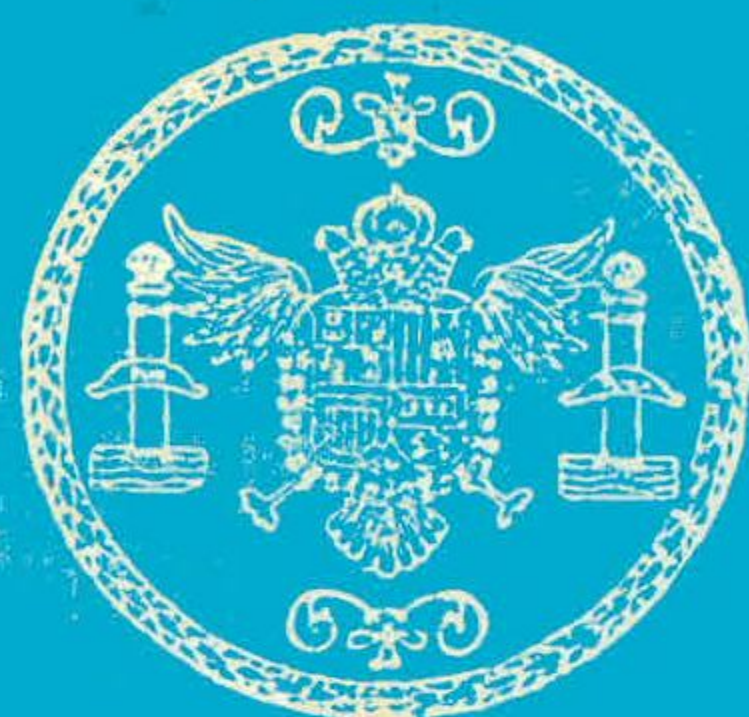


# Universidad de Granada

## Facultad de Ciencias



JOSE RODRIGUEZ HERRERA



### ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE IONES ALCALINOS POR LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN DEL GRAFITO A 0°C



**Química Inorgánica**

**Tesis Doctoral**

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE RETENCION DE IONES ALCALINOS POR LOS  
PRODUCTOS DE OXIDACION DEL GRAFITO A 0°C.

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

por

JOSE RODRIGUEZ HERRERA

Realizada lbajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Granada, Prof. Dr. D. - Juan de Dios López González, y del Prof. Agregado de Química Inor gánica, D. Agustín Martín Rodríguez, en la Facultad de Ciencias\_ de la Universidad de Granada, y juzgada el día 6 de julio de 1977, en dicha Facultad, por el siguiente Tribunal:

**PRESIDENTE:** Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ. Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universi dad de Granada.

**VOCALES:** Prof. Dr. D. MANUEL CORTIJO MERIDA. Catedrático de - Química-Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. JESUS THOMAS GOMEZ. Catedrático de Téchnica Física y Físicoquímica. Facultad de Farmacia. Uni versidad de Granada.

Prof. Dr. D. CRISTOBAL VALENZUELA CALAHORRO. Profesor Agregado de Química Inorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad de Granada.

**SECRETARIO:** Prof. Dr. D. AGUSTIN MARTIN RODRIGUEZ. Profesor Agre gado de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias de Cá diz. Universidad de Sevilla.

Calificación Obtenida:  
SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

T  
12  
15

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE RETENCION DE IONES ALCALINOS POR LOS PRODUCTOS DE OXIDACION DEL GRAFITO A 0°C

Trabajo presentado para aspirar al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS (Sección de Químicas).

Fdo.: José Rodríguez Herrera  
Ldo. en Ciencias (Sección de Químicas).

Visado en Granada, a 8 de Junio de 1977.  
LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Prof. Dr. D. Juan de Dios López González. Catedrático Director del Departamento de Química - Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. Agustín Martín Rodríguez. Profesor Agregado de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de Cádiz, Universidad de Sevilla.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
Nº Documento 619599596  
Nº Copia 12118110X

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Profesor Dr. D. Juan de Dios López González, sin cuya acertada dirección, continuos consejos y estímulos, no hubiese sido posible la realización de este trabajo.

Desde aquí mi sincera gratitud al Profesor D. Agustín Martín Rodríguez, quien me guió en el curso de este trabajo y fue verdadero maestro, en todo momento, en la realización de esta Tesis, cuya entrega a la misma fue total.

Quiero agradecer también las numerosas ayudas recibidas de todos mis compañeros, personal de Laboratorio y Secretaría del Colegio Universitario de Jaén, y en especial a los Profesores López Garzón y Fernández Ochoa, cuyo apoyo y estímulo fueron constantes.

Finalmente, quiero agradecer la ayuda que, en distintas etapas de este trabajo, he recibido de los Profesores: D. Manuel Rodríguez Gallego, Director del Departamento de Mineralogía y Cristalografía; D. José Luis Vílchez Quero, del Departamento de Química Analítica; D. Manuel Canteras Jordana, del Departamento de Estadística Matemática; D. Juan Fernández García, del Departamento de Edafología de la Facultad de Farmacia; y de D. Juan Rodríguez, de la Estación Experimental del Zaidín. Igualmente, quiero agradecer a mis compañeros del equipo de investigación del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de esta Universidad la colaboración que en todo momento me han prestado.

A MI MAESTRO,

D. Agustín Martín Rodríguez

en homenaje respetuoso.

A mis padres.

A mi mujer.

A mis hijos.

## I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I. INTRODUCCION .....	1
1.1. Formas alotrópicas del carbono .....	1
1.2. Compuestos del grafito .....	2
1.2.1. Compuestos de grafito con metales alcalinos	4
1.2.2. Sales de grafito .....	4
1.2.3. Compuestos moleculares de grafito .....	5
1.2.4. Compuestos residuales .....	6
1.3. El ácido grafitico .....	7
1.3.1. Preparación .....	7
1.3.2. Composición química .....	8
1.3.3. Estructura .....	12
1.3.4. Propiedades .....	14
1.3.5. La función ácido en el ácido grafitico .....	15
1.3.6. Aplicaciones .....	16
1.4. Objeto de este trabajo .....	18
II. MATERIALES UTILIZADOS .....	20
2.1. Grafito .....	20
2.2. Reactivos .....	24
2.3. Aparatos .....	25
III. METODOS EXPERIMENTALES .....	28
3.1. Proceso de oxidación .....	28
3.1.1. Método de Staudenmaier .....	28
3.2. Modificaciones al método de Staudenmaier ...	29
3.2.1. Control del proceso de oxidación .....	30
3.2.2. Purificación de las muestras .....	31
3.2.3. Secado de las muestras y conservación de las mismas .....	32
3.3. Análisis químico elemental .....	33



	<u>Pág.</u>
3.4.	Difracción de rayos X ..... 35
3.5.	Retención de iones alcalinos ..... 36
3.6.	Determinación de la capacidad de retención de iones $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$ ..... 39
3.7.	Retención por fotometría de llama ..... 39
IV.	RESULTADOS EXPERIMENTALES ..... 41
4.1.	Proceso de oxidación ..... 41
4.1.1.	Nomenclatura ..... 41
4.1.2.	Serie natural ("N") ..... 41
4.1.3.	Serie artificial ("A") ..... 44
4.2.	Filtrado y desecado de las muestras al aire ..... 45
4.3.	Triturado y tamizado de las muestras ..... 45
4.4.	Desecación de las muestras ..... 46
4.4.1.	Muestras en equilibrio en desecador con - una disolución de $\text{SO}_4\text{H}_2$ ..... 46
4.4.2.	Muestras desecadas sobre $\text{P}_2\text{O}_5$ ..... 47
4.5.	Análisis químico ..... 50
4.6.	Difracción de rayos X ..... 54
4.7.	Retención de $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$ ..... 54
4.8.	Desplazamiento de los iones alcalinos rete- nidos ..... 128
V.	DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES ..... 142
5.1.	Análisis elemental ..... 142
5.1.1.	Relación C/O ..... 147
5.1.2.	Relación C/H ..... 147
5.1.3.	Relación O/H ..... 149
5.2.	Agua retenida por las muestras ..... 151
5.3.	Difracción de rayos X ..... 154
5.3.1.	Comparación de los resultados en ambas se- ries ..... 156



5.3.2.	Consideraciones acerca de las moléculas de agua en posición interlaminar .....	156
5.3.2.1.	Superficie específica .....	157
5.3.2.2.	Superficie interlaminar teórica .....	164
5.4.	Estudio del pH de las suspensiones .....	170
5.4.1.	pH de las suspensiones en función del tiempo de oxidación .....	170
5.4.2.	Evolución del pH de las suspensiones al añadir disoluciones de haluros alcalinos .	171
5.4.3.	pH de las suspensiones tratadas con disolución en cloruros alcalinos en función del tiempo de oxidación .....	173
5.4.3.1.	Valores del pH de las suspensiones tratadas con disoluciones de un mismo catión a distintas concentraciones .....	173
5.4.3.2.	Valores del pH de las suspensiones tratadas con disoluciones de distintos cationes de una misma concentración .....	175
5.5.	Cálculo del número de H <sup>+</sup> cambiables .....	177
5.5.1.	Valores de $\bar{n}_T$ en función del tiempo de oxidación .....	184
5.5.1.1.	Estudio estadístico de la variación de los valores de $\bar{n}_T$ calculados .....	196
5.5.1.2.	Contraste entre pendientes .....	200
5.5.2.	Variación del número máximo de H <sup>+</sup> cambiables en función del pH de las suspensiones iniciales .....	214
5.6.	Cálculo de los coeficientes de selectividad de las muestras .....	218
5.6.1.	Variación del coeficiente de selectividad racional $\left[ \begin{matrix} K^{H^+} \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$ en función de la fracción equivalente de hidrogeniones cambiables $\bar{X}_{H^+}$ .....	220

	<u>Pág.</u>
5.6.2. Variación del coeficiente de selectividad racional con el catión de cambio considerado .....	259
5.7. Determinación del pK aparente de las muestras .....	260
5.8. Estimación del tamaño medio relativo de las láminas de ácido grafitico procedentes de grafito natural y artificial .....	264
5.9. M <sup>+</sup> desplazado por lavado de las muestras con ClH 1 Normal .....	267
VI. CONCLUSIONES .....	271
VII. BIBLIOGRAFIA .....	278

+ + + + +

I N T R O D U C C I O N

## INTRODUCCION

### 1.1. FORMAS ALOTROPICAS DEL CARBONO

El diamante, grafito y carbones naturales (considerados estos últimos durante mucho tiempo como carbono amorfo), son las formas alotrópicas más importantes del carbono, con propiedades características netamente diferenciadas. Tales diferencias se pueden interpretar si se tiene en cuenta la naturaleza del enlace que une a los átomos de C y la estructura de cada una de estas sustancias.

El diamante presenta una red tridimensional, donde cada átomo de carbono se encuentra unido tetraédricamente a otros cuatro mediante enlace tipo  $\sigma$  formados por la superposición de los orbitales atómicos híbridos  $[sp^3]$ . Las uniones C-C en la "macromolécula" de diamante, que están formadas por pares electrónicos localizados, son de gran fortaleza y tienen carácter dirigido, como corresponde al enlace covalente típico, responsable, en este caso, de las propiedades más características: transparencia, dureza, fragilidad, índice de refracción, inercia química, etc.

La "macromolécula" de grafito está constituida por una red bidimensional, en donde cada átomo de carbono se une a otros tres vecinos mediante enlaces tipo  $\sigma$ , por superposición de orbitales atómicos híbridos  $[sp^2]$ . Dentro de la "macromolécula", los orbitales  $P_z$  puros y semillenos de cada átomo de carbono dan lugar a un enlace deslocalizado tipo  $\pi$  que aumentan la fortaleza del enlace sencillo  $\sigma$  y es responsable, en gran parte, de las propiedades específicas de esta forma alotrópica del carbono, tales como color, brillo, conductividad, estructura cristalina, etc.

Se ha podido comprobar que en muchos carbones naturales los átomos de carbono presentan estructura grafítica. Estudios cristalográficos realizados por Franklin (1951), han puesto de manifiesto que ciertos carbones grafitizables poseen láminas hexagonales de muy escasa extensión, las cuales se agrupan formando pequeños e imperfectos microcristales, distribuidos de forma estadística en todas las direcciones posibles, de tal forma que el conjunto resultante tiene apariencia amorfa. Los carbones naturales se diferencian del grafito no sólo en su estructura, sino también en su textura y aunque muchas propiedades recuerdan a las del grafito, manifiestan brillo y conductividad eléctrica notablemente inferior, mientras que la actividad química y superficial se encuentra fuertemente exaltada.

## 1.2. COMPUESTOS DEL GRAFITO

La fortaleza de los enlaces C-C en el diamante y grafito justifican la resistencia de estas sustancias a intervenir en reacciones químicas, pero las diferencias estructurales entre el diamante (tridimensional) y el grafito (laminar) ayudan a comprender que esta inercia química se manifieste en distinto grado en cada uno de ellos. Así, por ejemplo, el diamante resiste el ataque químico de los agentes más energéticos a temperatura ambiente; una mezcla de cromato potásico y ácido sulfúrico lo oxida muy lentamente, a 200°C., formando CO<sub>2</sub>; el carbonato sódico fundido lo convierte en CO; el hierro fundido lo disuelve y el vapor de azufre sólo lo ataca muy lentamente a 1.000°C. El grafito también resiste el ataque químico; a temperatura elevada, en condiciones extremas y con reactivos energéticos, sufre transformaciones análogas a las del diamante, dando también productos de reacción constituidos por moléculas discretas. Sin embargo, puesto que los átomos de carbono que for-

man una lámina de grafito se mantienen unidos mediante enlaces covalentes fuertes, en los que la distancia C-C es de 1'41 Å, y las láminas se encuentran unidas entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals con un espaciado interlaminar de 3'36 Å, es posible, por acción de reactivos adecuados y en circunstancias menos enérgicas, formar compuestos de intercalación, expandiendo la red, sin llegar a destruir los enlaces C-C entre los átomos que constituyen una lámina.

Todos los compuestos de intercalación del grafito están caracterizados por la facilidad con que se pueden descomponer, dando nuevamente el grafito de partida, con la sola modificación del tamaño de los cristales y de su forma. Rüdorff (1959) ha clasificado estos compuestos, teniendo en cuenta el tipo de enlace predominante entre la substancia intercalada y las láminas de carbono, en dos grandes grupos:

El primero está constituido por los compuestos "no conductores", llamados también covalentes, en los que el elemento que se sitúa entre las láminas es de elevada electronegatividad. Entre los compuestos covalentes se pueden citar el óxido o ácido grafítico y los fluoruros de carbono. La formación de estos compuestos se encuentra favorecida por la presencia de electrones deslocalizados, los cuales quedan parcial o totalmente fijados, dando lugar a que las láminas de grafito pierdan su carácter aromático.

El segundo grupo lo constituyen los llamados "compuestos laminares de grafito". Es el grupo más extensamente estudiado y a él pertenecen, entre otros, los compuestos de grafito con los metales alcalinos y las sales de grafito.

Todos ellos están caracterizados porque conservan la estructura plana del grafito original, albergándose entre las

capas del mismo, monocapas de reactivo de una manera regular y con secuencias perfectamente definidas, de acuerdo con la concentración de sustancia intercalada.

### 1.2.1. Compuestos de grafito con metales alcalinos

Los primeros estudios sobre los compuestos de grafito y metal alcalino fueron realizados por Fredenhagen y Cadenbach (1926), los cuales mostraron que el potasio, rubidio y cesio, en estado líquido o en fase de vapor, forman con el grafito compuestos pirofóricos de color cobrizo y estequiometría  $C_8M$ . Cuando estos compuestos se calientan fuera del contacto del aire, se produce la separación de parte del metal dando lugar a una nueva fase que tiene color azul acerado. La estructura de los compuestos de grafito y metal alcalino fue establecida inicialmente por Schleede y Wellman (1932), corregida por Hérolld (1951) y posteriormente por Rüdorff y Schulze (1954), los cuales concluyeron, además, que las fórmulas de las sucesivas fases que se forman por calentamiento de  $C_8M$ , eran  $C_{24}M$ ,  $C_{36}M$ ,  $C_{48}M$ , etc.

### 1.2.2. Sales de grafito

Aunque en 1855, Brodie observó que el grafito se hincha y se vuelve azul en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, los primeros estudios sistemáticos para identificar esta sustancia no fueron iniciados hasta 1930, por Hofmann y Frenzel, los cuales identificaron el azul de grafito como un verdadero compuesto laminar de grafito, el sulfato ácido de grafito:



Posteriormente, se han preparado el sulfato ácido de grafito y otras sales de grafito por oxidación química o electroquímica de grafito en presencia de ácidos concentrados. Así, Thiele (1932) observó que cuando se hacía pasar una corriente a voltaje superior a 1'6 volts, a través de disoluciones concentradas de ácidos, el ánodo de grafito se hincha, dando lugar a sales de grafito que contienen aniones tales como  $SO_4H^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ , etc., según el ácido utilizado. También Hennig (1951) y Blackman (1960), han preparado diversas sales de grafito por vía electrolítica. Platzner (1962), ha encontrado un método fácil de preparar sales de grafito por acción de ácidos concentrados tales como  $ClO_4H$ ,  $SO_4H_2$ ,  $SeO_4H_2$ ,  $NO_3H$ ,  $PO_4H_3$ , etc., sobre el compuesto molecular de grafito- $CrO_3$ .

Solo el sulfato ácido de grafito ha sido bien estudiado. Las propiedades de las restantes sales se conocen muy fragmentariamente, aunque se puede decir, en general, que se parecen bastante a los sulfatos. En general, son compuestos poco estables, reaccionan violentamente con las bases y se hidrolizan con facilidad.

1.2.3. Compuestos moleculares de grafito

Existe un grupo muy numeroso de compuestos de inserción no muy bien estudiados (Herold, 1965), cuya característica común con los estudiados en los apartados anteriores es que el reactivo se alberga entre las láminas de grafito, que permanecen planas siguiendo diferentes secuencias. De entre ellos, merecen ser destacados los compuestos de grafito con halógenos, como el bromo (Rüdorff, 1941), cloro (Juza y Schmidt, 1956), interhalógenos (Rüdorff, Sils y Zeller, 1956), haluros metálicos (Thiele, 1932), (Rüdorff y Schulz, 1940), (Croft, 1952), etc., oxicloruros (Croft y Thomas, 1951), óxidos y sulfuros (Croft, 1956).



#### 1.2.4. Compuestos residuales

La mayor parte de las reacciones que dan lugar a la formación de compuestos de inserción de grafito son reversibles y la substancia obtenida puede ser descompuesta, en condiciones adecuadas, en sus constituyentes. Sin embargo, Hennig (1952) encontró, al descomponer una gran cantidad de compuestos laminares, que el grafito recuperado no estaba libre de reactivo, ya que casi siempre quedaba retenida una pequeña cantidad que no podía separarse mas que en condiciones muy enérgicas.

En los productos de descomposición de los compuestos de intercalación, la cantidad de reactivo retenido no corresponde a una contaminación despreciable, sino que es prácticamente reproducible para cada tipo de grafito, reactivo y concentración del mismo en el compuesto de partida. Por todo ello, a dichos compuestos de descomposición se les ha llamado "compuestos residuales".

Se han publicado numerosos trabajos acerca de los compuestos residuales. Maire y Mering (1957) han estudiado con todo detalle la formación del bromuro residual; Hove (1955 y 1957), ha intentado justificar las propiedades eléctricas de los compuestos residuales del grafito a partir de la teoría de bandas; y Hove y Smith (1956), han estudiado la conductividad térmica.

Químicamente, los compuestos residuales de grafito tienen gran interés debido a que presentan una actividad química muy superior a la del grafito.

Las determinaciones de los espaciados basales de los compuestos residuales muestran que son prácticamente análogas a las del grafito, pues los incrementos caen dentro de los lími-

tes de error. Ello ha contribuido a establecer que las "impurezas" constituyentes del compuesto residual deben estar albergadas en las imperfecciones de la red del grafito.

### 1.3. EL ACIDO GRAFITICO

El ácido grafitico, también llamado óxido grafitico y, a veces, hidróxido de grafito es el compuesto covalente de grafito más importante. Corresponde al último producto de la oxidación, en frío, del grafito.

Se trata de una sustancia laminar, de color variable desde el marrón-claro al negro, dependiendo del grado de cristalinidad y textura del grafito de partida y de la intensidad del proceso de oxidación a que se somete. A diferencia del grafito, es una sustancia hidrófila que presenta muchas características de los compuestos coloidales (Thiele y Lück, 1948).

#### 1.3.1. Preparación

El ácido grafitico fue sintetizado por primera vez por Brodie (1859), por tratamiento del grafito, en frío, con disoluciones oxidantes energicas.

Posteriormente, ha sido preparado por diversos procedimientos, pero todos ellos requieren la acción de un oxidante muy fuerte. El método de obtención más conocido es el de Staudenmaier (1898) que consiste en la adición, en el transcurso de varios días, de clorato potásico en polvo a una suspensión de grafito en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados. Charpy (1909) y Hofmann (1928), entre otros, han propuesto variantes al método descrito por Staudenmaier, tendentes a disminuir el tiempo que dura la oxidación.



Brown y Storey (1928), observaron que el ácido grafitico se forma en los ánodos de grafito de cubas electrolíticas cuando pasa la corriente a través de un baño neutro o ácido en el que haya presentes iones oxidantes.

Bottomley y Blackman (1953), lo han preparado a partir del tratamiento de diversos compuestos aromáticos con paróxidos.

Más recientemente, Hummers, Richard y Offeman (1958) han propuesto un método rápido para preparar un producto de pureza y composición parecida al obtenido por el procedimiento de Staudenmaier, suspendiendo una mezcla de grafito y nitrato sódico en ácido sulfúrico concentrado, enfriado a 0°C., y agregando a dicha suspensión permanganato potásico.

### 1.3.2. Composición química

No se ha encontrado una composición química definida para el ácido grafitico. Los resultados del análisis químico elemental obtenidos por diferentes métodos, o a partir de muestras de grafito de distinta procedencia, suelen ser diferentes. También pueden obtenerse distintos resultados para una misma muestra, debido al carácter hidrofílico de esta substancia, que da lugar a que pueda hidratarse parcialmente durante su manipulación. Se ha considerado durante algún tiempo como una importante causa de error en la determinación de la composición química del ácido grafitico el hecho de que el porcentaje de oxígeno se determina por diferencia, una vez determinado el contenido de carbono y de hidrógeno; no obstante, Alexanian (1961) realizó una serie de determinaciones directas del porcentaje de oxígeno sin lograr resultados coherentes.

Como consecuencia de lo expuesto anteriormente, se han propuesto numerosas fórmulas para este compuesto, algunas de las cuales se han recopilado en la Tabla 1.1. Dicha tabla muestra que debe ser muy difícil considerar el ácido grafítico como un compuesto estequiométrico y, por ello, para su caracterización se suele recurrir a la relación C/O del producto deshidratado, a temperatura inferior a 70°C y sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hasta peso constante. Hoy día se ha aceptado que no parece posible asignar una composición química definida al ácido grafítico; no obstante, Cano Ruíz (1961) considera que su composición debe de variar en márgenes más estrechos que los indicados en la relación que recoge esta tabla.

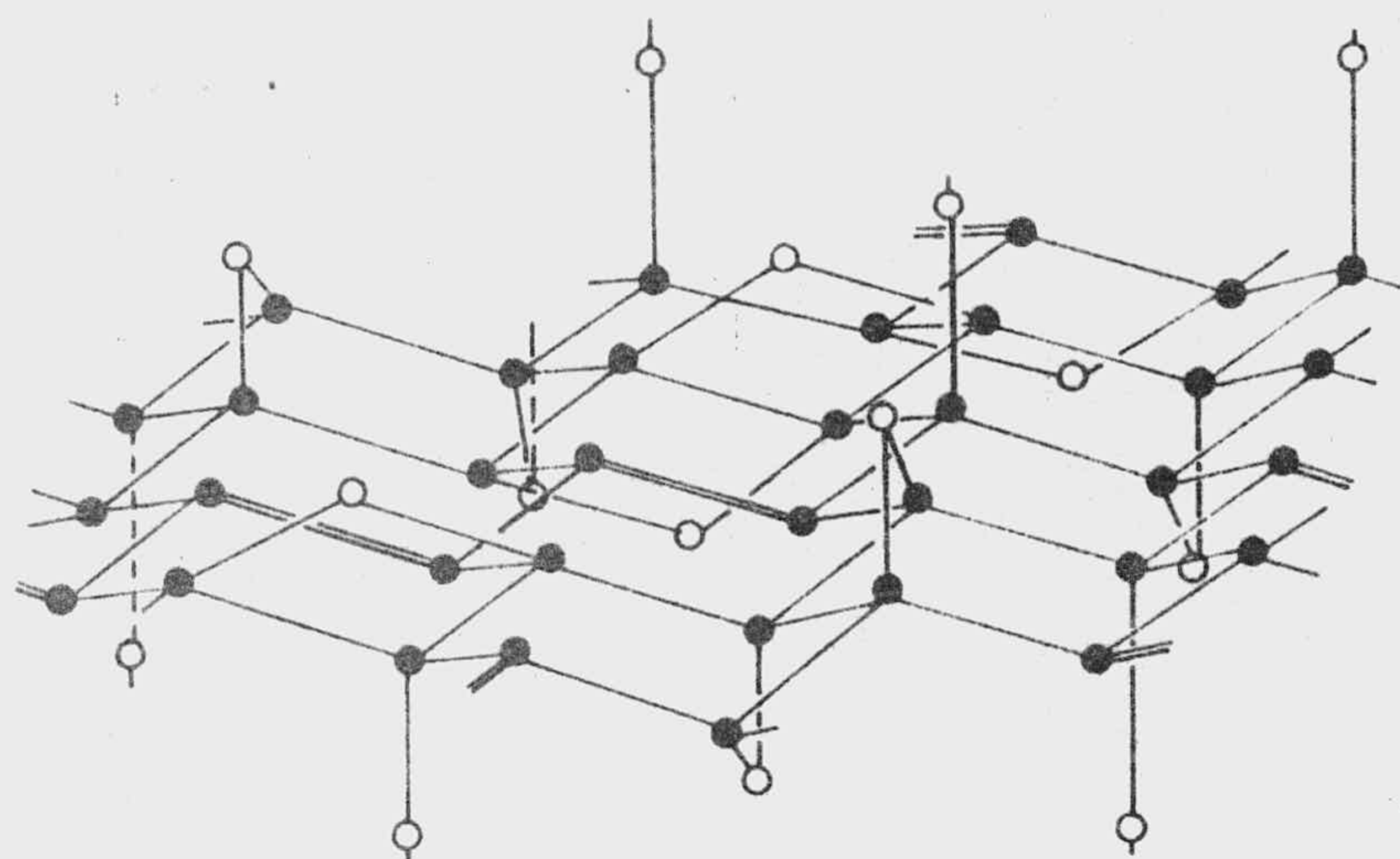
TABLA 1.1

## ALGUNAS DE LAS FORMULAS PROPUESTAS PARA EL ACIDO GRAFITICO

Autor	Año	Fórmula	C/O	C/H	O/H
Brodie	1.860	$C_{11}O_5H_4$	2'2	2'75	1'25
Balbiano	1.916	$C_{11}O_4H_7$	2'75	1'6	0'6
Hulett y Nelson	1.920	$C_3O_4$ (ó $C_{11}O_4 \cdot nH_2O$ ) (producto coloidal)	2'75		
Thiele	1.930	$C_8(OH)_3$	2'7	2'7	1'0
Thiele	1.937	$C_6(OH)_3$	2'0	2'0	1'0
Gottschalk	1.945	$C_{11}O_6H_4$	1'8	2'75	1'5
Franklin	1.953	$C_4O_2H$	2'0	4'0	2'0
De Boer	1.954	$C_7O_4H_2$	1'75	3'5	2'0
Lyon	1.957	$C_7O_{3,3}H_{1,7}$	2'1	4'1	1'9
Clauss	1.957	$C_4O_2H$	2'0	4'0	2'0
Alexanian	1.960	$C_6O_4H_2$	1'5	3'0	2'0
Cano Ruíz	1.961	$C_4O_2H \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (desecada a 70°C)	2'0	4'0	2'0
Martín Rodríguez	1.965	$C_4O_{1,8}H_2$ (⊗)	2'2	2'0	0'9
Martín Rodríguez	1.965	$C_4O_{2,1}H_2$ (⊗ ⊗)	1'9	2'0	1'05
Domínguez Vega	1.969	$C_4O_2H_{1,7}$ (⊗)	2'0	2'35	1'2
Domínguez Vega	1.969	$C_4O_{2,1}H_{1,4}$ (⊗ ⊗)	1'9	2'9	1'5

(⊗) : Procedente de grafito natural

(⊗ ⊗): Procedente de grafito artificial



● CARBONO  
○ OXIGENO

FIGURA 1.1. Estructura idealizada de una lámina de ácido grafítico (Ruess, 1.946).

