

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

Textura porosa de la akageneita sintética

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María González Calbet

Madrid, 2015

José María González Calbet

10.373

51-80



x-53-044097-x

TEXTURA POROSA DE LA AKAGENEITA SINTETICA

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980

© José María González Calbet
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-10659-1980

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

TEXTURA POROSA DE LA AKAGANEITA SINTETICA

MEMORIA QUE, PARA OPTAR
AL GRADO DE DOCTOR EN -
CIENCIAS QUIMICAS, PRE
SENTA

JOSE M. GONZALEZ CALBET

MADRID, 1979

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y en los laboratorios del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C., a cuyo Director quiero expresar mi grati -
tud.

Especialmente, deseo manifestar mi agradecimiento al Profesor Miguel A. Alario Franco, Director de esta Tesis, ya que sus orientaciones y su continua ayuda han hecho posible la realización de este trabajo.

Asimismo, agradezco al Profesor Miguel Gayoso Andrade su colaboración en la discusión de los resultados obtenidos por espectroscopía en el IR y a la Dra. M^a. José Torralvo Fernández la ayuda prestada en la discusión global de esta Tesis.

La redacción final de esta Memoria se realizó en el Departamento de Física-Química de la Universidad de Cambridge, a cuyo Director, Prof. J.M. Thomas, agradecemos su hospitalidad.

También quiero hacer constar mi agradecimiento, por su colaboración y ayuda en diferentes aspectos técnicos de este trabajo, a Luis Puebla Herranz, Alfonso García Delgado, Joaquín Garvín Marín y Blanca López García, así como a los amigos y compañeros de este Departamento.

I N D I C E

| | |
|--|----|
| I. INTRODUCCION | 1 |
| II. TECNICAS EXPERIMENTALES | 7 |
| II.1. Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico | 8 |
| II.2. Difracción de rayos X | 9 |
| II.3. Microscopía electrónica | 10 |
| II.4. Espectroscopía en el infrarrojo | 11 |
| II.5. Adsorción de gases | 12 |
| II.6. Descomposición térmica de sólidos | 22 |
| III. PREPARACION DE LAS MUESTRAS | 23 |
| III.1. β -FeOOH | 24 |
| III.2. β -FeOOD | 24 |
| III.3. Preparación de oxihidróxidos mixtos de Fe y Cr | 25 |
| IV. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES DE PARTIDA Y SUS PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION | 26 |
| IV.1. La estructura tipo holandita | 27 |
| IV.2. Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico del β -oxihidróxido de hierro.. | 38 |

| | |
|--|-----|
| IV.3. Difracción de rayos X de los productos de descomposición del β -FeOOH.nH ₂ O en vacío | 43 |
| IV.4. Estudio por espectroscopía infrarroja del β -FeOOH.nH ₂ O y sus productos de descomposición | 53 |
| IV.5. Evolución de la morfología de las muestras. | 59 |
| V. TEXTURA DEL β -FeOOH.nH ₂ O | 67 |
| V.1. Generalidades | 68 |
| V.2. Descripción Fenomenológica de la adsorción . | 71 |
| V.3. Análisis de las isothermas | 74 |
| V.4. Resultados del estudio textural | 91 |
| V.4.1. Adsorción de N ₂ | 91 |
| V.4.2. Adsorción de Argon | 111 |
| V.4.3. Discusión: Evolución de la textura . | 114 |
| V.5. Influencia de las condiciones de preparación en las propiedades del β -FeOOH | 133 |
| VI. CINÉTICA DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA | 147 |
| VI.1. Generalidades | 148 |
| VI.2. Leyes que gobiernan la formación y el crecimiento de los núcleos | 157 |

| | |
|--|-----|
| VI.3. Modelos teóricos | 162 |
| VI.4. Aplicación de las ecuaciones teóricas a los datos experimentales | 169 |
| VI.5. Análisis cinético de la descomposición térmica del β -FeOOH | 172 |
| VI.5.1. Resultados y discusión | 172 |
| VI.5.2. Energía de activación del proceso β -FeOOH \rightarrow γ -Fe ₂ O ₃ | 188 |
| VII. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES | 192 |
| VIII. BIBLIOGRAFIA | 195 |
| IX. APENDICE | 206 |

I. INTRODUCCION

El conocimiento de la textura de los sólidos constituye un área de investigación de permanente interés debido esencialmente a la marcada influencia que posee en innumerables aplicaciones tecnológicas. Absorción, adsorción, cambio iónico, propiedades catalíticas, pigmentos, son algunos de los campos en que se refleja de manera más clara la importancia de las propiedades de superficie de los sólidos.

Por otra parte, la textura de los sólidos depende en gran medida de la manera en que éstos han sido preparados y tratados. En general, los sólidos preparados por descomposición térmica de hidróxidos, oxisales e hidroxisales, etc., poseen una gran superficie específica y una elevada porosidad, recibiendo a menudo la denominación de "sólidos activos" (1). Un aspecto interesante dentro del análisis textural de los materiales inorgánicos consiste en tratar de correlacionar la evolución de la textura con los aspectos cinéticos y mecanísticos de la reacción de descomposición por medio de la cual se producen. En algunos casos el producto de partida es un gel hidratado amorfo (2), en otras ocasiones se trata de hidratos cristalinos (3), y otras veces es el caso de óxidos superiores que se descomponen a temperaturas relativamente bajas (4). Existe sin embargo otro tipo de materiales en los que la porosidad es propia de la estructura cristalina; en esta memoria vamos a describir el estudio que hemos efectuado sobre las propiedades de superficie y textura porosa de un material que posee varias de estas características conjuntamente. En efecto, de entre los diferentes oxihidróxidos existentes en el sistema hierro, oxígeno, agua (Tabla I), el β -oxihidróxido de hierro, conocido en la naturaleza como el mineral akaganéita (5) posee una estructura cristalina tipo holandita caracterizada por la presencia de túneles que en el propio $BaMgTi_7O_{16}$ están ocupados por-

átomos de bario y magnesio (6), mientras que en el oxihidróxido de hierro están ocupados por agua y algunos iones cloro. Consecuentemente la eliminación de dicha agua permite imaginar la apertura de un interesante sistema poroso de poros homogéneos. Por otra parte, es bien conocido que por calefacción el β -FeOOH se descompone a α -Fe₂O₃ (7), lo que a su vez permite esperar el desarrollo de un nuevo sistema poroso.

Antes de entrar en el detalle de la labor realizada y de su análisis teórico, conviene detenerse un momento a considerar la muy abundante información existente acerca de este interesante material.

El β -FeOOH fué descubierto en 1925 por Bohm (8), quien lo obtuvo por hidrólisis a partir de una disolución de cloruro de hierro (III). En una serie de trabajos publicados en los años 60, Mackay (5,9) demostró que su estructura cristalina era de tipo holandita y también que el material obtenido por hidrólisis está formado invariablemente por unos cristales bastante peculiares con forma de cigarrillos y a los que se denomina "somatoides". En 1962, Watson *et al* (10), efectuaron un análisis por microscopía electrónica de esos somatoides e interpretaron sus resultados sobre la base de un modelo en el que cada monocristal estaba formado por un agregado de subcristales huecos de 30 Å de diámetro, cada uno basado en la estructura holandita y que dejaban entre ellos espacios de dimensiones análogas a las de los propios subcristales, aunque no descartaban la posibilidad de que estuvieran empaquetados de manera más compacta. Sin embargo, no se indicaba en el trabajo de Watson cómo se mantenía agrupado semejante conjunto.

En los primeros años setenta, Gallagher publicó otro-

conjunto de trabajos sobre el β -oxihidróxido de hierro en los que utilizaba el modelo de Watson para explicar diferentes propiedades como el intercambio con tritio (11), los espectros Mossbauer (12) y la adsorción de nitrógeno (13). Gallagher concluye que los poros de 30 Å de diámetro constituyen un sistema ideal por lo homogéneo, para contrastar los métodos de determinación de la distribución de tamaño de poros.

Posteriormente, Giovanoli (14) ha efectuado un estudio de las propiedades de cambio iónico con cloro, concluyendo que el pequeño porcentaje de cloro que invariablemente se observa en el material es esencial para su estabilidad estructural.

Recientemente, Paterson y Tait (15) a partir de datos de adsorción de nitrógeno de muestras de β -FeOOH evacuadas a 70°C, concluyen que no existe evidencia de poros de 30 Å, si bien sugieren la presencia de poros interparticulares de menos de 60 Å de radio.

En el curso de este año, Galbraith, Baird y Fryer (16), han confirmado por medio de microscopía electrónica de alta resolución de secciones transversales de los somatoides que tales poros de 30 Å no existen.

Es interesante señalar que los poros que hemos denominado estructurales, esto es, los huecos de 4,9 Å de lado propios de la estructura holandita, pueden visualizarse en condiciones adecuadas en óxidos tales como $\text{BaMgTi}_4\text{O}_{16}$ (6). Sin embargo, este tipo de información es imposible de obtener en la práctica en el caso del β -FeOOH, ya que es un material que se altera muy rápidamente bajo la influencia del haz electrónico y evoluciona a α -Fe₂O₃ bajo las dosis de radiación que requiere la microscopía de muy alta resolución (resolución entre puntos -

1,6 Å).

Parece claro pues, que existe un considerable debate acerca de la porosidad del peculiar β -oxihidróxido de hierro que recientemente ha sido detectado en minerales procedentes de la misión Apolo - XVI (17), así como en productos de oxidación del hierro en presencia de halógenos tales como el agua de mar (18).

En el presente trabajo hemos efectuado un estudio de la porosidad del β -FeOOH, tanto la de naturaleza estructural como la producida en el curso de su descomposición térmica bajo vacío, y, con el fin de analizar en más detalle el origen de esta última, hemos llevado a cabo un detallado análisis cinético de la reacción de descomposición térmica correlacionando la información suministrada por diferentes técnicas experimentales y en particular por medio de la adsorción de gases - de inestimable importancia a la hora de cuantificar la textura - espectroscopía en el infrarrojo, que permite establecer la presencia de agua en los canales de la estructura, microscopía de alta resolución y difracción de electrones que suministran valiosa información en la evolución morfológica y también termogravimetría iso y auxoterma.

T A B L A I

Características generales de los oxihidróxidos existentes en el sistema Fe-O₂-H₂O.

| | α -FeOOH | β -FeOOH | γ -FeOOH | δ -FeOOH | ϵ -FeOOH |
|---|----------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Mineral | Goetita | Akaganeita | Lepidocrocita | | |
| Simetría | Ortorrómico | Tetragonal | Ortorrómico | Hexagonal | Ortorrómico |
| Parámetros de la celda unidad (Å) | a = 9.95 b = 3.01 c = 4.63 | a = 10.48 c = 3.02 | a = 3.06 b = 12.51 c = 3.87 | a = 2.95 c = 4.54 | a = 4.937 b = 4.432 c = 2.994 |
| Densidad (g/cm ³) | 4.26 | 3.54 | 3.98 | 3.6-3.4 | 4.50 |

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1. Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico.

Se ha utilizado para este tipo de experiencias un sistema de análisis térmico Dupont, modelo 990.

El análisis térmico diferencial se ha realizado al aire en una célula de alta temperatura con horno de 1600°C acoplada al módulo 990. En todos los casos se ha utilizado alúmina como patrón y velocidades de calentamiento de 2°/min.

Las curvas de TG se han obtenido al aire en un analizador termogravimétrico 951 adaptado al módulo 990. La velocidad de calentamiento fue de 2°/min. y la cantidad de muestra de aproximadamente 10 mg. en todos los casos.

II.2. Difracción de rayos X.

Los diagramas de difracción se han realizado con un generador Philips modelo PW 1310/00 de 2 Kw de potencia, trabajando a 40 Kv y 32 mA.

En unos casos se ha utilizado una cámara cilíndrica de 114,83 mm de diámetro, empleando radiación $K\alpha$ del molibdeno filtrada por circonio, con tiempos de exposición de 20 horas. En otros, los difractogramas se hicieron con un goniómetro vertical modelo 1050/25, provisto de un monocromador curvo de LiF, de gran resolución espectral que evita el empleo de filtros, mejorando así la relación pico/fondo. La radiación utilizada fue la $K\alpha$ del Molibdeno, la velocidad del goniómetro ha sido en todos los casos de $2\theta = 1/2^\circ/\text{min.}$, la sensibilidad $4 \cdot 10^2$ y constante de tiempo 2. El refinamiento de los datos se ha llevado a cabo por medio de mínimos cuadrados utilizando Si como patrón interno.

II.3. Microscopía electrónica.

Pequeñas porciones de las muestras fueron finamente divididas en un mortero de ágata, dispersadas en un líquido inerte (butanol-1) y depositadas en rejillas de cobre recubiertas con una película de polivinylformal sobre la que se ha depositado una película de carbón como soporte. Fueron examinadas en un microscopio electrónico de alta resolución tipo Siemens Elmiskop 102, utilizando un portamuestras goniométrico de doble inclinación hasta un máximo de $\pm 45^\circ$ y desplazamiento vertical de 2 mm. La tensión de trabajo utilizada fue de 100 Kv.

En algunos casos los parámetros de la celda unidad obtenidos a partir de difracción de rayos X se han confirmado a partir de los diagramas de difracción de electrones de área seleccionada.

Por otra parte, se prepararon secciones ultrafinas de alrededor de 500 Å de espesor embebiendo los cristales en una resina metalúrgica Technovit, seccionando las cápsulas obtenidas con un microtomo LKBIII provisto de una cuchilla de vidrio. Las secciones obtenidas se depositaron directamente sobre rejillas de Cu de 3,05 mm. de diámetro y 400 retículas.

II.4. Espectroscopía en el infrarrojo.

Los espectros IR fueron registrados mediante un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 325 en el intervalo de frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1} .

En todos los casos se prepararon pastillas de 13 mm. de diámetro por compresión de una cantidad pesada de muestra diluida en KBr, a 10 Tm/cm^2 y bajo vacío. Los espectros se obtuvieron al aire.

II.5. Adsorción de gases.

Para el estudio textural objeto de este trabajo hemos seleccionado el método volumétrico de entre los que se conocen para la determinación de isothermas de adsorción. El aparato volumétrico de adsorción utilizado, diseñado por A. Mata Arjona y M.A. Alario Franco y posteriormente modificado, se representa en la figura 1.

Lo podemos dividir en 4 partes fundamentales:

a) Sistema de vacío.

Está formado por una bomba rotatoria de paletas conectada a una difusora de aceite, consiguiéndose un vacío final del orden de 10^{-4} mm. de Hg, medidos en el recinto de adsorción por medio de un sistema de medida tipo "Combitron" (Leybold) que incluye una unidad Penning y otra Pirani, con el que se puede conocer la presión en el margen $760-10^{-6}$ mm. de Hg.

b) Sistema de adsorción.

Está formado por dos buretas para gases (A) y (B) de 50 y 100 cm^3 de volumen y dos manómetros diferenciales, uno de mercurio ($d= 13.6 \text{ g/cm}^3$) (C) y otro de silicona ($d= 1.01 \text{ g/cm}^3$) (D), éste último destinado a la medida de presiones menores de 1 mm. de Hg.

Las buretas pueden variar su volumen introduciendo mercurio almacenado en los depósitos M y N que llevan acoplados en su

parte inferior.

El valor de la presión se puede conocer para el caso del mercurio por medio de un nonius con un error de $\pm 0,05$ torr, y con ayuda de un catetómetro en el caso de la silicona ($\pm 0,001$ cm.).

c) Recipientes de gases.

Para el almacenamiento de los distintos gases empleados se dispone de recipientes esféricos de 5 litros de capacidad (E) conectados al sistema de adsorción, realizándose su llenado a través de la entrada (P).

d) Termómetros de gases.

Para medir la temperatura del baño donde se sumerge el portamuestras (H, H*), se utiliza un termómetro de oxígeno (G) o de dióxido de carbono (F), situados junto al sólido contenido en el portamuestras, que están conectados cada uno a un manómetro diferencial (G*) y (F*) en los que se lee la presión del vapor condensado por medio de un nonius.

Por medio de la ecuación (1) se puede conocer el valor correspondiente de la temperatura y por tanto la presión de saturación del adsorbato a dicha temperatura:

$$\log P = A - \frac{B}{C + t} \quad (t = ^\circ\text{C}) \quad (1)$$

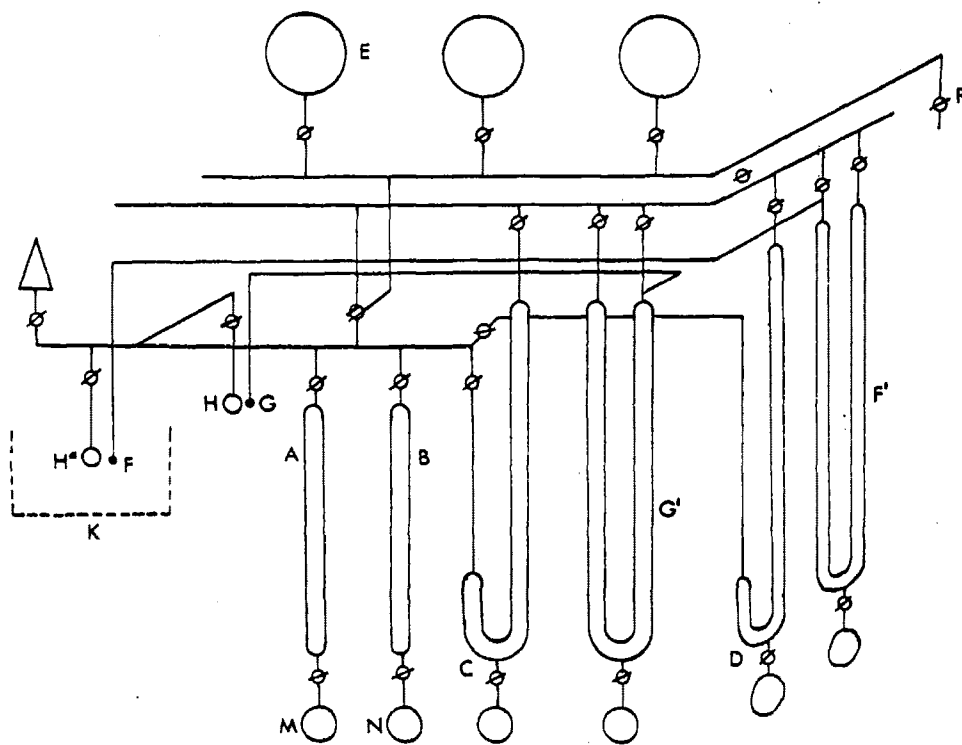


Fig.1. Aparato volumétrico de adsorción.

TABLA II. Valores de las constantes que aparecen en la ecuación (1) para los diferentes gases utilizados (19).

| Gas | A | B | C |
|----------------|---------|---------|-------|
| N ₂ | 6,86606 | 308,365 | 273,2 |
| Ar | 7,5741 | 408,15 | 273,2 |

Control de la temperatura

La temperatura de 77K, que se utiliza en las isotermas de adsorción de N₂ y Ar, se consigue por medio de un baño de nitrógeno a su temperatura de ebullición.

Modo de operar

Antes de iniciar una experiencia, es necesario realizar un calibrado previo, con objeto de determinar el volumen del sistema de adsorción no susceptible de medida directa: "volumen de rampa", V_T , comprendido entre la línea de vacío y la llave del portamuestras, y "volumen muerto", V_m , que es el volumen del portamuestras no ocupado por el sólido.

El calibrado se realiza con He a la temperatura ambiente, ya que la adsorción de este gas puede considerarse despreciable en estas condiciones.

El procedimiento consiste en hacer variar el volumen del sistema de adsorción en el que se ha introducido una determinada cantidad de He y medir las variaciones de presión que, como consecuencia de ello, se producen en el mismo.

El cálculo se basa en la ecuación de los gases perfectos, que en las condiciones ordinarias de trabajo, puede admitirse que se cumple con suficiente aproximación. La forma de operar es la siguiente:

Una vez evacuado el sólido y el sistema de adsorción, se introduce una determinada cantidad de gas a una presión P_1 , manteniendo el portamuestras cerrado. Se cierra una de las buretas, que contiene un volumen V_1 de gas y se evacua el resto del sistema. A continuación, se expande el gas contenido en la bureta a la presión P_1 , ocupando un volumen $V_1 + V_R$ a una nueva presión P_2 .

Por medio de la ecuación

$$(V_1 + V_2) P_2 = V_1 P_1 \quad (2)$$

se obtiene el volumen de rama V_R . Abriendo a continuación el portamuestras el gas se expande a un volumen $V_1 + V_R + V_m$, disminuyendo la presión hasta un valor P_3 , calculándose el volumen muerto V_m mediante la expresión

$$(V_1 + V_R + V_m) P_3 = P_1 V_1 \quad (3)$$

Obtención de los datos de adsorción.

Después de evacuar el sistema, y alcanzada la temperatura a la que se va a realizar la experiencia, se introduce en el sistema de adsorción una cantidad de gas, cuyo volumen expresado en condiciones normales, viene dado por:

$$V_i \text{ (c.n.)} = P_i V_i \frac{273,16}{760 \cdot T_2} \quad (4)$$

siendo V_i el volumen del gas a la presión inicial P_i y T_2 la temperatura ambiente.

A continuación se abre el portamuestras y como consecuencia de la adsorción del gas sobre el sólido, la presión desciende a un valor final P_f que corresponde al estado de equilibrio. La cantidad de gas adsorbida es la diferencia entre la cantidad admitida y la que no se adsorbe, teniendo en cuenta que esta última ocupa el volumen geométrico de las buretas y el volumen de rampa, a la temperatura ambiente, y el volumen muerto del portamuestras a la temperatura de la experiencia. La cantidad de gas no adsorbida por la muestra se determina por la expresión

$$V_f \text{ (c.n.)} = P_f \frac{273,16}{760} \left(\frac{V_f}{T_2} + \frac{V_m}{T_1} \right) \quad (5)$$

donde P_f es la presión de equilibrio, V_f el volumen ocupado por el gas a la temperatura ambiente T_2 , y V_m el "volumen muerto" del portamue -

tras a la temperatura de la experiencia T_1 .

El volumen del gas adsorbido expresado en condiciones normales se calcula por diferencia de las ecuaciones (4) y (5), y refiriéndolo a un gramo de adsorbente vendrá dado por la expresión:

$$V \text{ (cm}^3\text{/g)} = \frac{1}{m} \left\{ P_i V_i \frac{273,16}{760 T_2} - P_f \frac{273,16}{760} \left(\frac{V_f}{T_2} + \frac{V_m}{T_1} \right) \right\} \quad (6)$$

siendo m la masa de adsorbente utilizado.

Obtenido así el primer punto de la isoterma se hacen llegar al sistema nuevas cantidades de gas, operándose de la misma forma hasta completar la isoterma de adsorción en la que representamos los valores obtenidos de V (c.n.) frente a la presión relativa P_f/P_0 , siendo P_0 la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de la experiencia.

Corrección debida a la no idealidad de los gases.

Como es conocido, los gases se alejan tanto más de la idealidad cuanto más baja es la temperatura y más alta la presión. Esto hace necesario introducir un factor de corrección α (que es característico de cada gas a una determinada temperatura) en el cálculo del volumen muerto V_m del portamuestras. El volumen real viene dado por:

$$V_m \text{ (corregido)} = V_m (1 + \alpha P) \quad (7)$$

donde P es la presión leída en cada momento.

Los valores de α para cada uno de los gases utilizados vienen expresados en la Tabla III, para las temperaturas a las que se ha trabajado.

TABLA III. Valores de α para los diferentes adsorbatos utilizados.

| Gas | T(°C) | α |
|----------------|---------|-----------------------|
| N ₂ | - 195,8 | 6,57.10 ⁻⁵ |
| Ar | - 195,8 | 1,18.10 ⁻⁴ |

Corrección debida a la transpiración térmica.

Dado que la temperatura a la que se encuentra el manómetro en el que leemos la presión es superior a la del portamuestras, es necesario introducir una nueva corrección debida a difusión termomolecular o transpiración térmica. Cuando un gas ocupa un recinto en el que existe un gradiente de temperatura, tiende a desplazarse hacia la zona más caliente, alcanzándose el equilibrio cuando la diferencia de presiones entre la zona fría y la caliente sea suficiente para equilibrar este efecto de difusión termomolecular. Este efecto de transpiración térmica depende de la presión, del gradiente de temperatura, de la naturaleza del gas y del diámetro y naturaleza del tubo de unión entre la zona caliente y la fría. La longitud de este tubo no influye, siempre que supere una distancia mínima para que se pueda establecer la zona de separación entre los recipientes que están a temperaturas T₁ y T₂

El fenómeno de transpiración térmica fué estudiado inicialmente por Newman (20) y Feddersen (21). Reynolds (22) comprobó que a muy bajas presiones los valores de presión real y presión leída están relacionados por la ecuación:

$$R = \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Posteriormente se ha desarrollado el cálculo teórico de este efecto de transpiración térmica por varios autores, habiendo utilizado nosotros el realizado inicialmente por Liang y Knor (23,24) y modificado posteriormente por Bennett y Tompkins (25) para llegar a la expresión:

$$R = \frac{P_c}{P} = \frac{\alpha_{He} (f\phi_g x)^2 + \beta_{He} (f\phi_g x) + R_m}{\alpha_{He} (f\phi_g x)^2 + \beta_{He} (f\phi_g x) + 1} \quad (9)$$

donde:

P = Presión leída en el manómetro.

P_c = Presión corregida a la temperatura del portamuestras.

α_{He} y β_{He} son dos constantes para todos los gases, que sólo dependen de la temperatura:

$$\alpha_{He} = \{3,70 - 1,70 - 2.6 \cdot 10^{-3} (T_a - T)\}^{-2} \quad (10)$$

$$\beta_{He} = 7,88 (1 - R_m) \quad (11)$$

$R_m = (T/T_a)^{1/2}$, siendo T_a la temperatura ambiente y T la del portamuestras expresadas en grados Kelvin ($T_a > T$).

F : es un factor de corrección que toma valor 1 para tubos de diámetro inferior a 10 mm. y 1,22 para tubos de diámetro superior.

$X = P \cdot d$, siendo d el diámetro del tubo conductor expresado en mm.

ϕ_g : es la fugacidad del gas, que se calcula mediante la expresión:

$$\log D = 0,35 + 0,44 \log \phi_g \quad (12)$$

que relaciona la fugacidad con el diámetro medio D de la molécula, expresado en Å.

II.6. Descomposición térmica de sólidos.

Para el estudio de la descomposición del β -FeOOH hemos utilizado el método gravimétrico, consistente en medir la variación de masa del sólido en el curso de la reacción.

Para ello hemos utilizado una balanza Cahn modelo RG-(26) conectada a un sistema de vacío, a la que se ha acoplado un horno cilíndrico de doble tubo, suministrado por Controles Digitales.

La balanza Cahn está conectada a un registro LEEDS and NORTHRUP, modelo SPEEDOMAX XL 682 provisto de dos canales y permite operar entre 1 mV y 100 V.

El sistema de vacío consta de una bomba rotatoria conectada a una difusora de aceite con la que se obtiene un vacío final de aproximadamente 10^{-5} torr, medidas con una unidad Penning.

El horno está situado sobre cuatro guías de acero sobre las que se puede desplazar verticalmente. Hemos utilizado un horno de doble tubo para evitar en lo posible los problemas de empuje que se observan en las balanzas de un sólo brazo (27). La temperatura se controla por un termopar de cromel-alumel conectado a un regulador que permite mantener estable la temperatura con un error de $\pm 1^\circ$.

La temperatura de la muestra se mide por medio de un termopar de cromel-alumel situado en el interior del tubo a la altura del portamuestras.

Esta técnica experimental fue puesta a punto por A. Jerez Mendez y M.A. Alario Franco a partir de los diseños de Cutting (28) y Kennedy (29).

III. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

III.1. β -FeOOH.

De entre los distintos procedimientos descritos en la bibliografía para la obtención de β -FeOOH (30, 31, 32, 33, 34) el más comúnmente utilizado es la hidrólisis prolongada de FeCl_3 .

El β -FeOOH fue así obtenido por hidrólisis de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) al 2% en peso, calentado a 60°C durante 24 horas. La muestra precipitada fue filtrada y lavada repetidas veces con agua desionizada, hasta que no precipitaba cloruro de plata con una solución de nitrato de plata en medio ligeramente ácido. El producto fue secado a temperatura ambiente en un desecador con CaCl_2 .

Por otra parte, y aunque prácticamente en todas nuestras experiencias hemos utilizado el oxihidróxido así obtenido, hemos realizado una síntesis según el método de Parfitt (34). Para ello, se añadían 75 ml. de NaOH 1M a una solución 1M de FeCl_3 . La solución resultante se agitaba a temperatura ambiente durante 50 horas. A continuación se añadían 20 ml. de NaOH 10M y la mezcla resultante se calentaba a 70°C durante 7 días. El material obtenido era lavado y secado de igual manera que en el caso anterior. La diferencia entre estas muestras será comentada más adelante, pag. 118.

III.2. β -FeOOD.

De forma análoga a la anteriormente expuesta, hemos preparado el compuesto deuterado β -FeOOD. Para ello partíamos de FeCl_3 anhidro (MERCK) y efectuábamos la hidrólisis en D_2O en atmósfera de N_2 , durante 24 horas a 60°C . El filtrado y lavado de la muestra con agua -

deuterada se llevó siempre a cabo en atmósfera de N_2 .

III.3. Preparación de oxihidróxidos mixtos de Fe y Cr.

Si bien el Cr (III) no parece dar lugar a un oxihidróxido del tipo β - por este procedimiento, hemos efectuado la hidrólisis de mezclas de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (Carlo Erba) y $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ a $60^\circ C$ durante 24 horas, con el fin de obtener oxihidróxidos mixtos del tipo $\beta-Cr_xFe_{1-x}OOH$. Hemos preparado así cinco oxihidróxidos de estas características con distintas concentraciones iniciales de Fe y Cr, que varían desde 90% de Fe (III) y 10% de Cr (III), hasta 10% de Fe (III) y 90% de Cr (III).

**IV. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES DE PARTIDA
Y SUS PRODUCTOS DE DESCOMPOSICION**

IV.1. La estructura tipo holandita.

De entre los oxihidróxidos metálicos, el β -oxihidróxido de hierro, conocido en la naturaleza como el mineral akaganeita, presenta características notables, y en particular una morfología infrecuente entre los materiales inorgánicos. Efectivamente, el β -FeOOH obtenido comunmente por hidrólisis prolongada de una solución diluida de tricloruro de hierro, cristaliza en monocristales de tamaño homogéneo, denominados somatoides, que poseen la forma de un cigarro y dimensiones de $1000-2000 \text{ \AA} \times 300-500 \text{ \AA}$ de área aparente (fig. 2). Dichos cristales poseen la estructura cristalina de la holandita, descrita por primera vez por Bystrom y Bystrom (35) y caracterizada por la existencia de un armazón MO_2 , en el que parejas de octaedros MO_6 que comparten una arista, se unen entre sí compartiendo vértices; de esta manera quedan grandes túneles paralelos al eje c, que en la propia holandita están ocupados por cationes voluminosos como el de bario (II).

Sin embargo, en el caso del β -FeOOH dichos túneles están ocupados por moléculas de agua y iones cloro. Resulta así una celdilla unidad (fig. 3) con ocho iones Fe (III) y 16 (O^{\ominus} , OH^{\ominus}) y un túnel central que posee una sección cuadrada de aproximadamente $4,9 \text{ \AA}$ de lado y están ocupados por las moléculas de agua y los iones cloro (9).

En la figura 4 se observa una de las maclas que con más frecuencia tienen lugar entre estos somatoides, originando cristales en forma de aspa o estrella.

La apariencia de los somatoides al microscopio electrónico sugirió a Watson *et al* (10) que dichos cristales estaban en rea

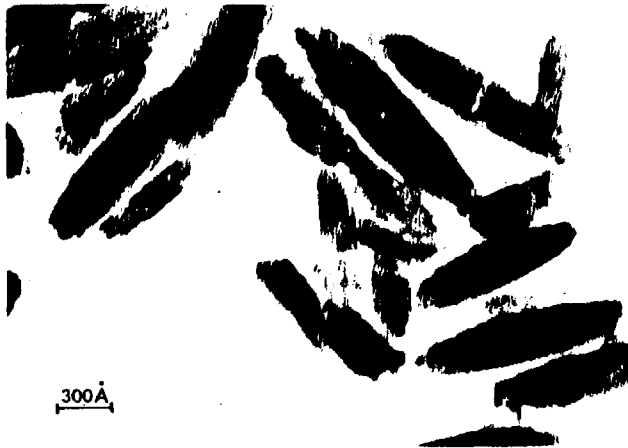


Fig. 2. Micrografía de cristales de β -FeOOH. Aumentos totales = 300000 x.

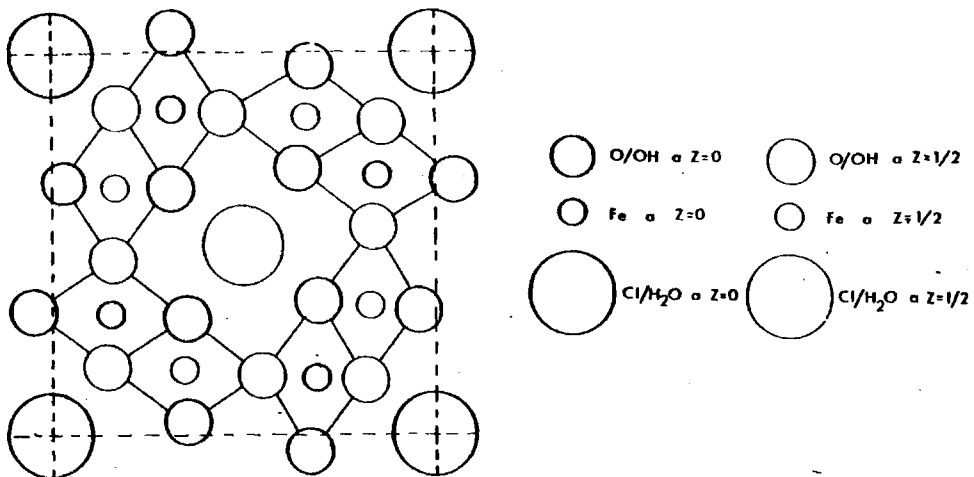


Fig. 3. Proyección de la celda unidad de la estructura tipo holandita de la akaganeita sintética.

lidad formados por subcristales huecos, de sección cuadrada, separados entre sí 30 Å cuyo motivo estructural se suponía también tipo holandita (fig. 5). No obstante en la fig. 6 puede verse una imagen de los planos (110) y (200) del β -FeOOH, siendo las distancias entre estos planos de 7.40 Å y 5.25 Å respectivamente, y manteniéndose constantes a lo largo de todo el cristal. Esta continuidad en los cristales parece descartar el modelo de subcristales propuesto por Watson. Muy recientemente Fryer *et al* han demostrado asimismo por microscopía electrónica la inexistencia de dichos subcristales (16).

Los espaciados d obtenidos a partir del diagrama de difracción de rayos X, que figuran en la tabla IV, están en buen acuerdo con los recogidos en la bibliografía (36) y pueden indexarse en el sistema tetragonal, siendo las dimensiones de la celda unidad $a = 10.52$ Å y $c = 3.028$ Å.

En la fig. 7, se presenta el diagrama de difracción de electrones correspondiente a un monocristal de β -FeOOH, que se interpreta como perteneciente a dicha estructura en su eje de zona ($\bar{1}11$).

Los valores de los espaciados observados y calculados, así como los de los ángulos interplanares se muestran en la tabla V, existiendo un acuerdo excelente entre ambos valores, así como con los obtenidos mediante la difracción de rayos X. Estos datos indican pues, que cada uno de los somatoides es, en realidad, un monocristal.

En la fig. 8 se muestra una sección transversal de un monocristal de β -FeOOH; se aprecia claramente la forma prismática de los cristales.

TABLA IV. Resultados obtenidos por difracción de rayos X de β -FeOOH.nH₂O.

| β -FeOOH (bibliogr.) | | | β -FeOOH.nH ₂ O | |
|----------------------------|------------------|-----------|----------------------------------|------------------|
| d | I/I ₀ | hkl | d | I/I ₀ |
| 7,40 | 100 | 110 | 7,439 | 80 |
| 5,25 | 40 | 200 | 5,260 | 45 |
| 3,70 | 10 | 220 | 3,719 | 10 |
| 3,311 | 100 | 310 | 3,316 | 100 |
| 2,616 | 40 | 400 | 2,630 | 50 |
| 2,543 | 80 | 211 | 2,546 | 100 |
| 2,343 | 20 | 420 | 2,352 | 20 |
| 2,285 | 40 | 301 | 2,292 | 40 |
| 2,097 | 20 | 321 | 2,101 | 20 |
| 2,064 | 20 | 510 | 2,063 | 15 |
| 1,944 | 60 | 411 | 1,951 | 40 |
| 1,854 | 10 | 440 | 1,859 | 10 |
| 1,746 | 40 | 600 | 1,753 | 30 |
| 1,719 | 10 | 501 , 431 | - | - |
| 1,635 | 100 | 521 | 1,641 | 80 |
| 1,515 | 40 | 002 | 1,514 | 30 |
| 1,497 | 20 | 611 | 1,502 | 20 |
| 1,480 | 20 | 112 , 710 | 1,483 | 20 |
| 1,459 | 10 | 640 | 1,458 | 10 |
| 1,438 | 80 | 541 | 1,444 | 50 |

$$a = b = 10,48 \text{ \AA}$$

$$V = 332,02 \text{ \AA}^3 (9)$$

$$c = 3,023 \text{ \AA}$$

$$a = b = 10,52 \pm 0,03$$

$$V = 335,14 \pm 0,2$$

$$c = 3,028 \pm 0,008$$

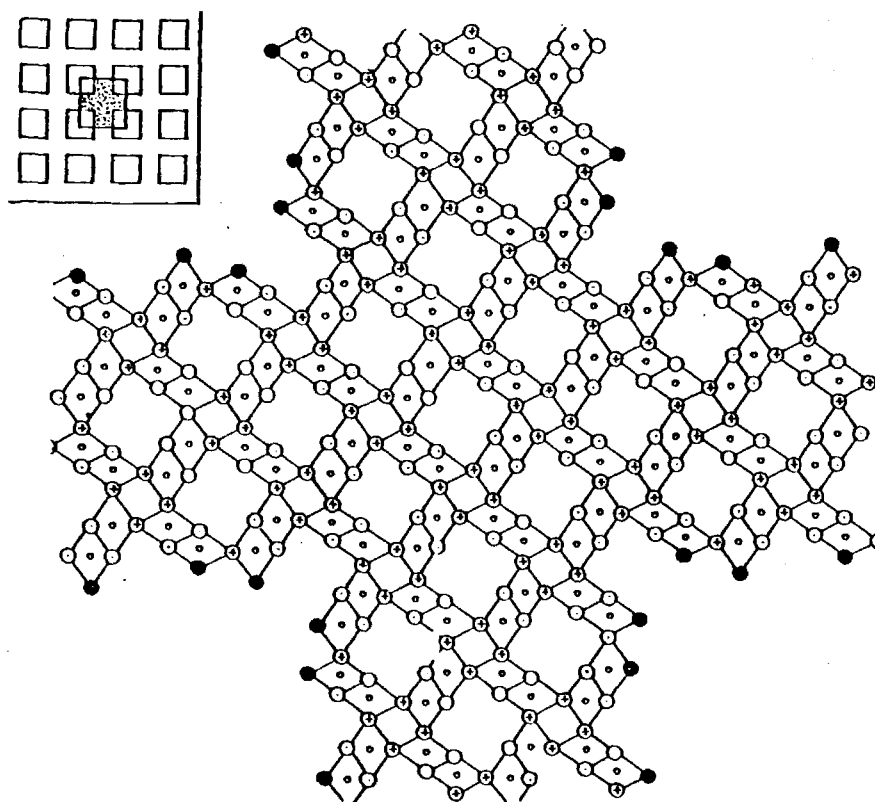


Fig. 5. Modelo estructural propuesto por Watson (10) en el que se supone cada cristal formado por un agregado de subcristales huecos.



Fig. 4. Macla característica en forma de aspa del β -FeOOH. Aumentos totales = 750000 x.



Fig. 6. Imagen de los planos (110) y (200) del β -FeOOH. Aumentos totales = 1500000 x.

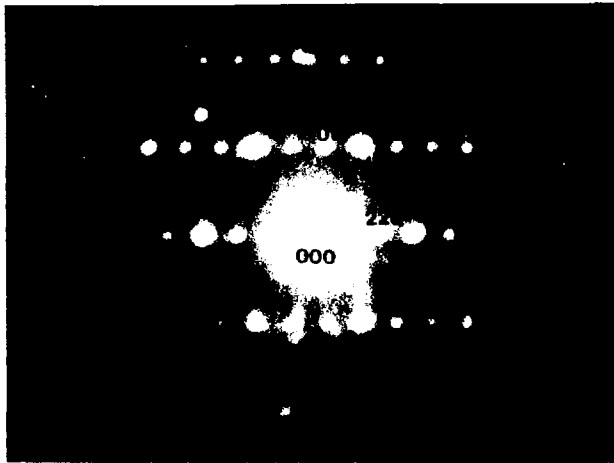


Fig. 7. Diagrama de difracción de electrones del β -FeOOH.nH₂O.

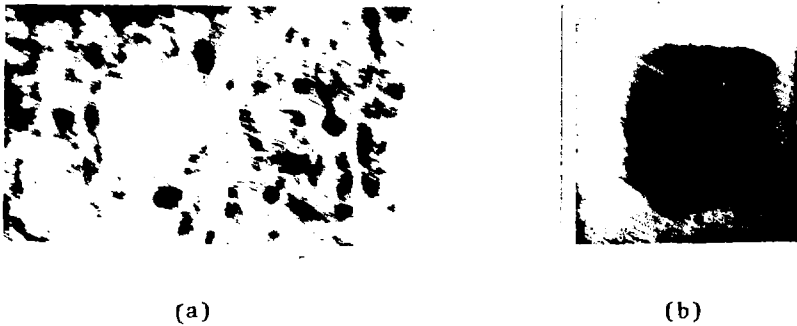


Fig. 8. Micrografía de cristales de β -FeOOH en la que se observan algunas secciones transversales.

Aumentos totales : (a) = 120000x
(b) = 1200000x.

TABLA V. Espaciados y ángulos calculados y observados, por difracción de electrones, correspondientes a la Akaganeita sintética.

| | observado | calculado |
|------------------------|----------------|-----------|
| d (101) (Å) | 2,89 | 2,90 |
| d (110) (Å) | 7,40 | 7,40 |
| d (211) (Å) | 2,50 | 2,54 |
| α (101,110) (°) | 79,0 \pm 0,5 | 78,73 |
| α (211,110) (°) | 58,5 \pm 0,5 | 59,07 |
| α (211,101) (°) | 20,5 \pm 0,5 | 19,92 |

El diagrama de difracción de rayos X del compuesto deuterado β -FeOOD se encuentra en la tabla VI y puede asignarse también a una estructura tipo holandita.

