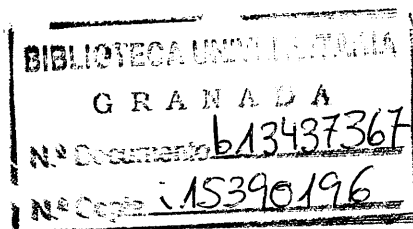


R=24.842

3/110

R. 18966

DIFUSION DE IONES FOSFATO
A TRAVES DE MEMBRANAS
CAMBIADORAS DE ANIONES



FERNANDO DEL REY BUENO

TESIS DOCTORAL

QUIMICA INORGANICA

DIFUSION DE IONES FOSFATO A TRAVES DE MEMBRANAS CAMBIADORAS
DE ANIONES

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

por

FERNANDO DEL REY BUENO

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ y del Prof. Adjunto Dr. D. CRISTOBAL VALENZUELA CALAHORRO, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 12 de febrero de 1971, en dicha Facultad, por el siguiente tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. ADOLFO RANCAÑO RODRIGUEZ
Catedrático de Química-Física y Electroquímica.
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

VOCALES: Prof. Dr. D. ENRIQUE GUTIERREZ RIOS
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense de Madrid.
Prof. Dr. D. JULIO RODRIGUEZ MARTINEZ
Catedrático de Mineralogía de la Nueva Universidad de Madrid.
Prof. Dr. D. JOSE MIGUEL GAMBOA LOYARTE
Catedrático de Química Inorgánica (excedente).

SECRETARIO: Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Calificación Obtenida:

SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

DIFUSION DE IONES FOSFATO A TRAVES DE MEMBRANAS CAMBIADORAS
DE ANIONES

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

por

FERNANDO DEL REY BUENO

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ y del Prof. Adjunto Dr. D. CRISTOBAL VALENZUELA CALAHORRO, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el día 12 de febrero de 1971, en dicha Facultad, por el siguiente tribunal:

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. ADOLFO RANCAÑO RODRIGUEZ
Catedrático de Química-Física y Electroquímica.
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

VOCALES: Prof. Dr. D. ENRIQUE GUTIERREZ RIOS
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense de Madrid.
Prof. Dr. D. JULIO RODRIGUEZ MARTINEZ
Catedrático de Mineralogía de la Nueva Universidad de Madrid.
Prof. Dr. D. JOSE MIGUEL GAMBOA LOYARTE
Catedrático de Química Inorgánica (excedente).

SECRETARIO: Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Calificación Obtenida:

SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

A mis padres

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. Juan de Dios López-González y al Dr. D. Cristobal Valenzuela Calahorro, sin cuya acertada dirección, - continuos consejos y estímulos no habría sido posible la - realización de este trabajo.

También quiero agradecer su valiosa colaboración a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, así como a la Sección de Química Analítica de la Estación Experimental del Zaidin del C.S.I.C.

Por último quiero hacer constar mi agradecimiento al P.I.O. con cuya ayuda ha sido realizado parte de es te trabajo.

I N D I C E

	<u>Págs.</u>
I.- INTRODUCCION	1
1.1. JUSTIFICACION DEL TRABAJO	1
1.2. PROCESOS DE DIFUSIÓN	6
1.3. CAMBIADORES DE IONES	10
1.3.1. Resinas de policondensación	11
1.3.2. Resinas de polimerización	13
1.4. MEMBRANAS CAMBIADORAS DE IONES	16
1.5. CONSIDERACIONES FINALES	18
II.- MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS EXPERIMENTALES	20
2.1. REACTIVOS	20
2.2. CONTROL DE TEMPERATURA	20
2.3. PREPARACION DE LAS DISOLUCIONES	21
2.4. METODOS ANALITICOS	21
2.5. MEMBRANAS CAMBIADORAS DE ANIONES	29
2.5.1. Características de las membranas utilizadas	29
2.5.2. Determinación del número mínimo de extracciones	30
2.5.3. Capacidad de retención de iones fosfato por las membranas	31

	<u>Págs.</u>
2.5.4. Preparación de las membranas en ciclo fosfato a diferentes concentraciones	32
2.5.5. Tiempo de homogeneización	33
2.5.6. Determinación del tiempo de difusión	34
2.6. DIFUSION, DESCRIPCION DEL SISTEMA Y DEL METODO EXPERIMENTAL	36
2.7. COEFICIENTES DE DIFUSION	43
2.8. ENERGIAS DE ACTIVACION	45
2.9. HIDROLISIS, DESCRIPCION DEL SISTEMA Y DEL METODO EXPERIMENTAL	47
2.9.1. Sistema "Estático"	48
2.9.2. Sistema dinámico	52
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	56
3.1. MEMBRANAS CAMBIADORAS DE ANIONES	56
3.1.1. Características de las membranas utili- zadas	56
3.1.2. Determinación del número mínimo de ex-- tracciones en las membranas	57
3.1.3. Capacidad de retención de iones fosfato por las membranas	59
3.1.4. Saturación de las membranas en ciclo fos- fato	61
3.1.5. Tiempo de homogeneización	64

	<u>Págs.</u>
3.2. CURVAS DE DIFUSION	68
3.3. COEFICIENTES DE DIFUSION	87
3.4. ENERGIAS DE ACTIVACION	89
3.5. FACTORES DE FRECUENCIA	93
3.6. MOVILIZACION DE IONES FOSFATOS POR HIDRO- LISIS	94
3.6.1. Sistema "estático"	94
3.6.2. Sistema dinámico	101
 IV.- DISCUSION DE RESULTADOS	 103
4.1. MEMBRANAS CAMBIADORAS DE ANIONES	103
4.1.1. Características de las membranas utili- zadas	103
4.1.2. Capacidad de retención de iones fosfa- to por las membranas	104
4.2. MOVILIZACION DE IONES FOSFATO POR HIDRO- LISIS	108
4.2.1. Sistema "estático"	108
4.2.1.1. Concentración final (M_f) en iones fos- fato de las membranas inicialmente en este ciclo	109
4.2.1.2. Concentración (M'_f) en iones fosfa- to alcanzada, después de cincuenta ho- ras de hidrólisis, por las membranas	

	<u>Págs.</u>
inicialmente en ciclo cloruro	111
4.2.1.3. Cantidad de iones fosfato "retenidos" por los bordes de las membranas inicialmente en ciclo cloruro	114
4.2.1.4. Relación entre las concentraciones, en iones fosfato, de las membranas inicialmente en ciclo cloruro y en el agua del baño	119
4.2.2. Sistema dinámico	121
4.2.2.1. Concentración final (M_f) en iones fosfato de las membranas inicialmente en este ciclo	122
4.2.2.2. Concentración (M'_f) en iones fosfato alcanzada, después de cincuenta horas de hidrólisis, por las membranas inicialmente en ciclo cloruro	124
4.2.2.3. Relación entre las concentraciones, en iones fosfato, de las membranas inicialmente en ciclo cloruro y en el agua del baño	126
4.3. CURVAS DE DIFUSION	130
4.4. COEFICIENTES DE DIFUSION	131
4.5. ENERGIAS DE ACTIVACION	134
4.6. ENTALPIAS DE ACTIVACION	136

	<u>Págs.</u>
4.7. DISTANCIA CUADRATICA MEDIA "NETA" POR SALTO IONICO	139
4.8. TIEMPO MEDIO POR SALTO IONICO	142
4.9. VELOCIDAD ESPECIFICA "NETA" DE DIFUSION	146
4.10. ENERGIAS LIBRES DE ACTIVACION	152
4.11. ENTROPIAS DE ACTIVACION	157
4.12. FACTORES DE FRECUENCIA	159
4.13. PARAMETRO " σ "	160
4.14. DESPLAZAMIENTO IONICO MEDIO DESDE LA POSICION INICIAL	163
4.15. MOVILIDADES IONICAS	165
4.16. VELOCIDADES "MEDIAS" NETAS DE DIFUSION	169
4.17. FUERZA QUE ACTUA SOBRE LOS IONES	172
4.18. FACTOR LABERINTICO	174
 V .- CONCLUSIONES	 176
 VI.- BIBLIOGRAFIA	 186

INTRODUCCION

I - INTRODUCCION

1.1.- JUSTIFICACION DEL TRABAJO

El fósforo es un elemento esencial en la nutrición de los vegetales, los cuales han de tomarlo de los suelos de cultivo.

En los suelos el fósforo no se encuentra libre, sino en forma de combinaciones complejas -tales como apatito y combinaciones orgánicas- y de sales poco solubles, como lo son los fosfatos de calcio, hierro y aluminio (1).

Aún cuando el contenido medio de fósforo (referido a P_2O_5) en los diferentes suelos de cultivo es aproximadamente del 0'15%, dicho contenido varía dentro de límites muy amplios; desde el 0'001% de P_2O_5 en terrenos silíceos poco fértiles, hasta un máximo de 0'2 a 0'3% de P_2O_5 en terrenos calizos (1). Y puesto que el contenido en fósforo es una de las magnitudes que condicionan la -

fertilidad de un suelo, es necesario añadirlo a aquellos terrenos que son deficitarios de él. En la mayoría de los casos, el fósforo se añade en forma de fosfato; tal es el caso del abonado con superfosfatos, fosfatos de Re nania, escorias Thomas, fosfatos amónicos y otros fosfa tos que, por hidrólisis, producen reacción ácida.

Tanto para explicar la retención del fósforo por los suelos de cultivo, como su posterior absorción por las plantas, existen varias teorías. La retención de los fosfatos por los suelos de cultivo parece estar rela cionada con un proceso de cambio iónico así como con la capacidad de cambio y el pH del suelo(2). Al parecer, en medio ácido, los suelos naturales pueden retener aniones (3). En el caso de los fosfatos, estos parecen ser rete nidos en forma de ión monovalente $PO_4H_2^-$ (4). Dicha reten ción puede ser física ó química. En el primer caso, se gún Mela (4), la fijación del fósforo en el suelo tiene lugar mediante la formación de un complejo de adsorción ácidos húmidos-arcilla-fosfatos, mientras que en el se gundo la fijación del fosfato parece ser debida a la for mación de sales de hierro y aluminio insolubles en medio_ ácido (5).

En cuanto a la posterior absorción del fósforo por las plantas, parece ser que tiene lugar también en forma de ión $PO_4H_2^-$.

En lo referente a cómo tiene lugar dicha absorción se han elaborado diversas teorías. De ellas, sólo citaremos las dos que actualmente son consideradas más aceptables.

Una de estas teorías supone que el fósforo retenido física ó químicamente e insolubilizado por el suelo, ha de pasar previamente a formas más solubles. Para que ello ocurra, ha de tener lugar un descenso del pH del medio, lo que dará lugar a la hidrólisis del compuesto insoluble, liberando iones $PO_4H_2^-$ los cuales migrarán hacia la raíz donde serán, primero fijados en la superficie y después absorbidos.

Por otra parte, la "Teoría de Contacto" (6) supone que no es necesaria la solubilización previa del fosfato, sino que la fijación de éste en la superficie de la raíz puede darse también a partir del fosfato insoluble, siempre y cuando la raíz esté lo suficientemente próxima a las partículas que lo mantienen retenido,

tanto si la retención es en forma física como si tiene lugar mediante enlaces químicos. En este caso, la transferencia de iones fosfato desde las partículas del suelo a la superficie de la raíz podría efectuarse mediante cambio iónico (7).

Tanto si aceptamos una u otra teoría, es obvio señalar que la migración de los iones fosfato hacia las proximidades de la raíz y su liberación será tanto más fácil cuanto menores sean las fuerzas de retención de dichos iones por los constituyentes húmicos y arcillosos del suelo. Dichas fuerzas de retención vanrán condicionadas por la naturaleza y estructura del medio (8).

De acuerdo con cuanto acabamos de exponer, se comprende fácilmente el enorme interés que tiene el conocer la naturaleza de las energías de retención y de movilización de los citados iones fosfato en los suelos de cultivo, ya que ello permitiría una fertilización más racional y un mayor aprovechamiento de los abonos fosfatados. Ahora bien, es obvio señalar las innumerables dificultades que presentaría el estudio de la retención y movilización de iones fosfatos en suelos naturales, donde la

presencia de múltiples tipos de microorganismos, de materia orgánica e inorgánica y de otros muchos factores harían poco menos que imposible la adecuada interpretación de los resultados obtenidos. Por ello en el presente trabajo nos limitaremos al estudio de la movilización de los iones fosfatos en un sistema relativamente simple tal como es el constituido por membranas cambiadoras de aniones. Confiamos que los resultados obtenidos en este y posteriores trabajos mediante nuestro sistema experimental puedan ser, en su día, extrapolados a sistemas más complejos, tales como son los suelos de cultivo naturales.

1.2.- PROCESOS DE DIFUSION

La difusión es un fenómeno de tipo físico-químico cuya importancia se ha ido incrementando en sus aspectos teóricos y técnicos, a medida que han avanzado los conocimientos científicos.

El estudio de los procesos de difusión resulta particularmente útil para poner de manifiesto e interpretar adecuadamente la naturaleza y magnitud de las propiedades superficiales de sólidos (9) (10), cristales (11), de las propiedades de las mezclas de gases (12) y vapores (13), disoluciones y suspensiones (14), determinación de estructuras de geles y de moléculas de sustancias líquidas (15), estudio de disoluciones sólidas y aleaciones, e incluso de tejidos vivos (16). Una aplicación importante en la actualidad, es el estudio de la movilización de fertilizantes (17)(18), oligoelementos y plaguicidas (19) (20) (21) (22).

En los procesos de difusión, la transferencia de materia tiene lugar como consecuencia de la existencia de un gradiente de energía libre parcial dentro del medio en el que transcurre dicho proceso. La frecuencia

con que tiene lugar la citada transferencia de materia condiciona la velocidad específica del proceso.

Las leyes cuantitativas que rigen la difusión son debidas a Fick (23) quien las estableció basándose en la semejanza existente entre el proceso de transmisión del calor por conducción y el movimiento de tipo estadístico a que aparecen sometidos los iones o moléculas en el proceso de difusión.

La primera ley de Fick se expresa analíticamente por la ecuación:

$$F = - D \frac{\delta C}{\delta X}$$

A partir de ellas es posible deducir (24) la expresión matemática de la segunda ley. Esta segunda ley para el caso en que D sea constante puede representarse por:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 C}{\delta X^2}$$

Mientras que en el caso en que D sea función de la concentración la expresión matemática de la segunda ley de Fick toma la forma (24):

$$\frac{\delta C}{\delta t} = - \frac{x}{4} \frac{1}{t^{3/2}} \cdot \frac{dC}{d\eta}$$

$$\text{Donde } \eta = \frac{1}{2} \frac{x}{t^{1/2}}$$

Al integrar la correspondiente expresión matemática de la segunda ley de Fick, entre límites adecuados en cada caso, se obtendrán nuevas expresiones que permitirán determinar el valor de D a partir de magnitudes experimentales conocidas. El conocimiento de D, dará idea de la intensidad con que transcurre el proceso de difusión.

Los valores de D, en cada caso, varían de acuerdo con la naturaleza de la sustancia que se difunde y del medio através del cual tiene lugar la difusión, así como de la temperatura a la que se realiza el proceso. Por ejemplo, en los procesos de difusión de iones a través de líquidos, D suele ser del orden de 10^{-5} cm²/seg. (22) (25) (26) (27) (28) (29); mientras que en el caso de la difusión de moléculas a través de líquidos D toma valores unas diez veces menores (30) (31) (32) (33) (34).

En los procesos de difusión de iones y moléculas a través de superficies sólidas de elevada energía libre D toman respectivamente, valores del orden de 10^{-7} cm²/seg. (35) y de 10^{-8} cm²/seg. (19) (20) (21).

La concentración y la temperatura del medio a través del cual tiene lugar el proceso de difusión influyen sobre el valor de D (17) (35) (36) (37) (38) (39).

1.3.- CAMBIADORES DE IONES

Se conoce como "cambio iónico" la reacción de cambio que tiene lugar entre dos fases no miscibles. Una de las fases, es, generalmente, un sólido y, muy raramente, un líquido. La otra suele ser una disolución iónica, generalmente acuosa (40). A la primera fase se la llama "cambiador" y suele permanecer inalterable a lo largo del proceso, excepto en lo que se refiere a posibles variaciones de volumen. La estructura física del "cambiador" suele responder a la de una red macromolecular inorgánica u orgánica, portadora de cargas eléctricas. Estas cargas, por simple atracción electrostática, pueden retener iones de signo contrario, que se denominan "contra-iones". Naturalmente, las cargas de la red macromolecular no retendrán a los "co-iones", entendiéndose por tales aquellos iones con carga de igual signo que los de la red.

Aunque el cambio iónico fue descubierto en 1850 por Way (41) no fue sino hasta principios del presente siglo cuando se prepararon los primeros cambiadores, los cuales eran de tipo mineral. A partir de 1935, año en que se inicia el uso industrial de los cambiadores de iones, éstos pasan a ser predominantemente de naturaleza

resínica. Dichas resinas constan, en esencia, de una matriz hidrocarbonada entrecruzada, en la cual se encuentran situados grupos ácidos y básicos.

La matriz hidrocarbonada puede obtenerse por "policondensación", como en el caso de las primeras resinas preparadas por Adams y Holmes en 1935 (42) o mediante "polimerización" como las desarrolladas a partir de 1944 por D'Allelio (43). Los polímeros adicionales son químicamente más estables y han sustituido prácticamente a los primeros polímeros de condensación.

1.3.1.- Resinas de policondensación

La mayoría de las resinas cambiadoras utilizadas inicialmente fueron derivados de condensación del fenol ó para derivados fenólicos con formaldehído. En tales resinas se podía variar el grado de entrecruzamiento controlando la cantidad de fenol que intervenía en la reacción de condensación. En estas resinas la estructura depende no sólo de la composición de la mezcla reaccionante, sino también de las condiciones experimentales, tales como el tiempo, la temperatura, etc., (44). Las resinas de este tipo presentan muy baja capacidad de cambio,

ya que ésta sólo depende de los OH fenólicos fijos, cuya constante de disociación es extremadamente pequeña (1.3×10^{-10} mol/litro). A pesar de ello dichas resinas han tenido un gran interés, ya que a partir de los estudios realizados con ellas, Adams y Holmes encontraron la forma de introducir grupos fijos más fuertes y pudieron preparar otras resinas cambiadores de alta capacidad de cambio.

Si en la condensación se sustituye el fenol por ácidos fenol-sulfónicos se obtienen resinas cambiadoras de cationes en las que los grupos activos son $-OH$ y $-SO_3H$ (45) (46) (47). La existencia de grupos ácido fuerte ($-SO_3H$) hace que las resinas resultantes poseen mayor capacidad de cambio que las obtenidas por condensación de fenol y formaldehído.

Actualmente se utilizan resinas de cambio catiónico que contienen grupos $-COOH$ (ácido débil) y $-SO_3H$ (ácido fuerte). Asimismo se han preparado resinas cambiadoras de cationes con diferentes propiedades y fuerza ácida las cuales tienen grupos ácidos fosfónicos ($-PO_3^F$), fosfínicos ($-HPO_2^-$), arsénicos ($-AsO_3^F$) y seleniónicos ($-SeO_3^-$) (48).

Para la obtención de resinas cambiadoras de a
niones se siguieron inicialmente métodos análogos a los
empleados para las catiónicas. Las primeras resinas de
cambio aniónica se obtuvieron al condensar m-fenilén dia
mina con formaldehído. Los grupos de cambio de las resi
nas resultantes eran $-\text{NH}_2$ y $>\text{NH}_2$ que, como es sabido, son
bases débiles (49) (50) (51) (52).

Posteriormente se prepararon resinas de cambio
aniónico en las que el cambio se efectúa en grupos amino
cuaternarios $>\text{N}^+<$ y $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ más básicos que los gru
pos amino e imino antes citados.

1.3.2.- Resinas de polimerización

La matriz hidrocarbonada de estas resinas está
constituída por un polímero de adición obtenido al uti
zar estireno como monómero, o bien estireno y divinilben
ceno (DVB) (53).

El grado de entrecruzamiento se controla en es
te caso por la adición de DVB.

En las resinas de este tipo, una vez formada
la matriz, hay que introducir los grupos iónicos fijos.

Esto se puede hacer después o durante la polimerización. Después de la polimerización, se pueden introducir grupos sulfónicos por tratamiento con ácido sulfúrico o con ácido clorosulfónico (54) (55) (56). En el caso en que se deseen introducir los grupos $-SO_3H$ durante la polimerización se añade el SO_3H_2 al medio de reacción.

También es posible obtener resinas de este tipo mediante la utilización de monómeros que contengan ya los grupos iónicos.

Al igual que en las resinas de condensación, se pueden obtener por polimerización resinas en las que los centros de cambio sean grupos fosfónicos, fosfínicos o azoónicos.

En cuanto a las resinas de polimerización cambiadoras de aniones, los grupos iónicos fijos se les pueden introducir por clorometilación del poliestireno entrecruzado mediante reacción de Friedel-Craft, y posterior tratamiento con amoníaco ó aminas primarias, secundarias, ó terciarias. Cuando se emplean aminas primarias ó secundarias, los grupos cambiadores tienen carácter de base débil (57) mientras que en las resinas tratadas con aminas terciarias se originan grupos iónicos con carácter básico

fuerte (amonio cuaternario) (58).

Modernamente se preparan también resinas aniónicas con otros grupos activos tales como $=N-$, $=N(CH_3)_2$ (35), así como con grupos fosfonio cuaternario $-P^+-$ (59) y sulfonio terciario $-S^+$ (60) (61).

1.4.- MEMBRANAS CAMBIADORAS DE IONES

Pueden considerarse como membranas cambiadoras de iones todos aquellos materiales que pueden ser usados como pared separadora de dos disoluciones iónicas, permitiendo el paso de iones en los dos sentidos. Las primeras membranas utilizadas a tal fin fueron las de celulosa y otras de naturaleza mineral. Tales membranas pueden actuar como cambiadoras de iones (52) (53).

Las primeras membranas cambiadoras de iones de naturaleza resínica fueron preparadas en 1952 y en poco tiempo alcanzaron gran importancia, tanto por sus aplicaciones industriales como por su interés científico.

Aún cuando existen membranas cambiadoras de muchos tipos, conviene destacar, por su mayor importancia, dos de ellos: membranas "homogéneas" y membranas "heterogéneas".

Las membranas homogéneas carecen de soporte y se obtienen a partir de resinas cambiadoras preparadas en forma de gelatinas coherentes. Dichas membranas presentan poca resistencia mecánica y térmica.

Las membranas heterogéneas están constituidas

por un soporte inerte impregnado con partículas coloidales de resinas cambiadoras. Presentan mayor resistencia térmica y mecánica que las homogéneas.

1.5.- CONSIDERACIONES FINALES

Teniendo en cuenta lo expuesto en el apartado 1.1. y los trabajos realizados por López-González y Jenny (38) -sobre difusión de iones Sr^{++} a través de membranas cambiadoras de cationes y la posterior absorción de los citados iones por las raíces de ciertas plantas en contacto con las membranas cambiadoras- así como los trabajos referentes a la absorción de iones fosfato por las plantas mediante cambio iónico (7), hemos creído del mayor interés realizar un estudio de la difusión de los iones fosfato a través de membranas cambiadoras de aniones.

Para la realización de este trabajo hemos tenido muy en cuenta los trabajos llevados a cabo en nuestro Departamento por López-González y Peinado (35) sobre difusión de iones alcalinotérreos a través de membranas cambiadoras de cationes.

Asimismo hemos tratado de aportar algunos datos que ayuden a un mejor conocimiento del proceso de hidrólisis de los iones fosfato retenidos por superficies cambiadoras, así como su movilización a través de un medio acuoso.

Con todo ello pretendamos, por una parte, contribuir a la resolución de un problema tan importante como es el de la movilización de los iones fosfato en los suelos de cultivo; y, por otra, aportar algunos datos sobre los procesos de difusión de aniones en superficies de elevada energía libre, dado que los datos bibliográficos sobre difusión y movilización de aniones a través de superficies activas son extraordinariamente escasos en la bibliografía científica consultada por nosotros.

MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS
EXPERIMENTALES

II - MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS EXPERIMENTALES

En la realización del presente trabajo se han utilizado los productos, materiales e instrumentos, así como los métodos experimentales que se indican a continuación.

2.1.- REACTIVOS

Acido ortofosfórico, R.A. Merck.

Molibdato amónico, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, R.A. Merck.

Metavanadato amónico, R.A. Merck.

Nitrato amónico, R.A. Probus.

Acido nítrico, R.A. Probus.

Acido clorhídrico, R.A. Probus.

Cloruro amónico, R.A. Probus.

Agua bidestilada.

2.2.- CONTROL DE TEMPERATURA

Para la consecución y mantenimiento de las temperaturas de trabajo, 0°C, 8°C, 16°C, 32°C y 60°C, se ha utilizado un baño termostático "Hermi" de fabricación es

pañola, que permite controlar las citadas temperaturas - con la precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Las experiencias de difusión a 0°C y 8°C se han realizado dentro de una cámara frigorífica a temperaturas ambiente inferior a 0°C .

2.3.- PREPARACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

A partir de un PO_4H_3 , R.A. Merck de $d=1.7\text{gr/cc}$ y 85% de riqueza se prepararon todas las disoluciones de PO_4H_3 que ha sido necesario utilizar en la realización de este trabajo. Dichas disoluciones fueron contrastadas gravimétricamente siguiendo el método Schmitz (64).

Las disoluciones de ClH , 0.5N y 5.0N utilizadas, fueron preparadas a partir de una disolución de ClH , R.A. "Probus" de $d = 1.19\text{ gr/cc}$ y 38% de riqueza.

Asimismo, se han utilizado disoluciones de mg libdato amónico al 5% y de metavanadato amónico al 0.5% en medio nítrico (65).

2.4.- MÉTODOS ANALÍTICOS

Después de una cuidadosa revisión de la bibliografía, hemos elegido el método analítico que hemos con-

siderado más adecuado a nuestras necesidades. Este método (65) determina el fósforo en forma de complejo "fosfovanado molibídico".

Para la realización de las medidas espectrofotométricas en el presente trabajo, se ha utilizado un Espectrofotómetro Beckman DU-2. Las cubetas utilizadas tienen 1 cm. de espesor y están construidas en cuarzo.

Para decidir la utilización del citado método analítico, hemos obtenido previamente las curvas espectrales del "blanco" y del complejo fosfovanado molibídico, las cuales aparecen representadas en la Figura 2.1.

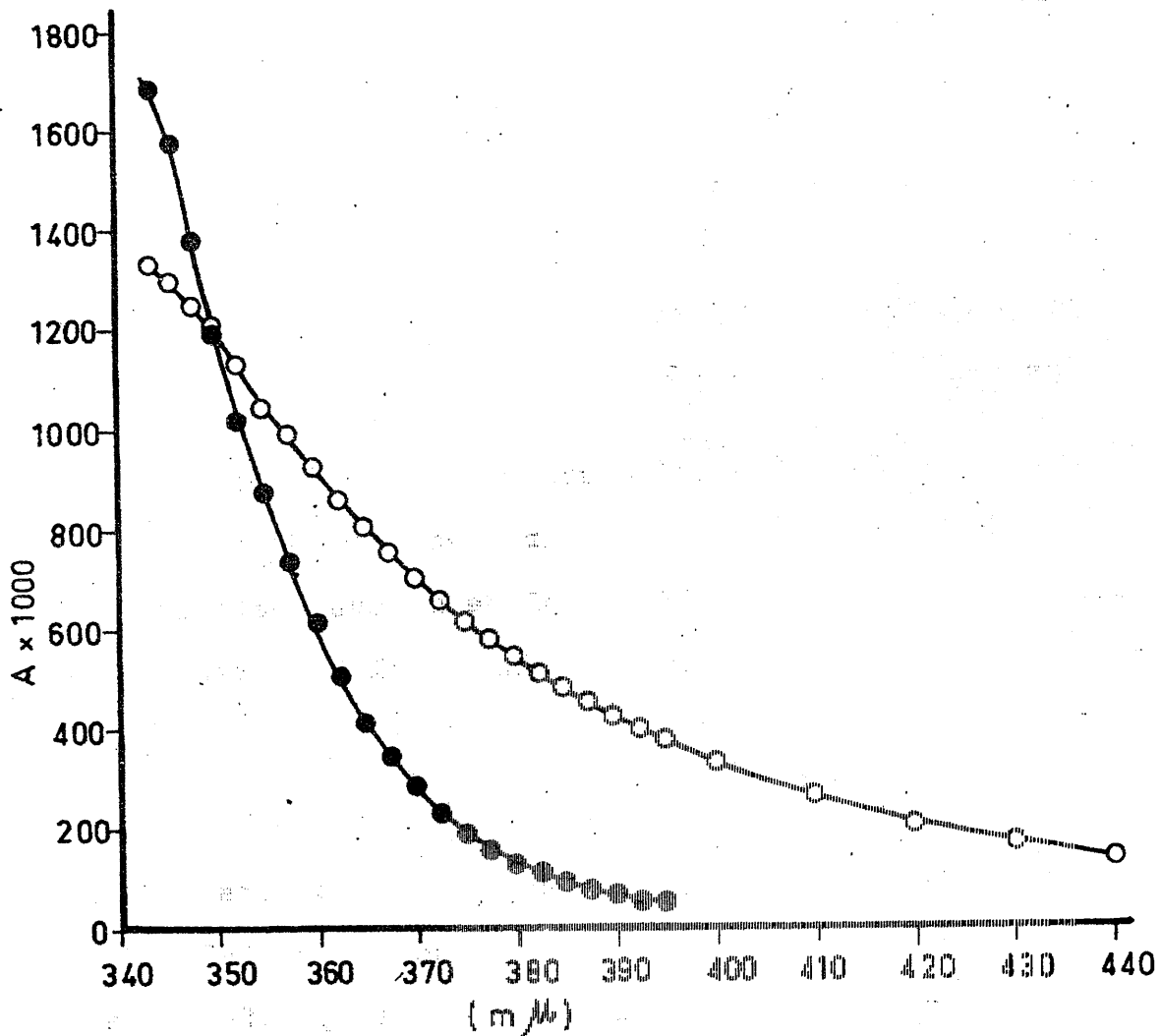
El "blanco" fué preparado de la forma siguiente: En un matraz aforado y contrastado de 100 ml. se pusieron 10 ml de $\text{ClH } 5'0 \text{ N}$, 10 ml de metavanadato amónico al 0'5% y 10 ml de molibdato amónico al 5% enrasando con agua bidestilada.

La disolución del complejo fosfovanado molibídico fué preparada de forma análoga. Además de los reactivos citados, se añadieron 8 ml de disolución $1'43 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de PO_4H_3 , con lo que la disolución final, referida a PO_4H_3 , es de $1'13 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

CURVAS ESPECTRALES

Figura - 2.1 -

- Blanco frente a H₂O bidestilada
- Complejo fosfovanoado - molibdicco $113 \cdot 10^{-4} M$ frente al blanco.



