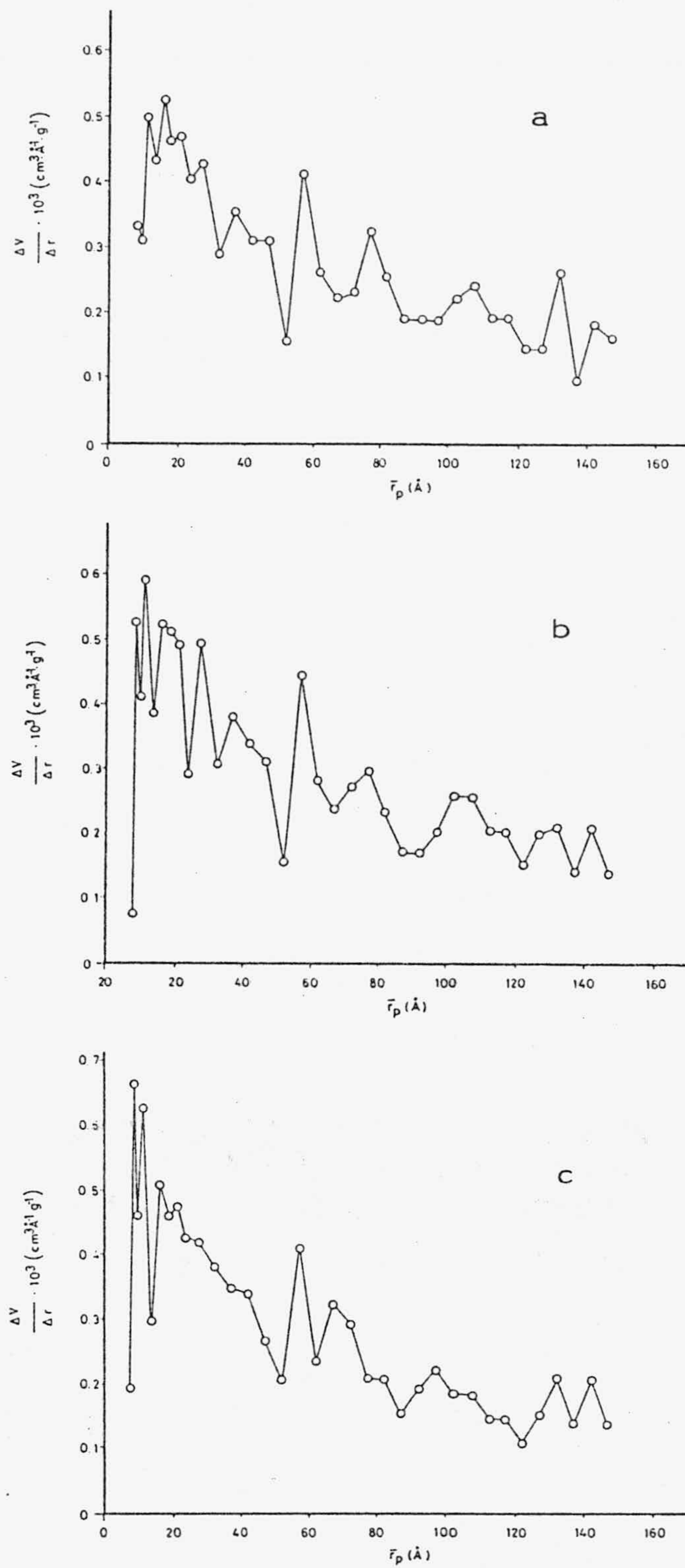


FIGURA 4.30.- Distribución del tamaño de poros (Método de Cranston) para las fases amónicas del CeP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