Del conjunto de resultados obtenidos por difracción de rayos X y difracción de electrones se confirma que la akaganeita sintética obtenida posee la estructura holandita.

El papel del cloro en la estructura del β -oxihidróxido de hierro ha sido objeto de polémica en los últimos años. En este sentido, Gallagher (11) no encuentra cantidades superiores a 1ppm después de lavados prolongados con agua destilada, lo que según este autor indica la sustitución del cloro por agua, según el proceso:



Sin embargo, Ellis *et al* (14) sugieren que el ión Cl^- parece necesario para estabilizar la estructura del β -oxihidróxido de hierro, encontrando un contenido en Cl^- siempre superior al 2% en peso, a pesar de lavar repetidamente las muestras, y observando que los cristales sometidos a muchos lavados y por tanto con poco contenido en cloro se descomponen más fácilmente en el microscopio por efecto del haz electrónico.

Por nuestra parte hemos realizado el análisis del contenido en Cl^- del producto de partida de forma análoga a la seguida por Ellis *et al*. Para ello se pesaba una cantidad aproximada de 80 mg. de β -FeOOH en una ampolla de vidrio y se trataba con 2 ml. de ácido sulfú-

rico al 20%. La ampolla se cerraba, con el fin de evitar el desprendi -
miento de vapores, y se calentaba a 100°C en un baño de agua hasta que
se obtenía una solución clara. Se enfriaba la ampolla y el contenido se
diluí a 50 ml. con una solución 1 M de citrato sódico. El contenido en
cloruro se determinaba por valoración potenciométrica utilizando un -
electrodo de plata, obteniéndose para las muestras analizadas valores -
comprendidos entre 4-5% en peso. Ello confirma la existencia de una -
cierta cantidad de ión cloruro en la akaganeíta sintética.

TABLA VI. Resultados obtenidos por difracción de rayos X de β -FeOOD.nD₂O.

| d_{obs} | d_{calc} | I/I_0 | hkl |
|------------------|-------------------|---------|-----------|
| 7,443 | 7,434 | 80 | 110 |
| 5,243 | 5,256 | 40 | 200 |
| 3,708 | 3,717 | 10 | 220 |
| 3,339 | 3,324 | 100 | 310 |
| 2,628 | 2,628 | 60 | 400 |
| 2,552 | 2,545 | 100 | 211 |
| 2,291 | 2,291 | 40 | 301 |
| 2,105 | 2,103 | 10 | 321 |
| 1,962 | 1,952 | 40 | 411 |
| 1,847 | 1,856 | 10 | 440 |
| 1,752 | 1,752 | 10 | 600 |
| 1,702 | 1,704 | 10 | 511 |
| 1,647 | 1,642 | 80 | 521 |
| 1,513 | 1,513 | 10 | 002 |
| 1,487 | 1,487 | 10 | 710 , 112 |
| 1,443 | 1,443 | 20 | 541 |
| 1,389 | 1,389 | 20 | 302 |
| 1,239 | 1,239 | 20 | 660 |

$$a = b = 10,51 \text{ \AA} \pm 0,006$$

$$V = 334,57 \text{ \AA}^3 \pm 0,4$$

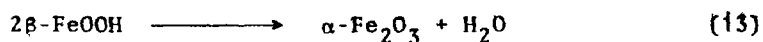
$$c = 3,027 \text{ \AA} \pm 0,002$$

IV.2. Análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico del β -oxihidróxido de hierro.

En la fig. 9 se han representado los diagramas de ATD y TG del producto de partida β -FeOOH. n H₂O. Si bien puede observarse en el TG que la pérdida de peso es continua durante todo el tratamiento térmico, hay diferentes efectos térmicos en el ATD que merecen atención:

En primer lugar, se observa un amplio efecto endotérmico entre 110°C y 150°C, seguido de otro proceso de la misma naturaleza que tiene su máxima desviación de la línea base a unos 225°C; a continuación, un agudo pico endotérmico alrededor de 325°C y por último un marcado efecto exotérmico que tiene su máximo a unos 500°C.

Parece interesante señalar que en el proceso

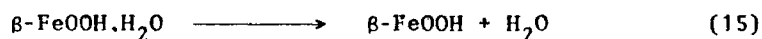


la pérdida teórica de agua corresponde a un 10,13% en peso. Sin embargo, la pérdida teórica de peso total deducida a partir del termograma es del 24,93%, por lo que parece más apropiado hablar del producto de partida β -FeOOH. n H₂O donde $n=1$, por lo que el proceso global de la descomposición térmica del β -oxihidróxido de hierro, sería:



de donde se deduce que para obtener β -FeOOH anhidro en aire habría que calentar hasta 180°C, temperatura a la que la pérdida de peso según el

termograma es 9,2%, valor teórico de la pérdida de agua en el proceso:



Estos cálculos se han hecho sobre la hipótesis de que todo el cloro ha sido sustituido por agua, ya que el bajo contenido en cloro del producto de partida, aproximadamente 4% (ver pag. 36), no debe modificar sustancialmente estos resultados.

Por otra parte, hemos obtenido las curvas de ATD y TG del producto de partida calentado previamente a 250°C y 350°C en vacío durante una hora; dichos termogramas se encuentran representados en las figuras 10 y 11.

En el diagrama de ATD correspondiente a la muestra tratada a 250°C (fig. 10), observamos un ligero endotérmico a 150-200°C. A continuación otro efecto de la misma naturaleza que tiene su máximo a unos 330°C y un fuerte exotérmico alrededor de 520°C que corresponden a los que aparecen a dichas temperaturas en el material sin tratar. Por lo que se refiere al diagrama de TG, puede observarse que la pérdida de peso es continua en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200- y 500°C. Por otra parte, es de destacar el hecho de que nuevamente, la pérdida total de peso excede, en esta ocasión en un 10,7% al valor teórico esperado por la ecuación (14). Dicho exceso indica la tendencia del material a tomar agua de su entorno.

En el ATD de la muestra tratada a 350°C (fig. 11), sólo se observa un efecto exotérmico hacia los 450°C que va acompañado de una pérdida de peso del orden de 2,8%, según se aprecia en el correspondiente TG.

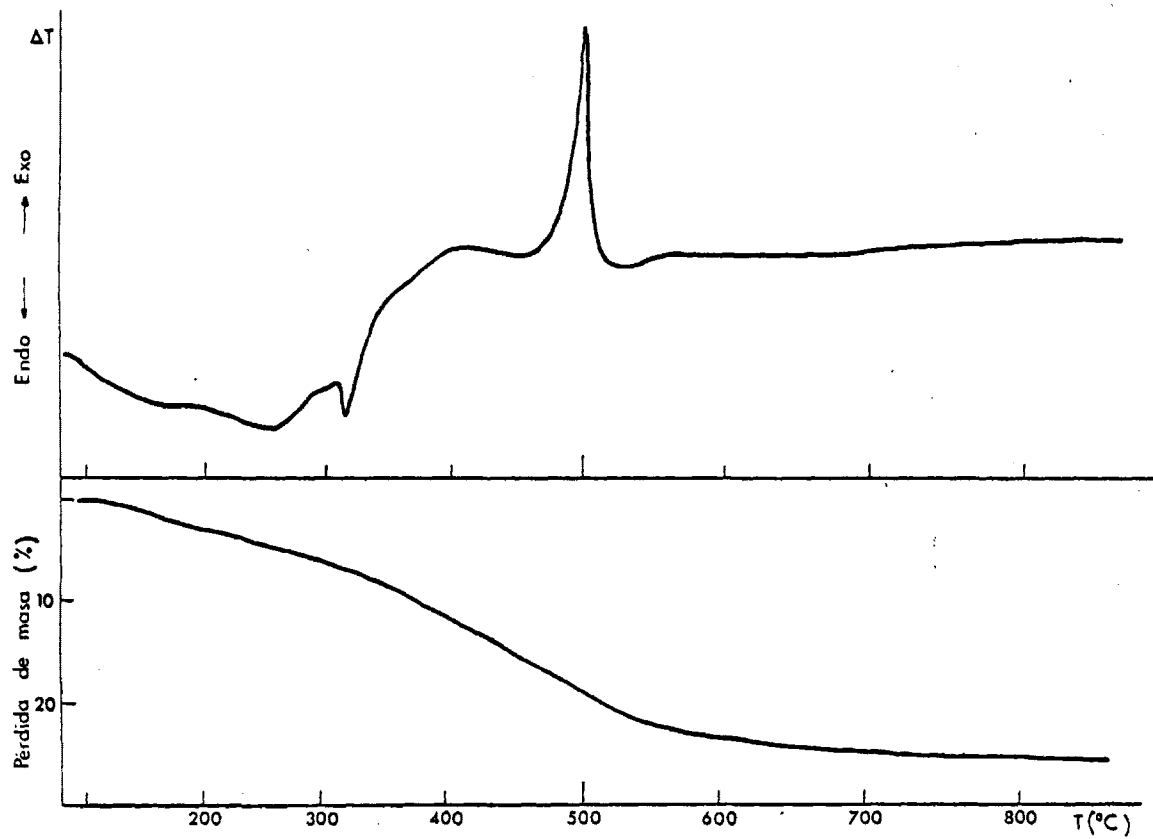


Fig. 9. Curvas de ATD y ATG correspondientes al producto de partida $\beta\text{-FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

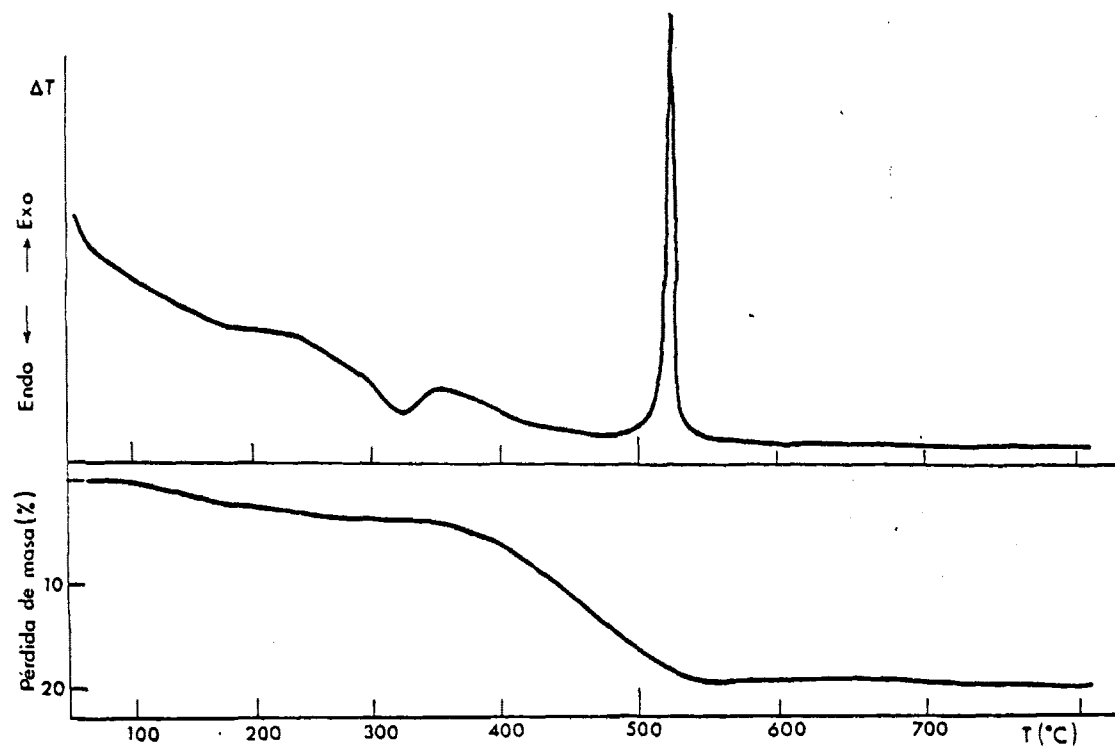


Fig. 10. Curvas de ATD y ATG correspondientes a la muestra β -250.

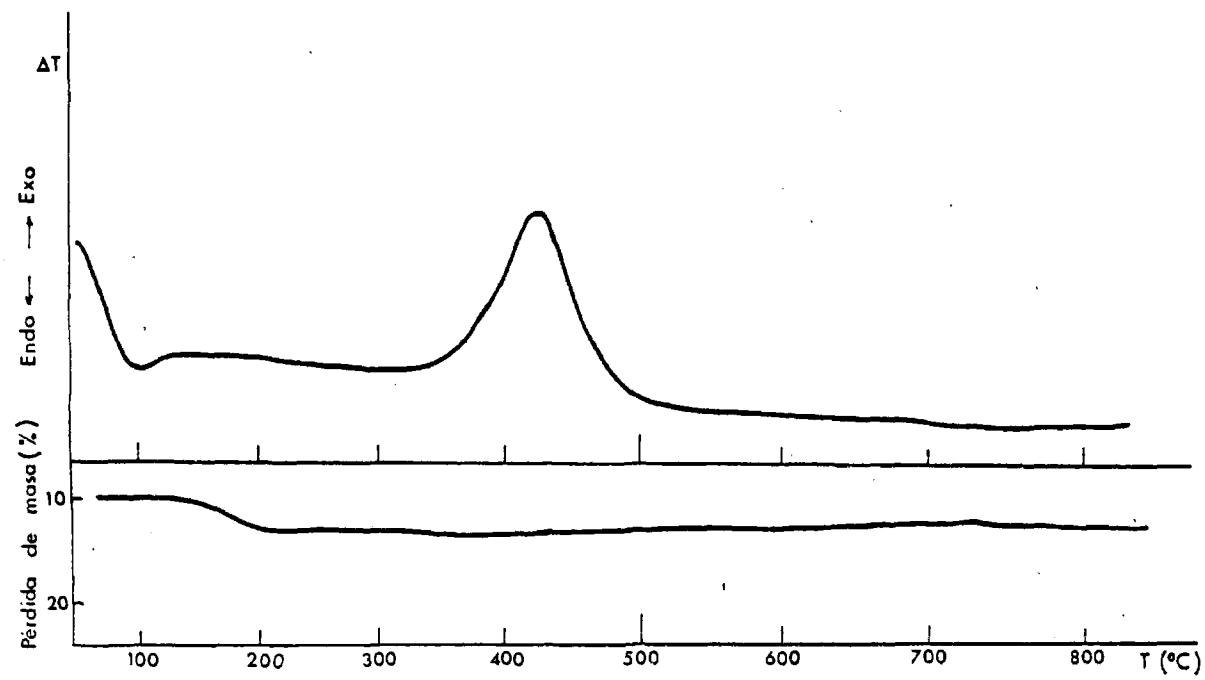


Fig. 11. Curvas de ATD y ATG correspondientes a la muestra β -350.

IV.3. Difracción de Rayos X de los productos de descomposición del β -FeOOH. \cdot nH₂O en vacío.

A la vista del diagrama de ATD hemos realizado el estudio por difracción de rayos X de las muestras tratadas a temperaturas inmediatamente superiores a las que tienen lugar los efectos térmicos y a algunas temperaturas intermedias, con el fin de seguir más detalladamente el proceso de descomposición de la akaganeita sintética.

Todas las muestras fueron tratadas durante 1 hora en vacío a temperaturas comprendidas entre 70 y 550°C. También se preparó una muestra en aire a 700°C siendo posteriormente tratada a vacío durante 1 hora a 110°C. El tratamiento fue llevado a cabo en un horno cilíndrico vertical. En los tratamientos efectuados a temperaturas inferiores a 200°C, la temperatura ha sido controlada por medio de un termómetro de contacto que actúa sobre un relés. Para temperaturas superiores se utilizó un regulador electromecánico conectado a un termopar de cromel-alumel.

En la tesis de M.A. Alario Franco (37) figura el esquema del sistema de calefacción y la descripción del equipo.

En las tablas VII, VIII, IX y X, figuran los espaciados d de rayos X de las diferentes muestras, que en adelante denominaremos: β -25, β -70, β -110, β -150, β -180, β -210, β -250, β -350, β -550 y β -700.

Puede observarse que para temperaturas de tratamientos inferiores a 150°C (Tabla VII) el diagrama de rayos X prácticamente

TABLA VII. Resultados obtenidos por difracción de rayos X de las muestras tratadas a 70°C, 110°C y 150°C durante 1 hora en vacío.

| (hkl) _{β-FeOOH} | β-70 | | β-110 | | β-150 | |
|--------------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ |
| 110 | 7,425 | 80 | 7,422 | 60 | 7,430 | 60 |
| 200 | 5,254 | 50 | 5,252 | 40 | 5,256 | 40 |
| 220 | 3,705 | 10 | 3,716 | 10 | - | - |
| 310 | 3,313 | 100 | 3,318 | 100 | 3,315 | 100 |
| 400 | 2,626 | 50 | 2,628 | 60 | 2,628 | 40 |
| 210 | 2,543 | 100 | 2,538 | 100 | 2,543 | 100 |
| 420 | 2,348 | 20 | 2,352 | 20 | 2,350 | 10 |
| 301 | 2,290 | 50 | 2,292 | 60 | 2,285 | 40 |
| 321 | 2,098 | 20 | 2,104 | 15 | 2,101 | 15 |
| 510 | 2,063 | 20 | 2,058 | 10 | 2,063 | 10 |
| 411 | 1,951 | 60 | 1,952 | 40 | 1,952 | 40 |
| 440 | 1,859 | 15 | 1,864 | 15 | 1,860 | 10 |
| 600 | 1,748 | 40 | 1,754 | 20 | 1,752 | 20 |
| 501 , 431 | 1,721 | 10 | 1,721 | 10 | - | - |
| 521 | 1,638 | 80 | 1,639 | 80 | 1,635 | 80 |
| 002 | 1,515 | 40 | 1,513 | 25 | 1,514 | 30 |
| 611 | 1,498 | 20 | 1,500 | 20 | 1,497 | 10 |
| 112 , 710 | 1,480 | 20 | 1,482 | 20 | 1,483 | 20 |
| 640 | 1,459 | 10 | - | - | - | - |
| 541 | 1,440 | 60 | 1,443 | 40 | 1,444 | 40 |
| 730 , 312 | 1,378 | 40 | 1,379 | 40 | 1,379 | 30 |
| 402 , 800 | 1,312 | 20 | 1,313 | 15 | 1,313 | 10 |

$$a=b=10,52\overset{\circ}{\text{Å}}\pm 0,03$$

$$c=3,026\overset{\circ}{\text{Å}}\pm 0,008$$

$$V=334,89\overset{\circ}{\text{Å}}^3\pm 0,2$$

$$a=b=10,51\overset{\circ}{\text{Å}}\pm 0,03$$

$$c=3,025\overset{\circ}{\text{Å}}\pm 0,008$$

$$V=334,14\overset{\circ}{\text{Å}}^3\pm 0,2$$

$$a=b=10,52\overset{\circ}{\text{Å}}\pm 0,03$$

$$c=3,025\overset{\circ}{\text{Å}}\pm 0,008$$

$$V=334,78\overset{\circ}{\text{Å}}^3\pm 0,2$$

coincide con el del producto inicial, por lo que hasta esta temperatura la pérdida de agua no va acompañada de cambios en la estructura del material.

Para temperaturas comprendidas entre 180 y 250°C (Tabla VIII), se observa en los diagramas de rayos X una pérdida paulatina de intensidad, hasta el punto de que algunas reflexiones {(220), (420), (400)...} desaparecen y otras están ligeramente desplazadas respecto a las del β -FeOOH. En este sentido Gallagher y Braun (38) encontraron que las líneas de difracción de muestras de β -FeOOH tratadas a 165-170°C en vacío, eran más anchas y menos intensas con respecto al β -FeOOH original, llegando a desaparecer algunas de ellas {(220), (330), (400), (600)...}. Estos resultados fueron interpretados por dichos autores como debidos a la formación de un nuevo óxido anhidro que fue denominado β -Fe₂O₃. Sin embargo, nuestros resultados muestran que el material obtenido por calentamiento a 250°C, contiene aún un cierto porcentaje de agua; además el espectro IR de muestras obtenidas entre 180 y 250°C (fig. 14) presentan una banda entre 3200 y 3500 cm⁻¹ correspondientes a los modos de tensión ^vOH, mientras que han desaparecido las bandas correspondientes al agua molecular (ver página 54). A la vista de estos datos puede pensarse que en el curso de la descomposición en vacío de la akaganeita entre 180 y 250°C se mantiene la forma tetragonal del β -FeOOH no habiéndose detectado el óxido anhidro β -Fe₂O₃. Esta conclusión viene además apoyada por el estudio efectuado por microscopía electrónica (ver página 59).

Por otra parte, es interesante señalar que, Bonnevie-Svendsen (39) había obtenido anteriormente por hidrólisis del tricloru-

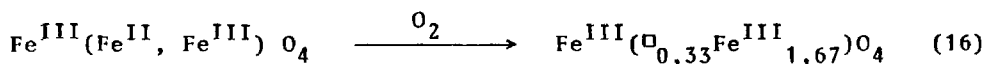
TABLA VIII. Resultados obtenidos por difracción de rayos X de las muestras β -180, β -210 y β -250.

| $(hkl)_{\beta\text{-FeOOH}}$ | β -180 | | β -210 | | β -250 | |
|------------------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|
| | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ |
| 110 | 7,410 | 60 | 7,410 | 60 | 7,396 | 60 |
| 200 | 5,225 | 60 | 5,225 | 60 | 5,217 | 40 |
| 310 | 3,315 | 100 | 3,315 | 100 | 3,315 | 100 |
| 211 | 2,540 | 100 | 2,533 | 100 | 2,533 | 100 |
| 301 | 2,290 | 40 | 2,285 | 40 | 2,276 | 30 |
| 321 | 2,101 | 10 | 2,095 | 10 | 2,083 | 10 |
| 411 | 1,955 | 40 | 1,945 | 20 | - | - |
| 600 | 1,749 | 20 | 1,749 | 10 | 1,742 | 10 |
| 521 | 1,642 | 60 | 1,642 | 60 | 1,640 | 60 |
| 002 | 1,519 | 30 | 1,514 | 20 | - | - |
| 611 | - | - | - | - | 1,500 | 20 |
| 541 | 1,439 | 20 | 1,431 | 20 | 1,429 | 20 |
| 730 , 312 | 1,377 | 30 | 1,375 | 30 | 1,370 | 20 |

ro de hierro un óxido de hierro cúbico al que denominó $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y cuya existencia fue posteriormente confirmada por Ben-Dor *et al* (40). Este material, sin embargo, posee la estructura cristalina de la Byxbita, de nominado también tipo C (41) de los óxidos de tierras raras y que es una superestructura del tipo estructural fluorita. Este compuesto no posee pues ninguna relación estructural con el oxihidróxido $\beta\text{-FeOOH}$.

Por tanto, la pérdida de cristalinidad observada a temperaturas comprendidas entre 180 y 350°C se debe muy probablemente a la eliminación gradual de agua procedente de los grupos OH de la estructura del oxihidróxido, correspondiendo el primer efecto endotérmico del ATD (fig. 9) a pérdida de agua en los canales de la holandita.

El material tratado a 350°C da lugar a un diagrama de rayos X formado por reflexiones débiles y anchas, lo que sugiere que la cristalinidad es deficiente. No obstante, los valores de los espaciados obtenidos a partir de dicho diagrama (Tabla IX) sugieren que se trata de la maghemita (42). Este óxido ferromagnético, de gran interés por sus aplicaciones tecnológicas, especialmente en la fabricación de bandas magnéticas, ha sido y es objeto de una amplia controversia en la bibliografía. Efectivamente, si bien inicialmente Hagg (43) le atribuyó una estructura tipo espinela, con vacantes de hierro en huecos octaédricos, procediendo éstos del proceso de oxidación de la magnetita según:



posteriormente otros autores, a partir de datos de difracción de rayos X, han indicado que las vacantes de hierro estaban situadas en posición

TABLA IX. Resultados obtenidos por difracción de rayos X de la muestra β -350 y espaciados de γ - Fe_2O_3 (bibliografía) y Fe_3O_4 (bibliog.).

| γ - Fe_2O_3 (bibliog.) | | | β -350 | | Fe_3O_4 (bibliog.) | | |
|---|------------------|-----------|--------------|------------------|------------------------------------|------------------|-----------|
| d | I/I ₀ | hkl | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | hkl |
| 8,02 | 8 | 101 | - | - | | | |
| 7,04 | 18 | 102 | 7,085 | 10 | | | |
| 6,35 | 8 | 004 | - | - | | | |
| 5,95 | 60 | 103 , 110 | 5,955 | 30 | | | |
| 5,37 | 8 | 112 | - | - | | | |
| 5,00 | 8 | 104 , 005 | 5,094 | 10 | | | |
| 4,84 | 40 | 113 | 4,880 | 60 | 4,85 | 40 | 111 |
| 4,32 | 25 | 105 , 114 | - | - | | | |
| 3,86 | 12 | 115 | - | - | | | |
| 3,75 | 100 | 106 , 203 | 3,748 | 100 | | | |
| 3,50 | 12 | 204 | - | - | | | |
| 3,42 | 65 | 213 , 116 | 3,360 | 40 | | | |
| 3,216 | 25 | 214 , 205 | - | - | | | |
| 2,950 | 100 | 206 , 220 | 2,958 | 100 | 2,966 | 70 | 220 |
| 2,799 | 18 | 009 , 300 | - | - | | | |
| 2,642 | 25 | 310 , 303 | - | - | | | |
| 2,521 | 100 | 119 , 313 | 2,522 | 100 | 2,530 | 100 | 311 |
| 2,414 | 8 | 226 | - | - | 2,419 | 10 | 222 |
| 2,318 | 8 | 306 , 320 | - | - | | | |
| 2,089 | 100 | 400 | 2,091 | 60 | 2,096 | 70 | 400 |
| 1,822 | 16 | 416 , 423 | - | - | | | |
| 1,702 | 100 | 426 | 1,709 | 60 | 1,712 | 60 | 422 |
| 1,669 | 8 | 500 , 409 | - | - | | | |
| 1,608 | 100 | 523 , 339 | 1,607 | 60 | 1,614 | 85 | 333 , 511 |

nes tetraédricas (45).

Es interesante señalar en este contexto las estrechas analogías existentes entre el diagrama de rayos X de maghemita y magnetita, dado que aquélla es una superestructura de ésta. Así, los parámetros reticulares de ambas fases son:

- Fe_3O_4 : $a = b = c = 8,3963 \text{ \AA}$; $V = 591,92 \text{ \AA}^3$
- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $a = b = 8,33 \text{ \AA}$; $c = 24,99 \text{ \AA}$; $V = 1734,03 \text{ \AA}^3$

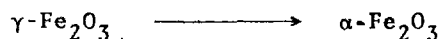
existiendo un gran número de reflexiones con espaciados análogos en ambas estructuras (Tabla IX).

De acuerdo con nuestros propios datos, el producto obtenido por calefacción de $\beta\text{-FeOOH}$ a 350°C en vacío es maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como lo indica, en particular, la presencia de las reflexiones $d_{102} = 7.085 \text{ \AA}$ ($I/I_0 = 10$), $d_{110} = 5.955 \text{ \AA}$ ($I/I_0 = 30$) y $d_{104} = 5.094 \text{ \AA}$ ($I/I_0 = 10$), todas ellas ausentes en la magnetita.

A la vista de estos resultados, puede afirmarse que el amplio efecto endotérmico observado entre 180 y 350°C en el diagrama de ATD (fig. 9) es debido a la transición de fase $\beta\text{-FeOOH} \longrightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este pico incluye un pequeño efecto endotérmico que tiene su máximo a unos 325°C y que puede atribuirse de acuerdo con Ishikawa e Inouye como debido a la eliminación del 4-5% de cloro presente en las muestras en forma de HCl (46).

Por su parte, el diagrama de ATD de la muestra previamente tratada a 350°C durante 1 hora en vacío (fig. 11) presenta un úni

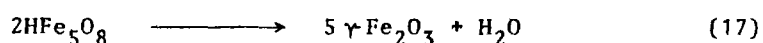
co pico exotérmico que aparece hacia los 450°C, mientras que el diagrama de rayos X obtenido después de dicho efecto exotérmico indica, Tabla X, la presencia únicamente de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; por lo que dicho efecto exotérmico puede atribuirse a la transformación:



Sin embargo, y de acuerdo con los datos de TG (Fig. 11), este proceso va acompañado de una pérdida de peso del 2.8%.

A este respecto, es interesante señalar que la posible presencia de agua en la maghemita ha sido objeto de un considerable debate en los últimos años. Así, si bien, como decíamos anteriormente, muchos autores indican que el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ era una espinela anhidra con vacantes Fe (III), otros como Braun (47), Van Oosterhout y Roijmans (48) y Collongues (49) indican la presencia de hidrógeno en dicho compuesto, y más aún, que este hidrógeno sería imprescindible para estabilizar la estructura cristalina. Van Oosterhout y Roijmans proponen una nueva celda unidad tetragonal, con parámetros reticulares $a = 8,33 \text{ \AA}$ y $c/a = 3$ y grupo de espacio P_{4_1} que explica la presencia de líneas de superestructura observadas por dichos autores entre los espaciados $Eh^2 = 6$ (210) y $Eh^2 = 8$ (200) incompatibles con el grupo espacial P_{4_1} . Dicho $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ debe formularse de acuerdo con estos autores como HFe_5O_8 . No obstante, Collombo *et al* (50) han conseguido obtener $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por oxidación de magnetita en condiciones totalmente anhidras. Schrader y Buttner (51) indican también que la presencia de hidrógeno no es imprescindible. La pérdida de peso observada por nosotros en la transformación $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow$

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es de un 2.8%, lo que es bastante próximo al valor esperado para la descomposición



que es el 2.2%. Sin embargo, nuestros datos de difracción de rayos X no muestran ninguna línea que no pueda indexarse de acuerdo con el diagrama de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Consecuentemente, si bien el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenido a partir de $\beta\text{-FeOOH}$ no es anhidro, tampoco posee una superestructura ordenada de los protones.

Posiblemente, aunque la maghemita pueda ser anhidra, cuando se forma en presencia de agua puede contener algún grupo hidroxilo. Dependiendo del procedimiento de obtención debe existir pues, una gama de estructuras entre cúbica y tetragonal.

Por último, las muestras β -550 y β -700 (Tabla X) presentan la estructura del corindón característica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (52), por lo que el fuerte exotérmico que tiene lugar a 500°C (fig. 9) es debido a la transición $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Referente a esta transformación algunos autores (53, 54) encuentran que puede tener lugar en un rango de temperaturas que oscila entre los 500 y 600°C dependiendo del origen de la muestra y de su grado de cristalinidad; conviene recordar que la maghemita es un mineral poco común y que no se tiene información de sus transformaciones térmicas.

Como veremos a continuación la espectroscopía en el infrarrojo ha permitido confirmar este esquema de descomposición del $\beta\text{-FeOOH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$.

TABLA X. Resultados obtenidos por difracción de rayos X de las muestras β -550 y β -700.

| hkl | α -Fe ₂ O ₃ (bibliog.) | | β -550 | | β -700 | |
|------------|---|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|
| | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ |
| 012 | 3,66 | 25 | 3,664 | 40 | 3,664 | 40 |
| 104 | 2,69 | 100 | 2,686 | 100 | 2,684 | 100 |
| 110 | 2,51 | 50 | 2,514 | 80 | 2,507 | 80 |
| 006 | 2,285 | 2 | 2,287 | 5 | - | - |
| 113 | 2,201 | 30 | 2,205 | 40 | 2,205 | 40 |
| 202 | 2,070 | 2 | 2,065 | 10 | - | - |
| 024 | 1,838 | 40 | 1,846 | 60 | 1,843 | 60 |
| 116 | 1,690 | 60 | 1,695 | 80 | 1,694 | 60 |
| 211 | 1,634 | 4 | 1,634 | 5 | 1,636 | 5 |
| 018 | 1,596 | 16 | 1,597 | 20 | 1,597 | 10 |
| 214 | 1,484 | 35 | 1,485 | 60 | 1,487 | 40 |
| 300 | 1,452 | 35 | 1,450 | 60 | 1,451 | 40 |
| 208 | 1,349 | 4 | 1,349 | 5 | 1,349 | 5 |
| 1010 , 119 | 1,310 | 20 | 1,315 | 20 | 1,311 | 15 |
| 220 | 1,258 | 8 | 1,262 | 20 | 1,261 | 15 |
| 036 | 1,226 | 2 | 1,228 | 2 | 1,225 | 2 |
| 223 | 1,213 | 4 | 1,210 | 2 | 1,210 | 2 |

| | | |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $a=b=5,034\text{Å}$ | $a=b=5,029\text{Å} \pm 0,003$ | $a=b=5,025\text{Å} \pm 0,003$ |
| $c=13,752\text{Å}$ | $c=13,776\text{Å} \pm 0,01$ | $c=13,774\text{Å} \pm 0,01$ |

IV.4. Estudio por espectroscopía infrarroja del β -FeOOH.nH₂O y sus productos de descomposición.

En la fig. 12, se representa el espectro IR del β -FeOOH.nH₂O; en dicho espectro se observa la presencia simultánea de bandas a 3500-3300 cm⁻¹ y 1620 cm⁻¹ correspondientes a los modos de tensión ν OH y a la deformación angular H-O-H de la molécula de agua, respectivamente. Dada la mayor intensidad de la primera zona con respecto a la segunda hay que suponer que no hay una cantidad de agua superior al 25%. En la primera banda, el hombro que se observa a 3470 cm⁻¹ y el máximo a 3380 cm⁻¹, así como la distinta pendiente de esta banda hacia los números de onda más bajos indican enlaces de hidrógeno relativamente débiles. A continuación, se observa una pequeña banda a 1000 cm⁻¹ que puede atribuirse a una deformación δ -OH.

Seguidamente una banda ancha que tiene sus máximos a 840 y 820 cm⁻¹, uno de ellos atribuible a puentes Fe-O-Fe y el otro a una vibración de libración o torsión de las moléculas de H₂O, que en el agua sólida y en distintos hidratos aparece a 850 cm⁻¹. A este respecto puede recordarse que Muller (55) atribuye esta banda a las interacciones de la molécula de H₂O en los canales con la estructura holandita de la akaganeita sintética. Por debajo de 800 cm⁻¹ aparecen dos bandas anchas con máximos alrededor de 690 y 420 cm⁻¹ que corresponden a las distintas vibraciones asimétricas y simétricas, respectivamente, de las también distintas agrupaciones Fe-O-Fe debidas a la presencia de tres tipos diferentes de átomos de oxígeno (H₂O, OH y O).

El espectro IR de las muestras β -70 y β -110 es prácti

camente análogo al del producto de partida. Sin embargo, en el material tratado a 150°C se observan algunas diferencias. En la fig. 13, puede observarse, como en el caso anterior, una banda entre 3300 y 3500 cm^{-1} que tiene su máximo a 3455 cm^{-1} , pero sin que se observe la presencia de ningún hombro; este hecho, junto con la desaparición casi total de la banda a 1520 cm^{-1} , parece indicar la pérdida de agua molecular y la existencia a estas temperaturas del material anhidro $\beta\text{-FeOOH}$. La presencia de agua en el producto de partida y su ausencia en la muestra $\beta\text{-150}$ viene indicada también por la distinta estructura de las bandas en la zona de 800 cm^{-1} , ya que en el espectro de esta última sólo se aprecia una pequeña banda con un máximo a 805 cm^{-1} , que como decíamos anteriormente era atribuible a los puentes Fe-O-Fe . Por debajo de los 800 cm^{-1} , los espectros de ambas muestras son prácticamente idénticos. Por otra parte, el espectro IR de las muestras $\beta\text{-180}$ y $\beta\text{-210}$ (fig. 14) son prácticamente idénticos y muy parecidas al anterior, habiendo desaparecido la banda a 850 cm^{-1} y disminuído la intensidad de la banda entre 3500 - 3300 cm^{-1} , correspondiente a las tensiones νOH , lo que descarta la existencia de un óxido anhidro $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ predicho por Gallagher y Braun (38).

En el espectro del compuesto tratado a 350°C , caracterizado como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fig. 15), ha desaparecido totalmente la banda a 1620 cm^{-1} , lo que implica la ausencia de H_2O , pero la débil adsorción que subsiste a 3450 cm^{-1} sugiere que todavía existen algunos grupos OH. Teniendo en cuenta las conclusiones de otros autores para los casos de sustancias con puentes oxo (56, 57) y dada la estructura cristalina del compuesto, puede admitirse que las bandas observadas a 805 , 700 , 637 , 560 , 540 , 470 , 390 y 330 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de las agru-

paciones FeO_6 y FeO_4 , así como a las de los puentes Fe-O-Fe monooxo angulares y dióxido.

Por otro lado, Powers (58) ha confirmado que las bandas entre 1200 y 900 cm^{-1} que aparecen en este tipo de compuestos, corresponden a vibraciones de deformación de los puentes Fe-O(H)-Fe. En este caso, las débiles bandas a 1025 y 1095 cm^{-1} que se observan en el espectro de la muestra tratada a 400°C podrían ser atribuidas a vibraciones de estas agrupaciones, confirmando su ya antes supuesta presencia.

En la fig. 16 se representa el espectro IR del $\beta\text{-FeOOD-nD}_2\text{O}$ en el que puede observarse una banda a 2460 cm^{-1} atribuible a la vibración de tensión ν_{OD} . A continuación una banda a 1180 cm^{-1} debida a las deformaciones D-O-D. Como cabía esperar, el desplazamiento en la región de frecuencias correspondiente a las tensiones y deformaciones del OD respecto al OH están en relación $\frac{\nu_{\text{OH}}}{\nu_{\text{CD}}} \approx \sqrt{2}$ (59).

Al igual que en el caso anterior, hemos realizado el espectro IR de la muestra deuterada tratada a 150°C (fig. 17) no apreciándose la banda a 1180 cm^{-1} correspondiente a las deformaciones D-O-D de la molécula de D_2O .

El análisis por espectroscopía IR del "oxihidróxido deuterado" confirma pues la desaparición del agua molecular para temperaturas de tratamiento superiores a 150°C .

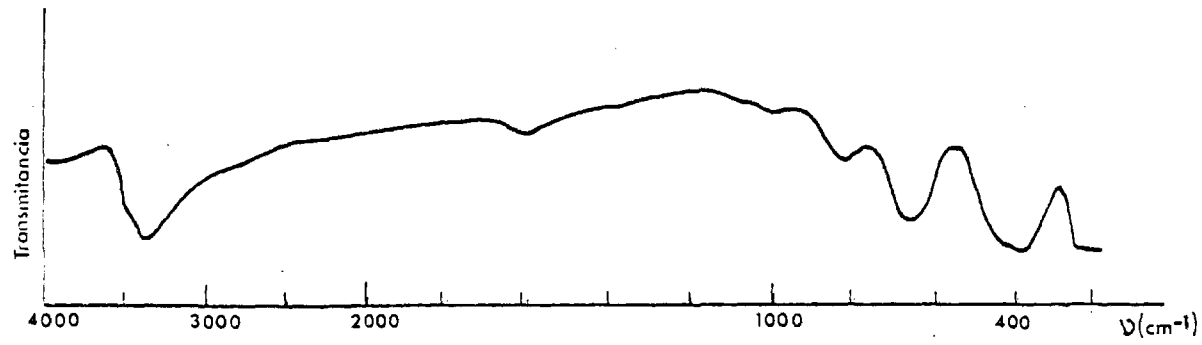


Fig. 12. Espectro IR correspondiente a la muestra β-25.

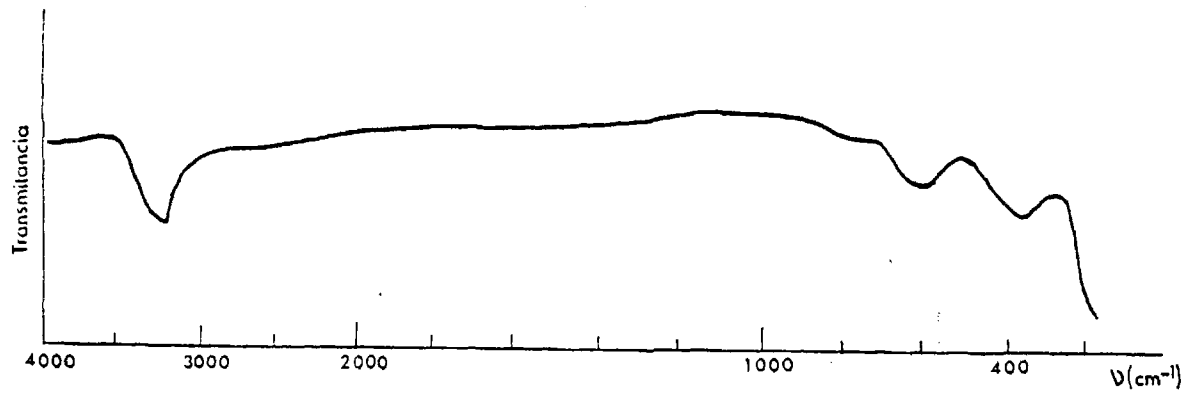


Fig. 13. Espectro IR correspondiente a la muestra β-150.

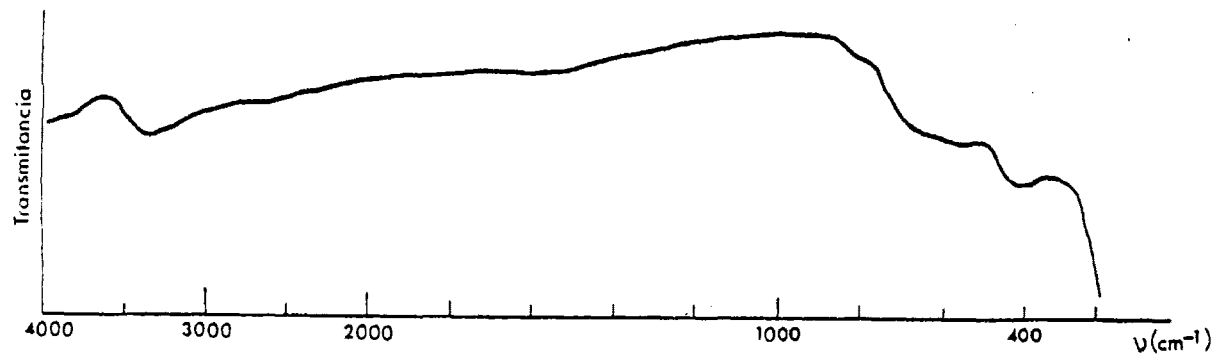


Fig. 14. Espectro IR correspondiente a la muestra β -180.