La curva patrón se ha construido para valores de $\lambda = 350 \text{ m}\mu$, $\lambda = 375 \text{ m}\mu$ y $\lambda = 400 \text{ m}\mu$. Las concentraciones de las disoluciones utilizadas, así como los datos de absorbancia obtenidos aparecen indicados en la Tabla 2.1.

TABLA 2.1.

VALORES CORRESPONDIENTES A LA CURVA PATRON
DEL COMPLEJO FOSFOVANADOMOLIBDICO

C (M) $\times 10^3$	A $\times 10^3$		
	$\lambda = 350 \text{ m}\mu$	$\lambda = 375 \text{ m}\mu$	$\lambda = 400 \text{ m}\mu$
0'014	143	72	40
0'028	304	153	84
0'057	620	307	168
0'085	905	463	247
0'114	1.202	616	334
0'142	1.460	785	419
0'170	1.693	943	503
0'213	2.040	1.130	621

Los datos de la Tabla 2.1. se han representado siguiendo el criterio de Ringbom (66) (Figura 2.2.). En la citada Figura 2.2. se observa que el intervalo óptico de concentraciones para el que el método analítico es aplicable viene condicionado por la longitud de onda de la radiación monocromática utilizada. Para valores de $\lambda = 350 \text{ m}\mu$, $\lambda = 375 \text{ m}\mu$ y $\lambda = 400 \text{ m}\mu$, los intervalos óptimos de aplicabilidad son, respectivamente $1'4 \times 10^{-5} - 7'0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $5'5 \times 10^{-5} - 1'4 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $9'0 \times 10^{-5} - 2'1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Aún cuando al representar $A = f(M)$, Figura 2.3., parece cumplirse la ley de Beer para intervalos más amplios que los definidos según el criterio de Ringbom, hemos decidido utilizar únicamente los valores comprendidos dentro de los intervalos allí indicados para calcular los coeficientes de extinción $K_{350 \text{ m}\mu}$, $K_{375 \text{ m}\mu}$ y $K_{400 \text{ m}\mu}$. Los valores obtenidos, siguiendo el método de los mínimos cuadrados, son:

$$K_{350 \text{ m}\mu} = 10.842'8 \text{ A/M}$$

$$K_{375 \text{ m}\mu} = 5.460'2 \text{ A/M}$$

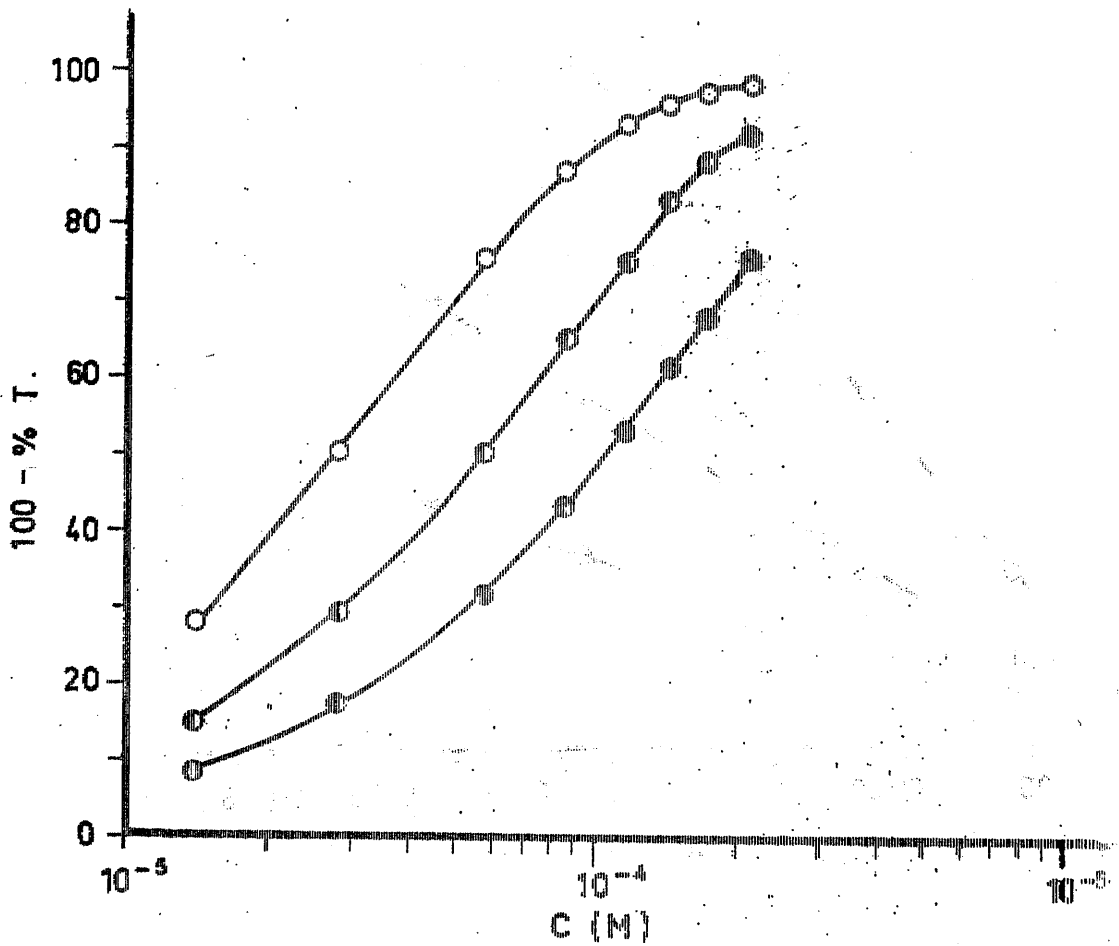
$$K_{400 \text{ m}\mu} = 2.935'5 \text{ A/M}$$

Los coeficientes de correlación lineal de las líneas ideales definidas por los puntos experimentales utilizados en cada caso son, respectivamente:

CURVAS PATRONES DEL COMPLEJO FOSFOVANADATO
DOMOLIBDICO (Criterio de Ringbom)

Figura - 2.2 -

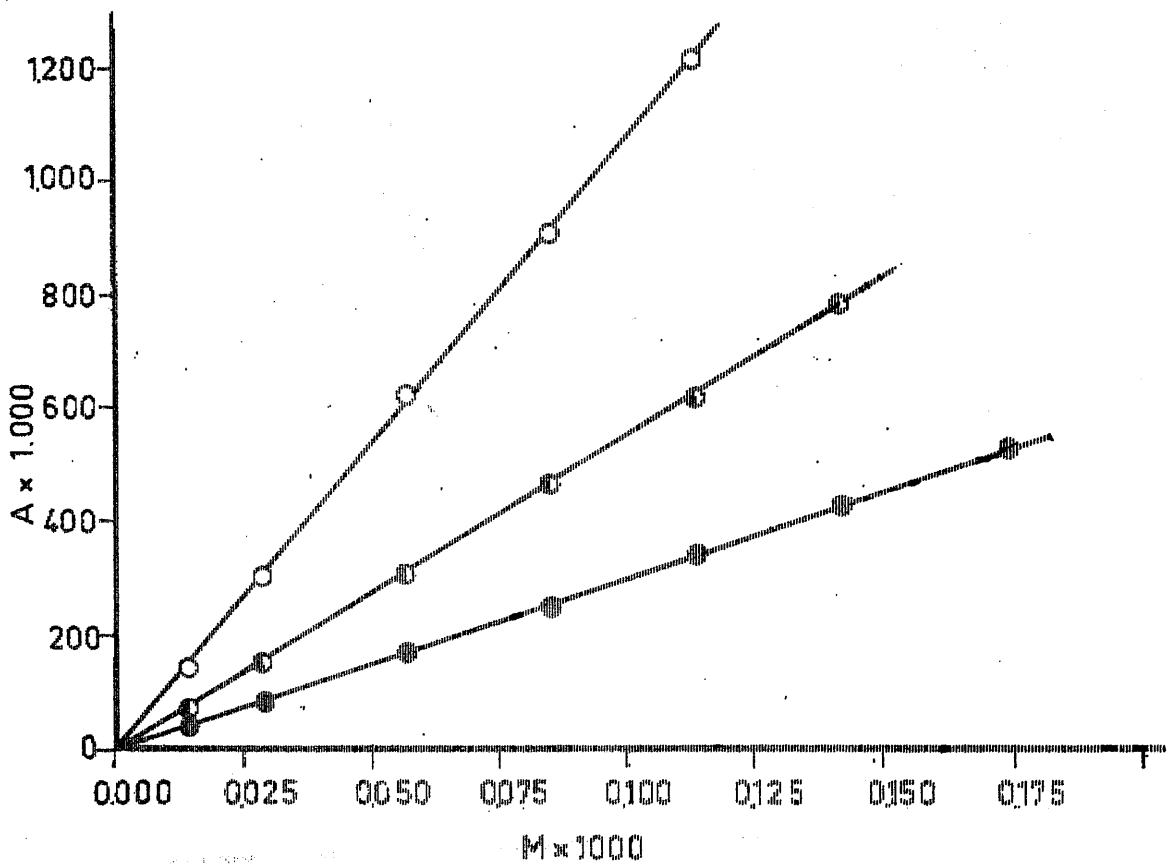
- $\lambda = 350$ m μ .
- $\lambda = 375$ m μ .
- $\lambda = 400$ m μ .



CURVAS PATRONES DEL COMPLEJO FOSFOVANADO MOLIBDICO

Figura -2.3 -

- $\lambda = 350 \text{ m}\mu$
- ◐ $\lambda = 375 \text{ m}\mu$
- $\lambda = 400 \text{ m}\mu$



$$r_{350 \text{ m}\mu} = 0.9999$$

$$r_{375 \text{ m}\mu} = 0.9999$$

$$r_{400 \text{ m}\mu} = 1.0000$$

A la vista de los valores de K antes citados y de la Figura 2.3. se comprende fácilmente que la máxima sensibilidad del método tiene lugar para $\lambda = 350 \text{ m}\mu$ y la mínima para $\lambda = 400 \text{ m}\mu$. Sin embargo, el límite superior de apreciación está en orden inverso al de la sensibilidad.

La razón por la cual hemos realizado la curva patrón para estas tres longitudes de onda, ha sido el que de esta forma evitamos tener que efectuar diluciones que podrían ser causa de errores, tanto más cuanto que éstas habría que hacerlas utilizando un "blanco" en el que, a su vez, intervienen varias disoluciones diferentes.

La utilización de las tres λ citadas nos permiten resolver en forma fácil y directa todas y cada una de las disoluciones que podemos obtener al extraer los iones fosfato retenidos en cada una de las membranas sometidas a difusión.

2.5.- MEMBRANAS CAMBIADORAS DE ANIONES

2.5.1.- Características de las membranas utilizadas

Hemos empleado membranas heterogéneas cambiadoras de aniones "Permaplex A-20" constituidas por una resina cambiadora de aniones cuyos grupos activos son amonio cuaternario.

Dichas membranas nos han sido suministradas por "United Water Softeners LTD", Gunnersbury Avenue, W. 4., England, que las presenta en ciclo Gloruzo en forma de láminas de 305.762 mm^2 y 0.6 mm de espesor.

Con el fin de que los resultados obtenidos en el presente trabajo fueran comparables con los datos encontrados en trabajos de difusión de iones a través de membranas cambiadoras de cationes, realizados anteriormente en este Departamento (67) (68), las láminas obtenidas en el comercio fueron transformadas en círculos de 20.8 mm de diámetro. Para ellos se utilizó un taladrador adecuado construido a tal efecto.

Los círculos de membrana cambiadora secos a 110°C hasta pesada constante presentan un volumen de 204 mm^3 . y su masa de 0.200 gr . La densidad aparente de las membranas secas es de 0.980 gr/cm^3 .

Las membranas obtenidas de la forma antes indicada se llevaron a un erlenmeyer conteniendo agua bidestilada, donde se mantuvieron el tiempo suficiente para que alcanzaran su máximo grado de hinchamiento. Una vez conseguido, se sacaron del baño, se secaron con papel filtro y se determinaron las siguientes características: diámetro, espesor y masa. A partir de ellos se calcularon el volumen y la densidad de las membranas saturadas de agua.

Una vez húmedas las membranas en ciclo cloruro presentan una coloración beige claro. Al pasarlas a ciclo fosfato, la coloración se hace aún más clara, casi blanca.

2.5.2.- Determinación del número mínimo de extracciones.

Antes de determinar la capacidad de cambio, de las membranas utilizadas por nosotros en el presente trabajo, y de realizar las experiencias de difusión, creamos necesario conocer el número mínimo de extracciones para que todo el fosfato retenido por las membranas fuese extraído.

A tal fin realizamos las siguientes experiencias. Se tomaron membranas previamente en ciclo fosfato (con grados de saturación de 30%, 62% y 63% de su capaci

dad de cambio). Cada una de estas membranas fué lavada con H₂O bidestilada y secada mediante papel de filtro y se llevó a un tubo de ensayo de tamaño apropiado para que no sufriera deformaciones, añadiendo a continuación 5 ml. de una disolución de ClH 0'5 N. Después de mantenerlas en agitación y termostatizadas (a 20°C) durante un tiempo superior a dos horas el líquido sobrenadante se retiró, en todos los casos, mediante una pipeta y se llevó a un matraz aforado donde se enrasó y se diluyó convenientemente.

En las mismas condiciones citadas se hicieron extracciones sucesivas de las membranas hasta un total de seis.

2.5.3.- Capacidad de retención de iones fosfato por las membranas

Uno de los problemas importantes que se nos presentaron fué la determinación de la capacidad de cambio de las membranas "Permaplex A-20". Para resolverlo se estudió la influencia de la concentración de las disoluciones de ácido fosfórico, sobre la cantidad de iones fosfato retenida por unidad de masa de membrana. Para ello se pusieron en contacto membranas en ciclo cloruro con cantidades perfectamente medidas de disoluciones de áci

do fósforo de concentración conocida. La concentración de las disoluciones empleadas osciló entre $1'474 \cdot 10^{-3} M$ y $1'474 M$.

El método experimental seguido para estudiar la citada influencia de la concentración fue el siguiente: se colocaron en un tubo de ensayo apropiado dos membranas en ciclo cloruro y se le añadieron 50 ml de disolución de fósforo de una determinada concentración. Se mantuvieron a la temperatura constante de 20°C y en agitación continua durante un tiempo mínimo de doce horas. Transcurrido el tiempo citado, se retiró el líquido sobrenadante.

A continuación y una vez lavadas tres veces adecuadamente con 10 ml de agua bidestilada, se procedió a la total extracción y análisis de los iones fosfato retenidos por las membranas. Para ello se siguió el método analítico indicado anteriormente en el apartado correspondiente.

2.5.4.- Preparación de las membranas en ciclo fosfato a diferentes concentraciones

Teniendo en cuenta lo indicado anteriormente en el apartado 2.5.3 y con objeto de preparar con el adecuado grado de saturación las membranas que posteriormente

te serán utilizadas en las experiencias de difusión, se tomaron tres grupos de 92 membranas en ciclo cerrado, se añadieron, respectivamente, a un matraz erlenmeyer conteniendo 2.000 ml. de disoluciones acuosas de concentraciones 0'037M, 0'184M y 0'369M en ácido fosfórico y se mantuvieron a la temperatura constante de 20°C y en agitación continua durante un tiempo superior a doce horas, - transcurrido el cual, se retiró el líquido sobrenadante.

A continuación y una vez lavadas adecuadamente tres veces con 10 ml de agua bidestilada, se tomaron dos membranas de cada uno de los tres grupos y se procedió a la total extracción y análisis de los iones fosfato retenidos por las membranas, siguiendo el método descrito anteriormente en el apartado 2.4.

2.5.5.- Tiempo de homogeneización

Al determinar la cantidad de fosfato retenida por diferentes membranas que habían sido sometidas a igual tratamiento, observamos ligeras desviaciones del valor medio. A fin de subsanar esta deficiencia decidimos -como paso previo al estudio del proceso de difusión- homogeneizar las citadas membranas cambiadoras, para conseguir que el contenido en fosfato fuera idéntico en todas ellas.

El método experimental utilizado para la homogeneización es el mismo seguido para la realización de las experiencias de difusión y será descrito más adelante.

La homogeneización se llevó a cabo en tres columnas de 90 membranas cada una previamente en ciclo fosfato y con grados de saturación adecuados. En todos los casos, se mantuvo la columna de membranas a una temperatura constante (40°C).

Transcurrido el tiempo antes citado y a fin de comprobar si la homogeneización había tenido lugar, se tomaron las membranas que ocuparan las posiciones números 10, 25, 45, 55 y 65 de cada columna, las cuales fueron sometidas a extracción. El líquido extraído fué analizado siguiendo el método antes descrito.

2.5.6.- Determinación del tiempo de difusión

Para fijar el tiempo de contacto entre las dos semicolumnas de membranas se tuvo en cuenta que las curvas de difusión debían aparecer bien definidas y que, incluso a la temperatura de 60°C, las membranas inicialmente exentas de fosfato más lejanas a la interfase carecieran, asimismo, de los citados iones al final del proceso de difusión.

A tal fin se realizaron experiencias de difusión utilizando en la semicolumna inferior membranas en ciclo fosfato con grados de saturación 30%, 60% y 80%, durante tiempos de 25, 50, 75 y 100 horas.

A la vista de los resultados obtenidos y con objeto de poder comparar los resultados obtenidos por nosotros con los obtenidos por López-González y Peinado al estudiar el proceso de difusión de los iones Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} y Ba^{++} (35), decidimos fijar para nuestras experiencias, un tiempo de difusión de 50 horas.

2.6.- DIFUSION, DESCRIPCION DEL SISTEMA Y DEL METODO EXPERIMENTAL

La célula de difusión utilizada en el presente trabajo (Figura 2.4) ha sido construido exprefeso a tal fin. Se ha realizado en lucita y vidrio. Es análoga a las utilizadas por López-González y Jenny (39) y por López-González y Peinado (35) en trabajos de este tipo. La célula de difusión utilizada por nosotros difiere de la de los investigadores citados anteriormente, en que es susceptible de ser utilizada para realizar por triplicado cada experiencia; no obstante, en el presente trabajo sólo se ha empleado con una pila de discos para cada experiencia.

En la Figura 2.4 se observa perfectamente cada una de las tres pilas (P) de membranas cambiadoras, que pueden colocarse.

En la Figura 2.5 aparecen cada una de las partes constituyentes de la célula de difusión.

La pieza basal, A, de la célula de difusión -- (Figuras 2.4 y 2.5) consiste en una lámina cuadrada de 55 mm de lado y 13 mm de espesor. Las piezas B (Figuras 2.4 y 2.5) tienen por objeto separar las tres pilas de membranas. Las dimensiones de las piezas B son de 55 x 55 mm²

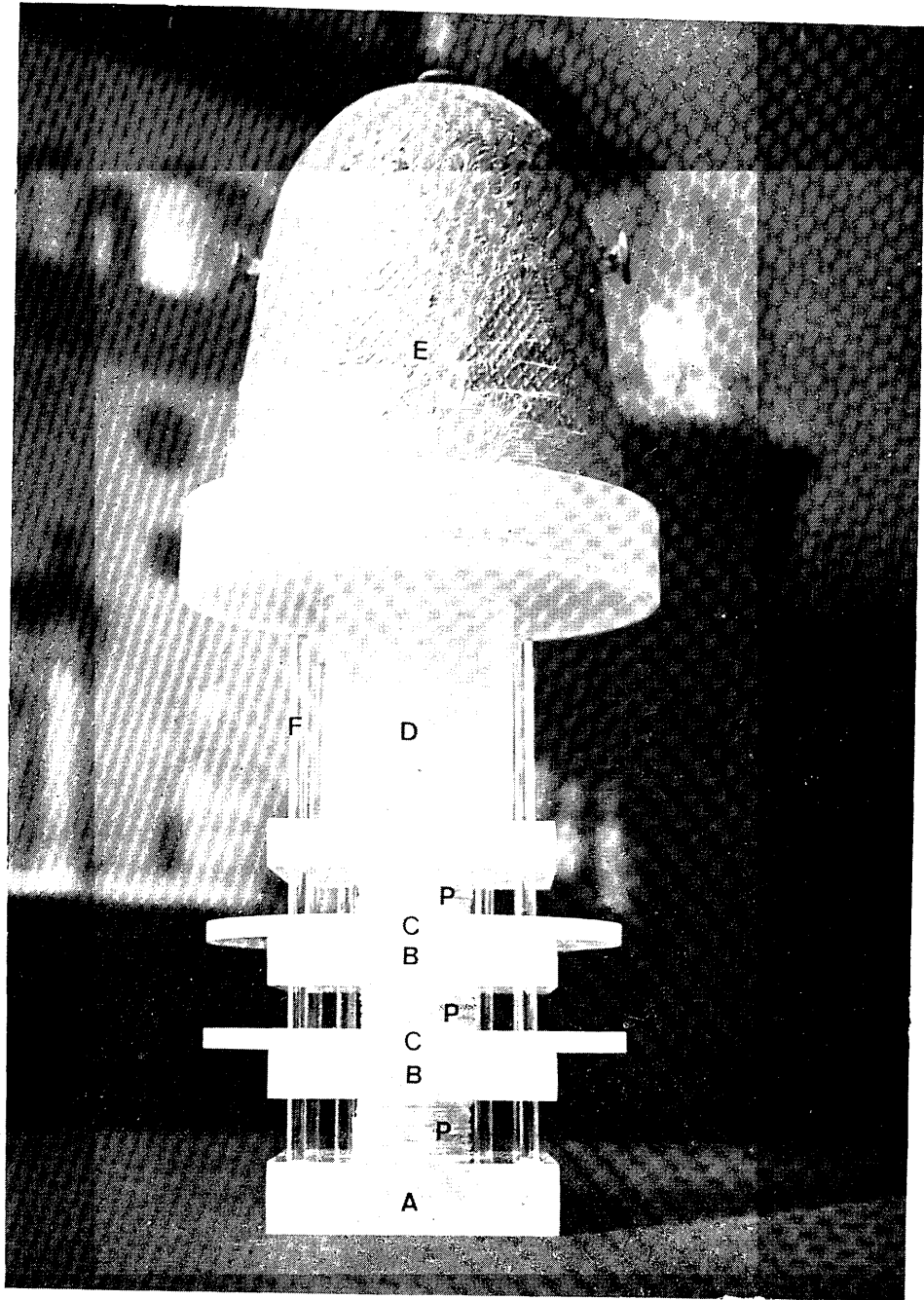


Fig. 2. 4

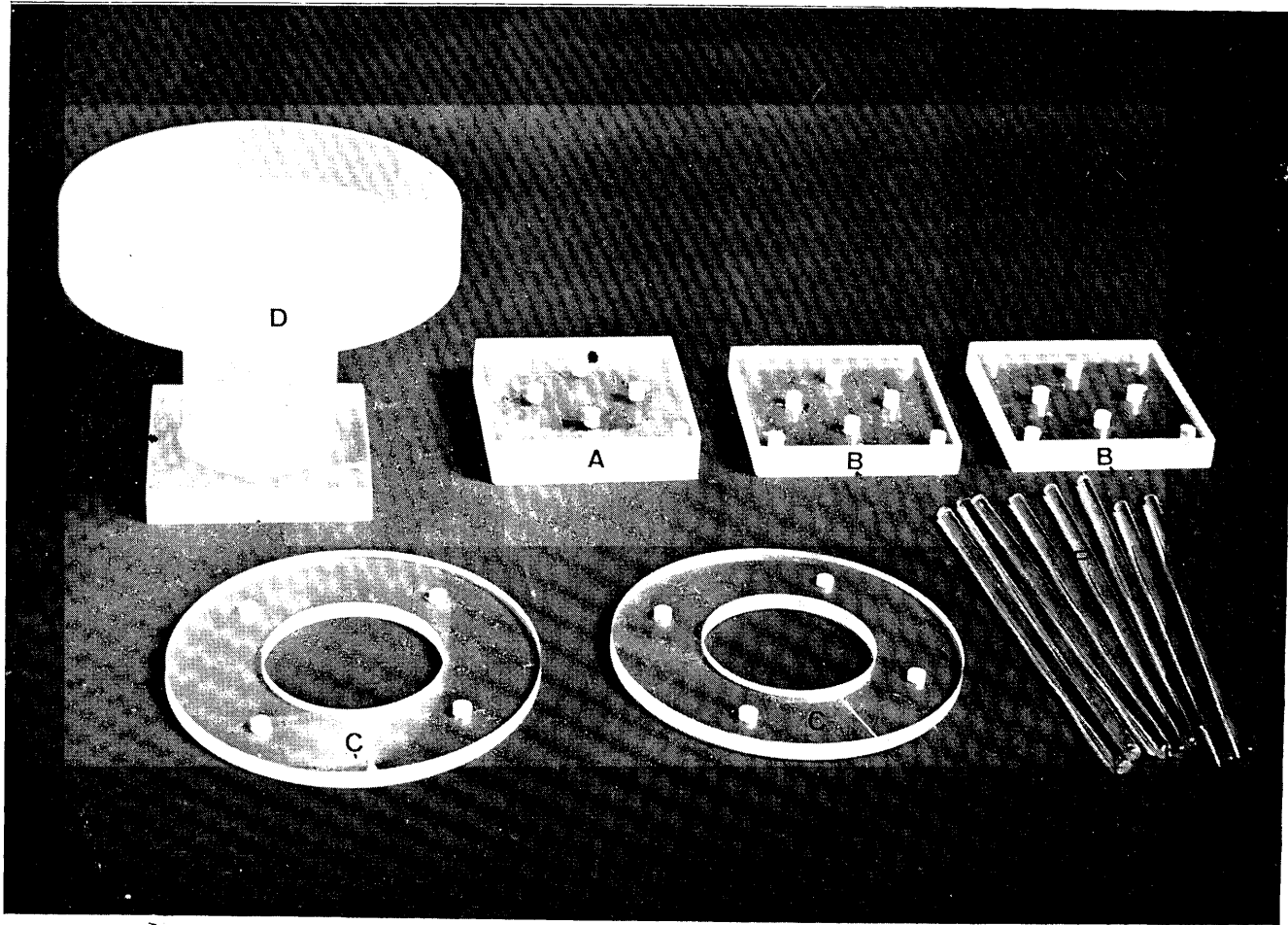


Fig. 2. 5

y espesor igual a 10 mm. Las piezas C (Figuras 2.4 y 2.5) tienen por objeto impedir que la célula de difusión sufra desplazamiento dentro del vaso en que se coloca. Dichas piezas son coronas circulares de 41 mm de diámetro menor, 85'5 mm de diámetro mayor y 3'6 mm de espesor. La pieza terminal D (Figuras 2.4 y 2.5) tiene por base una lámina idéntica a las piezas B (descritas anteriormente) que va unida a un dispositivo adecuado sobre el que es posible colocar un peso E, de 5 Kgs. (Figura 2.4).

Las piezas A, B y D, van provistas de ocho orificios. Los cuatro centrales están situados tangentes a una circunferencia de igual diámetro que las membranas cambiadoras. Por dichos orificios, de 3 mm de diámetro, se pasan unas varillas, F, de vidrio (Figuras 2.4 y 2.5), a fin de inmovilizar las citadas membranas cambiadoras.

Por los cuatro orificios exteriores de las citadas piezas A, B y D así como por los de las piezas C, se pasan otras tantas varillas F, cuyo objeto es inmovilizar todo el sistema.

Una vez así dispuesto, se lleva todo el sistema a un vaso de vidrio "Pyrex" de dimensiones adecuadas, que contiene la suficiente cantidad de agua bidestilada para que el nivel de ésta quede por encima de las columnas de

membranas cambiadoras (Figura 2.6). Todo ello se lleva a un baño termostático, donde se mantienen a temperatura constante durante el tiempo que se desea estudiar el proceso de difusión. Utilizando el dispositivo descrito, hemos realizado el estudio de la difusión de los iones fosfato a través de membranas cambiadoras de aniones.

Las temperaturas de difusión han sido de 0°C, 8°C, 16°C, 32°C y 60°C \pm 0.1°C, en todos los casos.

Para la realización de las experiencias de di fu si ón se han preparado columnas constituidas por veinte membranas cambiadoras, diez de ellas en ciclo cloruro y otras diez en ciclo fosfato, las cuales habían sido homogeneizadas previamente.

En todos los casos se han realizado experiencias utilizando membranas en ciclo fosfato cuyos grados de saturación eran 30%, 62% y 83% de la capacidad de -- cambio.

Una vez transcurrido el tiempo de difusión, el cual fué fijado en 50 horas, fueron separadas las membranas. Cada una de ellas se sometió a extracciones con ClH 0.5 N, siguiendo el método descrito en el apartado -- 2.5.2.

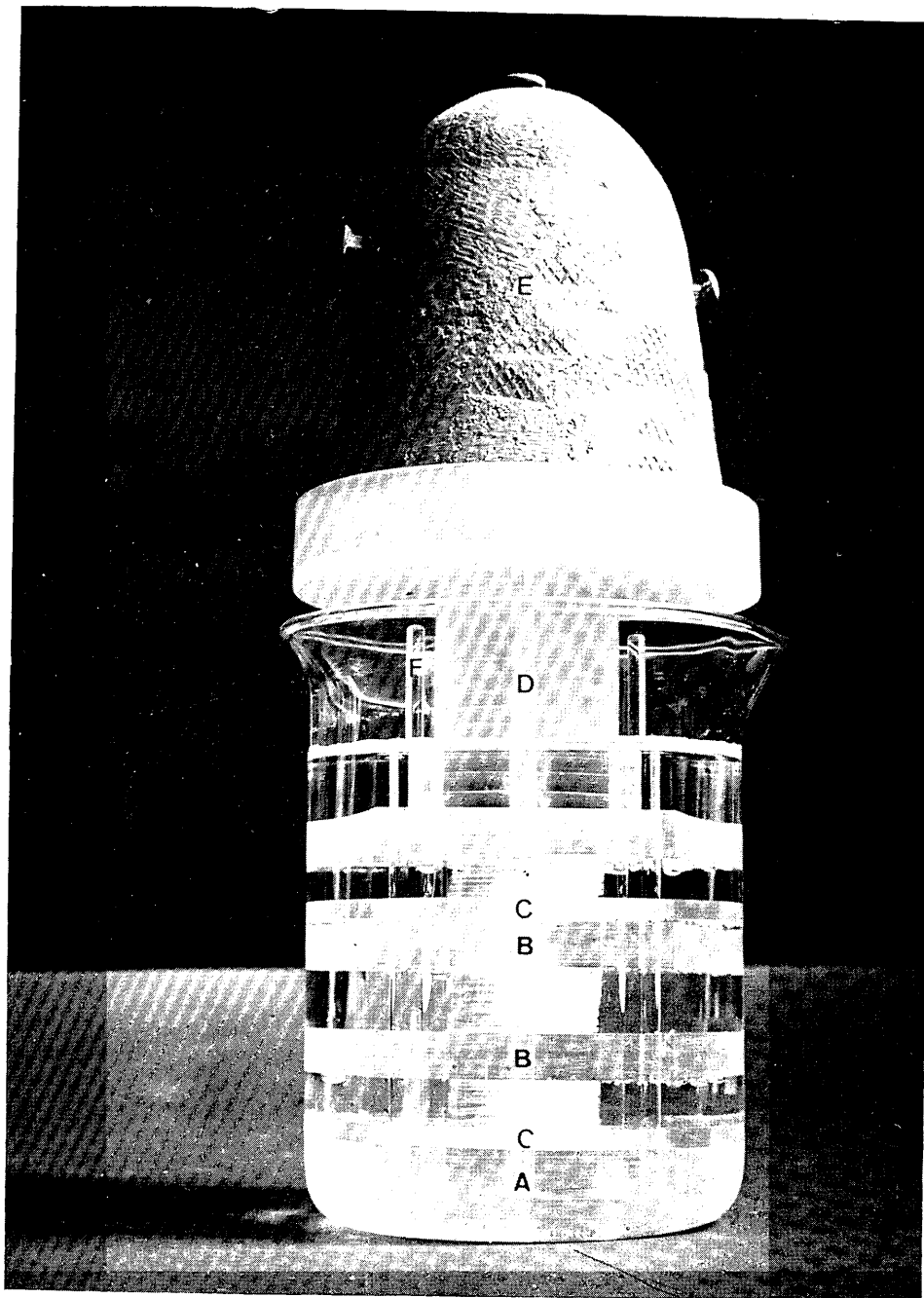


Fig. 2. 6

Los líquidos extraídos se analizaron por el método ya indicado (véase apartado 2.4).