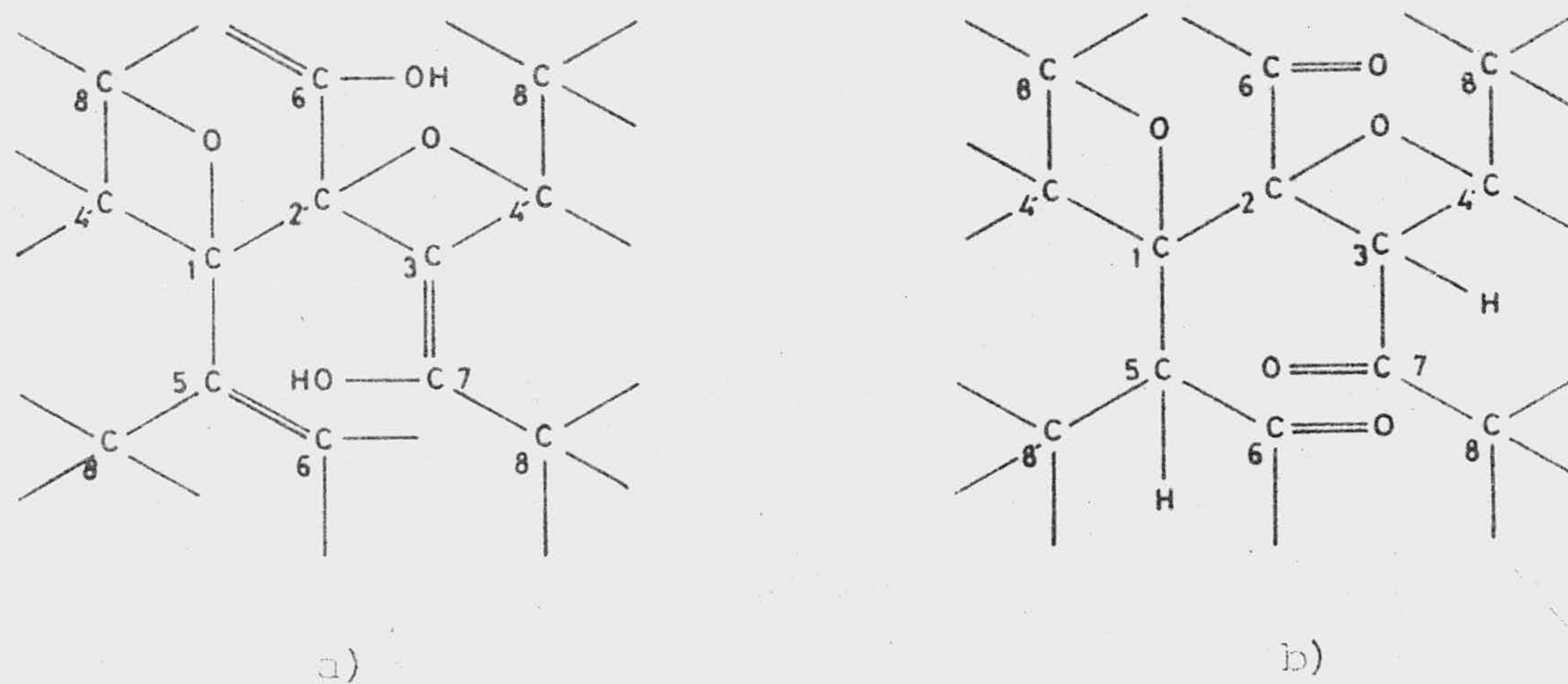


FIGURA 1.2. Estructura idealizada de una lámina de ácido grafítico (Clauss y colaboradores, 1.957).  
a) Forma enólica; b) Forma cetónica.

### 1.3.3. Estructura

En los diagramas de difracción de rayos X de muestras de ácido grafitico obtenidos por el método de Debye-Scherrer, aparecen rayas  $(0, 0, l)$  correspondientes a una estructura laminar y otras  $(h, k, 0)$  relativas a distancias entre átomos de carbono de una misma lámina. Con las primeras se determina el espaciado basal de esta substancia, que varía según la hidratación de la muestra (Hofmann y Frenzel, 1.931, y Clauss, 1957).

Para interpretar los debyegramas del ácido grafitico, Hofmann y Frenzel supusieron que las láminas en este compuesto deben de ser planas y guardan entre sí una disposición análoga a la del grafito. Riley (1945-1946) cree que, en realidad, no ocurre así sino que los átomos de carbono aceptan una cierta disposición tetraédrica con el consiguiente plegamiento de las capas. A consecuencia de ello, Ruess (1946) propuso para el ácido grafitico la estructura que se representa en la Figura 1.1. En ella, se observa que la lámina de grafito ha perdido su carácter aromático y se encuentran unidos, a los átomos de carbono, grupos hidroxilo y átomos de oxígeno, distribuidos estadísticamente.

Los espectros de difracción de rayos X no pueden dar indicaciones suficientes acerca de las uniones entre la capa de carbono y los átomos de oxígeno e hidrógeno; para ello es necesario abordar el estudio químico.

Los estudios más completos de las propiedades químicas del ácido grafitico han sido realizados por Hofmann y König (1937), Hofmann y Holts (1939), Ruess (1945) y Clauss, Plass, Boehm y Hofmann (1957), lo que ha permitido a estos últimos proponer una estructura más precisa, representada en la Fig. 1.2. Esta estructura, además de justificar bastante bien el comporta

miento químico del ácido grafítico, muestra la posible existencia de formas tautoméricas cetoenólicas.

Un estudio por difracción de electrones de la estructura del ácido grafítico, llevado a cabo por Aragón y Cowley (1963), indica que los puentes de oxígeno están formados entre carbonos adyacentes y no entre carbonos alternados, como aparecen en la Fig. 1.1. y 1.2.

Además de estas estructuras han sido propuestas otras, por Weiss (1940) y Franklin (1953), pero los estudios de espectroscopía de I.R. realizados por Hadzi y Novak (1955) descartan que tales estructuras puedan ser reales.



#### 1.3.4. Propiedades

El ácido grafítico es insoluble en toda clase de disolventes, pero los líquidos polares como el agua, éter, dioxano, etc., producen el hinchamiento de las láminas llegando incluso a formar disoluciones coloidales.

Hulett y Nelson (1920), han mostrado que, ópticamente, el ácido grafítico se comporta como una sustancia coloidal. - Gaubert (1923), ha observado que las laminillas de ácido grafítico son muy birrefringentes, uniáxicas y negativas. Las muestras deshidratadas tienen un índice de refracción comprendido entre 1'93 y 2'00.

De Boer y Van Doorn (1960) y Martín Rodríguez y colaboradores (1969) han determinado la densidad picnométrica utilizando disolventes no polares. Han encontrado que la densidad depende del contenido en agua de la muestra y del medio en el cual se prepara la suspensión. El valor teórico, deducido a partir de los diagramas de rayos X, es el mismo que el obtenido experimentalmente para muestras deshidratadas hasta peso constante, utilizando helio.

Fernández Durán (1972), ha determinado la resistividad eléctrica de pastillas de ácido grafítico preparadas por compresión de polvo a distintas presiones. Ha observado que la resistividad disminuye con la compresión siguiendo la ley Mrozowski (1957) y aumenta con el tiempo de ataque oxidante. Los productos con más de 24 horas de oxidación se comportan como un no-conductor.

El ácido grafítico tiene una estabilidad térmica muy limitada. Se descompone violentamente cuando se calienta rápidamente entre (130-200)°C, dejando un residuo sólido, negro, -

muy voluminoso, denominado por Berthelot (1890) "óxido pirográfico", el cual contiene una gran proporción de carbono y algo de oxígeno e hidrógeno.

Calentando lentamente el ácido grafítico, se descompone sin explosión; va perdiendo peso poco a poco, separándose primero agua y, a temperatura superior a 70°C, se separan también CO y CO<sub>2</sub>. Hofmann, Frenzel y Csalan (1934) han seguido por rayos X la descomposición, observando que el espaciado basal del ácido grafítico disminuye progresivamente al elevar la temperatura de la muestra. A 800°C., la reflexión (0,0,2) corresponde al valor de 3'38 Å; el diagrama contiene, además, la mayor parte de las líneas del grafito, aunque las correspondientes a reflexiones de orden superior están difusas o no aparecen; ello indica que ese residuo tiene una estructura menos perfecta que la del grafito inicial. Matuyama (1954), ha obtenido un grafito casi perfecto por calentamiento de ácido grafítico hasta 1.800°C.

La estructura del grafito puede ser alcanzada cuando el ácido grafítico se reduce con Cl<sub>2</sub>Fe, Cl<sub>2</sub>Sn en medio clorhídrico (Thiele, 1930), hidrato de hidracina o clorhidrato de hidroxilamina (Boehm, 1962), IH ó Cl<sub>3</sub>Ti (De Boer y Van Doorn, 1958).

### 1.3.5. La función ácido en el ácido grafítico

Las investigaciones encaminadas a establecer la estructura del ácido grafítico evidenciaron la existencia de hidrógenos ácidos; mediante el ataque con bases de diferente fuerza y la utilización de diversos tipos de agentes de esterificación se pudieron establecer diferentes tipos de funciones ácidas. Los hidrógenos de mayor fuerza ácida y más reactivos correspon

den a los grupos carboxílicos fijados en los bordes de las láminas, en proporción de 80 a 130 meq. por 100 gramos de ácido grafitico. Los hidrógenos menos ácidos corresponden a grupos hidroxílicos unidos a los carbonos de las láminas, y se ha visto que existen, al menos, dos tipos diferentes de grupos -OH: unos pueden ser esterificados por el anhídrido acético y el diazometano (del orden de 700 meq./100 gramos de muestra) y otros que sólo reaccionan con bases fuertes (del orden de 600 meq./100 gramos de muestra).

La presencia de hidrógenos ácidos es la razón por la que investigadores tales como Kautsky (1925) o Thiele (1937), han clasificado al ácido grafitico entre las permutitas y puede ser un cambiador de iones.

Se puede obtener sales del ácido grafitico por neutralización con álcalis. También se comprueba que disoluciones de sales neutras se vuelven ácidas cuando se pone en suspensión ácido grafitico; Thiele considera que se forma un grafitato, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Por otra parte, si se prepara una suspensión de un grafitato potásico en agua, no se detecta la presencia de ión  $\text{K}^+$  en el disolvente; sin embargo, si la suspensión se verifica en una disolución de otra sal, por ejemplo  $\text{ClNa}$ , se puede detectar la presencia del ión  $\text{K}^+$  cuando el grafitato potásico se suspende en la disolución.

### 1.3.6. Aplicaciones

Se pueden preparar membranas de ácido grafitico por evaporación de una suspensión coloidal del mismo. Si la evaporación se realiza con lentitud, las láminas se orientan parale

lamente entre sí, formando una película muy compacta que puede considerarse como una "macromolécula" gigante.

Boehm, Clauss y Hofmann (1961), han descrito interesantes propiedades y aplicaciones de estas membranas. Se han utilizado para medidas de presiones parciales de vapores y presiones osmóticas (Hellwege, 1961), ya que son impermeables a muchos gases, pero permiten el paso de moléculas polares. A través de ellas se difunden bien los cationes pero no los aniones, siendo esta interesante propiedad la base de la utilización del ácido grafítico para la preparación de membranas electrolíticas (Hofmann y Weiss, 1952). Maire (1972) ha estudiado la aplicación del ácido grafítico para la desalinización del agua, por ósmosis inversa.

La formación del ácido grafítico se puede utilizar para la distinción de carbones grafitizables y no grafitizables, pues atacados con una mezcla nitrosulfúrica con clorato potásico, los primeros producen ácido grafítico y los segundos no (Maire, 1951).

El ácido grafítico reemplaza ventajosamente al bióxido de manganeso en las pilas tipo Leclanché, ya que es bastante más ligero y la cantidad de oxígeno disponible es proporcionalmente mayor (Jedlicka, 1947).

Por impregnación del grafito con geles de ácido grafítico y posterior pirólisis, se consigue aumentar la densidad de los grafitos destinados a los reactores nucleares (Franchette, 1954).

En Biología, se han utilizado suspensiones de ácido grafítico como medio de cultivo de ciertas especies de *Aspergillus* y *Penicilium* (Thiele, 1947; Thiele y Andersen, 1953).

También se han patentado algunas de sus propiedades de aplicación técnica, tales como su acción antidetonante en la gasolina (Kennedy, 1960), en la manufactura de lubricantes (Kulhmann, 1960) y asociado con amoníaco líquido impregnado con hexafluorobenceno o fluoruro de hidrógeno en la fabricación de combustibles para cohetes (Ruskin, 1960), etc.

#### 1.4. OBJETO DE ESTE TRABAJO

Desde comienzos del siglo XX, y como consecuencia del gran desarrollo industrial, han crecido de forma tan considerable las aplicaciones del grafito, que la demanda de este material supera con mucho la producción de los yacimientos naturales y ha hecho necesaria la transformación de carbones grafitizables en grafito artificial. Esta ha sido una de las causas por las que el proceso de grafitización ha acaparado la atención de muchos investigadores, pero no la única. A veces, resulta más económico fabricar artificialmente un grafito que cubra determinadas exigencias técnicas, que prepararlo a partir de un grafito natural.

No obstante lo que acabamos de indicar, se han venido considerando como idénticos aquellos grafitos cuya cristalinidad, determinada por difracción de rayos X, era la misma. Las diferencias que frecuentemente se han encontrado, al realizar un estudio detallado de algunas propiedades físico-químicas entre grafitos naturales y los preparados artificialmente, han sido atribuidas a errores experimentales o a otras causas, no definidas con claridad, cuando en realidad tienen un origen más profundo, según han mostrado más recientemente López González, (1961) y López González y Bañares Muñoz (1964).

Investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de

Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de esta Universidad, han mostrado que, si bien es posible obtener ácidos grafiticos, a partir de grafitos de diferente origen, que presenten propiedades muy parecidas, en los productos de oxidación intermedia aparecen importantes diferencias que pueden ser justificadas si se tiene en cuenta la naturaleza de los grafitos de -partida.

Siguiendo esta línea de investigación, y teniendo en cuenta las propiedades cambiadoras del ácido grafitico, hemos realizado el estudio de una serie de procesos de cambio iónico:



en donde M representa a los distintos iones metálicos con los que hemos operado, a saber:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Por GH queremos re--presentar los diferentes productos de la oxidación, a  $0^\circ\text{C}$ . y -en medio líquido, procedentes de dos tipos de grafito diferentes y sometidos a tiempos de oxidación comprendidos entre 1 y 120 horas.

Con este trabajo se intenta, además de mostrar las diferencias que puedan existir en el comportamiento de esos productos con relación al fenómeno de cambio iónico, iniciar un -estudio sistemático de las propiedades de cambio del ácido grafitico y de los productos de oxidación intermedia. Aunque fueron descritas algunas de estas propiedades por Thiele (1937), -Hofmann (1939), etc., no han sido estudiadas más que en los productos más intensamente oxidados, no encontrándose referencias claras relativas a la influencia del tipo de grafito utilizado ni al tiempo que duró la oxidación de las muestras de los grafitos originales.

MATERIALES UTILIZADOS

MATERIALES UTILIZADOS

2.1. GRAFITO

Para llevar a cabo nuestras investigaciones hemos utilizado dos tipos diferentes de grafitos policristalinos, de elevado grado de pureza; uno, de origen natural, procedente de Degussa (Alemania) y el otro, preparado artificialmente por la casa "Sigri Elektrographite-GmbH" (Alemania). Ambos fueron suministrados por la Junta de Energía Nuclear (Madrid).

Los análisis espectrográficos para determinar el contenido de impurezas de los grafitos de partida dieron los resultados que se recogen en la Tabla 2.1.

TABLA 2.1.

CONTENIDO DE IMPUREZAS DEL GRAFITO

Impureza	Natural (ppm)	Artificial (ppm)
Ca	20	276
Fe	100	24
Ti	10	24
V	10	8
S	0'8	0'95
B	-	0'24



Los valores expuestos muestran que el contenido de impurezas de los dos grafitos empleados por nosotros, es similar al de los grafitos nucleares de alto grado de pureza. Por este motivo, no hemos considerado necesario efectuar una posterior purificación de las muestras.

En la preparación de las diversas fracciones de grafito que fueron sometidas al ataque oxidante se han controlado cuidadosamente sus características granulométricas, con el fin de que el proceso de oxidación siga un camino paralelo en todas ellas.

Como es sabido, si el tamaño de partícula es excesivamente grande, la oxidación se lleva a cabo de forma incompleta, pero si el tamaño es muy pequeño, (inferior a diez micras), el producto de la oxidación es, fundamentalmente, ácido melítico, lo que disminuiría el rendimiento de la reacción y podría impurificar el ácido grafitico formado, enmascarando, en parte, las propiedades de nuestros productos.

Por todo lo expuesto, y de acuerdo con lo que aconseja Rüdorff (1958), hemos tomado para nuestras investigaciones la fracción retenida entre los tamices números 100 y 500 de la norma DIN-1171, que corresponde a un tamaño de partícula comprendido entre 60 y 44 micras. El tamizado se ha realizado con un vibrador mecánico y se ha mantenido igual tiempo de tamizado para todas las muestras.

La cristalinidad y pureza de los grafitos utilizados se ha comprobado también obteniendo los correspondientes diagramas de difracción de rayos X, los cuales se muestran en la Fig. 2.1. Los valores de los espaciados y la intensidad relativa de las reflexiones correspondientes de los debyeogramas, se han recopilado en la Tabla 2.2. Con fines exclusivamente compa

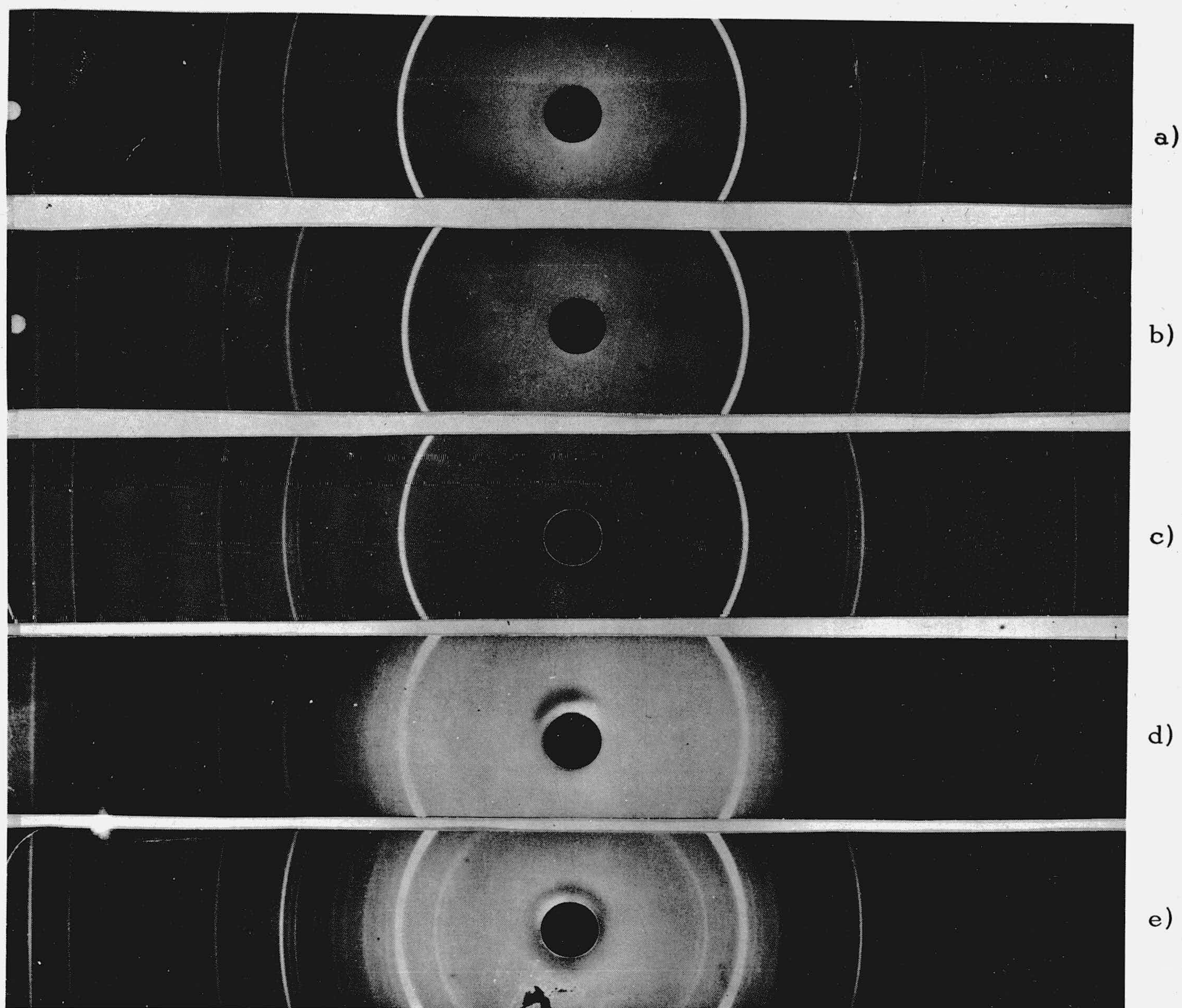


FIGURA 2.1.- Diagramas de difracción de rayos X de distintos grafitos.

- a) Origen natural (Degussa; Alemania).
- b) Origen artificial (Método Siemens; "Sigri Elektrographite GmbH; Alemania).
- c) Origen natural (National Bureau of Standards; U.S.A.).
- d) Grafito pirolítico "GP" (Union Carbide Corp.; U.S.A.).
- e) Grafito pirolítico "ZP" (Union Carbide Corp.; U.S.A.).

TABLA 2.2.

DIAGRAMAS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE DISTINTOS TIPOS DE GRAFITO  
(ESPACIADOS, EN Å)

NATURAL	ARTIFICIAL	N.B.S.	G.P.	Z.P.
				4'44 m.d.
			4'28 m.d.	4'28 d.
				3'86 m.d.
3'36 m.f.	3'38 m.f.	3'37 m.f.	3'36 m.f.	3'36 m.f.
			3'13 m.d.	3'16 m.d.
				2'88 m.d.
				2'58 m.d.
			2'46 m.d.	2'46 d.
			2'28 m.d.	2'28 d.
2'14 d.	2'12 d.	2'13 d.	2'14 d.	2'14 m.
2'09 m.d.		2'08 m.d.		2'09 d.
2'03 m.	2'04 m.	2'03 m.	2'03 d.	2'03 m.
			1'89 m.d.	1'90 m.d.
			1'86 m.d.	1'86 m.d.
1'80 m.d.	1'80 m.d.	1'81 m.d.	1'82 m.d.	1'82 d.
1'67 m.	1'69 m.	1'67 d.	1'68 m.	1'68 m.
1'55 m.d.	1'55 m.d.	1'55 m.d.	1'55 m.d.	1'55 d.
				1'51 m.d.
				1'46 m.d.
				1'38 d.
				1'29 m.d.
				1'26 m.d.
1'24 d.	1'24 m.	1'23 m.	1'23 m.	1'23 m.
				1'20 m.d.
				1'18 m.d.
1'16 d.	1'16 d.	1'16 m.	1'16 d.	1'16 m.

rativos, hemos recogido, además, en la Fig. 2.1. así como en la Tabla 2.2., el debyegramma correspondiente a un grafito ultrapuro, de origen natural, suministrado por el National Bureau of Standards, Washington, D.C., U.S.A., y los debyegrammas correspondientes a dos clases de grafito pirolítico, suministrados - ambos por Union Carbide Corporation, Cleveland, Ohio, U.S.A., y estudiados en otro trabajo de este Departamento de Química Inorgánica (Zurita Herrera, 1976), denominados GP y ZP.

## 2.2. REACTIVOS

Para la preparación, purificación y control de pureza de los diversos productos de oxidación preparados, así como para la realización de los procesos de sorción-desorción de cationes por las correspondientes muestras, se han utilizado los siguientes productos, todos ellos de pureza analítica:

-De la casa Merck: Clorato Potásico; Cloruro de Litio; Cloruro de Sodio; Cloruro de Potasio; Oxido de Calcio.

-De la casa Carlo Erba: Acido sulfúrico concentrado; Acido nítrico concentrado; Acido clorhídrico concentrado; Hidróxido de Sodio; disoluciones tampón NORMEX A pH = 2'000 y NORMEX A pH = 7'000 (nº código: 486.240 y 486.420 respectivamente).

-De la casa Panreac: Cloruro de Bario; Pentóxido de Fósforo; Nitrato de plata; Alcohol metílico; Acido acético glacial.

-De la Compañía Nacional de Oxígeno, S.A.: Nitrógeno extrapuro de las siguientes características técnicas:

Pureza: 99'997%

Impurezas:  $H_2O$  = 5 v.p.m.

$O_2$  = 2 v.p.m.

Gases nobles = 20 v.p.m.

-De la casa Negra Industrial: Revelador rápido para película radiográfica; Fijador rápido radiográfico.

El agua destilada ha sido desionizada y posteriormente bidestilada, empleando para ello un bidestilador de cuarzo.

### 2.3. APARATOS

A lo largo de este trabajo hemos utilizado los siguientes aparatos:

Para las experiencias de difracción de rayos X en cada una de las muestras obtenidas por nosotros, hemos utilizado un aparato generador de rayos X, marca Philips, modelo PW 1010 /30, al que se adaptó un anticátodo de cobre y un filtro de níquel. La película iba dentro de una cámara plana, cilíndrica, con un diámetro interior de 114'93 mm., con colimadores apropiados de 0'5 mm., todo ello fabricado por la casa Philips.

La película radiográfica que hemos empleado es de la casa Kodak, tipo Industrex D-54, y el papel de fotografía utilizado en el positivado de cada película es de la marca Negtor, tipo NBD. 1.

Para la determinación de la composición química de cada una de las muestras de ácido grafitico que hemos estudiado se ha empleado un aparato fabricado por la casa Herrmann Moritz, modelo EH-64, apto para las técnicas de micro y semimicroanálisis elemental orgánico. El caudal de oxígeno (del 99'998% pureza) empleado en las determinaciones se fijó en 25 ml/min.. Las substancias con las que se completaba el montaje de este aparato, han sido: Ascarita, para determinación del CO<sub>2</sub>, y Anhidrona, para determinar el H<sub>2</sub>O.

Para la determinación de los valores del pH, se ha -  
utilizado un medidor de pH digital, marca Orion Ionalyzer, mo-  
delo 801, de alta precisión, cuyo margen de aplicación está -  
comprendido entre 0,000 y 13'999, con incrementos de 0'001 uni-  
dades de pH. Este equipo iba provisto de un electrodo de vidrio  
(Ag/ClAg; Orion, mod. 91-01-00) y otro de calomelanos (Radiome-  
ter, K 401), fabricados ambos por la casa Orion Research Incor-  
porated, U.S.A..

El baño termostático que hemos empleado en estas expe-  
riencias es de la casa Hermi, con termómetro de contacto gra-  
duado en 1°C., y con una escala que va desde -5°C a 100°C. Cuan-  
do ha sido necesario, hemos hecho uso de un aparato de refrige-  
ración, marca Selecta-Invester, mod. 398.