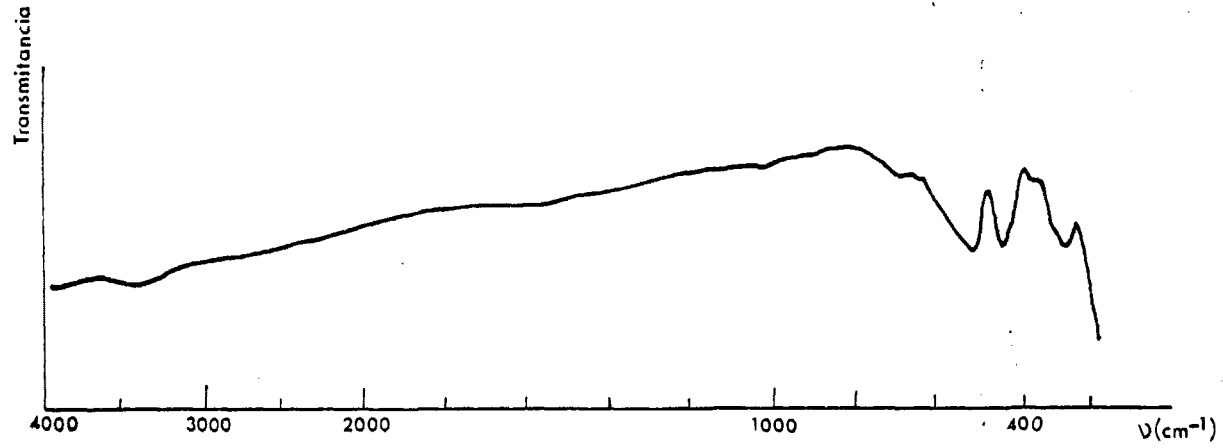


Fig. 15. Espectro IR correspondiente a la muestra β -350.

52

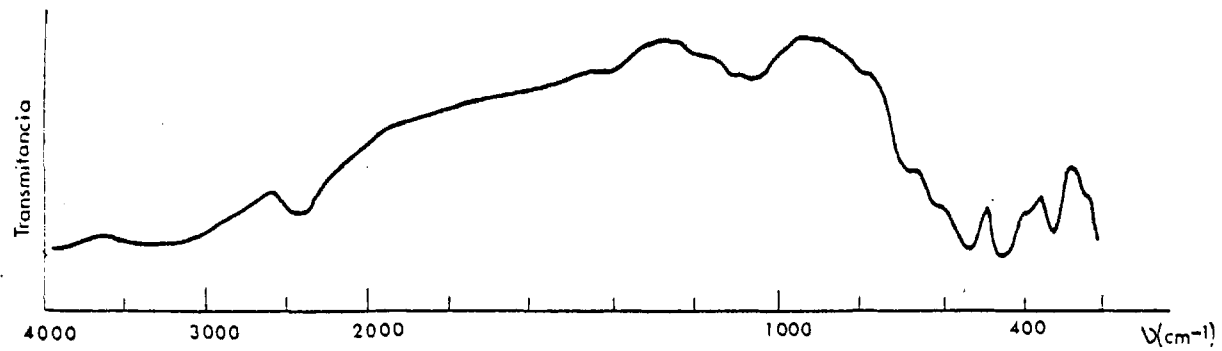


Fig. 16. Espectro IR correspondiente a la muestra $\beta\text{-FeOOD.nD}_2\text{O}$.

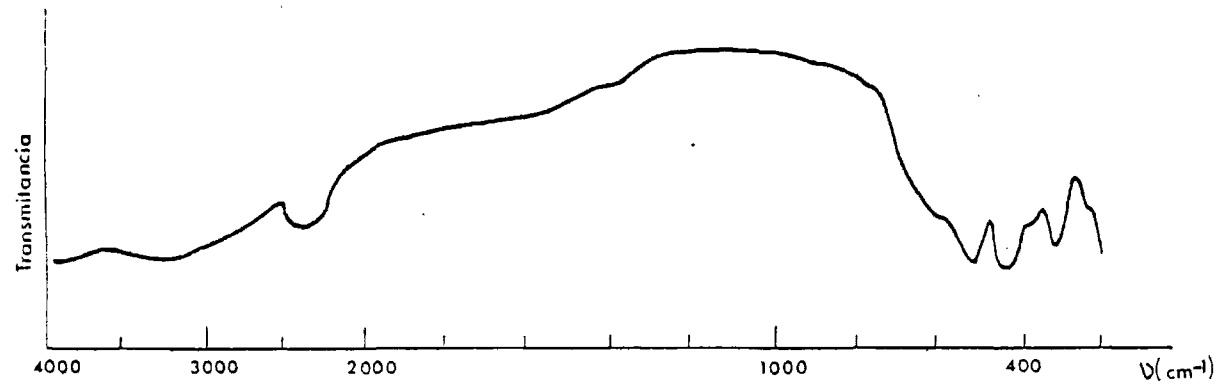


Fig. 17. Espectro IR correspondiente a la muestra $\beta\text{-FeOOD.nD}_2\text{O}$ calentada a 150°C durante 1 hora en vacfo.

IV.5. Evolución de la morfología de las muestras.

Como decíamos anteriormente, una de las peculiaridades más notables del oxihidróxido β - de hierro es su morfología. Efectivamente, dicha morfología es invariablemente la de un cigarro y estos monocristales denominados somatoides parecen una característica inherente a la composición β -FeOOH.

Uno de los aspectos más atractivos de nuestro estudio ha consistido en el análisis de la evolución de esta morfología en el curso de la descomposición térmica. Dado el tamaño de los cristales, el procedimiento de estudio ha de ser inevitablemente, la microscopía electrónica y a continuación describimos brevemente los aspectos más salientes de dicha evolución.

En la figura 18, se observa la forma típica de los monocristales, mientras que en las figs. 19, 20 y 21 a y b, se presentan las micrografías correspondientes al material tratado a 70, 110 y 150°C bajo vacío durante una hora. Puede verse que los cristales mantienen su forma inalterada, apreciándose asimismo en las figs. 20 y 21 b la presencia de los planos (110) correspondientes a la estructura holandita con una separación de 7,4 Å. Recordemos del análisis anterior que, hasta esta temperatura, la pérdida de peso observada se debía a la eliminación del agua presente en los túneles de la estructura.

Para temperaturas superiores, figs. 22 (β -180) y 23 (β -210) se observa claramente la presencia de poros en los cristales.

Cuando la temperatura de tratamiento alcanza 250°C se produce un aumento en el tamaño de los poros, formándose huecos aparen-

temente cilíndricos, con dimensiones aproximadas de $60 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ (fig. 24 a y b). Para temperaturas superiores, del orden de los 350°C , se forman huecos mucho más voluminosos, habiendo en casi todos los cristales un único hueco, de dimensiones aproximadas $550 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$. En la fig. 25 puede observarse la presencia de los planos (100) con una separación de $8,33 \text{ \AA}$ propios de la espinela $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta etapa de la evolución morfológica coincide con la eliminación paulatina de los grupos OH estructurales.

Finalmente, para temperaturas superiores (β -556 y β -700) el material sinteriza, uniéndose los cristales entre sí (figs. 26 y 27). A estas temperaturas la estructura cristalina corresponde a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Fig. 18. Micrografía de los somatoides característicos de la akaganeita sintética. Aumentos totales = 300000 x.



Fig. 19. Cristales de β -FeOOH tratados a 70°C durante 1 hora en vacío. Aumentos totales=750000 x.

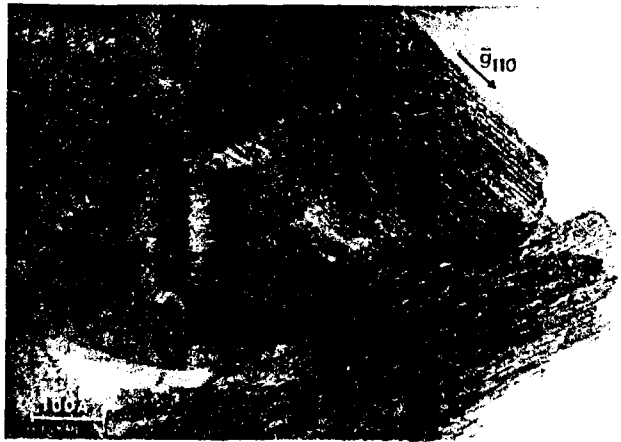


Fig. 20. Imagen de los planos (110) de la muestra β -110.
Aumentos totales = 1200000 x.



Fig. 22. Micrografía correspondiente a la muestra β -180,
presentando poros. Aumentos totales=220000 x.



Fig. 21a. Cristales en forma de cigarros de la muestra β -150. Aumentos totales = 220000 x..



Fig. 21b. Micrografía de los planos (110) de la muestra β -150. Aumentos totales = 900000 x..

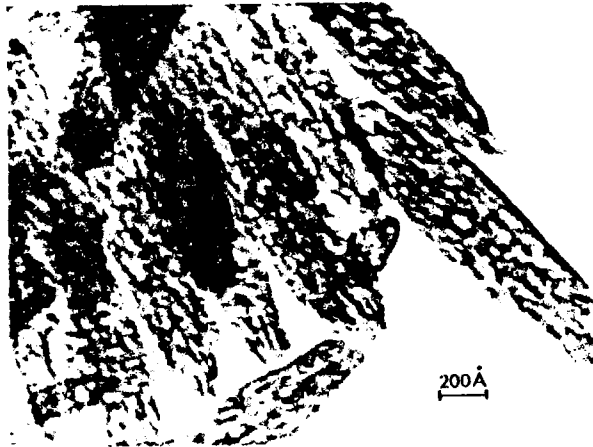


Fig. 23. Micrografía correspondiente a la muestra β -210 descompuesta por efecto de la pérdida de agua estructural. Aumentos totales = 375000 x.



Fig. 24a. Micrografía correspondiente a la muestra β -250. Aumentos totales = 1.500000 x.



Fig. 24b. Micrografía de la muestra tratada a 250°C, en la que se aprecian poros cilíndricos de 60 Å x 100 Å aproximadamente. Aumentos totales = 600000 x.



Fig. 25. Micrografía correspondiente a la muestra β -350. Se aprecian los planos (100) del γ -Fe₂O₃ y poros de 550 Å x 150 Å aproximadamente. Aumentos totales = 750000 x.



Fig. 26. Micrografía de la muestra β -550. Aumentos totales = 150000 x.

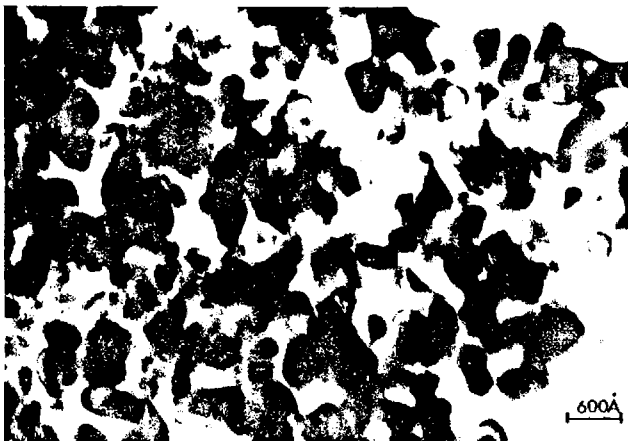


Fig. 27. Micrografía de la muestra β -700. Aumentos totales = 150000 x.

V. TEXTURA DEL β -FeOOH.nH₂O

V.1. Generalidades.

El término adsorción, fue introducido por Kayser (60) en 1881 para describir la fijación de las moléculas de un gas sobre superficies libres, con objeto de distinguirlo de la absorción gaseosa donde las moléculas del gas penetran en la masa del sólido.

Son numerosos los trabajos realizados mediante adsorción de gases, junto con otras técnicas como la espectroscopía IR de especies adsorbidas cuyo objeto ha sido estudiar la estructura superficial y textura porosa de materiales de importancia industrial.

En la actualidad, además de las técnicas citadas, el estudio de las superficies se realiza por métodos espectroscópicos de emisión (61, 62, 63), entre los que destaca la espectroscopía Mossbauer y por métodos difractométricos (64,65).

La textura de un sólido, es un término referido a su granulosidad, es decir, al tamaño y forma de sus partículas individuales o aglomerados y al carácter de su porosidad, es decir, al volumen y forma de los poros así como a su distribución de tamaños.

La mayoría de los adsorbentes de alta área superficial son porosos, pudiéndose distinguir tres grandes grupos, dependiendo del diámetro efectivo de los poros (66).

- Microporos: con este término se denomina a los poros de diámetro inferior a 20 Å.
- Mesoporos: cuyo diámetro está comprendido entre 20 y 500 Å.
- Macroporos: o poros de diámetro superior a 500 Å.

Posteriormente Dubinin (67), ha introducido algunas modificaciones a esta clasificación. Este autor distingue entre los llamados microporos dos grupos: los de diámetro inferior a $6-7 \text{ \AA}$ a los que denomina microporos y los de diámetro comprendido entre $7 \text{ y } 20 \text{ \AA}$ que denomina supermicroporos. Considera además, como macroporos a los poros con diámetro mayor de 200 \AA .

Más recientemente, Sing emplea el término supermicroporos para denominar a aquellos que dan lugar a un llenado de tipo primario (68), es decir, cuando el tamaño del poro es del orden de una o dos veces el área de la molécula de adsorbato.

A la vista de esta clasificación, se suelen distinguir tres procesos relacionados con la adsorción de un gas o vapor en un sólido:

- a) Llenado de microporos
- b) Formación de una monocapa y posteriormente una multicapa en la superficie libre.
- c) Condensación capilar en poros "grandes"

El volumen de microporos, que puede ser descrito como espacio de adsorción (69), es ocupado por moléculas de adsorbato a presiones de gas bajas, y este proceso puede considerarse la primera etapa de la adsorción física. Por otra parte, tiene lugar un proceso secundario, consistente en la condensación capilar en meso y macroporos que viene precedido de la formación de una capa adsorbida en la superficie libre y pared interna de los poros.

Aunque en principio se pueda hacer una distinción entre-

estos procesos, en la práctica es difícil interpretar las propiedades de adsorción de un sistema real, atribuyéndolas a uno u otro proceso in dependientemente. A este respecto hay que considerar dos problemas:

- Las propiedades adsorbentes de un sólido vienen determinadas por su textura y por las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbente-ad sorbato y son por tanto características de un par sólido-gas determinado.
- Los poros de un sistema real están generalmente distribuídos en un am plio rango de tamaños y formas.

V.2. Descripción fenomenológica de la adsorción.

Un sistema sólido-gas, puede considerarse formado por una fase gaseosa, supuesta homogénea a condición de que se encuentre su ficientemente alejada de la superficie del sólido; una segunda fase tam bién homogénea (el sólido) en la que la concentración de gas es cero, y una zona intermedia denominada "interfase" en la que la concentración - de la sustancia adsorbable es variable. La capa interfacial o interfase, cuyo espesor es indeterminado, depende de las características del sólido y del gas, y posee además propiedades diferentes a las de las fases-adyacentes.

De esta forma, la adsorción puede definirse como el - enriquecimiento de la capa interfacial a partir de uno de los componen- tes. Para definir cada estado de equilibrio del sistema de adsorción, - se supone (70) a las fases, sólida y gas, homogéneas hasta llegar a lo- que se denomina "superficie de separación" de espesor nulo. Se define - así un sistema en el que la adsorción queda limitada a dos dimensiones- y la cantidad adsorbida se puede calcular conociendo las cantidades de- sustancia que se encuentran en estado gaseoso antes y después de la ad- sorción. El cálculo de la cantidad no adsorbida requiere conocer la pre sión, la temperatura y el volumen ocupado por la fase gaseosa homogénea, siendo este volumen el del recinto de adsorción no ocupado por el sólido.

Si se denomina n_g a la cantidad de adsorbato que que- da en estado gaseoso en presencia del sólido y n es la cantidad de ad - sorbato en la fase gaseosa antes de la adsorción, la cantidad de sustan

cia adsorbida n^a puede expresarse:

$$n^a = n - n_g$$

Generalmente, esta magnitud se refiere a la unidad de masa de sólido.

Para un sistema de adsorción en equilibrio, queda definido de esta forma un estado adsorbido, que en el caso de la adsorción física es intermedio entre el estado gaseoso y el condensado, sólido o líquido.

Para una temperatura dada, la concentración de adsorbato en la superficie, depende de la presión gaseosa; el conjunto de estados de equilibrio que corresponden a diferentes valores de la presión, desde cero y la presión de saturación del gas a la temperatura correspondiente, constituyen la isoterma de adsorción.

Todas las isotermas de adsorción obtenidas para diferentes sistemas sólido-gas, se pueden agrupar en 6 tipos: cinco de ellos pertenecen a la llamada clasificación de BDDT (71), mientras que la sexta ha sido incluida recientemente y denominada tipo VI (72). A cada una de ellas, se atribuye un modelo de adsorción diferente, aunque existen isotermas que no se ajustan exactamente a ninguna de las seis representaciones, sino que son una combinación de dos o más de ellas.

Han sido numerosos los intentos encaminados a encontrar una ecuación matemática capaz de representar estos resultados, es decir, la ecuación analítica correspondiente a una isoterma de adsorción. En este sentido, la teoría propuesta por Brunauer, Emmet y Teller,

ha sido y es generalmente empleada, ya que además de ser de fácil aplicación, es capaz de dar cuenta de la variación en las isothermas con la temperatura, y proporcionar así mismo, una cierta información acerca del calor de adsorción a partir de una sola isoterma.

V.3. Análisis de las isothermas.

a) Modelo BET.

El modelo BET aplica las ideas esenciales de Langmuir (73): se considera que la superficie del adsorbente es homogénea y que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Sin embargo, se introduce una modificación, en el sentido de que la adsorción no se limite a una capa única, como en el modelo de Langmuir, sino que debido a las interacciones mutuas en la dirección vertical tiene lugar la adsorción en multicapa.

La ecuación de la isoterma de adsorción puede ser derivada exactamente por medio de la Termodinámica Estadística, como demuestra Hill (74, 75, 76); sin embargo, los primeros en derivarla fueron Brunauer, Emmet y Teller (77) y de ahí que se conozca como teoría BET.

El método BET supone que para cada presión de equilibrio a una temperatura dada, el número de moléculas que condensan en una monocapa por unidad de tiempo es igual al número de ellas que se evaporan de la capa superior.

El estado energético de las moléculas de la primera capa puede tomar cualquier valor, considerándose constante e igual al calor de condensación del adsorbato en las capas restantes de la multicapa.

Sobre la base de estas ideas se obtiene la ecuación de BET en la forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (18)$$

siendo:

P : presión del gas en el equilibrio

P₀ : presión de saturación del gas a la temperatura de la experiencia.

V : volumen de gas adsorbido en condiciones normales por gramo de adsorbente

V_m : volumen de la monocapa, es decir, el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular.

c : una constante que viene dada por la expresión

$$c = \frac{a_1 v_2}{a_2 v_1} e^{(E_1 - L)/RT} \quad (19)$$

donde:

a₁ y a₂ : coeficientes de condensación en la primera y restantes capas.

v₁ y v₂ : frecuencias de vibración de las moléculas adsorbidas en la primera y restantes capas.

E₁ : calor de adsorción desprendido en la primera capa.

L : calor de condensación del adsorbato a la temperatura T.

Teniendo en cuenta que generalmente se supone que

v₁ = v₂ y a₁ = a₂, la expresión (19) se simplifica a:

$$c = e^{(E_1 - L)/RT} \quad (20)$$

que se utiliza frecuentemente para calcular el denominado "calor de adsorción" (E_1-L) según:

$$E_1-L = RT \ln c \quad (21)$$

Sin embargo, teniendo en cuenta que, dependiendo del sistema en estudio, el factor $a_1^{v_2}/a_2^{v_1}$ puede variar entre 10^{-5} y 10^{-1} (78), la validez de las ecuaciones (20) y (21) es sólo limitada, ya que a partir de la ecuación 19 se obtiene:

$$E_1-L = RT \ln c - RT \ln \frac{a_1^{v_2}}{a_2^{v_1}} \quad (22)$$

expresión en la que el término $RT \ln \frac{a_1^{v_2}}{a_2^{v_1}}$ puede variar entre 0,92 Kcal/mol y -0,13 Kcal/mol a temperatura ambiente.

Cálculo de la superficie específica.

La superficie específica de un sólido, es decir, su área expresada en m^2/g , se puede calcular a partir de la ecuación (18) al representar $P/V (P_0 - P)$ frente a P/P_0 . Se obtiene así una línea recta, para presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,35 aproximadamente (79), de pendiente $m = c-1/V_m c$ y ordenada en el origen $y = \frac{1}{V_m c}$

obteniéndose un valor de la monocapa,

$$V_m = \frac{1}{m + y} \quad (23)$$

El valor de la superficie específica S_{BET} , se puede calcular mediante la expresión

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22,4 \cdot 10^3} A_m N \cdot 10^{-20} \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (24)$$

siendo:

N : el n° de Avogadro

A_m : el área ocupada por una molécula de adsorbato expresada en Å^2 .

Emmet y Brunauer (80), calculan A_m a partir de la densidad ρ del adsorbato en estado sólido o líquido, considerando un empaquetamiento en el que una molécula está rodeada por otras 12; se obtiene así la expresión

$$A_m = f \left(\frac{M}{\rho N} \right)^{2/3} \quad (25)$$

donde:

f : factor de empaquetamiento, cuyo valor es 1,091 para coordinación 12

M : peso molecular del adsorbato

N : número de Avogadro

A partir de la expresión y para la temperatura del N_2 líquido ($-195,8^\circ\text{C}$) se obtiene un valor de A_m de $16,2 \text{ Å}^2$ cuando el adsorbato es nitrógeno. Sustituyendo este valor de A_m en la ecuación (24), -

la superficie en las isothermas de adsorción de nitrógeno, vendrá dada por

$$S_{\text{BET}} = 4,36 V_m \quad (26)$$

En el caso del Argon, existe cierta controversia en lo que se refiere a la naturaleza de la fase adsorbida, por lo que el cálculo de A_m a partir de la ecuación (25) resulta dudoso.

Por otra parte, la comparación de las superficies BET obtenidas con nitrógeno y Argon en distintos adsorbentes conducen a valores de A_m (Ar) que varían entre 18,2 y 13,8 \AA^2 (81).

Parece pues, que el valor del área ocupada por la molécula de Argon en la fase adsorbida depende en parte de la naturaleza del adsorbente. Sin embargo, el valor que se adopta más frecuentemente es el de 13,8 \AA^2 calculado a partir de la densidad del líquido (82). Este valor parece dar lugar a resultados concordantes con los obtenidos mediante la adsorción de nitrógeno en el caso de sólidos microporosos (83).

b) Método α_s

Es un procedimiento empírico de análisis de isothermas propuesto por Sing (84) como modificación al método "t" propues-

to por De Boer y Lippens (85) y presenta la ventaja respecto a éste de no depender del método BET, ya que para el cálculo de t , es necesario conocer el valor del volumen de la monocapa, V_m .

El método α_s se basa en la comparación de los datos de adsorción del material que se estudia con los de una sustancia patrón no porosa con iguales propiedades de superficie.

En la mayoría de los casos se suelen utilizar como sustancia patrón varios tipos de alúmina o sílice no porosa (86).

En este método se representan los valores del volumen adsorbido V para cada presión relativa frente a $(\frac{V}{V_x})_s$, siendo V_x el volumen adsorbido a una presión relativa determinada $(P/P_0)_x$. El cociente $(\frac{V}{V_x})_s$ se denomina α_s .

Teniendo en cuenta que en la mayoría de los sistemas sólido-gas el llenado de microporos y la formación de la monocapa tiene lugar a presiones relativas inferiores a 0,4 y la condensación capilar por encima de este valor, parece razonable hacer $\alpha_s = 1$ a $P/P_0 = 0,4$.

De esta forma, se obtiene una línea recta en el caso del material de referencia y cuatro tipos de curvas que representamos en la fig. 28 dependiendo de las características de la muestra en estudio.

En el caso de sólidos no porosos (fig. 28 a) - la representación α_s da lugar a una línea recta que pasa por el origen.

En la fig. 28 b, se observa una desviación de la linealidad a presiones relativas altas que Sing atribuye al fenómeno de la condensación capilar.

En la fig. 28 c, se observa una desviación de la linealidad en las zonas de bajas presiones que se atribuye al llenado de microporos (87).

Por último, en la fig. 28 d, se representa uno de los casos más frecuentes que resulta de una combinación de las curvas b y c, que se atribuye a la presencia simultánea de micro y mesoporos.

A partir de las representaciones α_s se puede efectuar el cálculo de la superficie externa S_e del material en estudio. Para ello, se compara la pendiente del tramo recto correspondiente al sólido en cuestión con la pendiente de la recta patrón, mediante la ecuación

$$\frac{S_e}{m} = \frac{S_s}{m_s} \quad (27)$$

donde:

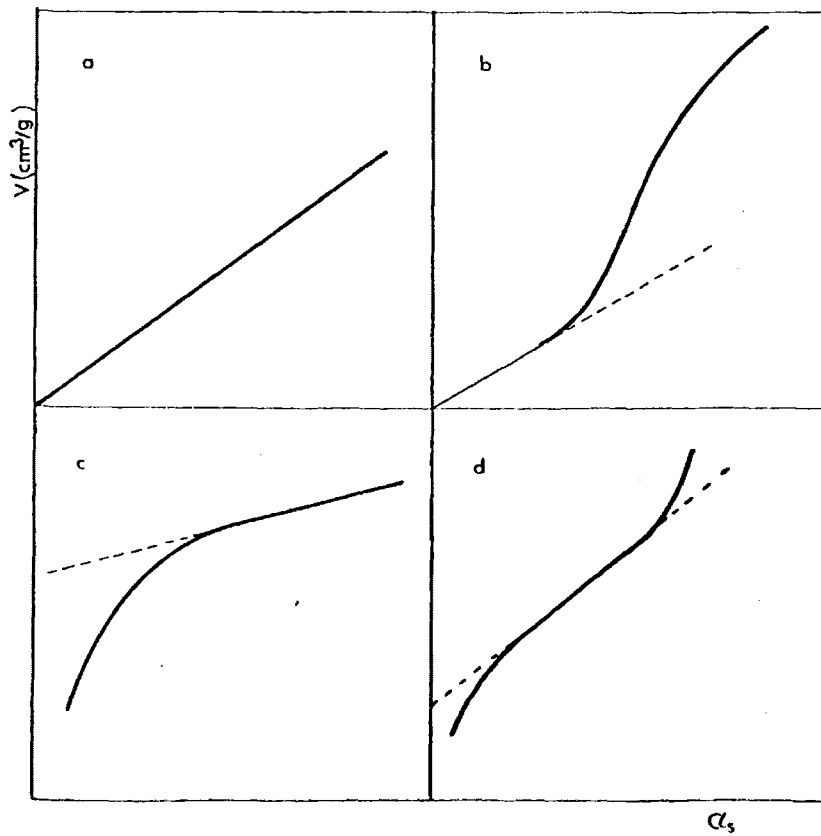


Fig. 28. Tipos de isothermas a_s .

S_s : es la superficie específica de la muestra patrón.

m y m_s : son las pendientes de las rectas a que dan lugar en la representación α_s el material en estudio y la muestra patrón respectivamente.

Por tanto, el valor del área externa será:

$$S_e = \frac{S_s}{m_s} m \quad (28)$$

El volumen de microporos se obtiene extrapolando la región lineal de la isoterma α_s para $\alpha_s = 0$ y se expresa generalmente como volumen de adsorbato líquido por gramo de adsorbente.

c) Cálculo de la distribución del tamaño de poros.

El examen directo de las isotermas de adsorción permite formular algunas hipótesis relativas a la textura del sólido en estudio. Así, por ejemplo, las isotermas del tipo IV y V están caracterizadas por la existencia de un tramo bien determinado que no podría explicarse si no fuese admitiendo la existencia de poros en el sólido. Por otro lado, la isoterma tipo IV, presenta en general, en la desorción un fenómeno de histéresis con respecto a la curva de adsorción, que se in-

terpreta asimismo como debido a la presencia de poros. Parece, además, que la existencia de este fenómeno de histéresis, es el mejor criterio para justificar la presencia de poros en el sólido. También se encuentran ciclos de histéresis en las curvas del tipo II y del I; el dominio de presiones y la amplitud de estos ciclos de histéresis da una idea aproximada del tamaño medio de los poros y de la homogeneidad de la porosidad. Un dominio de histéresis muy extenso indica una gran diversidad de tamaño de poros, pudiéndose obtener información acerca del tamaño medio según la posición de este dominio con respecto al eje de abscisas, donde se llevan los valores de las presiones relativas del vapor adsorbido. Por otro lado, es posible determinar un valor medio de los radios de poros teniendo en cuenta el hecho de que en el caso de un sólido poroso la adsorción es debida a dos fenómenos: adsorción multimolecular y condensación capilar.

Fenómeno de condensación capilar en los poros de un sólido.

Cuando un líquido presenta una superficie curva, su tensión de vapor tiene un valor diferente del que corresponde a una superficie plana. La tensión de vapor disminuye si la superficie es cóncava y aumenta si es convexa.

Este fenómeno se presenta precisamente en la condensación capilar de un vapor en los poros de un sólido. En los tubos capilares mojados por el líquido (superficie del líquido cóncava), la tensión superficial tiene una acción fijadora sobre el líquido que llena el tubo, por lo que en estas condiciones, tiene una presión de vapor menor -

que en estado libre. Por esta razón para conseguir desecar los cuerpos porosos es generalmente necesario calentarlos a temperaturas superiores a la de ebullición del líquido condensado, e inversamente los vapores condensan sobre las sustancias porosas a temperaturas inferiores a las de ebullición. Este hecho recibe el nombre de condensación capilar.

Cuando el menisco es esférico, la tensión de vapor viene dada por la ecuación de Kelvin (88)

$$\log \frac{P}{P_0} = - \frac{2\sigma V \cos \theta}{rRT} \quad (29)$$

donde:

- P : presión de vapor
- P₀ : presión de vapor saturante que corresponde a una superficie plana
- σ : tensión superficial del líquido condensado
- V : volumen molecular del líquido a la temperatura considerada
- r : radio de curvatura de la cavidad (o radio del menisco)
- θ : ángulo que forma la superficie del líquido con la pared del capilar.

Zsigmondy (89) fue el primero en considerar este fenómeno en el estudio de la adsorción de gases por los sólidos porosos. Dicho autor supone que la ecuación de Kelvin es aún correcta para capilares de radio más pequeño que los capilares accesibles a medida experimental. La aplicación de la fórmula de Kelvin a la condensación capilar se basa en el supuesto de que la forma media es cilíndrica. Sin embargo, los poros tienen generalmente una morfología poco precisa. Pierce (90) hace notar no obstante que el error introducido al suponer una geo

metría determinada es, en general, poco importante. La adsorción por condensación capilar en los poros del sólido permite dar una interpretación del fenómeno de histéresis que presenta la curva de desorción con respecto a la de adsorción. En efecto, a consecuencia de la adsorción del gas por la superficie porosa la pared interior de cada poro se tapiza de una capa de líquido multimolecular (adsorción en multicapa). La superficie del líquido es cilíndrica y para este caso particular, suponiendo que $\theta = 0$, la fórmula de Kelvin tiene la forma:

$$\log P/P_0 = -\frac{\sigma V}{rRT} \quad (30)$$

Esta expresión significa que los poros para los cuales la superficie cilíndrica limitada por el líquido tiene un radio "r", se llenan por el fenómeno de condensación capilar para una presión relativa P/P_0 . Después de la adsorción los poros están completamente llenos. El menisco en contacto con el vapor es esférico y la fórmula de Kelvin toma la forma:

$$\log P/P_0 = -\frac{2\sigma V}{rRT} \quad (31)$$

Bajo la presión relativa P/P_0 , los poros que empiezan a vaciarse pierden un volumen de líquido igual al volumen de un cilindro de radio r.

De acuerdo con estas ideas un poro se vacía a una presión relativa inferior a aquella a la que se llena. Esto explica pues

que la curva de desorción presente histéresis con respecto a la de ad - sorción.

Elección del método de cálculo.

Wheeler (91) fué el primero que propuso un método de cálculo considerando que los fenómenos de adsorción multimolecular y condensación capilar tienen lugar conjuntamente. Posteriormente, Barret, Joyner y Halenda (92), han desarrollado un método modificado después por Montarnal (93) y posteriormente por Pierce y que es el que hemos utilizado en este trabajo.

Según este último autor (94), a una presión relativa dada P/P_0 , los poros de radio r_0 , que empiezan a vaciarse, quedan tapizados en su interior de una capa de líquido debida a la adsorción multi laminar. Esta capa no tiene el mismo espesor en todos los puntos de la superficie; sin embargo, se razona como si fuera así adoptando un valor medio n del número de capas moleculares adsorbidas en los diferentes puntos; en estas condiciones la multicapa limita un cilindro de radio r_k dado por la fórmula de Kelvin

$$r_k = - \frac{2\sigma v}{RT \log P/P_0} = \frac{4.14}{\log P/P_0} \quad (\text{para } N_2 \text{ a } -195^\circ\text{C}) \quad (32)$$

Para cada presión relativa P/P_0 corresponde un número estadístico n que expresa el número de capas monomoleculares que tapi - zan el interior de la pared del capilar.

Si t es el espesor de la multicapa, el radio del poro viene dado por:

$$r_p = r_k + t \quad (33)$$

Para calcular t en función de la presión relativa P/P_0 , se han propuesto muchas expresiones, como las de Wheeler (91), Shull (95), Halseley (96) y Pierce (90).

El valor dado por Halseley es:

$$t(\text{Å}) = 4,3 n = 4,3 \left\{ \frac{2,171}{\log P/P_0} \right\}^{1/3} \quad (34)$$

y el utilizado por Pierce es $t = 3,6 n$, donde 3,6 es el espesor de una capa de N_2 adsorbida, que se obtiene dividiendo el volumen molecular por el área de una molécula adsorbida 16.2 Å^2 .

El cálculo de la distribución del tamaño de poros está basado en el estudio de la curva de desorción. Si se hace descender la presión relativa P/P_0 desde este valor a $\frac{P-\Delta P}{P_0}$, se desorbe un volumen de gas por unidad de masa ΔV que puede obtenerse gráficamente de la curva de desorción. A consecuencia de esta desorción, empiezan a vaciarse los poros cuyos radios están comprendidos entre r_p y $r_p - \Delta r_p$. Si \bar{r}_p es el valor medio del radio de esos poros, cada poro de radio \bar{r}_p libera un volumen de gas equivalente al contenido en un cilindro de radio r_k a la presión P/P_0 .

Supongamos que sea ΔV_k el volumen liberado por todos-

los poros de radio \bar{r}_p . Si V_p es el volumen total de esos poros tendremos:

$$\Delta V_k = N\pi \bar{r}_k^2 \bar{h} \quad (35)$$

$$V_p = N\pi \bar{r}_p^2 \bar{h} \quad (36)$$

por tanto:

$$\frac{\Delta V_k}{V_p} = \frac{\bar{r}_k^2}{\bar{r}_p^2} = \frac{1}{R} \quad (37)$$

es decir, $V_p = R\Delta V_k \quad (38)$

donde:

$$R = \frac{\bar{r}_p^2}{\bar{r}_k^2} = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k}\right)^2$$

N : representa el número de poros en 1 g. del sólido

\bar{h} : altura media del poro

Por otro lado, en los poros de radio superior a \bar{r}_p , el espesor de la multicapa ha disminuído en Δt , liberándose un volumen de gas ΔV_f . Por tanto se tiene

$$\Delta V = \Delta V_k + \Delta V_f \quad (39)$$

Si ΣA_p representa la superficie total de los poros de radio superiores a r_p , el volumen ΔV_f puede obtenerse por la relación

$$\Delta V_f = \Sigma A_p \Delta n \cdot 0,23 \quad (40)$$

donde Δn es el decrecimiento en el n° estadístico de capas monomoleculares que tapizan el capilar al disminuir la presión relativa de P_1 a P_2 y 0,23 es el volumen de N_2 necesario para formar una monocapa de $1m^2$ de superficie. La superficie total de los poros de radio \bar{r}_p viene dada por la expresión:

$$A_p = \frac{31,2V_p}{\bar{r}_p} \quad (41)$$

en la que el factor 31,2 procede del hecho de que V_p está expresado como el volumen de N_2 contenido en los poros, referido a las condiciones normales; este volumen puede convertirse en el volumen verdadero (geométrico) de poros multiplicando por el factor 0.001558.

A cada valor de P/P_0 corresponde un valor de $R, \Delta n$ y \bar{r}_p , que se han calculado para el N_2 (97).

Tipos de bucles de histéresis

Dependiendo de la influencia que ejerce la morfología de los poros sobre la forma del bucle de histéresis, se pueden clasificar éstos en distintos tipos.

Según De Boer (98), existen cinco formas de bucles de histéresis, cada una de las cuales corresponde a un tipo de sólido poroso diferente.

Everett (99) ha modificado esta clasificación, proponiendo cuatro tipos de bucles de histéresis, si bien es preciso señalar que existen a menudo bucles de histéresis intermedios entre dos o más tipos de los que indican las clasificaciones propuestas.

V.4. Resultados del estudio textural

V.4.1. Adsorción de N₂

Las isothermas de adsorción de N₂ sobre todos los productos de descomposición en vacío del β-oxihidróxido de hierro, fueron realizadas a 77 K por el procedimiento volumétrico anteriormente descrito. En las gráficas 29 a 32 hemos presentado las isothermas de adsorción-desorción de los sólidos objeto de nuestro estudio; en ordenadas figura la cantidad de gas adsorbido en cm³ (c.n.) por gramo de muestra y en abscisas las presiones de equilibrio expresadas como presiones relativas P/P₀.

a) Determinación del área BET

A partir de los datos de adsorción y utilizando la ecuación (18), hemos calculado el área BET de cada una de las muestras. En la fig. 33 aparece a modo de ejemplo la representación BET correspondiente a las muestras β-25 y β-110.

En la fig. 34 hemos representado la variación del área BET con la temperatura de tratamiento. En todos los casos se tomó como valor del área ocupada por una molécula de N₂ en la fase adsorbida, 16,2 Å² (80).

b) Cálculo de la superficie externa y volumen de microporos

En las figs. 35 a 38, se han representado las isoter-

mas α_s correspondientes a cada una de las muestras, utilizándose como material estándar no poroso el producto de partida β -FeOOH.nH₂O ($S_{\text{BET}} = 49,9 \text{ m}^2/\text{g}$).

La elección del β -FeOOH.nH₂O como material de referencia se debe a dos razones: en primer lugar, se trata de un material que no posee poros menores de 90 \AA (ver página 104); por otra parte, de esta forma se evita el trabajar con materiales de distinta naturaleza química.

Los valores de α_s para cada presión relativa se recogen en la tabla A-1 del apéndice.

Los resultados obtenidos para el volumen de microporos V_p y superficie externa (S_e) para cada una de las muestras se recogen en la tabla XI.

En el cálculo del volumen de microporos se ha tomado para el N₂ la densidad del líquido a 77 K ($\rho = 0.8081 \text{ g/cm}^3$).

c) Cálculo de las distribuciones de radios de poros

En las figs. 39 a 45, se han representado las curvas de distribución de radios de poros correspondientes a cada una de las muestras. Se han obtenido mediante el método de Pierce (94), tomando como valor del espesor, $t = 3,6 \text{ n}$, siendo $n = \left\{ \frac{2,171}{\log.P/P_0} \right\}^{1/3}$

En dichas curvas se representan en abscisas los valores de \bar{r}_p y en ordenadas $\Delta V_p / \Delta r_p$.

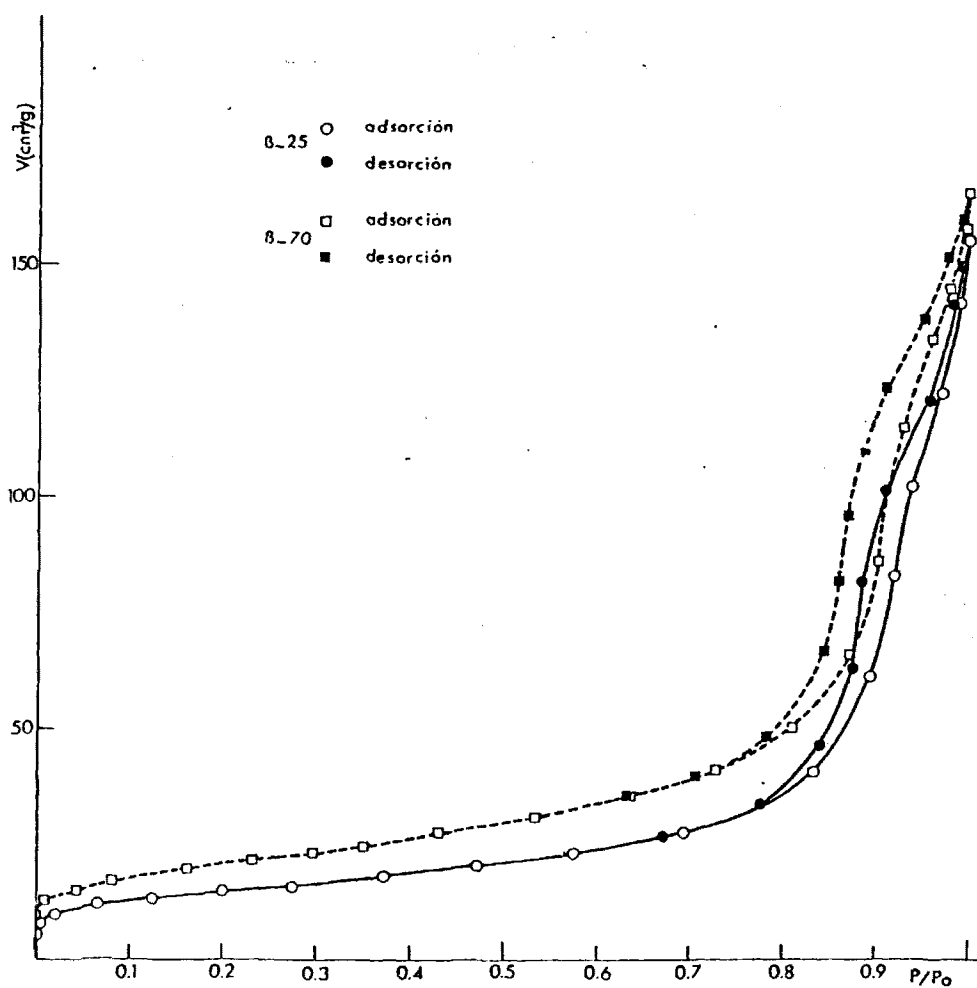


Fig. 29. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a las muestras β -25 y β -70.