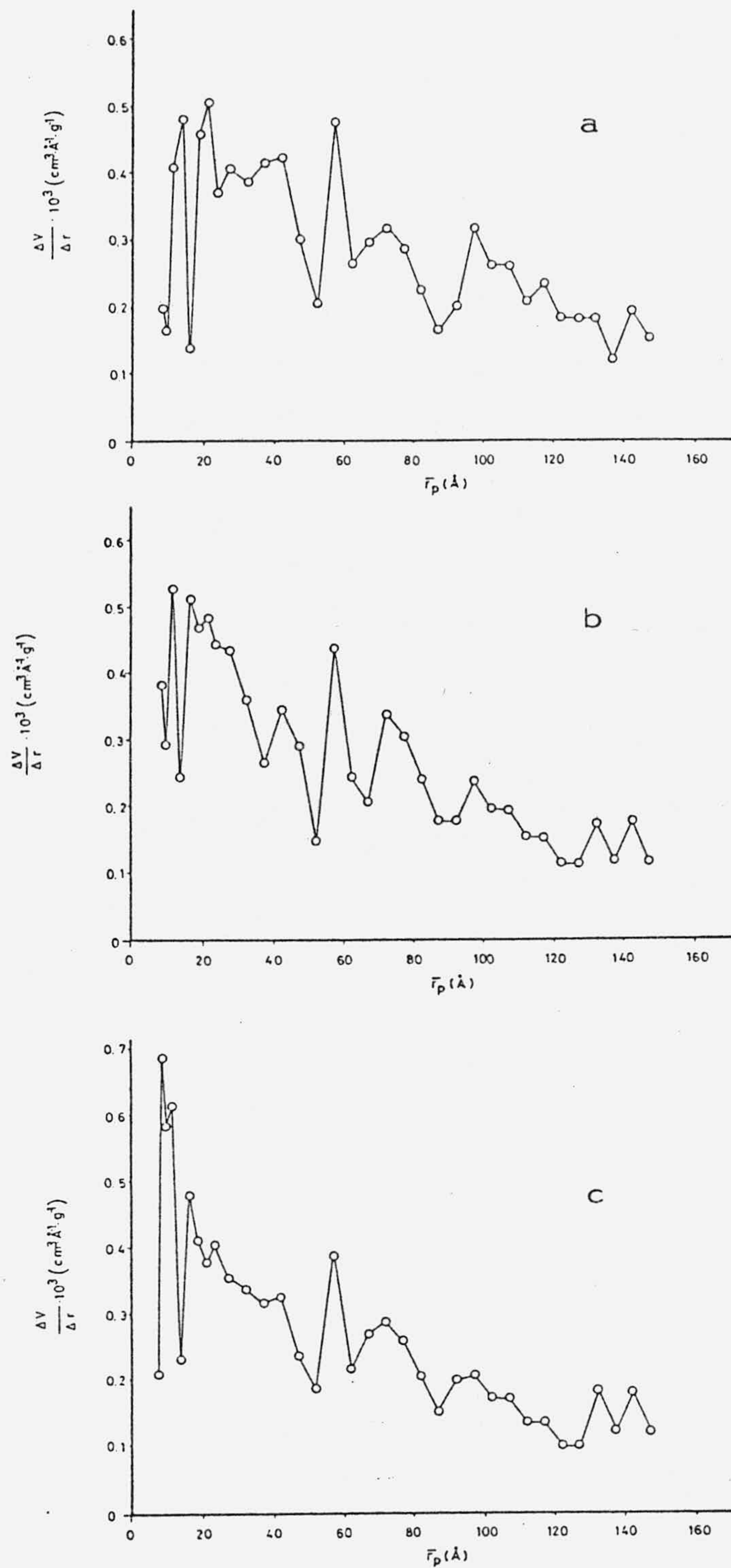


FIGURA 4.31.- Distribución del tamaño de poros (Método de Cranston) para las fases amónicas del ThP: a) amoniaco, b) me_ tilamina y c) etilamina.

TABLA 4.51

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP-NH₃
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	10,28	105,22	2,13
86,2	5,87	172,15	4,25
60,8	2,81	168,14	5,69
47,3	2,17	208,29	7,12
38,6	1,56	226,67	8,38
32,6	1,11	212,79	9,44
28,1	1,16	304,14	10,72
25,6	1,06	332,25	12,02
21,8	0,97	406,24	13,42
19,5	0,86	392,74	14,80
17,5	0,36	199,25	15,44

TABLA 4.52

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA CeP-CH₃NH₂
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	10,03	102,66	2,08
86,2	6,00	175,93	4,25
60,8	3,58	214,49	6,09
47,3	2,07	199,24	7,46
38,6	1,61	233,69	8,76
32,6	1,28	245,60	9,98
28,1	1,26	332,23	11,38
25,6	0,96	300,19	12,55
21,8	1,04	433,12	14,04
19,5	0,86	390,68	15,42
17,5	0,62	347,17	16,53

TABLA 4.53

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA $\text{CeP-C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	10,05	102,87	2,08
86,2	5,43	159,23	4,05
60,8	3,43	205,38	5,81
47,3	2,29	220,19	7,32
38,6	1,83	265,21	8,80
32,6	1,07	205,76	9,82
28,1	1,08	284,21	11,02
25,6	0,85	265,62	12,05
21,8	0,65	270,83	12,98
19,5	1,14	518,18	14,80
17,5	0,71	394,44	16,07

TABLA 4.54

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP-NH₃
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	9,77	100,02	2,02
86,2	6,66	195,17	4,43
60,8	3,91	234,29	6,44
47,3	2,36	226,54	7,99
38,6	2,03	294,52	9,63
32,6	1,32	254,77	10,90
28,1	1,26	330,51	12,29
25,6	1,11	345,79	13,64
21,8	1,28	531,78	15,47
19,5	1,17	530,48	17,34
17,5	0,68	378,67	18,56

TABLA 4.55

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP-CH₃NH₂
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma(\Delta S_p)$
150,6	8,41	86,04	1,74
86,2	5,04	147,69	3,56
60,8	3,67	219,99	5,45
47,3	2,30	220,68	6,96
38,6	1,67	242,30	8,31
32,6	1,27	244,69	9,53
28,1	1,23	323,04	10,89
25,6	1,10	342,97	12,23
21,8	1,07	447,77	13,77
19,5	1,17	533,23	15,65
17,5	0,79	436,68	17,05

TABLA 4.56

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS PARA ThP-C₂H₅NH₂
(Método de Pierce)

\bar{r}_p	ΔV_p	$\Delta V_p / \Delta r_p \cdot 10^3$	$\Sigma (\Delta S_p)$
150,6	9,11	93,28	1,89
86,2	4,88	143,10	3,66
60,8	3,02	180,90	5,21
47,3	2,11	202,99	6,60
38,6	1,66	240,27	7,94
32,6	1,06	203,10	8,95
28,1	0,91	240,43	9,96
25,6	1,17	366,08	11,39
21,8	1,35	560,58	13,32
19,5	1,15	521,31	15,15
17,5	0,86	477,00	16,68