2.7.- COEFICIENTES DE DIFUSION

De acuerdo con lo expuesto en el apartado 1.2 a partir de las ecuaciones resultantes de la integración de las expresiones matemáticas de la segunda Ley de Fick, es posible obtener unas ecuaciones que permiten determinar el coeficiente de difusión (D), el cual puede ser independiente de la concentración o variar con ella.

Para el caso en que D es función de la concentración:

$$D = - \frac{1}{2t} \cdot \frac{dx}{dc} \int_0^{c_1} xdc$$

expresión debida a Boltzmann (69) y Matano (70). Esta expresión permite calcular el valor de D (cm^2/seg) en función de t (tiempo de difusión en seg.), de $\frac{dx}{dc}$ (cotangente geométrica de la curva de difusión en el punto de concentración c que dista x cm. de la interfase), de c_1 y de x .

En el caso en que D sea independiente de la concentración, es posible calcularlo siguiendo el método de la función de error (24), mediante la expresión:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

donde C_0 es la concentración inicial en fosfato de la membrana cambiadora, y $C(x,t)$ la concentración alcanzada en un punto que dista x centímetros de la interfase, después de un tiempo de difusión de t segundos.

En el presente trabajo nos proponemos calcular D por ambos métodos.

2.8.- ENERGIAS DE ACTIVACION

Para la determinación de las energías de activación del proceso de difusión no es necesario utilizar ningún otro dispositivo experimental, sino que es posible calcularlas analíticamente, a partir de los valores de D (71). Para ello basta tener en cuenta, que

$$D = A \exp (-E/RT)$$

ó lo que es lo mismo

$$\text{Log } D = \text{log } A - \frac{E}{2'303.1'987} \cdot \frac{1}{T}$$

Donde:

D = Coeficiente de difusión

A = Factor de frecuencia

E = Energía de activación

T = Temperatura de difusión ($^{\circ}$ K)

En el caso en que la energía de activación, E , permanezca constante dentro del intervalo de concentraciones estudiado, la representación de $\log D$ en función de $1/T$ debe definir una recta. A partir del valor de la pendiente de dicha recta puede llegarse fácilmente al conocimiento del valor de la energía de activación (E) del proceso de difusión.

2.9.- HIDROLISIS, DESCRIPCION DEL SISTEMA Y DEL METODO EXPERIMENTAL

Con el objeto de poder establecer una relación entre la magnitud del transporte de iones fosfato que tiene lugar a través del agua del baño -desde las membranas inicialmente en ciclo fosfato (semicolumna inferior) a las inicialmente en ciclo cloruro (semicolumna superior)- si multáneamente al proceso de difusión, hemos creído de interés estudiar, en un sistema "estático", el proceso de hidrólisis y movilización en el seno agua de dichos iones fosfato.

Si se produjese dicha movilización, ésta daría lugar a que aparecieran, después de la difusión, contenidos anormalmente altos y bajos, respectivamente, en las semicolumnas inicialmente en ciclo cloruro y en ciclo fosfato.

Asímismo nos ha parecido conveniente estudiar, en algunos casos, estos mismos procesos de hidrólisis y movilización a través de agua en un sistema dinámico (agua en agitación continua).

2.9.1.- Sistema "estático"

Para la realización experimental de este estudio, se han preparado diez disoluciones acuosas de ácido fosfórico de concentraciones comprendidas entre $5'93 \cdot 10^{-3}M$ y $1'474M$.

La elección de estas concentraciones se hizo de forma que el intervalo de concentraciones en iones fosfato de las membranas que fueran preparadas con tales disoluciones, comprendiera las concentraciones correspondientes a los tres grados de saturación de las membranas utilizadas para estudiar el proceso de difusión de los iones fosfato.

Al objeto de preparar las membranas en ciclo fosfato a diferentes grados de saturación y siguiendo el método anteriormente descrito en el apartado 2.5.4., a cien mililitros de cada una de las disoluciones preparadas se añadieron cuatro membranas en ciclo cloruro; el sistema se mantuvo en agitación mecánica durante un tiempo mínimo de doce horas, a la temperatura de $20^{\circ}C$, transcurrido el cual se retiró el líquido sobrenadante y se lavaron las membranas tres veces con 10 ml de agua bidestilada.

De esta forma se obtuvieron cuatro series de diez membranas. Cada una de las membranas constituyentes de una misma serie presenta diferente contenido en iones fosfato; dicho contenido ha sido determinado y se indica rá más adelante en el apartado correspondiente.

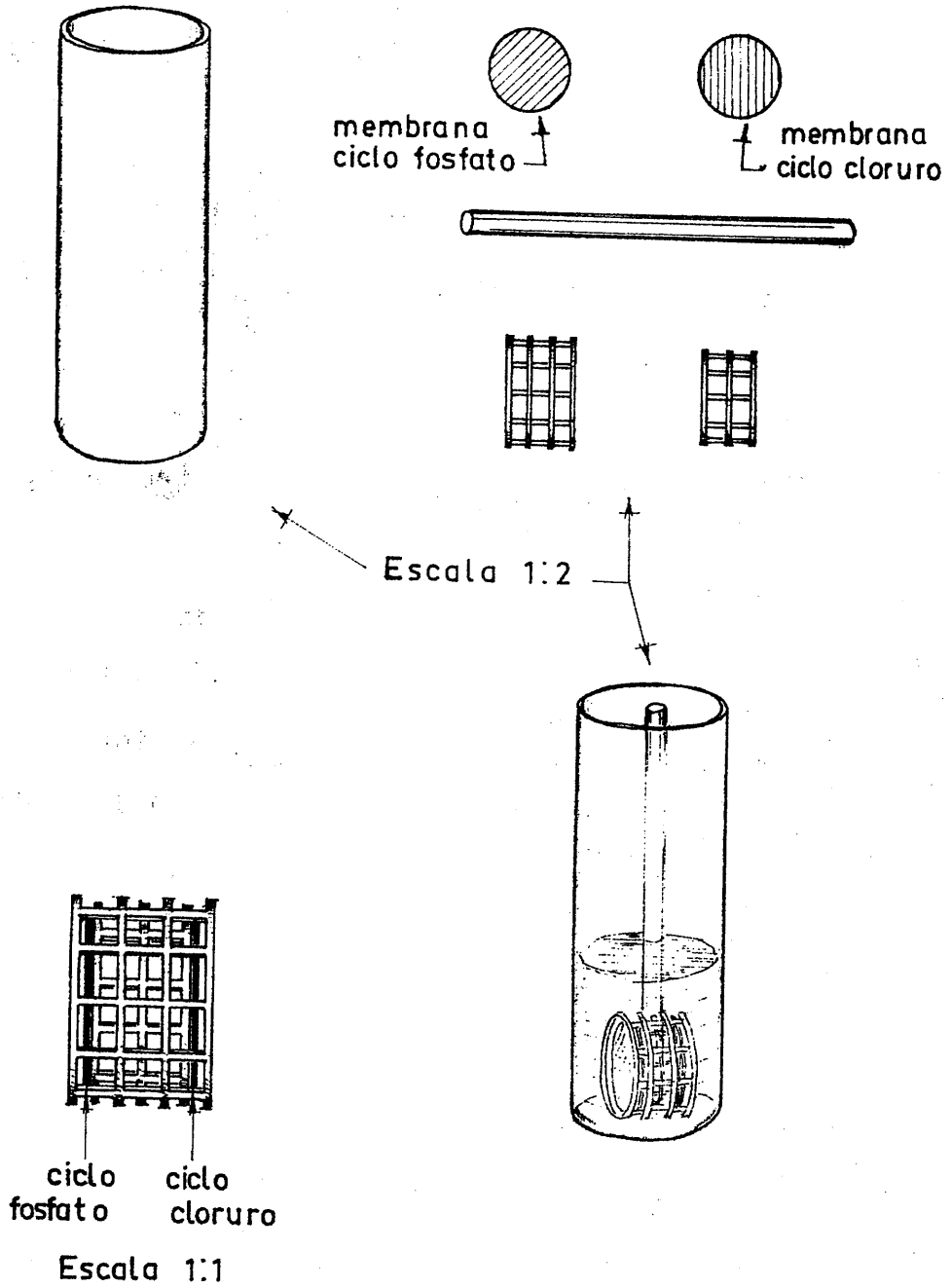
Con objeto de estudiar experimentalmente el proceso de hidrólisis y movilización de los iones fosfato a través del agua, cada una de las cuarenta membranas preparadas de la forma antes indicada se llevó a un dispositivo experimental, el cual aparece esquematizado en la Figura 2.7. Como puede observarse en dicha Figura la membrana en ciclo fosfato se ha colocado de forma que que de en posición vertical y paralela a otra membrana idéntica la cual se encuentra en ciclo cloruro. La distancia entre ambas membranas así dispuestas es de 1'4 cm, dis- tancia igual a la que existe en la columna de difusión entre las membranas números uno y veinte (primera y final).

El soporte, en el que se han colocado las membranas, ha sido construído utilizando un tubo de polietileno horadado en toda su superficie lateral, de forma que el agua puede difundirse libremente en su interior.

Una vez colocadas -y convenientemente fijadas-

SISTEMA "ESTATICO"

Figura -2.7 -



ambas membranas, el dispositivo experimental se lleva a un vaso de 38 mm de diámetro y 100 mm de altura y fondo plano. A fin de que tal dispositivo no flote, se fija al fondo mediante una varilla de vidrio de características adecuadas. A continuación, se colocan en el vaso 50 ml. de agua bidestilada, cantidad más que suficiente para que el soporte conteniendo las membranas quede totalmente su mergido. Dispuesto en tales condiciones, el vaso es tapa do mediante un tapón de polietileno y llevado cuidadosamente a un baño termostático a la temperatura adecuada - donde se mantiene totalmente inmóvil durante cincuenta - horas (tiempo igual al fijado en las experiencias de di fusión).

Cuantas manipulaciones acabamos de describir - han sido realizadas con cada una de las membranas consti tuyentes de las cuatro series (de diez membranas cada u na) antes citadas.

La primera de las cuatro series de membranas - (preparadas en la forma descrita y colocadas junto con - las correspondientes en ciclo cloruro en el dispositivo experimental antes citado) fué llevada a un baño termos tático, a la temperatura constante de 0°C. De igual for ma se procedió con la segunda serie la cual fué llevada a un baño termostático a la temperatura de 16°C. La tempe-

ratura a la que se realizó la experiencia de hidrólisis - con la tercera serie de membranas fué de 32°C. Por último colocamos adecuadamente la cuarta serie de membranas a la temperatura constante de 60°C.

Como ya hemos indicado anteriormente, la duración de las experiencias de hidrólisis, fué en todos los casos de cincuenta horas.

Transcurrido el tiempo indicado, se retira, del correspondiente baño, el dispositivo que contiene las membranas (inicialmente en ciclo fosfato una y en ciclo cloruro la otra), las cuales son separadas, sometidas a extracción y en el líquido extraído se analizan los iones fosfato, por el método ya descrito con anterioridad. Por el mismo método se determina el contenido de iones fosfato en el agua del baño en el que se realizó la experiencia.

2.9.2.- Sistema dinámico

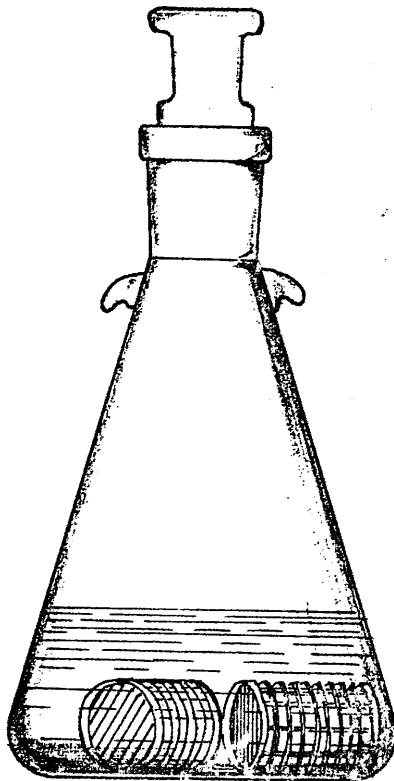
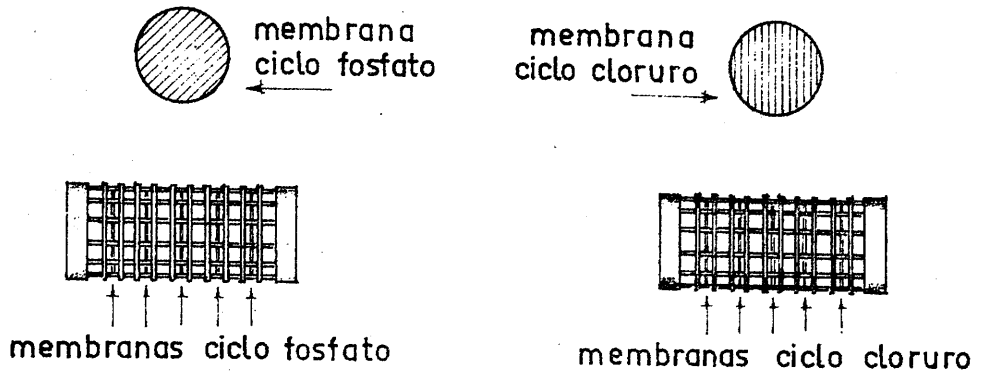
A fin de poner de manifiesto las posibles diferencias existentes entre las cantidades de iones fosfato movilizadas -por hidrólisis- a través del agua en las condiciones establecidas en el apartado anterior (sistema "estático") y las movilizadas en el caso en que un sistema -

semejante se mantenga en agitación continua, se realizaron las experiencias que a continuación se describen. En primer lugar, y con el objeto de conseguir membranas con los mismos grados de saturación en iones fosfato que las utilizadas en las experiencias de difusión, se prepararon tres disoluciones acuosas de ácido fosfórico de concentraciones 0'037M, 0'184M y 0'369M.

A cuatrocientos milímetros de cada una de dichas disoluciones se añadieron 15 membranas en ciclo cloruro y se mantuvieron en agitación continua durante un tiempo superior a doce horas, a una temperatura constante de 20°C. Transcurrido este tiempo, se retira la disolución sobrenadante y se lavan las membranas tres veces con 10 ml de agua bidestilada.

Cinco de estas membranas fueron introducidas en un cilindro de polietileno horadado en toda su superficie, el cual fué cerrado adecuadamente por ambos extremos. De igual forma se procedió con cinco membranas en ciclo cloruro. Ambos cilindros fueron colocados junto con 250 ml de agua bidestilada, en un matraz erlenmeyer de 500 ml de capacidad, (Figura 2,8), que fué introducido en un baño termostático donde se mantuvo, en agitación continua, durante 50 horas (tiempo igual al fijado para las experiencias de difusión). Transcurridas las 50 horas de

SISTEMA DINAMICO
Figura -2.8 -



escala 1:2

hidrólisis, fueron extraídos los dos cilindros conteniendo las membranas, las cuales fueron convenientemente separadas y sometidas a extracción con disolución 0'5 N de ClH. En el líquido extraído se determinó el contenido en iones fosfatos. Dichas experiencias se realizaron separadamente con membranas en ciclo fosfato, con grados de saturación 30%, 62% y 83%. En todos los casos se estudió el proceso de hidrólisis a 0°C, 16°C y 32°C. Los resultados obtenidos se exponen en el apartado correspondiente.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

III - RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.1.- MEMBRANAS CAMBIADORAS DE ANIONES

3.1.1.- Características de las membranas utilizadas

Siguiendo el método descrito en el apartado 2.5 1. se prepararon las membranas "Permaplex A-20" en forma de discos cuyas dimensiones y características aparecen a llí indicadas.

Por inmersión en agua bidestilada, hasta máximo grado de hinchamiento, las dimensiones y características de las membranas se modificaron hasta tomar los valores que a continuación se indican:

Diámetro	=	23'1 mm.
Espesor	=	0'7 mm.
Volumen	=	293'0 mm. ³
Peso	=	0'341 gr.
Densidad	=	1'164 gr./cm. ³

De estos datos se deduce que, como consecuencia de su inmersión en agua bidestilada, las membranas sufren un hinchamiento muy notable, lo que da lugar a una apre ciable modificación de sus dimensiones.

3.1.2.- Determinación del número mínimo de extracciones -
en las membranas.

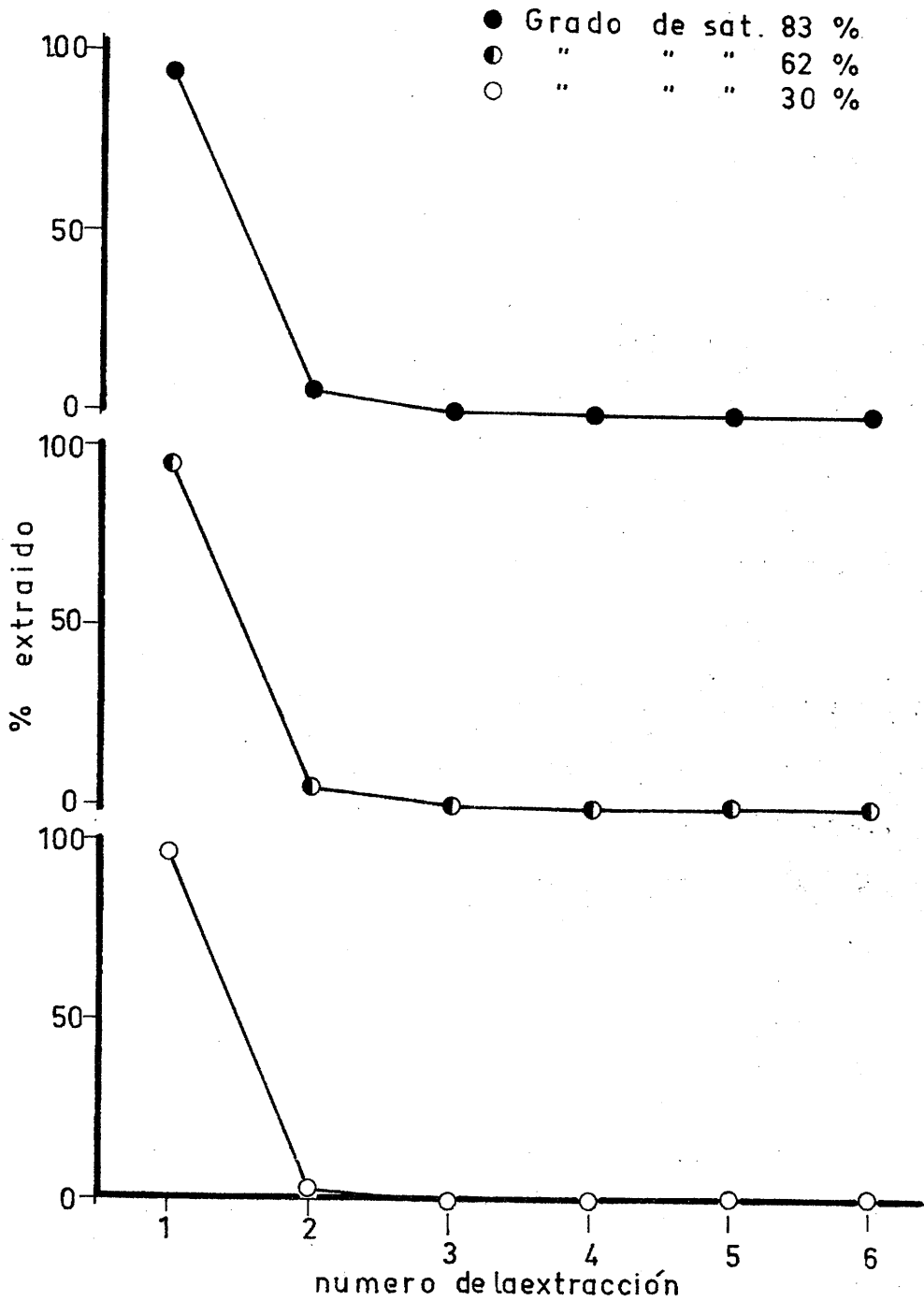
Por las razones indicadas en el apartado 2.5.2. y siguiendo el método allí descrito, se han realizado experiencias encaminadas a determinar el número mínimo de extracciones necesario para que el fosfato retenido por las membranas "Permaplex A-20" sea desplazado de ellas en su totalidad.

Los resultados obtenidos aparecen representados en la Figura 3.1.

En la citada Figura 3.1 se observa que, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, bastan tres extracciones para que el fosfato retenido por las membranas "Permaplex A-20" sea desplazado en su totalidad. El citado número de extracciones parece ser (dentro del intervalo de concentraciones estudiado por nosotros) independiente de la concentración de iones fosfato en las membranas.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, estimamos suficiente la realización de cinco extracciones a cada una de las membranas utilizadas por nosotros al estudiar los diferentes procesos reseñados en este trabajo.

EXTRACCIÓN EN FUNCION DEL N° DE LAVADOS
Figura -3.1 -



3.1.3.- Capacidad de retención de iones fosfato por las - membranas

Por las razones indicadas en el apartado 2.5.3 y siguiendo el método allí descrito, se ha determinado la capacidad de retención de las membranas "Permaplex A - 20" para disoluciones de ácido PO_4H_3 de concentraciones iniciales (Ci) comprendidas entre $1'474 \times 10^{-3}\text{M}$ y $1'474\text{M}$.

Utilizando el método analítico descrito en el apartado 2.4 se determinó en cada caso la cantidad de iones fosfato retenidos por gramo de membrana, y, por diferencia, se determinó el contenido final en ácido fosfórico de la disolución en equilibrio con las membranas. A partir de ello se calculó la concentración molar final de las disoluciones de ácido fosfórico en equilibrio con las membranas.

Los valores de Ci y C , así como el contenido en iones fosfato de las membranas, después de alcanzado el equilibrio de retención, aparecen indicados en la Tabla 3.1.

TABLA 3-1

Concentración disoluciones (mol/l)		Cantidad de fosfato retenida	
Ci	C	moles x 10 ³ gr. membrana humeda	moles x 10 ³ gr. membrana seca
1'47	10 ⁻³	0'070	0'120
2'95	10 ⁻³	0'123	0'210
7'37	10 ⁻³	0'225	0'384
1'47	10 ⁻²	0'305	0'520
2'95	10 ⁻²	0'390	0'665
3'69	10 ⁻²	0'411	0'700
7'37	10 ⁻²	0'663	1'130
1'47	10 ⁻¹	0'809	1'380
2'22	10 ⁻¹	0'938	1'600
2'95	10 ⁻¹	0'965	1'645
3'69	10 ⁻¹	1'021	1'740
4'42	10 ⁻¹	1'056	1'800
7'37	10 ⁻¹	1'018	1'735
9'58	10 ⁻¹	1'097	1'870
1'032		1'076	1'835
1'179		1'085	1'850
1'253		1'097	1'870
1'474		1'120	1'910

Al representar los datos de las columnas segunda y tercera de la Tabla 3-1 en escala natural y doble -logarítmica se obtienen, respectivamente, las curvas que aparecen en las Figuras 3.2 y 3.3.

En principio, como capacidad de cambio de las membranas "Permaplex A-20", referida a iones fosfato, puede tomarse el valor que corresponde a la rama asintótica de las citadas curvas.

Dado que no hemos podido llegar a definir claramente la asintota, hemos considerado para la capacidad de cambio el valor de $1.12 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{gr. membrana húmeda}}$ (correspondientes a $1.91 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{gr. membrana seca a } 110^{\circ}\text{C}}$).

3.1.4.- Saturación de las membranas en ciclo fosfato

Por las razones indicadas en el apartado 2.5.4 y siguiendo el método allí descrito se han preparado tres grupos de membranas a distintos grados de saturación.

Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 3-2. En ella se indica asimismo el grado de saturación - en iones fosfato alcanzado por las membranas, referido a la capacidad límite de retención determinada según se indica en el apartado anterior.

Figura -3.2 -

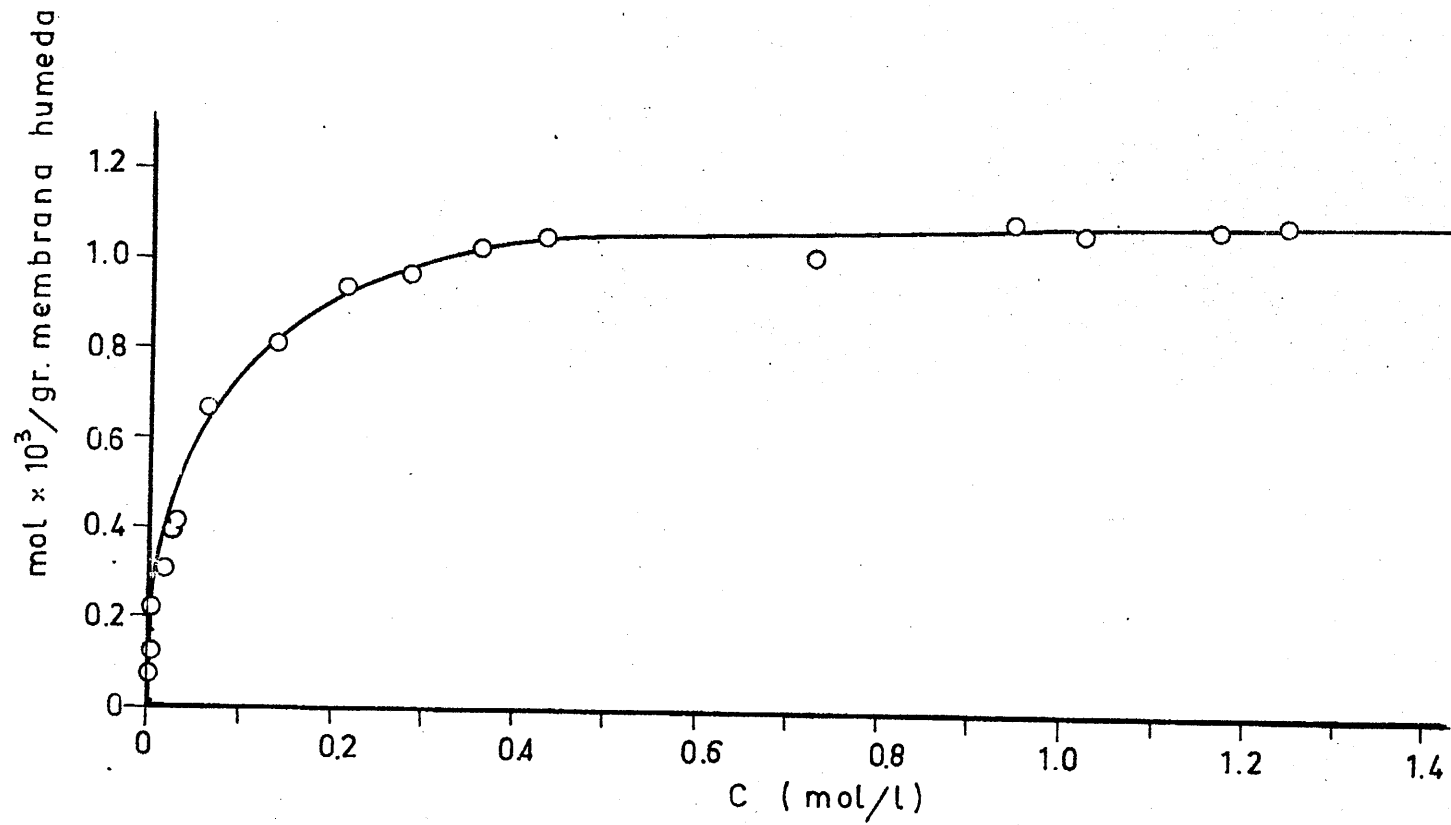


Figura -3.3 -

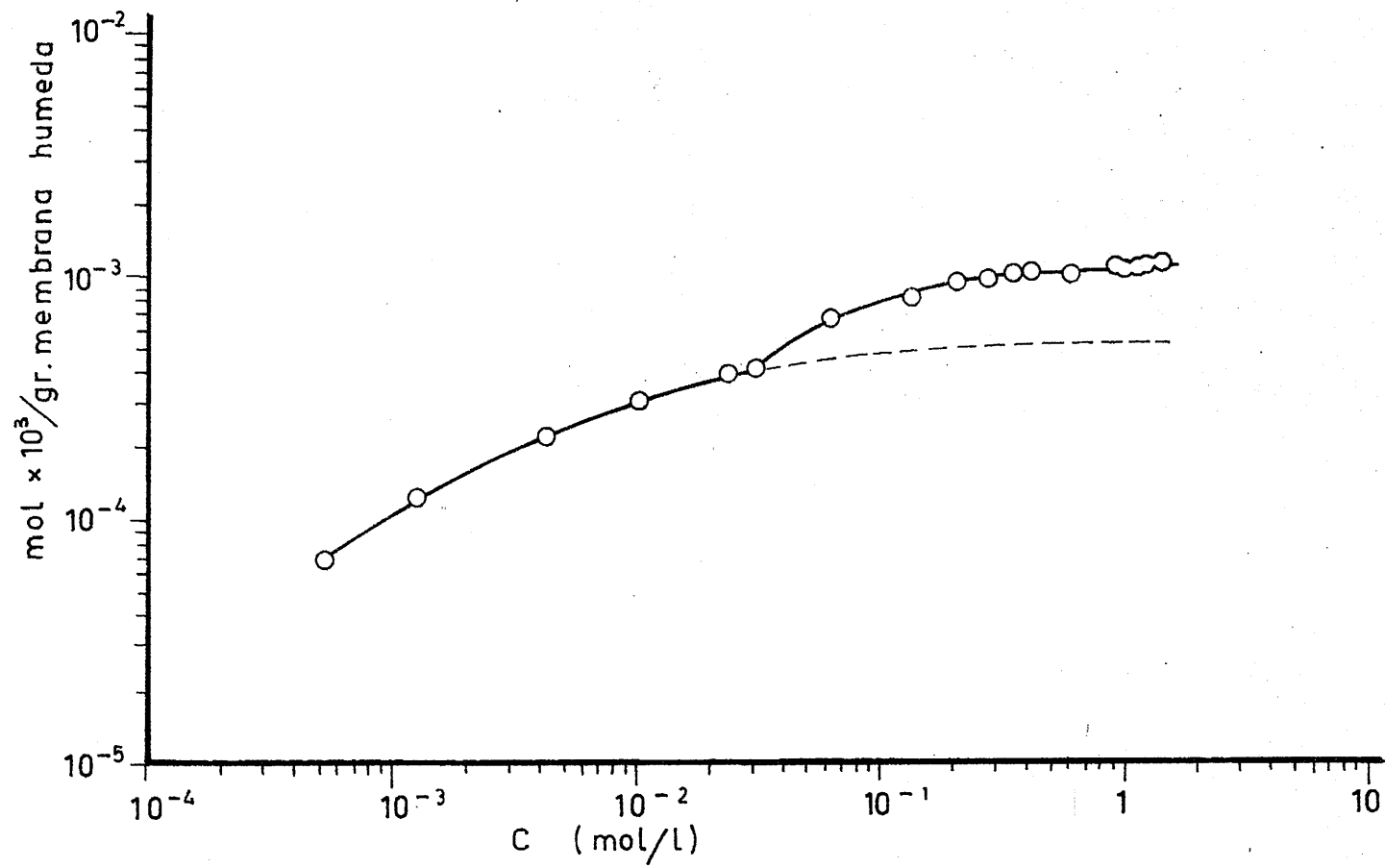


TABLA 3-2

Concentración de las disoluciones (Mol/l) C_i	$\frac{\text{moles} \times 10^3}{\text{gr. membrana húmeda}}$	Grado de saturación (%)
0'037	0'338	30
0'184	0'695	62
0'369	0'930	83

3.1.5.- Tiempo de homogeneización

Siguiendo el método experimental indicado en el apartado 2.5.5. se procedió a estudiar la influencia del tiempo sobre la concentración de iones fosfato en cada una de las 90 membranas que se deseaban homogeneizar. Dicha homogeneización se efectuó por autodifusión de los iones fosfatos contenidos en las membranas en este ciclo, constituyentes de la citada columna de 90 membranas. Este proceso de autodifusión se realizó siempre a la temperatura de 40°C y durante diferentes espacios de tiempo.