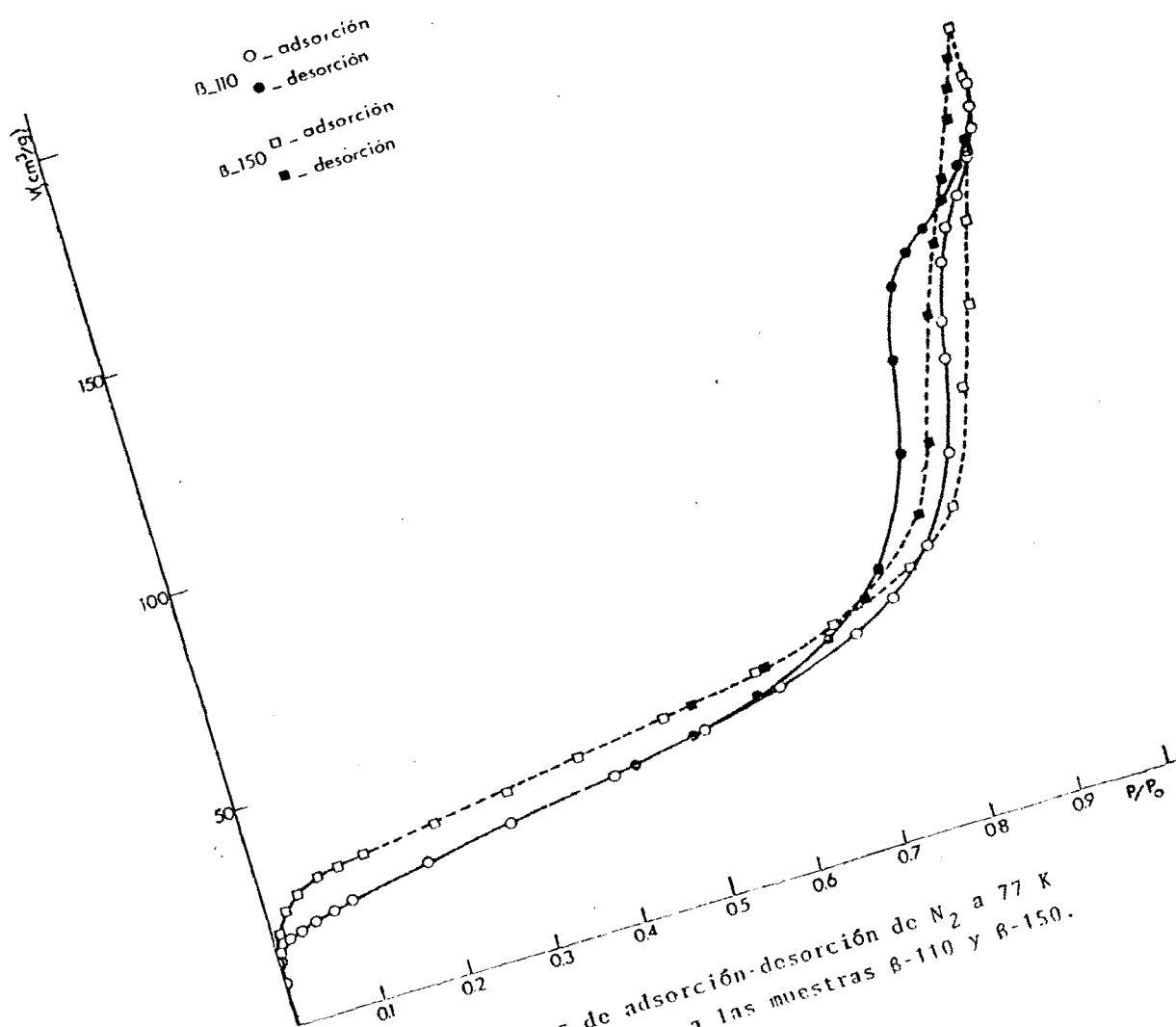


Fig. 30. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a las muestras B-110 y B-150.

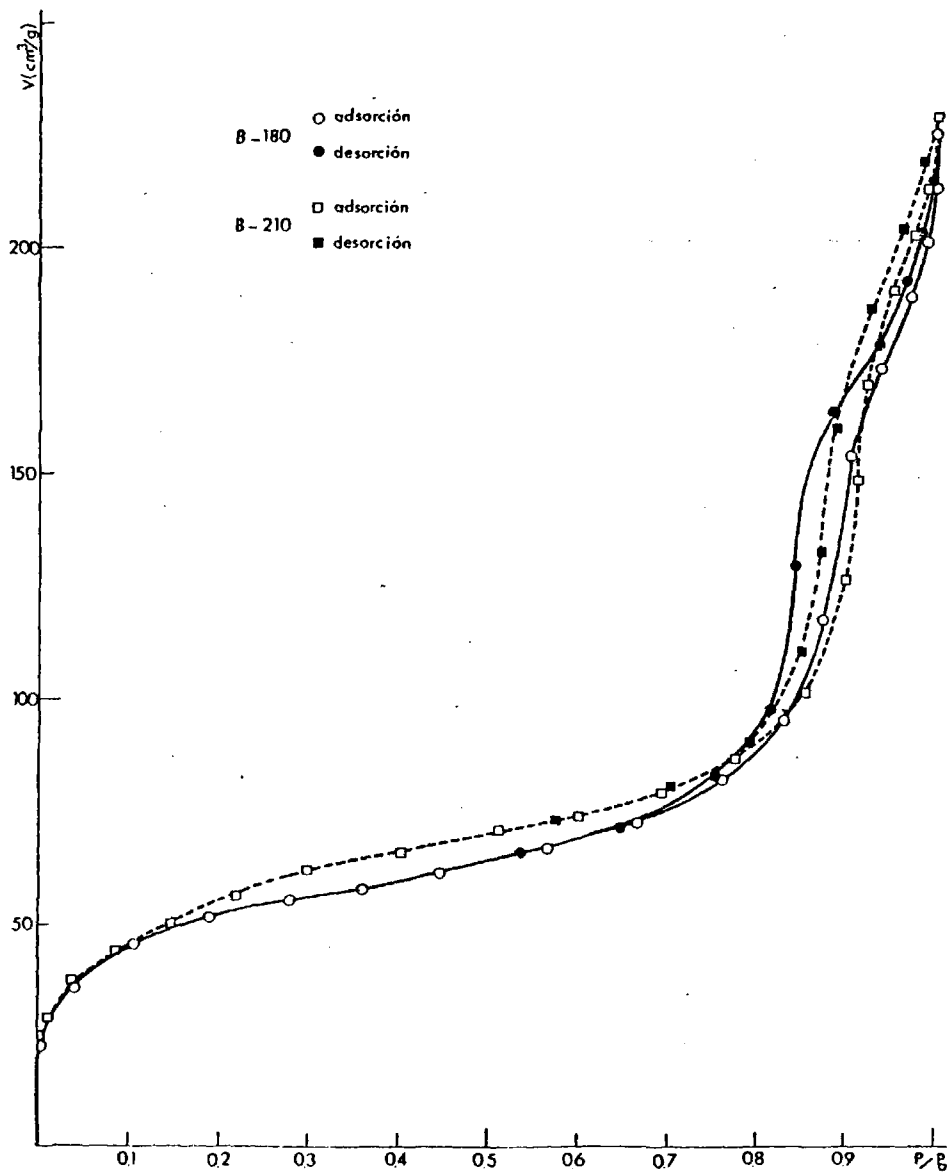


Fig. 31. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K correspondientes a las muestras β-180 y β-210.

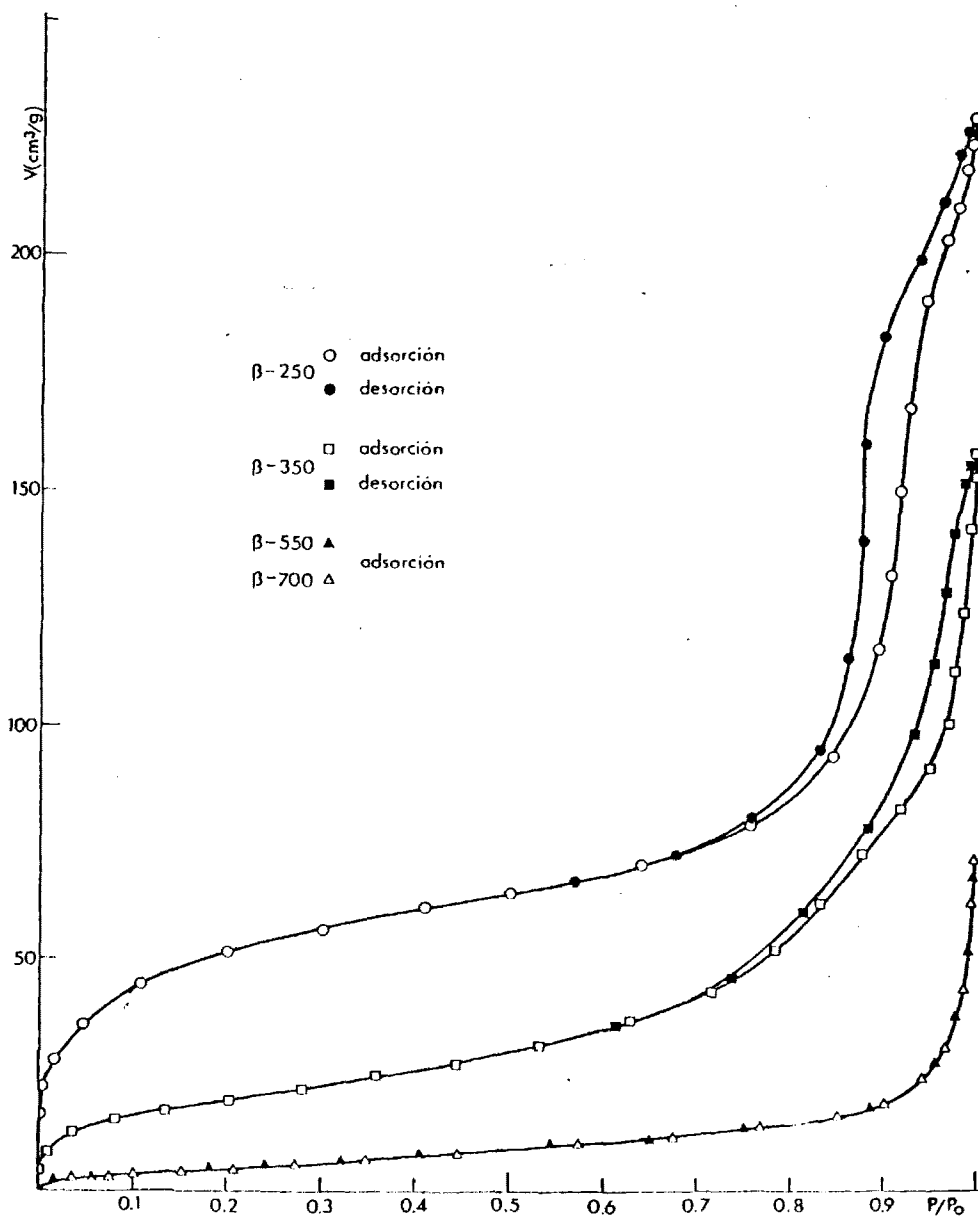


Fig. 32. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a las muestras β -250, β -350, β -550 y β -700.

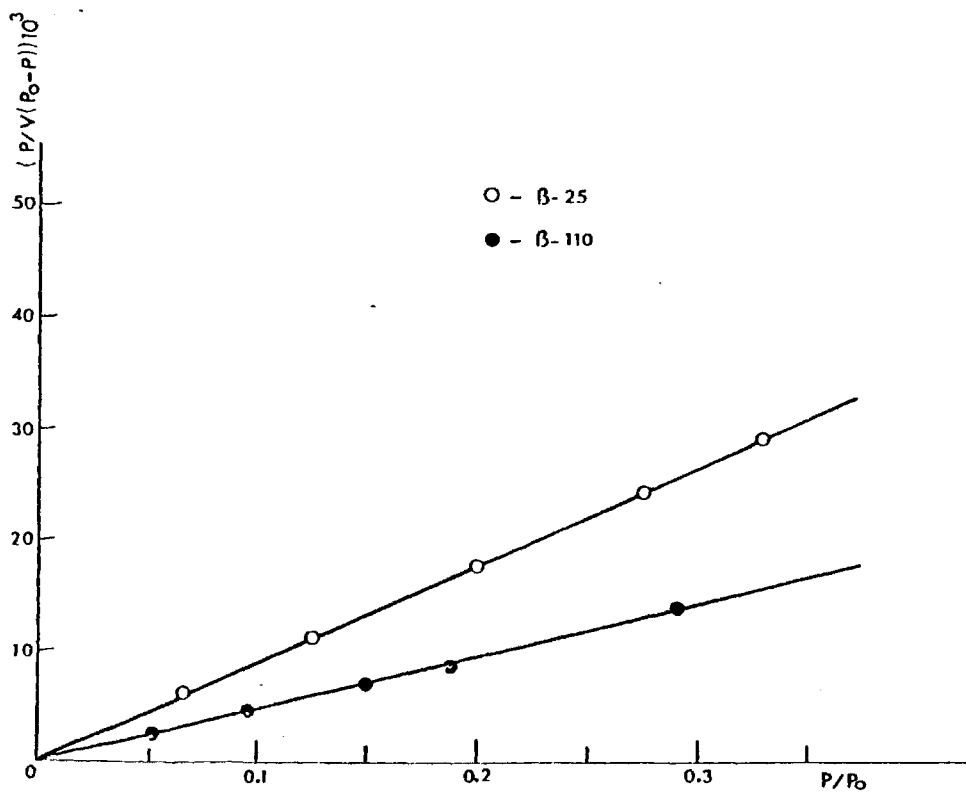


Fig. 33. Representaciones BET correspondientes a la adsorción de N_2 en las muestras β -25 y β -110.

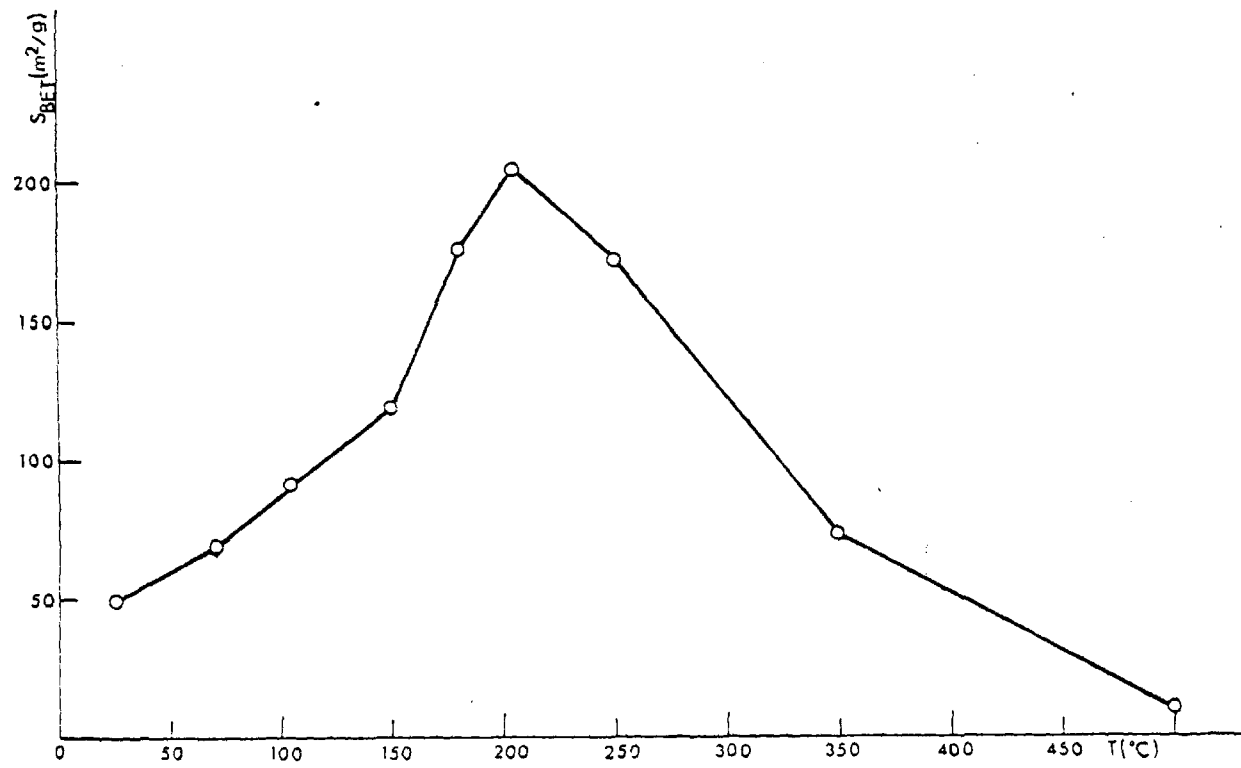


Fig. 34. Variación del área BET en función de la temperatura de tratamiento de los productos de descomposición en vacío del $B-FeOOH.nH_2O$.

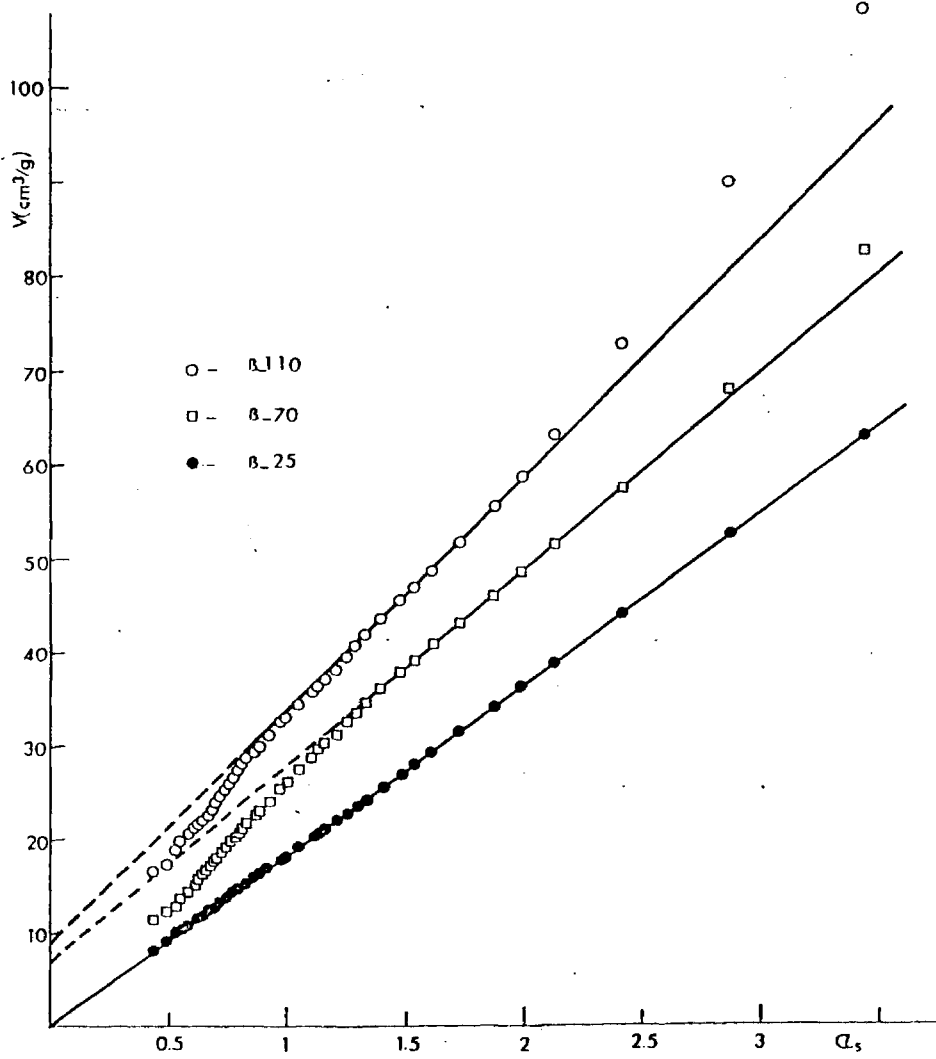


Fig. 35. Isothermas α_s correspondientes a las muestras B-25, B-70 y B-110.

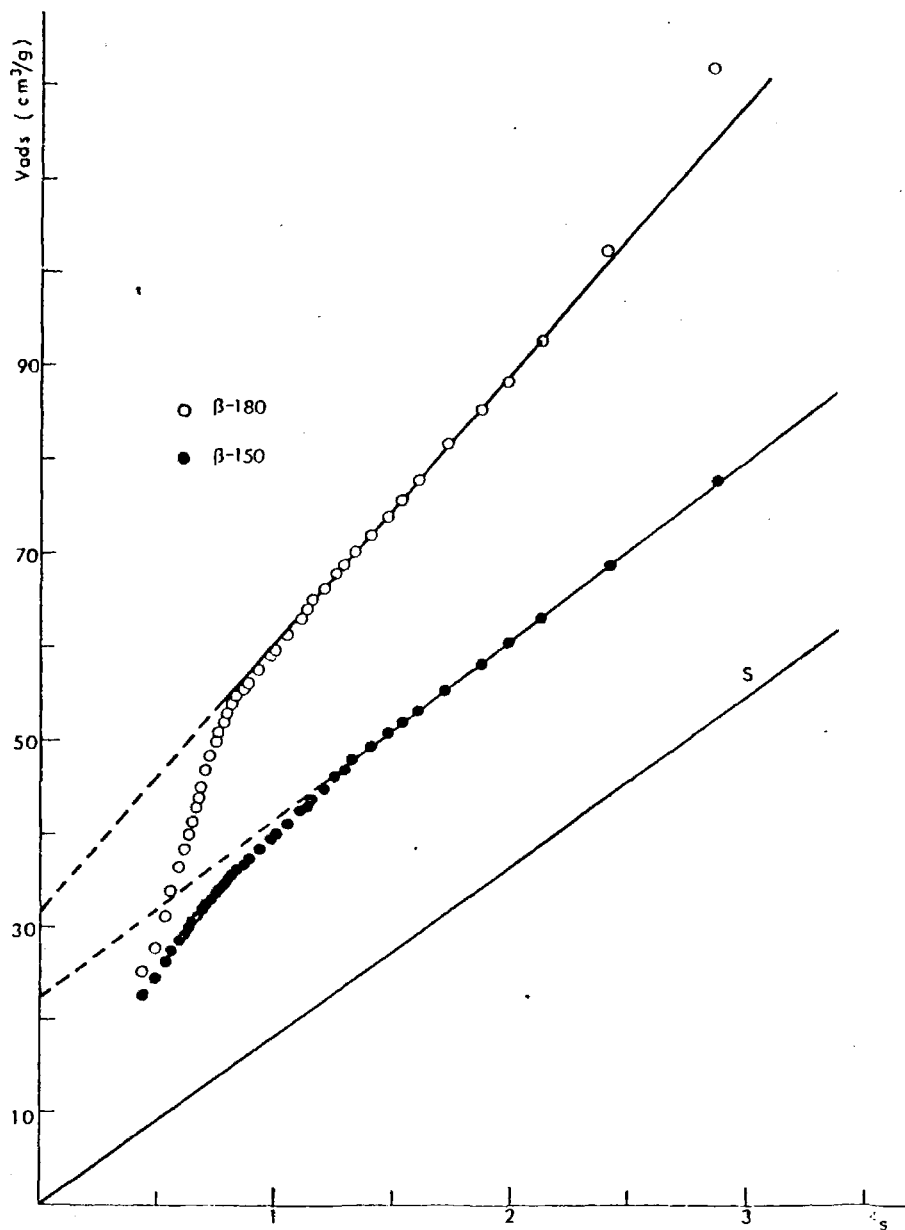


Fig. 36. Isotermas α_s correspondientes a las muestras β -150 y β -180.

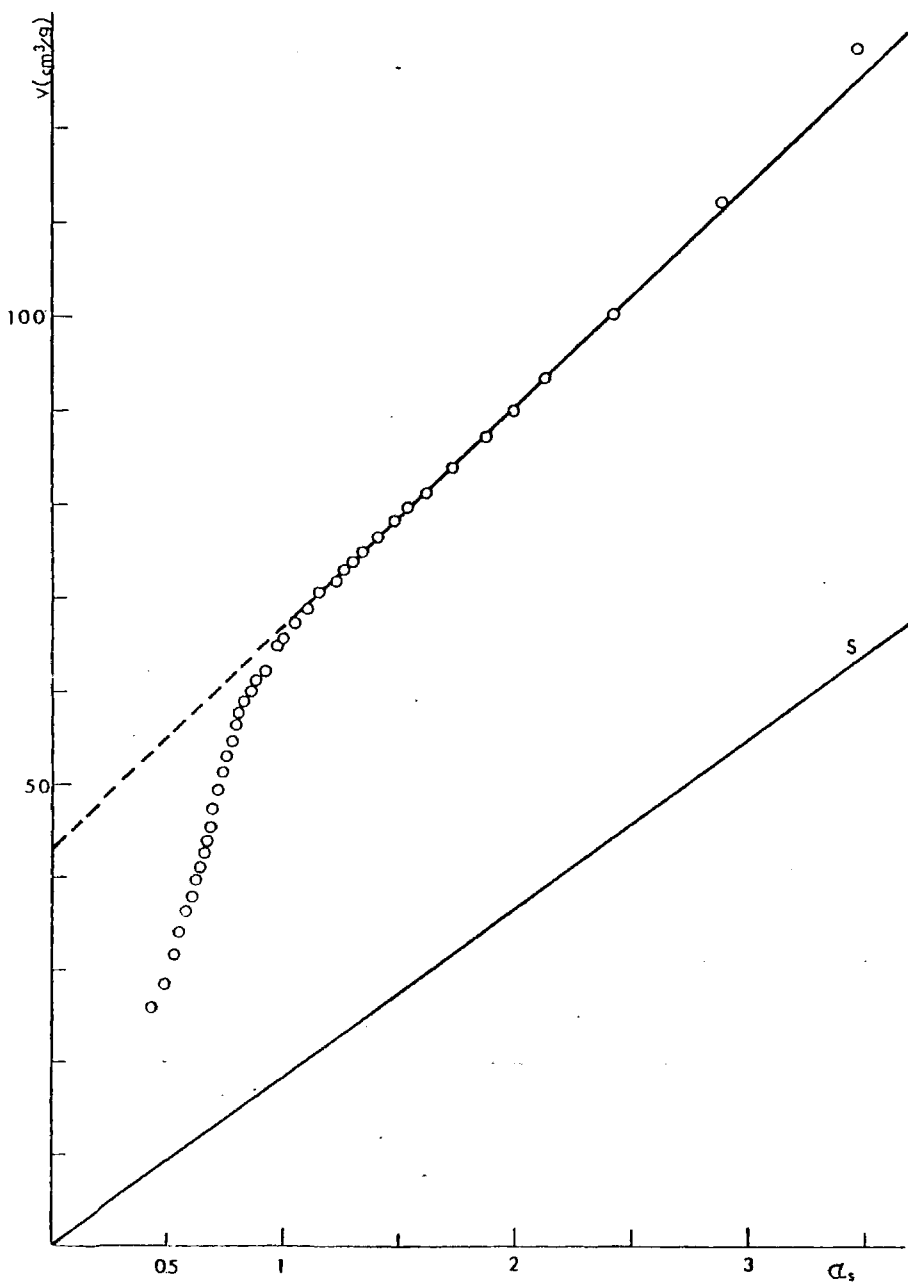


Fig. 37. Isoterma α_s correspondiente a la muestra β -210.

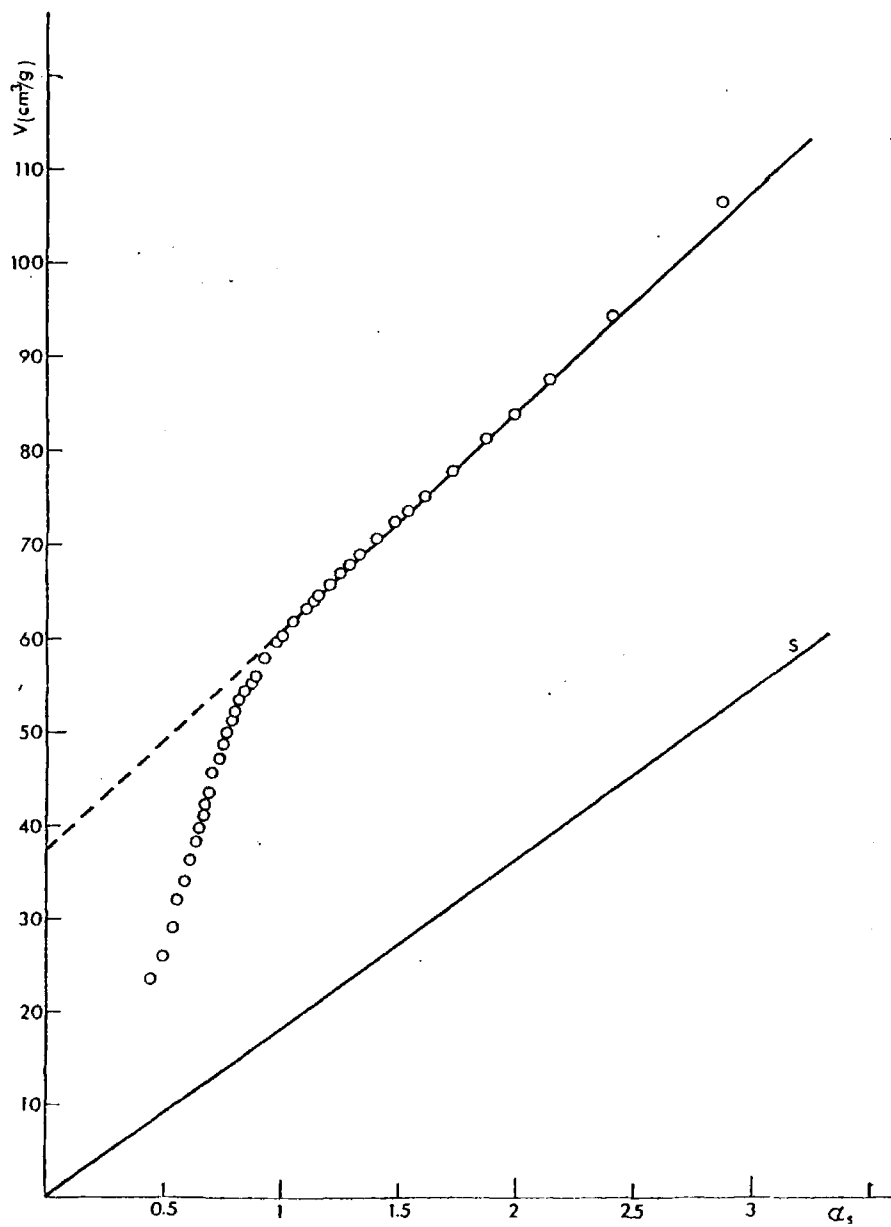


Fig. 38. Isotherma α_s correspondiente a la muestra β -250.

TABLA XI. Magnitudes texturales de los productos de descomposición térmica en vacío del β -FeOOH.nH₂O obtenidas a partir de los datos de adsorción de N₂.

| MUESTRA | S_{BET} (m ² /g) | S_e (m ² /g) | V_p (cm ³ , c.n.) | V_p (cm ³ /g) |
|--------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| β -25 | 49,9 | 49,9 | 0,0 | 0,0 |
| β -70 | 69,6 | 57,0 | 7,0 | 0,0108 |
| β -110 | 91,9 | 53,9 | 9,0 | 0,0139 |
| β -150 | 119,1 | 52,0 | 22,5 | 0,0348 |
| β -180 | 178,1 | 78,4 | 31,7 | 0,0491 |
| β -210 | 205,5 | 64,8 | 43,0 | 0,0665 |
| β -250 | 172,6 | 63,2 | 38,0 | 0,0585 |

El valor obtenido para la superficie específica de la muestra β -25 por microscopía electrónica es 53,0 m²/g. Como valor de la densidad se tomó 3,5 m²/g. (100).

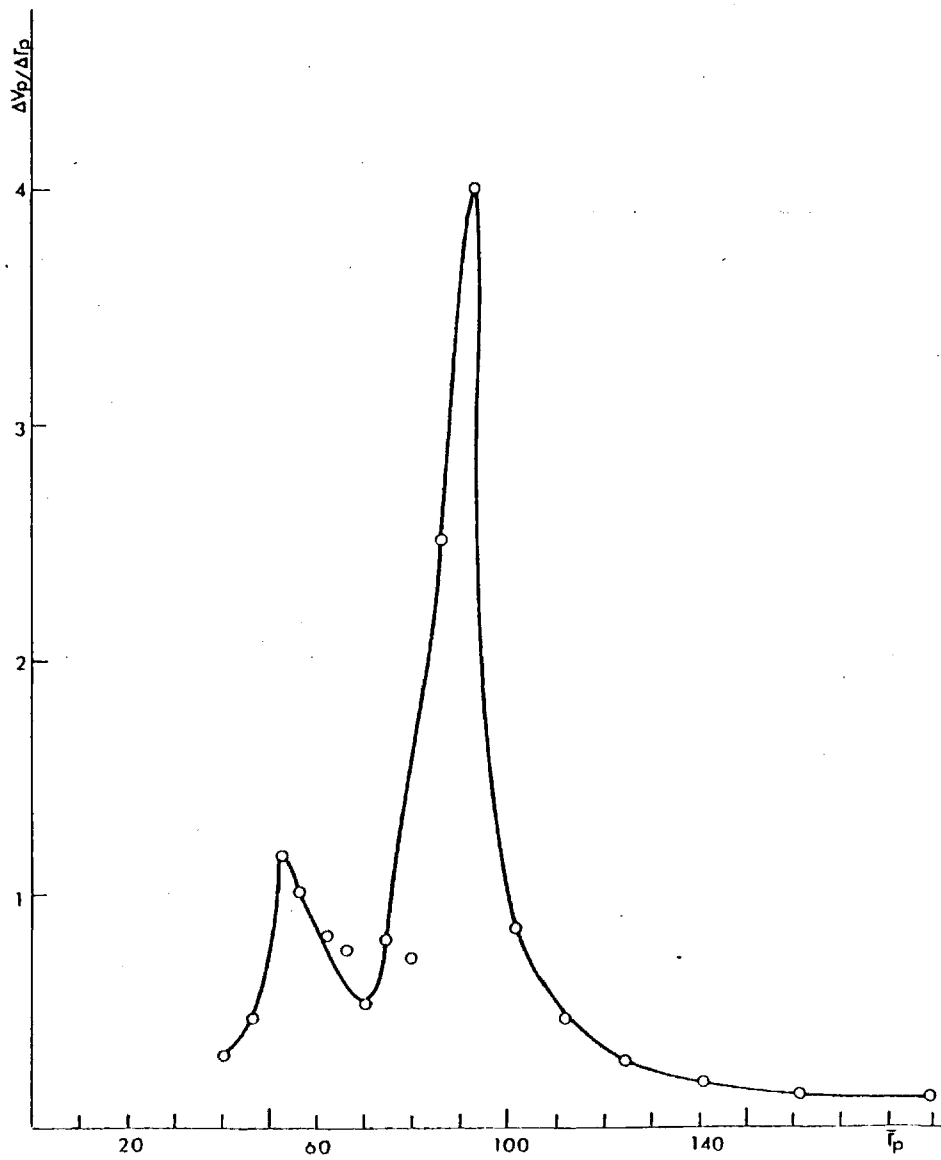


Fig. 39. Distribución de radios de poros en la muestra β -25.

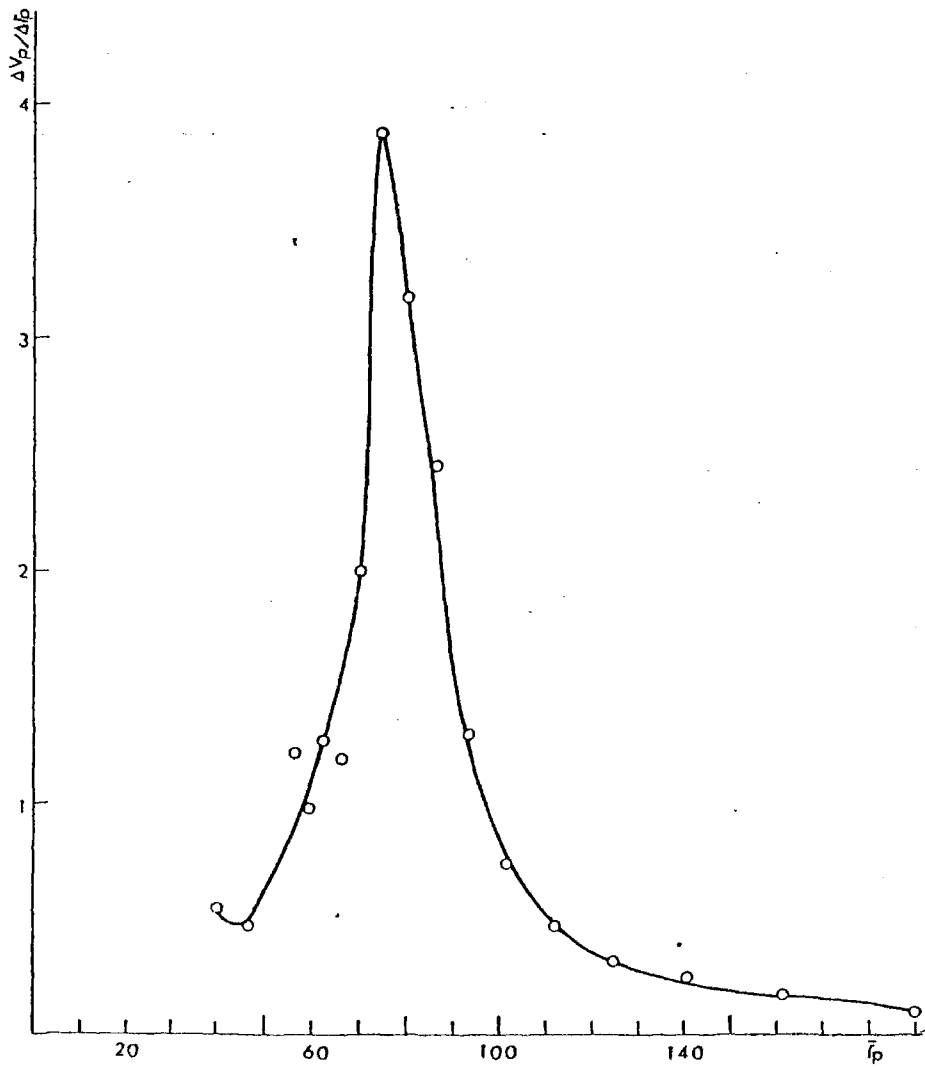


Fig. 40. Distribución de radios de poros en la muestra β -70.

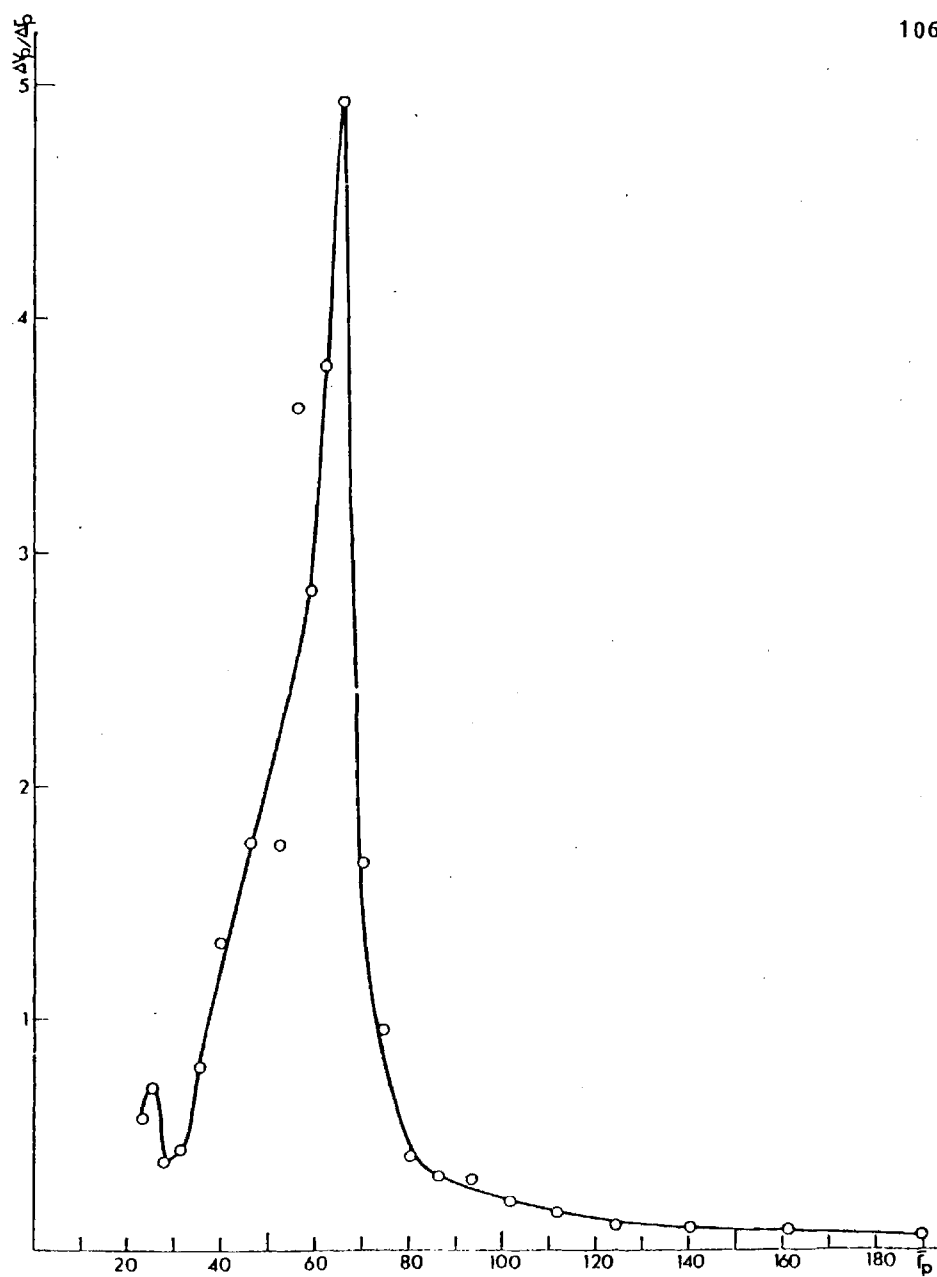


Fig. 41. Distribución de radios de poros en la muestra β -110.