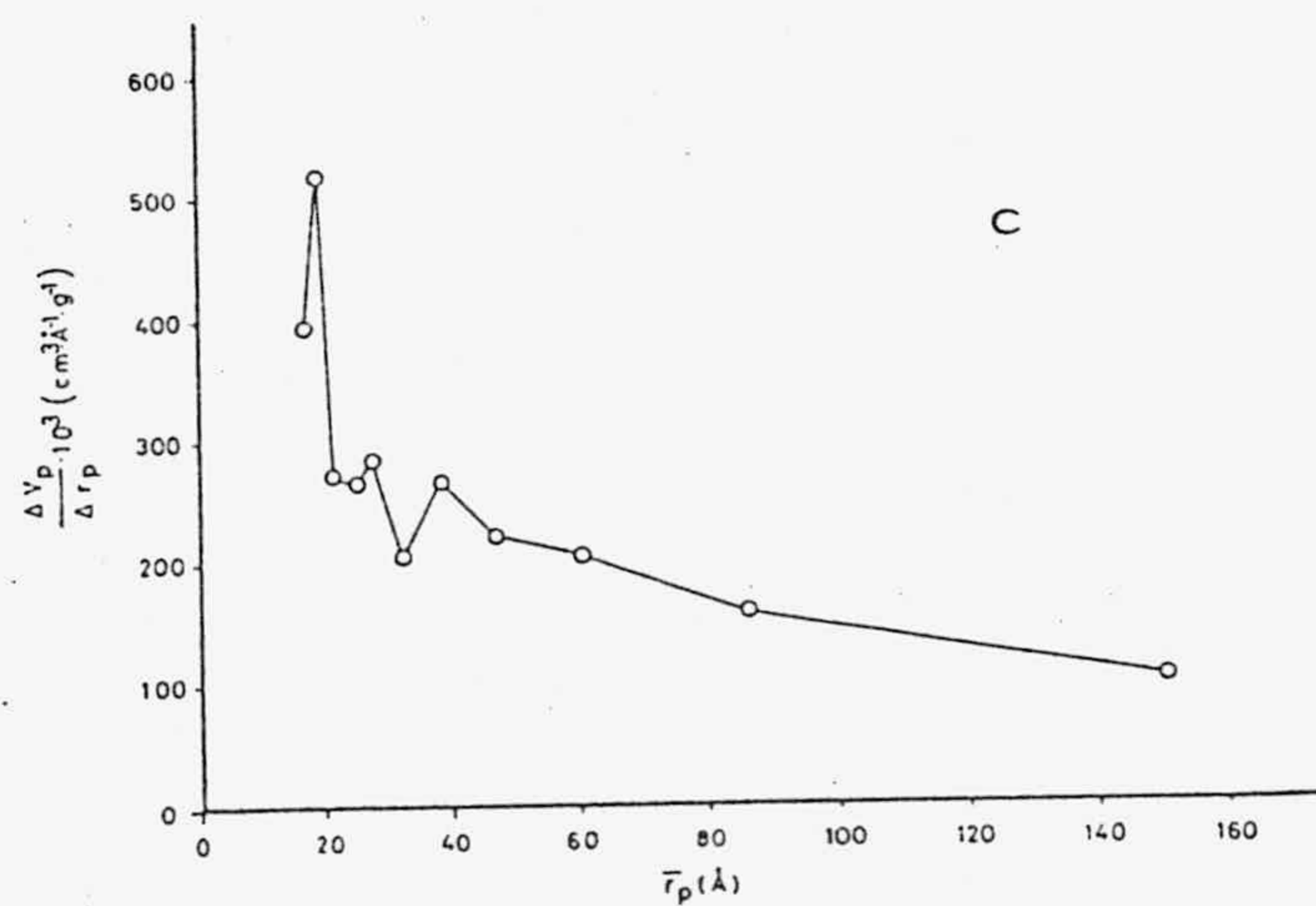
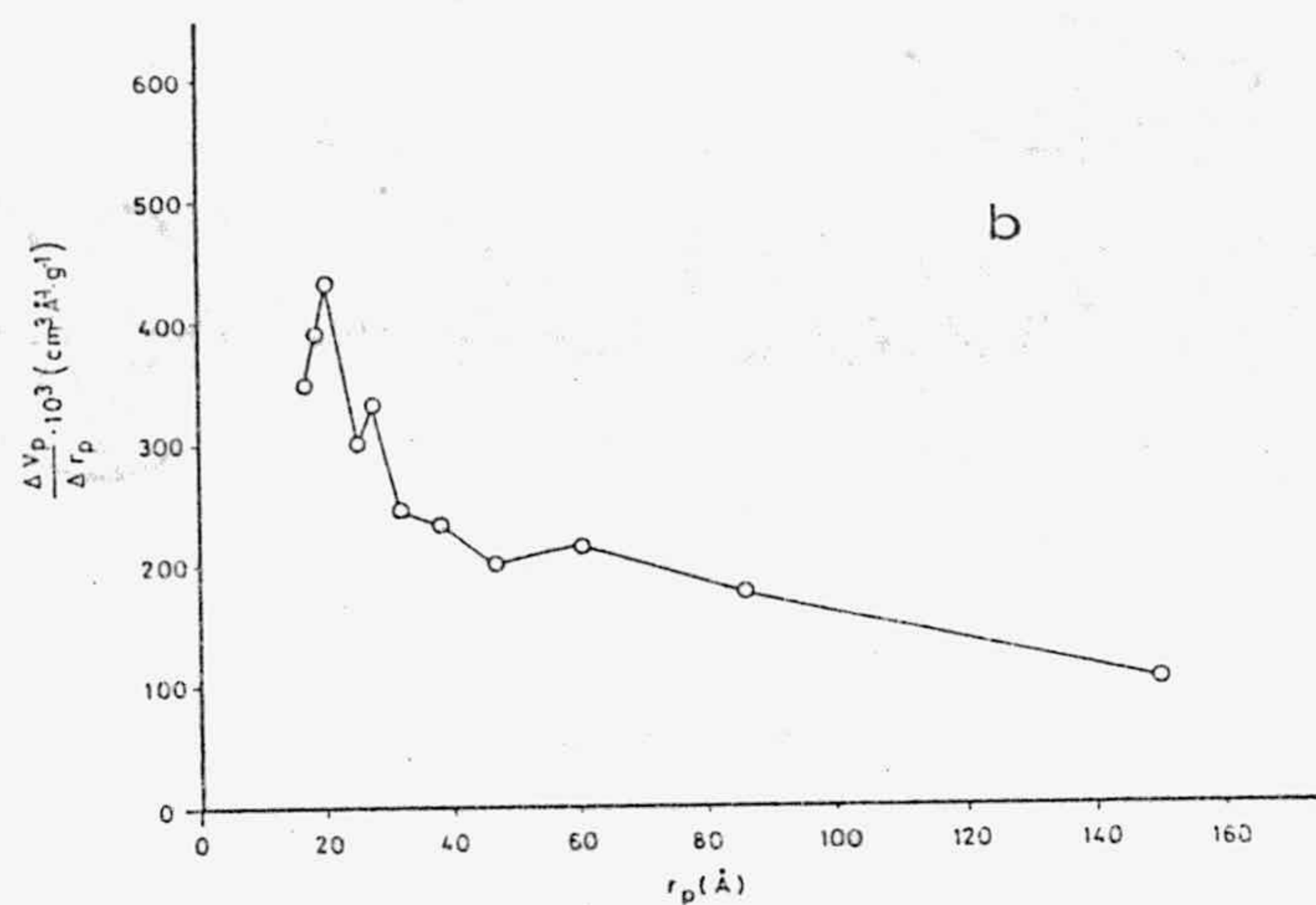
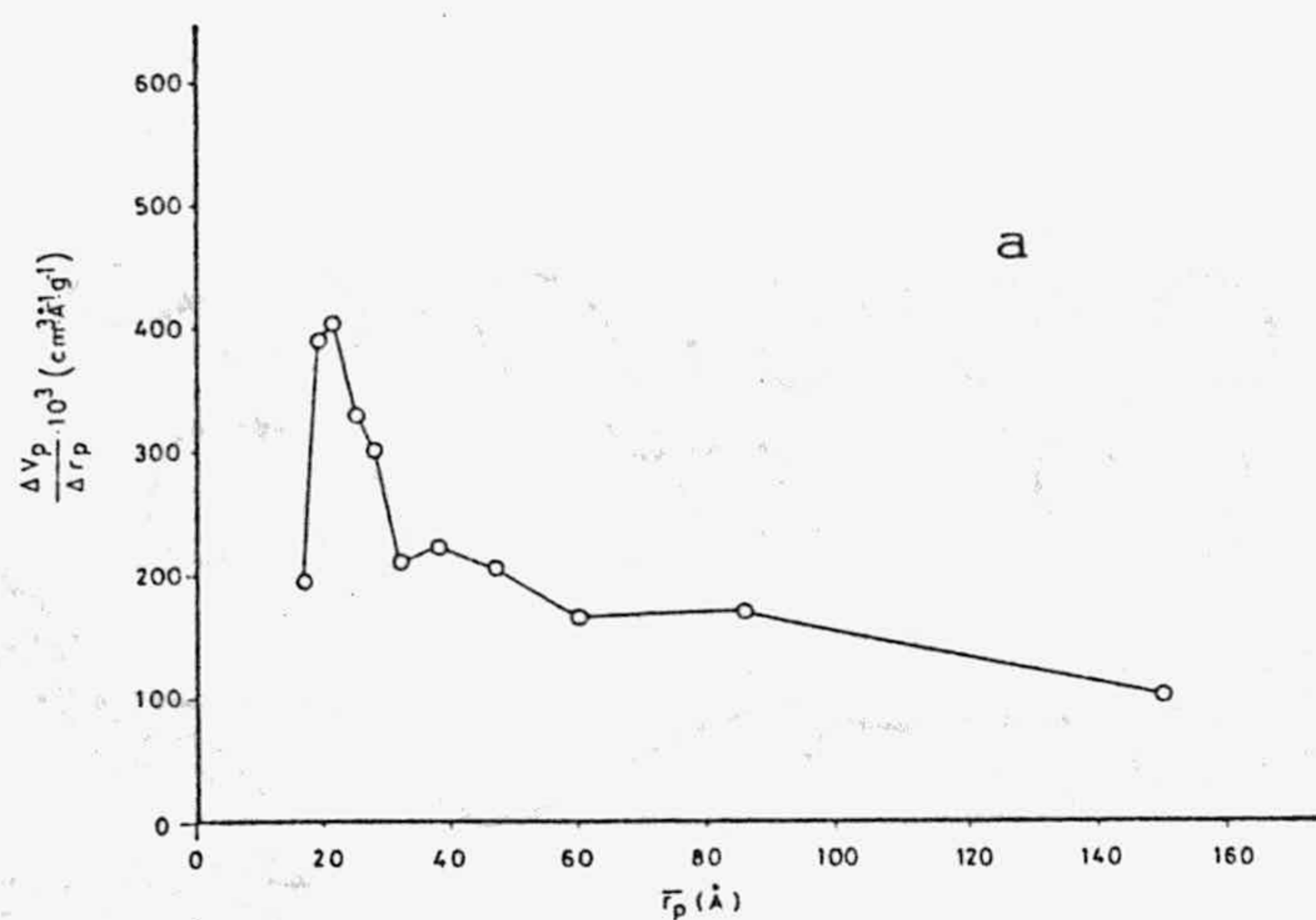