Para la determinación del número de lavados a que se  
han de someter las muestras, con objeto de extraer los iones -  
alcalinos retenidos por el ácido grafítico, hemos utilizado un  
espectrofotómetro, marca Beckman, mod. DB-GT, que cubre una es-  
cala de longitudes de onda comprendida entre 190 a 700 nm., con  
incrementos de 0'2 nm., provisto de barrido automático de la -  
escala de longitudes de onda. Para las diversas medidas hemos  
utilizado siempre cubetas de cuarzo, fabricadas por la misma ca-  
sa Beckman. Como accesorio de este espectrofotómetro, hemos -  
utilizado para estas determinaciones un registrador lineal de  
10 pulgadas de recorrido, calibrado para entradas estandariza-  
das de 1,10 ó 100 mV, fabricado igualmente por la casa Beckman.

Con el fin de asegurar un perfecto funcionamiento de  
ambos aparatos, espectrofotómetro y registrador, hemos utiliza-  
do un estabilizador automático de tensión a hierro saturado, -  
marca Energic, tipo EST-67E, provisto de filtro corrector de -  
onda.

Para la determinación cuantitativa de las cantidades de cada catión desorbidas de cada una de las muestras, hemos utilizado un fotómetro de llama, marca Eppendorf, fabricado - por la misma casa Eppendorf Gerätebau Netheler + Hinz GMBH - (Hamburgo, Alemania), provisto de filtros adecuados para  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , entre otros, de alta precisión con capacidad mínima de resolución del orden de 0'002 p.p.m.. La llama que hemos empleado en todos los casos era una mezcla de propano-aire, en la proporción 1/20.

METODOS EXPERIMENTALES



## MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 3.1. PROCESO DE OXIDACION

Para la obtención de las diferentes muestras de ácido grafitico, a partir del grafito natural y del artificial utilizado por nosotros, se ha seguido, con algunas modificaciones, el método de Staudenmaier (1898), descrito por Rüdorff (1958).

Del grafito previamente pulverizado se seleccionó la fracción con tamaño de partícula comprendido entre 60 y 44 micras, para ser sometidas al ataque oxidante. Dicha selección se realizó utilizando la máquina de tamizar "Retac 30, tipo LS-10, nº 7521"; el tiempo de tamizado fue de 20 minutos e igual para todas las muestras. Dicho tiempo se controló mediante el reloj eléctrico de regulación acoplado en esta máquina de tamizar.

#### 3.1.1. Método de Staudenmaier

Se prepararon suspensiones de 12 gramos de grafito del tamaño de partícula antes indicado, en una mezcla de 210 c.c. de ácido sulfúrico y 108 c.c. de ácido nítrico, ambos concentrados, mantenida a 0°C., en un reactor que se ha sumergido en un baño de hielo y agua.

A la suspensión de grafito en la mezcla sulfonítrica enfriada a 0°C se añaden, en pequeñas proporciones y en el transcurso de varios días, 220 gramos de clorato potásico finamente pulverizado. Durante el tiempo que dura la reacción, y muy especialmente mientras se lleva a cabo la adición del clorato potásico, se somete el conjunto a una suave agitación mecánica, para impedir posibles calentamientos locales, capaces de producir explosiones, debido a la formación de dióxido de cloro.

Transcurrido el tiempo de ataque, se vierte el contenido del reactor en un vaso que contiene 10 litros de agua destilada, con trozos de hielo, preparado éste con agua destilada. Una vez sedimentada la suspensión y decantado el líquido que sobrenada, se realizan sucesivos lavados con abundante agua destilada, hasta ausencia total de sulfatos en el agua de lavado. Alcanzada la ausencia de sulfatos, se filtra y se separa el producto de la reacción, que se deseca al aire.

Finalmente, la muestra desecada se tritura, tamiza y se mantiene en desecador, con pentóxido de fósforo, hasta alcanzar constancia de peso.

Tanto el proceso de lavado, como el de deshidratación posterior de las muestras son extremadamente lentos.

### 3.2. MODIFICACIONES AL METODO DE STAUDENMAIER

En el capítulo I, (ap. 1.3.1.), se vió que la mayor parte de los métodos de preparación del ácido grafítico obtienen esta sustancia a partir del grafito, llevando a cabo la oxidación con mezclas oxidantes en medio líquido. De todos ellos, los más frecuentemente usados son el ya clásico de Staudenmaier y el más recientemente propuesto por Hummers, Richard y Offeman (1958).

Este último aventaja al que nosotros hemos utilizado en que todo el proceso de oxidación se puede llevar a cabo en dos horas; sin embargo, presenta en nuestro caso el inconveniente de que en ese intervalo de tiempo no se mantiene constante la temperatura de la masa reaccionante y ello conduce a que no sea posible llevar a cabo el proceso en condiciones que permitan un riguroso control de todas las etapas en que se desarrolla el mismo.

Según Staudenmaier, la reacción que origina la transformación del grafito en ácido grafítico, se puede dar por concluida 120 horas después de iniciado el ataque oxidante. Este período de oxidación más prolongado, unido a la posibilidad de llevar a cabo un control más riguroso de la temperatura, es lo que hace al método de preparación de Staudenmaier más adecuado a los fines que nos hemos propuesto. De esta forma, es posible operar en condiciones muy bien establecidas y obtener, en condiciones perfectamente reproducibles, compuestos parcialmente oxidados, como muestran estudios llevados a cabo en este Departamento sobre algunas propiedades tales como densidad, composición química, resistividad eléctrica, etc. López González y colaboradores (1969) (1971), Fernández Durán (1972).

En orden a controlar mejor las condiciones del proceso de oxidación, se han realizado algunas modificaciones al método de Staudenmaier, que se describen a continuación.

### 3.2.1. Control del proceso de oxidación

El estudio de algunas propiedades del ácido grafítico conduce a conclusiones contradictorias, por lo cual no se han podido establecer los valores de tales propiedades de forma definitiva. Esta dificultad se encuentra relacionada, no solamente con la higroscopicidad, baja estabilidad térmica y dificultad en la preparación de muestras de idéntica estequiometría, sino también a otras causas no establecidas de forma clara, pero posiblemente relacionadas con la naturaleza del grafito de partida o con el método de preparación empleado, como han postulado López González y colaboradores (1964).

Con el fin de normalizar la preparación de las muestras y controlar, en la medida de lo posible, aquellas causas

que puedan influir en la variación de una propiedad determinada, se ha procurado identificar con la mayor precisión las características de los grafitos de partida y, además, se han realizado las siguientes modificaciones en el método de preparación:

1. La masa reaccionante se mantuvo en agitación mecánica inintermitentemente mientras duró la oxidación.
2. A fin de conocer cómo evolucionan las propiedades que nos habíamos propuesto estudiar a lo largo del proceso de oxidación, se prepararon, además de las muestras correspondientes con 120 horas de ataque oxidante, 20 muestras obtenidas a partir de 12 gramos de grafito natural y otras tantas de igual peso de grafito artificial, que fueron sometidas a tiempos de oxidación de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 40, 48, 56, 64, 72, 84, 96 y 108 horas, congelando la reacción -después de transcurrido cada uno de los tiempos - indicados- mediante vertido rápido en recipientes con 10 litros de agua destilada, a 0°C, de los productos resultantes del ataque oxidante. Una vez sedimentados los productos de la oxidación parcial se sometieron, hasta su secado, a idéntico tratamiento que los de las muestras de grafito sometidas a 120 horas de ataque oxidante.

### 3.2.2. Purificación de las muestras

Una vez decantadas, se someten las muestras a un lavado con agua destilada para la purificación de las mismas. En la realización de esos lavados se han tenido muy en cuenta las apreciaciones de De Boer y Van Doorn (1954) acerca de la conveniencia de someter el ácido grafitico a un tratamiento con ácido nítrico, realizando varios lavados con disoluciones de este ácido, de concentración decreciente, a fin de separar del ácido grafitico las sales potásicas que pueda impurificarle, proba--

blemente formadas durante la oxidación y que no se separan totalmente con los lavados con agua.

Por este motivo, una vez separadas las muestras del líquido sobrenadante, cada una de ellas fue sometida a 20 lavados, de acuerdo con la siguiente secuencia:

1º y 2º lavados, con 10 litros de agua destilada

3º y 4º lavados, con 5 litros de agua destilada

5º lavado, con dos litros de agua destilada.

Las muestras decantadas después del 5º lavado se sometieron a los siguientes tratamientos con disoluciones de ácido nítrico: los lavados 6º, 7º, 8º y 9º se realizaron con 2 litros de ácido nítrico (1:1), (1:2), (1:4) y (1:8), respectivamente; los restantes lavados, del 10º al 20º, fueron realizados utilizando solamente dos litros de agua destilada en cada uno de ellos.

La suspensión de los productos de la oxidación adquiere parcialmente un carácter coloidal con lo que tarda en depositarse cada vez más tiempo, a medida que aumenta el número de lavados y el tiempo de oxidación a que fue sometida la muestra, llegando en algunos casos a ser dicho tiempo superior a quince días.

A partir del 15º lavado se han realizado ensayos de presencia de aniones sulfato y de aniones nitrato en el líquido sobrenadante, de acuerdo con lo que aconseja la bibliografía consultada; hemos operado con solución saturada de acetato bárrico para el ensayo de  $\text{SO}_4^-$  y con solución de brucina para  $\text{NO}_3^-$ , siendo negativos ambos ensayos a partir del citado lavado.

### 3.2.3. Secado de las muestras y conservación de las mismas

Después del 20º lavado se dejaron sedimentar las dife

rentes muestras durante 9 días a fin de separar la mayor cantidad de líquido sobrenadante y facilitar la filtración. Dicha separación se realizó vertiendo el líquido sobre una placa filtrante de 12 cm. de diámetro y porosidad del nº 4, en la que se iba a recoger, posteriormente, el producto de la oxidación. Terminada la filtración, la sustancia se separa de la placa filtrante y se lleva a una estufa que mantiene una temperatura de  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ ., para su desecación.

Las muestras desecadas se molturaron en mortero de ágata y se tamizaron utilizando la misma técnica que para el caso del grafito, separando las fracciones en los siguientes tamaños de partícula:

- a) Entre 60 y 44 micras.
- b) Entre 44 y 20 micras.
- c) Menor de 20 micras.

Una vez tamizada cada muestra y separadas las fracciones según el tamaño, se pusieron en pesasubstancias y éstos, a su vez, se conservaron en un desecador con una disolución de ácido sulfúrico de densidad  $1.24 \text{ g/c.c.}$ , la cual proporciona una presión de vapor de  $12.7 \text{ Torr}$  a  $20^\circ\text{C}$ ., que corresponde a una humedad relativa del 72%.

Se procuró colocar en un mismo desecador muestras de los productos de oxidación, de uno u otro origen, de un número similar de horas de oxidación. Dichas muestras fueron pesadas, hasta que se observó la constancia de paso en las mismas.

### 3.3. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

Se ha realizado el análisis químico elemental de las muestras oxidadas por nosotros, utilizando el método de Liebig

- - que, como es sabido, permite conocer directamente los porcentajes de carbono e hidrógeno en las mismas.

Para ello, antes de proceder al análisis, se tomaron muestras de 0'5 gramos de cada una de ellas, con tamaño de partícula comprendido entre 44 y 20 micras, las cuales fueron deshidratadas manteniéndolas en un desecador en presencia de pentóxido de fósforo y a vacío hasta peso constante. Durante el período de tiempo que duró la deshidratación, el pentóxido de fósforo fue renovado cada semana, introduciendo en el desecador aire exento de humedad y tapando rápidamente los tubos que contenían las muestras, a fin de llevar a cabo las pesadas de control.

Cuando las muestras alcanzaron peso constante, se realizaron las determinaciones de hidrógeno y carbono, siendo establecido el contenido de oxígeno por diferencia.

Por las características especiales de estas sustancias (deflagración violenta del ácido grafítico y dificultad de combustión del grafito), fue necesario realizar una serie de experiencias previas encaminadas a reducir al mínimo la deflagración y conseguir la combustión de los residuos carbonosos, a fin de obtener resultados reproducibles.

Las condiciones utilizadas finalmente, han sido las siguientes:

1. Aunque el sistema de análisis se adaptaba a la realización del mismo por técnicas micro y semimicroanalíticas, se comprobó que se obtenían resultados más coherentes y reproducibles utilizando el sistema de semimicroanálisis, a pesar de las dificultades que la deflagración producía en algunas de ellas.
2. En las experiencias previas se determinó que en aquellas -

muestras que deflagraban durante la combustión se podía conseguir una deflagración menos violenta y una combustión más completa si el horno móvil hacía su recorrido sobre el tubo de combustión a la mínima velocidad posible.

3. En aquellas muestras con un alto contenido de grafito sin atacar, solo se consigue la combustión completa del producto cuando la temperatura del horno móvil es igual o superior a  $850^{\circ}\text{C}$  y el tiempo de mantenimiento del horno móvil junto al fijo es, al menos, de 10 minutos. El horno fijo mantiene siempre constante su temperatura:  $650^{\circ}\text{C}$ .

De acuerdo con las observaciones precedentes, hemos tomado las siguientes precauciones en el análisis de las muestras:

1. Técnica semimicro (aproximadamente 15 mg.)
2. Temperatura del horno móvil  $900^{\circ}\text{C}$ .
3. El horno móvil se mantuvo, en todos los casos, unido al horno fijo durante 10 minutos.

#### 3.4. DIFRACCION DE RAYOS X

Utilizando la muestra con tamaño de partícula inferior a 20 micras se han realizado los diagramas de difracción de rayos X de las muestras del grafito de partida y de los diferentes productos de oxidación que han sido preparados.

Se ha seguido la técnica de Debye-Scherrer, utilizando capilares de vidrio Lindemann de  $0.01$  mm. de espesor y diámetro aproximado de  $0.3$  mm., en los que se introdujeron rápidamente las muestras, del tamaño de partícula antes mencionado, que habían sido mantenidas en un desecador con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , de densidad 1,24 hasta peso constante. Los capilares se mantuvieron abiertos durante varios días en desecador con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (densidad



= 1'24), a fin de que se restableciera el equilibrio, que pudo haberse alterado durante la manipulación del llenado. Al cabo de este tiempo se cerraron a la llama de una cerilla, teniendo la precaución de que el calor no alcanzara el producto, para evitar alteraciones.

Los debyegramas se obtuvieron con un aparato Philips, provisto de un tubo con anticátodo de cobre, tipo 25293/52, de la misma marca, y de cámara también Philips, de 114'93 mm. de diámetro. Para todas las muestras estudiadas, el régimen de trabajo de este aparato ha sido de 35 Kv. y 28 mA. Se ha utilizado la radiación K-alfa del cobre, para lo que se colocó en la ventana del tubo un filtro de níquel.

Los capilares que contenían las muestras se colocaron en el eje de la cámara y se centraron. Con el fin de mejorar la distribución estadística de los microcristales dentro del capilar, se acopló al eje de la cámara un motor que giraba a razón de una vuelta por minuto. El tiempo de exposición fue de tres horas para todas las muestras sometidas a oxidación y de una hora y media para los grafitos de partida.

Todas las películas se revelaron con productos recientemente preparados y en idénticas condiciones. Tanto el tiempo de revelado como el de fijado fue de 4 minutos y ambos procesos se llevaron a cabo manteniendo los correspondientes líquidos a 20°C. Terminado el revelado, la película se mantenía un minuto en un baño de interrupción y posteriormente se enjuagó antes de iniciar el fijado.

### 3.5. RETENCION DE IONES ALCALINOS

Como se ha comentado anteriormente (apartado 1.3.5.),

el ácido grafítico es una sustancia que posee propiedades cambiadoras de iones. Los distintos tipos de funciones ácidas unidas a las láminas de carbono que forman el ácido grafítico pueden ser neutralizados por agentes de esterificación, más o menos activos, dando lugar a compuestos denominados genéricamente grafitatos (Platzer, 1965). Según Thiele (1937), también se pueden obtener estos compuestos cuando se pone en contacto una suspensión de ácido grafítico o de otro grafitato con una disolución de sal neutra.

Al objeto de conocer cómo evolucionan las propiedades cambiadoras de los productos de oxidación del grafito sometido a oxidación durante diferentes tiempos, hasta su total transformación en ácido grafítico, así como la influencia que ejerce sobre los mismos la naturaleza del grafito de partida, se ha estudiado la retención de los iones  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en las distintas muestras preparadas por nosotros.

Para tal fin se prepararon suspensiones que contenían 0'5000 gr. de ácido grafítico o de los productos de oxidación intermedia, de tamaño de partícula comprendido entre 60 y 44 micras, que habían sido previamente mantenidos en un desecador con disolución de ácido sulfúrico (densidad = 1'24 gr/c.c.), en 100 c.c. de agua destilada exenta de  $\text{CO}_2$  para lo cual ésta había sido hervida previamente durante cinco minutos.

Los recipientes que contenían las suspensiones así preparadas se mantuvieron en un baño termostático a  $25^\circ\text{C}$ , cerrados con una tapadera en la que existían cuatro orificios; por uno de ellos se daba entrada a un tubo que llevaba a la suspensión una corriente de nitrógeno, exento de  $\text{CO}_2$ , que mantenía a la suspensión en agitación continua; por otro se adicionaba, desde una bureta, la disolución del cloruro alcalino del catión que debiera ser retenido, en condiciones previamente tipi-

ficadas; los otros dos orificios servían para introducir los - electrodos de un medidor de pH que permitía conocer en todo momento el pH de la suspensión después de la adición de un volumen determinado de disolución de cloruro alcalino desde la bureta.

Se han realizado, para cada muestra y cada uno de los cationes utilizados, tres series de experiencias con disoluciones 1, 3 y 5 molar para los cloruros de litio y de sodio, mientras que en el caso del cloruro potásico, debido a la menor solubilidad de esta sal, las concentraciones de las disoluciones han sido 1, 3 y 3'8 molar.

A cada suspensión se le añadieron, desde la bureta, 100 c.c. de la disolución del cloruro correspondiente. Dicha adición se hizo siempre de forma intermitente e igual para todas las - muestras, añadiendo 1 c.c. cada vez y dejando entre dos adiciones sucesivas el tiempo suficiente para que se estabilizara el valor del pH. En estas condiciones, la adición de 100 c.c. de - disolución salina a la suspensión duraba aproximadamente una hora. La pauta de adición, de acuerdo con lo establecido en las - pruebas previas, fue la siguiente: los 10 primeros centímetros cúbicos se añadieron de minuto en minuto y los restantes, de 30 en 30 segundos.

Una vez adicionados los 100 c.c. de disolución salina, los sistemas se mantuvieron durante 24 horas a 25°C en recipiente cerrado herméticamente y sometido a agitación intermitente. Seguidamente, se realizó la filtración y se midió el pH del líquido de filtrado, comprobándose que el valor del pH era el mismo ( $\pm 0'005$  unidades de pH) que el último determinado en la suspensión una vez añadidos los 100 c.c. de la disolución salina.

El producto retenido en el filtro fue lavado con metanol anhidro (preparado en algunos casos por destilación de meta

nol absoluto sobre óxido cálcico) hasta ausencia de aniones  $\text{Cl}^-$  en el líquido de lavado.

### 3.6. DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE RETENCION DE IONES $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$

Para la determinación de la cantidad de ión alcalino retenido por las diferentes muestras se extrajo éste de las mismas, una vez lavadas con metanol hasta ausencia de cloruros, - por la acción de sucesivos lavados con porciones de 50 c.c. de ClH 1 Normal y posterior valoración del contenido de catión - alcalino en el líquido de lavado.

En una serie de experiencias previas se determinó por vía espectrofotométrica, el número mínimo de lavados que era - necesario efectuar para no detectar el catión alcalino en el - líquido resultante del lavado. Dichas experiencias pusieron de manifiesto que era suficiente realizar entre 5 y 7 lavados, pa - ra todos los casos. No obstante, todas las muestras fueron so - metidas a 9 lavados y no se apreció absorbancia alguna, que ca - racterizase la presencia del catión alcalino, cuando se compa - raba la cubeta de referencia conteniendo ClH 1 Normal con la - cubeta de la muestra conteniendo el líquido del último lavado.

### 3.7. RETENCION POR FOTOMETRIA DE LLAMA

Hemos seguido este método óptico, basado en la emisión de radiación por la muestra, por considerarlo el método físico - químico más apropiado para el análisis cuantitativo de las can - tidades de catión alcalino retenidas por las muestras que hemos preparado y a las que nos hemos referido en el apartado ante - rior.

El fotómetro de Llama empleado estaba dotado con filtros adecuados para el  $\text{Li}^+$  (671 n.m.),  $\text{Na}^+$  (589 n.m.) y  $\text{K}^+$  (767 n.m.), con límites de detección de estos tres cationes según las concentraciones siguientes:

$3 \cdot 10^{-3}$  p.p.m., para el  $\text{Li}^+$ ;

$1 \cdot 10^{-3}$  p.p.m., para el  $\text{Na}^+$ ;

$2 \cdot 10^{-3}$  p.p.m., para el  $\text{K}^+$ .

Con objeto de que las concentraciones a medir estuviesen dentro de los límites de concentración para las que la ley de Lambert-Beer tiene una relación lineal, hemos rebajado la concentración de las muestras a medir, tras una medida aproximada y consiguiente dilución, a valores de entre 0 y 15 p.p.m., aunque en la mayoría de los casos no llegó a medirse una concentración superior a 10 p.p.m.

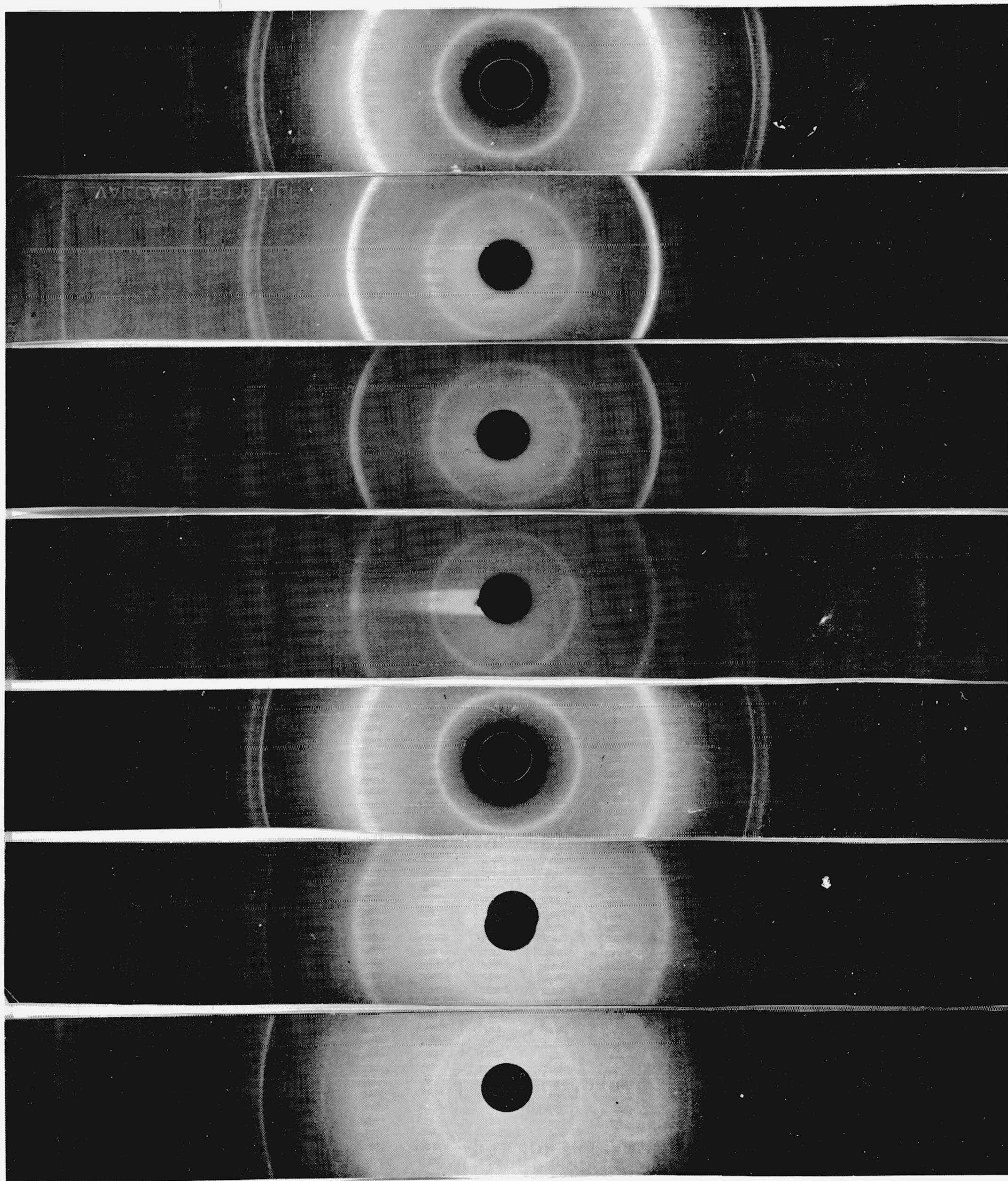
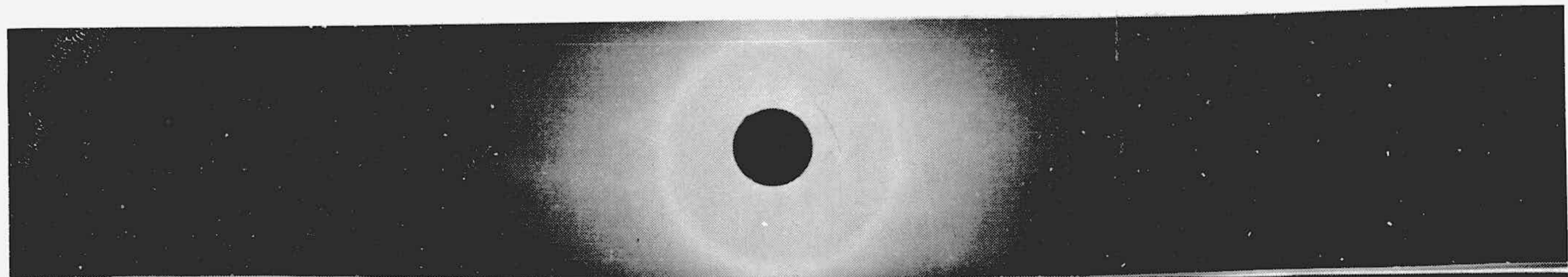
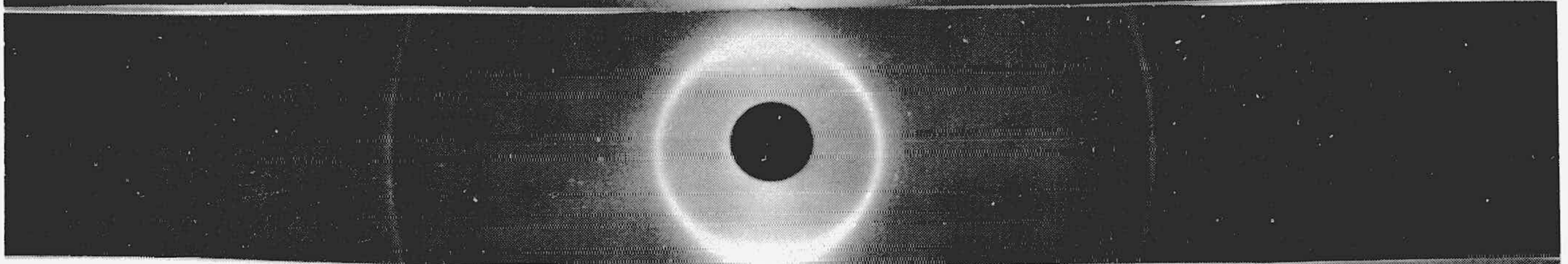


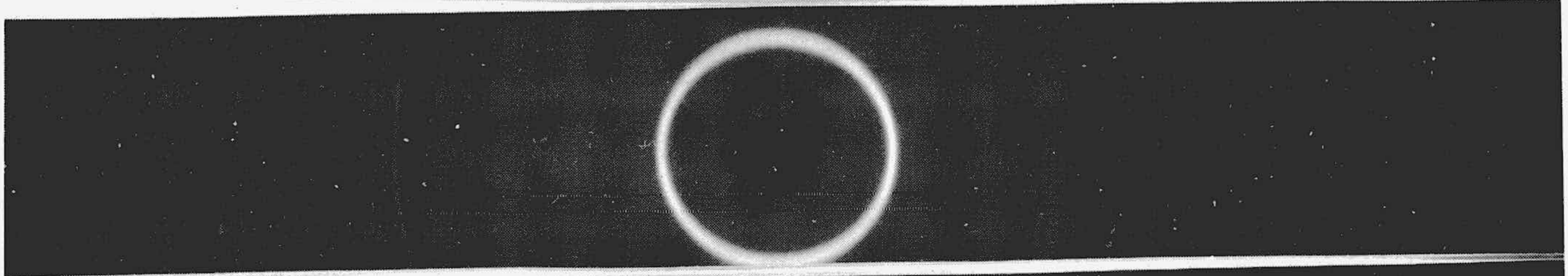
FIGURA 4.2.- (continuación).