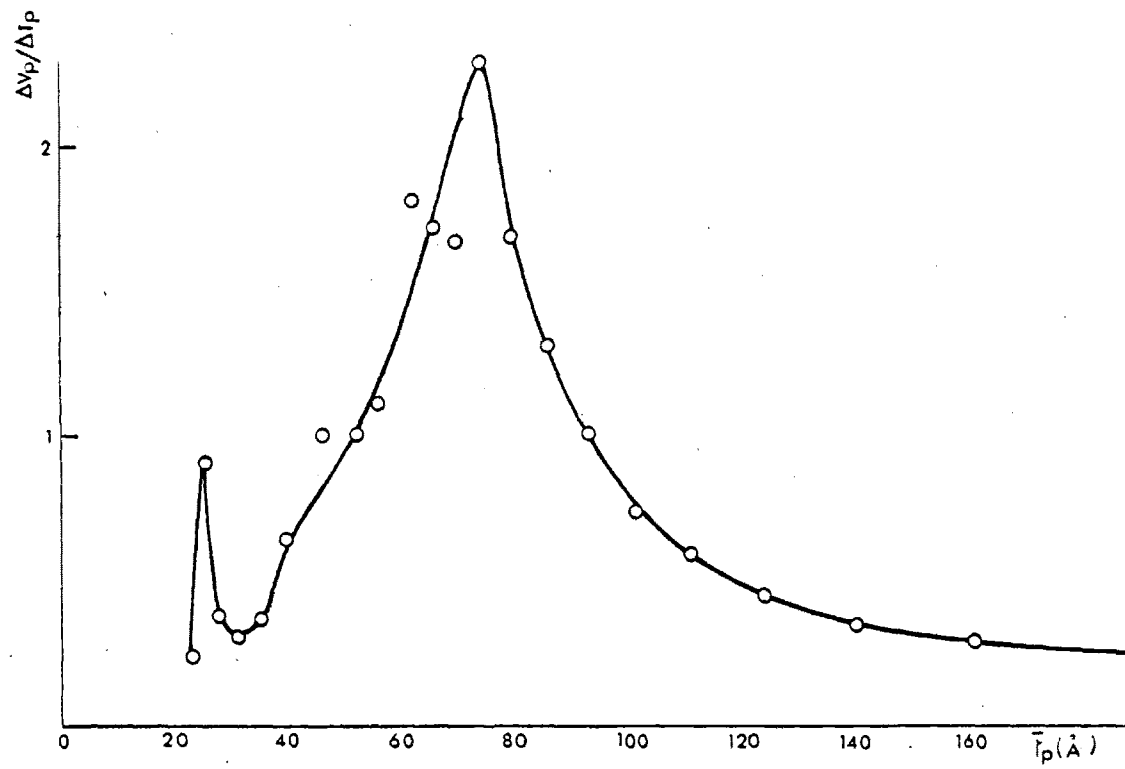


Fig. 42. Distribución de radios de poros en la muestra β -150.

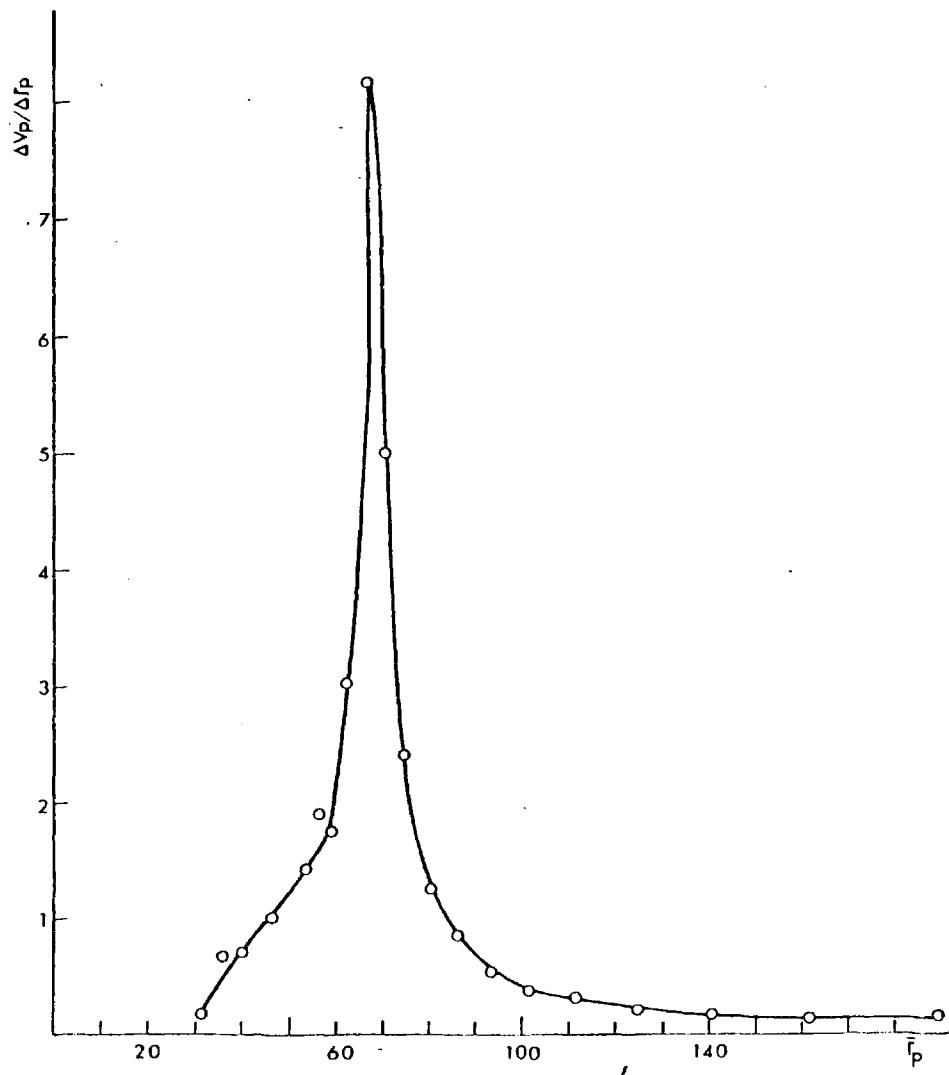


Fig. 43. Distribución de radios de poros en la muestra β -180.

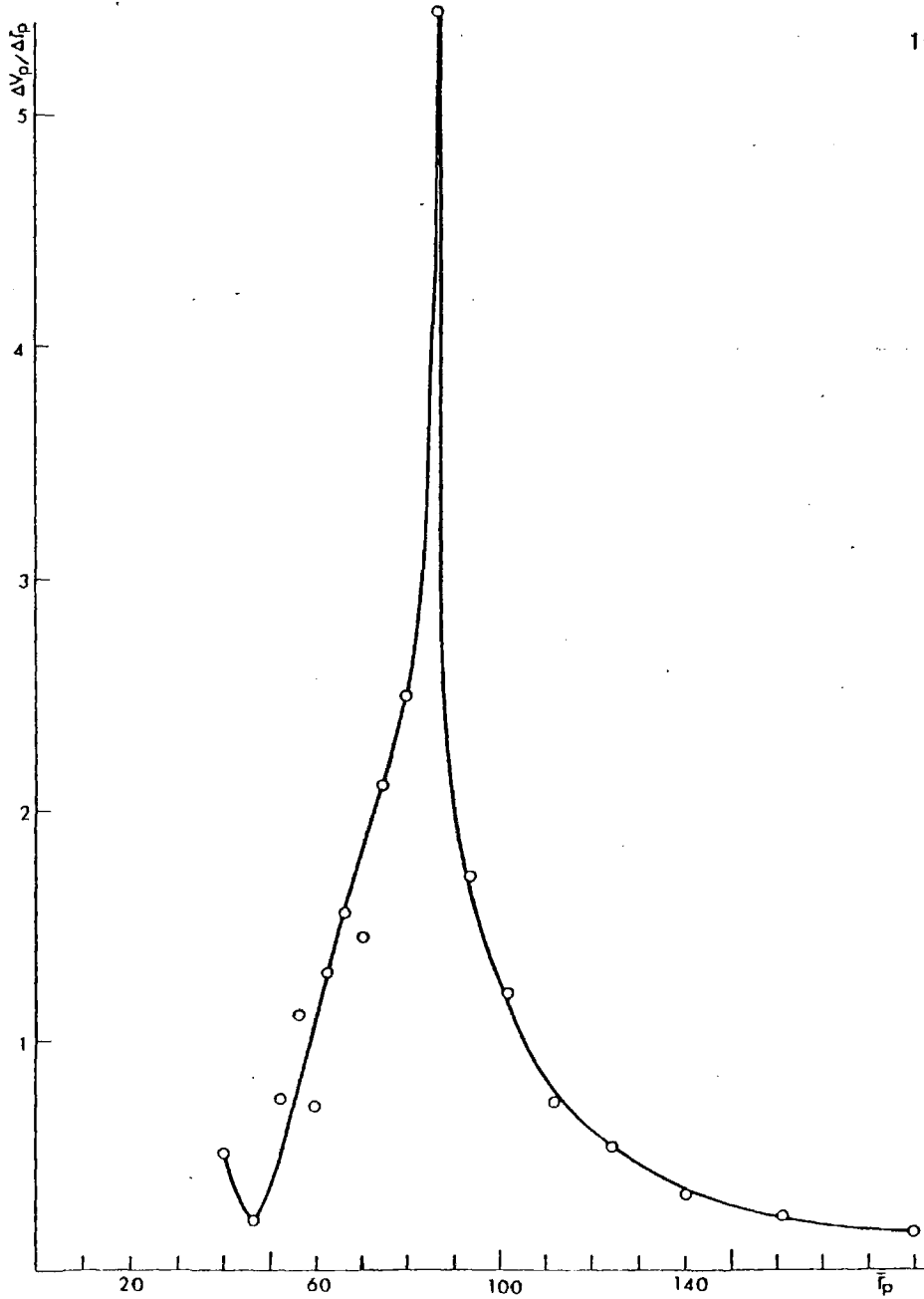


Fig. 44. Distribución de radios de poros en la muestra B-210.

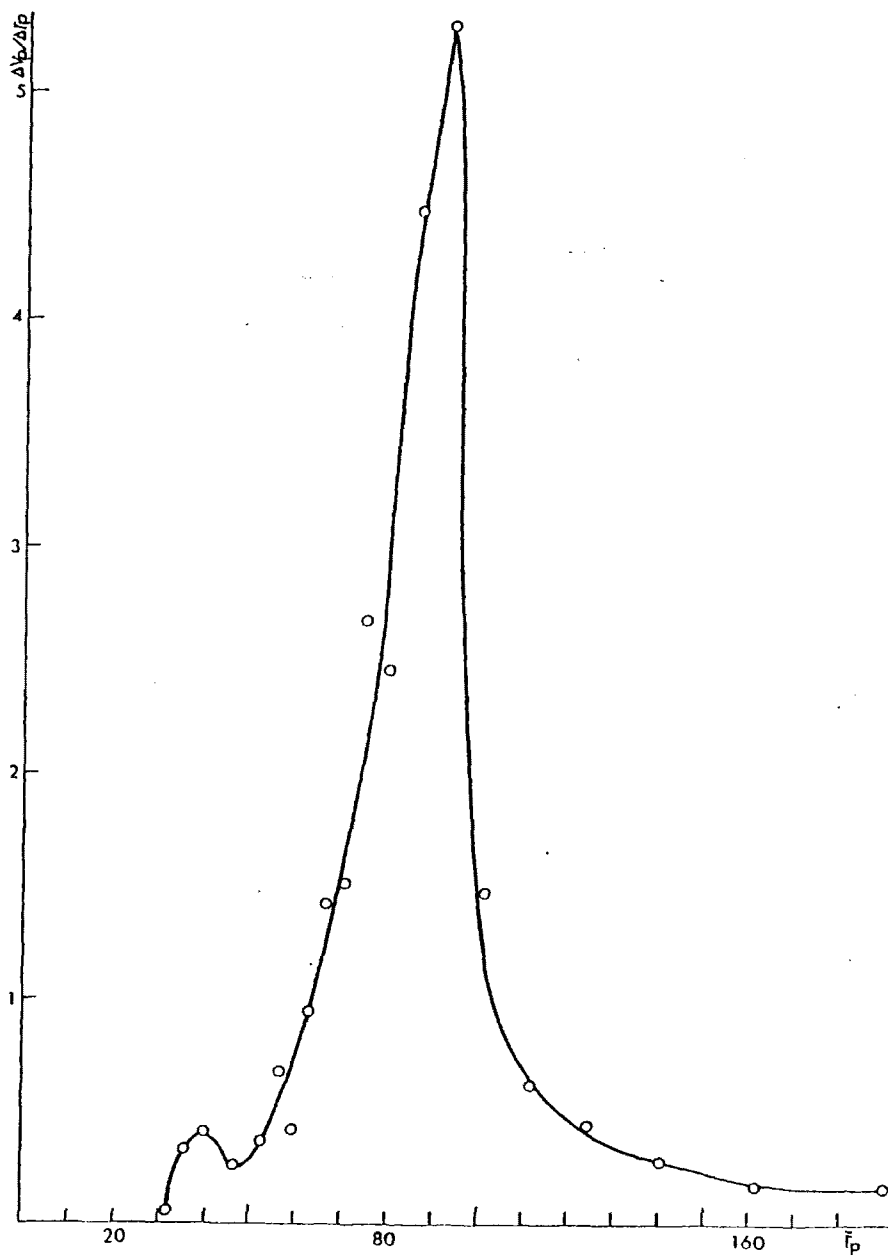


Fig. 45. Distribución de radios de poros en la muestra β -250.

V.4.2. Adsorción de Argon

En la fig. 46 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de Argon a 77 K de las muestras β -25 y β -150. Como en los casos anteriores se representa en ordenadas los valores del volumen adsorbido expresado en cm^3 de gas en condiciones normales por gramo de adsorbente, y en abscisas los correspondientes valores de la presión relativa, P/P_0 .

a) Determinación del área BET

A partir de los datos de adsorción y mediante la ecuación (18) hemos calculado los valores del área BET de las citadas muestras. Utilizando como valor del área ocupada por una molécula de Argon en la fase adsorbida $13,8 \text{ \AA}^2$ (82), se obtienen los siguientes valores:

- S_{BET} del producto de partida, $\beta\text{-FeOOH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$: $46.8 \text{ m}^2/\text{g}$
- S_{BET} de la muestra tratada a 150°C : $114.1 \text{ m}^2/\text{g}$

b) Determinación del área externa y volumen de microporos

Como material de referencia hemos tomado la muestra β -25 por las razones apuntadas anteriormente.

Los valores α_s para cada presión relativa se recogen en la tabla A-II del apéndice.

La isoterma α_s correspondiente a la muestra β -150 se representa en la fig. 47 obteniéndose un volumen de microporos $V_p(\text{Ar}) =$

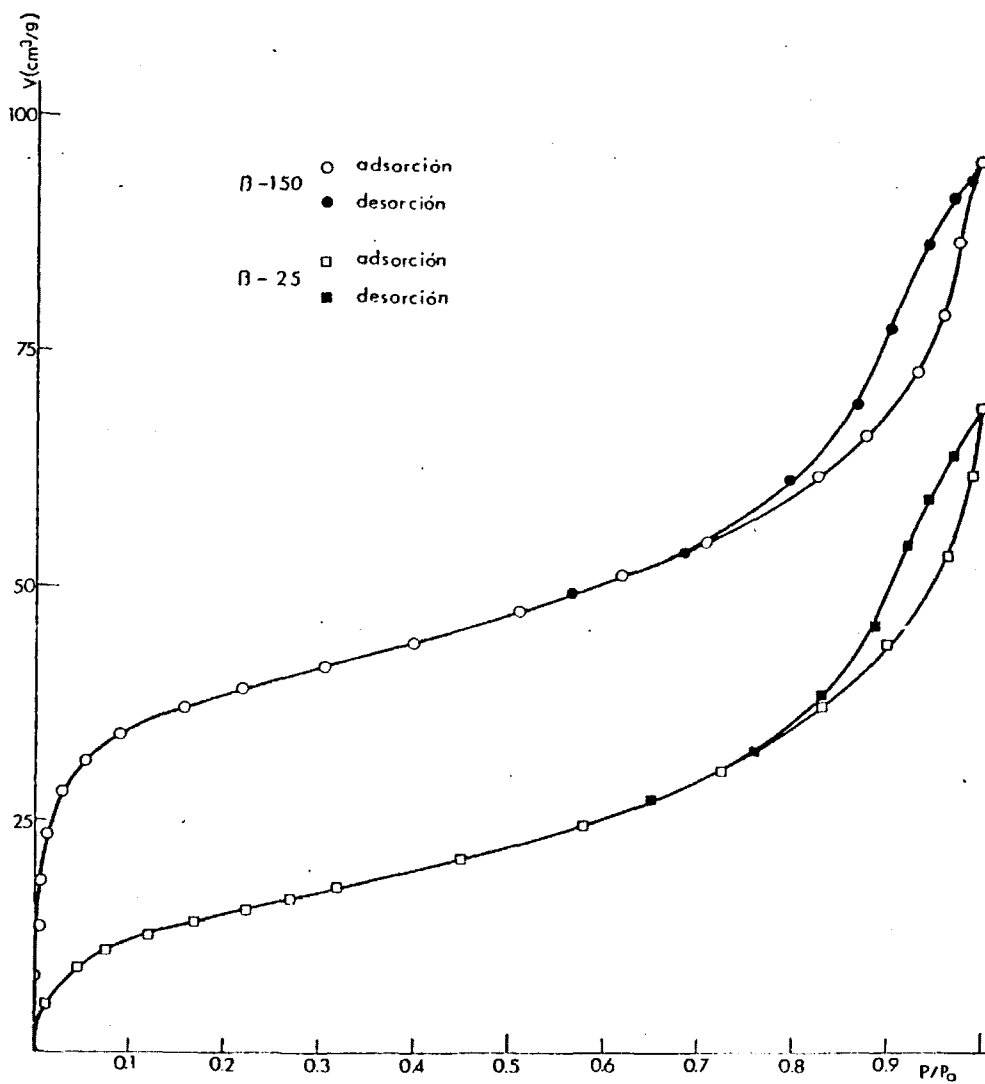


Fig. 46. Isothermas de adsorción-desorción de Argon a 77 K correspondientes a las muestras β -25 y β -150.

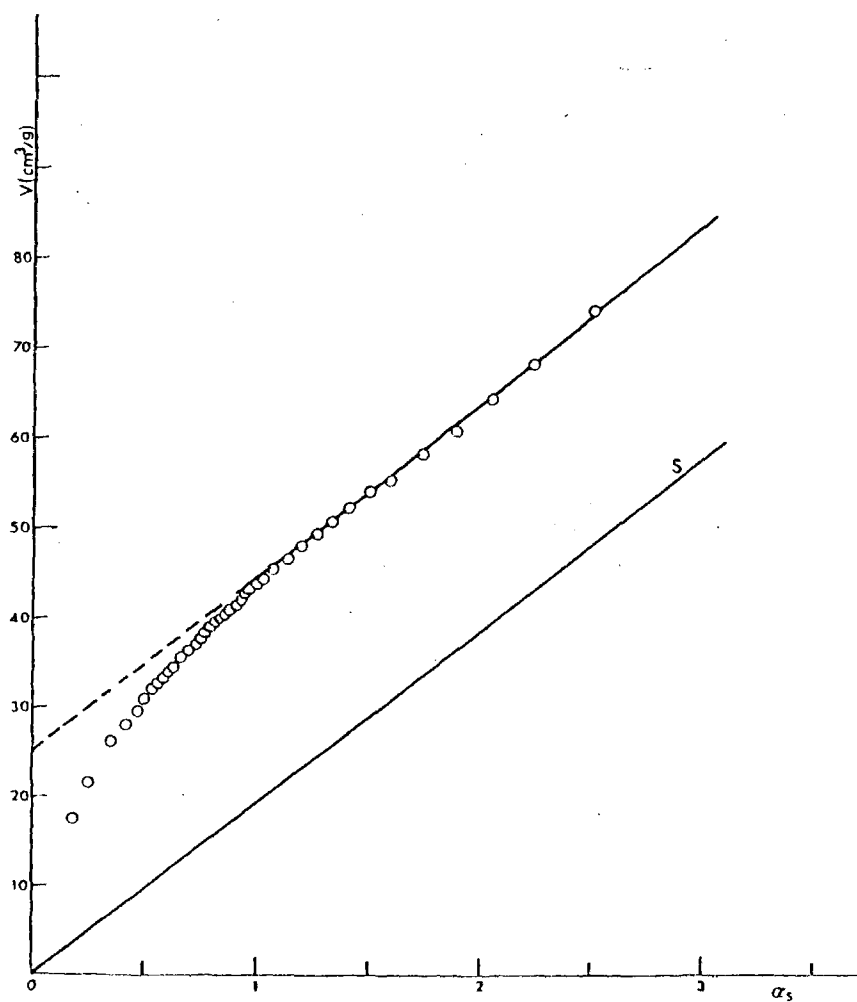


Fig. 47. Representación α_s correspondiente a la muestra β -150.

= 0,0303 cm³/g y un área externa S_e (Ar) = 46,9 m²/g.

V.4.3. Discusión: Evolución de la textura.

Todas las isotermas de adsorción de nitrógeno de las muestras tratadas a temperaturas comprendidas entre 25 y 350°C, pertenecen al tipo IV de la clasificación de BDDT (71) presentando un bucle de histéresis análogo al tipo A de la clasificación de De Boer (98).

La forma de las isotermas, así como la presencia de histéresis, sugiere la existencia de poros de radio medio en estos materiales. Por otra parte, en estas isotermas el bucle de histéresis se ensancha ligeramente en la zona de presiones altas, siendo este efecto más acusado en las isotermas correspondientes a las muestras β -25, β -110 y β -250. Puede considerarse, por tanto, que estos bucles de histéresis son intermedios entre los tipos A y E de De Boer, lo que sería indicativo de la presencia de poros tubulares con entradas difíciles, o bien en forma de botella, presentando "cuellos" relativamente cortos (101).

Para las muestras tratadas a 550 y 700°C, es decir, cuando el material es α -Fe₂O₃, se obtienen isotermas de adsorción prácticamente coincidentes, reversibles y pertenecientes al tipo II de la clasificación de BDDT.

La comparación de las isotermas, muestra que la cantidad adsorbida para una misma presión relativa, aumenta progresivamente en las muestras tratadas entre 25 y 210°C, disminuyendo en las correspondientes a temperaturas de tratamiento de 250, 350, 550 y 700°C.

El análisis de las isotermas pone de manifiesto un aumento del área BET, para temperaturas de tratamiento comprendidas entre 25 y 150°C (figs. 29 y 30) que coincide con un aumento del volumen de microporos determinado por el método α_s (Tabla XI).

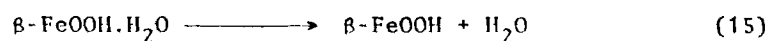
Es interesante señalar que el aumento en el área BET entre 25 y 150°C es prácticamente lineal (fig. 33). Las implicaciones de este hecho se discutirán más adelante.

En lo que se refiere a la superficie externa, los valores obtenidos por el método α_s son muy próximos a los determinados por microscopía electrónica y su variación en este intervalo de temperaturas es pequeña.

Por otra parte, en las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de la muestra sin tratar, y tratada a 70, 110 y 150°C (figs. 18, 19, 20 y 21) podía observarse que la morfología de los cristales no se ha modificado. Además, los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a estas mismas muestras permiten establecer que se trata en todos los casos del material inicial sin alterar.

A la vista de estos resultados, puede pensarse, que el aumento encontrado en el volumen de microporos al variar la temperatura de tratamiento entre 25 y 150°C, se debe a la eliminación del agua contenida en los túneles característicos de la estructura de la akaganeita sintética.

En efecto, en el tratamiento a 150°C en vacío, la muestra sufre una pérdida de agua de aproximadamente el 10% de su contenido inicial, que corresponde a la pérdida teórica para el proceso



Este hecho viene apoyado por los resultados obtenidos por espectroscopía en el infrarrojo; en el espectro correspondiente a esta muestra (fig.13), la banda de absorción a 1620 cm^{-1} correspondiente a la deformación angular H-O-H de la molécula de agua, prácticamente ha desaparecido.

Por otra parte, y de forma análoga a como se procedió en el producto de partida (ver pág.35) hemos analizado el contenido en Cl^- de esta muestra obteniéndose un valor de 2% en peso. Parece pues, que a pesar de obtenerse un $\beta\text{-FeOOH}$ anhidro, existe una pequeña proporción de iones cloruro en la estructura de la akaganeita sintética.

Llegados a este punto, parece interesante intentar correlacionar el valor del volumen de microporos obtenido en la adsorción de N_2 con el que se puede deducir a partir de la estructura cristalina tipo holandita.

El número de celdas unidad existente por gramo de sólido es el siguiente:

$$N_{\text{c.u.}} = \frac{6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec/mol}}{91,05 \text{ g/mol}} \cdot \frac{1}{8 \text{ molec/c.u.}} = 8.10^{20}$$

que sería asimismo el número de moléculas de agua más el de iones cloruro existentes por gramo de sólido, si no existe más que un ión Cl^- o una molécula de H_2O por celda unidad.

Suponiendo que todas estas celdas unidad se vacían en

el tratamiento a 150°C y posteriormente se ocupan en la adsorción de N_2 por dicho gas, es obvio que el número máximo de moléculas de N_2 que cabría en estos túneles por gramo de sólido, sería asimismo 8×10^{20} . Este número de moléculas de N_2 equivale a 0.038 g. de N_2 /g. de sólido y expresado como volumen en c.n. es 30 cm^3 .

Es preciso señalar que para este cálculo solo hemos considerado los túneles grandes de la estructura, es decir, los que tienen 24 \AA^2 de sección, ya que sólo en ellos cabe la molécula N_2 . En efecto, en la fig. 48, podemos observar que existen otros túneles de $6,1 \text{ \AA}^2$ de sección que no serían accesibles al adsorbato. El conjunto de espacio vacío accesible al adsorbato constituye así un 10,7% del volumen sólido.

El volumen de microporos determinado para la muestra β -150 por el método α_s es 22.5 cm^3 (c.n.) que es la ordenada correspondiente a la curva α_s (β -150) de la fig. 36. El acuerdo puede considerarse como muy satisfactorio teniendo en cuenta que si bien es probable que como indica el espectro IR de esta muestra (pag. 54), prácticamente no queda agua molecular, nuestros datos de análisis químico sugieren la existencia de aproximadamente un 2% de cloro para la muestra tratada hasta 150°C.

Puede concluirse pues que los canales existentes en la estructura tipo holandita característica del β -FeOOH una vez evacuada a temperaturas del orden de 150°C son accesibles a las moléculas de N_2 , por lo que dadas sus dimensiones ($4.9 \times 4,9 \text{ \AA}^2$ de sección), deben considerarse como microporos y la akaganeita como un material microporoso.

Sobre la base de estas ideas resulta lógica la variación lineal del área BET con la temperatura de tratamiento entre 25 y 150°C (fig. 33) ya que en el proceso de adsorción se va ocupando un volumen de sección constante y altura creciente.

Continuando con el análisis de las isotermas, las curvas obtenidas para las distribuciones de radios de poros de las muestras β -25, β -70, β -110 y β -150, muestran en todos los casos un máximo para valores de r_p entre 60 y 90 Å. En las muestras β -25, β -110 y β -150 aparece además algún máximo menos acusado para valores de \bar{r}_p algo menores.

La aparente presencia de mesoporosidad en estas muestras, que da lugar a la aparición de histéresis, así como a desviaciones de la recta α_s en la región de presiones altas, no ha podido ser detectada en el análisis morfológico mediante microscopía electrónica. Parece pues, que este sistema de poros no procede de la existencia de mesoporos en los propios cristales, sino de los huecos formados en la agrupación de las partículas; en estas condiciones la forma y tamaño de estos huecos deben estar relacionados con la propia forma y tamaño de los somatoides y con su agrupamiento.

Dentro de este contexto, es interesante señalar que Paterson y Tait (15) han efectuado, por medio de la adsorción de N_2 y de microscopía electrónica, un estudio de la porosidad de dos muestras de β -FeOOH preparadas por procedimientos distintos: uno, la hidrólisis prolongada de una solución de $FeCl_3$, obteniendo somatoides análogos a los descritos anteriormente, que denomina muestra 1 y otro por el método de Parfitt *et al* (34) obteniendo cristales de morfología distinta

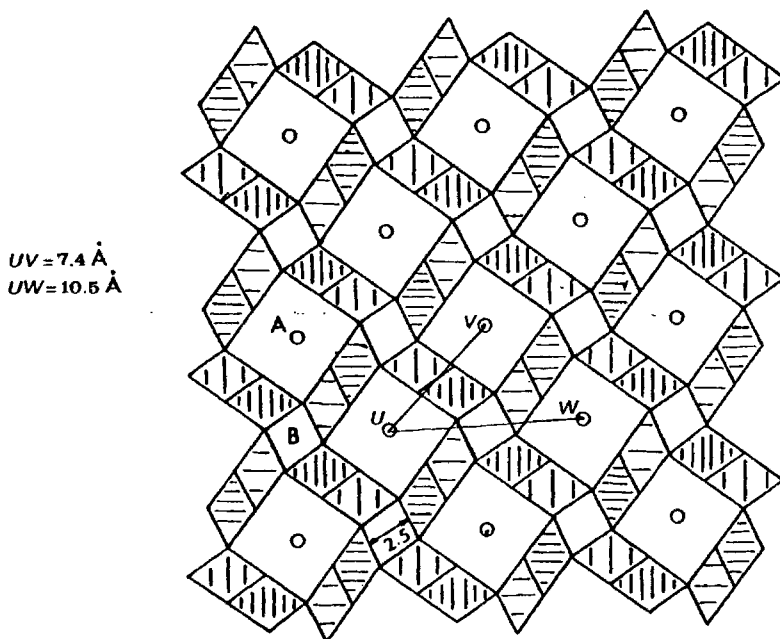


Fig. 48. Esquema de la estructura del β -FeOOH. Los túneles A tienen una sección de 24 \AA^2 y los B de $6,1 \text{ \AA}^2$.

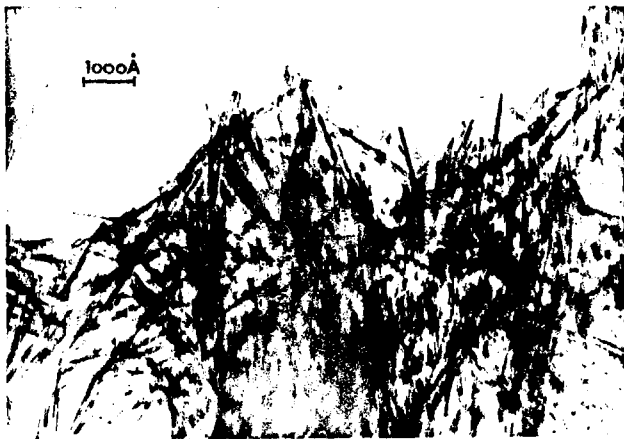


Fig. 49. Micrografía correspondiente a cristales en forma de aguja del oxihidróxido obtenido por el método de Parfitt *et al* y caracterizado como α -FeOOH.

(muestra 2). Del análisis de las isothermas de adsorción de N_2 de las muestras tratadas a $70^\circ C$ y de la distribución de radios de poros, concluyen que, aunque en la muestra 2 se obtienen poros de 63 \AA de radio, el $\beta\text{-FeOOH}$ es un sólido no poroso con un hábito estructural análogo al de cilindros sólidos propuestos por Watson *et al* (10), siendo la formación de agregados entre partículas la responsable de la porosidad observada.

Por nuestra parte, hemos efectuado la preparación del oxihidróxido por el método de Parfitt *et al* como indicamos en la página 24. De esta forma se obtienen unos cristales de morfología muy diferente a los somatoides ya descritos y análogos a los obtenidos por Paterson y Tait (fig. 49). A la vista de esta sorprendente diferencia morfológica de dos oxihidróxidos supuestos iguales, hemos estudiado el compuesto obtenido por difracción de rayos X {caracterización que no fue efectuada por dichos autores (15)} obteniendo un diagrama prácticamente coincidente con el del $\alpha\text{-FeOOH}$, conocido como el mineral goetita (Tabla XII).

En la fig. 50, se representan las curvas de ATD y TG del compuesto obtenido por el método de Parfitt, análogas a las descritas en la bibliografía (102, 103). En el ATD se observa un único efecto endotérmico a $330^\circ C$ que corresponde a la transición a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y que va acompañada de una pérdida de peso del 10,2% entre 280 y $320^\circ C$ como se observa en el TG, prácticamente coincidente con la pérdida de peso teórica experimentada en el proceso

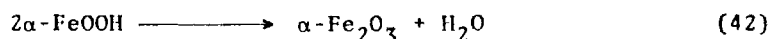


TABLA XII. Resultados obtenidos por difracción de rayos X de la muestra α -FeOOH, obtenida por el método Parfitt.

| α -FeOOH(bibliog.) | | | α -FeOOH(Parfitt) | |
|---------------------------|------------------|-----------|--------------------------|------------------|
| d | I/I ₀ | hkl | d | I/I ₀ |
| 4,97 | 60 | 002 | 4,989 | 40 |
| 4,18 | 100 | 011 | 4,201 | 80 |
| 3,36 | 60 | - | 3,414 | 40 |
| 2,69 | 70 | 013 | 2,688 | 70 |
| 2,58 | 55 | 102 | 2,579 | 60 |
| 2,48 | 40 | 004 | - | - |
| 2,44 | 80 | 111 | 2,459 | 100 |
| 2,30 | 10 | 020 | 2,343 | 20 |
| 2,25 | 60 | 112 , 103 | 2,249 | 50 |
| 2,18 | 60 | - | 2,184 | 40 |
| 2,14 | 10 | - | | |
| 2,09 | 15 | 022 | 2,106 | 10 |
| 2,01 | 20 | 113 | 2,012 | 20 |
| 1,92 | 40 | 104 | 1,915 | 30 |
| 1,80 | 50 | 121 | 1,808 | 30 |
| 1,77 | 30 | 114 | 1,784 | 30 |
| 1,72 | 70 | 122 | 1,719 | 70 |
| 1,69 | 50 | 024 | 1,691 | 40 |
| 1,66 | 40 | 105 , 006 | - | - |
| 1,63 | 10 | - | - | - |
| 1,56 | 65 | 115 | 1,560 | 70 |
| 1,46 | 40 | 106 | - | - |
| 1,45 | 60 | 202 | 1,448 | 40 |
| 1,42 | 50 | 211 | 1,434 | 50 |

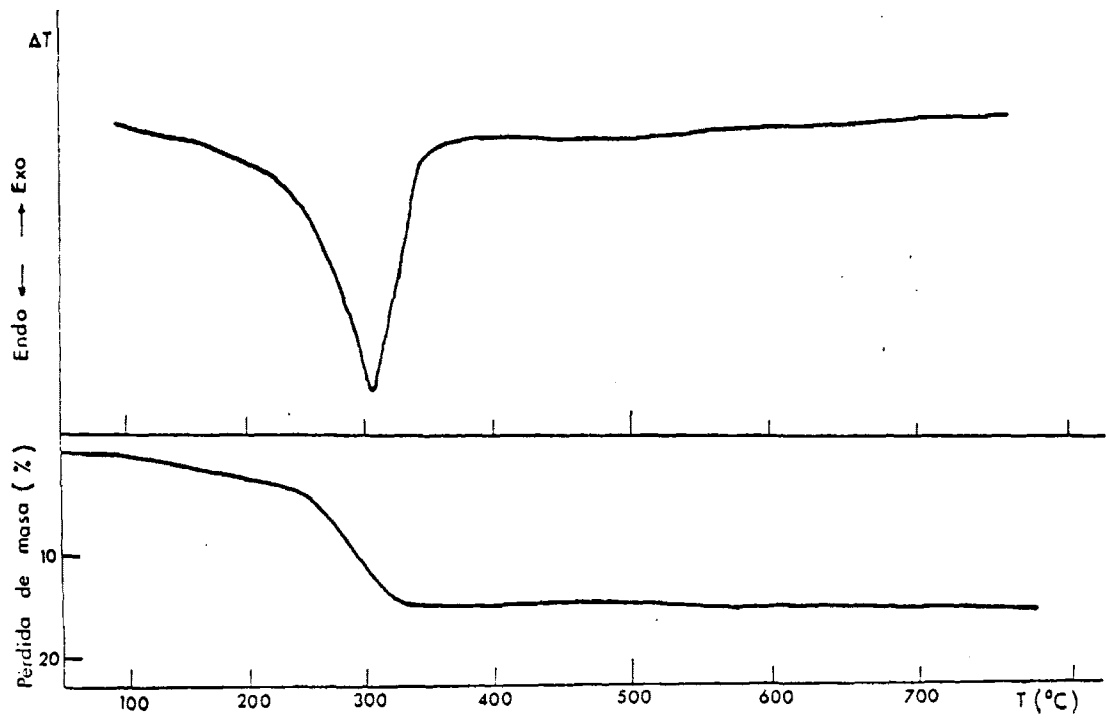


Fig. 50. Diagramas de ATD y TG correspondientes al oxihidróxido de hierro obtenido por el método Parfitt.

122

que es del 10,13%. Sin embargo, hasta temperaturas del orden de 200°C el α -FeOOH experimenta una pérdida continua de un 4% en peso, que muy probablemente se debe a la eliminación de agua adsorbida.

En la fig. 51 se representa la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de esta muestra tratada a 110°C durante 1 hora en vacío, que pertenece al tipo II de la clasificación BDDT aunque la forma del ligero bucle de histéresis que aparece en esta isoterma indica una cierta participación del tipo IV. La muestra así tratada experimenta una pérdida de peso sólo del 4%, debida a la eliminación de agua adsorbida.

A partir de la isoterma de adsorción hemos calculado la distribución de radios de poros por el método de Pierce, representándola en la fig. 52, sin que se observe ningún máximo representativo, lo que parece indicar la ausencia de poros en el oxihidróxido así obtenido.

Es realmente sorprendente que la textura de la muestra 1 obtenida por Paterson y Tait coincida con la de la preparada por nosotros por el método de Parfitt *et al* y viceversa, coincidiendo sin embargo la morfología, por lo que resulta obvio que estos autores han sufrido una confusión en la numeración de las muestras.

Por otra parte, para temperaturas de tratamiento entre 150 y 210°C (muestras β -180 y β -210), se observa un aumento del área y volumen de microporos, mientras que el área externa alcanza un valor máximo cuando la temperatura de tratamiento es de 180°C, para disminuir ligeramente al aumentar la temperatura.

Los diagramas de difracción de rayos X correspondien-

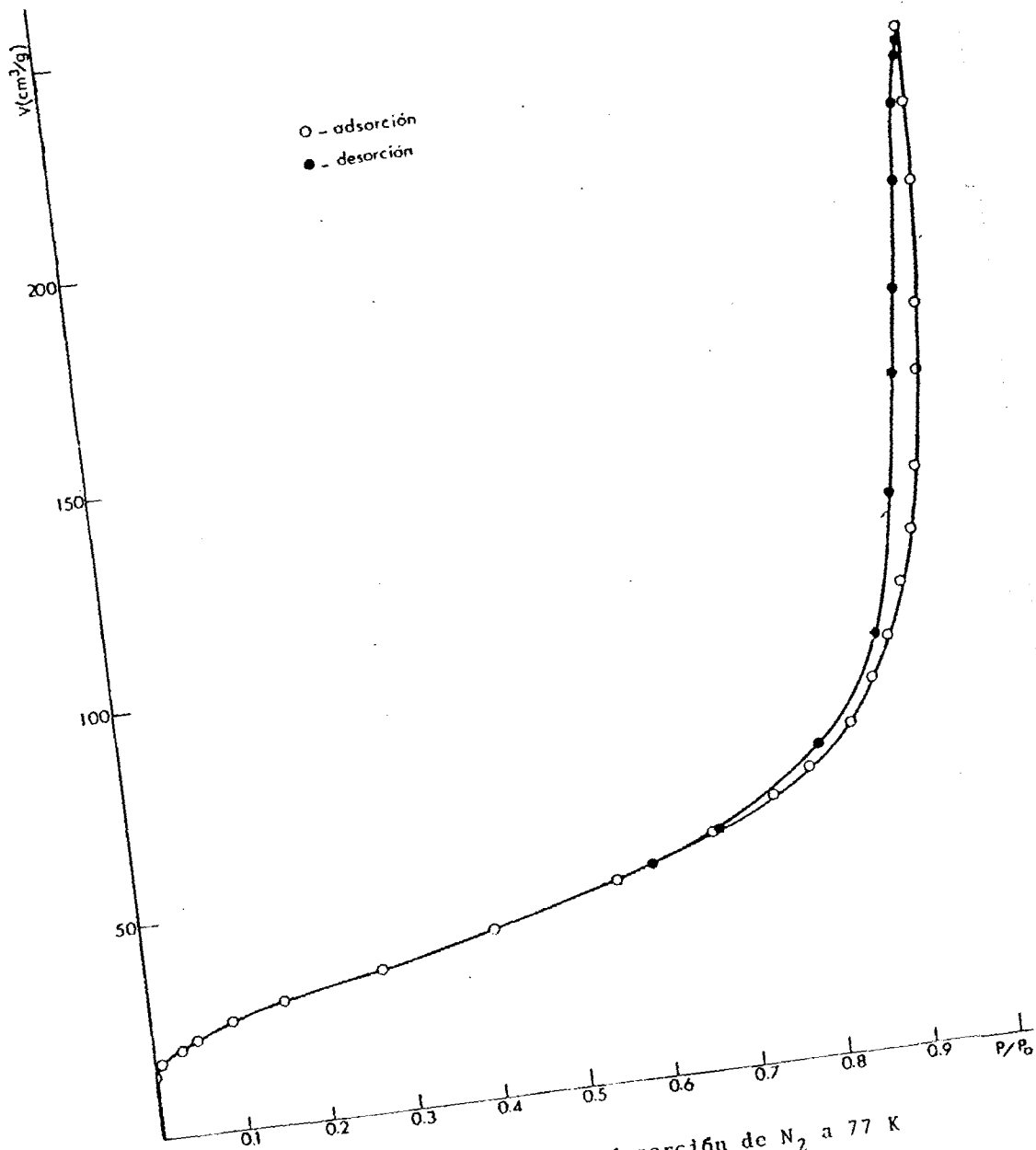


Fig. 51. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra caracterizada como $\alpha\text{-FeOOH}$.