Tras numerosas experiencias se fijó en 96 horas el tiempo de homogeneización. Transcurrido dicho tiempo

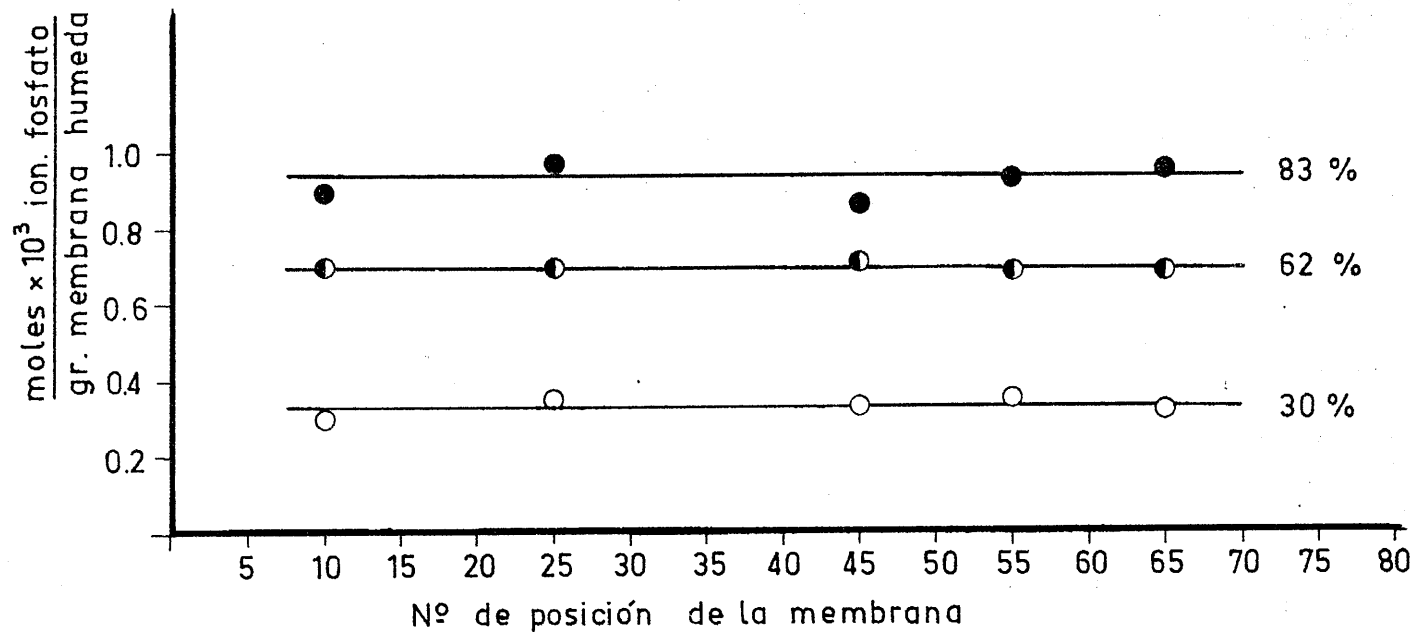
po, se procedió a extraer el fosfato retenido por las membranas que ocuparan las posiciones números 10,25,45,55, y 65 de la columna y a analizar posteriormente los líquidos resultantes de las extracciones. Los resultados obtenidos aparecen indicados en la Tabla 3-3 y representados en la Figura 3.4.

De la Figura 3.4 se deduce que tras las 96 horas de difusión, las membranas cambiadoras presentan buena -- uniformidad en cuanto a su contenido en fosfato se refiere y, por ello, hemos fijado en 96 horas el tiempo de homogeneización.

TABLA 3-3

Grado de Saturación de las membranas	Nº de posición de la membrana	moles.10 ³ gr.membrana húmeda	moles.10 ³ gr.membrana seca a 110°C	M E D I A moles.10 ³ gr.membrana seca a 110°C
30%	10	0'30	0'51	0'56
	25	0'35	0'60	
	45	0'33	0'56	
	55	0'35	0'60	
	65	0'32	0'54	
62%	10	0'69	1'11	1'18
	25	0'69	1'18	
	45	0'71	1'21	
	55	0'68	1'17	
	65	0'68	1'17	
83%	10	0'90	1'53	1'58
	25	0'98	1'67	
	45	0'86	1'47	
	55	0'93	1'59	
	65	0'95	1'61	

Figura -3.4 -



3.2.- CURVAS DE DIFUSION

Después de cada experiencia de difusión, realizada en la forma antes descrita (ver apartado 2.6), se separaron las membranas constituyentes del sistema en el que se estudió el proceso. Cada una de dichas membranas se sometió a un proceso de extracción y el líquido resultante fué analizado, siguiendo el método descrito con anterioridad.

Los resultados analíticos obtenidos se indican en las Tablas 3.4 a 3.18. La representación de estos datos aparece en las Figuras 3.5 a 3.7.

TABLA 3 - 4

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la pila de membranas,
después de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 0°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/ C ₀
-7'0 a (-6'3)	0'998
-6'3 a (-5'6)	0'838
-5'6 a (-4'9)	0'820
-4'9 a (-4'2)	0'917
-4'2 a (-3'5)	1'053
-3'5 a (-2'8)	0'820
-2'8 a (-2'1)	1'035
-2'1 a (-1'4)	0'997
-1'4 a (-0'7)	0'846
-0'7 a (0)	0'712
0 a 0'7	0'386
0'7 a 1'4	0'224
1'4 a 2'1	0'115
2'1 a 2'8	0'051
2'8 a 3'5	0'020
3'5 a 4'2	0'004
4'2 a 4'9	0
4'9 a 5'6	0
5'6 a 6'3	0
6'3 a 7'0	0

TABLA 3-5

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la pila de membra-
nas, despues de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 82)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/ Co
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	1'052 0'928 0'689 0'795 0'959 1'030 0'957 0'873 0'742 0'601
0 a -0'7 0'7 a -1'4 1'4 a -2'1 2'1 a -2'8 2'8 a -3'5 3'5 a -4'2 4'2 a -4'9 4'9 a -5'6 5'6 a -6'3 6'3 a -7'0	0'413 0'276 0'126 0'084 0'030 0'015 0 0 0 0

TABLA 3 - 6

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la pila de ³ membra-
nas, después de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 16°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C / C ₀
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	0'777 1'016 0'982 1'003 0'794 0'614 0'818 0'657 0'679 0'358
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'358 0'250 0'133 0'123 0'054 0'028 0'016 0'010 0 0

TABLA 3 - 7

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la pila de ⁴3 membra-
nas, después de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 32°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C / C ₀
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	1'015 0'989 0'893 0'996 0'983 0'920 0'711 0'805 0'554 0'589
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'384 0'290 0'191 0'160 0'089 0'056 0'026 0'007 0 0

TABLA 3-8

Concentraciones relativas en PO_4^{3-} alcan-
zadas a lo largo de la pila de 3 membra-
nas, después de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 60°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	1'016 1'031 0'953 0'900 0'891 0'835 0'807 0'733 0'638 0'622
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'542 0'298 0'320 0'237 0'274 0'243 0'135 0'170 0'114 0'079

TABLA 3-9

Concentraciones relativas en PO_3H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 0°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	0'993 0'847 0'993 1'014 0'928 0'971 0'960 0'745 0'739 0'616 0
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'367 0'152 0'123 0'031 0'002 0 0 0 0 0

TABLA 3 - 10

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 80°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C / C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	1'002 0'934 0'948 0'997 0'841 0'880 0'821 0'679 0'547 0'587
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'328 0'228 0'123 0'049 0'038 0'012 0 0 0 0

TABLA 3-11

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 16°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C / C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	0'898 0'993 0'993 0'720 1'014 0'980 0'908 0'803 0'803 0'671
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'458 0'238 0'118 0'102 0'040 0'030 0'014 0'008 0 0

TABLA 3-12

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 32°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	1'102 0'886 0'998 1'000 0'943 0'955 0'731 0'671 0'477 0'501
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'431 0'342 0'231 0'132 0'067 0'055 0'027 0'002 0 0

TABLA 3-13

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, des-
pués de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 60°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C / C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	0'865 1'001 0'999 0'654 0'569 0'817 0'666 0'492 0'666 0'580
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'461 0'393 0'275 0'227 0'198 0'125 0'134 0'102 0'079 0'048

TABLA 3-14

Concentraciones relativas en $PO_4 H_3$ alcan-
zadas a lo largo de la columna, ⁴después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 0°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	0'992 0'951 1'008 0'961 0'904 0'888 0'919 0'813 0'725 0'569
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'315 0'195 0'059 0'033 0 0 0 0 0 0

TABLA 3-15

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 82°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/C_0
-7'0 a (-6'3)	0'679
-6'3 a (-5'6)	0'901
-5'6 a (-4'9)	1'027
-4'9 a (-4'2)	0'916
-4'2 a (-3'5)	0'651
-3'5 a (-2'8)	0'790
-2'8 a (-2'1)	0'972
-2'1 a (-1'4)	0'885
-1'4 a (-0'7)	0'600
-0'7 a (0)	0'577
0 a 0'7	0'289
0'7 a 1'4	0'194
1'4 a 2'1	0'081
2'1 a 2'8	0'019
2'8 a 3'5	0
3'5 a 4'2	0
4'2 a 4'9	0
4'9 a 5'6	0
5'6 a 6'3	0
6'3 a 7'0	0

TABLA 3-16

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 16°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	0'848 1'023 1'021 0'958 0'883 0'754 0'895 0'796 0'795 0'575
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'485 0'251 0'112 0'101 0'063 0'030 0'030 0'016 0 0

TABLA 3-17

Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 32°C)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C / C_0
-7'0 a (-6'3) -6'3 a (-5'6) -5'6 a (-4'9) -4'9 a (-4'2) -4'2 a (-3'5) -3'5 a (-2'8) -2'8 a (-2'1) -2'1 a (-1'4) -1'4 a (-0'7) -0'7 a (0)	0'838 1'023 0'977 0'808 0'826 0'836 0'688 0'667 0'568 0'356
0 a 0'7 0'7 a 1'4 1'4 a 2'1 2'1 a 2'8 2'8 a 3'5 3'5 a 4'2 4'2 a 4'9 4'9 a 5'6 5'6 a 6'3 6'3 a 7'0	0'354 0'300 0'256 0'159 0'100 0'068 0'044 0'035 0'023 0'003

TABLA 3 - 18

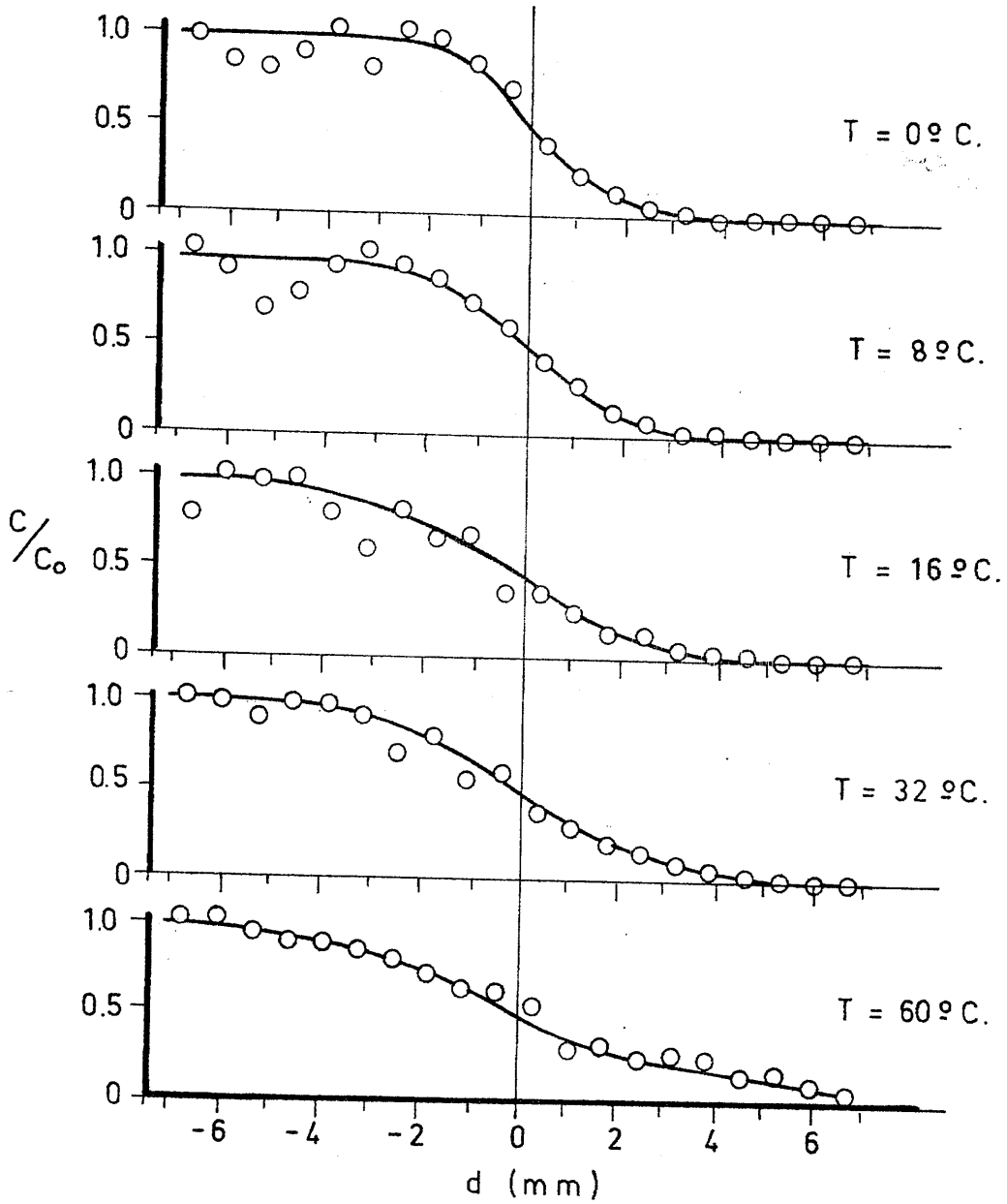
Concentraciones relativas en PO_4H_3 alcan-
zadas a lo largo de la columna, ⁴/₃ después
de 50 horas de difusión.

(Temperatura = 60°)

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C / C_0
-7'0 a (-6'3)	1'006
-6'3 a (-5'6)	0'997
-5'6 a (-4'9)	0'997
-4'9 a (-4'2)	0'712
-4'2 a (-3'5)	0'921
-3'5 a (-2'8)	0'881
-2'8 a (-2'1)	0'845
-2'1 a (-1'4)	0'731
-1'4 a (-0'7)	0'695
-0'7 a (-0)	0'484
0 a 0'7	0'484
0'7 a 1'4	0'420
1'4 a 2'1	0'317
2'1 a 2'8	0'209
2'8 a 3'5	0'154
3'5 a 4'2	0'135
4'2 a 4'9	0'101
4'9 a 5'6	0'074
5'6 a 6'3	0'047
6'3 a 7'0	0

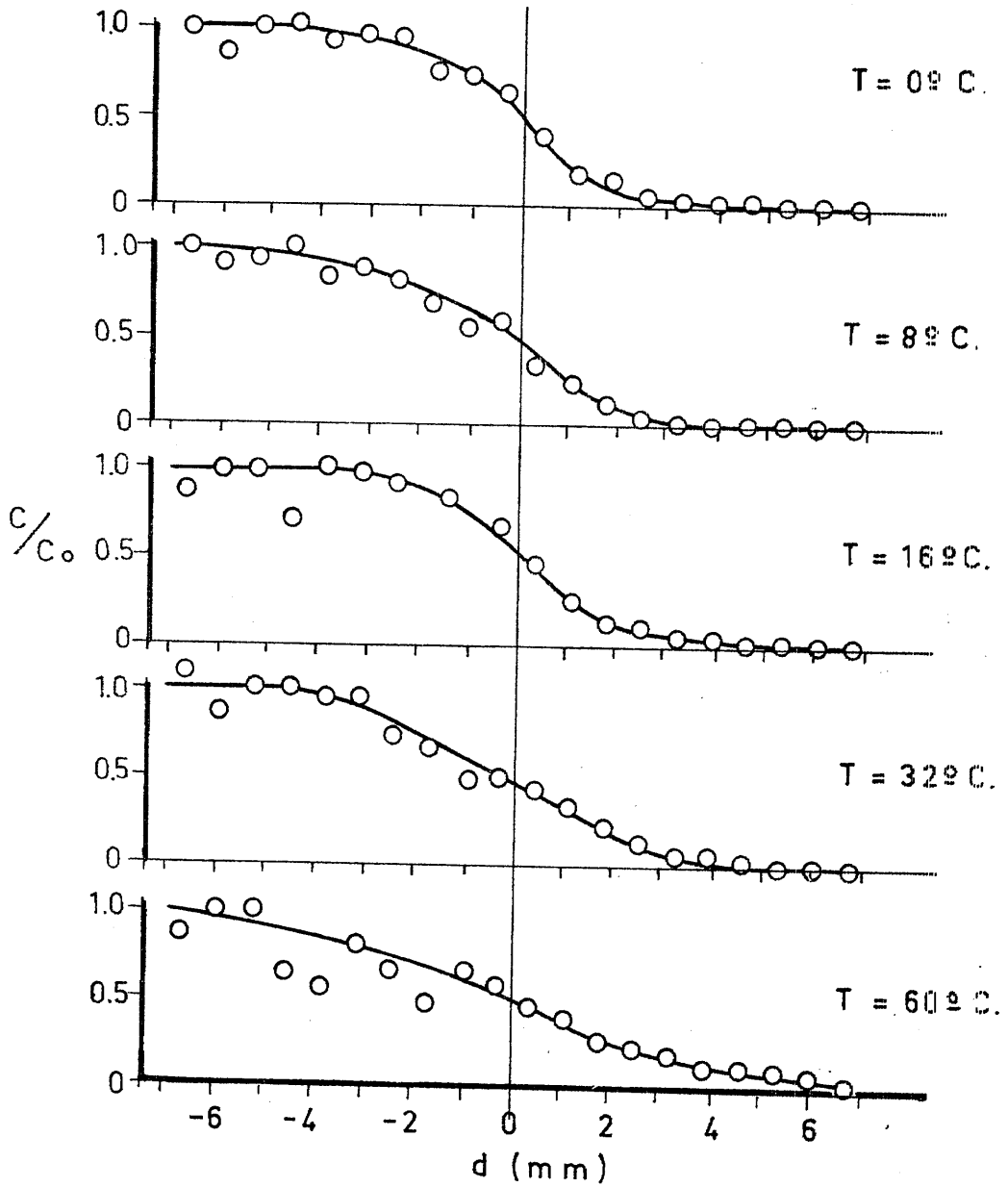
CURVAS DE DIFUSION

Figura -3.5 - $C_0 = 0.338 \times 10^{-3} \frac{\text{mol ion fosfato}}{\text{gr. de membrana humeda}}$



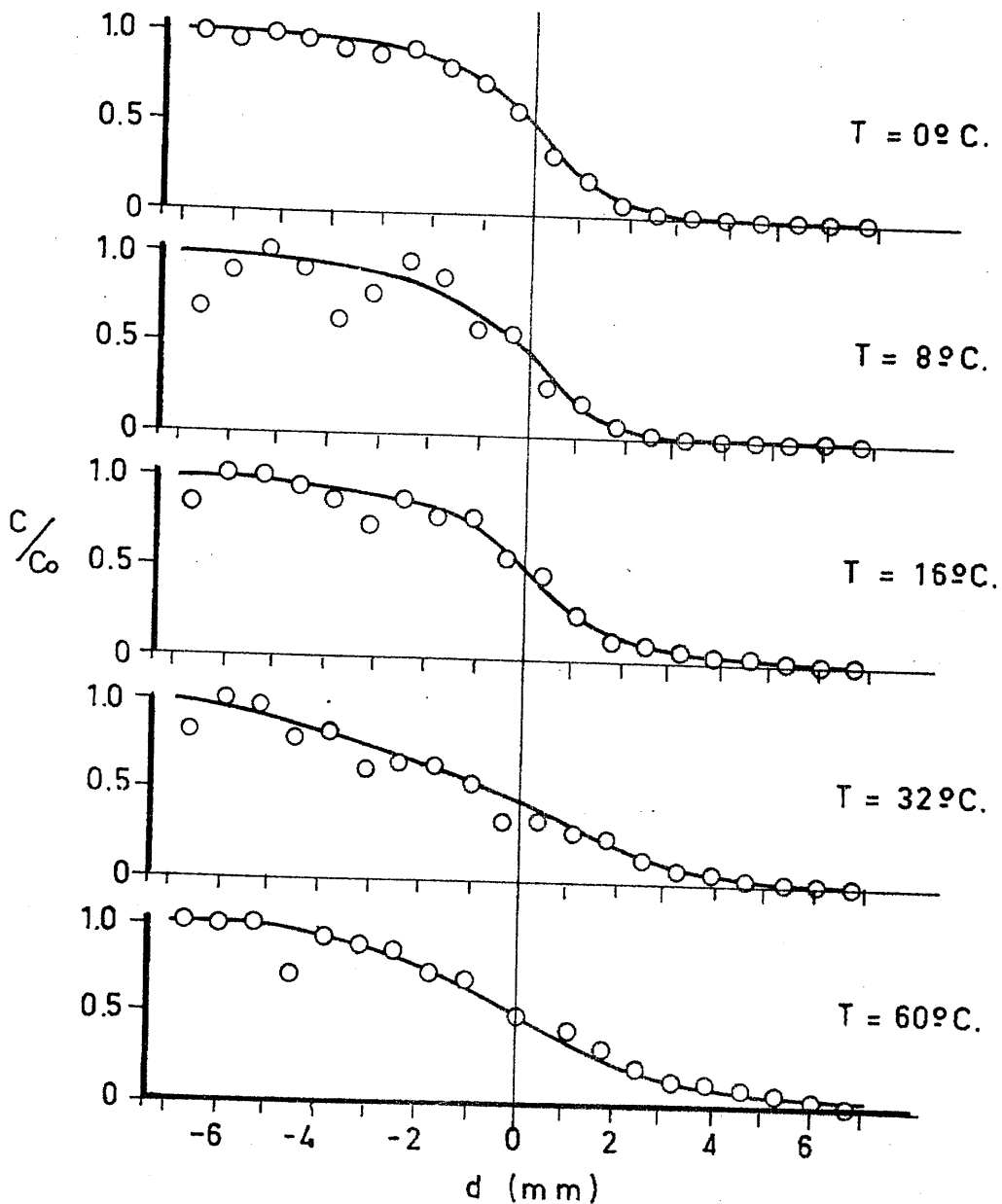
CURVAS DE DIFUSION

Figura - 3.6 - $C_0 = 0.695 \times 10^{-3} \frac{\text{mol ion fosfato}}{\text{gr. de membrana humeda}}$



CURVAS DE DIFUSION

Figura - 3.7 $C_0 = 0.930 \times 10^{-3}$ $\frac{\text{mol ion fosfato}}{\text{gr. de membrana humeda}}$



3.3.- COEFICIENTES DE DIFUSION

A partir de las curvas de difusión se calculan los coeficientes de difusión que, como es bien sabido, son una medida de la transferencia de materia desde un punto a otro entre los que existe un gradiente de concentración.

Para el cálculo de los coeficientes de difusión hemos utilizado los métodos de la función de error (24) y de Matano-Boltzmann (69) (70) ya discutidos. La utilización del primer método implica el que D sea independiente de la concentración inicial, mientras que el segundo es adecuado para el caso en que $D = f(C)$.

Los resultados obtenidos aparecen indicados en la siguiente Tabla 3.19.

TABLA 3 - 19

COEFICIENTES DE DIFUSION

T (°C)	D x 10 ⁸ (cm ² /seg)					
	Función de error			Matano-Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
0	4'9	2'5	2'6	6'0	3'5	4'0
8	7'9	3'3	2'9	7'1	5'7	4'8
16	8'6	5'8	6'3	9'7	7'1	7'4
32	9'2	15'8	11'4	13'0	13'0	17'2
60	28'3	28'7	26'9	34'5	36'6	28'7

3.4.- ENERGIAS DE ACTIVACION

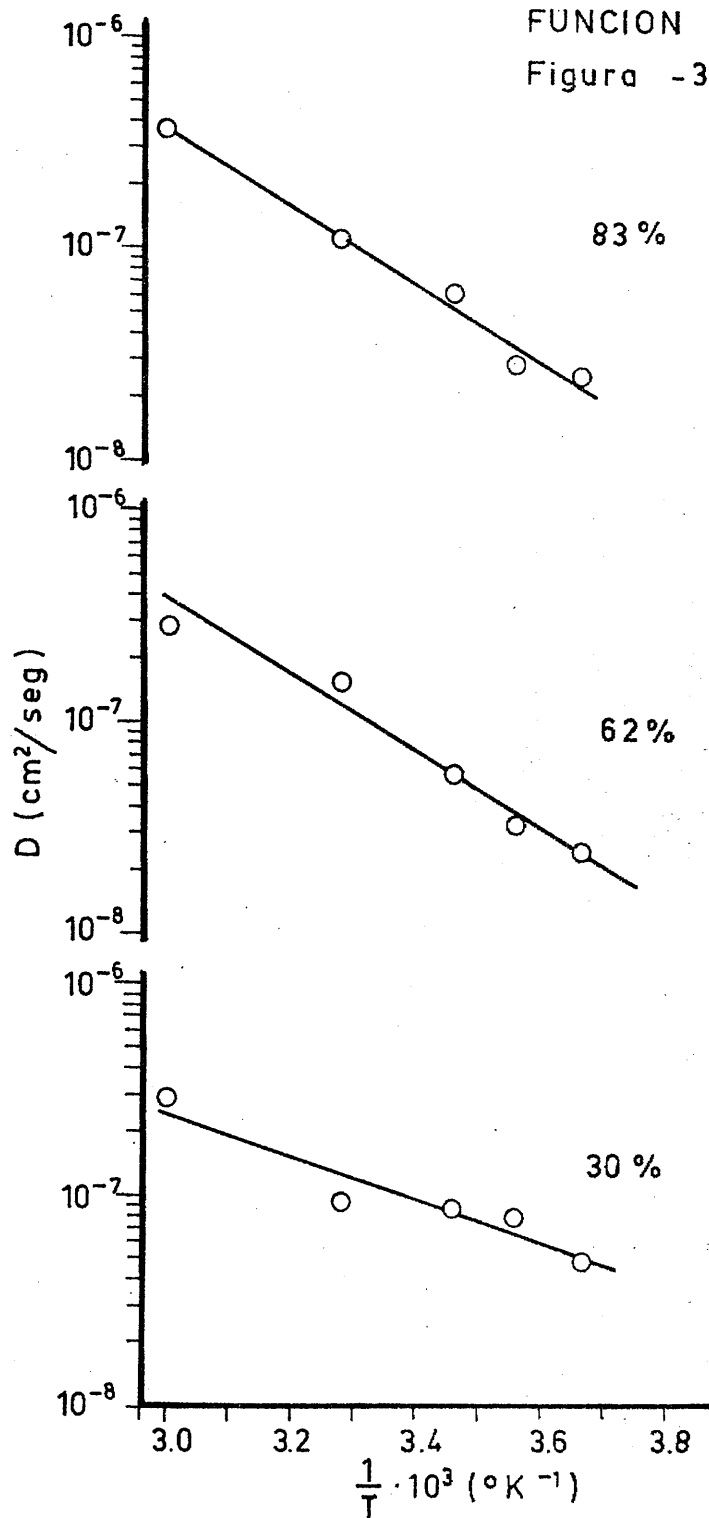
A partir de los datos de la Tabla anterior y teniendo en cuenta lo expuesto en el apartado 2.8 es posible calcular los valores de la energía de activación (E) del proceso de difusión. Para ello, como ya se ha indicado anteriormente, es necesario que E se mantenga constante dentro del intervalo de temperaturas estudiado. En tal caso, la representación gráfica de log. D en función de $\frac{1}{T}$ debe ser una línea recta cuya pendiente nos permite calcular E .

En nuestro caso, la representación de log. D en función de $\frac{1}{T}$ (Figuras 3.8 y 3.9) parecen definir satisfactoriamente en todos los casos una línea recta.