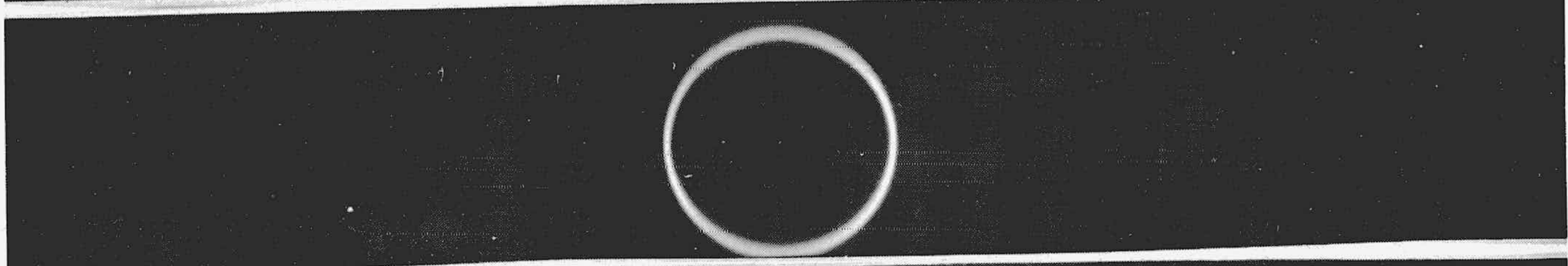
N-56



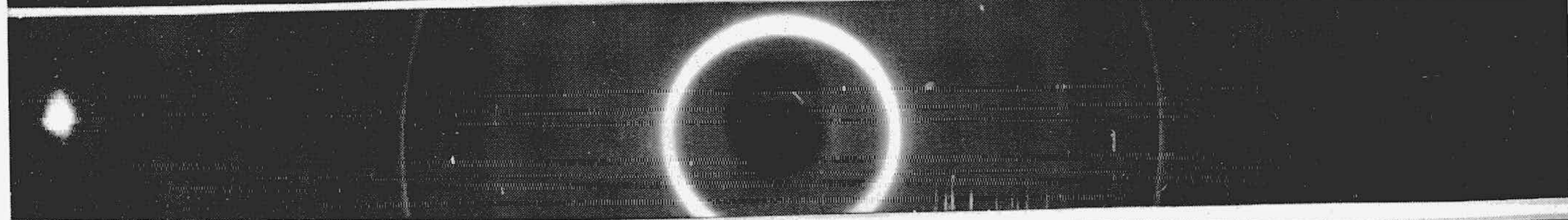
N-64



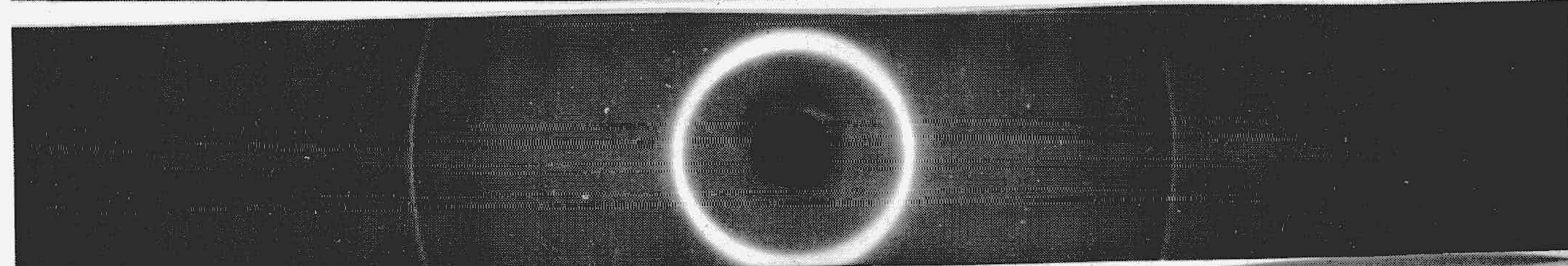
N-72



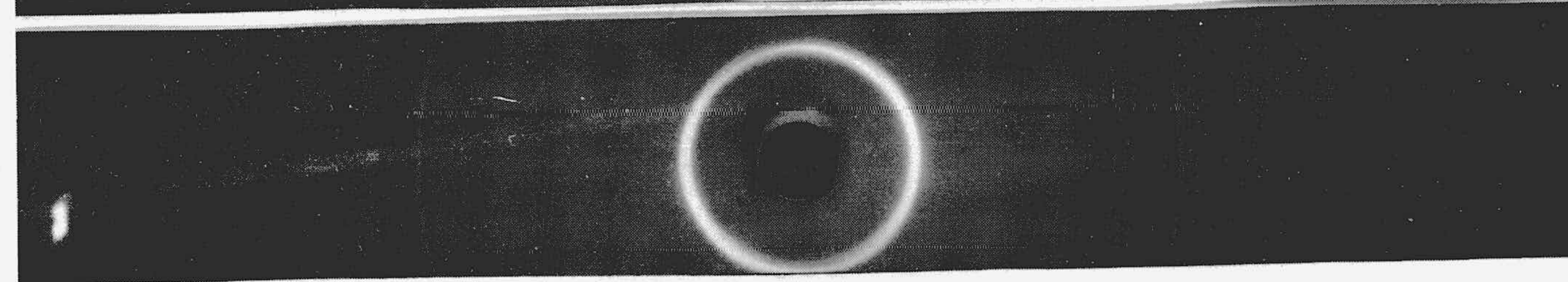
N-84



N-96



N-108



N-120

FIGURA 4.2.- (continuación).

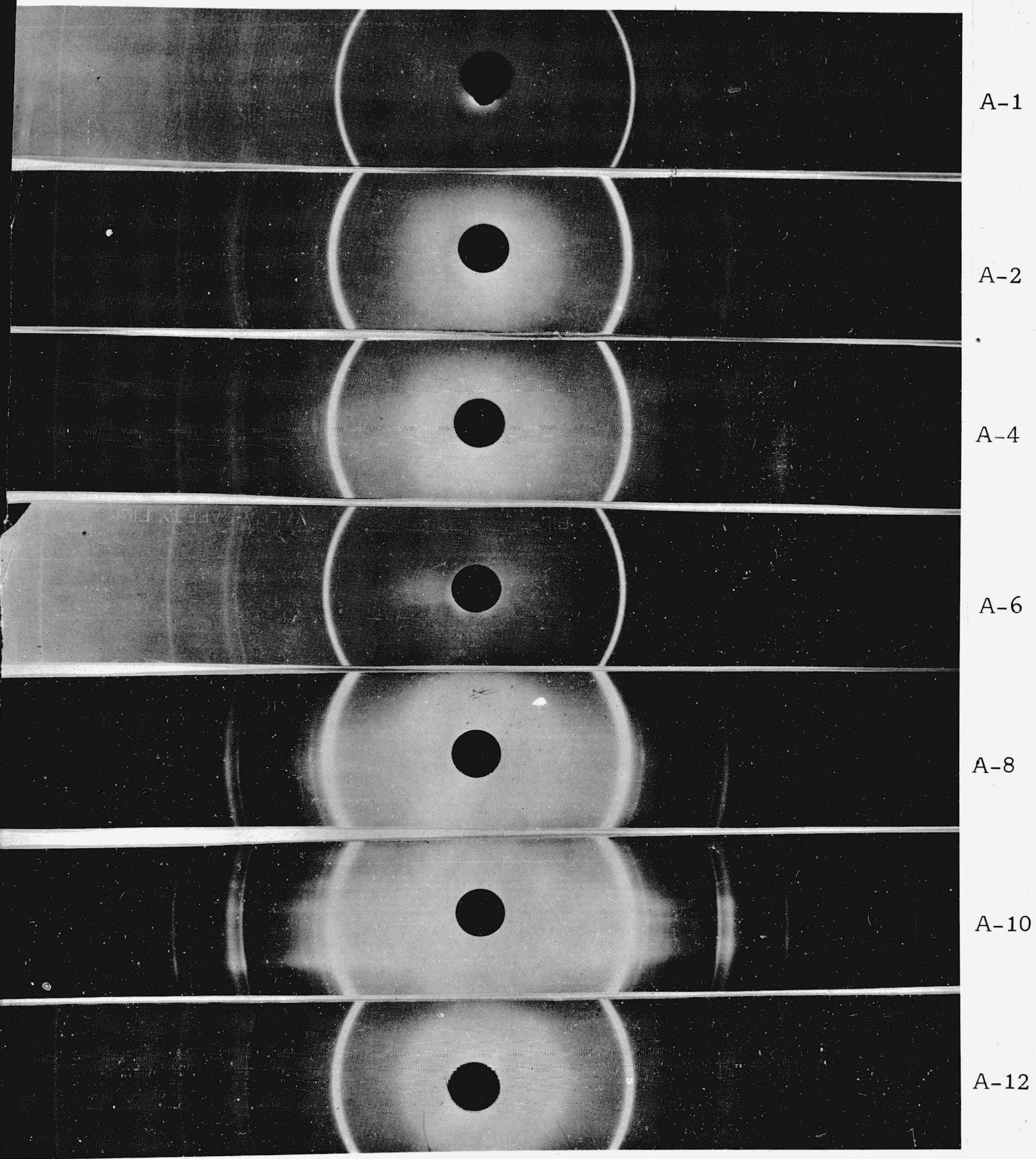


FIGURA 4.3.- Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de ácido grafitico con distinto tiempo de oxidación. Serie "A".



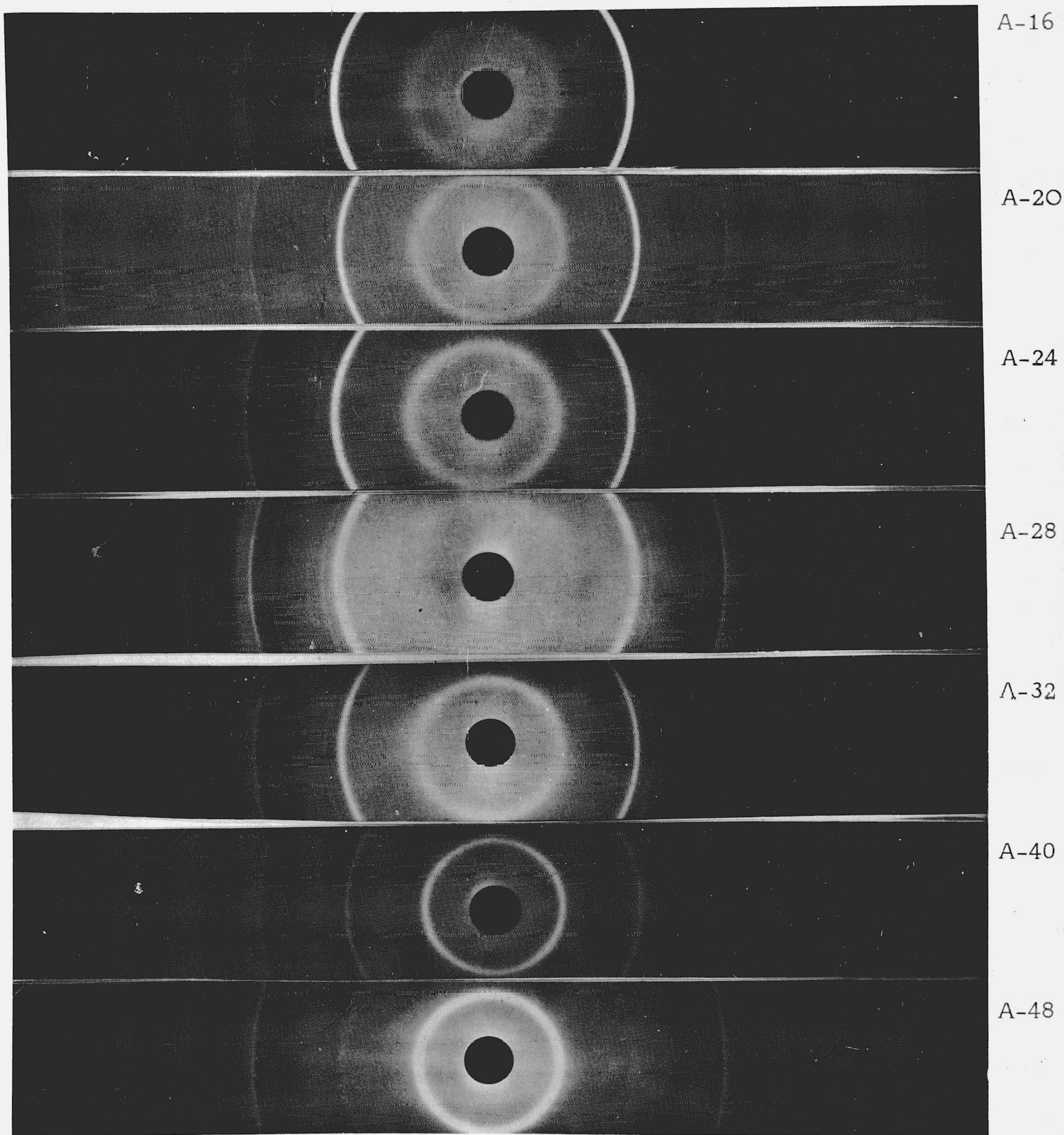
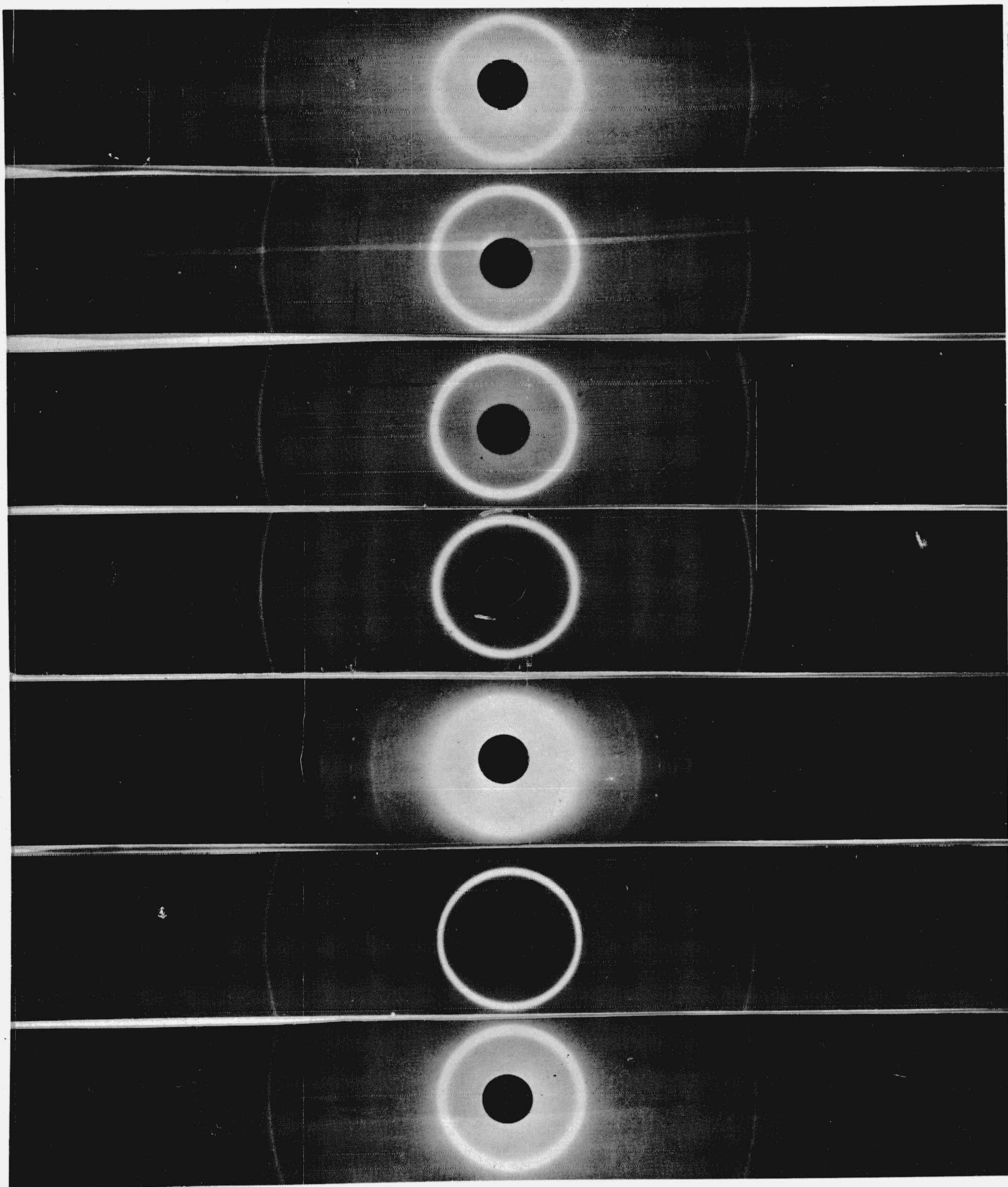


FIGURA 4.3.- (continuación).



A-56

A-64

A-72

A-84

A-96

A-108

A-120

FIGURA 4.3.- (continuación).

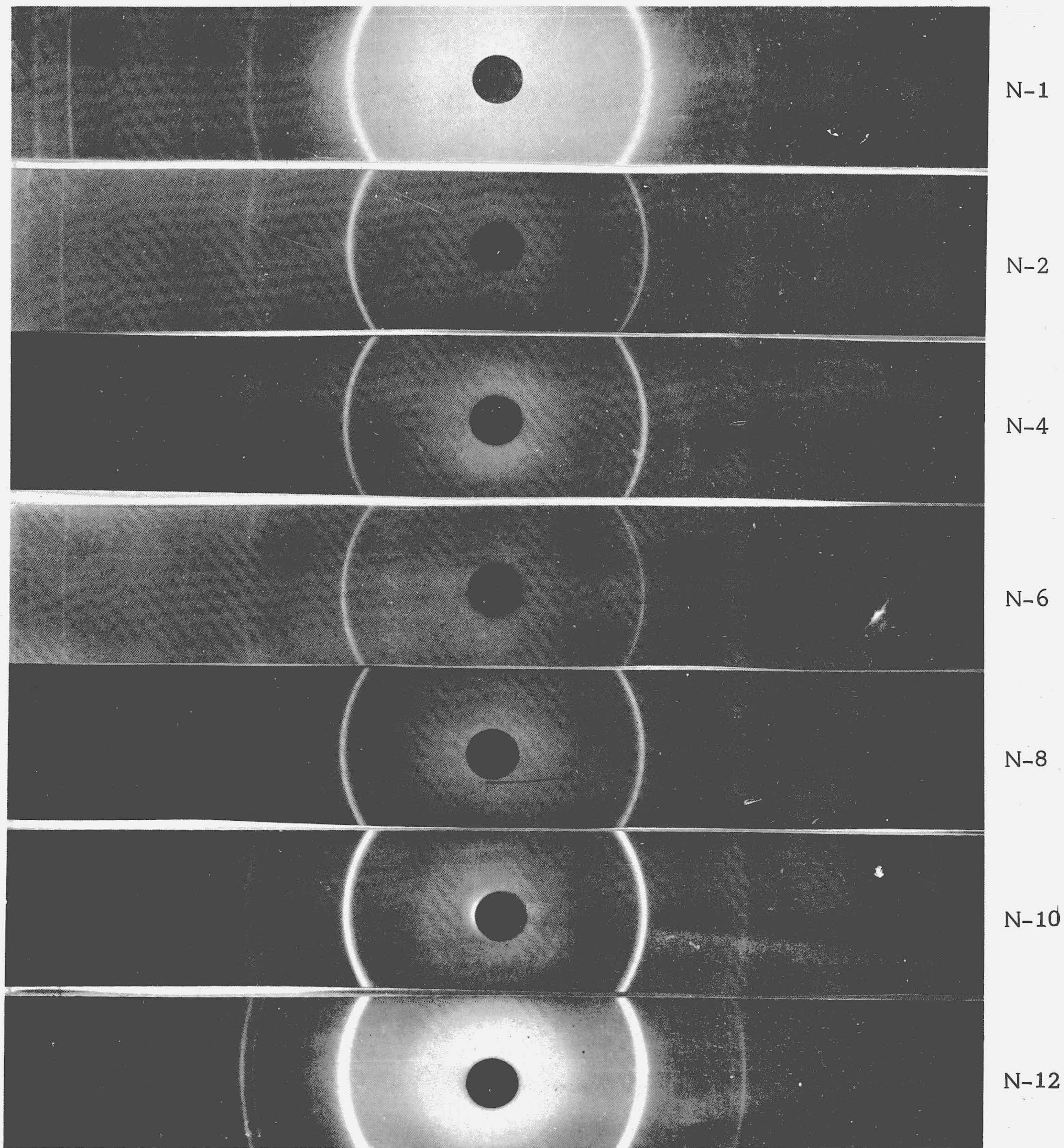


FIGURA 4.2.- Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de ácido grafítico con distinto tiempo de oxidación. Serie "N".

RESULTADOS EXPERIMENTALES



## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1. PROCESO DE OXIDACION

Se han obtenido un total de cuarenta y dos muestras, con distintos tiempos de oxidación, distribuidos en dos series de veintiuna muestras cada una, tal como fue expuesto en el apartado 3.2.1. La serie "N", que corresponde a los productos obtenidos por oxidación de grafito ultrapuro, preparado a partir de grafito natural; y la serie "A", paralela, procedente de grafito artificial.

#### 4.1.1. Nomenclatura

Hemos adoptado una nomenclatura que nos permita, con pocos símbolos, conocer cada muestra, tanto en cuanto a su procedencia como en lo que se refiere al tiempo de ataque oxidante. Todo ello viene expuesto en la tabla 4.1.

#### 4.1.2. Serie natural ("N")

A lo largo del proceso de oxidación de este tipo de grafito se han observado los característicos cambios de color que aparecen descritos en la bibliografía (Clauss y colaboradores, 1.957).

En general, la suspensión constituida por la mezcla oxidante y el grafito pulverizado, mantiene un color negruzco en las muestras con menos de 72 horas de ataque oxidante, evolucionando a marrón en los productos sometidos a mayor tiempo de oxidación.

La suspensión obtenida al congelar la reacción tarda

TABLA 4.1.

## NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS

TIEMPO DE ATAQUE OXIDANTE	NOMENCLATURA ADOPTADA	
	GRAFITO NATURAL	GRAFITO ARTIFICIAL
1 hora	N- 1	A- 1
2	N- 2	A- 2
4	N- 4	A- 4
6	N- 6	A- 6
8	N- 8	A- 8
10	N- 10	A- 10
12	N- 12	A- 12
16	N- 16	A- 16
20	N- 20	A- 20
24	N- 24	A- 24
28	N- 28	A- 28
32	N- 32	A- 32
40	N- 40	A- 40
48	N- 48	A- 48
56	N- 56	A- 56
64	N- 64	A- 64
72	N- 72	A- 72
84	N- 84	A- 84
96	N- 96	A- 96
108	N-108	A-108
120	N-120	A-120

tanto más tiempo en sedimentar cuanto mayor es el número de horas de oxidación; dicho tiempo oscila entre algunas horas para las muestras de menos de veinte horas de ataque oxidante, hasta diez días en las de mayor tiempo de oxidación.

En las muestras con menor tiempo de oxidación, los lavados a que dichas muestras fueron sometidas se realizaron sin dificultad, pero en aquellas con más de 56 horas de ataque, el sedimento se hacía más voluminoso en los sucesivos lavados, presentando grandes dificultades para la separación del líquido sobrenadante y requeriéndose más de diez días para su sedimentación. Hay que destacar que el volumen ocupado por el sedimento ha sido tanto mayor cuanto mayor era el tiempo de oxidación, en especial para las muestras comprendidas entre 84 y 120 horas, en las que los volúmenes ocupados por el sedimento variaban entre 300 c.c. y 2.000 c.c. en los últimos lavados.

Los lavados que se realizaron con disoluciones de ácido nítrico (apartado 3.2.2.), fueron los que sedimentaban más rápidamente (desde varias horas hasta un día, aproximadamente).

Las suspensiones de las muestras con 84, 108 y 120 horas de ataque oxidante mostraban partículas brillantes, de color dorado, que no se aprecian en ninguna de las restantes muestras.

Aunque los métodos de preparación del ácido grafítico indican que cuando el líquido procedente de lavado no da reacción positiva de presencia de sulfatos el pH de la misma es neutro al tornasol, nosotros hemos apreciado la acidez con papel indicador universal Merck, encontrando que la disolución sobrenadante después del decimoquinto lavado, en el que ya da negativa la reacción de sulfatos para todos los casos estudia-

dos, siempre tenía un pH comprendido entre 5 y 6, valor que se conservaba hasta el vigésimo lavado en cada una de las muestras.

#### 4.1.3. Serie artificial ("A")

No hemos encontrado diferencias apreciables a simple vista entre los procesos de oxidación del grafito natural y del artificial utilizados en nuestras experiencias. Los cambios de coloración de las suspensiones ocurren de forma paralela, es decir, del color negruzco al marrón, para los mismos tiempos de ataque oxidante que en la serie "N".

Los lavados de las suspensiones se realizaron sin dificultad, si bien ésta aumenta con el tiempo de oxidación, al igual que en la serie "N". No obstante, aparecen claras diferencias en los tiempos de sedimentación y en el volumen de sedimento, siendo ambos notablemente inferiores en esta serie "A", en especial el volumen aparente del sedimento, que en ningún caso llegó a los 100 c.c.; al igual que en la serie "N", también en la serie "A" las muestras lavadas con disoluciones de ácido nítrico fueron las que sedimentaban en un tiempo menor.

De igual forma que en la serie "N", los valores del pH en la disolución sobrenadante después del decimoquinto lavado, medidos con papel indicador universal Merck, siempre estaban comprendidos entre 5 y 6, valor que se conservaba hasta el vigésimo lavado en cada una de las muestras.



#### 4.2. FILTRADO Y DESECADO DE LAS MUESTRAS AL AIRE

Cada una de las cuarenta y dos muestras preparadas se filtró después de nueve días de reposo, una vez realizado el vigésimo lavado, utilizando una placa filtrante del número 4, como ya ha sido descrito en el apartado 3.2.3.

El proceso de filtración se ha desarrollado de forma similar en ambas series de muestras. A medida que el tiempo de oxidación aumenta, el producto presenta un carácter coloidal más acusado, por lo que el tiempo de filtración se hace mayor. La filtración fue muy lenta en las muestras con más de 72 horas de ataque oxidante, en especial las de N-108 y N-120 siendo, además, relativamente más lenta en las muestras procedentes de grafito natural que en las procedentes de grafito artificial.

Una vez realizada la filtración, el producto obtenido se mantuvo en estufa a  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  hasta que se deshidrató lo suficiente como para poder ser triturado y posteriormente tamizado.

#### 4.3. TRITURADO Y TAMIZADO DE LAS MUESTRAS

Desecadas previamente las muestras en la estufa en las condiciones indicadas en el apartado anterior, se procedió a la operación de triturado. En ésta, se ha seguido la técnica descrita en el apartado 3.2.3., no encontrándose más diferencia apreciable entre una y otra serie que la relativamente más fácil molturación en la serie "A", para un mismo número de horas de oxidación.

Tras la operación de triturado se ha llevado a cabo el tamizado de las muestras, como se describió en el apartado 3.2.3., separándose en tres porciones, con tamaños de partícula comprendidos entre 60 y 40 micras, entre 44 y 20 micras y menores de 20 micras, respectivamente.