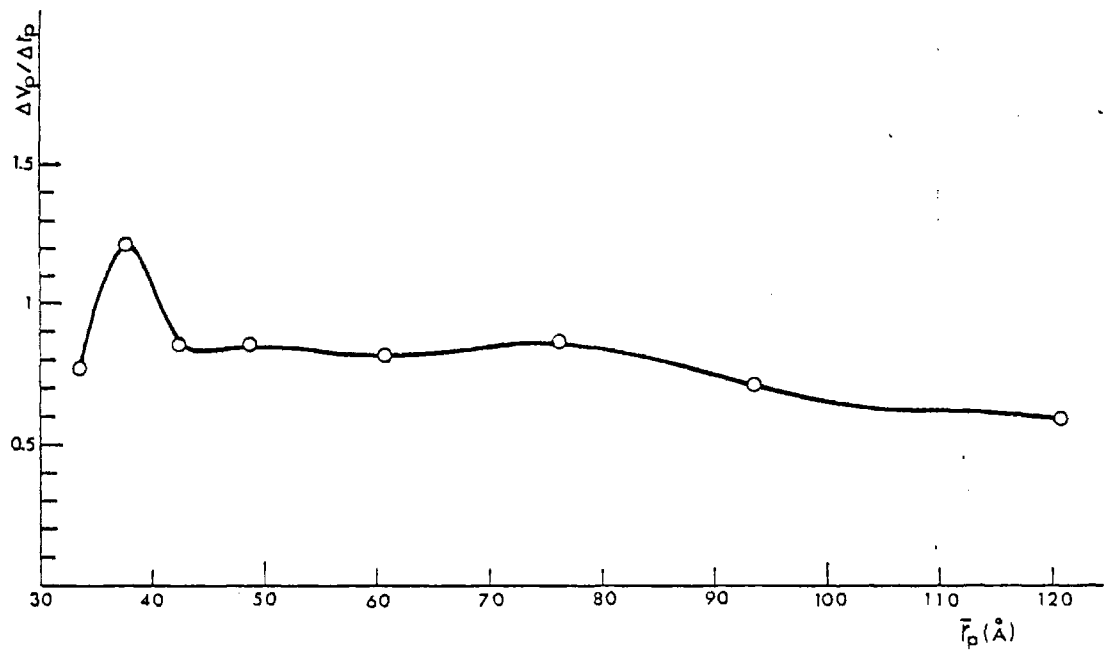


Fig. 52. Distribución de radios de poros correspondiente a la muestra obtenida por el método de Parfitt.

tes a estas muestras, permitían (pag. 46) identificarlas con el β -FeOOH aunque presentando menor intensidad en las reflexiones. Por otra parte, en las micrografías correspondientes (fig. 22 y 23) se observa que los cristales empiezan a descomponerse apareciendo pequeños poros.

Esta aparición de microporos da lugar a un aumento en el área BET y el área externa, siendo la pérdida de parte del agua de constitución, que marca el comienzo de la descomposición, la causa de la pérdida de cristalinidad observada. Los espectros IR de las muestras β -180 y β -210 son idénticos (fig. 14) y confirman la ausencia de agua mostrando una disminución en la intensidad de la banda entre 3300 y 3500 cm^{-1} correspondiente a la tensión ν_{OH} .

Para temperaturas del orden de 250°C, las micrografías correspondientes (fig. 24 b) muestran poros aparentemente cilíndricos de dimensiones aproximadas de 60 x 100 Å. El aumento observado en las dimensiones de los poros, da lugar a la disminución progresiva de los parámetros texturales.

Cuando la temperatura de tratamiento es de 350°C, la disminución de la capacidad de adsorción de la muestra, va acompañada de la presencia en los cristales de huecos mucho más voluminosos, habiendo en casi todos ellos un único hueco. Las dimensiones de los mismos (550 Å x 150 Å) supuestos prismáticos, indican que se trata de macroporos (fig. 25).

Por otra parte, es preciso hacer notar que para temperaturas de tratamiento superiores a 325°C, las rectas α_s presentan orde

nadas en el origen negativas. En estas condiciones parece que el empleo del $\beta\text{-FeOOH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ como patrón no poroso, no es ahora adecuado, lo que probablemente se debe a la distinta naturaleza química de la superficie.

Por último, para temperaturas del orden de 500 a 700°C, el material sinteriza, disminuyendo su superficie específica que alcanza un valor de sólo $10\text{ m}^2/\text{g}$.

Por otra parte, las curvas de distribución de radios de poros correspondientes a las muestras tratadas a temperaturas comprendidas entre 180 y 250°C, presentan un máximo que se desplaza hacia radios de poros mayores al aumentar la temperatura de tratamiento.

En principio, parece sorprendente el que todos los materiales obtenidos en el curso de la descomposición térmica del $\beta\text{-FeOOH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$, presenten distribuciones de radios de poros muy semejantes, teniendo en cuenta la evolución que sufre la textura para temperaturas superiores a 180°C. Sin embargo, este hecho se clarifica en gran medida si se considera, que la porosidad media que se deduce de las curvas de distribución correspondientes a las muestras tratadas a temperaturas superiores a 180°C, debe proceder en gran parte, de la formación de huecos intraparticulares, como pone de manifiesto el análisis morfológico.

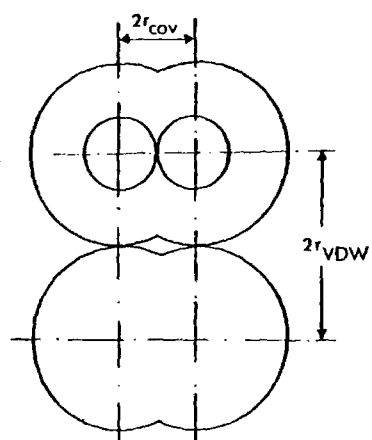
Por otra parte, se ha realizado la adsorción de argón a 77K en algunas de estas muestras. El realizar un estudio comparativo de la adsorción de nitrógeno y argón, nos pareció interesante, a la vista de la polémica que existe entre distintos autores (104, 105) acerca de cual de estos adsorbentes es el idóneo para la caracterización de la

textura de los sólidos. El nitrógeno presenta la ventaja de dar lugar - cuando se trata de sólidos no porosos, a isothermas en las que se distin gue un punto singular denominado punto "B" que parece coincidir con- la formación de una monocapa en la que el empaquetamiento del adsorbato es tal, que una molécula ocupa una superficie bien definida igual a - $16,2 \text{ \AA}^2$. Sin embargo, al poseer momento cuadrupolar no nulo, es sensi - ble a las heterogeneidades químicas de la superficie dando lugar a una- mayor interacción con el consiguiente error por exceso en la cantidad ad sorbida (106).

En el caso de las muestras estudiadas por nosotros - β -25 y β -150 (figs. 46 y 47) la adsorción de argon conduce a valores de los parámetros texturales que está en buen acuerdo con los obtenidos me diante adsorción de nitrógeno (Tabla XIII). Más aún, considerando una - vez más nuestro modelo de adsorción en los túneles grandes de la estruc- tura del oxihidróxido, requiriríamos $8 \cdot 10^{20}$ moléculas de Argon para ocu parlos completamente. Este número de moléculas de Argon ocuparía un vo- lumen adsorbido expresado en condiciones normales de $27,5 \text{ cm}^3$ (fig. 47). Una vez más el resultado es satisfactorio; el hecho de que en el caso - de la isoterma de argon se ocupe hasta un 90% del espacio posible de - los túneles, mientras que en el caso de la adsorción de nitrógeno, sólo se alcanza el 75% de ocupación, se debe probablemente a que en el trata miento a 150°C de aquella muestra se evacuó un poco más del agua conte- nida en los túneles. Es interesante señalar que, considerando las dimen siones de las moléculas de N_2 (fig. 53 a) y Argon (fig. 53 b) (107) los valores obtenidos son bastante próximos: $V_{\text{N}_2} = 24,7 \text{ \AA}^3$ y $V_{\text{Ar}} = 28,7 \text{ \AA}^3$.

TABLA XIII. Comparación de las magnitudes textuales de las muestras β -25 y β -150 obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de N_2 y Ar.

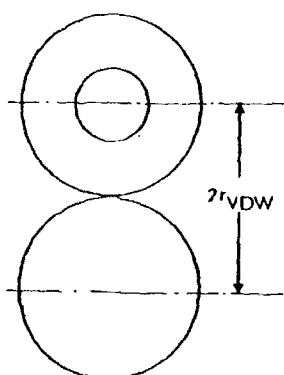
| Muestra | Adsorbato | $S_{BET} (m^2/g)$ | $S_e (m^2/g)$ | $V_p (cm^3/g)$ | $V_p (cm^3, c.n.)$ |
|--------------|-----------|-------------------|---------------|----------------|--------------------|
| β -25 | N_2 | 49,9 | 49,9 | 0,0 | 0,0 |
| β -25 | Ar | 46,8 | 46,8 | 0,0 | 0,0 |
| β -150 | N_2 | 119,1 | 52,0 | 0,0348 | 22,5 |
| β -150 | Ar | 114,1 | 46,9 | 0,0303 | 25,0 |



$$r_{cov} = 0,75 \text{ \AA}$$

$$r_{vdw} = 1,55 \text{ \AA}$$

Fig. 53a. Molécula de N₂.

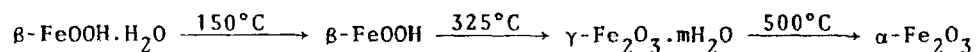


$$r_{cov} = 0,95 \text{ \AA}$$

$$r_{vdw} = 1,90 \text{ \AA}$$

Fig. 53b. Molécula de Ar.

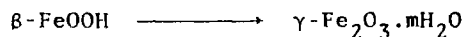
Del conjunto de resultados que hemos comentado puede deducirse pues, que el proceso de descomposición de la akaganeita sintética puede representarse mediante el siguiente esquema reaccional



Como ya hemos indicado, este material con estructura tipo holandita, posee canales característicos de $4,9 \times 4,9 \text{ \AA}^2$ de sección, que inicialmente están llenos de agua.

En el curso de su descomposición térmica en vacío, y para temperaturas comprendidas entre 25 y 150°C , la eliminación de este agua da lugar al vaciado de los microporos con el consiguiente aumento de la capacidad de adsorción, sin que tengan lugar modificaciones en la estructura. En estos materiales parcialmente deshidratados, el proceso de agregación origina huecos interparticulares, aparentemente cilíndricos, de radios que oscilan entre 60 y 90 \AA .

Para temperaturas comprendidas entre 150 y 350°C la transformación estructural



va acompañada de la aparición de poros en las partículas, que aumentan progresivamente de tamaño, alcanzando dimensiones aproximadas de $60 \times 100 \text{ \AA}$ a 250°C ; a 350°C , cuando el material es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, las partículas poseen en casi todos los casos un sólo hueco, de dimensiones aproximadas de $550 \times 150 \text{ \AA}$.

Para temperaturas superiores a 500°C, la disminución que se observa en los parámetros texturales indica el comienzo de la sinterización del material.

V.5. Influencia de las condiciones de preparación en las propiedades del β -FeOOH

En vista de la homogeneidad morfológica que presentan los somatoides característicos de la akaganeita sintética, hemos intentado modificar el tamaño de los cristales con el fin de analizar los cambios que esto provoca necesariamente en la textura y asimismo introducir en la estructura iones diferentes del Fe (III), lo que por otra parte permitiría la obtención de oxihidróxidos mixtos de hierro y otros metales que pueden ser interesantes materiales de partida para la preparación de óxidos mixtos de elevada superficie específica.

Efectivamente, efectuando la síntesis a partir de soluciones de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con diferentes proporciones de Fe y Cr y análogas condiciones a las utilizadas en el caso del β -FeOOH hemos obtenido productos de morfología idéntica. Se prepararon cinco oxihidróxidos de estas características a los que llamaremos β -Fe90Cr10, β -Fe70Cr30, β -Fe50Cr50, β -Fe30Cr70 y β -Fe10Cr90 dependiendo del porcentaje de iones Fe (III) y Cr (III) presentes en la disolución de partida.

El análisis cualitativo de los diferentes productos mostraba la presencia en todos ellos de Cr (III), cuya cantidad fue determinada por absorción atómica, obteniéndose los resultados que figuran en la tabla XIV.

Con el fin de caracterizar estos compuestos hemos realizado su análisis por difracción de rayos X; los resultados se reflejan en la tabla XV. Puede observarse que todas las muestras presentan

la misma estructura que la akaganeita sintética sin que se observen diferencias apreciables entre las muestras β -Fe90Cr10 y β -Fe70Cr30 con el β -FeOOH. Por otra parte, el diagrama de difracción de rayos X de las muestras β -Fe50Cr50 y β -Fe30Cr70 es prácticamente análogo, pero algunos de sus espaciados son ligeramente inferiores a los obtenidos con el β -FeOOH. Por último; los espaciados reticulares obtenidos en la muestra β -Fe10Cr90 son inferiores en todos los casos, llegando a desaparecer las reflexiones que poseen menor intensidad en el β -FeOOH.

Por otra parte, hemos realizado las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de las diferentes muestras tratadas a 110°C en vacío durante una hora: dichas isotermas se presentan en las figs. 54, 55 y 56 y pertenecen, todas ellas, al tipo IV de la clasificación de BDDT. A partir de los datos de adsorción hemos calculado las áreas BET que se expresan en la tabla XIV.

En las figs. 57, 58 y 59, se han representado las isotermas α correspondientes a cada uno de estos oxihidróxidos, utilizándose como material standard el β -FeOOH. $\cdot nH_2O$. Los resultados obtenidos para el área externa se recogen en la misma tabla.

Del conjunto de resultados obtenidos puede deducirse que los cristales mantienen su morfología encontrándose una disminución de sus dimensiones cuando el contenido en cromo es grande (fig. 60); se alcanza así un valor máximo del área BET cuando el contenido en cromo es mayor. Por lo que se refiere a la posible sustitución de Fe (III) por el Cr (III) en la estructura cristalina, los datos del volumen de la celda unidad determinados por medio de difracción de rayos X y que se muestran en la tabla XV, parecen descartar esta posibilidad, por

cuanto su variación es inferior al 0,1%. Efectivamente, la incorporación de Cr (III), de radio iónico menor que el Fe (III), $r_{Cr^{3+}}(6) = 0,615 \text{ \AA}$, $r_{Fe^{3+}}(6) = 0,645 \text{ \AA}(108)$, debe dar lugar a una disminución de volumen. En cualquier caso, hay que hacer notar que el gran exceso de agua sobre la composición estequiométrica de estos compuestos, aproximadamente el 14%, puede ocultar las en todo caso pequeñas variaciones de volumen. No obstante, la muestra que contenía en la solución inicial 90% de Cr (III) y 10% de Fe (III), $\beta\text{-Fe}_{10}\text{Cr}_{90}$, experimenta una disminución de volumen del orden del 1%, por lo que puede pensarse que se ha producido una cierta sustitución de Cr (III) por Fe (III) ya que en el caso de los oxihidróxidos de Fe (III) y Cr (III) tipo bohemita, la variación de volumen es de 3,4% mientras que en los del tipo InOOH es del 6,3% (109), por lo que cualquier sustitución de Fe (III) por Cr (III) sería en principio detectable por este procedimiento.

La escasa variación observada en los volúmenes de las celdas unidad de estos materiales juntamente con el hecho de que en todos exista un cierto porcentaje de cromo, plantea en todo caso la posibilidad de que, en lugar de haberse producido una sustitución isomórfica de Fe (III) \rightarrow Cr (III), se haya llegado a una coprecipitación de $\beta\text{-FeOOH}$ cristalino y una cantidad creciente de gel de óxido de cromo. Como es bien conocido, los geles de óxido de cromo son materiales amorfos que poseen un contenido en agua muy variable. Estos geles sufren un marcado efecto exotérmico hacia los 300°C , denominado "glow phenomenon" -fenómeno de incandescencia- que se debe a su cristalización brusca (110). En este sentido, es ilustrativo el hecho de que los diagramas de ATD de los materiales $\beta\text{-Fe}_{30}\text{Cr}_{70}$ y $\beta\text{-Fe}_{10}\text{Cr}_{90}$ que aparecen en la fig. -

61, muestran un efecto exotérmico a esta temperatura, proceso que no se produce en el caso de β -FeOOH puro, fig. 9. Parece pues que, la presencia de Cr (III) en las disoluciones de Fe (III) no implica necesariamente la obtención de oxihidróxidos mixtos β -Fe_xCr_{1-x}OOH, aunque es probable que en el caso de las muestras β -Fe10Cr90 sí se haya producido una cierta sustitución.

TABLA XIV. Evolución de las propiedades del β -FeOOH con las condiciones de preparación.

| %Fe(III) en la disolución | %Cr(III) | %Fe(III) en el oxihidróxido obtenido | %Cr(III) | S_{BET}^* (m^2/g) | S_e^* (m^2/g) | V celda unidad(Å^3) |
|---------------------------------|----------|--|----------|----------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 100 | - | - | - | 91,9 | 53,9 | 335,14 |
| 90 | 10 | 97,5 | 2,5 | 60,0 | 56,1 | 335,23 |
| 70 | 30 | 97,4 | 2,6 | 51,2 | 51,7 | 335,56 |
| 50 | 50 | 93,3 | 6,7 | 92,0 | 41,7 | 335,09 |
| 30 | 70 | 92,8 | 7,2 | 61,3 | 54,2 | 335,11 |
| 10 | 90 | 87,7 | 12,3 | 119,7 | 105,6 | 331,67 |

*Muestras tratadas a 110°C y vacío durante 1 hora.

TABLA XV. Resultados obtenidos por difracción de rayos X para las muestras β -FeOOH y β -Fe_xCr_{1-x}OOH.

| hkl | β -FeOOH | β -Fe90Cr10 | β -Fe70Cr30 | β -Fe50Cr50 | β -Fe30Cr70 | β -Fe10Cr90 |
|------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 110 | 7,439 | 7,438 | 7,438 | 7,429 | 7,429 | 7,417 |
| 200 | 5,260 | 5,259 | 5,259 | 5,253 | 5,253 | 5,244 |
| 220 | 3,719 | 3,718 | 3,719 | 3,715 | 3,715 | - |
| 310 | 3,316 | 3,316 | 3,316 | 3,322 | 3,312 | 3,314 |
| 400 | 2,630 | 2,630 | 2,630 | 2,627 | 2,627 | 2,622 |
| 211 | 2,546 | 2,546 | 2,547 | 2,548 | 2,549 | 2,536 |
| 420 | 2,352 | 2,352 | 2,352 | 2,349 | 2,349 | 2,339 |
| 301 | 2,291 | 2,292 | 2,293 | 2,293 | 2,293 | 2,283 |
| 321 | 2,101 | 2,101 | 2,102 | 2,102 | 2,102 | - |
| 510 | 2,063 | 2,063 | 2,063 | 2,061 | 2,061 | - |
| 411 | 1,951 | 1,951 | 1,952 | 1,951 | 1,951 | 1,944 |
| 440 | 1,859 | 1,859 | 1,859 | 1,857 | 1,857 | - |
| 600 | 1,753 | 1,753 | 1,753 | 1,751 | 1,751 | 1,748 |
| 521 | 1,641 | 1,641 | 1,642 | 1,641 | 1,641 | 1,636 |
| 002 | 1,514 | 1,515 | 1,515 | 1,517 | 1,517 | 1,512 |
| 611 | 1,501 | 1,502 | 1,502 | 1,501 | 1,501 | - |
| 112 | 1,483 | 1,485 | 1,485 | 1,487 | 1,486 | - |
| 640 | 1,458 | 1,456 | 1,456 | 1,450 | 1,450 | - |
| $a=b$ ($\text{\AA} \pm 0,03$) | 10,52 | 10,52 | 10,52 | 10,51 | 10,51 | 10,49 |
| c ($\text{\AA} \pm 0,008$) | 3,028 | 3,029 | 3,032 | 3,035 | 3,035 | 3,015 |
| V ($\text{\AA}^3 \pm 0,2$) | 335,14 | 335,23 | 335,56 | 335,09 | 335,11 | 331,67 |

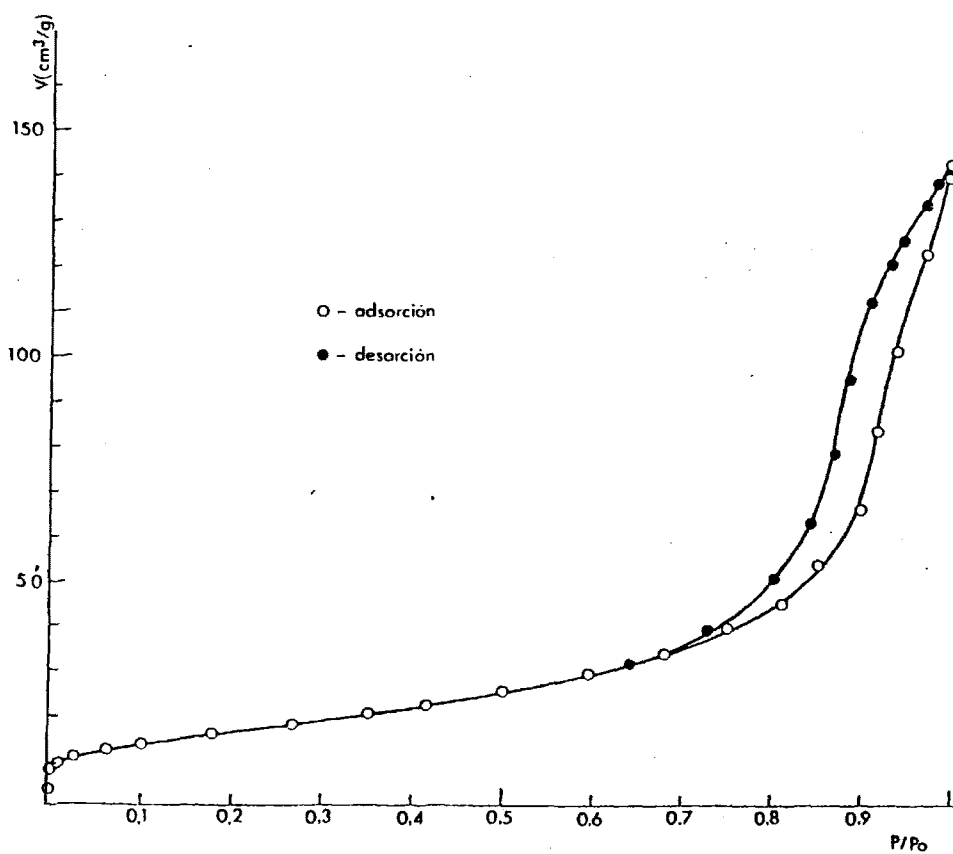


Fig. 54. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondiente a la muestra B-Fe90Cr10.

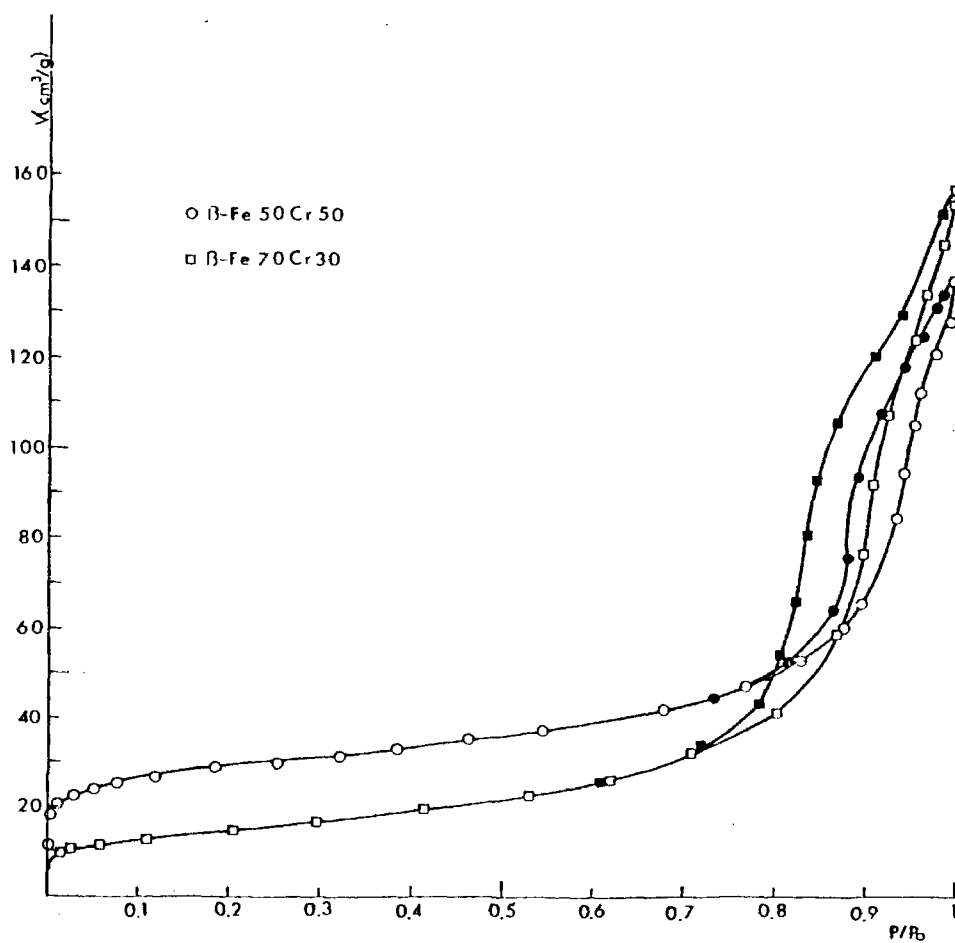


Fig. 55. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a las muestras β -Fe70Cr30 y β -Fe50Cr50.

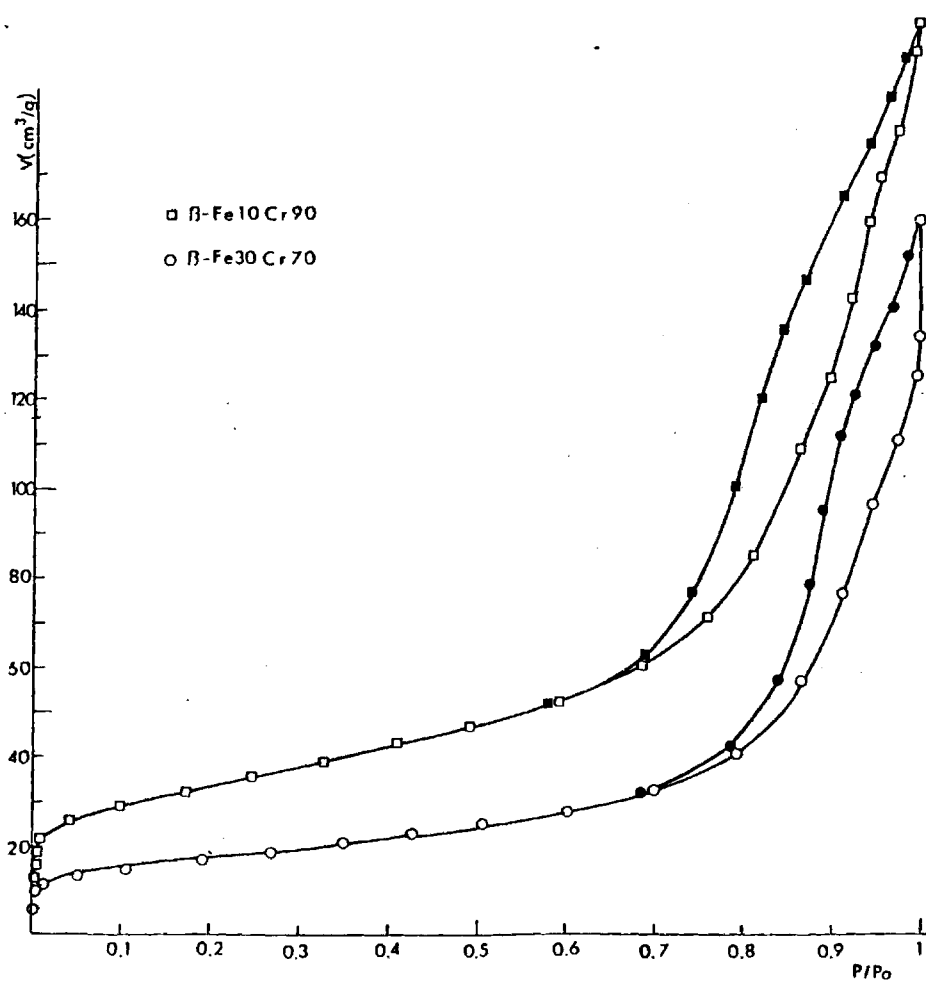


Fig. 56. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K correspondientes a las muestras β -Fe₃₀Cr₇₀ y β -Fe₁₀Cr₉₀.

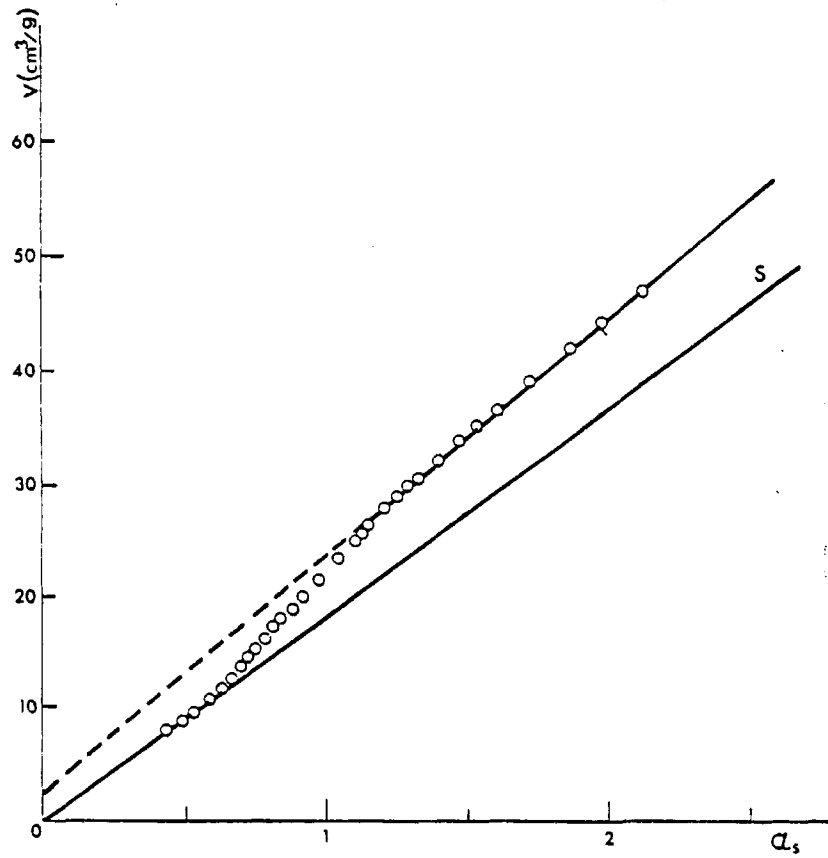


Fig. 57. Isoterma α_s correspondiente a la muestra β -Fe90Cr10.

142

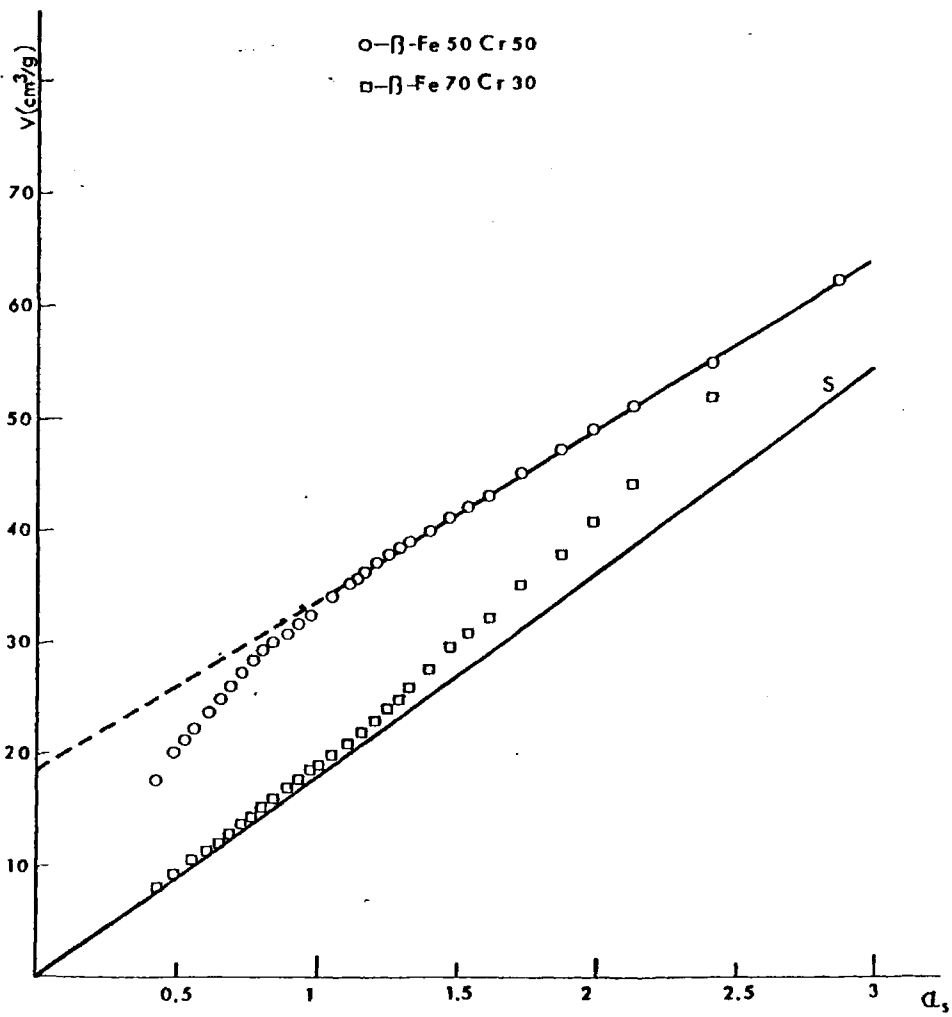


Fig. 58. Isothermas α_s correspondientes a las muestras β -Fe70Cr30 y β -Fe50Cr50.

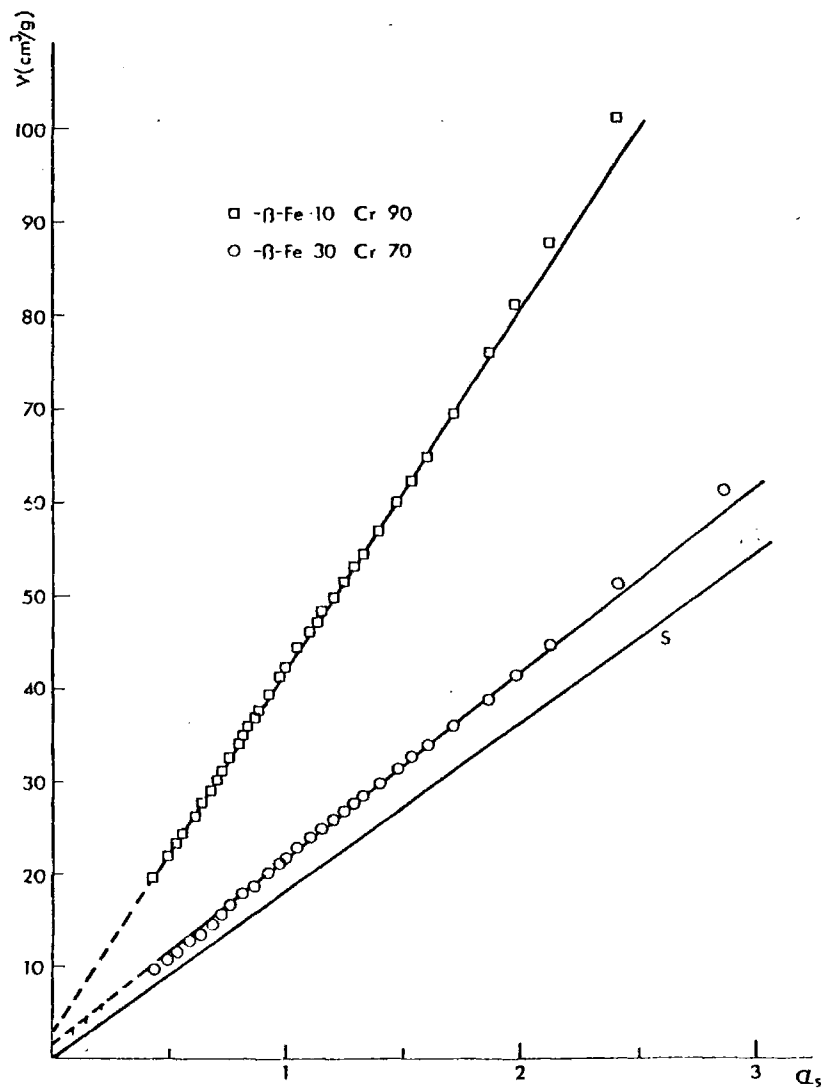


Fig. 59. Isothermas α_s correspondientes a las muestras $\beta\text{-Fe}_{30}\text{Cr}_{70}$ y $\beta\text{-Fe}_{10}\text{Cr}_{90}$.



Fig. 60a. Micrografia correspondiente a la muestra β -Fe90Cr10.
Aumentos totales = 300000 x.

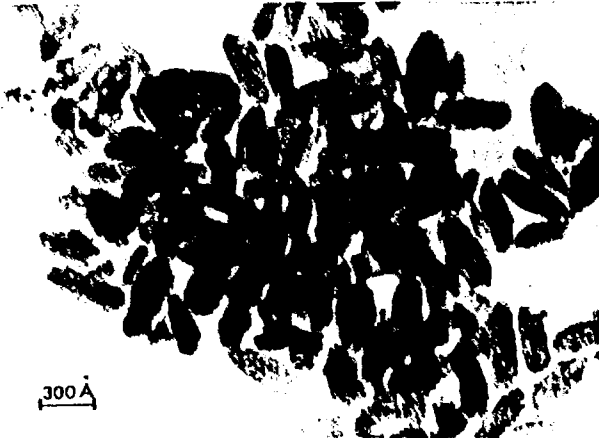


Fig. 60b. Micrografia correspondiente a la muestra β -Fe10Cr90.
Aumentos totales = 300000 x.

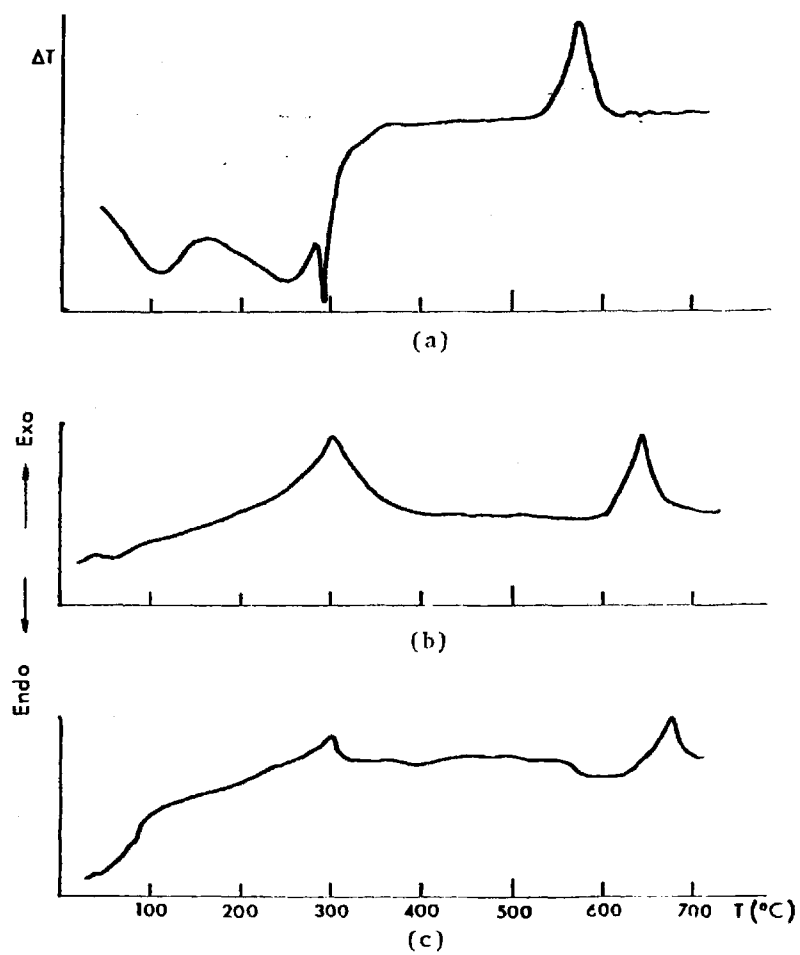


Fig. 61. Diagramas de ATD correspondientes a las muestras $\beta\text{-FeOOH}$ (a), $\beta\text{-Fe}_{30}\text{Cr}_{70}$ (b) y $\beta\text{-Fe}_{10}\text{Cr}_{90}$ (c).

VI. CINETICA DE LA DESCOMPOSICION TERMICA

VI.1. Generalidades

Es conocido que la cinética con que transcurre la descomposición térmica de un sólido, viene gobernada por una serie de factores, denominados "factores topoquímicos" que se refieren a la geometría o estructura del sólido.

Ya en 1916, Langmuir (111) en un estudio realizado sobre la descomposición térmica del CO_3Ca , establece que la reacción debe ocurrir sólo en la zona de separación entre el reactivo y el producto de reacción, ya que de acuerdo con la regla de las fases, es necesario que coexistan durante el proceso dos fases sólidas, CO_3Ca y CaO . El comienzo de la reacción tiene lugar en puntos particulares en la superficie externa del sólido, o próximos a ella en las que se supone existe desorden. Surge así el concepto de núcleos de reacción introducido por MacDonald y Hinshelwood (112) en 1925. La primera evidencia de la existencia de núcleos en la descomposición de sólidos, fue proporcionada por Kolschutter (113) que relaciona la forma de aquellos con la simetría de la cara del cristal en la que se forman. Este estudio fue extendido posteriormente por Garner *et al* a la descomposición de una serie de sales hidratadas (114, 115). Más tarde, en estudios encaminados a establecer una relación entre reactividad y desorden en la superficie, estos "núcleos de reacción" han sido identificados, como las zonas en que la superficie del cristal corta a las dislocaciones de arista y tornillo (116).

El modelo topoquímico viene apoyado por gran cantidad de datos experimentales y puede establecerse que la descomposición de -

un sólido tiene lugar mediante la formación de núcleos y su posterior crecimiento por un mecanismo de interfase.

La formación de núcleos puede entenderse si se considera la disminución de energía libre como resultado de la diferencia de entalpía y entropía que existe entre un cristal imperfecto y la superficie cristalina ideal. La magnitud de esta disminución depende de la naturaleza química del reactivo, de su estructura cristalina y de sus propiedades físicas.

De esta forma, la superficie contiene una serie de núcleos o gérmenes de reacción que poseen una energía adicional; el progreso de la reacción que tiene lugar en la interfase reactivo-producto da lugar al aumento en el tamaño de los núcleos.

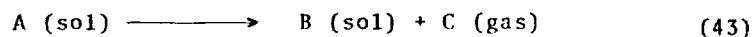
De acuerdo con esto, la cinética puede ser descrita en términos de velocidad de formación de núcleos y velocidad de crecimiento de estos núcleos. La energía de activación asociada con este último proceso es generalmente menor que la energía de nucleación, y esto conduce a la idea de que las moléculas reaccionantes y las del producto favorecen la descomposición.

El estudio cinético de la descomposición térmica de los sólidos, difiere esencialmente y es más complicado que el caso de procesos en sistemas homogéneos. Cuando se trata de reacciones en fase gas o líquida existe una mezcla a nivel molecular entre el reactivo y el producto, y el concepto de homogeneidad de los reaccionantes y concentración se puede suponer válido. Sin embargo, en los procesos en estado sólido, el progreso de la reacción implica el movimiento de la interfase; por esta razón, los conceptos de concentración y mecanismo, de

ducidos de un aparente orden de reacción tienen un significado dudoso. - El mecanismo de la reacción no puede ser determinado a partir de los resultados experimentales simplemente con la expresión de la extensión de la reacción con el tiempo, siendo necesario realizar medidas adicionales para determinar los parámetros que intervienen en el proceso. Un ejemplo clásico de esta aproximación se debe a Garner y Wischin (117) - referente a la descomposición térmica de la azida de bario.