Las correspondientes rectas han sido trazadas siguiendo el método de los mínimos cuadrados. Si tenemos en cuenta que los coeficientes de correlación lineal, r , de los puntos experimentales respecto de las rectas ideales definidas por ellos son (según puede observarse en la Tabla 3.20) muy próximos a la unidad (pese a que el número de datos experimentales es relativamente pequeño y, por tanto, el significado de r es menos riguroso) puede considerarse que E se mantiene constante dentro del intervalo de temperaturas estudiado por nosotros.

ENERGIAS DE ACTIVACION (METODO DE LA
FUNCION DE ERROR)

Figura -3.8 -



ENERGIAS DE ACTIVACION (METODO DE MATANO-BOLTZMANN)

Figura - 3.9 -

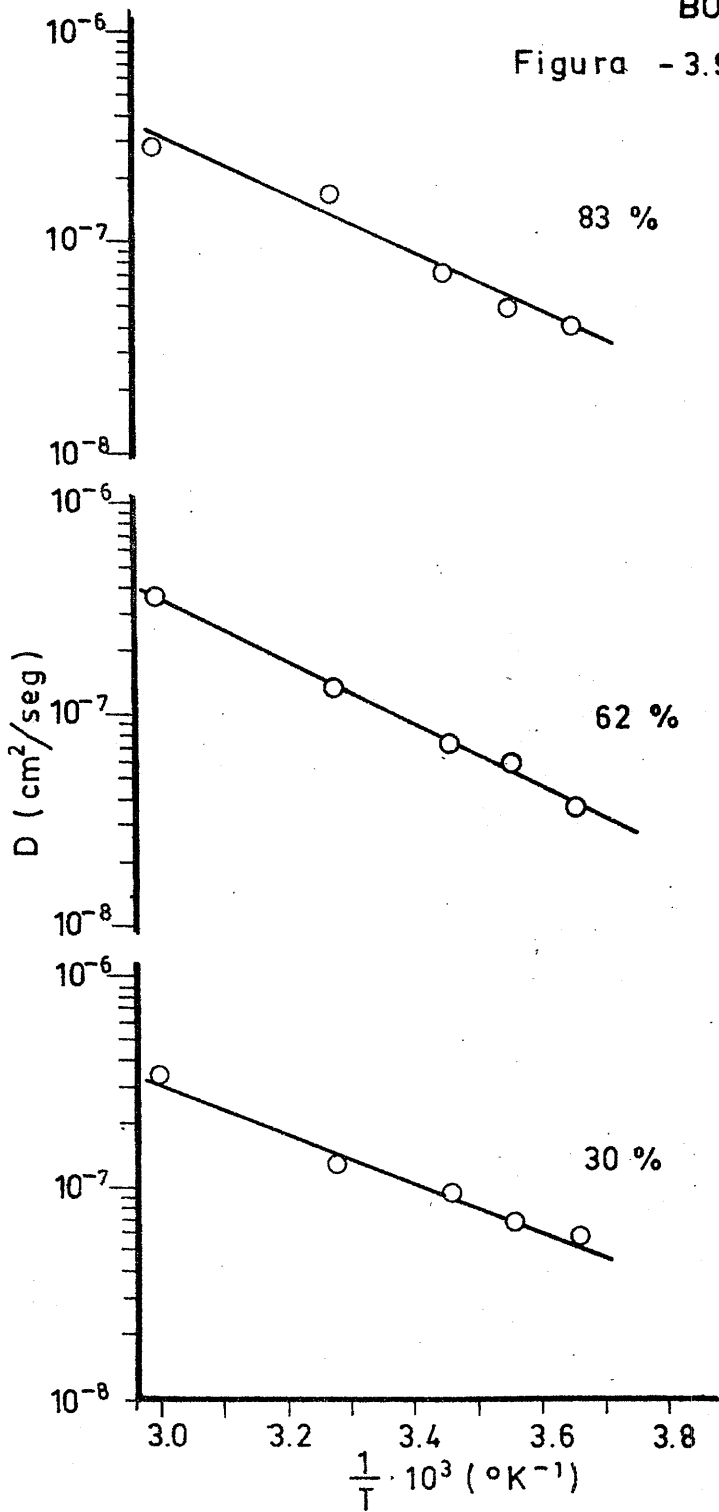


TABLA 3-20
COEFICIENTES DE CORRELACION LINEAL

Grado de Saturación	r	
	Función de error	Matano-Boltzmann
30%	0'925	0'989
62%	0'982	0'998
83%	0'987	0'983

Los valores de E que hemos calculado a partir de los valores representados en las Figuras 3.8 y 3.9 son los que aparecen indicados en la Tabla 3.21.

TABLA 3-21
ENERGIAS DE ACTIVACION

Grado de Saturación	E (Kcal/mol)	
	Función de error	Matano-Boltzmann
30%	4'6	5'2
62%	7'8	6'9
83%	7'4	6'3

3.5.- FACTORES DE FRECUENCIA

Como es bien sabido, el factor de frecuencia, A, está relacionado con D y E, mediante la expresión:

$$D = A \exp(-E/RT)$$

En la que cada una de las variables que aparecen tienen el significado que ya fué indicado en el apartado 2.8.

De acuerdo con la expresión anterior, es obvio - señalar que A puede determinarse a partir del valor de la ordenada en el origen de cada una de las rectas de las Figuras 3.8 y 3.9. La determinación de A se ha realizado analíticamente y los valores obtenidos (expresados en cm²/seg.) aparecen indicados en la Tabla 3.22.

TABLA 3.22

FACTORES DE FRECUENCIA

Grado de Saturación (%)	A (cm ² / seg)	
	Función de error	Matano-Boltzmann
30	2'5 . 10 ⁻⁴	8'4 . 10 ⁻⁴
62	4'5 . 10 ⁻²	1'2 . 10 ⁻²
83	2'0 . 10 ⁻²	0'5 . 10 ⁻²

3.6.- MOVILIZACION DE IONES FOSFATOS POR HIDROLISIS

Por las razones indicadas en el apartado 2.9 , creímos de interés estudiar este proceso de movilización en dos sistemas; uno "estático" y el otro dinámico.

3.6.1.- Sistema "estático"

Cómo ha sido indicado en el apartado 2.9.1, para la preparación de las membranas en ciclo fosfato se utilizaron diez disoluciones de concentraciones comprendidas entre $5'93 \times 10^{-3} M$ y $1'474 M$. En ese mismo apartado ha sido descrito el método experimental seguido.

En la Tabla 3.23 se indican las concentraciones molares iniciales (C) de las disoluciones utilizadas para preparar en ciclo fosfato las membranas cambiadoras, así como el contenido medio (\bar{n}) de iones fosfato por membrana en cada una de las series de cuatro membranas preparadas en el citado ciclo.

TABLA 3-23

C (mol/l)	$\bar{n} \times 10^4$ (mol/membrana húmeda)
5'93 x 10 ⁻³	0'699
2'97 x 10 ⁻²	1'407
5'93 x 10 ⁻²	2'062
8'90 x 10 ⁻²	2'389
1'18 x 10 ⁻¹	2'596
2'97 x 10 ⁻¹	3'435
5'93 x 10 ⁻¹	4'044
8'90 x 10 ⁻¹	4'034
1'19	4'187
1'47	3'785

Una vez realizadas las experiencias de hidrólisis descritas en el apartado 2.9.1 y a partir de los datos analíticos, se procedió a determinar el número de moles (n_i) de iones fosfato contenidos inicialmente en las membranas en ciclo fosfato así como la concentración molar inicial (M_i) y final (M_f) -referidas a iones fosfato- de dichas membranas después de las cincuenta horas de hi

drólisis. Asimismo, se determinaron las concentraciones molares finales, en iones fosfato, de las membranas inicialmente en ciclo cloruro (M'_f) y del agua del baño -- (M''_f).

Los valores de n_i , M_i , M_f , M'_f y M''_f , para las temperaturas de 0°C, 16°C, 32°C y 60°C aparecen indicados respectivamente en las Tablas 3.24 a 3.27.

TABLA 3-24

(Temperatura 0°C)

Número membrana	$n_i \times 10^4$ mol. membrana	M_i mol. l.membrana	M_f mol. l.membrana	M'_f mol. l.membrana	$M''_f \times 10^4$ mol. l.disolución
1	0'53	0'182	0'171	0'006	0'32
2	1'32	0'449	0'382	0'035	1'84
3	2'27	0'775	0'661	0'052	3'64
4	2'65	0'905	0'779	0'071	3'22
5	2'86	0'975	0'836	0'074	3'82
6	3'78	1'290	1'082	0'107	5'94
7	3'87	1'320	1'076	0'118	7'38
8	3'99	1'361	1'066	0'157	8'06
9	4'22	1'441	1'200	0'130	6'54
10	3'39	1'155	0'905	0'124	7'42

TABLA 3-25
(Temperatura 16°C)

Número	$n_i \times 10^4$ mol.	M_i mol.	M_f mol.	M'_f mol.	$M''_f \times 10^4$ mol.
membrana	membrana	l.membrana	l.membrana	l.membrana	l.disolución
1	0'77	0'262	0'240	0'010	0'70
2	1'24	0'421	0'356	0'040	1'48
3	1'68	0'574	0'472	0'066	2'08
4	--	--	0'716	--	3'28
5	--	--	0'728	--	3'32
6	2'80	0'955	0'728	0'126	5'90
7	4'00	1'366	1'092	0'171	6'04
8	3'64	1'242	1'003	0'124	6'68
9	4'17	1'422	1'121	0'187	6'60
10	4'03	1'377	1'112	0'147	6'92

TABLA 3-26
(Temperatura 32°C)

Número	$n_i \times 10^4$ mol.	M_i mol.	M_f mol.	M'_f mol.	$M''_f \times 10^4$ mol.
membrana	membrana	1.membrana	1.membrana	1.membrana	1.disolución
1	0'74	0'254	0'209	0'032	0'78
2	1'24	0'422	0'333	0'061	1'62
3	2'04	0'697	0'511	0'138	2'76
4	2'15	0'735	0'504	0'176	3'22
5	2'91	0'994	0'732	0'195	3'92
6	3'27	1'116	0'754	0'248	6'68
7	4'14	1'411	0'974	0'304	7'84
8	4'21	1'435	0'901	0'379	9'14
9	4'24	1'447	0'996	0'305	8'62
10	4'49	1'532	1'043	0'304	9'68

TABLA 3-27

(Temperatura 60°C)

Número membrana	$n_i \times 10^4$ mol. membrana	M_i mol. l.membrana	M_f mol. l.membrana	M'_f mol. l.membrana	$M''_f \times 10^4$ mol. l.disolución
1	0'75	0'256	0'178	0'058	1'16
2	1'84	0'628	0'423	0'161	2'62
3	2'26	0'770	0'511	0'208	2'96
4	2'36	0'806	0'567	0'157	4'80
5	2'02	0'689	0'393	0'230	3'88
6	3'89	1'328	0'869	0'393	3'88
7	4'17	1'424	0'801	0'489	7'84
8	4'30	1'469	0'848	0'460	9'40
9	4'12	1'406	0'875	0'397	7'84
10	3'23	1'103	0'580	0'405	6'92

Al comparar los valores de n_i de las Tablas 3-24 a 3-27 con el correspondiente valor de \bar{n} que aparece en la Tabla 3-23, se observan diferencias notables. Ello no debe extrañar, si se tiene en cuenta que las membranas preparadas por nosotros para ser utilizadas en el estudio de este proceso de hidrólisis no fueron sometidas a homogeneización, por no estimarlo necesario.

Por otra parte, conviene señalar que los valores de \bar{n} (Tabla 3-23) encontrados por nosotros presentan buena coincidencia con los previstos de acuerdo con los datos de la Figura 3.3.

3.6.2.- Sistema dinámico

Realizadas las experiencias de hidrólisis descritas en el apartado 2.9.2 y determinado el contenido en iones fosfato de las membranas inicialmente en ciclo fosfato, de las inicialmente en ciclo cloruro y del agua del baño, se procedió a calcular la concentración molar inicial (M_i) y final (M_f) -referidas a iones fosfato- de las membranas inicialmente en ciclo fosfato, así como las concentraciones molares finales, en iones fosfato, de las membranas inicialmente en ciclo cloruro (M'_f) y del agua (M''_f). Los correspondientes valores de M_i , M_f , M'_f ,

y M''_f aparecen indicados en la Tabla 3.28.

TABLA 3-28

CONCENTRACIONES MOLARES FINALES, DESPUES DE 50 HORAS DE HIDROLISIS EN EL SISTEMA CON AGITACION MECANICA.

T (°C)	Concentración disoluciones (mol/l. membrana)			$M''_f \times 10^4$ mol. l. de disl.
	M_i	M_f	M'_f	
0	0'412	0'233	0'128	0'592
	0'929	0'485	0'241	2'380
	1'044	0'488	0'289	3'136
16	0'492	0'225	0'166	1'180
	0'996	0'379	0'338	2'916
	1'177	0'427	0'413	3'948
32	0'454	0'200	0'188	0'776
	1'024	0'439	0'345	2'804
	1'319	0'522	0'459	3'964

DISCUSION DE RESULTADOS

IV - DISCUSION DE RESULTADOS

4.1.- MEMBRANAS CAMBIADORAS DE ANIONES

4.1.1.- Características de las membranas utilizadas

De los resultados expuestos en el apartado 3.1.1 puede deducirse que las membranas sumergidas en agua bi-distilada experimentan un aumento notable en sus dimensiones.

El diámetro y el espesor de las membranas saturadas de agua se incrementa en el 11% y en el 17%, respectivamente, en relación con el que corresponde a las mismas membranas secas a 110°C, hasta pesadas constante. Como consecuencia de ello, el volumen de las membranas saturadas de agua es 1'44 veces mayor que el de las deshidratadas a 110°C.

De los datos expuestos en el apartado 3.1.1. se deduce también que en nuestras condiciones de trabajo, las membranas cambiadoras de aniones "Permaplex A-20" retienen una cantidad de agua igual al 70'5% de su peso en seco.

Como consecuencia de la retención de agua, la densidad aparente de las membranas aumenta apreciablemente; así mientras que las membranas secas tienen una densidad aparente de $0'980 \text{ gr/cm}^3$ la correspondiente a las membranas saturadas de agua es de $1'164 \text{ gr/cm}^3$.

Por otra parte, se ha observado que el color de las membranas varía según se encuentren en ciclo cloruro o en ciclo fosfato, mientras que en el primer caso presentan una coloración beige, en el segundo son mucho más claras (casi blancas).

4.1.2.- Capacidad de retención de iones fosfato por las membranas

En la Figura 3.2 se observa que la cantidad de iones fosfato retenidos en cada caso por gramo de membrana húmeda es función creciente de la concentración molar (C) de la disolución de ácido fosfórico en equilibrio con las citadas membranas.

La curva que aparece en la Figura 3.2 es una isoterma de retención típica. En esta isoterma se observa que para concentraciones de equilibrio superiores a $0'5M$, aparece un tramo recto de pendiente muy pequeña, no lle--

gando a definirse la zona asintótica de la curva y, en consecuencia, no parece haberse llegado a la total saturación de los centros cambiadores de las membranas con iones fosfato. No obstante, como se ha indicado anteriormente, la pendiente del citado tramo recto es tal que no se cometerá error apreciable al considerar que para concentraciones superiores a 1.5 M se ha alcanzado la saturación prácticamente total de los centros cambiadores de las membranas; esto corresponde a la retención de 1.12×10^{-3} moles de iones fosfato/gramo de membrana húmeda. Por ello, hemos considerado este último valor (equivalente a 1.91×10^{-3} moles de iones fosfato/gramo de membrana seca a 110°C) como la capacidad de cambio, referida a iones fosfato de las membranas "Permaplex A-20". Este valor de la capacidad de cambio para iones fosfato es del mismo orden de magnitud que el encontrado por A. García Rodríguez (72) para estas mismas membranas, utilizando iones halogenuros. En este último caso la capacidad de cambio varía entre 1.08×10^{-3} mol F⁻/gr. membrana húmeda y 1.37×10^{-3} mol Br⁻/gr. membrana húmeda.

Mucho más instructiva que la gráfica de la Figura 3.2 consideramos la que resulta al representar los mismos datos en una escala doble logarítmica (Figura 3.3),

en la que se observa (línea de trazo grueso) un marcado punto de inflexión, el cual podría ser debido a un cambio en la forma en que son retenidos los iones fosfato.

El primer tramo de la curva que aparece en la Figura 3.3 lo hemos prolongado (línea de puntos) siguiendo una línea que nos ha parecido la de tendencia natural de la citada rama. Después de ello, se puede observar que el valor de la asíntota de la curva experimental corresponde exactamente al doble del valor de la asíntota en la línea punteada.

De acuerdo con Giles y Mackay (73) podemos suponer que la aparición de una meseta o de un cambio brusco en la pendiente de las isotermas de retención corresponde a la saturación, en una primera fase, de la capacidad de retención del sorbente; puede considerarse, por consiguiente que, tanto en la primera meseta de la isoterma como en la segunda (Figura 3.3), los centros activos de cambio de las membranas deberán estar totalmente saturados con iones fosfato. Teniendo esto en cuenta, el hecho de que el valor de la retención para la segunda meseta sea (1.12×10^{-3} moles de iones fosfato/gramo de membrana húmeda), doble del que corresponde a la primera (0.56×10^{-3} moles de iones fosfato/gramo de membrana hú

meda), hace pensar que la carga neta de los iones fosfato que saturan los centros activos de las membranas cambiadoras, en una primera fase (primera meseta), debería ser doble de la carga correspondiente a los iones fosfatos que se encuentran unidos a los centros activos del cambiador en las condiciones que originan la segunda meseta de la isoterma citada (Figura 3.3).

A la vista de todo ello se podría pensar que cuando la concentración (C) de las disoluciones de ácido fosfórico en equilibrio con las membranas "Permaplex A-20" es menor ó igual a $2 \times 10^{-2}M$, los iones fosfato serían retenidos por dichas membranas como iones PO_4H^{\ominus} . Asimismo, para disoluciones de concentración superior a $4 \times 10^{-2}M$, cabría pensar que los iones fosfato son retenidos como $PO_4H_2^{\ominus}$. El hecho de presuponer la existencia de los iones $PO_4H_2^{\ominus}$ y PO_4H^{\ominus} dentro de las membranas, no va en contra de la estabilidad prevista para estos iones en función de la concentración en ácido fosfórico de las disoluciones de dicho ácido (74).

Para el intervalo de concentraciones de equilibrio de $2 \times 10^{-2}M$ a $4 \times 10^{-2}M$ es posible que los iones fosfato sean retenidos simultáneamente como PO_4H^{\ominus} y $PO_4H_2^{\ominus}$. Sin embargo, esto no aparece definido en forma clara.

4.2.- MOVILIZACION DE IONES FOSFATO POR HIDROLISIS

4.2.1.- Sistema "estático"

Al estudiar el proceso de hidrólisis de los iones fosfato (siguiendo el método ya descrito en el apartado 3.6.1) se han obtenido los resultados que aparecen indicados en las Tablas 3.23 a 3.27 del citado apartado. A partir de dichos resultados experimentales, intentaremos establecer las siguientes funciones:

$$M_f = \Phi(M_i)$$

$$M'_f = \Phi(M_i)$$

$$\Delta n = \Phi(n_i)$$

$$M''_f = \Phi(M''_f)$$

El significado de n_i , M_i , M_f , M'_f y M''_f es el mismo ya señalado en el apartado 3.6.1.

Δn es el número de moles de iones fosfato captados a través de la superficie lateral de las membranas inicialmente en ciclo cloruro.

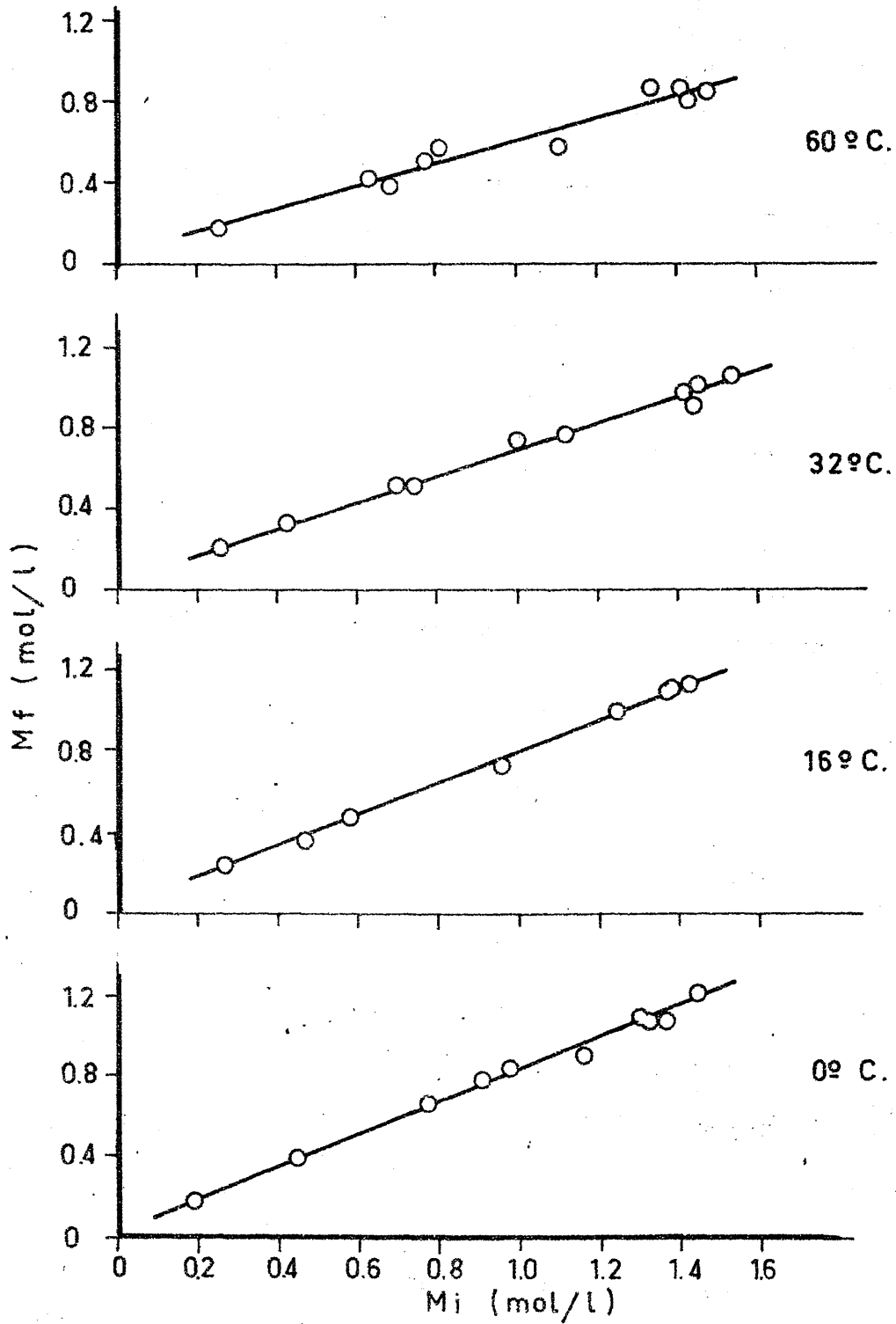
4.2.1.1.- Concentración final (M_f) en iones fosfato de las membranas inicialmente en este ciclo.

A fin de establecer la posible relación existente entre las concentraciones molares final (M_f) e inicial (M_i), referidas a iones fosfato, de las membranas inicialmente en este ciclo, en la Figura 4.1 se ha representado $M_f = \Phi(M_i)$.

En la Figura 4.1 se observa que, dentro del intervalo de concentraciones y en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, M_f es función lineal de M_i . Asimismo se observa que, como cabía esperar, la relación M_f/M_i (pendiente de la recta) disminuye a medida que la temperatura aumenta.

A partir de las pendientes de las rectas de la Figura 4.1 se ha podido calcular la proporción de los iones fosfato presentes en las membranas inicialmente en este ciclo que permanece en ellas después de 50 horas de hidrólisis. Dicha proporción es de 79%, 78%, 66% y 56% respectivamente, para las temperaturas de 0°C, 16°C, 32°C y 60°C. En consecuencia, a dichas temperaturas, las pérdidas en iones fosfato de las membranas inicialmente en este ciclo son de, respectivamente, 21%, 22%, 34% y 44%. Va

$M_f = \phi(M_i)$
Figura - 4.1 -



lores estos últimos que ponen de manifiesto el sensible aumento que experimenta el proceso de hidrólisis con la temperatura.

Las cantidades de iones fosfato perdidas por hidrólisis (21%, 22%, 34% y 44%) serán transferidas en parte a las membranas inicialmente en ciclo cloruro y en parte al agua del baño a través del cual tiene lugar el proceso.

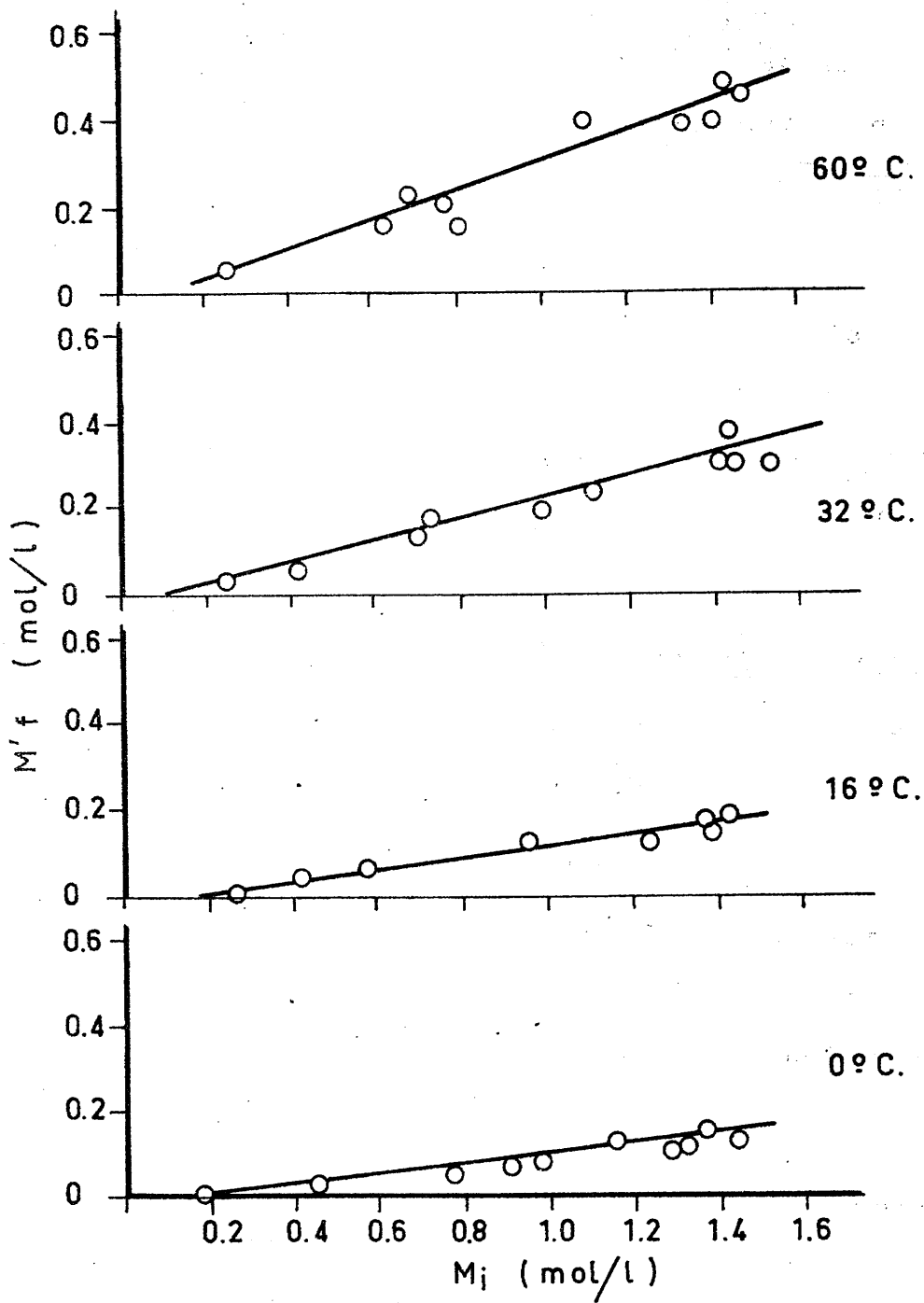
4.2.1.2.- Concentración (M'_f) en iones fosfato alcanzada, después de cincuenta horas de hidrólisis, por las membranas inicialmente en ciclo cloruro

En la Figura 4.2, se ha representado $M'_f = \Phi(M_i)$. en esta figura se observa que, en las condiciones experimentales fijadas y dentro del intervalo de concentraciones estudiado por nosotros, M'_f , es función lineal de M_i .

A partir de las pendientes de las rectas de la Figura 4.2 se ha podido deducir que, después de 50 horas de hidrólisis, han pasado a las membranas inicialmente en ciclo cloruro el 12%, 13%, 25% y 35%, del total de los iones fosfato presentes en el sistema (respectivamente para las temperaturas de 0°C, 16°C, 32°C y 60°C).

$$M'f = \phi(M_i)$$

Figura - 4.2 -



Como cabía esperar, el contenido final en iones fosfato, de las membranas inicialmente en ciclo cloruro aumenta notablemente con la temperatura. En un aumento de temperatura de sólo 60°C, la concentración M'_f , se hace casi tres veces mayor, lo que da idea del notable aumento de la velocidad de hidrólisis con la temperatura. Si tenemos en cuenta que -para las temperaturas de 0°C, 16°C, 32°C y 60°C- las pérdidas de iones fosfato por las membranas inicialmente en este ciclo son, respectivamente, 21%, 22%, 34% y 44% del total y que las membranas inicialmente en ciclo cloruro fijan -después de 50 horas de hidrólisis- 12%, 13%, 25% y 35% del total para las temperaturas citadas, por diferencia encontraremos la proporción de iones fosfato que permanece en el agua en contacto con las membranas. Dicha proporción es en todos los casos el 9% del total de iones fosfato presentes en el sistema de hidrólisis. Al parecer, dicha proporción es (en las condiciones experimentales de concentraciones, temperatura y tiempo fijadas por nosotros) independiente de la temperatura.

4.2.1.3.- Cantidad de iones fosfato "retenidos" por los -
bordes de las membranas inicialmente en ciclo
cloruro

Mientras que en el proceso de hidrólisis, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, la superficie externa total de la membrana inicialmente en ciclo cloruro está en contacto directo con el agua del baño, en las experiencias de difusión es sólo el borde de dichas membranas el que está en contacto más directo con el agua del citado baño. Y, en consecuencia, en las experiencias de difusión el transporte por hidrólisis en fase líquida tendrá lugar preferentemente en los bordes de las membranas.