FIGURA 4.32.- Distribución del tamaño de poros (Método de Pierce) para las fases amónicas del CeP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

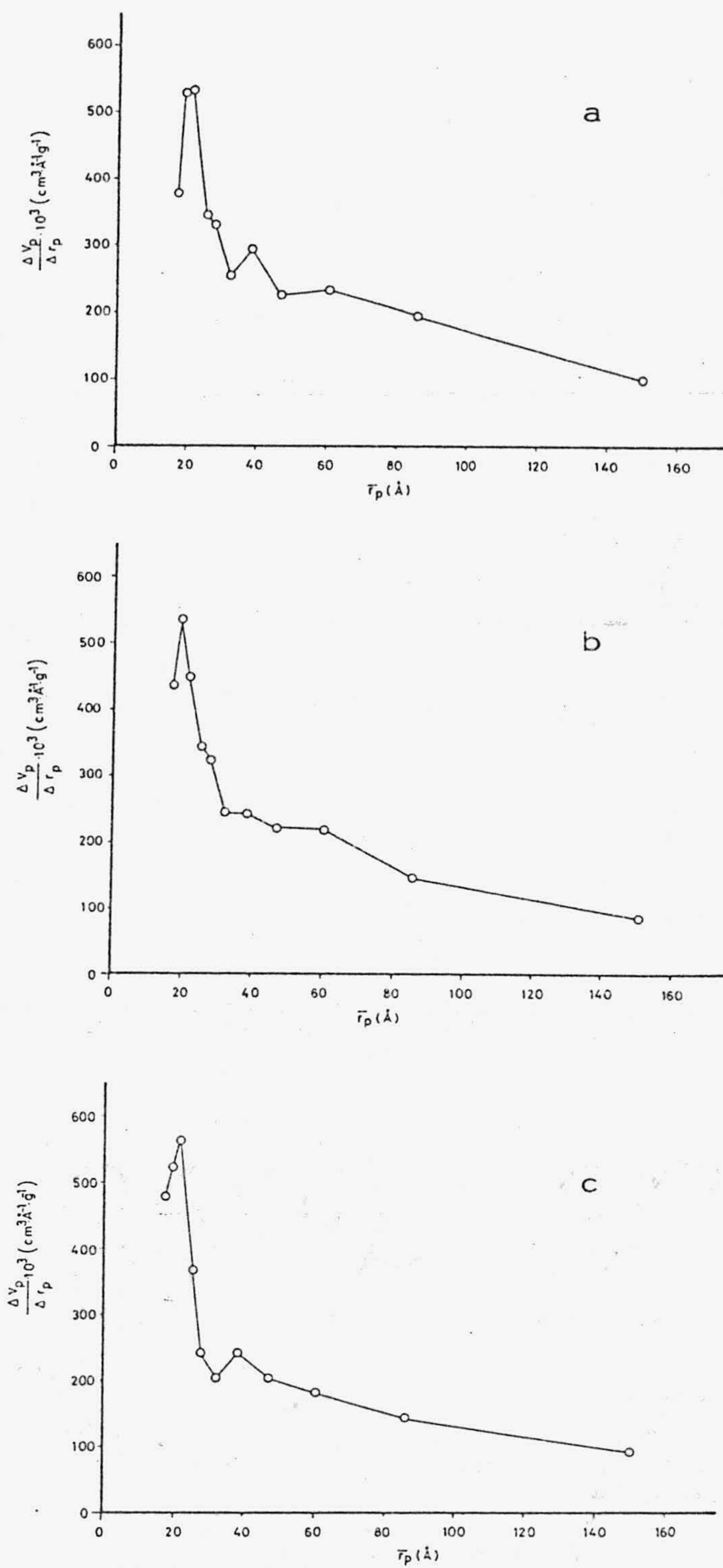


FIGURA 4.33.- Distribución del tamaño de poros (Método de Pierce) para las fases amónicas del ThP: a) amoniaco, b) metilamina y c) etilamina.