Por otra parte, aunque el cálculo de la energía de activación puede hacerse a partir de las curvas de descomposición auxotermas, parece más conveniente (118) su estimación a partir de las isotermas de descomposición a varias temperaturas. En todo caso, su identificación con un proceso específico es incierto; puede referirse a la energía necesaria para la formación de un complejo activado o bien a una energía de difusión, o a ambas.

La mayor parte de las reacciones que han sido más extensamente estudiadas responden al proceso



Estas reacciones son características de la descomposición y deshidratación de complejos inorgánicos y minerales.

Como se indicó anteriormente, la descomposición comienza en puntos particulares de la superficie del reactivo, cuando las fluctuaciones locales de energía son suficientes para proporcionar la energía necesaria para la nucleación. El número de núcleos formados depende de la energía de activación característica de la nucleación y del

número de puntos particulares en la superficie asociados con las imperfecciones del cristal.

Los primeros fragmentos formados del producto B, pueden permanecer en la matriz de A, sin deformar la estructura; sin embargo, al aumentar de tamaño y debido a las diferencias que generalmente existen entre los volúmenes molares y tipo de estructura de las fases A y B, tiene lugar la deformación en la estructura de A. Una situación de este tipo se caracteriza por la llamada energía asociada a la deformación, "strain energy".

Si se considera un fragmento de B, que contiene moléculas y γ es la energía asociada con la deformación por unidad de área de la interfase, la variación de energía libre asociada a la formación de B, viene dada por:

$$\Delta G_1 = m\Delta G_B + \sigma\gamma \quad (44)$$

siendo σ el denominado factor de forma (que toma el valor de $4\pi r^2$ para interfases esféricas) y ΔG_B la variación de energía por molécula en la transformación (43). Si V_m es el volumen por molécula de B, para fragmentos esféricos $m = 4\pi r^3/3V_m$ y sustituyendo en la ecuación (44)-

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= m\Delta G_B + \gamma(3\sigma\pi V_m^2)^{1/3} m^{2/3} \quad \text{o bien} \\ \Delta G_1 &= pm^{2/3} - qm \end{aligned} \quad (45)$$

donde p es proporcional a la energía asociada a la deformación y q es la variación de energía libre por molécula durante la transformación.

La ecuación (45) muestra, que cuando la energía asociada a la deformación γ es positiva, ΔG debe pasar por un valor máximo para $m = m^*$, es decir, cuando los fragmentos de B tienen un tamaño crítico que les permite estar en equilibrio con su entorno (fig. 62). Como consecuencia de la deformación producida por la formación de la fase B, los fragmentos más pequeños son inestables y tienden a volver a la matriz de A. Si la energía de activación necesaria para el crecimiento de los núcleos es menor que la de formación ΔG_f^* , el progreso de la reacción tiene lugar en la interfase entre A y B y da lugar al crecimiento de los primitivos núcleos, con preferencia a la formación de nuevos gérmenes. Si por el contrario, las energías de formación y crecimiento de núcleos son semejantes, tiene lugar la formación de un gran número de nuevos gérmenes en la matriz de A.

Puede decirse pues, que la descomposición térmica de un sólido tiene lugar mediante la formación de núcleos y posterior reacción en la interfase entre los núcleos y la matriz del reactivo. En este sentido, puede obtenerse gran información de la curva que representa la fracción de descomposición α en función del tiempo t para una reacción dada.

Las curvas $\alpha(t)$ que generalmente se obtienen en la descomposición térmica de los sólidos están representados en la fig. 63. En general, son de forma sigmoideal, presentando una primera zona (I en la curva d) denominada período inicial, en la que el desprendimiento de gas se debe a la desorción de los gases físicamente adsorbidos en la superficie, o bien, al inicio de la descomposición, pero sólo en pequeña extensión. La segunda zona, II, se denomina período de inducción, que

es generalmente de corta duración; a continuación, la velocidad aumenta rápidamente durante el llamado período acelerado, (III), que corresponde al aumento del área de la interfase, a causa del crecimiento de los núcleos formados inicialmente. Este período acelerado se ve disminuido, en los casos en que la energía de formación de núcleos es semejante a la de crecimiento de los mismos (curva b en la fig. 63). Durante el período acelerado la velocidad de reacción alcanza su valor máximo; posteriormente el crecimiento de los núcleos conduce a su solapamiento disminuyendo el área de la interfase, y consecuentemente la velocidad de la reacción (período decelerado IV).

La forma general de las curvas de descomposición, puede ser explicada cualitativamente en términos de la formación y crecimiento de núcleos (119). Sin embargo, la formulación cuantitativa de la cinética del proceso, requiere conocer:

- a) La velocidad de formación y distribución de núcleos
- b) La velocidad de crecimiento de estos núcleos, que en general depende de la dirección cristalográfica
- c) El tamaño y forma de las partículas

Consecuentemente, la formulación matemática del proceso debe ser expresada en términos de dos coordenadas, espacio y tiempo, y para un proceso de descomposición isoterma, de un cristal simple, puede escribirse en términos generales:

$$V(t) = \int_0^t V(t, J) \left\{ \frac{dN}{dt} \right\}_{t=J} dJ \quad (46)$$

siendo:

$V(t)$: el volumen transformado en el tiempo t

$V(t,J)$: el volumen de un núcleo que comienza a aumentar de tamaño en el tiempo $t = J$

$\frac{dn}{dt}$: la velocidad de formación de núcleos en el tiempo $t = J$

Si se considera el proceso que representa la ecuación (43), la fracción descompuesta, α , en el tiempo t viene expresada por:

$$\alpha = \frac{V(t)aM}{NV_m bW_0} = CV(t) \quad (47)$$

donde:

W_0 : es el peso de A no descompuesto en el tiempo $t = 0$

M : el peso molecular de A

N : el número de Avogadro

La ecuación (46) en estas condiciones tiene la forma:

$$\alpha(t) = C \int_0^t V(t,J) \left\{ \frac{dN}{dt} \right\}_{t=J} dJ \quad (48)$$

La evaluación de la ecuación (48) para un proceso dado, requiere conocer las expresiones de $\frac{dN}{dt}$ y $V(t,J)$.

Sin embargo, como veremos a continuación, el establecimiento de ciertas hipótesis previas permite la predicción de ecuaciones cinéticas que expresan el grado de descomposición α en función del-

tiempo. De esta forma, en la descomposición térmica de un sólido determinado, el proceso puede clasificarse de acuerdo con la ley de nucleación y crecimiento supuesta en la ecuación cinética a la que obedece.

Es preciso señalar, no obstante, que la concordancia entre las ecuaciones deducidas teóricamente y los datos experimentales, no confirman necesariamente la base en la que reposan estas ecuaciones, siendo en general necesaria una información adicional acerca del proceso en cuestión.

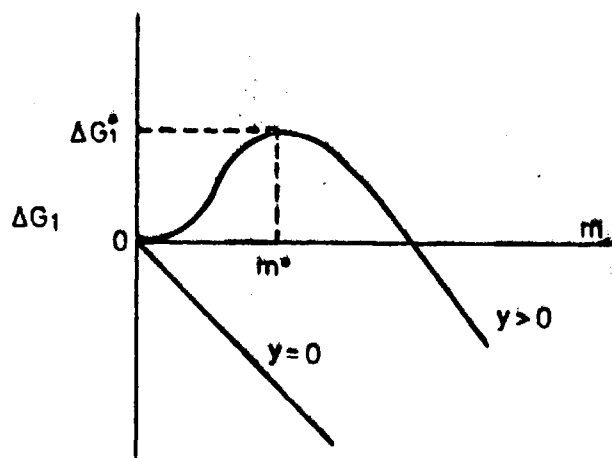


Fig. 62. Representación del incremento de energía libre como función del tamaño del núcleo.

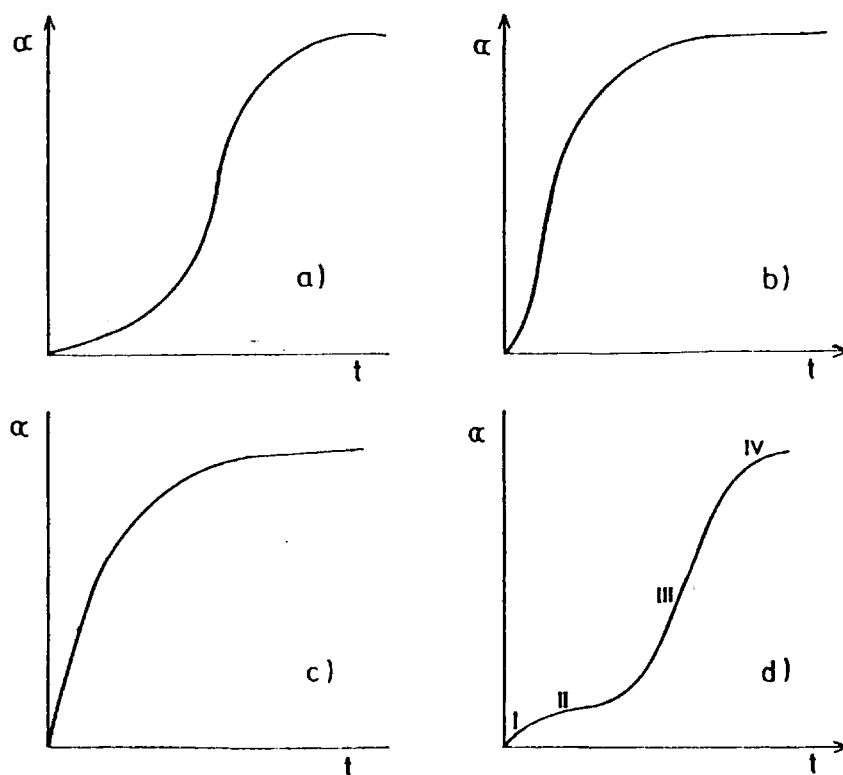


Fig. 63. Curvas características $\alpha(t)$ obtenidas en la descomposición térmica de sólidos.

2. Leyes que gobiernan la formación y el crecimiento de los núcleos

Si se considera que el cristal contiene un número de centros particulares de baja estabilidad química, pero suficiente como para que la descomposición no dé lugar al crecimiento de los núcleos antes del comienzo de la reacción, la estabilidad de todos los núcleos es esencialmente la misma, y la descomposición da lugar a la formación de núcleos.

La probabilidad de que la reacción ocurra mediante este mecanismo unimolecular viene dado por:

$$K_1 = \nu \exp \frac{-\Delta G_1^*}{RT} \quad (49)$$

donde:

ν : es la frecuencia de vibración

ΔG_1^* : la energía libre de activación de formación de núcleos.

Para fases condensadas,

$$\Delta G_1^* = \Delta U_1^* - T\Delta S_1^* = E_1 - T\Delta S_1^* \quad (50)$$

y la ecuación (49) es ahora:

$$K_1 = S_1 \nu \exp. (E_1/RT) \quad (51)$$

donde:

S_1 : es el factor de entropía $\exp. \left(\frac{\Delta S^*}{R} \right)$

E_1 : la energía de activación de formación de núcleos

Si el número total de núcleos posibles es N_0 , la velocidad de formación es $dN/dt = K_1 (N_0 - N)$ (52)

donde:

N : es el número total de núcleos formados en el tiempo t .

Integrando esta ecuación se llega a:

$$N = N_0 \{ 1 - \exp.(-K_1 t) \} \quad (53)$$

y a partir de la ecuación (52):

$$\frac{dN}{dt} = K_1 N_0 \exp.(-K_1 t) \quad (54)$$

que es la ecuación fundamental de velocidad de nucleación llamada generalmente "ley exponencial".

Cuando el producto $K_1 t$ es pequeño, por ejemplo en las primeras etapas de la reacción, especialmente cuando ΔG_1^* es grande, el número de núcleos aumenta linealmente con el tiempo

$$N = K_1 N_0 t \quad \text{ó} \quad \frac{dN}{dt} = K_1 N_0 \quad (55)$$

La ecuación (55) es la denominada "ley lineal" de nucleación, y ha sido observada por ejemplo en las primeras etapas de la

deshidratación del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (120).

Cuando K_1 es muy grande, es decir, cuando el cristal posee un número de sitios N_0 de alta energía, puede tener lugar una descomposición inicial localizada en estos puntos, antes del comienzo de la reacción. En estas condiciones $N_0 = N$ y se dice que la nucleación tiene lugar instantáneamente.

Por otra parte, en ocasiones se ha encontrado que el número de núcleos aumenta con el cuadrado o la tercera potencia del tiempo; todas las potencias superiores a la unidad, pueden ser interpretadas mediante dos mecanismos; el primero de ellos fue propuesto por Bagdassarian (121) y supone la sucesión de varias etapas de igual probabilidad en un mismo "sitio" de la superficie. En el segundo mecanismo (122) se supone que la formación de un núcleo estable es el resultado de un proceso bimolecular, por combinación de dos intermedios activados. La movilidad de estas especies activadas, que quedarían atrapadas en los sitios aptos para dar lugar a la formación de núcleos, no exige el transporte de materia, pero sí la transmisión de energía localizada en un estado excitado del cristal. En ambos casos la velocidad de reacción viene expresada por la ecuación

$$\frac{dN}{dt} = Dbt^{(b-1)} \quad (56)$$

denominada "ley potencial", en la que b toma el valor 2 en el mecanismo propuesto por Bagdassarian y 3 si se supone un proceso bimolecular incluyendo la combinación de dos especies intermedias activadas. La distinción entre estos dos mecanismos es difícil; sin embargo, en un cris-

tal real, la última de estas dos posibilidades puede considerarse bas -
tante improbable.

Con el fin de obtener una información completa de la cinética de descomposición, es necesario ahora poder determinar el término $V(t)$, lo que permitiría conocer el grado de descomposición α alcanzado en la reacción después de un tiempo t .

La observación de los núcleos, sólo puede hacerse cuando éstos han alcanzado un determinado tamaño "visible", el crecimiento tiene lugar a velocidad constante (117, 120, 123, 124). En estas condiciones puede escribirse

$$V(t,J) = \sigma \{K_2(t-J)\}^m \quad (57)$$

siendo:

- m : igual a 1, 2 ó 3, dependiendo del número de dimensiones en las que pueda crecer el cristal.
- σ : el factor de forma.
- K_2 : la constante de velocidad de crecimiento.

Sin embargo, existe suficiente evidencia de que cuando los núcleos son muy pequeños ("no visibles") la velocidad de crecimiento es más pequeña. Este hecho se debe en ocasiones a que la velocidad a la que se desplaza la interfase depende del espesor de la capa del producto a través de la cual debe difundir el gas. En estas circunstancias, se dice que la reacción viene controlada por un proceso de di-

fusión; la nucleación se considera un proceso instantáneo, por lo que la curva $\alpha(t)$ sólo muestra un período decelerado (curva c de la fig. 63).

Por otra parte, se ha observado en muchas ocasiones, que la descomposición da lugar a curvas $\alpha(t)$ en las que después del período acelerado correspondiente al crecimiento de núcleos, aparece un período decelerado (curva d en la fig. 63). Este comportamiento se interpreta como debido a un proceso de ingestión y solapamiento de unos núcleos con otros.

De acuerdo con estas ideas y aunque han sido numerosos los modelos propuestos para explicar el mecanismo por el que transcurren las reacciones heterogéneas sólido-gas, Sharp (125) ha propuesto una clasificación de estos mecanismos que generalmente puede dar cuenta de la cinética de la reacción: en un primer grupo incluye los procesos que pueden considerarse gobernados por un proceso de difusión en una, dos o tres direcciones; un segundo grupo que incluye los procesos que obedecen a la denominada ecuación de Avrami-Erofe'ev, y un tercer grupo en el que se supone, por analogía a las reacciones homogéneas, que algunas reacciones en estado sólido pueden interpretarse en términos de orden de reacción.

VI.3. Modelos teóricos.

a) Reacciones controladas por un proceso de difusión.

Como se mencionó anteriormente, los modelos propuestos que dan cuenta de este tipo de reacciones, suponen que el proceso de nucleación es instantáneo y la velocidad de reacción está controlada por la difusión del producto gaseoso en la matriz del sólido. La nucleación no tiene lugar necesariamente en toda la superficie del cristal, pudiendo estar limitada a ciertos planos cristalinos.

En el caso de considerar un mecanismo de difusión en una dirección, con coeficiente de difusión constante, el proceso obedece a una ley parabólica del tipo (126):

$$\alpha^2 = Kt \quad (58)$$

Cuando se considera la difusión bidimensional en un cilindro de radio r , se obtiene una ecuación de la forma (127):

$$(1-\alpha) \ln (1-\alpha) + \alpha = Kt \quad (59)$$

En el caso de considerar un proceso de difusión en partículas esféricas, Jander (128) considera que toda la superficie de una esfera de radio r , reacciona, formándose una capa uniforme de espesor J . Supone además, que la velocidad de crecimiento del espesor de la interfase es inversamente proporcional a J .

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{K}{J} \quad (60)$$

que por integración conduce a:

$$J^2 = 2Kt \quad (61)$$

donde:

K : es la constante de velocidad para el proceso.

El volumen del material que no ha reaccionado en el instante t viene dado por

$$V(t) = \frac{4}{3} \pi (r-J)^3 = \frac{4}{3} \pi r^3 (1-\alpha) \quad (62)$$

de donde:

$$J = r \{1 - (1-\alpha)^{1/3}\} \quad (63)$$

y sustituyendo en la ecuación (61) se llega a la expresión

$$\{1 - (1-\alpha)^{1/3}\}^2 = \frac{2Kt}{r^2} = Kt \quad (64)$$

que se conoce como ecuación de Jander.

Por otra parte, Valensi (129) y Carter (130) han desarrollado un tratamiento para este tipo de reacciones teniendo en cuenta

la diferencia de volumen entre el reactivo y el producto de la reacción. La ecuación desarrollada por Carter toma la forma:

$$\{1 + (x-1)\alpha\}^{2/3} + (x-1) (1-\alpha)^{2/3} = x + 2(1-x) \frac{Kt}{r^2} \quad (65)$$

En el caso límite de que la relación de los volúmenes sea la unidad, la ecuación (65) coincide con la dada por Ginstling y Brounshtein (131) que toma la forma

$$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1-\alpha)^{2/3} = Kt \quad (66)$$

b) Ecuaciones de Avrami-Erofe'ev.

El mecanismo propuesto por Avrami, se basa en la idea de que un cierto número de sitios potenciales para la formación de núcleos no dan lugar a crecimiento, al incorporarse algunos de ellos a otros núcleos antes de ser activados. De esta forma, si N_0 es el número total de "sitios" potenciales en el tiempo $t = 0$, en un instante dado t este número $N'(t)$ es inferior a N_0 , ya que aunque parte de ellos, $N(t)$, llegan a ser activados y dan lugar a crecimiento, un cierto número $N''(t)$ es incorporado a la nueva fase. Por tanto, suponiendo una ley exponencial

$$-dN' = dN + dN'' \quad (67)$$

donde:

$$dN = K_1 N' dt \quad y \quad dN'' = \frac{N'}{1-\alpha} d\alpha \quad (68)$$

Si se considera a dN'' despreciable

$$-dN' = K_1 N' dt$$

o bien

$$N' = N_0 \exp(-K_1 t) \quad (69)$$

Sin embargo, si dN'' no se considera despreciable, las ecuaciones (67) y (68) conducen a

$$\frac{dN'}{dt} + KN' + \frac{N'}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = 0 \quad (70)$$

de donde

$$N' = N_0 \exp(-K_1 t) (1-\alpha) \quad (71)$$

y por tanto

$$\frac{dN}{dt} = K_1 N_0 \exp(-K_1 t) (1-\alpha) \quad (72)$$

y

$$N(t) = K_1 N_0 \int_0^t \exp(-K_1 J) \{1-\alpha(J)\} dJ \quad (73)$$

Si el núcleo crece tridimensionalmente,

$$V(t, J) = \sigma \{K^2(t-J)\}^3 \quad (74)$$

y

$$\alpha = \frac{V(t)}{V_0} = \frac{\sigma K_1 N_0 K_2^3}{V_0} \int_0^t \exp(-K_1 J) (t-J)^3 \{1-\alpha(J)\} dJ \quad (75)$$

siendo V_0 el volumen final del producto.

En estas condiciones el grado de descomposición cuando los núcleos solapan, es menor que el valor calculado a partir de la ecuación (75) y es necesario introducir el concepto de descomposición fraccional extensa, α_{ex} , que representa la fracción total de reactivo que se descompone en el tiempo t , y viene dado por la expresión:

$$\alpha_{ex} = \frac{\sigma K_2^3 K_1 N_0}{V_0} \int_0^t \exp(-K_1 J) (t-J)^3 dJ = \frac{V_{ex}}{V_0} \quad (76)$$

Avrami (132) ha mostrado que:

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_{ex}} = 1-\alpha \quad (77)$$

lo que sustituido en la ecuación (76) conduce a

$$-\log(1-\alpha) = \frac{6\sigma N_0 K_2^3}{V_0 K^3} \left\{ \exp(-K_1 t) - 1 + K_1 t - \frac{(K_1 t)^2}{2!} + \frac{(K_1 t)^3}{3!} \right\} \quad (78)$$

que para valores de t grandes, toma la forma:

$$\alpha = 1 - \exp \left\{ \frac{-\sigma W_0 K_2^3}{V_0} t^3 \right\} \quad (79)$$

Las ecuaciones (78) y (79) se conocen como ecuaciones de Avrami.

Posteriormente, Erofe'ev (133) ha desarrollado un tratamiento análogo basándose en la ecuación de nucleación de Bagdassarian (121). Erofe'ev supone una distribución desordenada en el crecimiento de los núcleos, seguido de ingestión y solapamiento entre los mismos, llegando a la expresión

$$\alpha = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (80)$$

que es análoga a la ecuación (79) y se denomina ecuación de Avrami-Erofe'ev.

c) Ecuaciones basadas en el concepto de orden de reacción.

Por analogía con las reacciones homogéneas, algunas de las reacciones en estado sólido pueden interpretarse de acuerdo con la ecuación

$$\frac{d\alpha}{dt} = K (1-\alpha)^n \quad (81)$$

donde n es el orden de la reacción.

Para una cinética de primer orden ($n=1$) la integración de la ecuación anterior conduce a:

$$\ln(1-\alpha) = -Kt \quad (82)$$

Cuando n toma valores de $1/2$ y $2/3$ se obtienen las ex
presiones

$$\{1-(1-\alpha)^{1/2}\} = Kt \quad (83)$$

$$\{1-(1-\alpha)^{1/3}\} = Kt \quad (84)$$

Las ecuaciones (83) y (84) coinciden con las deduci -
das para una reacción de descomposición en la que el movimiento de la -
interfase a velocidad constante es el mecanismo que controla el proceso
(134).

VI.4. Aplicación de las ecuaciones teóricas a los datos experimentales.

Los datos experimentales obtenidos para un proceso de descomposición efectuado en diferentes condiciones, se representan generalmente en la forma

$$f(\alpha) = Kt \quad (85)$$

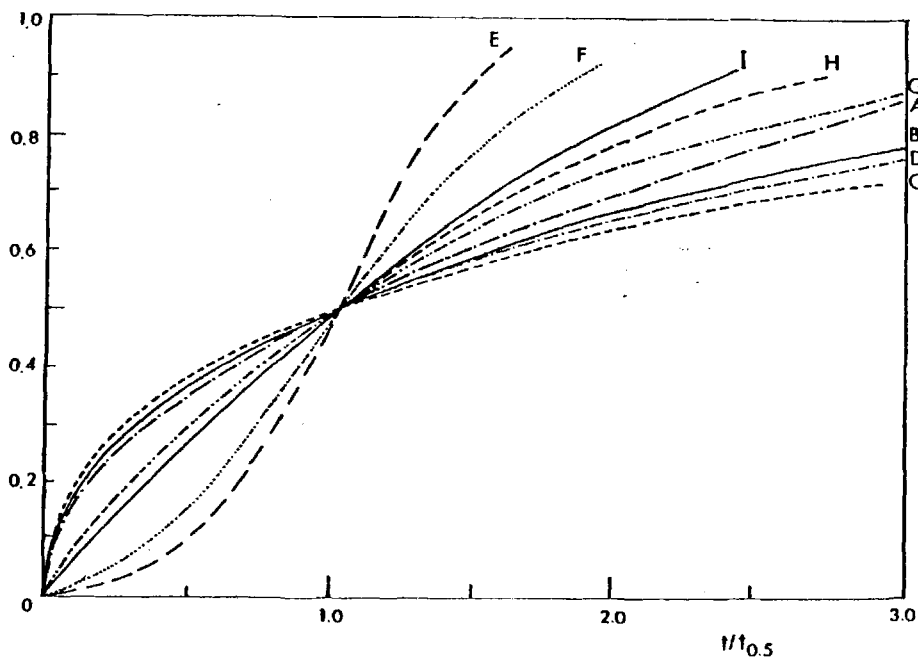
Si se emplea el tiempo reducido $t/t_{0,5}$, siendo $t_{0,5}$ el período de semirreacción, es decir, el tiempo necesario para que la reacción tenga lugar a la mitad del valor teórico calculado, la ecuación (85) toma la forma

$$f(0,5) = Kt_{0,5} \quad (86)$$

y por tanto

$$f(\alpha) = f(0,5) \frac{t}{t_{0,5}} \quad (87)$$

Cuando los datos experimentales obtenidos en distintas condiciones pueden representarse por una curva común, ésta puede ser comparada con las deducidas teóricamente para los distintos mecanismos de reacción. En la fig. 64 se han representado las curvas teóricas-deducidas para diferentes modelos de reacción.



Ecuaciones controladas por un proceso de difusión: A (126), B (127),
C (128) y D (131).

Ecuaciones de Avrami-Erofe'ev: E, F, (133).

Ecuaciones basadas en el concepto de orden de reacción: G, H, I (134).

Fig. 64. Representación del grado de reacción (α) en función del tiempo reducido ($t/t_{0,5}$) calculado para diferentes ecuaciones correspondientes a reacciones en estado sólido (125).

Cálculo de la energía de activación

La variación que experimenta la velocidad de reacción al aumentar la temperatura es utilizada para calcular la energía de activación asociada al proceso de reacción ΔE^* por medio de la ecuación de tipo Arrhenius:

$$K = A \exp. (-\Delta E^*/RT) \quad (88)$$

siendo:

- A : el factor preexponencial.
- R : la constante de los gases .
- T : la temperatura expresada en °K .

A partir de la ecuación (88) se obtiene:

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta E^*}{RT} \quad (89)$$

y representando $\ln K$ en función de $1/T$ se obtiene una línea recta de pendiente $-\frac{\Delta E^*}{R}$ que permite el cálculo de la energía de activación.

VI.5. Análisis cinético de la descomposición térmica del β -FeOOH.

VI.5.1. Resultados y discusión.

Con el fin de profundizar en el estudio de la descomposición térmica del β -FeOOH hemos efectuado el análisis cinético a partir de la variación del peso de la muestra a diferentes temperaturas. Dichas experiencias se realizaron en vacío con el fin de correlacionarlas con la evolución de la textura que, como hemos visto anteriormente, se estudió en dichas condiciones.

En todos los casos se partió del β -FeOOH.H₂O que se evacuó hasta peso constante. A continuación se calentaba a 150°C también hasta peso constante, obteniéndose así en todos los casos una pérdida de peso comprendida entre 11 y 11,5%, correspondiente a la obtención del β -FeOOH anhidro. Una vez obtenido este producto anhidro se realizaron diversas experiencias a temperaturas comprendidas entre 200 y 367°C.

En la fig. 65 se han representado las curvas de reacción obtenidas a temperaturas comprendidas entre 200 y 246°C y en la fig. 66 las correspondientes al margen de temperaturas 271-367°C. En ambos casos se representa en ordenadas el grado de reacción α y en abscisas el tiempo t en minutos.

En la tabla XVI se muestran los valores calculados para $t_{0,5}$ a cada temperatura así como el grado de reacción final de cada una de las muestras.

En la tabla XVII se muestran los espaciados d corres -

pondientes a las muestras tratadas a 200, 221 y 246°C. En los tres casos se obtienen muestras poco cristalinas que conservan las reflexiones más intensas del β -FeOOH sin que se observen todavía reflexiones correspondientes al γ -Fe₂O₃.mH₂O a pesar del prolongado tiempo de calentamiento.

En la tabla XVIII figuran los espaciados d correspondientes a las muestras tratadas a 271, 298, 310 y 320°C. En la primera de ellas se observan reflexiones pertenecientes al β -FeOOH y a la espínela γ -Fe₂O₃.mH₂O, mientras que en las otras tres sólo se observan reflexiones correspondientes a la maghemita.

Por último, en la tabla XIX se muestran los resultados obtenidos en las muestras tratadas a 340 y 367°C. Si bien en la primera de ellas el producto final es una mezcla de espínela y α -Fe₂O₃, la segunda sólo es identificable con el α -Fe₂O₃, a pesar de la baja temperatura de tratamiento en relación con el marcado exotérmico que se observa en el ATD a 525°C. Esta diferencia en la temperatura de la transformación γ -Fe₂O₃.mH₂O + α -Fe₂O₃ es debida, de una parte, a que en el procedimiento térmico diferencial se utilizó un calentamiento dinámico y se llevó a cabo en aire mientras que en los datos a que nos estamos refiriendo es en vacío y el tiempo de calefacción es más prolongado, superior a una hora a cada temperatura.

De la forma de las curvas obtenidas, se deduce que, en todos los casos, la velocidad de reacción aumenta muy rápidamente, período acelerado, siguiendo a continuación un período decelerado hasta alcanzar un valor de α prácticamente constante. Por otra parte, puede observarse que, como era de esperar, la velocidad de reacción aumenta con la temperatura.

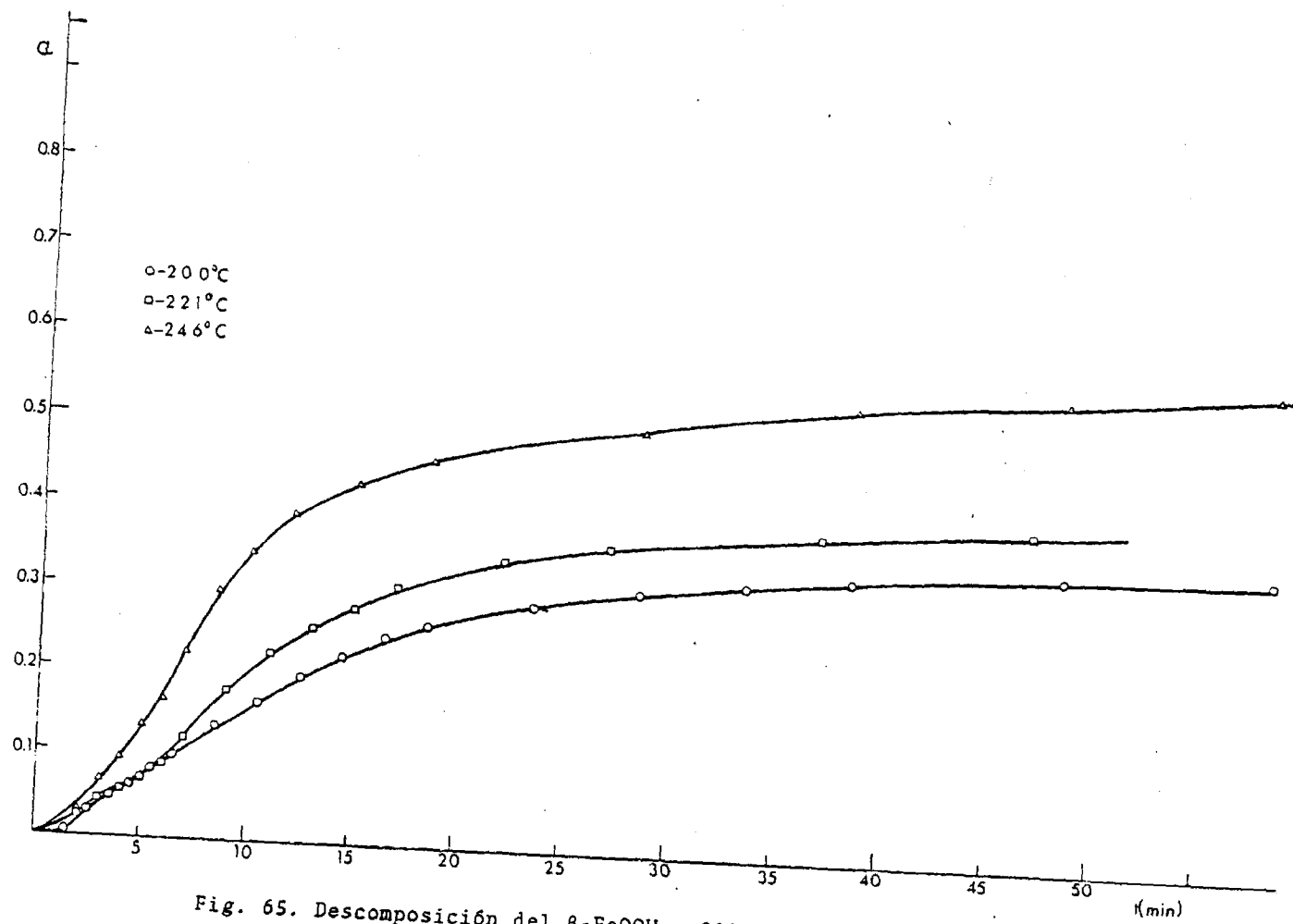


Fig. 65. Descomposición del β -FeOOH a 200, 221 y 246°C.

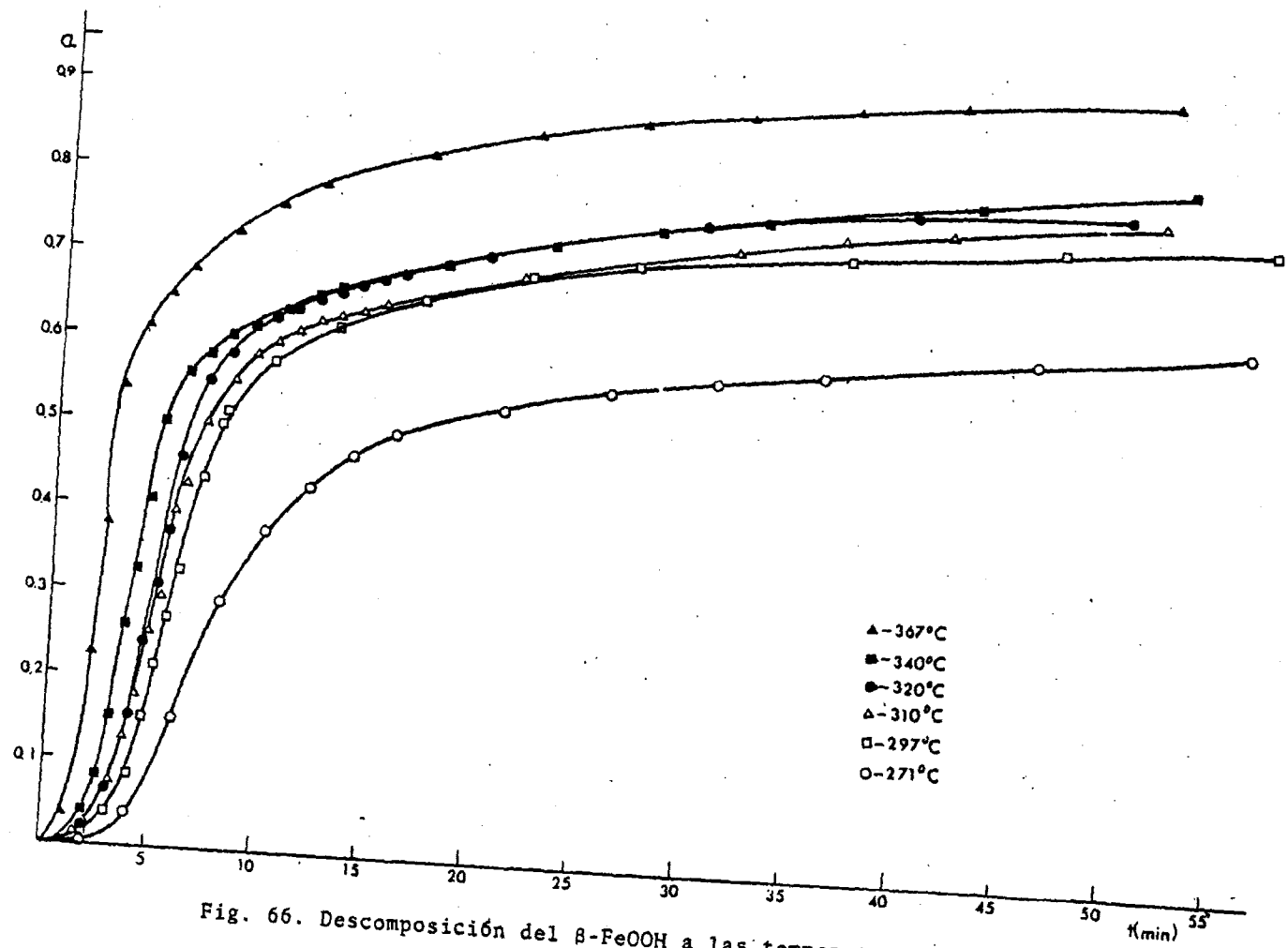


Fig. 66. Descomposición del β -FeOOH a las temperaturas que se indican.

15

TABLA XVI. Resultados obtenidos en la descomposición de β -FeOOH a las temperaturas que se indican.

| T(°C) | $t_{0,5}$ (min.) | α_{final} |
|-------|------------------|------------------|
| 200 | - | 0,40 |
| 221 | - | 0,47 |
| 246 | 30,0 | 0,65 |
| 271 | 16,1 | 0,73 |
| 297 | 7,7 | 0,80 |
| 310 | 7,0 | 0,83 |
| 320 | 6,3 | 0,85 |
| 340 | 5,0 | 0,94 |
| 367 | 3,0 | 1,00 |

TABLA XVII. Espaciados reticulares obtenidos por difracción de rayos X correspondientes a las muestras tratadas a 200°C, 221°C y 246°C.

| (hkl) _{β-FeOOH} | β-200 | | β-221 | | β-246 | |
|--------------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ |
| 110 | 7,406 | D | - | - | - | - |
| 200 | 5,259 | m | 5,259 | D | 5,260 | DD |
| 310 | 3,318 | F | 3,317 | m | 3,309 | F |
| 211 | 2,530 | FF | 2,525 | F | 2,529 | F |
| 301 | 2,276 | m | 2,270 | D | 2,270 | D |
| 321 | - | - | - | - | 2,088 | DD |
| 411 | 1,938 | D | 1,925 | D | 1,923 | m |
| 521 | 1,630 | m | 1,628 | D | 1,626 | m |
| 002 | 1,509 | D | - | - | - | - |
| 12 , 710 | - | - | 1,489 | D | 1,482 | DD |
| 541 | 1,431 | DD | 1,435 | D | 1,434 | D |
| 30 , 312 | 1,368 | DDD | 1,370 | D | 1,365 | DD |

TABLA XVIII. Espaciados reticulares d obtenidos por difracción de rayos X correspondientes a las muestras β -271, β -297, β -310 y β -320.

| $(hkl)_{\beta\text{-FeOOH}}$ | $d_{\beta\text{-271}}$ | $d_{\beta\text{-298}}$ | $d_{\beta\text{-310}}$ | $d_{\beta\text{-320}}$ | $(hkl)_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ |
|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--|
| - | 4,860 | 4,850 | 4,850 | 4,848 | 113 |
| - | 3,761 | 3,764 | 3,751 | 3,753 | 106 , 203 |
| | | 2,957 | 2,951 | 2,951 | 206 , 220 |
| 211 | 2,531 | | | | |
| | | 2,522 | 2,520 | 2,522 | 119 , 313 |
| | | 2,090 | 2,095 | 2,098 | 400 |
| 510 | 2,036 | | | | |
| | | 1,968 | - | - | 309 , 330 |
| 411 | 1,928 | | | | |
| | | 1,826 | 1,830 | 1,825 | 416 , 423 |
| | | 1,698 | 1,699 | 1,709 | 426 |
| 521 | 1,625 | | | | |
| | | 1,610 | 1,615 | 1,610 | 513 , 339 |
| | | 1,539 | - | - | - |
| 611 | 1,490 | | | | |

TABLA XIX. Espaciados reticulares "d" obtenidos por difracción de rayos X correspondientes a las muestras β -340 y β -367.

| $(hkl)_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ | β -340 | | β -367 | | $(hkl)_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ |
|--|--------------|------------------|--------------|------------------|--|
| | d | I/I ₀ | d | I/I ₀ | |
| 103 , 110 | 5,901 | DDD | 3,691 | F | 012 |
| 113 | 4,852 | D | 2,705 | FF | 104 |
| 106 , 203 | 3,762 | m | 2,514 | FF | 110 |
| 206 , 220 | 2,957 | m | 2,296 | DDD | 006 |
| - | 2,696 | FF | 2,199 | m | 113 |
| 119 , 313 | 2,521 | FF | 1,987 | D | - |
| - | 2,204 | D | 1,941 | D | - |
| 400 | 2,090 | D | 1,838 | F | 024 |
| - | 2,020 | DD | 1,688 | F | 116 |
| - | 1,964 | DD | 1,595 | D | 018 |
| - | 1,838 | F | | | |
| 426 | 1,699 | F | 1,482 | F | 214 |
| 513 , 339 | 1,606 | F | 1,449 | F | 300 |
| - | 1,484 | FF | 1,345 | DD | 208 |
| - | 1,449 | F | 1,307 | D | 1010 , 119 |
| - | 1,309 | D | 1,253 | D | 220 |
| - | 1,260 | DD | 1,221 | DD | 036 |

Es interesante señalar la presencia de un ligero período de inducción, que puede atribuirse al tiempo que tarda la muestra en alcanzar la temperatura de reacción.