#### 4.4. DESECACION DE LAS MUESTRAS

Debido a su fuerte carácter higroscópico, resulta muy difícil controlar el peso de una muestra de ácido grafitico, condición previa a la realización de cualquier determinación cuantitativa. A fin de soslayar en lo posible esta dificultad se realizaron dos controles del peso de las muestras preparadas, en las condiciones ya descritas en el apartado 3.2.3., de cuyos resultados damos cuenta a continuación.

##### 4.4.1. Muestras en equilibrio en desecador con una disolución de $\text{SO}_4 \text{H}_2$

Con objeto de mantener todos los productos de la oxidación en idénticas condiciones, las muestras previamente tamizadas se mantuvieron en desecadores con disolución de ácido sulfúrico de densidad 1'24. En estas condiciones y a 20°C, aproximadamente, que ha sido la temperatura media en el laboratorio, la presión de vapor de agua de la disolución es de 12'8 mm. de Hg, que corresponde a una humedad ambiental relativa del 70%, similar al valor medio de humedad relativa del laboratorio donde se ha operado. De esta forma, se reducían a un mínimo las variaciones en el contenido de agua de las muestras du-

rante las manipulaciones.

Cada semana se renovó la disolución de ácido sulfúrico del desecador y se controló el peso de las muestras hasta que éste fue constante.

En la tabla 4.2. se recoge el peso total de cada uno de los distintos productos obtenidos, una vez alcanzada la constancia del mismo sobre una disolución de ácido sulfúrico de densidad 1'24.

#### 4.4.2. Muestras desecadas sobre $P_2O_5$

Puesto que en algunas determinaciones es necesario hacer referencia a la cantidad de ácido grafitico utilizado, deshidratado al máximo, se ha realizado la posterior deshidratación sobre  $P_2O_5$  de una porción de unos 0'5 gramos de cada muestra, hasta la obtención de peso constante en esta nueva situación.

El control de peso y la renovación del  $P_2O_5$  se realizó cada semana, hasta que en todas las muestras colocadas en un mismo desecador se reprodujeran las pesadas en dos semanas sucesivas.

En la tabla 4.3. se muestran los porcentajes de pérdida de peso de las muestras al pasar de un equilibrio con disolución de ácido sulfúrico, densidad = 1'24, a otro equilibrio con  $P_2O_5$  y el peso total obtenido de cada uno de los productos deshidratados sobre  $P_2O_5$ .

Con fines comparativos, hemos representado en la Fig.

TABLA 4.2.

PESO DE LAS MUESTRAS MANTENIDAS EN EQUILIBRIO EN PRESENCIA  
DE  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( $d = 1.24$ )

SERIE NATURAL		SERIE ARTIFICIAL	
Muestra	Peso (g)	Muestra	Peso (g)
N- 1	14'0715	A- 1	12'1374
N- 2	14'5883	A- 2	12'0244
N- 4	14'9746	A- 4	11'8777
N- 6	14'8048	A- 6	13'3193
N- 8	14'5073	A- 8	11'9690
N- 10	15'7279	A- 10	12'1664
N- 12	13'6979	A- 12	12'4359
N- 16	15'2129	A- 16	13'3657
N- 20	15'1709	A- 20	14'4872
N- 24	18'4949	A- 24	15'1730
N- 28	18'7545	A- 28	14'9698
N- 32	15'0836	A- 32	16'3164
N- 40	16'5060	A- 40	15'8953
N- 48	16'4079	A- 48	18'2570
N- 56	17'2586	A- 56	18'6073
N- 64	17'2396	A- 64	20'2438
N- 72	19'8221	A- 72	19'8275
N- 84	20'3499	A- 84	20'4596
N- 96	20'3647	A- 96	17'3716
N-108	15'8780	A-108	21'4930
N-120	19'2836	A-120	20'0911

TABLA 4.3.

PESO DE LAS MUESTRAS MANTENIDAS EN EQUILIBRIO EN PRESENCIA DE  $P_2O_5$ .

SERIE NATURAL			SERIE ARTIFICIAL		
Muestra	Pérdida de peso (%)	Peso (g)	Muestra	Pérdida de peso (%)	Peso (g)
N- 1	2'89	13'6648	A- 1	1'36	11'9723
N- 2	3'08	14'1390	A- 2	1'52	11'8416
N- 4	3'72	14'4175	A- 4	1'32	11'7209
N- 6	2'79	14'3917	A- 6	1'10	13'1728
N- 8	3'72	13'9676	A- 8	2'38	11'6841
N- 10	5'63	14'8424	A- 10	3'41	11'7515
N- 12	2'29	13'3842	A- 12	3'34	12'0205
N- 16	4'62	14'5101	A- 16	4'01	12'8297
N- 20	4'67	14'4624	A- 20	6'18	13'5919
N- 24	6'59	17'2761	A- 24	7'25	14'0730
N- 28	7'92	17'2691	A- 28	7'94	13'7812
N- 32	5'79	14'2103	A- 32	9'95	14'6929
N- 40	7'82	15'2152	A- 40	11'54	14'0610
N- 48	10'49	14'6867	A- 48	14'57	15'5970
N- 56	14'54	14'7492	A- 56	16'80	15'4813
N- 64	14'40	14'7571	A- 64	18'56	16'4866
N- 72	17'97	16'2601	A- 72	19'82	15'8977
N- 84	19'59	16'3634	A- 84	19'89	16'3902
N- 96	19'53	16'3875	A- 96	19'89	13'9164
N-108	18'86	12'8834	A-108	19'79	17'2395
N-120	19'02	15'6159	A-120	19'68	16'1372

4.1. los citados porcentajes de pérdida de peso de cada una de las muestras, correspondientes a la serie "N" y a la serie "A".

#### 4.5. ANÁLISIS QUÍMICO

En las tablas 4.4. y 4.5., se dan los resultados obtenidos del análisis elemental de los productos con distinto tiempo de oxidación utilizados en nuestras experiencias. Como ya se comentó en el apartado 2.3., se ha utilizado un horno para análisis elemental orgánico, gracias al cual hemos obtenido directamente los porcentajes de C y H de cada muestra. Con el fin de precisar mejor el contenido de oxígeno, se ha determinado -en experiencias aparte- el contenido de cenizas de cada muestra, cuyo porcentaje aparece también en las tablas 4.4. y 4.5.

El porcentaje de oxígeno encontrado para cada una de las muestras estudiadas lo hemos obtenido por diferencia, teniendo en cuenta, además, el contenido de cenizas encontrado en cada muestra. También se determinó el contenido de cenizas de los grafitos de partida, obteniéndose los siguientes porcentajes:

-- Grafito Natural = 0'03 %  
-- Grafito Artificial = 0'02 %

valores que están de acuerdo con el contenido de impurezas encontradas espectroscópicamente (Tablas 2.1. y 2.2.).

FIGURA 4.1. Porcentaje de pérdida de peso de cada una de las muestras estudiadas al ser desecadas sobre  $P_2O_5$  hasta peso constante (referido a las muestras en equilibrio en desecador con  $SO_4H_2$ , densidad=1'24).

▣ : Serie "N".

○ : Serie "A".

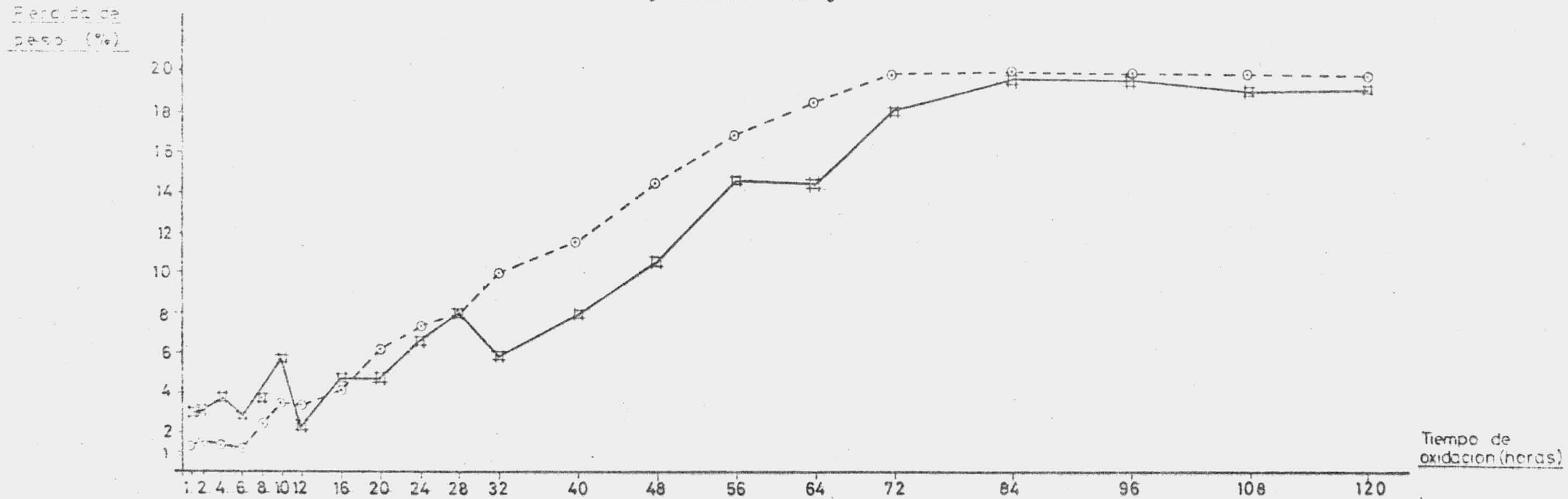


TABLA 4.4.

ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL DE LAS MUESTRAS.SERIE "N".

Muestra	% C	% H	% O	% Cenizas
N- 1	80'57	1'78	17'39	0'26
N- 2	77'55	1'72	20'62	0'11
N- 4	72'23	1'95	25'64	0'18
N- 6	77'20	3'88	18'59	0'33
N- 8	75'13	1'61	23'14	0'12
N- 10	73'38	1'61	24'31	0'70
N- 12	80'64	1'43	17'24	0'69
N- 16	75'95	1'88	21'76	0'41
N- 20	75'54	1'46	22'62	0'38
N- 24	65'55	2'93	31'17	0'35
N- 28	65'90	2'70	31'25	0'15
N- 32	69'83	1'21	28'43	0'53
N- 40	68'04	2'26	29'07	0'63
N- 48	73'04	1'32	25'08	0'56
N- 56	66'35	1'80	31'23	0'62
N- 64	63'82	1'71	33'90	0'57
N- 72	55'45	1'78	42'32	0'45
N- 84	57'40	2'19	40'03	0'38
N- 96	57'87	1'97	40'01	0'15
N-108	61'21	1'92	36'62	0'25
N-120	56'97	2'22	39'95	0'86



TABLA 4.5.

ANALISIS QUIMICO ELEMENTAL DE LAS MUESTRAS.SERIE "A".

Muestra	% C	% H	% O	% Cenizas
A- 1	96'12	0'45	3'22	0'21
A- 2	97'41	0'61	1'77	0'21
A- 4	96'12	0'43	3'05	0'40
A- 6	89'06	0'95	9'66	0'33
A- 8	93'96	0'62	5'01	0'41
A- 10	90'67	0'68	8'08	0'57
A- 12	89'92	1'42	7'93	0'73
A- 16	86'46	0'94	11'93	0'67
A- 20	81'77	0'90	16'69	0'64
A- 24	77'81	1'33	20'40	0'46
A- 28	74'42	1'26	23'88	0'44
A- 32	71'87	1'51	26'23	0'39
A- 40	72'64	1'44	25'59	0'33
A- 48	68'95	1'37	29'18	0'50
A- 56	64'46	1'61	33'38	0'55
A- 64	60'79	1'55	37'30	0'36
A- 72	56'07	1'86	41'78	0'29
A- 84	57'55	2'01	40'09	0'35
A- 96	57'43	1'89	40'31	0'37
A-108	57'66	1'88	39'90	0'56
A-120	57'28	1'97	39'80	0'95

#### 4.6. DIFRACCION DE RAYOS X

Las figuras 4.2. y 4.3., corresponden a los diagramas de difracción de rayos X de los diversos productos resultantes de la oxidación del grafito natural y artificial, respectivamente, preparados para esta investigación. Los citados diagramas han sido obtenidos por la técnica Debye-Scherrer, tal como se ha descrito en el apartado 3.4.

Aunque las figuras muestran cómo evoluciona el espaciado interlaminar del grafito de uno y otro origen a lo largo del proceso de oxidación, en las fotografías obtenidas no aparecen con suficiente claridad algunas de las líneas más débiles, que se aprecian por observación directa en el negativo de los diagramas. Por ese motivo en las tablas 4.6 y 4.7. se han expuesto los valores de los espaciados interlaminares de las correspondientes líneas y la intensidad relativa de las mismas.

#### 4.7. RETENCION DE $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$

Para conocer cómo evolucionan las propiedades cambiadoras de los productos de oxidación del grafito con el tiempo de ataque oxidante, se prepararon suspensiones con 0'5000 gramos de los diversos productos en 100 c.c. de agua destilada exenta de  $\text{CO}_2$ , como se especifica en el apartado 3.5., sobre las que se llevaron a cabo los procedimientos de cambio allí descritos.

Antes de iniciarse cualquier proceso de cambio se determinó el pH de la suspensión, introduciendo en la misma los

TABLA 4.6.

ESPACIADOS INTERLAMINARES DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION DEL GRAFITO NATURAL

Muestra	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
N- 1		3'36 f	2'14 d	2'03 m	1'67 md	1'24 m	1'16 md	
N- 2		3'39 f	2'14 d	2'04 m	1'69 md	1'23 m	1'16 md	
N- 4		3'36 mf	2'14 d	2'03 m	1'68 d	1'24 m	1'16 d	
N- 6		3'36 f	2'14 d	2'04 m	1'68 md	1'24 m	1'16 d	
N- 8		3'36 mf	2'14 m	2'03 m	1'68 d	1'24 m	1'16 d	
N- 10		3'36 mf	2'15 m	2'06 m	1'69 d	1'24 m	1'17 m	
N- 12		3'36 mf	2'13 f	2'03 f	1'68 m	1'24 f	1'16 m	
N- 16	6'94 d	3'33 f	2'12 m	2'02 m	1'67 md	1'23 m	1'16 md	
N- 20	6'94 d	3'36 f	2'14 m	2'04 m	1'68 md	1'24 m	1'17 d	
N- 24	7'22 m	3'36 mf	2'14 m	2'04 m	1'68 d	1'24 m	1'16 d	
N- 28	7'22 m	3'39 m	2'16 m			1'24 d	1'17 md	
N- 32	7'07 f	3'46 md	2'14 m			1'24 d		
N- 40	6'68 m	3'33 d	2'12 m			1'23 d		
N- 48	6'94 f	3'46 md	2'14 m			1'23 d		
N- 56	6'80 mf		2'15 m	2'04 md		1'24 md		
N- 64	7'22 mf		2'15 f			1'24 d		
N- 72	6'92 mf		2'14 f			1'24 d	1'17 md	
N- 84	7'05 mf		2'14 f			1'24 d		
N- 96	7'06 mf		2'15 f			1'24 d	1'18 md	
N-108	6'88 mf		2'14 f			1'24 md		
N-120	6'92 mf		2'14 m			1'24 md	1'17 md	

TABLA 4.7.

ESPACIADOS INTERLAMINARES DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION DEL GRAFITO ARTIFICIAL

Muestra	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
A- 1		3'36 f	2'14 d	2'03 md	1'69 d	1'24 d	1'16 md
A- 2		3'36 mf	2'14 m	2'03 d	1'68 d	1'24 m	1'16 md
A- 4		3'39 mf	2'14 m	2'04 m	1'69 m	1'24 d	1'16 d
A- 6		3'33 f	2'12 md	2'03 md	1'67 md	1'23 d	1'15 md
A- 8		3'36 mf	2'14 m	2'04 m	1'69 m	1'24 m	1'16 d
A- 10		3'36 mf	2'14 m	2'03 m	1'68 m	1'23 m	1'15 d
A- 12		3'36 mf	2'14 m	2'04 d	1'69 m	1'24 m	1'16 d
A- 16	6'80 md	3'36 mf	2'12 m	2'03 md	1'67 d	1'23 m	1'15 md
A- 20	6'80 md	3'36 mf	2'12 m	2'03 md	1'68 md	1'23 m	1'16 md
A- 24	6'80 md	3'36 mf	2'12 m	2'03 md	1'67 md	1'23 d	1'15 md
A- 28	6'94 m	3'36 mf	2'14 m	2'03 d	1'69 d	1'24 m	1'16 d
A- 32	7'07 f	3'39 f	2'15 m		1'70 md	1'25 d	1'17 md
A- 40	7'21 mf	3'42 f	2'16 m	2'04 m	1'70 md	1'25 d	1'17 md
A- 48	7'07 mf	3'39 d	2'15 f			1'24 m	
A- 56	7'21 mf		2'15 f			1'24 d	
A- 64	7'21 mf		2'16 f	2'00 d		1'25 m	
A- 72	7'37 mf	3'36 d	2'15 f			1'25 m	
A- 84	7'37 mf		2'14 m			1'24 d	
A- 96	7'69 mf	3'36 md	2'15 m	1'99 md		1'25 d	
A-108	7'12 mf		2'14 m			1'24 md	
A-120	7'22 mf		2'14 f			1'24 d	

electrodos del medidor de pH y manteniendo la suspensión en agitación continua, en atmósfera inerte de nitrógeno. El valor del pH se hacía constante entre uno y dos minutos después de iniciada la agitación y dicho tiempo fue sensiblemente el mismo para todas las muestras de una misma serie, independientemente del tiempo de oxidación y para las dos series con que se ha operado.

En la tabla 4.8. se exponen los valores medios de dichos pHs iniciales determinados en las diferentes valoraciones realizadas (del orden de veinte para cada muestra) y las desviaciones típicas obtenidas para cada caso. En la figura 4.4. se representan los datos de la tabla 4.8. en los que se refleja la desviación típica.

Alcanzada la constancia de pH en cada una de las suspensiones preparadas se añadió, desde una bureta, tal como se ha descrito en el apartado 3.5., disolución del cloruro alcalino con el que se operaba en cada caso hasta completar la adición total de 100 c.c.

En las tablas 4.9. a 4.50., se han recogido los valores medios del pH de las suspensiones al añadir, de forma intermitente, las disoluciones de los haluros alcalinos a las distintas concentraciones estudiadas. Por razones de simplificación, sólo exponemos en las citadas tablas los valores medios del pH correspondiente a la adición de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 y 100 c.c.

Para apreciar mejor la evolución del valor medio del pH de las suspensiones en función del volumen de cloruro alcalino añadido, hemos representado en las Fig. 4.5 a 4.10., esta

TABLA 4.8.

PH INICIAL DE LAS SUSPENSIONES (0'5000 gr. de ácido  
grafítico/100 c.c. de agua)

TIEMPO DE OXIDACION (Horas)	SERIE "N"		SERIE "A"	
	Valor medio	Desviación típica	Valor medio	Desviación típica
1	3'23	0'04	3'85	0'05
2	3'13	0'06	3'88	0'04
4	3'34	0'04	3'73	0'03
6	3'52	0'07	3'77	0'05
8	3'14	0'02	3'50	0'03
10	3'26	0'03	3'32	0'03
12	3'13	0'03	3'25	0'01
16	3'26	0'02	3'36	0'02
20	3'17	0'04	3'14	0'02
24	3'54	0'03	2'99	0'02
28	3'35	0'03	3'05	0'01
32	3'26	0'03	3'07	0'02
40	3'27	0'03	3'07	0'02
48	3'40	0'02	3'34	0'02
56	3'31	0'03	3'16	0'02
64	3'21	0'02	3'12	0'02
72	3'25	0'02	3'04	0'02
84	3'12	0'02	2'91	0'01
96	3'16	0'03	3'06	0'02
108	3'16	0'03	2'99	0'03
120	3'08	0'02	2'95	0'02

FIGURA 4.4. PH de las suspensiones iniciales en función del tiempo de oxidación.  $[pH = pH_{\text{medio}} \pm \sigma]$

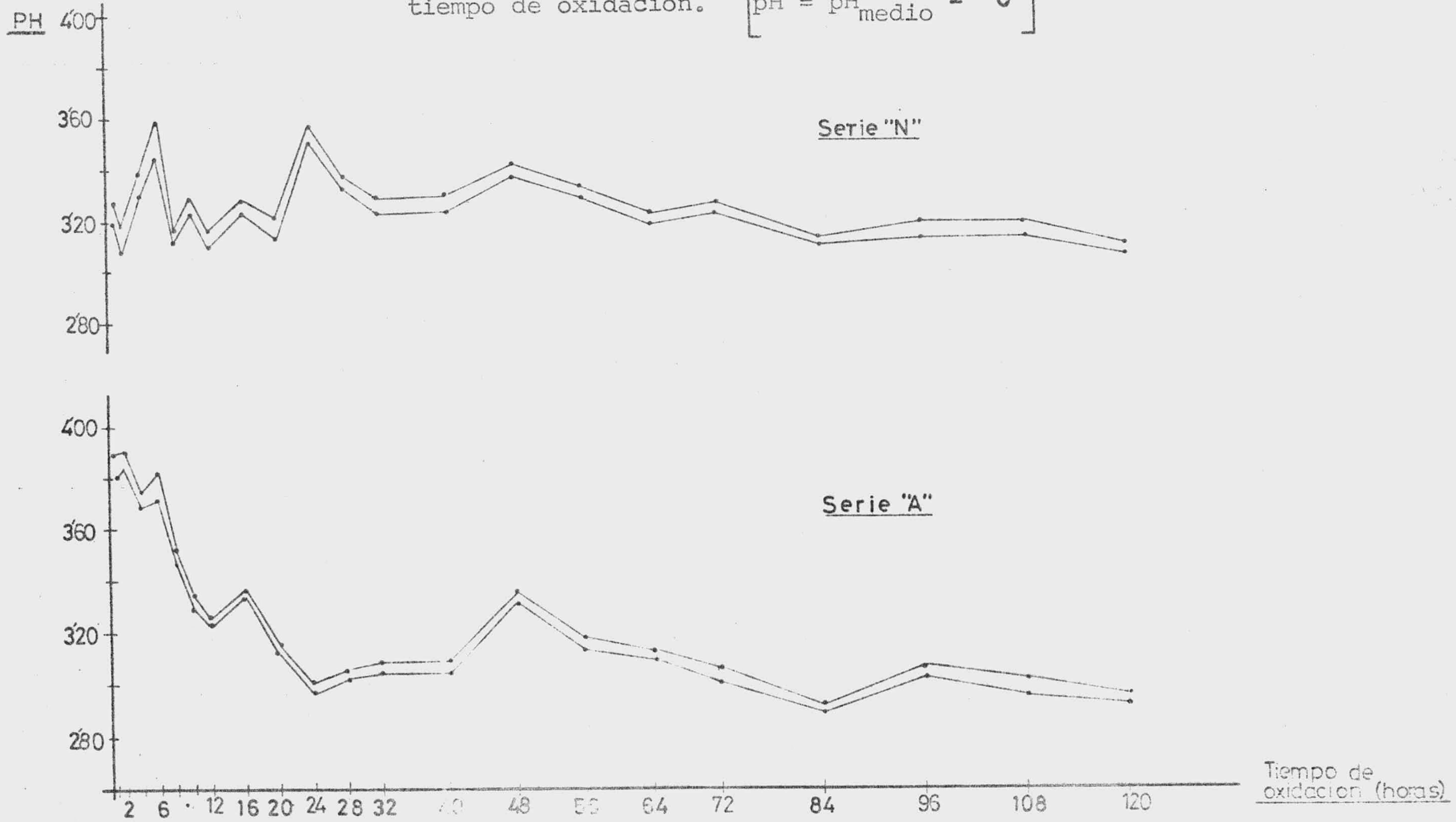


TABLA 4.9.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-1

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'22	3'22	3'18	3'26	3'22	3'15	3'29	3'28	3'27
2	3'22	3'21	3'17	3'26	3'22	3'15	3'31	3'29	3'28
3	3'21	3'22	3'16	3'26	3'22	3'15	3'32	3'30	3'29
4	3'23	3'23	3'16	3'26	3'22	3'14	3'33	3'31	3'30
5	3'23	3'24	3'15	3'26	3'22	3'14	3'34	3'32	3'31
10	3'24	3'24	3'14	3'26	3'21	3'14	3'37	3'35	3'34
15	3'25	3'24	3'13	3'27	3'21	3'13	3'40	3'36	3'35
20	3'28	3'24	3'12	3'28	3'21	3'13	3'42	3'38	3'37
25	3'29	3'24	3'12	3'29	3'20	3'13	3'44	3'39	3'38
30	3'31	3'23	3'11	3'29	3'20	3'12	3'45	3'40	3'39
35	3'31	3'23	3'10	3'30	3'20	3'12	3'47	3'41	3'40
40	3'32	3'23	3'09	3'31	3'20	3'12	3'48	3'42	3'41
45	3'33	3'23	3'08	3'32	3'21	3'13	3'49	3'43	3'42
50	3'34	3'23	3'08	3'32	3'21	3'11	3'50	3'44	3'42
55	3'36	3'24	3'07	3'33	3'21	3'11	3'51	3'44	3'43
60	3'37	3'24	3'06	3'34	3'21	3'11	3'52	3'45	3'44
65	3'37	3'24	3'06	3'36	3'22	3'11	3'53	3'45	3'44
70	3'38	3'24	3'05	3'37	3'22	3'10	3'54	3'46	3'45
75	3'39	3'24	3'04	3'38	3'23	3'10	3'55	3'47	3'46
80	3'40	3'25	3'04	3'39	3'23	3'11	3'56	3'48	3'46
85	3'41	3'25	3'03	3'40	3'24	3'10	3'57	3'48	3'47
90	3'42	3'25	3'02	3'41	3'24	3'10	3'59	3'49	3'48
95	3'42	3'26	3'01	3'42	3'25	3'10	3'59	3'50	3'48
100	3'43	3'26	3'00	3'43	3'26	3'10	3'60	3'51	3'49



TABLA 4.10.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-2

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'10	3'14	3'11	3'07	3'09	3'20	3'19	3'21	3'17
2	3'12	3'14	3'09	3'08	3'08	3'21	3'19	3'22	3'18
3	3'14	3'14	3'08	3'09	3'09	3'21	3'20	3'23	3'19
4	3'14	3'14	3'08	3'09	3'08	3'20	3'21	3'24	3'20
5	3'15	3'15	3'06	3'09	3'08	3'20	3'22	3'25	3'21
10	3'18	3'14	3'03	3'10	3'07	3'19	3'24	3'27	3'25
15	3'20	3'15	3'00	3'10	3'06	3'17	3'27	3'29	3'27
20	3'21	3'15	2'96	3'11	3'05	3'16	3'29	3'30	3'29
25	3'23	3'14	2'94	3'12	3'05	3'15	3'30	3'31	3'30
30	3'24	3'15	2'90	3'11	3'04	3'14	3'31	3'32	3'31
35	3'25	3'15	2'89	3'11	3'04	3'13	3'32	3'33	3'32
40	3'20	3'15	2'87	3'11	3'04	3'12	3'34	3'34	3'33
45	3'27	3'15	2'85	3'10	3'05	3'11	3'35	3'35	3'34
50	3'28	3'15	2'85	3'11	3'05	3'11	3'37	3'36	3'34
55	3'29	3'15	2'84	3'12	3'05	3'10	3'38	3'36	3'35
60	3'30	3'15	2'83	3'13	3'06	3'10	3'39	3'37	3'36
65	3'32	3'16	2'82	3'14	3'06	3'09	3'40	3'38	3'36
70	3'33	3'16	2'81	3'15	3'07	3'09	3'41	3'38	3'37
75	3'34	3'16	2'81	3'16	3'07	3'09	3'43	3'39	3'37
80	3'34	3'16	2'80	3'17	3'08	3'08	3'44	3'40	3'38
85	3'35	3'17	2'80	3'19	3'08	3'08	3'45	3'40	3'39
90	3'36	3'17	2'79	3'20	3'09	3'08	3'46	3'41	3'40
95	3'37	3'17	2'79	3'22	3'10	3'08	3'47	3'41	3'40
100	3'38	3'18	2'79	3'24	3'10	3'08	3'48	3'42	3'41