Si suponemos que la retención de iones fosfato tiene lugar con igual intensidad en todas las zonas de la superficie total y que -en el intervalo de tiempo de 50 horas- la cantidad de iones fosfato retenida como consecuencia del proceso de hidrólisis es proporcional a la magnitud de dicha superficie, podemos calcular fácilmente -a partir de los datos de hidrólisis- la cantidad de iones fosfato que debido al proceso de hidrólisis es retenida por los bordes de las membranas inicialmente en ciclo cloruro durante las 50 horas que dura el proceso de

difusión. Dado que la superficie externa total de las membranas utilizadas por nosotros es de $8'89 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ y su superficie lateral (bordes) es de $5'08 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, a partir de los valores de las Tablas 3.24 a 3.27 se puede calcular fácilmente el número de moles (Δn) de iones fosfato que serían retenidos -en las 50 horas de hidrólisis a través de los bordes laterales de las membranas inicialmente en ciclo cloruro.

Los correspondientes valores calculados de Δn aparecen indicados en la Tabla 4.1.

TABLA 4-1.

Número membrana	$\Delta n \times 10^6$ (mol/membrana)			
	0°C	16°C	32°C	60°C
1	0'103	0'166	0'531	0'977
2	0'589	0'669	1'029	2'686
3	0'869	1'109	2'314	3'480
4	1'189	-	2'949	2'634
5	1'240	-	3'269	3'846
6	1'794	2'109	4'149	6'588
7	1'977	2'857	5'086	8'194
8	2'634	2'080	6'337	7'708
9	2'171	3'137	5'097	6'651
10	2'069	2'462	5'428	6'783

Al representar los valores de Δn en función de los correspondientes valores de n_i tomados de la Tabla - 3.24 a 3.27 se ha obtenido la Figura 4.3.

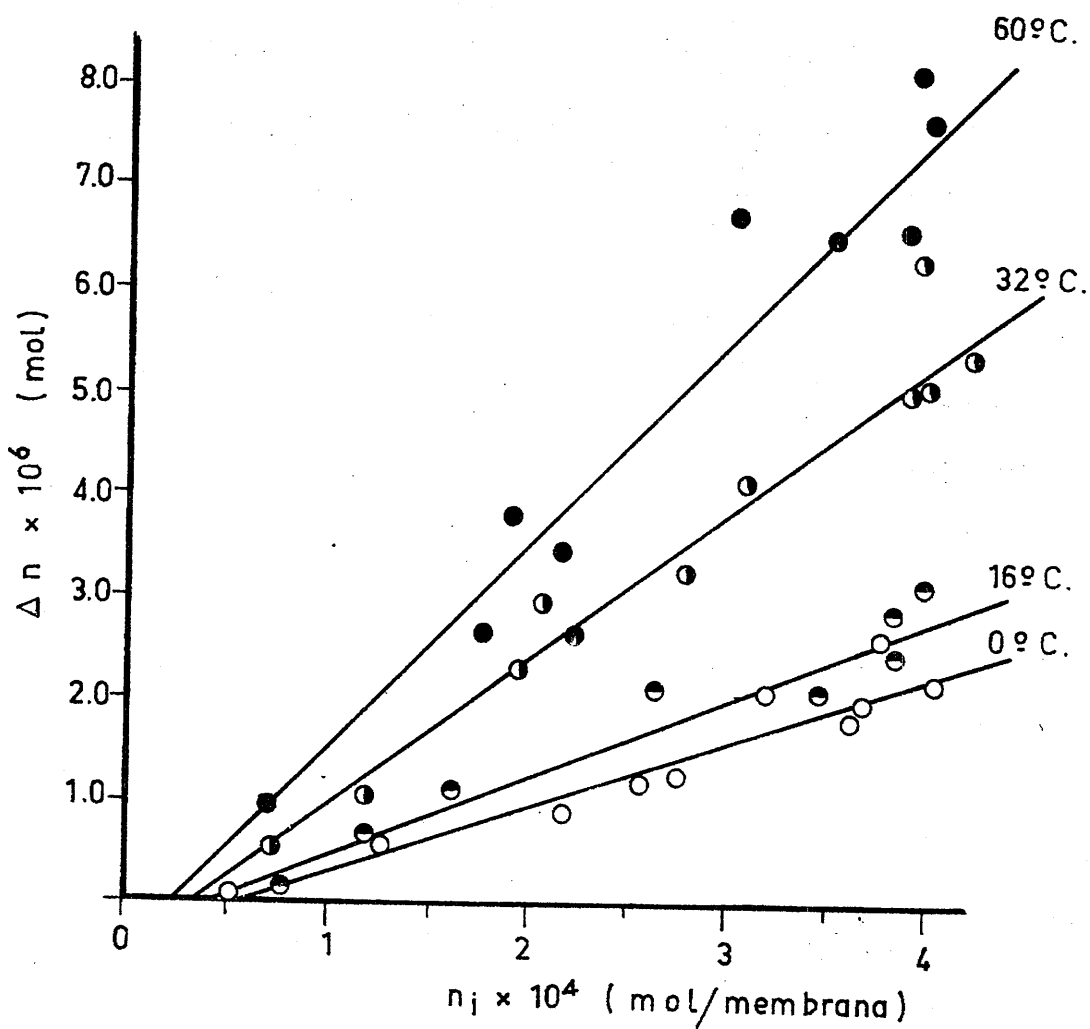
Como cabía esperar, en la Figura 4.3 se observa que Δn es, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, función lineal de n_i . Y en general, las rectas $\Delta n = \Phi(n_i)$ aparecen bien definidas, presentándose la máxima dispersión en el caso en que la hidrólisis ha tenido lugar a la temperatura de 60°C.

Por otra parte, a la vista de la Figura 4.3 cabría pensar que la retención de iones fosfato por las membranas inicialmente en ciclo cloruro sólo tiene lugar a partir de un cierto valor mínimo de n_i , el cual, parece aumentar ligeramente a medida que la temperatura de trabajo disminuye. Este mismo efecto se aprecia, aunque en forma menos diferenciada en la Figura 4.2.

Teniendo en cuenta las consideraciones antes expuestas, hemos creído de interés conocer la proporción de los iones fosfato inicialmente presentes en las membranas en ciclo fosfato que pasaría, por hidrólisis, después de 50 horas, a las membranas en ciclo cloruro que constituye una de las semicolumnas del sistema de difu-

$$\Delta n = \phi (n_j)$$

Figura - 4.3 -



si3n. Dicha proporci3n ha sido deducida f3cilmente a partir de los valores que toman las pendientes de las rectas de la Figura 4.3, encontr3ndose los valores de aproximadamente 0'7%, 0'8%, 1'4% y 2'0% para las temperaturas de 0°C, 16°C, 32°C, y 60°C, respectivamente.

Si tenemos en cuenta que en el proceso de hidr3lisis estudiado por nosotros toda la superficie de la membrana inicialmente en ciclo fosfato est3 en contacto directo con el agua del ba3o y que en el proceso de difusi3n (en las condiciones experimentales en que ha sido estudiado por nosotros) s3lo lo est3, en forma preferente, el borde de dichas membranas, cabr3a esperar que en esas condiciones la proporci3n de iones fosfato perdida por estas membranas como consecuencia del proceso de hidr3lisis fuera muy inferior a los valores de 21%, 22%, 34% y 44% antes calculados por nosotros (Apartado 4.2.1.1.). En consecuencia, la proporci3n de los iones fosfatos totales presentes en el sistema que pasar3an por hidr3lisis a las membranas inicialmente en ciclo cloruro constituyentes de la semicolumna superior del sistema de difusi3n, deber3a ser -para las temperaturas de 0°C, 16°C, 32°C, y 60°C- notablemente inferior aun a los valores de 0'7%, 0'8%, 1'4% y 2'0%, antes indicadas por nosotros.

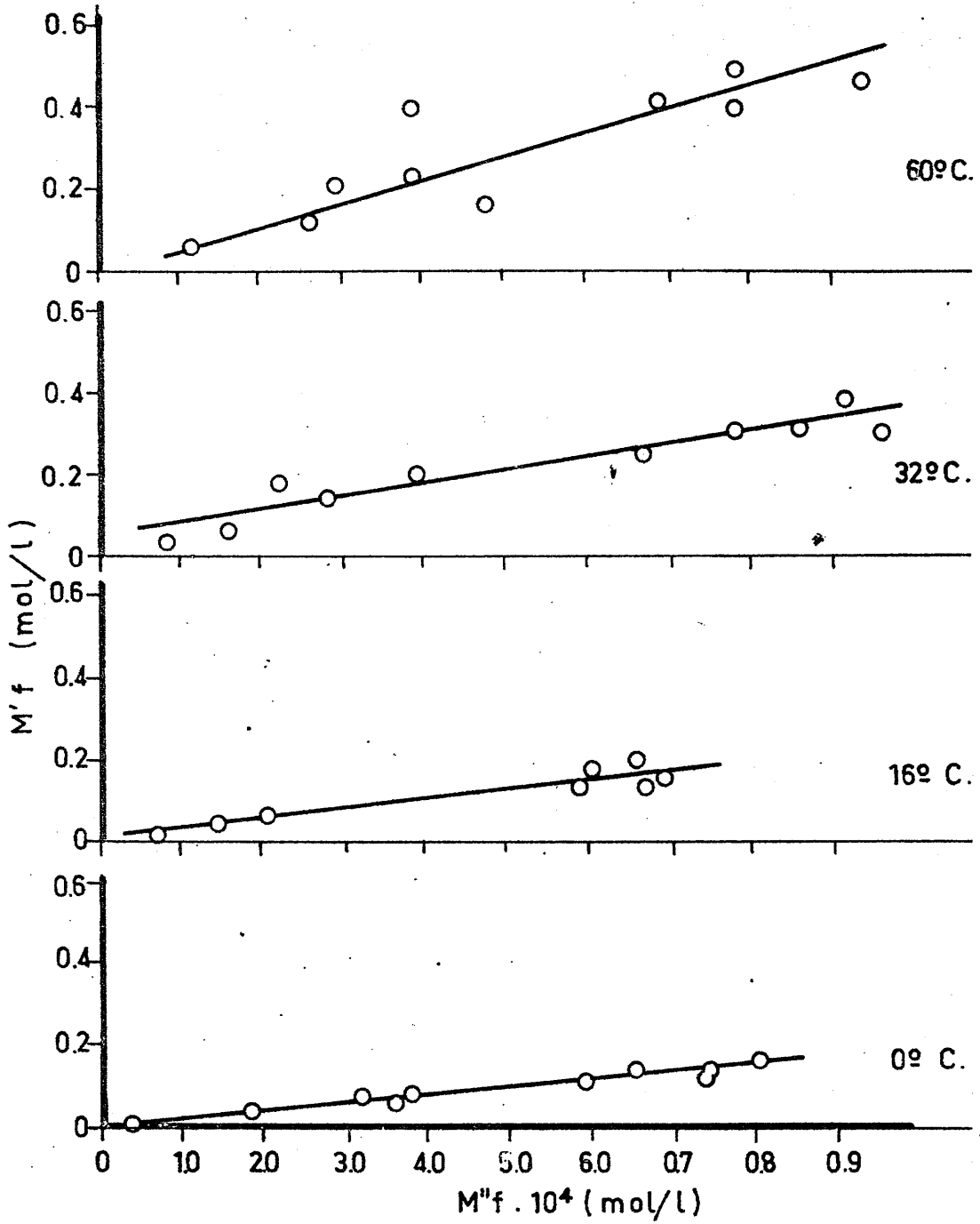
A la vista de cuanto acabamos de exponer y teniendo en cuenta que en las experiencias de hidrólisis (sistema "estático"), realizadas por nosotros, hemos fijado la distancia entre las dos membranas en 1'4 cm (por ser esta la distancia máxima que hay entre la primera y última membrana de las columnas de difusión), se comprende fácilmente - que la transferencia de iones fosfato -como consecuencia - del proceso de hidrólisis- desde la semicolumna inferior (inicialmente en ciclo fosfato) a la semicolumna superior_ (inicialmente en ciclo cloruro) del sistema de difusión no debe ser causa de error apreciable al estudiar el proceso_ de difusión a través de las membranas cambiadoras de aniones "Permaplex A-20".

4.2.1.4.- Relación entre las concentraciones, en iones fosfato, de las membranas inicialmente en ciclo cloruro y en el agua del baño

Al representar la concentración molar final en iones fosfato de las membranas inicialmente en ciclo cloruro (M'_f) en función de la concentración molar final de dichos iones en el agua del baño (M''_f) se obtiene la Figura_ 4.4. En ella se observa que, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, M'_f es una función lineal de - M''_f .

$$M'f = \Phi(M''f)$$

Figura - 4.4 -



Al calcular la pendiente de cada una de las rectas de la Figura 4.4 se ha encontrado que la relación -- M'_f/M''_f es, en todos los casos, del orden de 10^2 ; concretamente, para las temperaturas de 0°C , 16°C , 32°C y 60°C las pendientes toman, respectivamente, los valores de 1.9×10^2 , 2.4×10^2 , 3.3×10^2 y 5.7×10^2 . Es decir, que las concentraciones molares, en iones fosfato, en las membranas inicialmente en ciclo cloruro son de 190 a 567 veces mayor que las del agua presente en el medio de hidrólisis.

4.2.2.- Sistema dinámico

De forma análoga a lo indicado en el apartado 4.2.1, a partir de los datos de la Tabla 3.28 se han representado las funciones:

$$M_f = \Phi (M_i)$$

$$M'_f = \Phi (M_i)$$

$$M''_f = \Phi (M''_f)$$

Donde: M_i , M_f , M'_f y M''_f tienen el significado ya indicado en el apartado 3.6.2.

4.2.2.1.- Concentración final (M_f) en iones fosfato de las membranas inicialmente en este ciclo

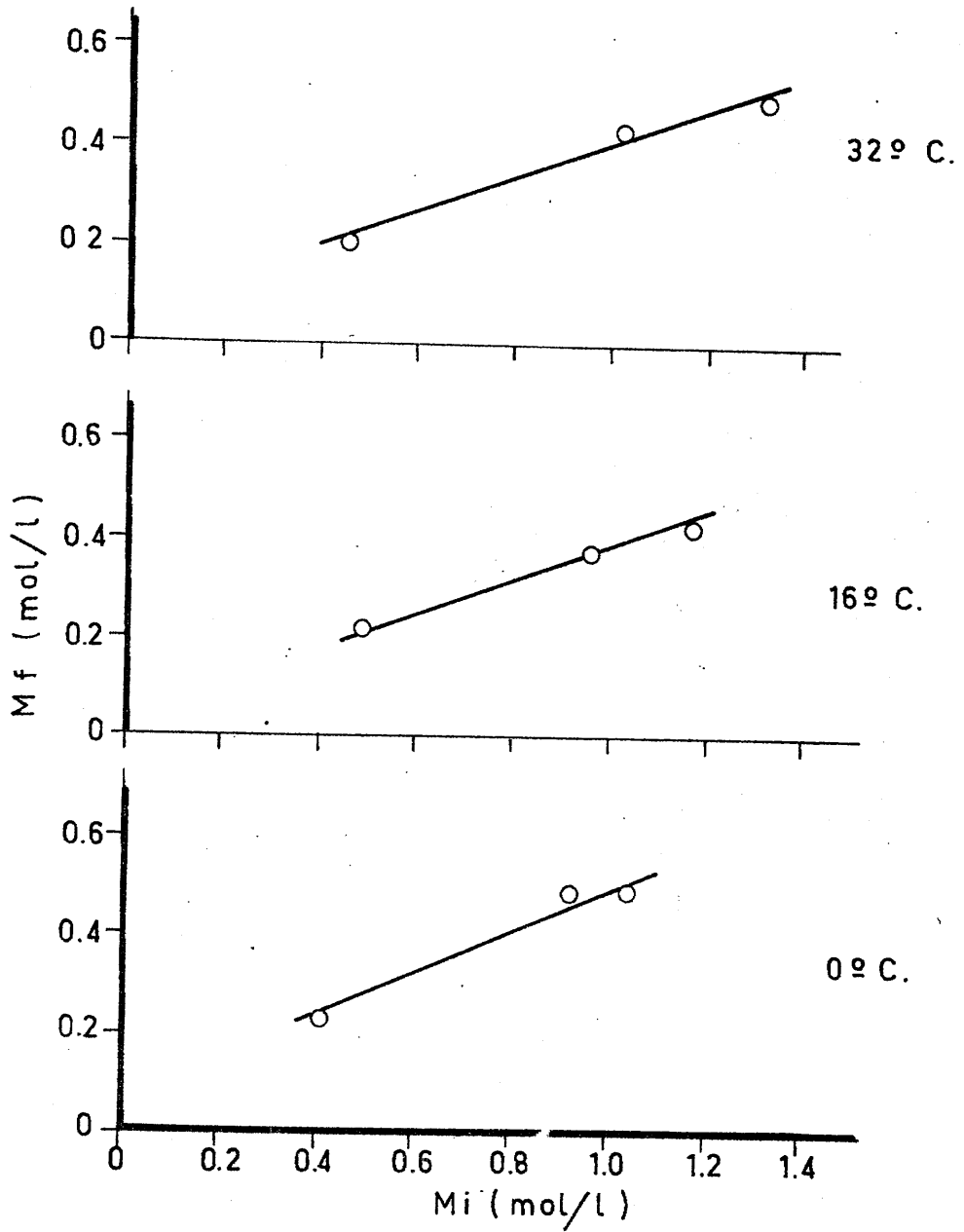
En la Figura 4.5 se observa que en el intervalo de concentraciones y en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, M_f es función lineal de M_i ; al igual que se observó al estudiar este proceso de hidrólisis en un sistema "estático".

A partir del valor de la pendiente de cada una de las rectas de la Figura 4.5 se ha determinado la proporción de iones fosfato que, después de 50 horas de hidrólisis, permanece en las membranas inicialmente en este ciclo. Como cabía esperar, dichas proporciones disminuyen a medida que aumenta la temperatura a que transcurre el proceso de hidrólisis, tomando los valores de: 42%, 35% y 34%, respectivamente, para las temperaturas de 0°C, 16°C y 32°C. En consecuencia, en este caso, las pérdidas de iones fosfato que tienen lugar, en las membranas inicialmente en dicho ciclo, son de: 58%, 65% y 66%, respectivamente para las citadas temperaturas de 0°C, 16°C y 32°C.

Si se comparan los valores correspondientes a las pérdidas de iones fosfato por hidrólisis en el sistema "estático" (21%, 22% y 34%, para las temperaturas de 0°C, 16°C y 32°C) con los obtenidos para el sistema dinámico

$$M_f = \phi (M_i)$$

Figura -4.5 -



co, se observa que, estos últimos son notablemente superiores a aquellos, como era de esperar.

4.2.2.2.- Concentración (M'_p) en iones fosfato alcanzada, después de cincuenta horas de hidrólisis, por las membranas inicialmente en ciclo cloruro.

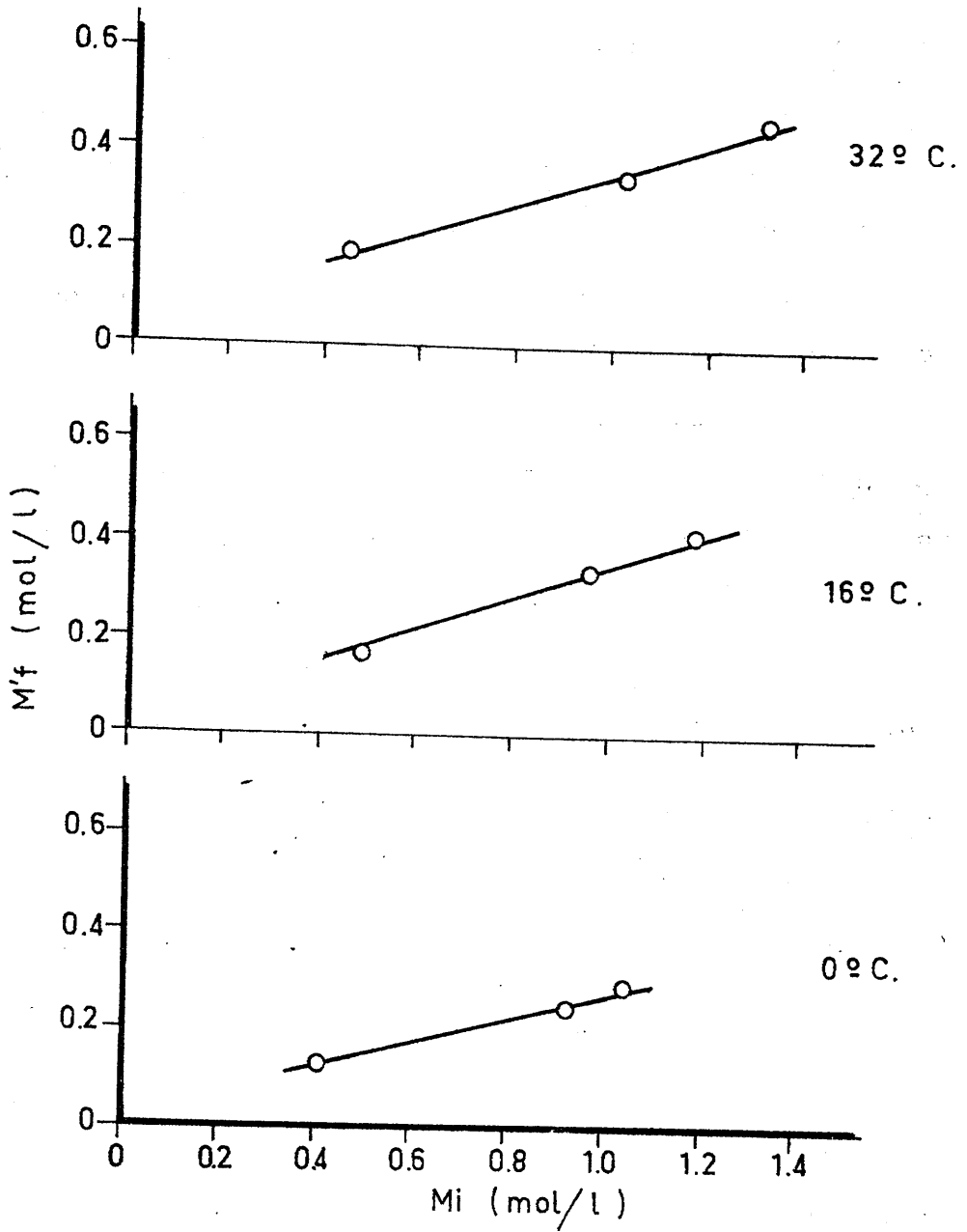
Al representar $M'_p = \Phi(M_i)$ (Figura 4.6) se observa que -al igual que en el caso del sistema "estático"-en el intervalo de concentraciones y en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, M'_p es función lineal de M_i .

A partir del valor de la pendiente de cada una de las rectas representadas en la Figura 4.6 se ha determinado la proporción de iones fosfato (referida al contenido total en iones fosfato del sistema) que, después de 50 horas de hidrólisis, ha pasado a las membranas inicialmente en ciclo cloruro.

Para las temperaturas de 0°C, 16°C y 32°C, dichas proporciones aumentan con la temperatura y son, respectivamente, 24%, 31% y 32%, del total de iones fosfato presentes en el sistema. Estos valores son notablemente superiores a los encontrados en el caso en que la hidrólisis y el transporte transcurren en un sistema "estático".

$$M'f = \Phi (M_i)$$

Figura - 4.6 -



Dado que, para las temperaturas de 0°C, 16°C y 32°C, las pérdidas de iones fosfato por las membranas inicialmente en este ciclo son 58%, 65% y 66% del total, y que las membranas inicialmente en ciclo cloruro retienen (después de 50 horas de hidrólisis) el 24%, 31% y 32% del total, respectivamente, encontramos que, en todos los casos, el 34% del total de iones fosfato han pasado al agua como consecuencia del proceso de hidrólisis mantenido durante 50 horas. Esta proporción del 34% es muy superior a la que se alcanza en el sistema "estático" (sólo del 9%); no obstante, conviene hacer notar, que, también en este caso, esa transferencia relativa, parece ser independiente de la temperatura (dentro del intervalo de concentraciones, temperatura y tiempo estudiados por nosotros).

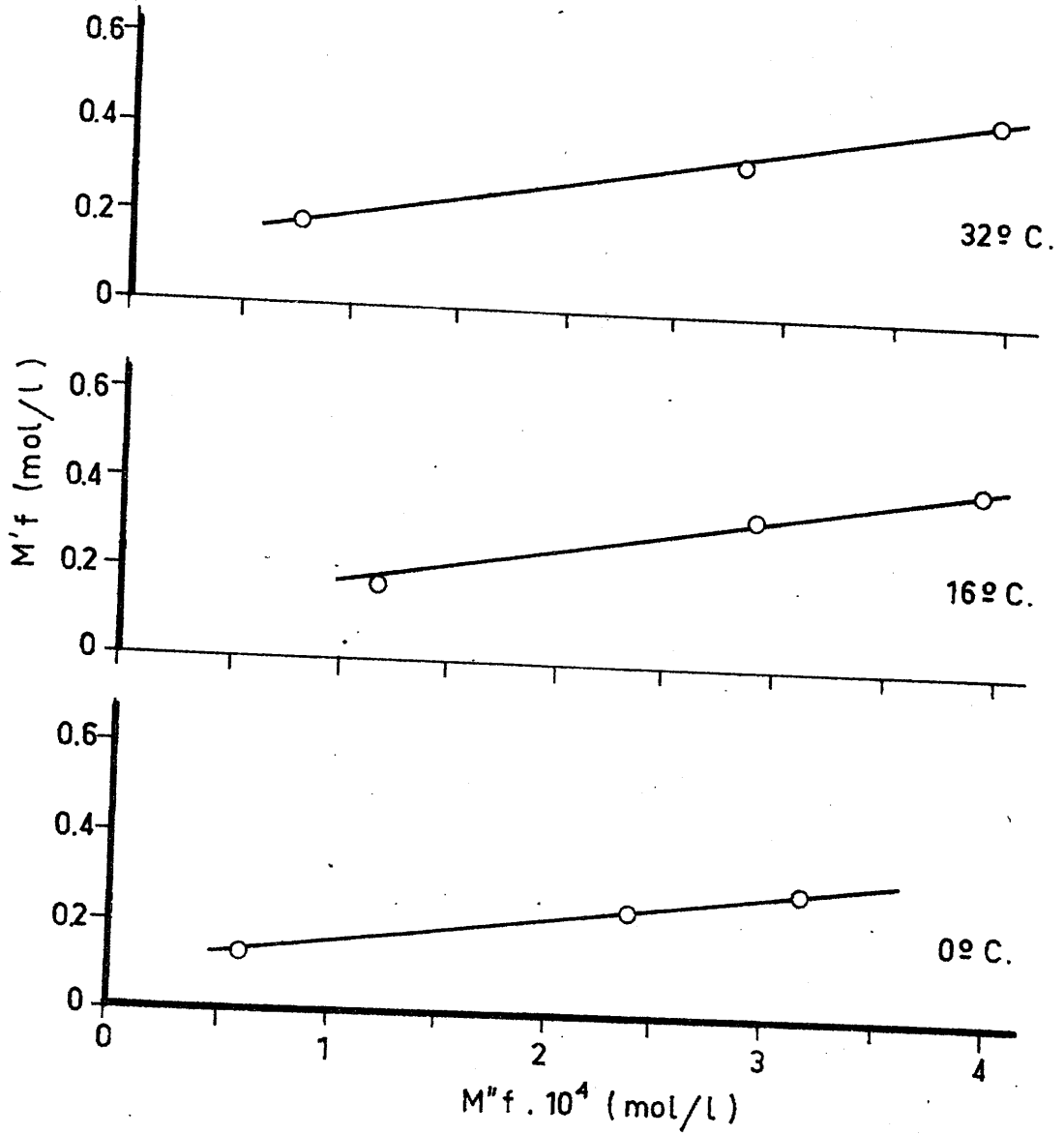
4.2.2.3.- Relación entre las concentraciones en iones fosfato, de las membranas inicialmente en ciclo cloruro y en el agua del baño

En la Figura 4.7 se observa que, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, M'_f también es una función lineal de M''_f .

De los valores de las pendientes de las rectas de la Figura 4.7 se puede deducir que M'_f es del orden de

$$M'f = \phi(M''f)$$

Figura - 4.7 -



10^2 veces superior que M''_f . Para las temperaturas de 0°C , 16°C y 32°C , M'_f toma respectivamente, los valores de $5'9 \times 10^2 M''_f$, $8'1 \times 10^2 M''_f$ y $8'4 \times 10^2 M''_f$. Estos valores son sensiblemente superiores a los encontrados en el caso en que el proceso de hidrólisis transcurre en un sistema "estático"; en el cual M'_f es, respectivamente, $1'9 \times 10^2$, $2'4 \times 10^2$ y $3'3 \times 10^2$ veces mayor que M''_f .

-o-o-o-o-o-o-o-

De cuanto hemos dicho anteriormente en el apartado 4.2. se puede deducir que la cantidad de iones fosfato retenidos -después de las 50 horas de hidrólisis- por las membranas inicialmente en ciclo cloruro aumenta a medida que lo hace la temperatura y es notablemente superior en el caso en que la transferencia se estudia en un sistema dinámico que en aquél en que el estudio se hace en un sistema "estático".

Por otra parte, se puede ver fácilmente -en ambos casos- que la relación entre las cantidades de iones fosfato contenido inicialmente por las membranas en este ciclo y las que se encuentran (después de 50 horas) en el agua del baño es (en las condiciones experimentales fijadas por nosotros) independiente de la concentración y la

temperatura. La citada relación es aproximadamente cuatro veces mayor en el caso en que la movilización tiene lugar en un sistema dinámico (34%) que cuando dicha movilización se realiza en un sistema "estático" (9%).

Por último, se ha observado que la concentración molar final en iones fosfato de las membranas inicialmente en ciclo cloruro aumenta con la temperatura y es, en todos los casos, del orden de cien veces mayor que la del agua del baño en contacto con las mismas.

4.3.- CURVAS DE DIFUSION

Las curvas de difusión que hemos obtenido aparecen en general bien definidas, aún cuando en la zona $x < 0$ aparecen dispersiones que, en ocasiones, son apreciables. Dichas dispersiones pueden ser debidas a heterogeneidades de las membranas y a errores propios del método analítico. Las citadas dispersiones no parecen venir influenciadas por el grado de saturación de las membranas inicialmente en ciclo fosfato ni por la temperatura a que se realiza la difusión.

Al contrario de lo indicado para la zona $X < 0$, las ramas de curva correspondientes a valores de $X > 0$ aparecen, en todos los casos, bien definidas.

Por otra parte, hemos podido observar que las curvas de difusión, son en ocasiones, ligeramente asimétricas. Dicha asimetría puede interpretarse como debida fundamentalmente a una transferencia de iones desde la semicolumna inicialmente en ciclo fosfato al agua que la rodea. Esta transferencia de iones al agua es mayor en el caso de las membranas con mayor grado de saturación, como ya ha sido demostrado, ya que esta transferencia es debida a un proceso de hidrólisis (véase apartado 4.2.1).