V.- CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

Del análisis conjunto de los datos indicados en los capítulos precedentes, así como de su comparación con otros encontrados en la bibliografía, relacionados directa o indirectamente con ellos, hemos llegado entre otras de importancia secundaria, a las siguientes conclusiones:

1ª.- Se han preparado dos fosfatos de naturaleza fibrosa, uno de Ce(IV) y otro de Th(IV), siguiendo, en líneas generales, las indicaciones de Alberti y Costantino. La discusión de los datos experimentales, obtenidos mediante las técnicas que se describen en la memoria, nos han permitido asignarles las siguientes fórmulas empíricas:



2ª.- De los fosfatos anteriormente indicados, se prepararon muestras secas a las temperaturas de 110°C y 150°C hasta pesada constante y activadas a 200°C, 250°C, 300°C y 400°C, 500°C y 600°C, durante 12 horas, observándose en ellas, que, durante el calentamiento, tiene lugar una progresiva pérdida de agua, y la aparición de pirofosfato, a partir de 250°C aproximadamente; simultáneamente, en las muestras de fosfatos de Ce se ha encontrado un desprendimiento de oxígeno, a partir de 500°C, que acompaña a la reducción de Ce(IV) a Ce(II).

3ª.- En el rango de temperatura estudiado, los centros ácidos varían entre $10,2 \times 10^{20} \text{ c.a.g}^{-1}$ y $1,0 \times 10^{20} \text{ c.a.g}^{-1}$, para el

CeP y entre $12,8 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ y $0,4 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ para el ThP. Tal número de centros ácidos disminuye considerablemente con el calentamiento, produciéndose un brusco descenso de su valor entre las muestras activadas a 250°C y 300°C.

4^a.- Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ determinadas para todas las muestras a 77K, son análogas a las del tipo II de la clasificación de BDDT, apareciendo, en todas ellas, un ciclo de histéresis del tipo H-3, antiguamente llamado B, de la clasificación de Boer.

5^a.- La superficie específica de las muestras, calculada aplicando el modelo de BET, varía entre $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el CeP y entre $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el ThP, en función de la temperatura de activación previa.

Es destacable la constancia que muestra la superficie accesible a las moléculas de N₂, en el rango de temperaturas estudiado por nosotros, ya que durante el mismo se observa un brusco descenso únicamente entre las muestras de CeP activadas entre 500°C y 600°C. La superficie del ThP es más estable que la del CeP, ya que se mantiene casi inalterada incluso en las muestras activadas a 600°C.

6^a.- El análisis de la textura superficial, permite deducir que, tanto las muestras de fosfato fibroso de Ce(IV), como las de Th(IV), corresponden a sólidos no porosos, debiéndose sus propiedades superficiales a la superficie externa de las partículas, así como al efecto producido

por los huecos existentes entre ellas, dado el pequeño tamaño de partícula a que se han reducido las muestras.

- 7^a.- Las anteriores conclusiones nos llevan a destacar la gran estabilidad térmica de la superficie de los materiales utilizados. La constancia en las características superficiales alcanza hasta valores de temperatura más elevados en el caso del ThP, probablemente por el hecho de la mayor estabilidad de los iones Th^{4+} frente a los Ce^{4+} que presentan una gran tendencia a reducirse a Ce^{3+} , tendencia que aumenta considerablemente a partir de 500°C .
- 8^a.- La adsorción de amoniaco, metilamina o etilamina, en estado de vapor, sobre las muestras de CeP y ThP, secas a 110°C , a la temperatura de 0°C , realizada en un aparato gravimétrico apropiado para estudiar la adsorción de gases y vapores, condujo a la obtención, al menos parcialmente, de las fases amónicas resultantes de la asociación parcial de las moléculas de las sustancias indicadas, a los H de los grupos HPO_4^{2-} presentes en las muestras. La presencia en los espectros I.R., realizados a los respectivos productos de adsorción, de las bandas correspondientes a los grupos $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_4$ y $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, confirman la suposición anterior. Además, la ausencia de bandas correspondientes a las vibraciones $\text{M}-\text{NH}_3$ ó $\text{M}-\text{NH}_2-\text{R}$, nos indica que la fijación de amoniaco, metilamina o etilamina, no ha tenido lugar mediante coordinación a los cationes Ce^{4+} ó Th^{4+} .
- 9^a.- La ocupación de los sitios activos de la superficie de los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) por moléculas de amoniaco,

metilamina o etilamina, produce una drástica disminución de los centros ácidos de las muestras de partida. Así, durante la desgasificación a 95°C hasta 10^{-6} torr, los centros ácidos de las muestras de CeP secas a 110°C, evolucionan desde $10,2 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ hasta $14,7 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ para caer, durante los procesos de adsorción, hasta valores comprendidos entre $2,7 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ y $8,9 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹. Por su parte, los centros ácidos de la muestra de ThP seca a 110°C ascienden desde $12,8 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ hasta $14,0 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹, durante la desgasificación, para disminuir, posteriormente, durante los procesos de adsorción, a valores comprendidos entre $1,3 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹ y $6,7 \times 10^{20}$ c.a.g⁻¹.

10^a.- La superficie específica de las muestras no sufre considerables modificaciones durante los procesos de adsorción estudiados, ocurriendo que los valores determinados mediante la adsorción de N₂ a 77K en las distintas fases amónicas obtenidas son prácticamente coincidentes con los correspondientes a los fosfatos de Ce(IV) y Th(IV) de partida. Por su parte, la textura porosa parece sufrir una ligera disminución al pasar de las muestras originales a las fases amónicas resultantes, pero tal disminución no es lo suficientemente significativa como para que sea destacable.