TABLA 4.11.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-4

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'33	3'30	3'32	3'31	3'24	3'41	3'41	3'37	3'37
2	3'33	3'33	3'31	3'32	3'22	3'41	3'43	3'39	3'38
3	3'33	3'33	3'29	3'32	3'21	3'41	3'44	3'39	3'39
4	3'34	3'33	3'29	3'32	3'20	3'40	3'44	3'41	3'40
5	3'35	3'35	3'28	3'33	3'19	3'40	3'45	3'41	3'41
10	3'36	3'35	3'27	3'33	3'15	3'39	3'49	3'44	3'43
15	3'37	3'35	3'26	3'34	3'12	3'37	3'51	3'43	3'45
20	3'38	3'35	3'25	3'35	3'10	3'36	3'53	3'47	3'46
25	3'40	3'35	3'25	3'36	3'09	3'34	3'55	3'48	3'47
30	3'41	3'34	3'23	3'36	3'08	3'33	3'56	3'49	3'48
35	3'42	3'35	3'23	3'36	3'08	3'32	3'57	3'50	3'49
40	3'43	3'34	3'22	3'36	3'08	3'31	3'58	3'51	3'50
45	3'43	3'34	3'21	3'37	3'08	3'30	3'59	3'51	3'50
50	3'45	3'35	3'20	3'38	3'08	3'29	3'61	3'52	3'51
55	3'46	3'35	3'19	3'39	3'08	3'29	3'62	3'53	3'52
60	3'47	3'35	3'18	3'40	3'09	3'28	3'63	3'54	3'53
65	3'48	3'36	3'17	3'41	3'09	3'28	3'64	3'54	3'54
70	3'48	3'36	3'16	3'41	3'10	3'27	3'64	3'55	3'54
75	3'49	3'36	3'15	3'42	3'10	3'27	3'65	3'56	3'55
80	3'50	3'37	3'15	3'43	3'11	3'26	3'66	3'56	3'56
85	3'51	3'37	3'13	3'44	3'11	3'26	3'67	3'57	3'57
90	3'52	3'38	3'12	3'45	3'12	3'26	3'68	3'58	3'58
95	3'53	3'38	3'11	3'46	3'12	3'25	3'69	3'59	3'59
100	3'54	3'39	3'10	3'47	3'13	3'25	3'70	3'60	3'60

TABLA 4.12.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL ANADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-6

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'53	3'52	3'48	3'39	3'55	3'53	3'59	3'59	3'63
2	3'54	3'51	3'48	3'39	3'56	3'53	3'59	3'60	3'64
3	3'54	3'52	3'47	3'36	3'56	3'53	3'60	3'61	3'65
4	3'54	3'51	3'46	3'39	3'57	3'53	3'60	3'61	3'65
5	3'55	3'50	3'45		3'57	3'52	3'61	3'62	3'66
10	3'56	3'50	3'43	3'41	3'57	3'51	3'63	3'63	3'67
15	3'58	3'50	3'41	3'41	3'57	3'49	3'65	3'65	3'68
20	3'59	3'50	3'39	3'42	3'57	3'48	3'67	3'66	3'69
25	3'60	3'50	3'37	3'42	3'57	3'47	3'68	3'67	3'69
30	3'61	3'50	3'35	3'43	3'58	3'46	3'70	3'68	3'70
35	3'63	3'50	3'34	3'43	3'58	3'45	3'71	3'69	3'70
40	3'64	3'50	3'33	3'44	3'58	3'44	3'72	3'69	3'71
45	3'65	3'51	3'32	3'44	3'59	3'44	3'74	3'70	3'71
50	3'66	3'51	3'31	3'44	3'59	3'43	3'75	3'71	3'72
55	3'67	3'51	3'30	3'45	3'60	3'42	3'77	3'72	3'72
60	3'67	3'51	3'29	3'46	3'60	3'42	3'78	3'73	3'73
65	3'69	3'52	3'28	3'47	3'60	3'42	3'79	3'73	3'73
70	3'69	3'53	3'27	3'48	3'61	3'41	3'80	3'74	3'74
75	3'70	3'53	3'26	3'49	3'61	3'41	3'82	3'74	3'74
80	3'71	3'54	3'26	3'49	3'62	3'41	3'83	3'75	3'75
85	3'72	3'54	3'25	3'50	3'63	3'40	3'83	3'76	3'75
90	3'73	3'55	3'25	3'51	3'63	3'41	3'84	3'77	3'76
95	3'74	3'55	3'24	3'52	3'64	3'40	3'86	3'77	3'76
100	3'74	3'56	3'24	3'53	3'64	3'40	3'86	3'78	3'77

TABLA 4.13.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-8

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'13	3'16	3'14	3'16	3'16	3'18	3'17	3'18	3'18
2	3'14	3'16	3'13	3'15	3'17	3'19	3'18	3'20	3'19
3	3'14	3'16	3'13	3'15	3'17	3'19	3'19	3'21	3'20
4	3'15	3'16	3'13	3'16	3'18	3'20	3'20	3'21	3'21
5	3'16	3'16	3'13	3'16	3'18	3'20	3'21	3'22	3'21
10	3'17	3'16	3'08	3'16	3'19	3'19	3'23	3'25	3'23
15	3'20	3'15	3'05	3'17	3'19	3'18	3'26	3'27	3'25
20	3'21	3'14	3'02	3'17	3'19	3'16	3'27	3'29	3'27
25	3'22	3'14	3'00	3'18	3'19	3'15	3'29	3'30	3'28
30	3'23	3'14	2'98	3'18	3'20	3'14	3'31	3'30	3'29
35	3'24	3'14	2'98	3'19	3'20	3'13	3'32	3'31	3'30
40	3'25	3'14	2'97	3'19	3'20	3'12	3'33	3'31	3'31
45	3'26	3'14	2'97	3'20	3'20	3'11	3'35	3'32	3'32
50	3'26	3'14	2'96	3'21	3'20	3'10	3'36	3'33	3'32
55	3'28	3'14	2'94	3'21	3'21	3'10	3'38	3'33	3'33
60	3'29	3'14	2'93	3'21	3'21	3'09	3'39	3'34	3'34
65	3'29	3'14	2'92	3'22	3'22	3'09	3'40	3'34	3'34
70	3'31	3'15	2'92	3'23	3'22	3'08	3'41	3'35	3'34
75	3'31	3'15	2'92	3'24	3'22	3'08	3'42	3'35	3'35
80	3'32	3'16	2'91	3'26	3'23	3'07	3'43	3'36	3'35
85	3'33	3'16	2'91	3'26	3'23	3'07	3'44	3'36	3'35
90	3'34	3'16	2'90	3'27	3'23	3'07	3'45	3'37	3'36
95	3'35	3'16	2'90	3'28	3'24	3'07	3'46	3'37	3'36
100	3'36	3'17	2'90	3'28	3'24	3'06	3'47	3'37	3'37

TABLA 4.14.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-10

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'26	3'25	3'23	3'21	3'31	3'27	3'27	3'27	3'31
2	3'27	3'26	3'21	3'23	3'32	3'28	3'28	3'28	3'33
3	3'26	3'26	3'23	3'24	3'32	3'28	3'29	3'30	3'34
4	3'27	3'27	3'23	3'25	3'33	3'28	3'30	3'30	3'35
5	3'27	3'27	3'23	3'25	3'33	3'28	3'31	3'31	3'36
10	3'29	3'28	3'22	3'27	3'33	3'27	3'33	3'34	3'38
15	3'30	3'28	3'22	3'28	3'34	3'26	3'36	3'36	3'40
20	3'32	3'28	3'21	3'30	3'34	3'25	3'38	3'37	3'41
25	3'32	3'27	3'19	3'31	3'34	3'24	3'40	3'39	3'42
30	3'34	3'27	3'17	3'32	3'34	3'23	3'42	3'40	3'43
35	3'34	3'27	3'17	3'34	3'34	3'22	3'43	3'41	3'43
40	3'36	3'27	3'16	3'35	3'35	3'21	3'45	3'42	3'44
45	3'37	3'27	3'14	3'36	3'35	3'21	3'46	3'42	3'45
50	3'38	3'28	3'13	3'37	3'35	3'20	3'48	3'43	3'45
55	3'38	3'28	3'11	3'39	3'35	3'19	3'49	3'44	3'46
60	3'40	3'28	3'09	3'40	3'36	3'19	3'50	3'45	3'46
65	3'41	3'28	3'08	3'41	3'36	3'18	3'52	3'46	3'47
70	3'42	3'28	3'08	3'42	3'36	3'18	3'53	3'46	3'47
75	3'43	3'29	3'08	3'43	3'37	3'17	3'54	3'47	3'48
80	3'44	3'29	3'07	3'44	3'37	3'17	3'55	3'48	3'48
85	3'45	3'29	3'07	3'45	3'38	3'17	3'56	3'49	3'49
90	3'46	3'30	3'06	3'46	3'38	3'16	3'57	3'49	3'49
95	3'46	3'30	3'06	3'47	3'38	3'17	3'58	3'50	3'50
100	3'47	3'31	3'05	3'48	3'39	3'16	3'59	3'51	3'50

TABLA 4.15.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-12

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'14	3'13	3'11	3'07	3'17	3'17	3'18	3'19	3'15
2	3'15	3'13	3'11	3'08	3'18	3'18	3'20	3'21	3'16
3	3'15	3'13	3'11	3'08	3'19	3'18	3'21	3'22	3'17
4	3'16	3'13	3'10	3'09	3'20	3'18	3'22	3'23	3'18
5	3'16	3'13	3'10	3'10	3'20	3'18	3'22	3'24	3'19
10	3'19	3'15	3'09	3'12	3'21	3'18	3'26	3'27	3'22
15	3'20	3'15	3'08	3'13	3'21	3'17	3'28	3'28	3'24
20	3'22	3'15	3'07	3'15	3'22	3'16	3'30	3'30	3'26
25	3'24	3'15	3'06	3'16	3'22	3'14	3'32	3'31	3'27
30	3'25	3'15	3'05	3'18	3'22	3'14	3'34	3'32	3'28
35	3'26	3'14	3'04	3'19	3'22	3'12	3'35	3'33	3'29
40	3'27	3'14	3'03	3'21	3'23	3'12	3'37	3'33	3'30
45	3'28	3'14	3'02	3'22	3'23	3'11	3'38	3'34	3'31
50	3'29	3'14	3'01	3'23	3'23	3'10	3'39	3'35	3'32
55	3'30	3'14	3'00	3'24	3'24	3'10	3'40	3'36	3'32
60	3'32	3'15	2'99	3'25	3'24	3'09	3'42	3'36	3'33
65	3'32	3'15	2'99	3'27	3'24	3'08	3'43	3'37	3'34
70	3'33	3'15	2'97	3'28	3'25	3'08	3'44	3'37	3'35
75	3'35	3'15	2'96	3'29	3'25	3'08	3'45	3'38	3'36
80	3'36	3'15	2'95	3'30	3'26	3'08	3'46	3'39	3'37
85	3'37	3'16	2'94	3'31	3'26	3'07	3'47	3'39	3'38
90	3'37	3'16	2'93	3'33	3'27	3'07	3'48	3'40	3'38
95	3'38	3'16	2'92	3'33	3'27	3'07	3'49	3'40	3'39
100	3'40	3'17	2'91	3'35	3'28	3'07	3'50	3'41	3'40

TABLA 4.16.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-16

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'22	3'27	3'26	3'24	3'27	3'27	3'28	3'28	3'31
2	3'24	3'28	3'26	3'25	3'28	3'28	3'28	3'29	3'32
3	3'24	3'28	3'26	3'26	3'28	3'28	3'29	3'31	3'33
4	3'24	3'28	3'26	3'26	3'29	3'28	3'30	3'31	3'34
5	3'25	3'28	3'26	3'27	3'29	3'28	3'30	3'32	3'34
10	3'26	3'29	3'24	3'28	3'30	3'27	3'33	3'35	3'36
15	3'27	3'30	3'24	3'29	3'30	3'26	3'35	3'36	3'38
20	3'29	3'29	3'23	3'31	3'30	3'25	3'37	3'38	3'39
25	3'30	3'30	3'22	3'32	3'30	3'24	3'39	3'39	3'39
30	3'31	3'29	3'21	3'32	3'31	3'22	3'41	3'40	3'40
35	3'32	3'29	3'20	3'33	3'31	3'21	3'42	3'40	3'41
40	3'33	3'29	3'19	3'34	3'31	3'21	3'44	3'41	3'41
45	3'34	3'29	3'18	3'36	3'31	3'20	3'45	3'42	3'42
50	3'35	3'30	3'17	3'37	3'32	3'19	3'46	3'43	3'42
55	3'36	3'30	3'16	3'38	3'32	3'19	3'47	3'43	3'43
60	3'37	3'30	3'15	3'39	3'32	3'18	3'48	3'44	3'43
65	3'38	3'30	3'14	3'40	3'33	3'17	3'49	3'45	3'44
70	3'39	3'30	3'13	3'41	3'33	3'17	3'50	3'45	3'44
75	3'40	3'31	3'12	3'42	3'34	3'17	3'51	3'46	3'45
80	3'41	3'31	3'11	3'43	3'34	3'16	3'52	3'47	3'45
85	3'42	3'31	3'10	3'44	3'35	3'16	3'53	3'47	3'46
90	3'43	3'32	3'09	3'45	3'35	3'16	3'55	3'48	3'46
95	3'44	3'32	3'08	3'46	3'36	3'15	3'55	3'48	3'47
100	3'46	3'33	3'06	3'47	3'36	3'15	3'56	3'49	3'47

TABLA 4.17.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-20

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'14	3'18	3'20	3'13	3'21	3'20	3'20	3'20	3'20
2	3'14	3'18	3'16	3'14	3'22	3'21	3'21	3'22	3'21
3	3'14	3'18	3'15	3'14	3'23	3'21	3'21	3'23	3'22
4	3'16	3'18	3'16	3'15	3'23	3'21	3'22	3'23	3'23
5	3'17	3'18	3'16	3'15	3'23	3'21	3'23	3'24	3'24
10	3'19	3'18	3'15	3'18	3'24	3'20	3'26	3'27	3'26
15	3'21	3'17	3'13	3'20	3'25	3'19	3'28	3'29	3'28
20	3'22	3'17	3'12	3'22	3'25	3'17	3'30	3'30	3'30
25	3'24	3'18	3'10	3'23	3'25	3'17	3'32	3'31	3'30
30	3'25	3'17	3'08	3'25	3'26	3'15	3'33	3'32	3'31
35	3'26	3'18	3'06	3'26	3'26	3'14	3'35	3'33	3'32
40	3'26	3'18	3'05	3'28	3'26	3'13	3'36	3'34	3'32
45	3'28	3'18	3'04	3'29	3'26	3'12	3'37	3'34	3'33
50	3'29	3'18	3'03	3'30	3'27	3'10	3'39	3'35	3'33
55	3'30	3'18	3'01	3'32	3'27	3'10	3'40	3'36	3'34
60	3'31	3'18	3'00	3'33	3'28	3'10	3'41	3'37	3'35
65	3'32	3'19	2'99	3'33	3'28	3'09	3'42	3'37	3'35
70	3'33	3'19	2'99	3'36	3'28	3'09	3'43	3'38	3'36
75	3'33	3'20	2'98	3'37	3'29	3'08	3'44	3'38	3'36
80	3'34	3'20	2'98	3'38	3'30	3'08	3'45	3'39	3'37
85	3'35	3'21	2'97	3'39	3'30	3'07	3'46	3'40	3'38
90	3'36	3'21	2'96	3'40	3'30	3'07	3'47	3'40	3'38
95	3'37	3'22	2'96	3'41	3'31	3'07	3'48	3'41	3'39
100	3'38	3'23	2'95	3'42	3'31	3'07	3'49	3'41	3'39



TABLA 4.18.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-24

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'55	3'54	3'54	—	3'55	3'54	3'53	3'55	3'54
2	3'55	3'55	3'53	3'47	3'55	3'54	3'54	3'56	3'55
3	3'55	3'55	3'53	3'47	3'56	3'55	3'55	3'57	3'56
4	3'55	3'56	3'53	3'47	3'56	3'54	3'55	3'57	3'56
5	3'55	3'55	3'52	3'48	3'56	3'54	3'56	3'58	3'57
10	3'58	3'56	3'50	3'50	3'56	3'52	3'58	3'59	3'58
15	3'59	3'56	3'48	3'51	3'56	3'51	3'60	3'61	3'59
20	3'60	3'56	3'47	3'51	3'57	3'49	3'61	3'62	3'60
25	3'62	3'56	3'46	3'52	3'57	3'48	3'63	3'62	3'61
30	3'62	3'56	3'45	3'53	3'57	3'46	3'64	3'63	3'61
35	3'64	3'56	3'44	3'54	3'57	3'45	3'65	3'64	3'62
40	3'64	3'56	3'42	3'55	3'57	3'44	3'67	3'64	3'62
45	3'65	3'56	3'41	3'56	3'57	3'43	3'68	3'65	3'63
50	3'65	3'57	3'40	3'57	3'58	3'43	3'69	3'65	3'63
55	3'67	3'57	3'38	3'58	3'58	3'42	3'70	3'66	3'64
60	3'68	3'58	3'37	3'60	3'58	3'41	3'71	3'67	3'64
65	3'69	3'58	3'36	3'61	3'59	3'40	3'72	3'67	3'65
70	3'70	3'59	3'35	3'62	3'52	3'40	3'73	3'68	3'65
75	3'71	3'60	3'34	3'63	3'60	3'39	3'74	3'68	3'65
80	3'72	3'60	3'33	3'64	3'60	3'40	3'75	3'69	3'66
85	3'72	3'61	3'32	3'66	3'61	3'68	3'76	3'69	3'66
90	3'73	3'61	3'31	3'67	3'61	3'38	3'77	3'69	3'66
95	3'73	3'62	3'30	3'68	3'62	3'38	3'78	3'70	3'67
100	3'75	3'63	3'29	3'70	3'63	3'37	3'79	3'70	3'67

TABLA 4.19.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-28

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'35	3'35	3'31	3'34	3'39	3'50	3'37	3'36	3'37
2	3'35	3'36	3'30	3'34	3'40	3'37	3'38	3'37	3'38
3	3'36	3'36	3'30	3'35	3'40	3'37	3'38	3'38	3'38
4	3'36	3'36	3'29	3'35	3'40	3'37	3'39	3'39	3'39
5	3'37	3'36	3'29	3'35	3'40	3'37	3'39	3'40	3'40
10	3'39	3'37	3'27	3'37	3'41	3'35	3'42	3'42	3'41
15	3'40	3'37	3'25	3'39	3'41	3'34	3'44	3'43	3'42
20	3'42	3'37	3'23	3'40	3'41	3'33	3'46	3'44	3'43
25	3'43	3'37	3'22	3'42	3'42	3'31	3'47	3'45	3'44
30	3'44	3'37	3'21	3'43	3'42	3'30	3'49	3'46	3'44
35	3'45	3'37	3'19	3'44	3'42	3'28	3'50	3'47	3'45
40	3'46	3'37	3'18	3'46	3'42	3'27	3'51	3'48	3'46
45	3'47	3'37	3'17	3'47	3'42	3'26	3'52	3'48	3'46
50	3'48	3'37	3'16	3'48	3'43	3'25	3'53	3'49	3'47
55	3'49	3'38	3'15	3'49	3'43	3'25	3'55	3'50	3'47
60	3'50	3'38	3'14	3'50	3'44	3'24	3'56	3'50	3'48
65	3'51	3'38	3'12	3'50	3'44	3'24	3'57	3'51	3'48
70	3'52	3'39	3'12	3'51	3'44	3'23	3'58	3'52	3'49
75	3'53	3'39	3'11	3'52	3'45	3'22	3'59	3'52	3'49
80	3'54	3'40	3'10	3'53	3'45	3'22	3'60	3'53	3'50
85	3'55	3'40	3'09	3'54	3'46	3'21	3'61	3'53	3'50
90	3'55	3'40	3'08	3'55	3'46	3'21	3'62	3'54	3'51
95	3'56	3'41	3'07	3'56	3'46	3'21	3'62	3'54	3'51
100	3'57	3'42	3'07	3'57	3'47	3'20	3'63	3'55	3'52

TABLA 4.20.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-32

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'25	3'26	3'16	3'24	3'30	3'27	3'27	3'26	3'27
2	3'25	3'26	3'17	3'25	3'30	3'27	3'28	3'26	3'28
3	3'26	3'26	3'12	3'25	3'30	3'27	3'28	3'27	3'29
4	3'26	3'25	3'12	3'26	3'30	3'27	3'29	3'28	3'29
5	3'28	3'26	3'12	3'26	3'30	3'26	3'29	3'29	3'30
10	3'29	3'24	3'10	3'28	3'30	3'25	3'32	3'31	3'32
15	3'30	3'24	3'07	3'29	3'31	3'23	3'34	3'33	3'33
20	3'32	3'23	3'05	3'31	3'31	3'22	3'35	3'34	3'34
25	3'33	3'23	3'03	3'32	3'31	3'21	3'37	3'35	3'35
30	3'34	3'22	3'03	3'33	3'31	3'19	3'38	3'35	3'36
35	3'35	3'23	3'02	3'35	3'31	3'18	3'40	3'36	3'36
40	3'36	3'22	3'03	3'36	3'31	3'17	3'41	3'37	3'37
45	3'37	3'23	3'02	3'37	3'32	3'16	3'42	3'37	3'37
50	3'39	3'23	3'02	3'38	3'32	3'16	3'43	3'38	3'38
55	3'39	3'23	3'02	3'39	3'32	3'14	3'45	3'38	3'38
60	3'40	3'24	3'02	3'40	3'33	3'14	3'46	3'39	3'39
65	3'41	3'24	3'01	3'41	3'33	3'13	3'47	3'39	3'39
70	3'42	3'25	3'00	3'42	3'33	3'13	3'48	3'40	3'40
75	3'43	3'26	3'00	3'43	3'34	3'12	3'49	3'40	3'40
80	3'44	3'26	3'00	3'44	3'34	3'12	3'50	3'41	3'41
85	3'44	3'27	2'98	3'45	3'35	3'12	3'51	3'42	3'41
90	3'46	3'27	2'98	3'46	3'35	3'11	3'52	3'42	3'41
95	3'46	3'28	2'98	3'46	3'35	3'11	3'53	3'43	3'42
100	3'47	3'28	2'97	3'47	3'36	3'11	3'54	3'43	3'42

TABLA 4.21.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-40

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'25	3'26	3'26	3'28	3'30	3'31	3'27	3'31	3'31
2	3'26	3'25	3'24	3'29	3'30	3'30	3'27	3'31	3'32
3	3'28	3'27	3'22	3'29	3'31	3'30	3'28	3'32	3'33
4	3'29	3'27	3'21	3'28	3'31	3'30	3'29	3'33	3'34
5	3'30	3'27	3'20	3'29	3'31	3'30	3'29	3'33	3'34
10	3'32	3'26	3'18	3'31	3'31	3'29	3'32	3'35	3'36
15	3'33	3'26	3'14	3'32	3'31	3'28	3'34	3'37	3'37
20	3'35	3'26	3'13	3'33	3'32	3'26	3'36	3'38	3'38
25	3'36	3'26	3'10	3'34	3'32	3'24	3'37	3'39	3'39
30	3'38	3'25	3'09	3'35	3'32	3'23	3'39	3'39	3'39
35	3'38	3'25	3'07	3'36	3'32	3'22	3'40	3'40	3'40
40	3'40	3'25	3'05	3'37	3'32	3'21	3'41	3'41	3'40
45	3'41	3'25	3'04	3'38	3'33	3'20	3'42	3'41	3'41
50	3'42	3'25	3'03	3'38	3'33	3'19	3'43	3'42	3'41
55	3'43	3'25	3'01	3'40	3'33	3'19	3'44	3'43	3'41
60	3'44	3'25	3'00	3'51	3'33	3'18	3'45	3'43	3'42
65	3'44	3'25	2'99	3'42	3'34	3'18	3'46	3'44	3'42
70	3'46	3'25	2'99	3'43	3'34	3'17	3'47	3'45	3'43
75	3'46	3'26	2'98	3'44	3'34	3'17	3'49	3'45	3'43
80	3'47	3'26	2'97	3'45	3'35	3'16	3'49	3'46	3'44
85	3'48	3'27	2'96	3'46	3'35	3'16	3'50	3'46	3'44
90	3'49	3'27	2'96	3'47	3'35	3'15	3'52	3'47	3'45
95	3'50	3'27	2'95	3'48	3'36	3'15	3'52	3'47	3'45
100	3'51	3'28	2'95	3'49	3'36	3'15	3'53	3'48	3'45

TABLA 4.22.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-48

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'38	3'37	3'39	3'40	3'37	3'41	3'35	3'34	3'33
2	3'37	3'36	3'38	3'40	3'37	3'40	3'35	3'34	3'33
3	3'37	3'38	3'37	3'39	3'37	3'39	3'35	3'34	3'33
4	3'37	3'39	3'36	3'39	3'36	3'39	3'36	3'34	3'34
5	3'37	3'38	3'35	3'38	3'36	3'38	3'36	3'35	3'34
10	3'39	3'38	3'32	3'38	3'36	3'36	3'38	3'36	3'36
15	3'40	3'38	3'29	3'39	3'36	3'34	3'39	3'37	3'37
20	3'41	3'37	3'27	3'41	3'36	3'32	3'41	3'38	3'38
25	3'43	3'37	3'25	3'41	3'36	3'30	3'42	3'39	3'39
30	3'43	3'37	3'24	3'42	3'37	3'25	3'43	3'39	3'39
35	3'44	3'37	3'23	3'43	3'37	3'27	3'44	3'40	3'40
40	3'45	3'36	3'21	3'44	3'37	3'26	3'46	3'40	3'41
45	3'46	3'36	3'20	3'45	3'37	3'25	3'47	3'41	3'41
50	3'47	3'37	3'19	3'46	3'38	3'24	3'48	3'41	3'42
55	3'48	3'37	3'18	3'47	3'38	3'23	3'49	3'41	3'42
60	3'49	3'37	3'17	3'48	3'38	3'22	3'50	3'42	3'43
65	3'50	3'37	3'16	3'49	3'38	3'22	3'51	3'42	3'44
70	3'50	3'37	3'15	3'49	3'39	3'21	3'52	3'43	3'44
75	3'51	3'37	3'14	3'50	3'39	3'21	3'53	3'43	3'45
80	3'52	3'38	3'13	3'51	3'40	3'20	3'53	3'43	3'45
85	3'53	3'38	3'12	3'52	3'41	3'20	3'54	3'44	3'46
90	3'54	3'38	3'12	3'53	3'41	3'20	3'55	3'44	3'46
95	3'54	3'39	3'11	3'53	3'41	3'19	3'56	3'44	3'47
100	3'55	3'39	3'10	3'54	3'42	3'19	3'57	3'45	3'47

TABLA 4.23.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-56

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'29	3'31	3'27	3'32	3'31	3'32	3'28	3'23	3'25
2	3'30	3'30	3'24	3'31	3'31	3'31	3'28	3'24	3'26
3	3'30	3'31	3'21	3'32	3'31	3'31	3'28	3'25	3'26
4	3'31	3'30	3'22	3'31	3'31	3'30	3'28	3'25	3'27
5	3'31	3'30	3'23	3'31	3'31	3'30	3'29	3'26	3'27
10	3'32	3'30	3'22	3'32	3'31	3'26	3'30	3'28	3'29
15	3'33	3'30	3'20	3'33	3'31	3'24	3'32	3'29	3'30
20	3'34	3'29	3'18	3'34	3'31	3'22	3'33	3'30	3'31
25	3'35	3'29	3'17	3'35	3'31	3'20	3'35	3'31	3'32
30	3'36	3'28	3'15	3'36	3'31	3'19	3'36	3'32	3'33
35	3'37	3'28	3'13	3'37	3'31	3'17	3'37	3'32	3'33
40	3'38	3'28	3'12	3'38	3'31	3'16	3'39	3'33	3'34
45	3'40	3'28	3'11	3'38	3'31	3'15	3'40	3'34	3'34
50	3'40	3'28	3'10	3'40	3'31	3'15	3'41	3'34	3'35
55	3'41	3'28	3'10	3'41	3'31	3'14	3'42	3'35	3'35
60	3'42	3'28	3'08	3'42	3'32	3'13	3'43	3'35	3'35
65	3'43	3'28	3'07	3'43	3'32	3'12	3'44	3'36	3'36
70	3'44	3'29	3'06	3'44	3'32	3'12	3'45	3'37	3'36
75	3'44	3'29	3'06	3'45	3'32	3'11	3'46	3'37	3'37
80	3'46	3'29	3'05	3'46	3'33	3'11	3'47	3'38	3'37
85	3'46	3'29	3'05	3'47	3'33	3'10	3'48	3'38	3'37
90	3'47	3'29	3'04	3'48	3'34	3'10	3'49	3'39	3'38
95	3'48	3'30	3'03	3'48	3'34	3'09	3'49	3'39	3'38
100	3'49	3'30	3'03	3'49	3'34	3'09	3'50	3'39	3'39