4.4.- COEFICIENTES DE DIFUSION

Como se ha indicado anteriormente, para el cálculo de los coeficientes de difusión se han seguido los métodos de la función de error y de Matano-Boltzmann, obteniéndose los resultados que se indicaron en la Tabla 3.19.

De los datos indicados en las Tablas 3.19 y 3.20 se deduce que existe una mayor coherencia entre los valores de D obtenidos al utilizar el método de Matano-Boltzmann que siguiendo la función de error. Ello no debe extrañar ya que según puede deducirse de los datos expuestos en la Tabla 3.19, D varía con la concentración.

En todos los casos, los valores de D obtenidos por nosotros son del orden de 10^{-8} cm²/seg. Estos valores son del mismo orden que los encontrados por López-González y Peinado (35) para la difusión de los iones alcalinotérricos a través de membranas cambiadoras de cationes, y unas diez veces inferiores a los correspondientes a la difusión de las moléculas de p-p'-DDT y p-p'-DDE a través de los minerales homoiónicos de la arcilla (19) (20) (21). Por otra parte, los valores de D encontrados por nosotros son unas mil veces menores que los correspondientes a la difusión de iones en agua, para los cuales D toma valores del orden

de $10^{-5} \text{cm}^2/\text{seg}$. (22)(25)(26)(27)(28)(29).

Aparte del aumento de D con la temperatura, hemos observado que el grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna inicialmente en ciclo fosfato influye notablemente sobre el valor de D . En la Tabla 3.19 se observa que, para temperaturas inferiores o iguales a 16°C , los máximos valores de D se presentan para las membranas con grado de saturación del 30%, disminuyendo notablemente para las del 62% y aumentando de nuevo para las del 83%. A las temperaturas de 32°C y 60°C , D varía en orden inverso.

Aún cuando las citadas variaciones de D (disminución y posterior aumento) no parecen tener sentido, pueden explicarse en forma satisfactoria si tenemos en cuenta los resultados que aparecen representados en la Figura 3.3. Así, en las membranas en ciclo fosfato con grado de saturación más bajo dichos iones se encontrarán, probablemente, en forma de PO_4H^- mientras que en los otros dos casos los citados iones parecen estar retenidos en forma de PO_4H_2^- (ver Figura 3.3). Es decir, en realidad, los valores de D obtenidos parecen corresponder a la difusión simultánea de dos especies iónicas distintas: PO_4H^- y el PO_4H_2^- .

En las condiciones experimentales fijadas por nosotros, los valores de \underline{D} (Matano-Boltzmann) correspondientes al PO_4H^- variarán entre $6'0 \times 10^{-8}$ y $34'5 \times 10^{-8}$ cm^2/seg . Los valores de \underline{D} , calculados por el mismo método, correspondientes al PO_4H_2^- variarán entre $3'5 \times 10^{-8}$ y $36'6 \times 10^{-8}$ cm^2/seg . En este caso \underline{D} aumenta, en general, con el grado de saturación.

4.5.- ENERGIAS DE ACTIVACION

Las energías de activación calculadas por nosotros, (Tabla 3.21), para el proceso de difusión de iones fosfato a través de membranas cambiadoras de aniones "Permaplex A-20" varían entre 4'6 Kcal/mol. y 7'8 Kcal/mol.

Los valores de E obtenidos a partir de los correspondientes de D calculado por el método de la función de error son algo superiores a los que se obtienen para el método de Matano-Boltzmann.

Si tenemos en cuenta lo expuesto en el apartado anterior, la energía de activación (función de error) correspondiente a la difusión de los iones PO_4H^- es de 4'6 Kcal/mol. En la citada Tabla 3.21 se puede observar que las energías de activación correspondientes a la difusión de los iones $PO_4H_2^-$ son notablemente superiores a la de los iones PO_4H^- . Asimismo, y de acuerdo con lo que cabía esperar, en el caso de los iones $PO_4H_2^-$ se ha observado que E disminuye al aumentar el grado de saturación en iones fosfato de las membranas constituyentes de la semicolumna inicialmente en dicho ciclo.

Las energías de activación calculadas por nosotros son del mismo orden de magnitud que las correspondientes a la difusión del 2,4-D en agua (22) y a la difusión de DDT, y DDE a través de minerales homoiónicos de la arcilla (19) (20) (21), así como de la autodifusión de $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ y $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ en agua ordinaria (35) y a la difusión de los cationes alcalinotérreos a través de membranas cambiadoras de cationes (35).

Con el fin de determinar el grado de dispersión de los puntos experimentales en relación con la línea recta ideal definida por ellos (Figuras 3.8 y 3.9) hemos determinado los coeficientes de correlación lineal, r (Tabla 3.20); los cuales toman en todos los casos, valores muy próximos a la unidad, lo cual indica que existe buena correlación en los datos experimentales. Por tanto, dentro del intervalo de temperaturas estudiadas, podemos considerar que la energía de activación E permanece constante, para cada concentración inicial del sistema.

4.6.- ENTALPIAS DE ACTIVACION

Si suponemos que el volumen de las membranas permanece constante -durante el proceso de difusión- la entalpía de activación, ΔH , estaría relacionada con la energía de activación, E , de dicho proceso, mediante la expresión (75):

$$\Delta H = E - R T$$

Esta expresión nos ha permitido calcular los correspondientes valores de ΔH , los cuales aparecen indicados en la Tabla 4.2.

TABLA 4-2

ENTALPIAS DE ACTIVACION

T (°K)	ΔH (Kcal/mol)					
	Funci <u>ón</u> de error			Matano - Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	4'1	7'3	6'9	4'7	6'4	5'8
281	4'0	7'2	6'8	4'6	6'3	5'7
289	4'0	7'2	6'8	4'6	6'3	5'7
305	4'0	7'2	6'8	4'6	6'3	5'7
333	3'9	7'1	6'7	4'5	6'2	5'6

En la Tabla 4.2 aparecen indicadas dos series de datos para ΔH , que hemos designado como ΔH (Función de error) y ΔH (Matano-Boltzmann). En la primera de ellas se indican los valores de ΔH que resultan al utilizar los valores de E que fueron calculados a partir de los correspondientes valores de D obtenidos siguiendo el método de la función de error. En la segunda, las E utilizadas en el cálculo habían sido determinadas a partir de los valores de D que resultaron al seguir el método de Matano-Boltzmann. Se observa que los valores de ΔH obtenidos a partir del método de la función de error son, en general, algo superiores a los correspondientes al método de Matano-Boltzmann. Los valores medios de ΔH (función de error) son de unas 4'0 Kcal/mol para los supuestos iones PO_4H^- , mientras que para los iones $PO_4H_2^-$ son de aproximadamente 7'2 Kcal/mol y 6'8 Kcal/mol (según que el grado de saturación de las membranas en ciclo fosfato sea del 62% o del 83%). Los correspondientes valores medios de ΔH (Matano-Boltzmann) son, respectivamente, para los iones PO_4H^- y $PO_4H_2^-$, en membranas con grados de saturación del 62% y 83%, de unas 4'6 Kcal/mol, 6'3 Kcal/mol y 5'7 Kcal/mol.

Si consideramos (por las razones que ya fueron indicadas anteriormente) que en las membranas con saturación relativa del 30% los iones fosfato se encuentran, pro

blemente, como PO_4H^- y que para concentraciones del 62% y del 83% se encontrarán como PO_4H_2^- , de los datos de la Tabla 4.2 se puede deducir que las entalpías de activación de los iones PO_4H^- son inferiores a las de los iones PO_4H_2^- . En este último caso se observa que ΔH decrece al aumentar el grado de saturación. Este mismo efecto se manifiesta ya en las energías de activación.

Por otra parte, se observa (Tabla 4.2) que ΔH disminuye muy lentamente al aumentar la temperatura a la que se realiza el proceso de difusión; tanto es así que, en el intervalo de temperaturas estudiado por nosotros, podemos suponer $\Delta H = \text{Cte}$, para cada una de las concentraciones iniciales utilizadas.

4.7.- DISTANCIA CUADRÁTICA MEDIA "NETA" POR SALTO IÓNICO

Si consideramos que la difusión "neta" transcurre monodimensionalmente en el sentido en que disminuye el gradiente de concentración en la columna de difusión, podemos suponer que es λ la distancia cuadrática media recorrida por los iones en cada salto.

De acuerdo con tales suposiciones, se puede demostrar fácilmente que la citada distancia, λ , viene dada por la expresión:

$$\lambda = \frac{1}{\Sigma (C/Co)} \left\{ \frac{\Sigma [(C/Co)x^2]}{Co N} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

donde:

N = Número de Avogadro

x = Distancia (cm) de la membrana a la interfase de difusión

Co = Concentración inicial de las membranas en ciclo fosfato (mol/membrana)

C = Concentración final de fosfato en las membranas inicialmente en ciclo cloruro (mol/memb.)

Los valores de λ obtenidos por nosotros aparecen indicados en la Tabla 4.3 en la que se observa que dichos valores varían entre 1.67×10^{-11} cm y 2.45×10^{-11} cm para los iones PO_4H^{\ominus} y entre 0.96×10^{-11} cm y 1.69×10^{-11} cm para los iones $PO_4H_2^{\ominus}$.

TABLA 4-3

DISTANCIA CUADRATICA MEDIA "NETA" POR SALTO IONICO

T (°K)	$\lambda \cdot 10^{11}$ (cm)		
	30%	62%	83%
273	1'67	1'11	0'96
281	1'70	1'33	0'97
289	2'17	1'35	1'23
305	2'10	1'30	1'41
333	2'45	1'69	1'31

dichos valores son muy inferiores (unas mil veces menores) al tamaño de los iones que se difunden. Asimismo, dichos valores de λ son unas diez mil veces inferiores a la distancia media ($11'35\text{\AA}$) a que se encontrarían los iones PO_4H_2^- en las membranas cuando se han saturado todos sus centros activos de cambio; es decir, cuando se ha retenido una cantidad de iones fosfato igual a la que corresponde a la capacidad de cambio.

La causa de que los valores de λ sean tan bajos hay que buscarla en el hecho de que los iones que se difunden no siguen una trayectoria rectilínea, sino que efectúan

un recorrido labaríntico siguiendo las posiciones de cambio. En dicho recorrido tienen lugar múltiples cambios de dirección y sentido, de forma que los iones pueden desplazarse tanto en el sentido de disminución como en el de aumento del gradiente de concentración, obligados por la especial estructura de entramado de las membranas. Por tanto, λ representa la componente cuadrática media "neta" correspondiente al sentido en que decrece el gradiente de concentración.

Como cabía esperar, se ha encontrado (Tabla 4.3) que λ aumenta, en general, con la temperatura y que disminuye a medida que aumenta el número de posiciones de cambio ocupadas por los iones fosfato, es decir a medida que aumenta el grado de saturación en iones fosfato de las membranas.

4.8.- TIEMPO MEDIO POR SALTO IONICO

En la expresión matemática de la segunda ley de Fick:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (I)$$

puede sustituirse la concentración (C) por una función de probabilidad (P), con lo que la citada ecuación se transforma en otra que es aplicable a sistemas homogéneos en los que P represente la probabilidad por unidad de volumen de que un ión se encuentre en un cierto instante en un punto determinado.

Dado que P es una función continua de las coordenadas de espacio y tiempo, si suponemos que en un instante $T=0$ un ión se encuentra en el origen de coordenadas y que desde esta posición de un salto al azar, la solución general de la ecuación (I) generalizada para las tres dimensiones viene dada (75) por:

$$P = (4\pi D)^{-3/2} \exp(-\delta^2/4D) \quad (II)$$

donde δ es el módulo del vector que define el salto.

Si suponemos que la distancia cuadrática media "neta" por salto iónico es λ y que en cada uno de estos

saltos invierte un tiempo τ es posible demostrar (75) -- que:

$$P = (2 \pi \lambda^2)^{-3/2} \exp (-r^2/2 \lambda^2) \quad (\text{III})$$

en la que se supone una distribución normal de \underline{p} .

Al comparar las expresiones II y III se llega a la conclusión de que:

$$D = \lambda^2/2 \tau \quad (\text{IV})$$

Dado que conocemos \underline{D} y $\underline{\lambda}$, es posible calcular el tiempo medio "neto" (τ) invertido en cada salto iónico.

Puesto que los \underline{D} fueron calculados siguiendo los métodos de la función de error y de Matano-Boltzmann, obtendremos para τ en cada uno de los casos dos valores diferentes que designaremos como τ (Función de error) y τ (Matano-Boltzmann). Dichos valores aparecen indicados en la Tabla 4.4.

TABLA 4-4

TIEMPO MEDIO POR SALTO IONICO

T (°K)	$\tau \cdot 10^{15}$ (seg)					
	Función de error			Matano - Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	2'8	2'5	1'8	2'3	1'8	1'2
281	1'8	2'7	1'6	2'1	1'5	1'0
289	2'7	1'6	1'2	2'4	1'3	1'0
305	2'4	0'5	0'9	1'7	0'7	0'6
333	1'1	0'5	0'3	0'9	0'4	0'3

Al igual que se ha observado para otras magnitudes calculadas anteriormente los valores de τ (Función de error) son algo superiores a los de τ (Matano-Boltzmann), lo que no debe extrañar si tenemos en cuenta que los D (Matano-Boltzmann) son, en todos los casos, superiores a los D (Función de error).

Los valores de τ calculados por nosotros están comprendidos entre $2'8 \times 10^{-15}$ seg y $0'30 \times 10^{-15}$ seg., y disminuyen a medida que aumenta la temperatura.

Por otra parte, puede observarse (Tabla 4.4) que τ disminuye a medida que aumenta el grado de saturación. Dicha disminución, más acusada que la de λ , está de acuerdo con el hecho experimental de que las cantidades difundidas y el espacio recorrido por los iones que se difunden sean superiores en las columnas con membranas inicialmente en ciclo fosfato con mayor contenido en estos iones.

4.9.- VELOCIDAD ESPECIFICA "NETA" DE DIFUSIÓN

Como es bien sabido el número de moléculas o iones que atraviesan la superficie de concentraciones en una determinada dirección (en nuestro caso, en la del gradiente de concentración) viene dada por:

$$v_1 = N C \lambda k \quad (I)$$

donde:

N = Número de Avogadro

C = Concentración (moles/cm³)

λ = Distancia cuadrática media "neta" por salto iónico (cm)

k = Velocidad específica "neta" de difusión -- (seg⁻¹)

Asimismo, se puede suponer que a través de otra superficie, situada a una distancia infinitesimal, dx, (medida en la dirección del gradiente de concentración) de la primera y de concentración C + dC se transfieren en dirección opuesta (en la de disminución del gradiente de concentración) un número v₂ de moléculas tal que:

$$v_2 = (C + \lambda dC/dx) \cdot N \lambda k \quad (II)$$

El número neto de moléculas transferidas en la dirección en que disminuye el gradiente de concentración, vendrá definido por:

$$v = v_2 - v_1 = \left(C + \lambda \frac{dC}{dx} \right) N \cdot \lambda \cdot k - CN\lambda k = \frac{dC}{dx} \lambda^2 \cdot N \cdot k. \text{(III)}$$

Si definimos el coeficiente de difusión, D , como la velocidad de transferencia por unidad de diferencia de concentración, se puede escribir que:

$$v = DN \cdot \frac{dC}{dx} \text{(IV)}$$

Al comparar las expresiones III y IV, se obtiene que:

$$D = \lambda^2 \cdot k \text{(V)}$$

Por otra parte (Expresión 4.8.IV), se sabe que:

$$D = \lambda^2 / 2 \tau \text{(VI)}$$

De la comparación de las expresiones V y VI se puede deducir que la velocidad específica de difusión (k) es igual a la inversa del doble del tiempo medio invertido en cada salto iónico. Es decir:

$$k = \frac{1}{2 \tau} \text{(VII)}$$

La expresión VII nos permite calcular, en cada caso la velocidad específica de difusión. Los valores obtenidos aparecen en la Tabla 4.5.

TABLA 4-5

VELOCIDADES ESPECIFICAS DE DIFUSION

T (°K)	k . 10 ⁻¹⁴ (seg ⁻¹)					
	Función de error			Matano-Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	1'76	2'04	2'82	2'16	2'86	4'34
281	2'71	1'88	3'06	2'44	3'24	5'06
289	1'83	3'18	4'14	2'06	3'89	4'86
305	2'08	9'28	5'70	2'94	7'63	8'60
333	4'64	10'04	15'69	5'66	12'80	16'75

Las velocidades específicas de difusión calculadas por nosotros, varían entre 1'76 . x 10⁻¹⁴ seg⁻¹ y 16'75 x 10⁻¹⁴ seg⁻¹. Como era de esperar, se ha observado que la velocidad específica de difusión aumenta con la temperatura.

De forma análoga a lo apreciado para otras magnitudes calculadas anteriormente, en la Tabla 4.5 se observa que existen notables diferencias entre \underline{k} (Función de error) y \underline{k} (Matano-Boltzmann).

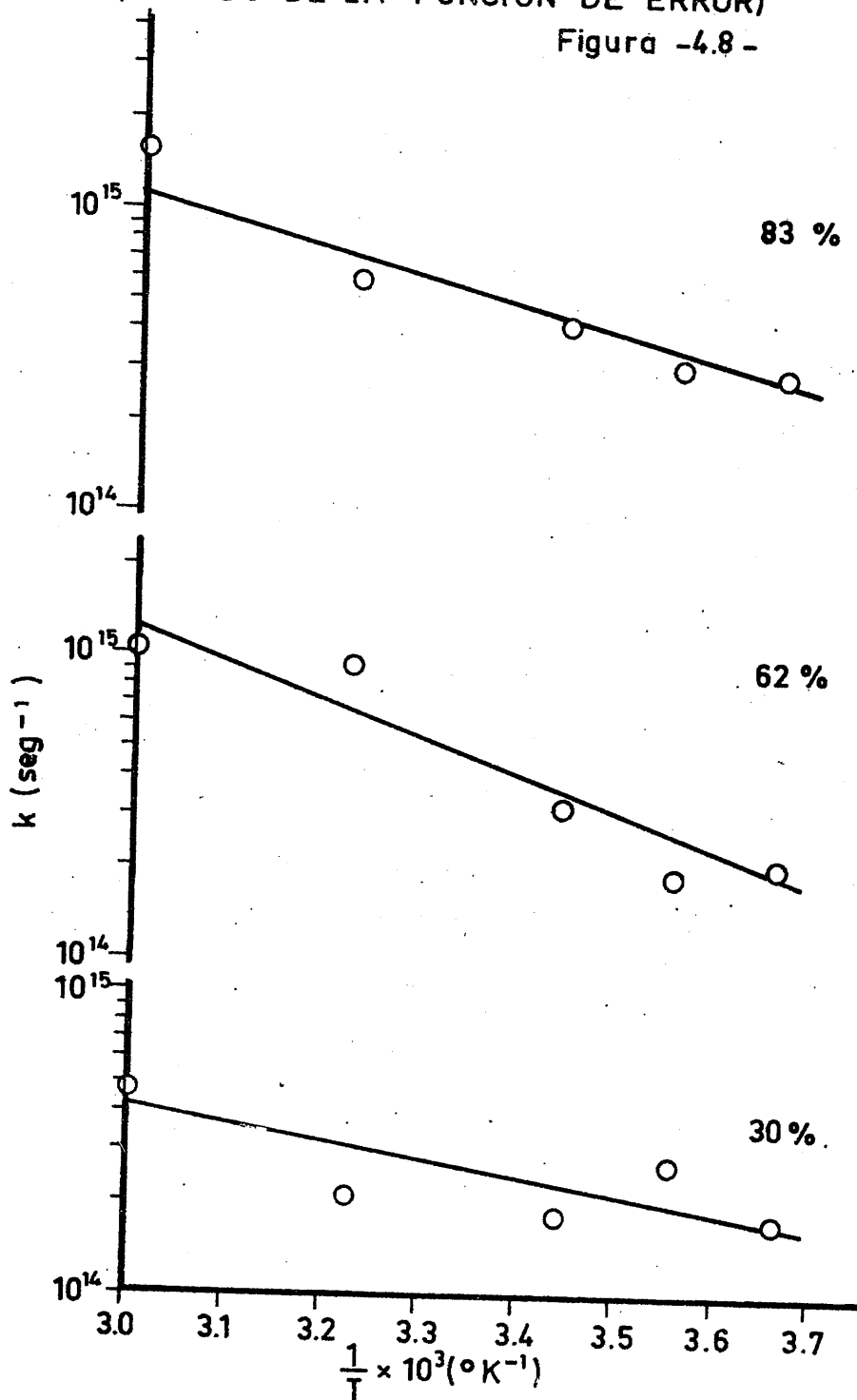
Asimismo, en la Tabla 4.5 se observa que la velocidad específica de difusión aumenta con el grado de saturación en iones fosfato de las membranas.

A partir de los datos de la Tabla 4.5 podría pensarse que, para un mismo grado de saturación hipotético, \underline{k} sería, posiblemente, mayor para los iones PO_4H^- que para los iones PO_4H_2^- .

Según puede apreciarse en las Figuras 4.8 y 4.9, los valores de \underline{k} calculados por nosotros se adaptan a la distribución prevista por Arrhenius, es decir que $\log \underline{k}$ es función decreciente de $\frac{1}{T}$.

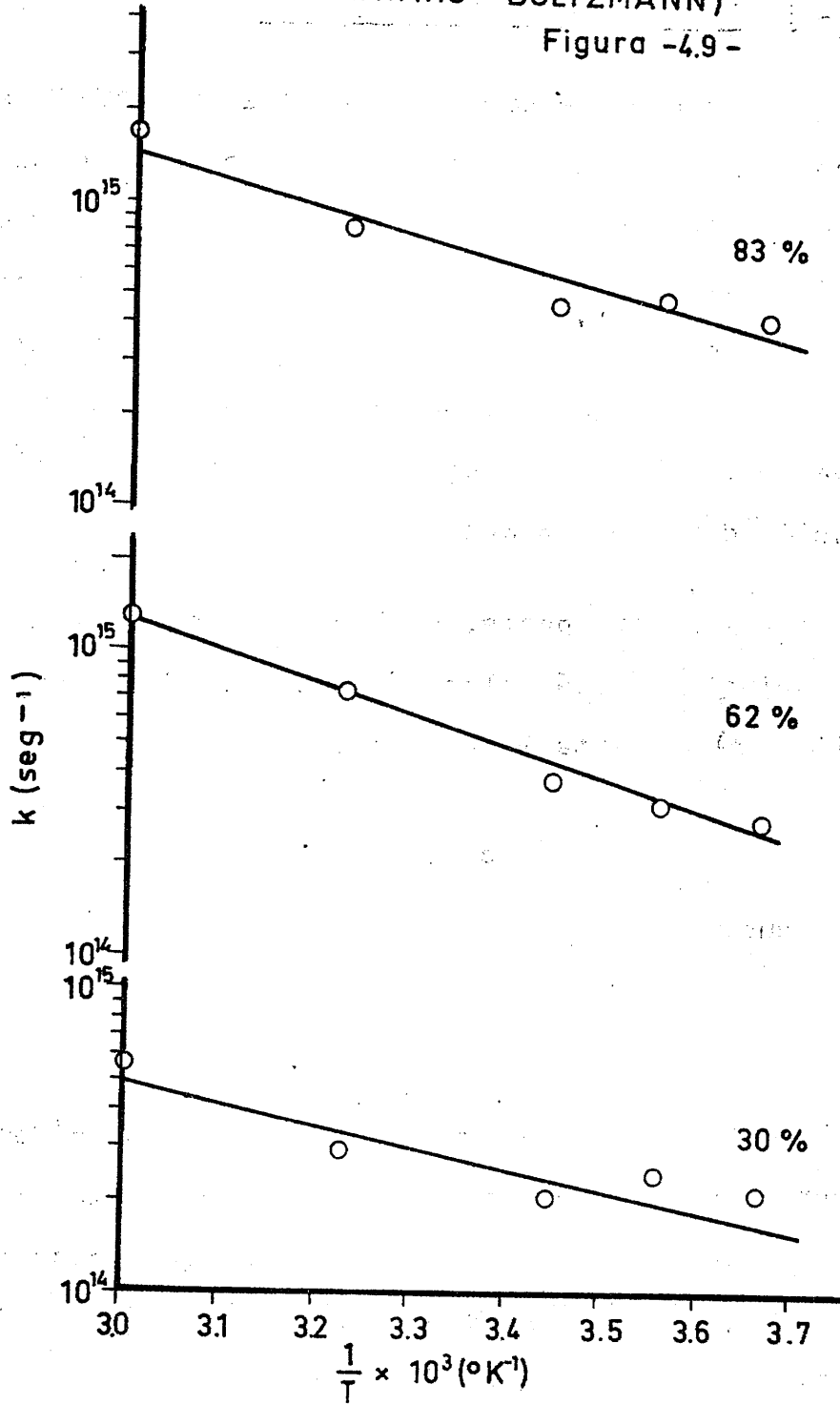
VELOCIDAD ESPECIFICA DE DIFUSION
(METODO DE LA FUNCION DE ERROR)

Figura -4.8 -



VELOCIDAD ESPECIFICA DE DIFUSION
(METODO DE MATANO - BOLTZMANN)

Figura -4.9-



4.10.- ENERGIAS LIBRES DE ACTIVACION

De acuerdo con la naturaleza del sistema resina-anión (R-X) estudiado por nosotros podemos considerarlo como un sistema binuclear ($N=2$), el cual, a efectos de vibración, presentará $3N - 5 = 1$ grado de libertad; es decir, que X sólo puede vibrar en la dirección del enlace R-X. Dado que a cada grado de libertad de vibración le corresponde una energía cinética $E_{cv} = KT$, será esta la energía de vibración del sistema R-X.

Por otra parte, es bien sabido que la citada energía cinética está relacionada con la frecuencia de vibración (ν) mediante la expresión:

$$E_{cv} = h \cdot \nu$$

por lo que:

$$\nu = \frac{kT}{h} \quad (1)$$

Por la propia naturaleza del sistema podríamos suponer para la difusión un mecanismo monomolecular tal que el citado sistema R-X aumentara su contenido energético para dar lugar a la formación del complejo activado $R-X^*$, el cual originaría, por ruptura, R^+ y X^- .

Es decir:



Si suponemos que este proceso transcurre según lo previsto por la aproximación del régimen permanente de la Teoría del estado de transición podemos suponer constante la concentración $(R-X^*)$ en el sistema.

Asimismo podríamos considerar que el proceso:



es de orden n hacia la derecha y de orden m hacia la izquierda.

La velocidad de formación de $R-X$ vendrá dada por:

$$\frac{dx}{dt} = k [R - X]^n \quad (II)$$

y la velocidad de descomposición de $R-X^*$ para formar $R - X$ estará definida por:

$$\frac{dx}{dt} = v [R - X^*]^m \quad (III)$$

Dado que se ha supuesto estado de régimen permanente, en el equilibrio debe cumplirse que:

$$k = v \frac{[R - X^*]^m}{[R - X]^n} = v \cdot K^* \quad (IV)$$

donde K^* es la constante de equilibrio del proceso (b) de formación del complejo activado $R-X^*$.

Asimismo, es bien conocido que la energía libre de activación (ΔG) está relacionada con K^* mediante la expresión:

$$-\Delta G = R T \cdot \ln K^* \quad (V)$$

por lo que:

$$K^* = \exp (\Delta G / RT) \quad (VI)$$

Al sustituir (VI) en IV, se obtiene que:

$$k = \frac{k T}{h} \exp (-\Delta G / RT) \quad (VII)$$

expresión que nos permite calcular la energía libre de activación (ΔG) del proceso de difusión de los iones fosfato a través de las membranas "Permaplex A-20".

Los valores de ΔG calculados por nosotros aparecen indicados en la Tabla 4.6.

TABLA 4-6

ENERGIAS LIBRES DE ACTIVACION

T (°K)	ΔG (Kcal/mol)					
	Función de error			Matano-Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	-1'9	-1'9	-2'1	-2'0	-2'1	-2'4
281	-2'1	-1'9	-2'2	-2'1	-2'2	-2'5
289	-2'0	-2'3	-2'4	-2'0	-2'4	-2'5
305	-2'1	-3'0	-2'7	-2'3	-2'9	-3'0
333	-2'8	-3'3	-3'6	-2'9	-3'5	-3'6

Estas energías libres de activación, (ΔG), varían entre -1'9 Kcal/mol y -3'6 Kcal/mol.

La disminución de energía libre, en el proceso de difusión se hace mayor a medida que la temperatura aumenta y sólo lo hace muy ligeramente al aumentar el grado de saturación inicial en iones fosfato de las membranas.

También en este caso, los valores de ΔG calculados por el método de Matano-Boltzmann son ligeramente mayores que los correspondientes calculados mediante la Fun

ción de error.

Aún cuando dichos valores de ΔG podían haber sido determinados a partir de las pendientes y de las ordenadas en el origen de las rectas de las Figuras 4.8 y 4.9 hemos creído preferible hacerlo utilizando directamente los valores de k calculados previamente.

4.11.- ENTROPIAS DE ACTIVACION

A partir de la ordenada en el origen de las Figuras 4.8 y 4.9 se podrían calcular las entropías de activación (ΔS) del proceso de difusión estudiado por nosotros, ya que:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp(-\Delta G/RT) = \\ = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT)$$

No obstante, dado que disponíamos ya de los correspondientes valores de ΔH , hemos preferido utilizar la expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

para la determinación de las entropías de activación del proceso de difusión citado.

Los valores de ΔS que hemos obtenido, se indican en la Tabla 4.7, en la que se observa que están comprendidos entre $2.0 \times 10^{-2} \text{ Kcal.mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ y $3.4 \times 10^{-2} \text{ Kcal.mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

TABLA 4-7

ENTROPIAS DE ACTIVACION

T (°K)	$\Delta S \cdot 10^2$ (Kcal/mol°K)					
	Función de error			Matano - Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	2'2	3'4	3'3	2'4	3'1	3'0
281	2'2	3'2	3'2	2'4	3'0	2'9
289	2'1	3'3	3'2	2'3	3'0	2'8
305	2'0	3'3	3'1	2'3	3'0	2'8
333	2'0	3'1	3'1	2'2	2'9	2'8

A partir de los datos de la Tabla 4.7 cabría pensar que ΔS toma para los iones PO_4H^- valores inferiores a los que corresponden a los iones $PO_4H_2^-$. En este último caso, ΔS apenas parece estar influido por el grado de saturación de las membranas.

Asimismo, en la Tabla 4.7 se observa un ligerísimo descenso de ΔS , al aumentar la temperatura. No obstante, dicho descenso es tan poco acusado que quizás podría considerarse ΔS como constante, si nos referimos exclusivamente al intervalo de temperaturas estudiado por nosotros.

4.12.- FACTORES DE FRECUENCIA

Como es sabido, el factor de frecuencia A es el coeficiente de difusión que corresponde a una temperatura $T \rightarrow \infty$.