VI.- BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- WAY, J.J.; Roy. Agric. Soc., 11, 313 (1850)
- 2.- MEDINA, A.S.; "The Thermodynamic of Ion Exchange in α -Zirconium Phosphate"; Tesis Doctoral. Universidad Ohio (1971).
- 3.- CATERS, C.I.; BLANCO, R.E.; FERGUSON, D.E.; HIGGINS, I.R.; KIBBEY, A.H.; MANSFIELD, R.G. y WISCHOW, R.P.; Radiation demate to radiochemical processing reagents; Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, United Nations, Geneva 7, 490 (1955).
- 4.- RUVARAC, A.; "Inorganic Ion Echange Material"; Cap.5, A. Clearfield Ed., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida (1982).
- 5.- AMPHLETT, C.B.; "Inorganic Ion Exchangers"; Elsevier, Amsterdam (1964).
- 6.- ALBERTI, G. y ALLULLI, S.; J. Chromatogr. 32, 379 (1968).
- 7.- ALBERTI, G. y COSTANTINO, U.; J. Chromatogr. 102, 5 (1974).
- 8.- VESELY, V. y PEKAREK, V.; Talanta 19, 219 (1972).
- 9.- ALBERTI, G. y CONTE, A.; Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend. 28, 224 (1959).
- 10.- ALBERTI, G.; TORRACA, E. y CONTE, A.; J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 607 (1966).

- 11.- CLEARFIELD, A.; NANCOLLAS, G.H. y BLESSING, R.; "Ion Exchange and Solvent Extraction"; Vol.5, Marinsky y Marcus, Ed., Marcel Dekker, New York (1973).
- 12.- CLEARFIELD, A. y STYNES, J.A.; J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 117 (1964).
- 13.- ALBERTI, G. y COSTANTINO, U.; J. Chromatogr. 50, 482 (1970).
- 14.- ALBERTI, G. y GRASSINI, G.; J. Chromatogr. 4, 83(1960).
- 15.- ALBERTI, G. y CONTE, A.; Energ. Nucl. (Milan) 9, 43(1962).
- 16.- ALBERTI, G.; DOBICI, F. y GRASSINI, G.; J. Chromatogr. 8, 103(1962).
- 17.- ALBERTI, G. y CONTE, A.; Atti. Accad. Naz. Lincei. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend 26, 782(1959).
- 18.- ALBERTI, G. y CONTE, A.; J. Chromatogr. 5, 244(1961).
- 19.- ALBERTI, G.; CONTE, A. y TORRACA, E.; J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 225(1966).
- 20.- ALBERTI, G.; GARDENI-GALLI, P.; COSTANTINO, U. y TORRACA, E.; J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 571(1967).
- 21.- CLEARFIELD, A. y SMITH, G.D.; Inorg. Chem. 8, 431(1969).
- 22.- CLEARFIELD, A. y THOMAS, J.R.; Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 775(1969).

- 23.- WINKLER, A y THILO, E.; Z. Anorg. Allg. Chem.346, 92 (1966).
- 24.- FULLER, M.J.; J. Inorg. Nucl. Chem.33, 559(1971).
- 25.- COSTANTINO, U. y GASPERONI, A.; J. Chromatogr.51, 289 (1970).
- 26.- TORRACA, E.; COSTANTINO, U. y MASSUCCI, M.A.; J. Chromatogr. 30, 584(1967).
- 27.- CLEARFIELD, A.; SMITH, G.D. y HAMMOND, B.; J. Inorg. Nucl. Chem.30, 277(1968).
- 28.- CLEARFIELD, A. y DUAX, W.L.; Acta Crystallogr., Sect.B, 25, 2658(1969).
- 29.- ALBERTI, G. y TORRACA, E.; J. Inorg. Nucl. Chem.30, 3075 (1968).
- 30.- ALBERTI, G.; J. Am. Chem. Soc.11, 163(1978).
- 31.- CLEARFIELD, A. y QUAYLE, L.R.; Inorg. Chem. 21, 4197 (1982).
- 32.- ALBERTI, G.; COSTANTINO, U.; DI GREGORIO, F.; GALLI, P. y TORRACA, E.; J. Inorg. Nucl. Chem.30, 295(1968).
- 33.- HERMAN, R.G. y CLEARFIELD, A.; J. Inorg. Nucl. Chem.37, 1697(1975).
- 34.- ANIL, K. y CHOWDHURY, K.; J. Chromatogr.101, 63(1974).

- 35.- ALBERTI, G.; CASCIOLA, M.; COSTANTINO, U. y LUCIANI, M.L.; J. Chromatogr.128, 289 (1976).
- 36.- ALBERTI, G.; MASSUCCI, M.A. y TORRACA, E.; J. Chromatogr.30, 579(1967).
- 37.- CILLEY, W.A.; Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison (1963).
- 38.- LARSEN, E.M. y CILLEY, W.A.; J. Inorg. Nucl. Chem.,30, 287(1968).
- 39.- KONIG, K.H. y MEYN, E.; J. Inorg. Nucl. Chem.29, 1153 (1967).
- 40.- KONIG, K.H. y MEYN, E.; J. Inorg. Nucl. Chem.29, 1519 (1967).
- 41.- KONIG, K.H. y ECKSTEIN, G.; J. Inorg. Nucl. Chem.31, 1179(1969).
- 42.- KONIG, K.H. y ECKSTEIN, G.; J. Inorg. Nucl. Chem.34, 3771(1972).
- 43.- ALBERTI, G.; COSTANTINO, U. y ZSINKA, L.; J. Inorg. Nucl. Chem.,34, 3549(1972).
- 44.- SHUKLA, B.M. y TRIPATHI, R.S.; Proc. Inst. Chem. Symp., Vol.2, p.95, Chem. and Metallurgy Comm., Dept. Atomic Energy, Bombay, India (1970).
- 45.- PAJAKOFF, S.; Monatsh. Chem.,99, 1400 (1968).