TABLA 4.24.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-64

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'20	3'19	3'19	3'19	3'21	3'21	3'17	3'21	3'17
2	3'20	3'18	3'17	3'20	3'21	3'20	3'17	3'22	3'18
3	3'20	3'17	3'17	3'20	3'21	3'20	3'18	3'22	3'19
4	3'21	3'18	3'16	3'19	3'21	3'20	3'18	3'23	3'20
5	3'21	3'18	3'15	3'19	3'21	3'19	3'19	3'24	3'20
10	3'22	3'18	3'13	3'20	3'22	3'18	3'21	3'25	3'23
15	3'24	3'18	3'11	3'20	3'22	3'16	3'23	3'27	3'24
20	3'25	3'18	3'10	3'21	3'22	3'14	3'25	3'27	3'25
25	3'26	3'18	3'08	3'23	3'22	3'13	3'26	3'28	3'26
30	3'27	3'17	3'07	3'24	3'22	3'11	3'28	3'29	3'26
35	3'29	3'17	3'05	3'24	3'22	3'10	3'29	3'29	3'27
40	3'29	3'17	3'04	3'25	3'22	3'09	3'30	3'30	3'27
45	3'30	3'17	3'03	3'26	3'22	3'08	3'31	3'30	3'27
50	3'32	3'18	3'02	3'27	3'22	3'07	3'32	3'31	3'28
55	3'33	3'18	3'01	3'28	3'23	3'06	3'34	3'31	3'28
60	3'33	3'17	2'99	3'28	3'23	3'05	3'35	3'32	3'29
65	3'34	3'18	2'98	3'29	3'23	3'05	3'36	3'33	3'29
70	3'35	3'18	2'97	3'30	3'24	3'04	3'37	3'33	3'29
75	3'36	3'18	2'95	3'31	3'24	3'04	3'38	3'33	3'30
80	3'37	3'18	2'94	3'32	3'24	3'03	3'39	3'34	3'30
85	3'38	3'19	2'93	3'33	3'24	3'03	3'40	3'34	3'31
90	3'38	3'19	2'92	3'33	3'24	3'02	3'41	3'34	3'31
95	3'39	3'19	2'90	3'34	3'25	3'02	3'42	3'35	3'31
100	3'40	3'19	2'89	3'35	3'25	3'02	3'43	3'25	3'32

TABLA 4.25.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-72

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'23	3'22	3'21	3'21	3'23	3'23	3'17	3'19	3'13
2	3'23	3'22	3'18	3'21	3'22	3'21	3'17	3'19	3'13
3	3'23	3'21	3'17	3'19	3'22	3'20	3'17	3'19	3'14
4	3'23	3'21	3'16	3'19	3'21	3'19	3'17	3'17	3'14
5	3'23	3'20	3'15	3'20	3'21	3'19	3'18	3'19	3'14
10	3'24	3'20	3'12	3'20	3'20	3'16	3'19	3'20	3'16
15	3'25	3'19	3'11	3'20	3'20	3'15	3'21	3'21	3'18
20	3'26	3'19	3'09	3'20	3'19	3'12	3'22	3'22	3'19
25	3'27	3'18	3'08	3'21	3'19	3'10	3'23	3'23	3'20
30	3'27	3'18	3'06	3'21	3'19	3'09	3'24	3'24	3'22
35	3'28	3'18	3'05	3'22	3'19	3'08	3'25	3'25	3'22
40	3'29	3'17	3'04	3'23	3'19	3'06	3'26	3'25	3'23
45	3'30	3'18	3'03	3'24	3'19	3'05	3'27	3'26	3'24
50	3'31	3'18	3'02	3'24	3'20	3'05	3'28	3'26	3'25
55	3'32	3'18	3'01	3'25	3'19	3'03	3'29	3'27	3'25
60	3'33	3'18	3'00	3'26	3'20	3'03	3'30	3'27	3'26
65	3'33	3'18	2'99	3'26	3'20	3'02	3'31	3'28	3'27
70	3'34	3'18	2'98	3'28	3'20	3'01	3'31	3'28	3'27
75	3'35	3'19	2'96	3'28	3'20	3'01	3'33	3'29	3'28
80	3'36	3'19	2'95	3'29	3'21	3'00	3'34	3'29	3'28
85	3'36	3'20	2'94	3'30	3'21	3'00	3'35	3'30	3'29
90	3'37	3'20	2'93	3'30	3'21	2'99	3'36	3'30	3'29
95	3'38	3'20	2'91	3'31	3'22	2'99	3'37	3'30	3'30
100	3'38	3'20	2'90	3'32	3'22	2'99	3'37	3'31	3'30



TABLA 4.26.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-84

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'08	3'08	3'06	3'09	3'08	3'06	3'03	3'02	3'02
2	3'10	3'06	3'02	3'08	3'07	3'05	3'03	3'02	3'02
3	3'11	3'05	2'99	3'08	3'07	3'04	3'03	3'03	3'03
4	3'11	3'04	2'97	3'08	3'07	3'04	3'03	3'03	3'03
5	3'11	3'04	2'96	3'07	3'06	3'04	3'03	3'04	3'04
10	3'12	3'02	2'95	3'07	3'06	3'02	3'05	3'05	3'06
15	3'13	3'01	2'92	3'08	3'05	3'00	3'07	3'06	3'07
20	3'14	3'01	2'91	3'08	3'04	3'00	3'08	3'07	3'08
25	3'15	3'01	2'89	3'09	3'04	2'97	3'10	3'08	3'08
30	3'16	3'01	2'86	3'10	3'04	2'95	3'11	3'09	3'09
35	3'17	3'00	2'86	3'10	3'03	2'94	3'12	3'10	3'09
40	3'18	3'00	2'82	3'11	3'03	2'93	3'14	3'10	3'10
45	3'19	3'01	2'82	3'11	3'03	2'92	3'15	3'11	3'10
50	3'20	3'01	2'80	3'12	3'03	2'91	3'16	3'12	3'11
55	3'21	3'00	2'80	3'12	3'03	2'90	3'17	3'12	3'11
60	3'21	3'01	2'79	3'13	3'03	2'90	3'18	3'13	3'12
65	3'22	3'01	2'78	3'14	3'02	2'89	3'19	3'14	3'12
70	3'23	3'01	2'77	3'15	3'03	2'88	3'20	3'14	3'12
75	3'24	3'02	2'76	3'15	3'03	2'88	3'21	3'15	3'13
80	3'25	3'02	2'75	3'16	3'03	2'87	3'22	3'15	3'13
85	3'26	3'02	2'75	3'17	3'03	2'87	3'23	3'16	3'14
90	3'27	3'03	2'75	3'18	3'03	2'87	3'24	3'16	3'14
95	3'28	3'03	2'73	3'18	3'03	2'86	3'24	3'17	3'15
100	3'28	3'04	2'73	3'19	3'03	2'86	3'25	3'17	3'15

TABLA 4.27.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-96

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'11	3'05	3'00	3'10	3'14	3'06	3'04	3'04	3'04
2	3'09	3'12	3'01	3'10	3'13	3'06	3'03	3'05	3'04
3	3'09	3'12	3'04	3'09	3'12	3'05	3'03	3'05	3'04
4	3'09	3'12	3'04	3'09	3'12	3'04	3'03	3'05	3'05
5	3'09	3'12	3'03	3'09	3'12	3'04	3'04	3'06	3'05
10	3'09	3'12	2'99	3'09	3'10	3'03	3'05	3'07	3'06
15	3'10	3'11	2'96	3'10	3'10	3'00	3'06	3'08	3'06
20	3'11	3'10	2'94	3'11	3'10	2'98	3'07	3'09	3'08
25	3'12	3'10	2'92	3'12	3'09	2'97	3'08	3'10	3'08
30	3'12	3'10	2'89	3'13	3'09	2'95	3'10	3'11	3'08
35	3'13	3'10	2'88	3'14	3'09	2'94	3'11	3'11	3'09
40	3'14	3'09	2'86	3'14	3'09	2'93	3'11	3'12	3'09
45	3'15	3'10	2'85	3'16	3'09	2'92	3'12	3'13	3'09
50	3'15	3'10	2'83	3'16	3'10	2'91	3'13	3'13	3'10
55	3'16	3'10	2'81	3'18	3'10	2'90	3'14	3'14	3'10
60	3'17	3'10	2'80	3'18	3'10	2'89	3'15	3'14	3'10
65	3'18	3'10	2'80	3'19	3'10	2'89	3'16	3'15	3'11
70	3'19	3'10	2'79	3'20	3'10	2'88	3'17	3'15	3'11
75	3'19	3'11	2'77	3'21	3'11	2'88	3'18	3'16	3'11
80	3'20	3'11	2'76	3'22	3'11	2'87	3'19	3'16	3'12
85	3'21	3'11	2'76	3'22	3'11	2'86	3'19	3'17	3'12
90	3'22	3'11	2'75	3'23	3'11	2'86	3'20	3'18	3'13
95	3'22	3'12	2'75	3'24	3'12	2'86	3'21	3'18	3'13
100	3'23	3'12	2'74	3'25	3'12	2'86	3'21	3'19	3'14

TABLA 4.28.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-108

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'12	3'11	3'07	3'16	3'14	3'09	3'05	3'06	3'03
2	3'11	3'11	3'08	3'16	3'13	3'08	3'03	3'06	3'04
3	3'10	3'10	3'06	3'16	3'13	3'08	3'03	3'06	3'05
4	3'11	3'10	3'05	3'16	3'13	3'07	3'03	3'07	3'05
5	3'10	3'10	3'03	3'15	3'13	3'07	3'04	3'07	3'05
10	3'11	3'10	3'02	3'15	3'13	3'05	3'05	3'09	3'07
15	3'11	3'09	2'99	3'15	3'12	3'03	3'07	3'10	3'08
20	3'12	3'09	2'97	3'15	3'12	3'02	3'08	3'11	3'09
25	3'13	3'08	2'96	3'15	3'12	3'00	3'10	3'12	3'09
30	3'14	3'08	2'93	3'16	3'11	2'99	3'11	3'13	3'10
35	3'15	3'08	2'92	3'17	3'11	2'97	3'12	3'14	3'11
40	3'16	3'08	2'90	3'17	3'12	2'96	3'13	3'15	3'12
45	3'16	3'08	2'89	3'18	3'12	2'95	3'15	3'15	3'12
50	3'17	3'08	2'88	3'19	3'12	2'94	3'16	3'16	3'13
55	3'18	3'08	2'86	3'20	3'13	2'93	3'17	3'16	3'13
60	3'19	3'08	2'86	3'20	3'13	2'93	3'18	3'17	3'14
65	3'20	3'08	2'84	3'21	3'12	2'92	3'19	3'17	3'15
70	3'21	3'09	2'84	3'21	3'13	2'91	3'20	3'18	3'15
75	3'21	3'09	2'83	3'22	3'13	2'91	3'21	3'18	3'16
80	3'22	3'09	2'83	3'22	3'14	2'90	3'21	3'19	3'16
85	3'23	3'10	2'81	3'23	3'14	2'90	3'22	3'19	3'17
90	3'24	3'10	2'81	3'24	3'14	2'89	3'23	3'20	3'17
95	3'24	3'10	2'81	3'24	3'14	2'89	3'24	3'21	3'18
100	3'25	3'11	2'80	3'24	3'14	2'89	3'25	3'21	3'19

TABLA 4.29.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: N-120

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'04	3'03	3'01	3'08	3'03	3'01	2'98	2'97	2'96
2	3'03	3'02	2'99	3'08	3'02	3'00	2'98	2'97	2'97
3	3'03	3'02	2'98	3'08	3'02	3'00	2'98	2'97	2'97
4	3'03	3'02	2'97	3'08	3'02	2'99	2'98	2'98	2'98
5	3'03	3'02	2'96	3'08	3'02	2'99	2'98	2'98	2'98
10	3'03	3'01	2'93	3'07	3'01	2'97	2'99	3'00	3'00
15	3'03	3'01	2'90	3'07	3'01	2'95	3'00	3'02	3'01
20	3'04	3'00	2'87	3'07	3'01	2'93	3'01	3'03	3'01
25	3'05	3'00	2'84	3'08	3'01	2'92	3'02	3'04	3'02
30	3'06	2'99	2'82	3'08	3'01	2'90	3'03	3'05	3'02
35	3'06	2'99	2'79	3'08	3'01	2'89	3'04	3'06	3'03
40	3'07	2'98	2'77	3'09	3'01	2'88	3'05	3'07	3'04
45	3'08	2'99	2'76	3'09	3'01	2'87	3'07	3'08	3'04
50	3'09	2'99	2'75	3'10	3'02	2'86	3'07	3'08	3'05
55	3'09	2'99	2'74	3'10	3'02	2'85	3'08	3'09	3'05
60	3'10	2'99	2'73	3'11	3'02	2'85	3'09	3'09	3'06
65	3'11	3'00	2'72	3'11	3'02	2'84	3'10	3'10	3'07
70	3'12	3'00	2'71	3'12	3'03	2'83	3'11	3'10	3'07
75	3'13	3'00	2'71	3'12	3'02	2'83	3'11	3'11	3'07
80	3'14	3'00	2'70	3'13	3'03	2'82	3'12	3'11	3'08
85	3'14	3'01	2'69	3'13	3'03	2'82	3'13	3'11	3'08
90	3'15	3'01	2'69	3'14	3'04	2'81	3'13	3'12	3'09
95	3'16	3'02	2'68	3'14	3'04	2'81	3'14	3'12	3'10
100	3'16	3'02	2'68	3'15	3'04	2'81	3'15	3'13	3'10

TABLA 4.30.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-1

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'90	3'87	3'80	3'76	3'82	3'65	3'83	3'85	3'86
2	3'88	3'86	3'78	3'75	3'80	3'68	3'80	3'84	3'84
3	3'87	3'83	3'76	3'74	3'78	3'72	3'80	3'83	3'80
4	3'86	3'81	3'74	3'74	3'78	3'72	3'80	3'83	3'78
5	3'84	3'80	3'73	3'73	3'77	3'70	3'80	3'83	3'77
10	3'80	3'76	3'68	3'72	3'73	3'66	3'78	3'83	3'76
15	3'80	3'73	3'65	3'72	3'71	3'65	3'78	3'82	3'74
20	3'79	3'71	3'61	3'72	3'70	3'63	3'79	3'82	3'73
25	3'78	3'70	3'60	3'73	3'69	3'57	3'80	3'83	3'73
30	3'78	3'68	3'57	3'73	3'68	3'56	3'81	3'84	3'74
35	3'78	3'67	3'55	3'73	3'68	3'53	3'82	3'84	3'74
40	3'78	3'66	3'53	3'74	3'67	3'51	3'82	3'84	3'74
45	3'78	3'66	3'51	3'72	3'67	3'50	3'83	3'85	3'74
50	3'78	3'66	3'51	3'72	3'67	3'49	3'84	3'85	3'75
55	3'78	3'65	3'50	3'73	3'67	3'47	3'85	3'86	3'75
60	3'78	3'65	3'48	3'74	3'67	3'46	3'86	3'86	3'75
65	3'79	3'65	3'47	3'74	3'67	3'45	3'87	3'86	3'76
70	3'80	3'65	3'46	3'75	3'67	3'45	3'88	3'86	3'76
75	3'80	3'65	3'46	3'76	3'67	3'44	3'88	3'87	3'76
80	3'80	3'65	3'45	3'77	3'67	3'44	3'89	3'87	3'77
85	3'81	3'65	3'44	3'77	3'68	3'44	3'90	3'87	3'78
90	3'82	3'66	3'44	3'78	3'68	3'43	3'91	3'88	3'78
95	3'82	3'66	3'44	3'79	3'68	3'43	3'92	3'88	3'78
100	3'83	3'66	3'43	3'79	3'69	3'43	3'93	3'88	3'78

TABLA 4.31.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-2

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'88	3'86	3'83	3'81	3'78	3'78	3'86	3'85	3'81
2	3'86	3'83	3'81	3'79	3'77	3'75	3'82	3'83	3'80
3	3'84	3'81	3'79	3'78	3'76	3'74	3'81	3'82	3'80
4	3'83	3'80	3'78	3'77	3'75	3'73	3'80	3'81	3'79
5	3'83	3'79	3'76	3'77	3'75	3'72	3'80	3'81	3'78
10	3'81	3'75	3'72	3'75	3'73	3'69	3'79	3'81	3'77
15	3'81	3'73	3'69	3'75	3'72	3'66	3'80	3'81	3'78
20	3'80	3'72	3'67	3'75	3'72	3'64	3'80	3'82	3'78
25	3'80	3'71	3'65	3'76	3'71	3'63	3'82	3'82	3'78
30	3'81	3'70	3'63	3'76	3'71	3'61	3'81	3'83	3'78
35	3'81	3'70	3'61	3'77	3'71	3'60	3'80	3'83	3'79
40	3'81	3'69	3'60	3'78	3'71	3'59	3'80	3'84	3'78
45	3'81	3'69	3'58	3'78	3'71	3'58	3'82	3'84	3'79
50	3'82	3'69	3'57	3'79	3'71	3'56	3'83	3'85	3'79
55	3'82	3'69	3'56	3'80	3'71	3'55	3'84	3'85	3'79
60	3'83	3'69	3'55	3'80	3'71	3'55	3'85	3'86	3'80
65	3'84	3'69	3'54	3'81	3'72	3'54	3'85	3'86	3'80
70	3'84	3'69	3'53	3'82	3'72	3'54	3'86	3'87	3'81
75	3'85	3'70	3'53	3'83	3'73	3'53	3'87	3'88	3'81
80	3'86	3'70	3'52	3'83	3'73	3'53	3'88	3'88	3'81
85	3'87	3'70	3'51	3'84	3'73	3'52	3'89	3'89	3'82
90	3'88	3'71	3'51	3'85	3'74	3'52	3'90	3'89	3'82
95	3'88	3'71	3'50	3'85	3'74	3'52	3'91	3'90	3'82
100	3'89	3'72	3'50	3'86	3'75	3'52	3'92	3'90	3'82

TABLA 4.32.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-4

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'70	3'72	3'62	3'65	3'65	3'62	3'61	3'73	3'75
2	3'69	3'67	3'59	3'64	3'64	3'61	3'60	3'71	3'74
3	3'68	3'67	3'58	3'63	3'64	3'60	3'60	3'70	3'71
4	3'68	3'67	3'58	3'63	3'64	3'60	3'61	3'70	3'69
5	3'67	3'65	3'56	3'63	3'63	3'59	3'61	3'70	3'69
10	3'67	3'64	3'53	3'63	3'63	3'57	3'62	3'69	3'67
15	3'68	3'63	3'51	3'64	3'62	3'55	3'64	3'69	3'66
20	3'68	3'62	3'49	3'65	3'62	3'54	3'65	3'69	3'65
25	3'69	3'62	3'47	3'65	3'61	3'52	3'67	3'70	3'65
30	3'69	3'61	3'45	3'66	3'61	3'51	3'68	3'71	3'66
35	3'70	3'61	3'44	3'67	3'61	3'50	3'69	3'71	3'66
40	3'70	3'61	3'43	3'68	3'61	3'49	3'71	3'72	3'67
45	3'71	3'61	3'42	3'69	3'61	3'48	3'72	3'73	3'67
50	3'72	3'61	3'41	3'70	3'62	3'47	3'74	3'73	3'68
55	3'73	3'61	3'40	3'70	3'62	3'46	3'75	3'73	3'68
60	3'73	3'61	3'38	3'71	3'62	3'46	3'76	3'74	3'69
65	3'74	3'62	3'38	3'72	3'62	3'45	3'76	3'75	3'69
70	3'75	3'62	3'37	3'73	3'63	3'45	3'78	3'75	3'70
75	3'76	3'62	3'36	3'73	3'63	3'44	3'80	3'76	3'70
80	3'77	3'62	3'35	3'75	3'64	3'44	3'81	3'77	3'69
85	3'77	3'63	3'35	3'75	3'64	3'44	3'82	3'77	3'70
90	3'78	3'63	3'34	3'76	3'65	3'43	3'83	3'78	3'70
95	3'79	3'64	3'34	3'77	3'66	3'43	3'85	3'78	3'71
100	3'80	3'64	3'33	3'78	3'66	3'43	3'85	3'79	3'71

TABLA 4.33.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-6

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'79	3'77	3'69	3'69	3'71	3'70	3'72	3'77	3'66
2	3'76	3'75	3'66	3'67	3'69	3'67	3'71	3'76	3'65
3	3'75	3'73	3'65	3'67	3'68	3'66	3'70	3'75	3'64
4	3'74	3'72	3'64	3'66	3'67	3'64	3'69	3'75	3'64
5	3'74	3'71	3'64	3'65	3'66	3'64	3'69	3'75	3'64
10	3'72	3'67	3'59	3'65	3'64	3'60	3'69	3'74	3'64
15	3'71	3'65	3'56	3'64	3'63	3'58	3'70	3'74	3'63
20	3'71	3'64	3'54	3'65	3'63	3'56	3'71	3'75	3'64
25	3'71	3'63	3'52	3'66	3'62	3'54	3'72	3'75	3'64
30	3'71	3'63	3'50	3'66	3'62	3'53	3'73	3'76	3'64
35	3'71	3'62	3'48	3'67	3'62	3'51	3'74	3'77	3'65
40	3'72	3'62	3'47	3'68	3'62	3'50	3'75	3'77	3'65
45	3'72	3'62	3'45	3'68	3'62	3'49	3'76	3'78	3'65
50	3'73	3'63	3'44	3'69	3'62	3'48	3'77	3'78	3'65
55	3'73	3'63	3'42	3'70	3'62	3'47	3'78	3'79	3'66
60	3'74	3'63	3'41	3'70	3'63	3'47	3'79	3'80	3'66
65	3'74	3'63	3'40	3'71	3'63	3'46	3'80	3'81	3'66
70	3'75	3'64	3'40	3'72	3'64	3'46	3'80	3'81	3'67
75	3'76	3'64	3'39	3'73	3'64	3'45	3'82	3'82	3'68
80	3'76	3'65	3'39	3'73	3'65	3'45	3'82	3'82	3'68
85	3'77	3'65	3'38	3'84	3'65	3'45	3'83	3'83	3'68
90	3'78	3'65	3'38	3'75	3'66	3'45	3'84	3'84	3'69
95	3'78	3'66	3'38	3'76	3'66	3'45	3'85	3'84	3'69
100	3'79	3'66	3'37	3'76	3'67	3'45	3'86	3'85	3'70



TABLA 4.34.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-8

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'47	3'45	3'39	3'43	3'43	3'43	3'42	3'44	3'43
2	3'47	3'44	3'39	3'42	3'42	3'42	3'42	3'44	3'41
3	3'47	3'42	3'36	3'42	3'42	3'41	3'43	3'44	3'41
4	3'47	3'44	3'35	3'42	3'42	3'41	3'42	3'44	3'41
5	3'47	3'44	3'35	3'42	3'42	3'40	3'43	3'44	3'41
10	3'47	3'44	3'33	3'43	3'41	3'38	3'44	3'45	3'41
15	3'48	3'43	3'31	3'44	3'41	3'37	3'46	3'46	3'42
20	3'48	3'43	3'28	3'44	3'40	3'35	3'48	3'46	3'44
25	3'49	3'42	3'27	3'45	3'40	3'33	3'50	3'47	3'44
30	3'50	3'42	3'25	3'46	3'40	3'32	3'51	3'48	3'44
35	3'50	3'41	3'23	3'46	3'40	3'31	3'53	3'49	3'45
40	3'51	3'41	3'32	3'47	3'39	3'30	3'54	3'50	3'46
45	3'52	3'41	3'21	3'48	3'39	3'29	3'56	3'51	3'46
50	3'52	3'41	3'20	3'49	3'39	3'28	3'57	3'51	3'47
55	3'53	3'41	3'19	3'50	3'39	3'27	3'58	3'52	3'47
60	3'54	3'41	3'18	3'51	3'39	3'27	3'59	3'53	3'47
65	3'55	3'41	3'17	3'52	3'40	3'26	3'61	3'54	3'48
70	3'55	3'41	3'16	3'53	3'40	3'25	3'62	3'54	3'48
75	3'56	3'41	3'15	3'53	3'40	3'25	3'62	3'55	3'48
80	3'57	3'41	3'14	3'54	3'40	3'25	3'63	3'56	3'49
85	3'58	3'41	3'13	3'55	3'41	3'25	3'64	3'56	3'49
90	3'58	3'41	3'13	3'56	3'41	3'24	3'65	3'57	3'50
95	3'59	3'42	3'12	3'56	3'42	3'24	3'66	3'58	3'50
100	3'60	3'42	3'12	3'57	3'42	3'24	3'67	3'58	3'51

TABLA 4.35.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-10

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'28	3'30	3'26	3'27	3'28	3'29	3'25	3'25	3'25
2	3'30	3'28	3'25	3'27	3'28	3'28	3'25	3'25	3'24
3	3'31	3'31	3'24	3'27	3'28	3'27	3'26	3'24	3'26
4	3'31	3'30	3'22	3'27	3'28	3'27	3'27	3'26	3'26
5	3'31	3'30	3'22	3'27	3'28	3'26	3'27	3'26	3'27
10	3'32	3'30	3'20	3'28	3'28	3'25	3'30	3'29	3'28
15	3'32	3'29	3'16	3'30	3'28	3'24	3'32	3'30	3'29
20	3'33	3'29	3'15	3'31	3'28	3'23	3'34	3'32	3'30
25	3'34	3'28	3'14	3'32	3'28	3'21	3'35	3'33	3'32
30	3'35	3'28	3'13	3'33	3'28	3'20	3'38	3'34	3'32
35	3'36	3'28	3'12	3'34	3'27	3'19	3'39	3'35	3'33
40	3'37	3'28	3'10	3'34	3'27	3'18	3'40	3'36	3'33
45	3'38	3'28	3'09	3'35	3'27	3'17	3'41	3'37	3'34
50	3'39	3'28	3'08	3'36	3'27	3'16	3'43	3'38	3'35
55	3'39	3'27	3'07	3'37	3'27	3'16	3'45	3'39	3'35
60	3'40	3'28	3'06	3'38	3'28	3'15	3'46	3'39	3'36
65	3'41	3'28	3'05	3'39	3'28	3'14	3'47	3'40	3'37
70	3'42	3'28	3'04	3'39	3'28	3'14	3'49	3'41	3'37
75	3'42	3'28	3'03	3'40	3'28	3'13	3'49	3'41	3'38
80	3'43	3'28	3'03	3'41	3'28	3'13	3'51	3'42	3'38
85	3'44	3'29	3'02	3'42	3'29	3'13	3'52	3'43	3'39
90	3'45	3'29	3'01	3'43	3'29	3'12	3'53	3'44	3'39
95	3'46	3'29	3'01	3'44	3'29	3'12	3'54	3'44	3'40
100	3'46	3'29	3'00	3'44	3'30	3'12	3'54	3'45	3'40