El cálculo de los valores de A correspondientes a los procesos de difusión que hemos estudiado se ha efectuado en la forma indicada en el apartado 3.5, obteniendo los valores allí expresados (Tabla 3.22). En dicha Tabla se observan marcadas diferencias entre los valores de A calculados a partir de los coeficientes de difusión determinados siguiendo el método de la Función de error y los que corresponden a los determinados por el método de Matano-Boltzmann.

Por los datos expuestos en la citada tabla se deduce que el valor de A para los iones PO_4H^- es notablemente inferior al que corresponde a los iones PO_4H_2^- . Es decir, que el coeficiente de difusión, a una temperatura $T \rightarrow \infty$ sería menor para los iones PO_4H^- que para los iones PO_4H_2^- . Es decir los valores de A varían dentro del intervalo de temperaturas que hemos estudiado en un orden contrario al que lo hacen los correspondientes valores de D.

4.13.- PARAMETRO "σ"

Siguiendo a Boyd y Soldano (36) hemos considerado que el factor de frecuencia (A) está relacionado con la distancia media entre las posiciones de equilibrio (d) durante el proceso de difusión, mediante la expresión:

$$A = e \cdot d^2 \frac{k_T}{h} \exp(\Delta S/R)$$

donde el significado de todas las magnitudes es bien conocido.

A partir de la anterior expresión podrían calcularse los correspondientes valores de d. No obstante, la propia naturaleza del sistema experimental hace que los valores obtenidos para d no sean, en general, coherentes. Por ello, siguiendo a otros autores (36) (39) hemos calculado el valor de un parametro σ relacionado con d, tal que:

$$\sigma = d \left[\exp(\Delta S/R) \right]^{\frac{1}{2}}$$

TABLA 4-8

T (°K)	$\sigma \times 10^8$ (cm)					
	Función de error			Matano - Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	0'4	5'4	3'6	0'7	2'8	5'5
281	0'4	5'3	3'5	0'7	2'7	5'4
289	0'4	5'2	3'5	0'7	2'7	5'4
305	0'4	5'1	3'4	0'7	2'6	5'2
333	0'4	4'9	3'3	0'7	2'5	5'0

Los valores de σ obtenidos por nosotros (Tabla 4.8) varían entre $0'4 \times 10^{-8}$ cm y $5'5 \times 10^{-8}$ cm, y son del mismo orden que los correspondientes a las difusión del Sr^{2+} a través de membranas cambiadoras de cationes (39) y a la autodifusión de Na^+ , Zn^{2+} , Y^{3+} y Th^{4+} en resinas cambiadoras de cationes (36).

En la Tabla 4.8 se observa que los valores de σ correspondientes a los supuestos iones PO_4H^- son notablemente inferiores a los de los iones PO_4H_2^- . Asimismo, se ha observado que para los iones PO_4H^- , σ es independiente de la temperatura, mientras que para los PO_4H_2^- , disminuye a me

dida que la temperatura aumenta, sin que podamos, por el momento, justificar estas diferencias de comportamiento.

4.14.- DESPLAZAMIENTO IONICO MEDIO DESDE LA POSICION INICIAL

El coeficiente de difusión D está relacionado -- con el desplazamiento iónico medio ($\bar{\delta}$) desde la posición inicial, mediante la expresión (75):

$$D = \frac{\bar{\delta}^2}{2 t}$$

Dicha expresión nos ha permitido calcular los correspondientes valores de $\bar{\delta}$, los cuales aparecen en al Tabla 4.9.

En dicha tabla se observa que los desplazamientos iónicos medios desde la posición inicial, calculados por nosotros, varían entre 0'10 cm. y 0'35 cm.

TABLA 4-9

DESPLAZAMIENTO IÓNICO MEDIO DESDE LA POSICIÓN INICIAL

T (°K)	$\bar{\delta}$ (cm)					
	Función de error			Matano-Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	0'13	0'10	0'10	0'15	0'11	0'12
281	0'17	0'11	0'10	0'16	0'14	0'13
289	0'18	0'14	0'15	0'19	0'23	0'16
305	0'18	0'24	0'20	0'22	0'22	0'25
333	0'32	0'32	0'31	0'35	0'36	0'32

De los datos de la Tabla 4.9 se deduce que los iones PO_4H^- parecen desplazarse más que los $PO_4H_2^-$.

Por otra parte el grado de saturación en iones fosfato de las membranas no parece afectar apreciablemente al valor de $\bar{\delta}$ correspondiente a los iones $PO_4H_2^-$; además se observa, que, tanto para los iones PO_4H^- como para los $PO_4H_2^-$, $\bar{\delta}$ es función creciente de la temperatura.

Finalmente, a diferencia de lo que fué observado para otras magnitudes calculadas con anterioridad, no existen marcadas diferencias entre los valores de $\bar{\delta}$ (Función de error) y $\bar{\delta}$ (Matano-Boltzmann).

4.15.- MOVILIDADES IONICAS

El coeficiente termodinámico de difusión, \underline{D}_T , - (o difusividad termodinámica) está relacionado con el coeficiente de difusión, \underline{D} , mediante la expresión (75):

$$D = D_T \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln C} \right) \quad (I)$$

donde

C = Concentración,

γ = Coeficiente de actividad.

La expresión (I) permitiría, caso de conocer $\underline{\gamma}$; determinar \underline{D}_T , a partir del cual se podría llegar al conocimiento de la movilidad iónica \underline{U} . Para ello bastaría tener en cuenta la expresión:

$$\underline{D}_T = R T U$$

deducida a partir de la primera ley de Fick.

Dado que en nuestro caso no es conocido el coeficiente de actividad de los iones fosfato retenidos por las membranas, no es posible determinar, en forma absoluta, - las movilidades iónicas de dichos iones.

No obstante, si suponemos que todas las semicolumnas inicialmente en ciclo fosfato con un mismo grado de

saturación presentan igual valor de γ y que éste no varía apreciablemente con la temperatura (dentro del intervalo de temperaturas estudiado por nosotros), resultará que:

$$D = D_T \cdot K$$

o bien que:

$$D_T = \frac{1}{K} \cdot D$$

Es decir, que para todas las columnas de difusión, cuyas semicolumnas inicialmente en ciclo fosfato tengan el mismo grado de saturación, podemos considerar que el coeficiente de difusión termodinámico (D_T) es proporcional al coeficiente de difusión (D) determinado por nosotros a partir de los datos experimentales. En tales condiciones, es posible determinar las movilidades iónicas "relativas" de los iones fosfato, bien entendido que tales movilidades no serán absolutas, sino proporcionales a éstas.

Por todo ello, y con objeto de obtener unas movilidades iónicas, al menos de valor comparativo, hemos utilizado la expresión:

$$D_T = R.T.U.$$

pero en la que, en lugar de los valores de D_T , se han sustituido los de D .

Los valores de \underline{U} así calculados aparecen indicados en la Tabla 4.10.

TABLA 4-10

MOVILIDADES IONICAS

T (°K)	$U \cdot 10^{18}$ (cm.seg.dina ⁻¹ .mol ⁻¹)					
	Función de error			Matano-Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	2'2	1'1	1'1	2'6	1'5	1'8
281	3'4	1'4	1'2	3'0	2'4	2'1
289	3'6	2'4	2'6	4'0	5'9	3'1
305	3'6	6'2	4'5	5'1	5'1	6'7
333	10'2	10'4	9'7	12'5	13'2	10'4

En la Tabla 4.10 puede observarse que las movilidades iónicas varían entre $1'1 \times 10^{-18}$ y $13'2 \times 10^{-18}$ (cm. - seg. dina⁻¹ mol⁻¹). En todos los casos, y como cabía esperar, \underline{U} aumenta con la temperatura.

Por otra parte, las movilidades de los supuestos iones PO_4H^- parecen ser notablemente superiores a las que corresponden a los iones $PO_4H_2^-$.

En cuanto a las movilidades iónicas de los iones $PO_4H_2^-$ decrecen ligeramente al aumentar el grado de satura-

ción de las membranas; este efecto parece acentuarse al au
mentar la temperatura.

4.16.- VELOCIDADES "MEDIAS" NETAS DE DIFUSION

Anteriormente se ha indicado que el flujo neto de los iones fosfato a través de las membranas cambiadoras de aniones viene medido por el coeficiente de difusión. No obstante, ese flujo neto viene disminuído muy apreciablemente, debido a la especial trayectoria de los iones que se difunden. Es decir, tanto la frecuencia de los saltos de los iones como el recorrido total real de los mismos son - muy superiores a los que podrían deducirse de las curvas de difusión determinadas por nosotros (22).

A fin de tener una idea, al menos de valor comparativo, de las velocidades "medias" netas de los iones que se difunden a través de las membranas cambiadoras de aniones, se ha determinado el cociente entre la distancia x a la que se alcanza una concentración relativa $\frac{C(x, t)}{C_0} = 0.25$, (Figuras 3.5 a 3.7) y el tiempo total de difusión. Dicha relación mide la velocidad "media" neta de difusión de los iones fosfato, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, en cada caso. Los valores obtenidos para v , aparecen en la Tabla 4.11.

TABLA 4-11

VELOCIDADES "MEDIAS" NETAS DE DIFUSION
REFERIDAS A UNA CONCENTRACION ARBITRARIA (Co/4)

T (°C)	V (Å/seg)		
	30%	62%	83%
0	50	36	36
8	63	41	38
16	66	54	56
32	68	89	75
60	120	120	117

Como puede observarse en la Tabla 4.11, las velocidades "medias" netas de difusión aumentan con la temperatura y varían entre 36 Å/seg y 120 Å/seg.

Estos valores de v son del mismo orden de magnitud que los correspondientes a la difusión de iones alcalino-térreos a través de membranas cambiadoras de cationes (35), unas diez veces menores que las correspondientes a la difusión de DDT y DDE a través de minerales homogéneos de la arcilla (19)(20)(21) y son unas cien veces menores que los correspondientes a la difusión de iones en agua (22).

Por otra parte, el grado de saturación de las -
membranas inicialmente en ciclo fosfato no parece influir,
al menos apreciablemente, sobre la velocidad de difusión_
de los iones PO_4H_2^- .

4.17.- FUERZA QUE ACTUA SOBRE LOS IONES

Para velocidades de difusión que no sean demasiado elevadas, puede considerarse que la velocidad "media" - neta de difusión es proporcional a la fuerza activa (f) que es causa de la difusión. La constante de proporcionalidad es, precisamente, la movilidad iónica (U). Por tanto puede escribirse que:

$$v = U \cdot f$$

Mediante esta expresión, y utilizando los valores de U y v antes calculados (Apartados 4.15 y 4.16), es posible determinar los valores relativos de la fuerza activa, que, en cada uno de los casos estudiados por nosotros, actúa sobre los iones fosfato. Dicha fuerza (relativa) es, en todos los casos, del orden de 10^{-13} dinas/molécula, como se muestra en la Tabla 4.12, en la que se observa que dicha fuerza (f) disminuye, en general, al aumentar la temperatura.

TABLA 4-12

FUERZA (RELATIVA) QUE ACTUA SOBRE LOS IONES

T (°K)	f . 10 ¹³ (dina molécula ⁻¹)					
	Función de error			Matano - Boltzmann		
	30%	62%	83%	30%	62%	83%
273	3'8	5'4	5'4	3'1	3'9	3'3
281	3'1	4'9	5'3	3'4	2'8	3'0
289	3'0	3'7	3'6	2'7	1'5	3'0
305	3'1	2'4	2'8	2'2	2'9	1'9
333	2'0	1'9	2'0	1'6	1'5	1'9

4.18.- FACTOR LABERINTICO

Dado que en el proceso de difusión los iones se desplazan siguiendo un recorrido de tipo laberíntico, que corresponde al de los centros cambiadores activos de mayor energía libre y que el coeficiente de difusión sólo mide la transferencia neta de iones que tiene lugar en el sentido en que decrece el gradiente de concentración, a fin de tener una idea -al menos cualitativa- de lo enrevesado de la trayectoria real que siguen los iones fosfato a lo largo del proceso de difusión, hemos creído que podría ser de interés determinar el "factor laberíntico" correspondiente al sistema experimental (membranas) utilizado por nosotros.

Podemos definir como factor laberíntico de un sistema para un ión determinado a la relación que existe entre los coeficientes de difusión (determinados en las mismas condiciones experimentales) de ese ión en dicho sistema y en agua.

Teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión de aniones en agua a la temperatura ordinaria es del orden de 10^{-5} cm²/seg (22)(25)(26)(27)(28)(29), y que en nuestro caso los coeficientes de difusión de los iones fosfato en las membranas varían entre 2.5×10^{-8} cm²/seg y

$36'6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}$, considerando despreciables las posibles diferencias entre las energías de activación, podemos calcular el "factor laberíntico" correspondiente a las membranas utilizadas por nosotros.

De acuerdo con las anteriores consideraciones, hemos determinado el "factor laberíntico" del sistema de difusión utilizado en cada una de nuestras experiencias, habiendo obtenido valores comprendidos entre $2'5 \times 10^{-3}$ y $3'7 \times 10^{-2}$.

Estos "factores laberínticos" son notablemente inferiores a los encontrados por López González y Peinado (35) para las membranas cambiadoras de cationes, y por López González y Valenzuela Calahorro (19)(20)(21) para las columnas de minerales homoiónicos de la arcilla.

CONCLUSIONES

V - CONCLUSIONES

Del estudio que hemos realizado acerca de la difusión de los iones fosfato a través de membranas "Permaplex A-20", a diferentes temperaturas y concentraciones, coordinando nuestros resultados y observaciones con los datos que sobre procesos de este tipo aparecen publicados en la bibliografía a nuestro alcance, hemos podido llegar, entre otras, a las siguientes conclusiones:

1ª.- En las condiciones experimentales fijadas por nosotros, las membranas "Permaplex A-20", retienen agua hasta una cantidad igual al 70'5% de su peso en equilibrio a 110°C. Simultáneamente, el diámetro, el espesor y el volumen aumentan en el 11%, 17% y 44% respectivamente. Asimismo, la densidad aparente varía de 0'980 gr/cm³ (membrana en equilibrio a 110°C), hasta 1'164 gr/cm³ (membrana húmeda).

2ª.- En las condiciones experimentales fijadas por nosotros, puede considerarse que la -

capacidad de cambio de las membranas "Permaplex A-20" referida a los iones fosfato, es de 1.12×10^{-3} mol/gr membrana húmeda; lo que corresponde a 1.91×10^{-3} mol/gr. membrana seca a 110°C .

3a.- La forma en que son retenidos los iones -- fosfato por las membranas parece depender de la concentración de la disolución de ácido fosfórico en equilibrio con las mismas. Para disoluciones de ácido fosfórico cuya concentración de equilibrio sea inferior a $2 \times 10^{-2}\text{M}$, los iones fosfato son retenidos, al aparecer, como iones PO_4H^- , mientras que para disoluciones cuyas concentraciones de equilibrio son superiores a $4 \times 10^{-2}\text{M}$, los iones retenidos parecen estar como PO_4H_2^- . En la zona de concentraciones de equilibrio comprendidas dentro de los límites citados cabría pensar que los iones fosfato se han retenido simultáneamente como PO_4H^- y PO_4H_2^- .

4a.- Se ha estudiado el proceso de hidrólisis y movilización a través del agua de los iones fosfato retenidos por las membranas "Permaplex A-20". Como consecuencia de dicho estudio, se ha

llegado a la conclusión de que dicha movilización y transporte son muy superiores en el caso en que el agua se somete a agitación continua. Asimismo, se ha puesto de manifiesto que dicha movilización hidrolítica aumenta notablemente con la temperatura.

La proporción de los iones fosfato transportados por hidrólisis que son retenidos por las membranas inicialmente en ciclo cloruro (después de 50 horas de hidrólisis) aumenta a medida que lo hace la temperatura y es notablemente mayor en el caso de un sistema dinámico que en aquél en que el estudio se hace en un sistema "estático".

Por otra parte, se ha observado tanto al utilizar un sistema "estático" como en el caso en que se utiliza un sistema dinámico que la relación entre las cantidades de los iones fosfato contenidos inicialmente por las membranas en este ciclo y las que se encuentran (después de 50 horas) en el agua del baño es (en las condiciones experimentales fijadas por nosotros) independiente de la concentración y de la temperatura. Dicha relación es aproximada--

mente cuatro veces mayor en el caso en que la -
movilización tiene lugar en un sistema dinámico
(34%) que cuando tiene lugar en un sistema "es-
tático" (9%).

5ª.- No obstante, lo indicado en la conclusión_
4ª, la propia naturaleza del sistema de di-
fusión hace que la cantidad de iones fosfato mo-
vilizados por hidrólisis desde la semicolumna -
inferior a la superior sea muy pequeña con res-
pecto a la que se moviliza por difusión a tra--
vés de la columna de membranas. En consecuencia,
dicha transferencia hidrolítica no dará lugar
a errores apreciables al estudiar el proceso de
difusión de los iones fosfato a través de las -
membranas cambiadoras "Permanlex A-20". Por --
ello, las curvas de difusión aparecen, en gene-
ral, bien definidas.

A pesar de ello, dichas curvas presen-
tan, en ocasiones, cierta asimetría debida, pro-
bablemente, a una transferencia de iones desde_
la semicolumna inicialmente en ciclo fosfato al
agua que la rodea. Este efecto aumenta con el -
grado de saturación inicial de las membranas en
ciclo fosfato.

6ª.- Los coeficientes de difusión calculados por nosotros son, en todos los casos, del orden de 10^{-8} cm²/seg, como corresponde a un proceso de difusión de iones a través de superficies de elevada energía libre. El valor de dichos coeficientes aumenta con la temperatura.

7ª.- Las energías de activación de los iones fosfato a través de las membranas utilizadas varía entre 4'6 Kcal/mol y 7'8 Kcal/mol.

8ª.- Las entalpías de activación del proceso de difusión de los iones fosfato a través de las membranas "Permaplex A-20" varían desde 3'9 Kcal/mol a 7'3 Kcal/mol.

En el intervalo de temperaturas estudiado por nosotros, ΔH no parece venir influenciado en forma apreciable por la temperatura; - tanto es así, que, dentro del citado intervalo de temperaturas, ΔH puede considerarse constante.

9ª.- La distancia cuadrática media (λ) por salto iónico disminuye al aumentar el grado de saturación en iones fosfato de las membranas, inde

pendientemente de que dichos iones se supongan retenidos como PO_4H^- o como PO_4H_2^- .

Los valores de λ calculados por nosotros varían entre $2'45 \times 10^{-11}$ cm y $0'96 \times 10^{-11}$ cm, aumentando, en general, con la temperatura.

10ª.- El tiempo medio (τ) invertido por los iones fosfato en los saltos está comprendido entre $2'8 \times 10^{-15}$ seg., y $0'3 \times 10^{-15}$ seg. En general, τ disminuye a medida que aumenta la temperatura y el grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna inicialmente en ciclo fosfato.

11ª.- La velocidad específica de difusión de los iones fosfato a través de las membranas "Permaplex A-20" aumenta, en general, con la temperatura y con el grado de saturación inicial de dichos iones, y está comprendida entre $1'76 \times 10^{14}$ seg^{-1} y $16'75 \times 10^{14}$ seg^{-1} .

12ª.- Las energías libres de activación del proceso de difusión de iones fosfato, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros,

varían entre -1.9 Kcal/mol y -3.6 Kcal/mol.

La disminución de energía libre que tiene lugar al efectuarse el proceso de difusión parece aumentar con la temperatura y sólo muy ligeramente con el grado de saturación en iones fosfato de las membranas.

13ª.- Las entropías de activación de nuestro proceso de difusión varían entre 2.0×10^{-2} Kcal mol⁻¹ °K⁻¹ y 3.4×10^{-2} Kcal mol⁻¹ °K⁻¹ y, en general, disminuyen ligeramente a medida que la temperatura aumenta.

14ª.- Dado que en sistemas experimentales del tipo estudiado por nosotros no es posible determinar satisfactoriamente la distancia media (\underline{d}) entre las posiciones de cambio durante el proceso de difusión, se ha utilizado un parámetro ($\underline{\sigma}$) relacionado con ella y que puede orientar acerca de la variación de \underline{d} .

Los valores de $\underline{\sigma}$ calculados por nosotros, varían entre 0.4×10^{-8} cm y 5.5×10^{-8} cm. y son del mismo orden de magnitud que los correspondientes a la difusión de iones Sr²⁺ a través de membranas cambiadoras de cationes y a

la autodifusión de Na^+ , Zn^{2+} , Y^{3+} y Th^{4+} en resinas cambiadoras de cationes.

15ª.- Los desplazamientos iónicos medios calculados por nosotros aumentan con la temperatura y están comprendidos entre 0'10 cm. y 0'35 cm.

Por otra parte, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, las movilidades iónicas relativas (U) están comprendidas entre $1'1 \times 10^{-18}$ cm.seg. dinas⁻¹ mol⁻¹ y $13'2 \times 10^{-18}$ cm.seg. dinas⁻¹ mol⁻¹ y, en general, aumentan con la temperatura.

16ª.- Las velocidades medias "netas" de difusión de los iones fosfato aumentan con la temperatura y, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, varían entre 36 Å/seg y 120 Å/seg.

El grado de saturación de las membranas inicialmente en ciclo fosfato no parece influir, al menos apreciablemente, sobre la velocidad de difusión de los iones fosfato.

17ª.- La fuerza relativa (f) que actúa sobre los

iones fosfato, y que es causa de la difusión, es del orden de 10^{-13} dinas/molécula. Dicha fuerza f disminuye al aumentar la temperatura, y, en general parece aumentar con el grado de saturación inicial de las membranas en ciclo fosfato.

18ª.- El factor laberíntico del sistema experimental de difusión utilizado por nosotros varía entre 2.5×10^{-3} y 3.7×10^{-2} . Es decir, es unas diez veces inferior al que corresponde al de los suelos de cultivo.

19ª.- Los resultados obtenidos en este trabajo, referentes a un sistema experimental que, deliberadamente, se ha establecido en la forma más sencilla posible, han permitido realizar un estudio termodinámico bastante completo del proceso de difusión de los iones fosfato a través de superficies de elevada actividad físico-química. Estos resultados pueden servir como base orientadora para el conocimiento termodinámico del proceso de difusión de los iones fosfato en sistemas más complejos (arcillas, suelos de cultivo, etc.) en los que dicho conocimiento presenta hoy un ex

traordinario interés técnico especialmente en -
cuanto se refiere a la adición y movilización -
de los fosfatos en los suelos de cultivo.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- (1).- ALBAREDA HERRERA, J.M. y HOYOS DE CASTRO, A. "Edafología" Ed. S.A.E.T.A. Madrid, (1948).
- (2).- DEAN, L.A. y RUBINS, E.J.; J. Soil, Sci., 63, 377-87, (1947).
- (3).- SCHOFIEL, R.K., J. Soil, Sci. 1, 1, (1949).
- (4).- MELA MELA, P., "Tratado de Edafología", Ed. Agrociencia, Zaragoza (1963).
- (5).- GRIM, R.E., "Clay Mineralogy". Mc. Graw-Hill, New York (1963).
- (6).- JENNY, H., "Mineral Nutrition of Plants". University of Wisconsin Press. Madison (Wisconsin) (1951).
- (7).- PETERBURGSKII, A.V., Doklady Akad. Nank. SSSR, 111, 209-12, (1956).
- (8).- JENNY, H. y OVERSTREET, R., Agrochimie, 5, 281-89, (1961).
- (9).- JUST, D., Z. Physik Chem., 35, 386-91, (1962).

- (10).- FISHER, J.C., Applied Phys., 22, 74-77 (1951).
- (11).- WERGELAND, H., Nord Kemikermode Forh., 5, 253 (1939).
- (12).- SEARS, E.W., "Termodinámica", 246-49, Ed. Reverté, S.A. Barcelona (1959).
- (13).- HARCOURT, H., Australian, 108, 532, Sept. 12 (1939).
- (14).- KELEMEN, F., BOTA, F. y NEDA, A., Acad. Rep. Popul. Romine, Studii Cercetari Fiz., 14, (5) 583-8 (1963).
- (15).- BURTH, R., J. Sci. Instruments, 22, 61-5 (1945).
- (16).- BOURDILLON, J., J. Gen. Physiol., 24, 459-65 (1941).
- (17).- GRAHAM-BRYCE, I.J., J. Soil. Sci., 14, (2), 195-200, (1963).
- (18).- GRAHAM-BRYCE, I.J., J. Soil. Sci., 14 (2), 188-94 - (1963).
- (19).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y VALENZUELA, C., Anales - Química, 64(2), 139-46 (1968).
- (20).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y VALENZUELA, C., Anales - Química 64 (4), 359-64 (1968).

- (21).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y VALENZUELA, C., Anales -
Química, 64(7,8), 713-21 (1968).
- (22).- MARTINEZ-BECERRA, M.A., "Estudio de la difusión de
2,4-D en agua". Tesis Doctoral. Facul-
tad de Ciencias. Universidad de Granada
(1968).
- (23).- FICK, A., Ann. Phys, Lpz., 59, 170 (1855).
- (24).- CRANK, J., "The Mathematic of diffusion". Oxford (1956).
- (25).- VINAGRAD, J.R. y McBAIN, J.W., J. Am, Chem. Soc. 63,
2008 (1941).
- (26).- WANG, J.H., J. Am. Chem. Soc., 73, 1769 (1953).
- (27).- HARNED, H.S. y PARKER, N.W., J. Am. Chem. Soc., 77,
265, (1955).
- (28).- LYONS, P.A. y RILEY, J.F., J. Am. Chem. Soc. 76, 5216,
(1954).
- (29).- FUJITA, Y. y THOMAS, M.C., H. Phys. Chem., 62, 1566,
(1958).
- (30).- McBAIN, J.W., DAWSON, C.R. y BERKER, H.A., J. Am. -
Chem. Soc., 56, 1021 (1934).

- (31).- DUNLOP, P.J. y GOSTING, J., J. Am. Chem. Soc., 75,
5075 (1953).
- (32).- LYONS, P.A., y SANDQUEST, C.L., J. Am. Chem. Soc.,
75, 3896 (1953).
- (33).- GLADDEN, J.K. y DOLE, H., J. Am. Chem. Soc., 75, -
3900 (1953).
- (34).- GUTTER, F.J. y KEGELES, G., J. Am. Chem. Soc., 75,
3893 (1953).
- (35).- PEINADO, J., "Algunos aspectos sobre la difusión de
los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} a
través de membranas cambiadoras de ca
tiones". Tesis Doctoral. Facultad de
Ciencias. Universidad de Granada. (1966).
- (36).- BOYD, G.E. y SOLDANO, B.H., J. Am. Chem. Soc., 75,
6091 (1953).
- (37).- BOYD, G.E., ADAMSON, A.W. y HYERS, L.S. Jr., J. Am.
Chem. Soc., 69, 2836 (1947).
- (38).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y JENNY, H., Science, 90, -
128 (1958).
- (39).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y JENNY, H., J. Col. Scien.
14, 533-42, (1959).

- (40).- SAVIDAN, L. "Resinas Cambiadoras de Iones". Ed. Alhambra, S.A. Madrid (1967).
- (41).- WAY, J.T., Roy. Agric. Soc., 11, 313, (1850).
- (42).- ADAMS, B.A. y HOLMES, E.L., J. Soc. Chem. Ind. London 54, 15 (1935).
- (43).- D'ALELIO, G.F., (General Electric Co.), U.S. Patent 2, 340, 110 (1944).
- (44).- HELFFERICH, F., "Ion Exchange", pag. 29, Mac Graw-Hill, New York (1962).
- (45).- KRESSMAN, T.R.E. y KITCHENER, J.A., J. Chem. Soc., 1190 (1949).
- (46).- KUWADA, T., MISONO, A., YOSHIKAWA, S. y OSAWA, Y., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 625 (1952).
- (47).- Permutid Co. Ltd., HOLMES, E.L., HOLMES, L.E. Brit. Patent 588, 380, (1947).
- (48).- HELFFERICH, F. "Ion Exchange", pag. 29, Mc Graw-Hill New York, (1962).
- (49).- ADAMS, B.A. y HOLMES, E.L. Brit. Patent, 450, 309, (1936).

- (50).- KIRKPATRICK, W.H., U.S. Patent, 2, 106, 486 (1938).
- (51).- PHILIPS and PAIN, Etabl., F. Patent, 819,433 (1937).
- (52).- United Water Softeners y HOLMES, E.L. Brit. Patent -
472, 404 (1937).
- (53).- STAUDINGER, H. y HUSEMANN, E., Ber.dtsch. Chem. Ges.
68, 1618 (1935).
- (54).- ABRAMS, I.M., Ind. Eng. Chem., 48, 1469, (1956).
- (55).- D'ALELIÒ, G.F. (Koppers, Co), U.S. Patent 2, 631,127,
(1953).
- (56).- PEPPER, K.W., J. Appl. Chem. 1, 124, (1951).
- (57).- PEPPER, K.W., PAISLEY, H.M. y YOUNG, M.A., J. Chem.
Soc. 4097, (1953).
- (58).- WHEATON, R.M. y BAUMAN, W.C., Ind.Eng. Chem. 43,1088,
(1951).
- (59).- Stamicarbon N.V. Holl, Patent, 75, 705 (1954).
- (60).- DeJONG, G.J. (Stamicarbon, N.V.) U.S. Patent 2, 713,
038 (1955).
- (61).- LINDENBAUM, S., BOYD, G.E. y MYERS, G.E., J. Phys.
Chem., 62, 995 (1958).

- (62).- MEYER, K.H. y SIEVERS, J.F., *Helv. Chim. Acta*, 19,
649-65 (1936).
- (63).- MEYER, K.H. y MARK, H. "Makromolekulare Chemie". 3 d.
pag. 894. Akademische Verlagsanstalt -
Geest and Portig, Leipzig, (1953).
- (64).- TREADWELL, F.P. y HALL, W.T. edc. U.T.E.H.A. Mexico
(1949).
- (65).- I.U.P.A.C. "Spectrophotometric Data for Colorimetric
Analysis" 424-25, Butterworths, London,
(1963).
- (66).- RINGBOM, A., *Z. Anal. Chem.*, 115, 332, (1939).
- (67).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y PEINADO, J. *Anales de Quí
mica*, 50 (2) 93-108 (1969).
- (68).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y PEINADO, J. *Anales de Quí
mica*, 65 (4) 319-327 (1969).
- (69).- BOLTZMANN, L., *Ann. Physik, Leipzig*, 53, 959 (1894).
- (70).- MATANO, C., *Jap. H. Phys.*, 8, 109 (1932-33).
- (71).- JOST, W., "Diffusion in solids, liquids, gases". *Acad
emic Press.*, New York (1952).

- (72).- GARCIA-RODRIGUEZ, A., Comunicación personal.
- (73).- GILES, C.H. y McKAY, R.B., J. Chem. Soc., 58(1961).
- (74).- WIBERG, E., "Química Inorgánica Moderna", pág. 317,
Ed. Marín Barcelona (1951).
- (75).- TUWINER, S.B., "Diffusion and Membrane Technology".
Reinhold Publishing Corporation, New
York (1962).



Biblioteca Universitaria de Granada



01052451