- 46.- LE VAN SO y SZIRTES, L.; Radiochem. Radioanal. Letters, 46 (1-2), 95(1981).
- 47.- LE VAN SO; Radiochem. Radioanal. Letters, 46 (1-2), 115 (1981).
- 48.- LE VAN SO y SZIRTES, L.; Radiochem. Radioanal. Letters, 47(6), 383(1981).
- 49.- TRIVEDI, J.J.; MANDALIA, B.T. y BAXI, D.R.; Proc. Ion-Exch. Symp., 3, 131 (1978).
- 50.- BHADURI, A.K.; PANDEYA, K.B. y KAR, K.R.; J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 289 (1980).
- 51.- GORDON, M.; POPVTZER, M.; GREENBAUM, M.; McARTHUR, M.; de PALMA, J.R. y MAXWELL, M.H.; Proc. Eur. Dialysis Transplant. Assoc., 15, 86(1968).
- 52.- ALBERTI, G.; BERTRAMI, R.; COSTANTINO, U. y GUPTA, J.P.; J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1057 (1977).
- 53.- CLEARFIELD, A.; LANDIS, A.L.; MEDINA, A.S. y TROUP, J.M.; J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1099(1973).
- 54.- ANIL, K. y CHOWDHURY, K.; J. Chromatogr. 101, 73(1974).
- 55.- MICHEL, E. y WEISS, A.; Naturforsch., Teil B20, 1307(1965).
- 56.- MICHEL, E. y WEISS, A.; Naturforsch., Teil B22, 1100(1967).
- 57.- TROUP, J.M. y CLEARFIELD, A.; Inorg. Chem., 16, 3311(1977).

- 58.- CLEARFIELD, A.; BLESSING, R.H. y STYNES, J.A.; J. Inorg. Nucl. Chem.30, 2249 (1968).
- 59.- KOBAYASHI, E.; Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 114(1975).
- 60.- ALLULLI, S.; FERRAGINA, C.; LA GINESTRA, A.; MASSUCCI, M.A. y TOMASSINI, N.; J. Inorg. Nucl. Chem.39, 1043(1977).
- 61.- ALBERTI, G.; COSTANTINO, U. y LUCIANI GIOVAGNOTTI, M.L.; J. Inorg. Nucl. Chem. 41, 643(1979).
- 62.- COSTANTINO, U.; J. Inorg. Nucl. Chem.43, 1895(1981).
- 63.- CLEARFIELD, A.; DUAX, W.L., MEDINA, S.A.; SMITH, G.D. y THOMAS, J.R.; J. Phys. Chem.73, 3424(1969).
- 64.- CLEARFIELD, A. y HUNTER, R.A.; J. Inorg. Nucl. Chem.38, 1085(1976).
- 65.- HASEGAWA, Y. y AOKI, A.; Bull. Chem. Soc. Jpn.46, 836 (1973).
- 66.- GUPTA, J.P.; MANNING, N.J. y NOWELL, D.V.; J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 87(1978).
- 67.- ALBERTI, G. y GALLI, P.; J. Inorg. Nucl. Chem.28, 658 (1966).
- 68.- AMPHLETT, C.B., McDONALD, L.A.; Proc. Chem. Soc., London p.276(1962).
- 69.- GUPTA, J.P. y NOWELL, D.V.; J.C.S. Dalton, p.1178 (1979).

- 70.- CLEARFIELD, A. y TROUP, J.M.; J. of Physical Chemistry, 77-2, 243(1973).
- 71.- CLEARFIELD, A. y HUNTER, A.R.; J. Inorg. Nucl. Chem.38, 1085(1976).
- 72.- CLEARFIELD, A. y DJURIC, Z.; J. Inorg. Nucl. Chem.41, 903(1979).
- 73.- YAMANAKA, S. y KOIZUMI, M.; Clays Clay Miner.23, 477 (1975).
- 74.- YAMANAKA, S.; HORIBE, Y. y TANAKA, M.; J. Inorg. Nucl. Chem.38, 323 (1976).
- 75.- BEHRENDT, D.; BENEKE, K. y LAGALY, G.; Angew. Chem., Int. Ed. Engl.15, 544(1976).
- 76.- ALBERTI, G.; BERNASCONI, M.G.; CASCIOLA, M.; COSTANTINO, U. y LUCIANI GIOVAGNOTTI, M.L.; Proc. Natl. Congr. Inorg. Chem., 11th, Cosenza, Italy Pap. 1-1 (1978).
- 77.- CLEARFIELD, A. y TWINDA, R.M.; J. Inorg. Nucl. Chem.41, 871(1979).
- 78.- ALBERTI, G. y COSTANTINO, U.; "Intercalation Chemistry of Acid Salts of Tetravalent Metals with Layered Structure and Related Materials". (Libro).
- 79.- CLEARFIELD, A. y TWINDA, R.M.; Inorg. Nucl. Chem. Lett. 15, 251(1979).

- 80.- TADASHI HATTORI; AKIMITSU ISHIGURO y YUICHI MURAKAMI;
J. Inorg. Nucl. Chem.40, 1107(1978).
- 81.- ALBERTI, G.; BERNASCONI, M.G.; CASCIOLA, M. y COSTAN-
TINO, U.; J. Inorg. Nucl. Chem.42, 1637(1980).
- 82.- COSTANTINO, U.; J. Inorg. Nucl. Chem.43, 1895(1981).
- 83.- KALMAN, T.; DUDUKOVIC, M. y CLEARFIELD, A.; Adv. Chem.
Ser., nº 133, 654 (1974).
- 84.- ALLULLI, S.; FERRAGINA, C.; LA GINESTRA, A.; MASSUCCI,
M.A.; TOMASSINI, N. y TOMLINSON, A.G.; J. Chem. Soc.,
Dalton Transation, 2115(1976).
- 85.- CLEARFIELD, A.; J. of Molec. Cat.27, 251 (1984).
- 86.- ALBERTI, G.; CASCIOLA, M.; COSTANTINO, U. y LEVI, G.;
J. Inorg. Nucl. Chem.40, 533(1978).
- 87.- CLEARFIELD, A. y BERMAN, J.R.; J. Inorg. Nucl. Chem.43,
2141(1981).
- 88.- HORSLEY, S.E. y NOWELL, D.V.; J. Appl. Chem. Biotechnol.
23, 215-224(1973).
- 89.- HORSLEY, S.E. y NOWELL, D.V.; J. of Colloid and Interfa-
ce Science,49, 3(1974).
- 90.- GREENHAUS, H.L.; FEIBUSH, A.M. y GORDON, L.; Analytical
Chemistry,29(10), 1531(1957).