Con el fin de conocer el mecanismo por el que transcurre la reacción o, más propiamente, descartar los que no son operativos, hemos representado la variación del grado de reacción frente al tiempo reducido $t/t_{0,5}$. Comparando con los modelos teóricos propuestos, que representábamos en la fig. 64 puede observarse en la fig. 67 que las muestras tratadas desde 297 a 340°C se ajustan de forma aceptable a la curva teórica correspondiente al mecanismo de formación de núcleos propuesto por Avrami y Erofe'ev según la ecuación

$$\{-\ln (1-\alpha)\}^{1/3} = Kt \quad (90)$$

Este mecanismo supone que la nucleación ocurre de manera prácticamente instantánea. El crecimiento de los núcleos prosigue hasta que éstos chocan unos con otros. Sin embargo, nuestros datos experimentales se ajustan a la forma teórica solamente para valores de α inferiores a 0,5 pudiéndose ajustar para valores superiores y hasta tiempos reducidos de $t/t_{0,5} \approx 2,5-3$ a la curva correspondiente a un mecanismo de difusión en esfera propuesto por Jander (128) de acuerdo con la ecuación dada por Valensi (129) y por Ginstling y Brounshtein (131) que toma la forma:

$$\{1-(1-\alpha)^{1/3}\} = Kt \quad (91)$$

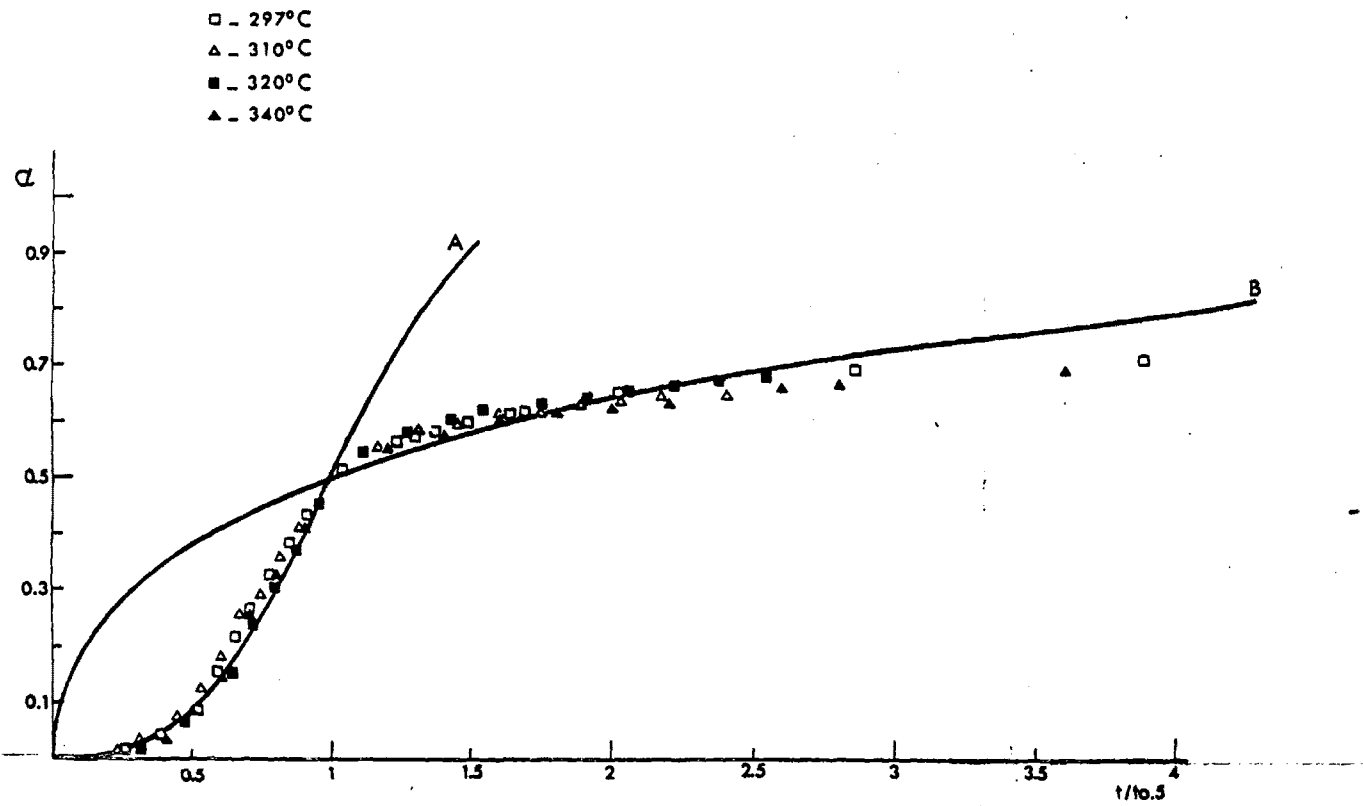


Fig. 67. Representaciones del grado de descomposición (α) en función del tiempo reducido $t/t_{0,5}$ correspondientes a las temperaturas de tratamiento que se indican, junto con las curvas teóricas deducidas para el mecanismo propuesto por Avrami y Erofe'ev (A) y para un mecanismo de difusión en partículas esféricas (B).

La representación de nuestros datos aplicando las ecuaciones anteriores se recogen en las figs. 68 y 69, para las muestras tratadas a 297, 310, 320 y 340°C. Puede observarse que, en general, los datos experimentales se ajustan a una línea recta para valores de α comprendidos entre 0,1 y 0,5 en el caso del primer mecanismo actuante y sólo para valores comprendidos entre 0,5 y 0,7 en el caso del segundo.

Como decíamos anteriormente, pag. 148, con los datos suministrados por el procedimiento termoanalítico, no es posible establecer sin ambigüedad el mecanismo operante en una reacción en el estado sólido. Por ello es imprescindible correlacionar dicha información con la suministrada por alguna otra técnica. En este sentido, la microscopía electrónica y el análisis textural por medio de la adsorción de gases suelen ser bastante ilustrativos y permiten a menudo confirmar o descartar un mecanismo (4).

En la fig. 70 se presenta una micrografía correspondiente a una muestra de β -FeOOH tratada a 320°C durante 5 minutos, proceso en el que la pérdida de peso experimentada por la muestra era la correspondiente a $\alpha=0,3$, esto es, dentro del margen en que se cumple la ecuación de Avrami característica de la etapa de la descomposición correspondiente al crecimiento de los núcleos. Puede observarse en dicha figura la presencia en los cristales de huecos que presumiblemente corresponde a los núcleos de descomposición que en su crecimiento han alcanzado un tamaño apreciable, aunque ciertamente difícil de cuantificar. Puede observarse, asimismo, la presencia en las zonas del cristal que aún no han reaccionado de los planos (110) de la estructura del β -FeOOH.

Al continuar el tratamiento a 320°C los poros siguen-

umentando de tamaño y en estas condiciones la coalescencia de unos con otros resulta inevitable; como consecuencia de ello y según se aprecia en la fig. 71, al final de la reacción, para $\alpha=0,85$, prácticamente sólo existe un hueco en cada cristal. La disminución en la velocidad de reacción que se observa para grados de descomposición superiores a 0,5, cuando las curvas $\alpha(t)$ dejan de cumplir el modelo de Avrami se debe lógicamente a esta coalescencia de núcleos.

Por otra parte, a partir de ese momento los cristales que inicialmente eran $\beta\text{-FeOOH}$ tienen más de un 50% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; como consecuencia de ello la eliminación de grupos OH en forma de moléculas de agua debe estar impedida en gran medida por la capa de producto. Esto puede justificar que para grados de descomposición entre 0,5 y 0,7 se cumpla la ecuación de Jander (fig. 67) que se basa en un modelo de difusión a través de la capa de producto.

Para valores de α superiores a 0,7, los datos experimentales no ajustan a ninguno de los modelos teóricos habituales, lo que sugiere que el mecanismo de la reacción debe ser complicado en las etapas finales.

La formación de poros en los cristales es pues la característica esencial del proceso de descomposición térmica del $\beta\text{-FeOOH}$. Recordemos, en este sentido, que la evolución de las isothermas de adsorción de N_2 indicaba asimismo la formación de microporos que evolucionaban a mesoporos para temperaturas comprendidas entre 180 y 250°C. Dicha porosidad podía confirmarse también por microscopía electrónica en esos materiales, como recogen las figs. 22 y 23 ya comentadas.

Una vez establecido el mecanismo de reacción y antes-

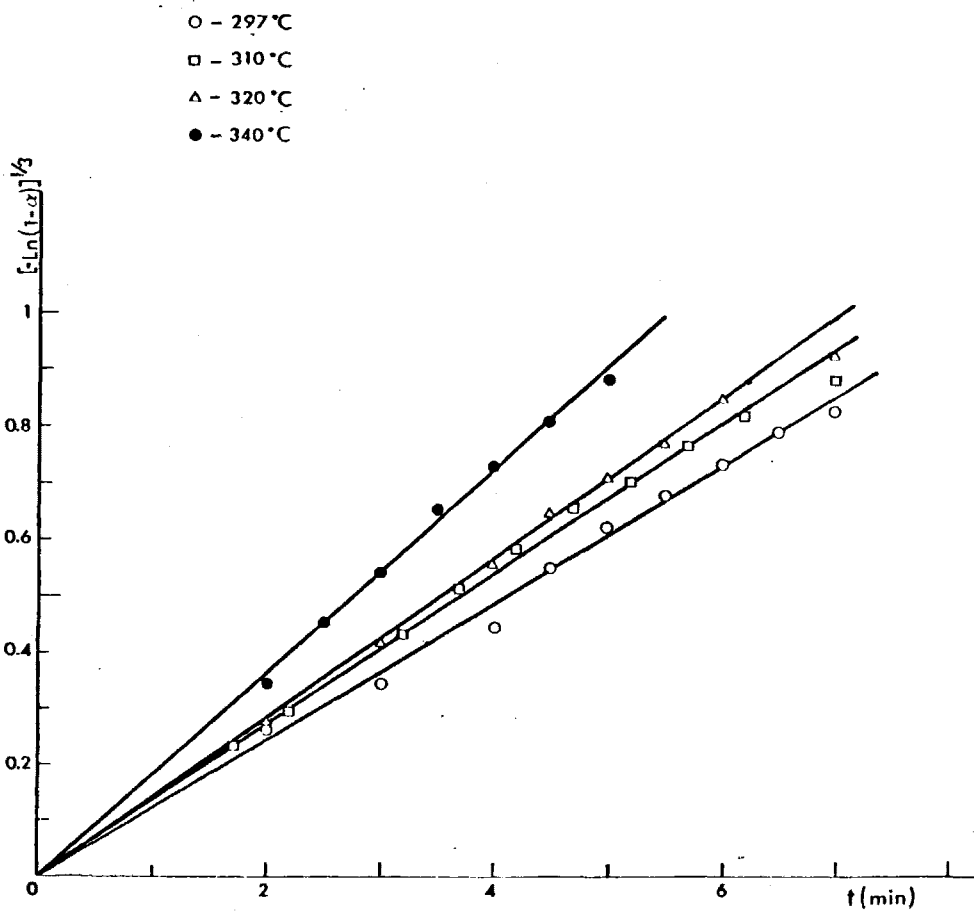


Fig. 68. Representación de las isothermas de reducción a las temperaturas que se indican de acuerdo con un mecanismo de nucleación instantánea y crecimiento de núcleos (ecuación de Avrami).

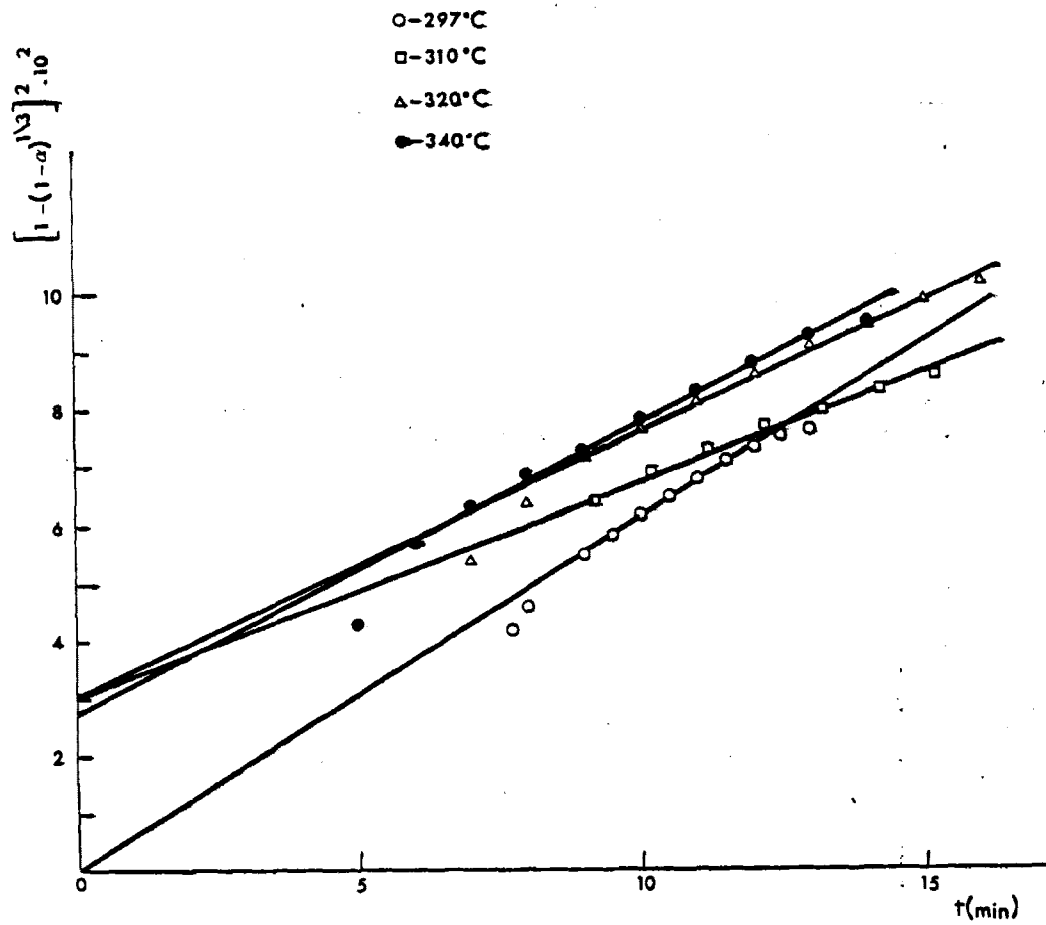


Fig. 69. Representación de las isotermas de reducción a las temperaturas que se indican de acuerdo con un mecanismo de difusión en partículas esféricas (Ecuación de Jander).



Fig. 70. Micrografía de un cristal de β -FeOOH tratado a 350°C en vacío durante 5 minutos. Aumentos totales = 1320000 x.



Fig. 71. Micrografía de β -FeOOH tratado a 320°C hasta $\alpha = 0,85$. Aumentos totales = 450000 x.

de obtener la energía de activación, la siguiente etapa dentro del estudio de una reacción de descomposición térmica es el análisis estructural. En otras palabras, se trata de establecer las posibles interrelaciones entre las estructuras de reactantes y producto. Como decíamos anteriormente, se denominan reacciones topoquímicas a aquellas en las que existe una correlación entre las estructuras cristalinas de reactante y producto. En el caso que nos ocupa, Mackay (9,135) ha establecido por medio de diagramas de difracción de electrones que entre β -FeOOH y la espinela resultante existe la siguiente relación:

$$(100)_{\beta} \text{ paralelo a } (110)_{\text{E}} \quad \text{o} \quad (100)_{\beta} \text{ paralelo a } (001)_{\text{E}}$$

con

$$(001)_{\beta} \text{ paralelo a } (110)_{\text{E}}$$

y

$$(010)_{\beta} \text{ paralelo a } (001)_{\text{E}} \quad \text{o} \quad (010)_{\beta} \text{ paralelo a } (1\bar{1}0)_{\text{E}}$$

A partir de estos datos Mackay indica que para conseguir la transformación de una estructura a la otra no se requiere "más que la migración del Fe de los huecos octaédricos a los tetraédricos, - junto con una expansión de una distancia O-O de 3,49 a 4.17 Å en una dirección y la contracción en una dirección perpendicular de 3,49 a 2,95Å de dichos oxígenos".

La evidencia aportada en el apartado anterior demuestra claramente que en el paso del β -FeOOH a γ -Fe₂O₃ es necesaria una di fusi ón considerable, no sólo de los iones hierro sino asimismo de los iones oxígeno. Si bien es probable que la difusión del hierro tenga lugar a través de las posiciones tetraédricas vacías existentes en la estructura del β -FeOOH, el mecanismo de difusión del oxígeno no es evidente a partir de la sola relación estructural.

VI.5.2. Energía de activación del proceso β -FeOOH \rightarrow γ -Fe₂O₃

Una vez confirmado el modelo cinético de descomposición, nucleación instantánea seguida de crecimiento de los núcleos de acuerdo con la ecuación de Avrami, es posible calcular la energía de ac tiv ación correspondiente a dicho proceso. Efectivamente, la aplicación de una ecuación como la de Arrhenius

$$\ln K = \ln A - \frac{\Delta E^*}{RT} \quad (89)$$

permite obtener ΔE^* a partir de la pendiente de la recta $\ln K$ frente a $1/T$.

En la fig. 72 aparece dicha representación y puede observarse que los puntos experimentales se ajustan bien a una línea recta. De su pendiente, $3,73 \cdot 10^3$, se obtiene una energía de activación $7,46$ Kcal/mol.

Es interesante señalar que los ya citados Ishikawa e Inouye (46) en un estudio efectuado por Desorción Térmica Programada, -

encuentran tres picos en las curvas de evolución de agua del material, junto con el pequeño endotérmico debido a la evolución de cloro. Las energías de activación calculadas por medio de la ecuación de Arrhenius y Cvetanovic (136) son:

Margen en torno a 70° : 6,92 Kcal/mol

Margen en torno a 180° : 28,63 Kcal/mol

Margen en torno a 260° : 38,18 Kcal/mol

Dichos autores atribuyen el primer proceso a la eliminación del agua en los canales de la holandita, lo que lógicamente requiere una energía de activación pequeña. Sin embargo, los otros dos procesos son atribuidos a la eliminación de grupos OH superficiales y del interior respectivamente.

Los resultados de nuestro estudio indican sin embargo que a partir de 180°C comienzan a crecer los núcleos de γ -Fe₂O₃ y ello ocurre no sólo en la superficie sino en las tres dimensiones del cristal, por lo que la distinción entre ambos tipos de OH parece carecer de importancia en este contexto. La diferencia entre ambos márgenes de temperatura debe responder, como decíamos anteriormente, a un cambio de mecanismo con el consiguiente cambio de la energía de activación. Por otra parte el que los valores de E* encontrados por Ishikawa e Inouye sean cuatro veces mayores que los nuestros se debe probablemente a que utilizan un procedimiento dinámico de calefacción y la obtención de magnitudes cinéticas a partir de dicho procedimiento no está siempre justificada (137).

Los valores indicados por estos mismos autores para-

procesos análogos en α -FeOOH y γ -FeOOH son, asimismo, inusitadamente al tos: $E^* = 69,2$ Kcal/mol para la goetita y $E^* = 71,2$ Kcal/mol en el caso de la lepidocrocita.

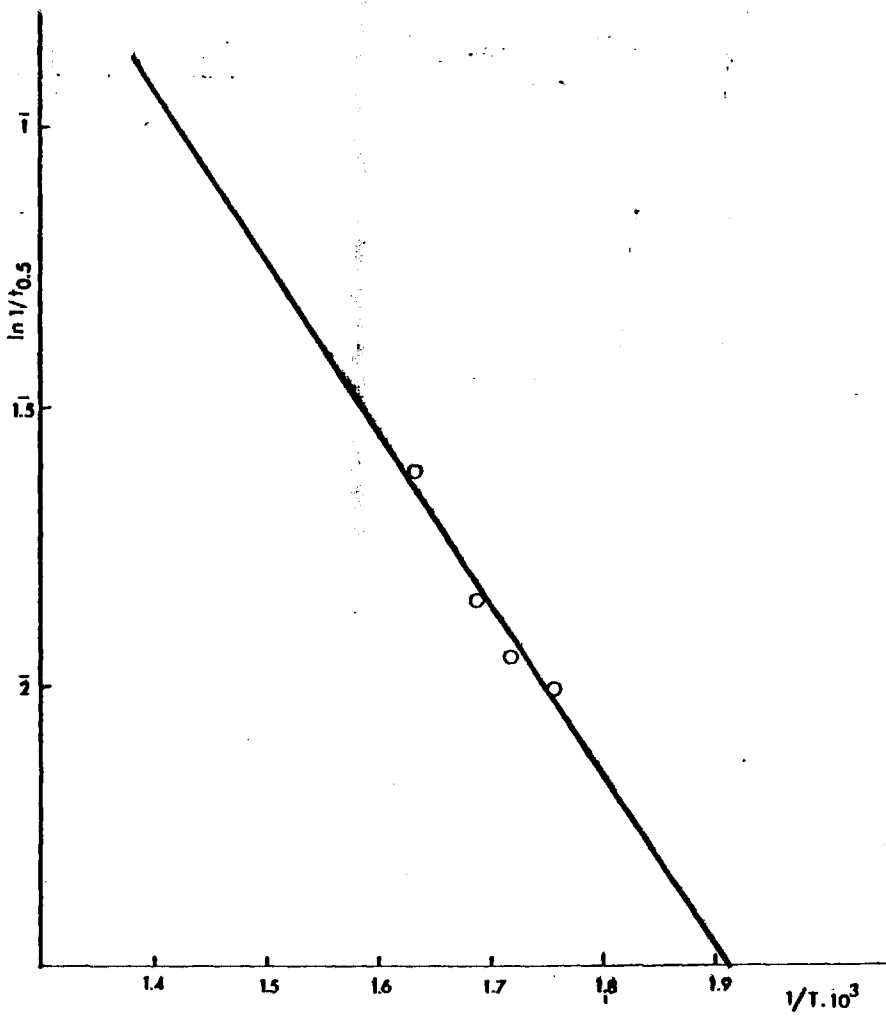


Fig. 72. Representación de la ecuación de Arrhenius correspondiente al proceso de descomposición de akaganeita a maghemita.

VII. RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES

El principal objetivo de esta tesis consistía en analizar la porosidad de la akaganeita sintética, así como el de sus productos de descomposición. El conjunto de los datos experimentales obtenidos y su análisis permiten establecer de manera clara la existencia de una microporosidad estructural inherente a la propia estructura tipo holandita del β -oxihidróxido de hierro. Dicha porosidad se encuentra llena de agua en el material recién sintetizado, pero, como demuestra el análisis conjunto de los resultados obtenidos por termogravimetría, microscopía electrónica y espectroscopía en el IR de β -FeOOH y β -FeOOD, puede ser evacuada de manera progresiva y casi en su totalidad, sin alteración del edificio cristalino, a temperaturas inferiores a 150°C . Dichos microporos son pues accesibles a las moléculas de nitrógeno y argón.

Por el contrario, la continuidad estructural observada de áreas monocristalinas de unos 1000 \AA de espesor descarta la posible existencia de los subcristales huecos propuestos previamente para este material.

A temperaturas superiores a 150°C se produce una nueva microporosidad como resultado de la descomposición del β -FeOOH anhidro y consiguiente formación del óxido ferromagnético γ -Fe₂O₃.nH₂O. Si bien esta porosidad puede producirse por el bombardeo electrónico en el interior del microscopio electrónico, es interesante puntualizar que el análisis efectuado en nuestro trabajo se refiere a la descomposición térmica fuera de la influencia del haz electrónico. Por otra parte, de los resultados obtenidos en la descomposición β -FeOOH + γ -Fe₂O₃.nH₂O, se deduce que no existe el óxido β -Fe₂O₃ de estructura holandita indicado previamente por otros autores.

La microporosidad que se desarrolla en las primeras etapas de la descomposición térmica del β -FeOOH puede explicarse por medio de un mecanismo de nucleación instantánea seguido de crecimiento de núcleos que cumple la ecuación de Avrami-Erofe'ev, obteniéndose una energía de activación del orden de 7 Kcal/mol.

Dicha microporosidad evoluciona a mesoporos en el curso de la posterior calefacción del β -FeOOH a partir de 210°C. Para temperaturas del orden de 350°C los cristales somatoides presentan un único poro de dimensiones aproximadas 550 x 150 Å de sección, mientras que los cristales poseen una sección de 1000-2000 x 300-500 Å. Esto supone la formación de un óxido ferromagnético de composición γ -Fe₂O₃·mH₂O constituido por cristales huecos.

La última etapa del proceso de descomposición da lugar a la sinterización del material con la consiguiente y marcada disminución de su superficie específica y la formación de α -Fe₂O₃.

VIII. BIBLIOGRAFIA

1. GREGG, S.J., "The Surface Chemistry of Solids". Chapman y Hall Ltd., Londres, (1965), cap. 7.
2. TORRALVO, M.J., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1977).
3. ALARIO FRANCO, M., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1970).
4. SAEZ PUCHE, R., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1979).
5. NAMBU, M., citado por Mackay, A.L. en Min. Mag., 33 270 (1962).
6. BURSILL, L.A. y WILSON, A.R., Acta Cryst., A33 672 (1977).
7. MACKENZIE, R.C., "Differential Thermal Analysis", Vol. 1, Academic Press, Londres, (1970) cap. 9, p. 275.
8. BOHM, J.Z., Kristallogr., 68 567 (1928).
9. MACKAY, A.L., Min. Mag., 32 545 (1960).
10. WATSON, J.H.L., CARVELL, R.R. y HELLER, W., J. Phys. Chem., 66 1757 (1962).
11. GALLAGHER, K.J. y PHILIPS, D.N., Chimia, 23 465 (1969).
12. GALLAGHER, K.J., Nature, 226 1225 (1970).
13. HOWE, A.T. y GALLAGHER, K.J., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71 22 (1975).
14. ELLIS, J., GIOVANOLI, R. y STUMM, W., Chimia, 30 194 (1976).

15. PATERSON, E. y TAIT, J.M., *Clay Minerals*, 12 345 (1977).
16. GALBRAITH, S.T., BAIRD, T. y FRYER, J.R., *Acta Cryst.*, A35 197 - (1979).
17. TAYLOR, L.A., MAO, H.K. y BELL, P.M., *Geochim. Cosmochim. Acta* - *Suppl.*, 4.1 829 (1973).
18. MISAWA, T., HASHIMOTO, K. y SHIMODAIRA, S., *Corrosion Sci.*, 14 131- (1974).
19. *International Critical Tables*, III, p. 219, McGraw-Hill.
20. NEWMAN, F.E., *Ber Verhändl. K. Sach. Ges. Wiss.*, 24 49 (1872).
21. FEDDERSEN, P., *Ann.*, 148 302 (1873).
22. REYNOLDS, D., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 170 727 (1879).
23. CHU LIANG, S., *Can. J. Chem.*, 33 279 (1955).
24. KNOR, Z., *Chem. Listy*, 61 718 (1967).
25. BENNETT, M.J. y TOMPKINS, F.C., *Trans Faraday Soc.*, 53 185 (1957).
26. *Instruction Manual*, Cahn RG. AUG. California (1972).
27. THOMAS, J.M. y WILLIAMS, B.R., *Quart. Rev.*, XIX(2) 231 (1965).
28. CUTTING, P.A., *Tesis Doctoral*, Brunel University, Londres (1970).
29. KENNEDY, M., *Tesis Doctoral*, Brunel University, Londres (1972).
30. HOFER, L.J.E., PEEBLES, W.C. y DIETER, W.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 68 1953 (1946).

31. KELLER, G., Tesis Doctoral, Berna (1948).
32. HELLER, W., KRATKY, O. y NOWOTNY, H., Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 202 2676(1936).
33. KRATKY, O., y NOVOTNY, H., Zeits. Krist., 100 356 (1938).
34. PARFITT, R.L., ATKINSON, R.J. y SMART, R. St. C., Soil. Sci. Soc. - Amer. Proc., 39 387 (1975).
35. BYSTROM, A. y BYSTROM, A.M., Acta Cryst., 3 146 (1950).
36. X-Ray Powder Data File, ASTM, 13-157 (1972).
37. Ref. 3, p. 14.
38. BRAUN, H. y GALLAGHER, K.J., Nature, 240 13 (1972).
39. BONNEVIE SVENDSEN, M., Naturwiss., 45 542 (1958).
40. BEN-DOR, L., FISCHBEIN, E. y KALMAN, Z., Acta Cryst., B32 667 (1976).
41. WELLS, A.F., "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford (1975), cap. 28.
42. X-Ray Powder Data File, ASTM, 15-615 (1972).
43. HAGG, G., Nature 135 874 (1935); Z. Physik. Chem., 29B 95 (1935).
44. VERWEY, E.J.W., Z. Kristallogr. 91 65 (1935); J. Chem. Phys., 3 592 (1935).
45. WEBER, H.P. y HAFNER, S.S., Z. Kristallogr., 133 327 (1971).
46. ISHIKAWA, T. e INOUE, K., J. Thermal An., 10 399 (1976).

47. BRAUN, P., Nature, 170 1123 (1952).
48. VAN OOSTERHOUT, G.W. y ROOIJMANS, C.J.M., Nature, 181 44 (1958).
49. COLLONGUES, R., Tesis Doctoral, París (1957).
50. COLOMBO, U., GAZZARRINE, F., LANZAVECCHIA, G. y SIRONI, G., Science, 147 1033 (1965).
51. SCHRADER, R. y BUTNER, Z. Anorg. Allgem. Chemie, 320 205 (1963).
52. X-Ray Powder Data File, ASTM, 13-534 (1972).
53. GEITH, M.A., Am. J. Sci., 250 677 (1952).
54. EGGER, K. y FEIKNECHT, W., Chim. Act., 45 2042 (1962).
55. MÜLLER, A., Arzneimittelforsch., 8 921 (1967).
56. WING, R.M. y CALLAHAN, K.P., Inorg. Chem., 8 871 (1969).
57. KNUDSEN, J.M., LARSEN, E., MOREIRA, J.E. y NIELSEN, O.F., Acta Chem. Scand., A29 833 (1975).
58. POWERS, D., ROSSMAN, G.R. y SCHUGAR, H.J., citados por Gray, H.B. - en Bioinorganic Chemistry, Adv. Chem. Ser. 100 371 (1971).
59. LITTLE, L.H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic - Press, Londres (1966) cap. 10.
60. KAYSER, H., Wied. Ann., 14 451 (1881).
61. SOMORJAI, G., "Principles of Surface Chemistry", Prentice-Hall, - Inc. (1972).

62. Handbook of UV and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, (D. Brigg Ed.) Heyden, Londres (1977).
63. LOW, M.J.D., "The Solid-Gas Interface" (Flood, A.E. Ed.). Nueva York, Maral Dekker Inc. (1967) Vol. 2, cap. 32.
64. EANES, E.D. y POSNER, A.S., "The Solid-Gas Interface", Id., cap. 33.
65. ADAMSOM, A.W., "Physical Chemistry of Surface", Interscience, Nueva York (1967) p. 97.
66. I.U.P.A.C. Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, - Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem., 31 578 (1972).
67. DUBININ, M.M., Progr. Surface Membrane Sci., 9 1-70 (1975).
68. DEAN, C.R.S., Mather, R.R., SEGAL, D.L. y SING, K.S.W., "Symposium - on the Characterisation of Porous Solids", Neuchatel (Suiza) (1978).
69. DUBININ, M.M., J. Colloid Interface Sci., 23 487 (1967).
70. GIBBS, S.W., "Collected Works", Nueva York, (1928) p. 219.
71. BRUNAUER, S., DEMING, W.S., DEMING, L.S. y TELLER, E., J. Am. Chem. Soc., 62 1723 (1940).
72. GREGG, S.J. y SING, K.S.W., "Surface Area and Porosity", Academic - Press, Londres y Nueva York (1967) p. 9.
73. LANGMUIR, I., J. Am. Chem. Soc., 38 2221 (1916).
74. HILL, T.L., "Statistical Mechanics", McGraw-Hill, Nueva York (1956).

75. HILL, T.L., "Statistical Mechanics Introduction", McGraw-Hill, Nueva York (1960).
76. HILL, T.L., J. Chem. Phys., 14 263 (1946).
77. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E., J. Am. Chem. Soc., 60 309- (1938).
78. KEMBALL, C. Y SCHREINER, G.D.L., J. Am. Chem. Soc., 72 5605 (1950).
79. BRUNAUER, S., "The Adsorption of Gases and Vapours", Oxford, University Press, Londres (1945).
80. EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S., J. Am. Chem. Soc., 59 1553 (1937).
81. HARRIS, M.R. y SING, K.S.W., Chem. and Ind. 757 (1967).
82. BRUNAUER, S. y EMMETT, P.H., J. Am. Chem. Soc., 59 2682 (1937); - McCLELLAN, A.L. y HARNSBERGER, H.F., J. Colloid. Interface Sci., 23 577 (1967).
83. PAYNE, D.A., SING, K.S.W. y TURK, D.H., J. Colloid. Interface Sci., 43(2) 287 (1973).
84. SING, K.S.W., J. Chem. and Ind., 1520 (1968).
85. LIPPENS, B.C. y DE BOER, J.H., J. Catalysis, 4 319 (1965).
86. DE BOER, J.H., LINSEN, B.G. y OSINGA, T.J., J. Catalysis, 4 643 - (1965).
87. SING, K.S.W., J. Oil Col. Chem. Assoc., 54 731 (1971).
88. THOMSON, W., Phil. Mag., 42 448 (1871).

89. ZSIGMONDY, A., "Traité de Chimie Colloidal", París (1926).
90. PIERCE, C., J. Phys. Chem., 57 149 (1953).
91. WHEELER, A., "Presentations at Catalysis Symposia", Gibson Island - A.A.A.S. Conferences, Junio 1945 y Junio 1946.
92. BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. y HALENDA, P.P., J. Am. Chem. Soc., 73-373 (1951).
93. MONTARNAL, R., J. Phys., 14 732 (1953).
94. PIERCE, C., J. Phys. Chem., 63 1076 (1968).
95. SHULL, C.G., J. Am. Chem. Soc., 70 1045 (1948).
96. HALSELEY, C.D., J. Chem. Phys., 16 931 (1948).
97. Ref. 72, p. 164.
98. DE BOER, J.H., "Structure and Properties of Porous Materials" (Ed. - Everett, D.H. y Stone, F.S.) Butterworth, Celston Papers, Vol. 10, - Londres (1958) p. 68.
99. EVERETT, D.H., "The Solid-Gas Interface" (Ed. Flood, E.A.) M. Dek - ker Inc., Nueva York (1967) Vol. 2, p. 1055.
100. PERNET, M., Tesis Doctoral, Universidad de Grenoble, (1978).
101. DE BOER, J.H. y LIPPENS, B.C., J. of Catalysis, 3 38 (1964).
102. MACKENZIE, R.C., Proc. Instr. Civ. Engrs., 11 345 (1958).
103. LIMA DE FARIA, J., Z. Kristallgeom., 119 176 (1963).

104. Ref. 72, p. 92.
105. ARISTOV, B.G. y KISELEV, A.V., Zhur. Fiz. Khim., 38 1077 (1964). -
106. Ref. 105, 37 2520 (1963); *ibid.* 38 1984 (1964).
ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., PERES, C., GRILLET, Y. y BOUDELLAL, -
M., "Sym. on the Charac^t of Porous Solids", Neuchatel (Suiza)(1978).
107. HUBEY, J.E., "Inorganic Chemistry. Principles of Structure and -
Reactivity" Harper and Row, Publishers. Nueva York. (1975) p. 186.
108. PREWITT, C.T., SHANNON, R.D., ROGERS, D.B. y SLEIGHT, A.W., Inorg.
Chemistry 8(9) 1985 (1969).
109. CHENAVAS, J., JOUBERT, J.C., CAPPONI, J.J. y MAREZIO, M., J. Solid-
State Chemistry, 6(1) † (1973).
110. GARRUTHERS, J.D., FENERTY, J. y SING, K.S.W., "Reactivity of So -
lids", 6 (1969).
111. Ref. 73, p. 2264.
112. MACDONALD, J. Y. y HINSHELWOOD, C.N., J. Chem. Soc., 127 2764 -
(1925).
113. KOLSCHUTTER, V. y NITSCHMANN, H., Ztschr. Physik. Chem., 494 (1931).
114. GARNER, W.E. y SHOUTON, W.R., J. Chem. Soc., 1705 (1935).
115. GARNER, W.E. y TANNER, M.G., J. Chem. Soc., 47 (1930).
116. HERLEY, P.J., JACOBS, P.W.M. y LEVY, P.W., Proc. Roy. Soc., A318 -
197 (1970).

117. WISCHIN, A., Proc. Roy. Soc., A172 314 (1939).
118. CRIADO, J.M. y MORALES, J., Termochim. Acta, 23 257 (1978).
119. FRAENILEL, W. y GOEZ, W., Z. Anorg. Allg. Chemie, 144 45 (1925).
120. BRIGHT, N.F.H. y GARNER, W.E., J. Chem. Soc., 1872 (1934).
121. BAGDASSARIAN, K.S., Acta Physicochim. URSS, 20 441 (1945).
122. JACOBS, P.W.M. y TOMPKINS, F.C., "Chemistry of the Solid State" - (W.E. Garner, Ed.) Butterworths, Londres (1955) cap. 7, p. 189.
123. COOPER, J.A. y GARNER, W.E., Proc. Roy. Soc., A174 487 (1940).
124. ACOCK, G.P., GARNER, W.E., MILSTEAD, J. y WILLAVOYS, H.J., Proc. - Roy. Soc., A189 508 (1947).
125. SHARP, J.H., BRINDLEY, G.W. y NARAHARI ACHAR, B.N., J. Amer. Ceram. Soc., 49 379 (1966).
126. GALWEY, A.K., "Chemistry of Solids", Chapman and Hall Ltd., Londres (1967) cap. 5.
127. HOLT, J.B., CUTLER, I.B. y WADSWORTH, M.E., J. Amer. Ceram. Soc., - 45(3) 133 (1962).
128. JANDER, W., Z. Anorg. Allgem. Chem., 163(1-2) 1239 (1927).
129. VALENSI, G., J. Chem. Phys., 47 489 (1950).
130. CARTER, R.E., J. Chem. Phys., 34(6) 2010 (1961).
131. GINSTLING, A.M. y BROUNSHTEIN, B.I., J. Appl. Chem. URSS, 23 1327- (1950).

132. AVRAMI, M., *J. Chem. Phys.*, 7(12) 1103 (1939); *ibid.* 8(2) 212 (1940); *ibid.* 9(2) 177 (1941).
133. BROFE'EV, B.V., *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, 52 511 (1946).
134. Ref. 126, p. 179.
135. MACKAY, A.L., "Reactivity of Solids" (Elsevier, Amsterdam), 4 571- (1961).
136. AMENOMIYA, Y. y CVETANOVIC, R.J., *J. Phys. Chem.*, 67 144 (1963).
137. Ref. 7, cap. 3.

IX. APENDICE

TABLA A-I. Adsorción de N₂ a 77 K en β-FeOOH.nH₂O (S_{BET} = 49.9 m²/g)

| P/P ₀ | V _{ads} (cm ³ /g) | α _s | P/P ₀ | V _{ads} (cm ³ /g) | α _s |
|------------------|---------------------------------------|----------------|------------------|---------------------------------------|----------------|
| 0,005 | 8,0 | 0,437 | 0,28 | 15,8 | 0,863 |
| 0,09 | 9,0 | 0,492 | 0,30 | 16,2 | 0,885 |
| 0,02 | 9,7 | 0,530 | 0,34 | 16,9 | 0,923 |
| 0,03 | 10,2 | 0,557 | 0,38 | 17,9 | 0,978 |
| 0,04 | 10,7 | 0,585 | 0,40 | 18,3 | 1,000 |
| 0,05 | 11,2 | 0,612 | 0,44 | 19,2 | 1,049 |
| 0,06 | 11,5 | 0,628 | 0,48 | 20,2 | 1,104 |
| 0,07 | 11,8 | 0,645 | 0,50 | 20,7 | 1,131 |
| 0,08 | 12,1 | 0,661 | 0,52 | 21,2 | 1,158 |
| 0,09 | 12,3 | 0,672 | 0,55 | 22,0 | 1,202 |
| 0,10 | 12,5 | 0,683 | 0,58 | 22,9 | 1,251 |
| 0,12 | 12,8 | 0,699 | 0,60 | 23,6 | 1,290 |
| 0,14 | 13,2 | 0,721 | 0,62 | 24,3 | 1,328 |
| 0,16 | 13,6 | 0,743 | 0,65 | 25,6 | 1,399 |
| 0,18 | 13,9 | 0,760 | 0,68 | 27,0 | 1,475 |
| 0,20 | 14,3 | 0,781 | 0,70 | 28,1 | 1,539 |
| 0,22 | 14,6 | 0,798 | 0,72 | 29,4 | 1,607 |
| 0,24 | 14,9 | 0,814 | 0,75 | 31,5 | 1,721 |
| 0,26 | 15,3 | 0,836 | 0,78 | 34,2 | 1,869 |
| | | | 0,80 | 36,3 | 1,984 |
| | | | 0,82 | 38,9 | 2,126 |
| | | | 0,85 | 44,2 | 2,415 |
| | | | 0,88 | 52,6 | 2,874 |
| | | | 0,90 | 64,8 | 3,541 |
| | | | 0,95 | 109,0 | 5,956 |

TABLA A-II. Adsorción de Argon a 77 K en β -FeOOH.nH₂O ($S_{\text{BET}} = 46,8 \text{ m}^2/\text{g}$).

| P/P ₀ | V _{ads} (cm ³ /g) | α_s | P/P ₀ | V _{ads} (cm ³ /g) | α_s |
|------------------|---------------------------------------|------------|------------------|---------------------------------------|------------|
| 0,005 | 3,4 | 0,175 | 0,28 | 16,6 | 0,856 |
| 0,01 | 4,8 | 0,247 | 0,30 | 17,0 | 0,876 |
| 0,02 | 6,8 | 0,351 | 0,32 | 17,5 | 0,902 |
| 0,03 | 8,0 | 0,412 | 0,34 | 18,0 | 0,928 |
| 0,04 | 9,0 | 0,464 | 0,36 | 18,4 | 0,948 |
| 0,05 | 9,7 | 0,500 | 0,38 | 18,9 | 0,974 |
| 0,06 | 10,2 | 0,526 | 0,40 | 19,4 | 1,000 |
| 0,07 | 10,8 | 0,557 | 0,42 | 19,9 | 1,026 |
| 0,08 | 11,3 | 0,582 | 0,46 | 20,9 | 1,077 |
| 0,09 | 11,7 | 0,603 | 0,50 | 22,1 | 1,139 |
| 0,10 | 12,1 | 0,624 | 0,54 | 23,2 | 1,196 |
| 0,12 | 12,7 | 0,655 | 0,58 | 24,5 | 1,263 |
| 0,14 | 13,4 | 0,691 | 0,62 | 25,8 | 1,330 |
| 0,16 | 14,0 | 0,722 | 0,66 | 27,2 | 1,402 |
| 0,18 | 14,5 | 0,747 | 0,70 | 28,9 | 1,490 |
| 0,20 | 14,9 | 0,768 | 0,74 | 31,0 | 1,598 |
| 0,22 | 15,3 | 0,789 | 0,78 | 33,6 | 1,732 |
| 0,24 | 15,7 | 0,809 | 0,82 | 36,6 | 1,887 |
| 0,26 | 16,2 | 0,835 | 0,86 | 39,7 | 2,046 |
| | | | 0,90 | 43,4 | 2,237 |
| | | | 0,94 | 48,6 | 2,505 |