- 91.- BERNHART, D.N. y WREATH, A.R.; Analytical Chemistry, 27(3), 440(1955).
- 92.- BAILAR, J.C.; EMELEUS, H.J.; NYHOLM, S.R. y TROTMANDI-KENSON, A.F.; Comprehensive Inorg. Chem. 5, 221(1973).
- 93.- KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B.; MEEHAN, E.J. y BRUCKENSTEIN, S.; Análisis Químico Cuantitativo, 4ª Ed. p.817, Ed. Nigar, Buenos Aires (1972).
- 94.- FORNI, F.; Catal. Rev. 8, 69(1973).
- 95.- SHIRASAKI, T.; MIMURA, M. y MUKAIDA, K.; Bunseki Kiki, 5(7), 59(1968).
- 96.- SALINAS MARTINEZ DE LECEA; Tesis Doctoral, U. Granada (1979).
- 97.- LOPEZ PEINADO, A.J.; Tesis Doctoral. U. Granada (1984).
- 98.- WASHUBURN, E.W.; Proc. National Acad. Sci. 7, 115(1959).
- 99.- FARMER, V.C.; "The Infrared Spectra of Minerals"; Mineralogical Society Monograph. 4 (1974).
- 100.- WINAD, L. y DUYCKAERTS, G.; Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 142(1982).
- 101.- CLEARFIELD, A. y PACK, S.P.; J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 771(1980).
- 102.- NAKAMOTO, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". Third Edition. John-Wiley & Sons, (1978).

- 103.- HORSLEY, S.; NOWELL, D.V.; STEWART, D.T.; Spectroch. Acta.30, 535(1974).
- 104.- RODRIGUEZ GALLEGO, M.; "La difracción de los rayos X"; 1ª Ed., Alhambra (1982).
- 105.- THOMAS, C.L.; Ind. Eng. Chem.41, 2573(1949).
- 106.- GRENAL, A.; Ind. Eng. Chem.41, 1485 (1949).
- 107.- MILLS, G.A.; BOEDEKER, E.R. y OBLAD, A.G.; J. Am. Chem. Soc.72, 1554 (1950).
- 108.- GARCIA RODRIGUEZ, A.; LOPEZ GARZON, F.J.; LOPEZ GONZALEZ, J.D. y VALENZUELA CALAHORRO, C.; An. Quim.79(B), 471(1983).
- 109.- GONZALEZ PRADAS, E.; LOPEZ GONZALEZ, J.D.; DEL REY BUENO, F. y VALENZUELA CALAHORRO; C.; Anales de Edafología y Agrobiología, 42, 507(1983).
- 110.- DEL REY BUENO, F.; VILLAFRANCA SANCHEZ, M.; GONZALEZ PRADAS, E. y LOPEZ GONZALEZ, J.D.; An. Quim.81(B), 18(1985).
- 111.- VALENZUELA, C.; GARCIA, A.; LINARES, A.; BERNALTE, A.; Acta Científica Compostelana,XIX, 595-624 (1982).
- 112.- GOMEZ JIMENEZ, L.; Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada (1984).

- 113.- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIMIENWSKA, T.; Pure. and appl. Chem. 57(4), 603-619(1985).
- 114.- CRANSTON, R.W. e INKLEY, F.A.; "Advances in Catalysis", 9, 143(1957).
- 115.- PIERCE, C.; J. Phys. Chem. 57, 149(1953).
- 116.- ORR, C. y DALLA VALLE, J.M.; "Fine Particle Measurement p.271, MacMillan, Londres (1959).
- 117.- DE BOER, J.H.; "The Structure and Properties of Porous Materials"; Butterworth, Londres, 68(1985).
- 118.- GREGG, S. y SING, K.S.; "Adsorption, Surface area and porosity"; Academic Press, Londres (1982).
- 119.- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. y TELLER, E.; J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- 120.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; Anal. Real. Soc. Esp. Fis. Quim. 52(B), 387(1956).
- 121.- DUBININ, M.M.; Chem. and Phys. of Carbon, (Ed. P.L., Walker, Jr.) Vol.2, Edward Arnol, Londres (1966).
- 122.- KAGANER, M.G.; Zhur. Fiz. Khim. 33, 2202 (1959).
- 123.- ISTRIKYAN, A.A. y KISELEV, A.V.; J. Phys. Chem. 66, 210 (1962).

- 124.- WALKER, P.L., Jr. y KINI, Kr.A.; Fuel 44, 453 (1965).
- 125.- IUPAC; "Manual of Symbols and Terminology for Physico-chemical Quantities and Units". Butterworth, Londres (1972).
- 126.- DUBININ, M.M.; "Prog. Surface Membrane Sci."; Vol.9, 1, Academic Press, Londres (1975).
- 127.- WALKER, P.L. y PATEL, R.L.; Fuel 45, 91(1966).
- 128.- WALKER, P.L., Jr. y MAHAJAN, O.P.; Analytical Methods for Coals and Coal Products"; Vol.1, p.125, Ed. C. Karr, Jr. Academic Press, Londres (1978).
- 129.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; Memoria de la tercera Reunión Internacional sobre reactividad de sólidos: Madrid, Sección IV, 81-92 (1956).
- 130.- LOPEZ GONZALEZ, J.D.; BAÑARES MUÑOZ, M.A.; An. Real. Soc. Fis. y Quim.; Serie B 60(B), nº12, 793 (1964).
- 131.- LANGMUIR, I.; J. Am. Chem. Soc., 40, 1368(1918).
- 132.- DANDY, D.J.; J. Phys. Chem. 72, 34(1968).
- 133.- BROWN, T.L. y LE HAY, H.E., Jr.; Chemistry, the Central Science; Prentice Hall Inc.; New Jersey (1977).
- 134.- PIMENTEL, G.C.; BULANIN, M.O. y VAN THIEL, M.; J. Chem. Phys., 36, 500(1962).
- 135.- DOLPHIN, D. y WICK, A.E.; "Tabulation of Infrared Spectral Data". John Wiley & Sons, Inc. (1977).

- 136.- RAO, C.N.R.; "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy"; Academic Press, Inc. (1963).
- 137.- PASTO, D.J. y JOHNSON, C.R.; "Determinación de Estructuras Orgánicas", Reverté (1974).
- 138.- CROSS, A.D. "Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy". Butterworths, Second Edition (1964).
- 139.- TSYGANENKO, A.A.; POZDNYAKOV, D.V. y EILIMONOV, V.N.; Journal of Molecular Structure, 29, 299-318 (1975).