TABLA 4.36.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-12

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'26	3'24	3'18	3'20	3'21	3'21	3'27	3'20	3'14
2	3'25	3'23	3'16	3'19	3'21	3'20	3'19	3'20	3'13
3	3'24	3'22	3'14	3'19	3'21	3'20	3'21	3'20	3'17
4	3'24	3'27	3'14	3'19	3'20	3'19	3'21	3'20	3'17
5	3'24	3'22	3'13	3'19	3'20	3'19	3'22	3'21	3'19
10	3'24	3'21	3'11	3'20	3'20	3'17	3'23	3'23	3'21
15	3'24	3'20	3'09	3'21	3'20	3'15	3'25	3'25	3'23
20	3'25	3'20	3'06	3'22	3'20	3'14	3'27	3'26	3'24
25	3'26	3'20	3'05	3'23	3'19	3'13	3'29	3'27	3'25
30	3'26	3'19	3'03	3'24	3'19	3'12	3'31	3'28	3'26
35	3'27	3'19	3'01	3'25	3'19	3'11	3'33	3'30	3'27
40	3'28	3'19	3'00	3'26	3'20	3'10	3'35	3'30	3'28
45	3'29	3'19	2'99	3'27	3'19	3'08	3'35	3'31	3'29
50	3'30	3'19	2'97	3'28	3'20	3'08	3'37	3'31	3'29
55	3'30	3'19	2'96	3'29	3'19	3'07	3'38	3'32	3'30
60	3'31	3'19	2'95	3'30	3'20	3'06	3'39	3'33	3'30
65	3'32	3'19	2'95	3'31	3'20	3'06	3'40	3'34	3'31
70	3'33	3'19	2'94	3'32	3'20	3'05	3'42	3'34	3'31
75	3'34	3'20	2'93	3'32	3'20	3'05	3'43	3'35	3'32
80	3'34	3'20	2'93	3'33	3'21	3'04	3'43	3'35	3'38
85	3'35	3'20	2'92	3'34	3'21	3'04	3'45	3'36	3'33
90	3'36	3'20	2'91	3'35	3'21	3'04	3'46	3'37	3'33
95	3'37	3'21	2'91	3'36	3'22	3'04	3'47	3'37	3'34
100	3'37	3'21	2'90	3'37	3'12	3'04	3'47	3'38	3'35

TABLA 4.37.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-16

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'35	3'34	3'28	3'27	3'29	3'30	3'28	3'27	3'35
2	3'33	3'33	3'25	3'26	3'28	3'28	3'27	3'26	3'33
3	3'32	3'32	3'24	3'26	3'28	3'28	3'26	3'27	3'33
4	3'31	3'32	3'23	3'26	3'28	3'27	3'27	3'27	3'32
5	3'32	3'31	3'23	3'26	3'27	3'27	3'26	3'28	3'30
10	3'31	3'30	3'20	3'27	3'27	3'25	3'29	3'29	3'29
15	3'33	3'30	3'18	3'28	3'27	3'23	3'30	3'31	3'29
20	3'33	3'30	3'16	3'29	3'27	3'22	3'32	3'32	3'30
25	3'34	3'30	3'14	3'30	3'27	3'20	3'34	3'33	3'31
30	3'35	3'29	3'13	3'31	3'26	3'19	3'36	3'34	3'32
35	3'36	3'29	3'11	3'32	3'26	3'18	3'37	3'35	3'32
40	3'36	3'29	3'10	3'33	3'26	3'17	3'39	3'36	3'32
45	3'38	3'30	3'09	3'33	3'26	3'16	3'40	3'37	3'33
50	3'38	3'31	3'08	3'35	3'27	3'15	3'41	3'37	3'34
55	3'39	3'30	3'07	3'36	3'27	3'14	3'43	3'39	3'34
60	3'39	3'31	3'06	3'36	3'27	3'14	3'44	3'39	3'35
65	3'40	3'31	3'05	3'37	3'27	3'13	3'45	3'40	3'36
70	3'41	3'32	3'05	3'38	3'27	3'13	3'46	3'41	3'36
75	3'42	3'32	3'05	3'39	3'27	3'12	3'48	3'42	3'36
80	3'42	3'32	3'04	3'40	3'28	3'12	3'48	3'42	3'37
85	3'43	3'32	3'03	3'40	3'28	3'12	3'49	3'43	3'38
90	3'44	3'33	3'03	3'41	3'28	3'11	3'50	3'44	3'38
95	3'45	3'34	3'02	3'42	3'28	3'11	3'51	3'45	3'38
100	3'45	3'34	3'02	3'42	3'29	3'11	3'51	3'46	3'38

TABLA 4.38.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-20

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'15	3'11	3'12	3'12	3'14	3'12	3'14	3'11	3'13
2	3'15	3'14	3'09	3'12	3'14	3'13	3'14	3'11	3'14
3	3'15	3'15	3'08	3'13	3'15	3'13	3'15	3'12	3'14
4	3'16	3'15	3'08	3'14	3'15	3'13	3'15	3'13	3'14
5	3'16	3'15	3'07	3'14	3'15	3'13	3'16	3'13	3'15
10	3'17	3'14	3'06	3'16	3'16	3'12	3'19	3'16	3'17
15	3'19	3'14	3'05	3'17	3'15	3'10	3'21	3'18	3'19
20	3'20	3'14	3'03	3'18	3'15	3'09	3'23	3'19	3'20
25	3'21	3'14	3'02	3'19	3'15	3'08	3'25	3'21	3'20
30	3'22	3'13	3'01	3'20	3'15	3'07	3'26	3'22	3'22
35	3'23	3'13	3'00	3'21	3'15	3'06	3'28	3'23	3'22
40	3'24	3'13	2'99	3'22	3'15	3'05	3'30	3'24	3'22
45	3'25	3'12	2'98	3'23	3'15	3'05	3'31	3'25	3'23
50	3'25	3'12	2'97	3'24	3'16	3'04	3'32	3'26	3'24
55	3'26	3'12	2'97	3'25	3'16	3'03	3'33	3'27	3'25
60	3'27	3'12	2'96	3'26	3'16	3'03	3'35	3'28	3'25
65	3'28	3'12	2'95	3'27	3'16	3'02	3'36	3'28	3'25
70	3'29	3'13	2'94	3'28	3'16	3'02	3'37	3'29	3'26
75	3'30	3'13	2'93	3'29	3'16	3'01	3'38	3'30	3'26
80	3'30	3'13	2'93	3'30	3'17	3'01	3'39	3'31	3'27
85	3'31	3'13	2'92	3'31	3'17	3'01	3'41	3'31	3'27
90	3'32	3'14	2'92	3'32	3'17	3'00	3'42	3'32	3'28
95	3'33	3'14	2'91	3'33	3'18	3'00	3'43	3'32	3'28
100	3'33	3'14	2'90	3'34	3'18	3'00	3'44	3'33	3'28

TABLA 4.39.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-24

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'01	3'00	2'97	2'98	2'98	2'99	2'98	2'98	2'99
2	3'01	3'01	2'95	2'98	2'99	3'00	2'98	2'99	2'99
3	3'01	3'01	2'94	2'99	2'99	3'00	2'99	3'00	2'99
4	3'02	3'00	2'94	2'99	3'00	3'00	3'00	3'01	3'00
5	3'02	3'00	2'93	2'99	3'00	3'00	3'01	3'01	3'01
10	3'04	3'00	2'92	3'01	3'01	2'99	3'03	3'04	3'04
15	3'05	2'99	2'91	3'03	3'01	2'99	3'05	3'06	3'06
20	3'06	2'99	2'90	3'04	3'01	2'98	3'07	3'07	3'07
25	3'08	2'99	2'88	3'05	3'01	2'98	3'09	3'09	3'07
30	3'09	2'99	2'87	3'07	3'01	2'97	3'11	3'10	3'08
35	3'10	2'99	2'86	3'08	3'01	2'96	3'13	3'11	3'09
40	3'11	2'99	2'85	3'08	3'01	2'96	3'14	3'12	3'09
45	3'12	3'00	2'84	3'09	3'01	2'95	3'15	3'13	3'10
50	3'13	2'98	2'83	3'11	3'01	2'95	3'17	3'14	3'10
55	3'14	2'98	2'82	3'11	3'01	2'95	3'18	3'15	3'12
60	3'15	2'98	2'81	3'12	3'01	2'94	3'19	3'15	3'12
65	3'15	2'98	2'80	3'13	3'02	2'94	3'20	3'16	3'13
70	3'16	2'98	2'79	3'14	3'02	2'94	3'22	3'16	3'13
75	3'17	2'99	2'79	3'15	3'02	2'94	3'23	3'17	3'13
80	3'18	2'98	2'78	3'16	3'03	2'94	3'24	3'18	3'15
85	3'19	2'98	2'78	3'17	3'03	2'95	3'25	3'19	3'15
90	3'19	2'98	2'77	3'18	3'04	2'94	3'26	3'19	3'16
95	3'20	2'98	2'76	3'19	3'05	2'93	3'27	3'20	3'16
100	3'21	2'99	2'75	3'20	3'05	2'94	3'27	3'20	3'16

TABLA 4.40.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-28

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'04	3'05	3'02	3'03	3'04	3'02	3'04	3'03	3'01
2	3'05	3'05	3'00	3'04	3'04	3'02	3'03	3'05	3'02
3	3'06	3'06	2'99	3'04	3'04	3'03	3'04	3'06	3'04
4	3'06	3'07	2'99	3'04	3'05	3'03	3'05	3'07	3'03
5	3'06	3'07	2'98	3'05	3'05	3'03	3'05	3'07	3'06
10	3'07	3'07	2'97	3'07	3'06	3'03	3'08	3'09	3'10
15	3'09	3'06	2'96	3'08	3'06	3'03	3'10	3'11	3'11
20	3'10	3'07	2'94	3'09	3'06	3'02	3'12	3'13	3'13
25	3'11	3'07	2'93	3'11	3'06	3'01	3'15	3'14	3'14
30	3'12	3'07	2'92	3'12	3'06	3'01	3'16	3'15	3'16
35	3'13	3'07	2'90	3'13	3'06	3'00	3'18	3'16	3'16
40	3'14	3'07	2'89	3'14	3'07	2'99	3'19	3'17	3'17
45	3'15	3'07	2'89	3'15	3'07	2'99	3'21	3'18	3'18
50	3'16	3'07	2'87	3'16	3'07	2'99	3'22	3'19	3'19
55	3'17	3'07	2'87	3'17	3'07	2'99	3'23	3'20	3'19
60	3'18	3'08	2'86	3'18	3'08	2'99	3'25	3'20	3'20
65	3'19	3'08	2'85	3'19	3'08	2'98	3'27	3'21	3'20
70	3'19	3'08	2'84	3'20	3'08	2'98	3'28	3'22	3'21
75	3'21	3'08	2'84	3'21	3'08	2'97	3'29	3'23	3'22
80	3'21	3'09	2'83	3'22	3'09	2'97	3'31	3'24	3'22
85	3'22	3'10	2'82	3'22	3'09	2'97	3'32	3'25	3'23
90	3'23	3'10	2'82	3'23	3'09	2'97	3'33	3'25	3'23
95	3'24	3'10	2'82	3'24	3'09	2'97	3'34	3'26	3'24
100	3'25	3'11	2'81	3'25	3'10	2'97	3'35	3'26	3'24

TABLA 4.41.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-32

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'07	3'11	3'04	3'05	3'06	3'06	3'04	3'07	3'05
2	3'08	3'11	3'04	3'06	3'07	3'06	3'05	3'07	3'07
3	3'09	3'10	3'02	3'06	3'07	3'06	3'05	3'08	3'07
4	3'09	3'11	3'03	3'07	3'07	3'06	3'07	3'09	3'08
5	3'10	3'10	3'02	3'07	3'08	3'06	3'07	3'09	3'09
10	3'11	3'11	3'00	3'09	3'08	3'06	3'11	3'12	3'12
15	3'13	3'11	2'99	3'11	3'09	3'06	3'13	3'13	3'14
20	3'14	3'10	2'98	3'12	3'09	3'05	3'14	3'15	3'14
25	3'15	3'10	2'97	3'13	3'09	3'04	3'17	3'17	3'15
30	3'16	3'10	2'96	3'14	3'09	3'04	3'18	3'18	3'16
35	3'17	3'10	2'94	3'16	3'09	3'03	3'10	3'19	3'17
40	3'18	3'10	2'93	3'16	3'09	3'03	3'21	3'20	3'18
45	3'19	3'10	2'92	3'17	3'09	3'02	3'23	3'21	3'19
50	3'20	3'10	2'91	3'19	3'09	3'02	3'25	3'22	3'19
55	3'20	3'10	2'90	3'19	3'09	3'02	3'26	3'23	3'20
60	3'21	3'10	2'89	3'20	3'10	3'02	3'27	3'24	3'21
65	3'22	3'10	2'89	3'21	3'10	3'01	3'29	3'25	3'21
70	3'23	3'10	2'88	3'22	3'10	3'01	3'30	3'25	3'22
75	3'24	3'10	2'87	3'23	3'10	3'01	3'31	3'26	3'22
80	3'25	3'10	2'87	3'24	3'10	3'01	3'32	3'27	3'23
85	3'25	3'10	2'86	3'25	3'11	3'01	3'33	3'28	3'23
90	3'26	3'11	2'86	3'27	3'11	3'01	3'34	3'29	3'24
95	3'27	3'10	2'85	3'26	3'11	3'01	3'34	3'29	3'24
100	3'28	3'11	2'84	3'27	3'11	3'01	3'35	3'30	3'24



TABLA 4.42.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-40

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'06	3'10	3'05	3'05	3'05	3'06	3'05	3'05	3'07
2	3'08	3'10	3'03	3'06	3'06	3'06	3'06	3'05	3'08
3	3'09	3'10	3'02	3'06	3'06	3'06	3'07	3'06	3'08
4	3'09	3'11	3'02	3'07	3'07	3'06	3'08	3'07	3'08
5	3'10	3'10	3'01	3'07	3'07	3'06	3'09	3'09	3'09
10	3'12	3'11	3'00	3'09	3'08	3'06	3'11	3'10	3'11
15	3'12	3'10	2'98	3'11	3'08	3'05	3'13	3'12	3'12
20	3'13	3'10	2'97	3'12	3'08	3'05	3'15	3'13	3'13
25	3'14	3'11	2'96	3'13	3'08	3'04	3'17	3'15	3'14
30	3'15	3'10	2'95	3'14	3'08	3'04	3'19	3'17	3'15
35	3'16	3'10	2'93	3'15	3'08	3'03	3'20	3'18	3'16
40	3'17	3'10	2'92	3'16	3'08	3'03	3'22	3'19	3'17
45	3'18	3'10	2'91	3'17	3'08	3'02	3'23	3'19	3'18
50	3'19	3'10	2'90	3'18	3'08	3'02	3'25	3'20	3'19
55	3'20	3'10	2'89	3'19	3'08	3'02	3'26	3'22	3'20
60	3'21	3'10	2'89	3'20	3'09	3'01	3'27	3'22	3'20
65	3'22	3'10	2'87	3'21	3'09	3'01	3'29	3'23	3'21
70	3'22	3'10	2'87	3'22	3'09	3'01	3'30	3'24	3'21
75	3'23	3'10	2'86	3'23	3'09	3'01	3'31	3'27	3'21
80	3'24	3'10	2'86	3'23	3'09	3'00	3'32	3'25	3'23
85	3'25	3'10	2'85	3'24	3'10	3'00	3'33	3'26	3'23
90	3'26	3'10	2'85	3'25	3'10	3'01	3'34	3'27	3'24
95	3'26	3'10	2'84	3'25	3'10	3'01	3'35	3'27	3'24
100	3'27	3'11	2'83	3'26	3'11	3'01	3'36	3'28	3'24

TABLA 4.43.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-48

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'29	3'35	3'25	3'27	3'29	3'28	3'24	3'21	3'35
2	3'32	3'34	3'24	3'27	3'29	3'27	3'24	3'22	3'31
3	3'32	3'32	3'22	3'27	3'29	3'28	3'25	3'23	3'31
4	3'32	3'32	3'21	3'27	3'29	3'27	3'26	3'24	3'31
5	3'32	3'31	3'21	3'27	3'29	3'27	3'26	3'24	3'30
10	3'33	3'30	3'21	3'28	3'29	3'26	3'28	3'27	3'28
15	3'34	3'29	3'18	3'29	3'28	3'25	3'30	3'29	3'29
20	3'35	3'29	3'17	3'30	3'28	3'24	3'32	3'30	3'30
25	3'36	3'28	3'16	3'31	3'28	3'23	3'33	3'31	3'31
30	3'37	3'28	3'15	3'32	3'27	3'23	3'35	3'32	3'31
35	3'38	3'27	3'14	3'32	3'27	3'22	3'36	3'33	3'32
40	3'38	3'27	3'12	3'34	3'27	3'21	3'37	3'34	3'33
45	3'39	3'27	3'11	3'35	3'27	3'20	3'38	3'35	3'33
50	3'41	3'26	3'10	3'36	3'27	3'20	3'40	3'26	3'34
55	3'41	3'26	3'10	3'37	3'27	3'19	3'41	3'37	3'34
60	3'42	3'26	3'09	3'37	3'27	3'19	3'42	3'37	3'35
65	3'42	3'26	3'08	3'38	3'27	3'18	3'43	3'38	3'36
70	3'43	3'26	3'07	3'39	3'28	3'18	3'44	3'39	3'36
75	3'44	3'26	3'06	3'40	3'28	3'17	3'45	3'39	3'37
80	3'45	3'27	3'06	3'41	3'28	3'17	3'47	3'40	3'37
85	3'45	3'27	3'05	3'41	3'28	3'16	3'48	3'41	3'38
90	3'46	3'27	3'05	3'42	3'28	3'16	3'49	3'41	3'38
95	3'47	3'28	3'04	3'43	3'28	3'16	3'50	3'42	3'38
100	3'48	3'28	3'04	3'44	3'29	3'15	3'51	3'42	3'38

TABLA 4.44.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-56

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'16	3'13	3'12	3'11	3'11	3'12	3'07	3'08	3'04
2	3'16	3'13	3'11	3'11	3'11	3'11	3'08	3'09	3'06
3	3'16	3'13	3'10	3'12	3'11	3'12	3'08	3'10	3'06
4	3'16	3'13	3'09	3'12	3'11	3'11	3'09	3'10	3'07
5	3'16	3'13	3'09	3'12	3'11	3'11	3'09	3'11	3'07
10	3'17	3'12	3'05	3'13	3'11	3'10	3'12	3'13	3'10
15	3'18	3'11	3'04	3'15	3'11	3'08	3'13	3'15	3'12
20	3'19	3'12	3'02	3'16	3'11	3'07	3'15	3'16	3'13
25	3'20	3'11	3'00	3'17	3'11	3'06	3'17	3'17	3'15
30	3'20	3'10	2'99	3'18	3'11	3'05	3'18	3'18	3'15
35	3'21	3'10	2'97	3'19	3'11	3'04	3'20	3'19	3'16
40	3'22	3'10	2'96	3'20	3'11	3'03	3'20	3'20	3'17
45	3'23	3'10	2'95	3'21	3'11	3'02	3'22	3'21	3'18
50	3'24	3'10	2'94	3'21	3'11	3'01	3'24	3'22	3'18
55	3'25	3'10	2'93	3'23	3'11	3'00	3'25	3'22	3'19
60	3'25	3'10	2'92	3'24	3'11	2'99	3'27	3'23	3'19
65	3'26	3'09	2'91	3'25	3'11	2'99	3'28	3'24	3'20
70	3'27	3'09	2'90	3'26	3'11	2'98	3'29	3'25	3'21
75	3'28	3'10	2'90	3'27	3'12	2'98	3'30	3'25	3'21
80	3'28	3'10	2'89	3'28	3'1	2'97	3'31	3'26	3'22
85	3'29	3'10	2'88	3'28	3'1	2'97	3'33	3'26	3'22
90	3'30	3'10	2'87	3'29	3'1	2'97	3'33	3'27	3'23
95	3'31	3'10	2'87	3'30	3'13	2'96	3'35	3'27	3'23
100	3'31	3'10	2'86	3'31	3'13	2'96	3'35	3'28	3'24

TABLA 4.45.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-64

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'10	3'07	3'00	3'07	3'06	3'06	3'05	3'03	3'02
2	3'11	3'06	2'99	3'07	3'06	3'06	3'04	3'03	3'02
3	3'10	3'05	2'99	3'08	3'06	3'06	3'04	3'04	3'03
4	3'10	3'05	2'98	3'08	3'06	3'06	3'04	3'04	3'04
5	3'11	3'05	2'98	3'08	3'06	3'06	3'05	3'04	3'04
10	3'12	3'05	2'96	3'09	3'06	3'05	3'07	3'07	3'07
15	3'13	3'05	2'94	3'10	3'06	3'03	3'10	3'08	3'08
20	3'14	3'05	2'92	3'12	3'06	3'02	3'11	3'10	3'10
25	3'15	3'04	2'91	3'12	3'06	3'00	3'13	3'11	3'10
30	3'16	3'03	2'89	3'14	3'06	2'99	3'15	3'12	3'12
35	3'17	3'03	2'88	3'15	3'06	2'98	3'16	3'13	3'12
40	3'17	3'04	2'87	3'16	3'06	2'97	3'17	3'14	3'12
45	3'19	3'04	2'86	3'17	3'06	2'96	3'19	3'15	3'13
50	3'20	3'05	2'85	3'17	3'06	2'95	3'20	3'16	3'14
55	3'20	3'05	2'83	3'18	3'06	2'95	3'21	3'17	3'14
60	3'21	3'05	2'82	3'19	3'07	2'94	3'23	3'17	3'15
65	3'22	3'07	2'81	3'20	3'07	2'93	3'24	3'18	3'15
70	3'23	3'06	2'80	3'21	3'07	2'93	3'25	3'19	3'16
75	3'23	3'06	2'80	3'22	3'07	2'92	3'26	3'19	3'16
80	3'24	3'07	2'79	3'22	3'07	2'92	3'27	3'20	3'17
85	3'25	3'08	2'78	3'23	3'07	2'92	3'28	3'20	3'18
90	3'26	3'07	2'77	3'24	3'08	2'91	3'30	3'21	3'18
95	3'26	3'08	2'77	3'25	3'08	2'91	3'30	3'21	3'19
100	3'27	3'08	2'76	3'25	3'08	2'91	3'31	3'22	3'19

TABLA 4.46.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-72

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	3'01	3'01	2'96	2'98	2'97	2'99	2'92	2'91	2'91
2	3'01	2'97	2'93	2'98	2'97	2'99	2'93	2'92	2'91
3	3'01	2'97	2'92	2'98	2'97	2'98	2'93	2'93	2'91
4	3'01	2'97	2'91	2'98	2'97	2'98	2'94	2'93	2'92
5	3'01	2'97	2'91	2'98	2'97	2'98	2'94	2'94	2'93
10	3'02	2'95	2'89	2'99	2'97	2'96	2'96	2'96	2'95
15	3'03	2'94	2'87	3'01	2'97	2'95	2'98	2'98	2'97
20	3'04	2'94	2'85	3'02	2'97	2'93	3'00	2'98	2'99
25	3'05	2'94	2'83	3'03	2'97	2'92	3'02	3'00	2'99
30	3'06	2'93	2'82	3'04	2'97	2'91	3'03	3'01	3'01
35	3'07	2'93	2'80	3'05	2'97	2'89	3'05	3'01	3'01
40	3'08	2'92	2'79	3'06	2'97	2'89	3'06	3'03	3'02
45	3'09	2'92	2'78	3'07	2'97	2'88	3'08	3'04	3'02
50	3'10	2'92	2'76	3'07	2'97	2'87	3'09	3'05	3'02
55	3'10	2'92	2'75	3'08	2'97	2'86	3'10	3'05	3'04
60	3'11	2'92	2'75	3'09	2'97	2'86	3'11	3'06	3'04
65	3'12	2'92	2'74	3'11	2'97	2'85	3'13	3'07	3'04
70	3'12	2'92	2'72	3'11	2'98	2'85	3'14	3'07	3'05
75	3'13	2'93	2'72	3'12	2'98	2'84	3'15	3'09	3'06
80	3'14	2'93	2'71	3'13	2'99	2'84	3'16	3'09	3'06
85	3'15	2'92	2'70	3'14	2'98	2'84	3'17	3'10	3'07
90	3'16	2'92	2'70	3'15	2'98	2'83	3'18	3'11	3'07
95	3'16	2'93	2'69	3'16	2'99	2'83	3'20	3'11	3'08
100	3'17	2'93	2'69	3'17	2'99	2'83	3'20	3'12	3'08

TABLA 4.47.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-84

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	2'87	2'84	2'80	2'83	2'82	2'84	2'80	2'78	2'76
2	2'87	2'83	2'79	2'83	2'82	2'83	2'80	2'79	2'77
3	2'87	2'83	2'77	2'83	2'81	2'83	2'80	2'79	2'78
4	2'86	2'82	2'77	2'83	2'81	2'82	2'81	2'80	2'78
5	2'87	2'82	2'76	2'83	2'81	2'82	2'82	2'80	2'79
10	2'88	2'80	2'74	2'84	2'80	2'80	2'84	2'82	2'81
15	2'88	2'80	2'72	2'85	2'80	2'79	2'85	2'84	2'83
20	2'89	2'79	2'69	2'86	2'80	2'77	2'86	2'85	2'84
25	2'90	2'79	2'67	2'87	2'80	2'76	2'88	2'86	2'85
30	2'91	2'79	2'65	2'88	2'80	2'75	2'89	2'88	2'86
35	2'92	2'79	2'63	2'89	2'79	2'74	2'90	2'89	2'87
40	2'92	2'78	2'62	2'90	2'79	2'72	2'92	2'90	2'87
45	2'93	2'78	2'61	2'91	2'79	2'71	2'93	2'90	2'88
50	2'94	2'78	2'59	2'92	2'80	2'71	2'94	2'91	2'89
55	2'95	2'78	2'58	2'93	2'79	2'70	2'95	2'92	2'89
60	2'95	2'78	2'57	2'93	2'80	2'70	2'96	2'93	2'90
65	2'96	2'78	2'56	2'94	2'80	2'69	2'98	2'93	2'90
70	2'97	2'78	2'53	2'95	2'80	2'69	2'99	2'94	2'91
75	2'97	2'79	2'54	2'96	2'80	2'68	3'00	2'94	2'91
80	2'98	2'79	2'53	2'97	2'81	2'68	3'01	2'95	2'92
85	2'99	2'80	2'53	2'98	2'81	2'67	3'02	2'95	2'93
90	3'00	2'79	2'52	2'99	2'81	2'67	3'03	2'96	2'93
95	3'01	2'80	2'51	3'00	2'81	2'66	3'04	2'96	2'93
100	3'01	2'80	2'50	3'01	2'81	2'66	3'05	2'97	2'97

TABLA 4.48.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-96

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	2'99	2'94	2'93	2'96	2'95	2'93	2'91	2'91	2'88
2	2'99	2'93	2'92	2'95	2'94	2'93	2'90	2'91	2'88
3	2'99	2'93	2'91	2'95	2'94	2'93	2'90	2'91	2'89
4	2'99	2'93	2'90	2'95	2'93	2'92	2'90	2'91	2'89
5	2'99	2'93	2'89	2'95	2'93	2'92	2'90	2'91	2'90
10	2'99	2'91	2'87	2'96	2'94	2'90	2'93	2'94	2'92
15	3'00	2'91	2'84	2'97	2'93	2'89	2'95	2'95	2'93
20	3'00	2'90	2'82	2'98	2'93	2'88	2'96	2'97	2'94
25	3'01	2'90	2'81	2'99	2'92	2'87	2'98	2'98	2'95
30	3'02	2'90	2'79	3'00	2'92	2'86	2'99	2'98	2'96
35	3'04	2'89	2'77	3'01	2'92	2'85	3'01	2'99	2'97
40	3'04	2'90	2'76	3'01	2'92	2'84	3'03	3'00	2'98
45	3'04	2'89	2'74	3'02	2'92	2'84	3'04	3'01	2'98
50	3'05	2'89	2'73	3'03	2'92	2'83	3'06	3'01	2'99
55	3'06	2'89	2'72	3'04	2'92	2'83	3'07	3'02	2'99
60	3'07	2'89	2'70	3'05	2'92	2'83	3'08	3'03	3'00
65	3'08	2'89	2'70	3'06	2'92	2'82	3'09	3'03	3'01
70	3'08	2'89	2'68	3'06	2'93	2'82	3'10	3'04	3'02
75	3'09	2'90	2'68	3'07	2'93	2'82	3'11	3'05	3'02
80	3'10	2'90	2'67	3'08	2'93	2'81	3'12	3'06	3'03
85	3'10	2'90	2'67	3'09	2'93	2'81	3'13	3'07	3'03
90	3'11	2'90	2'66	3'10	2'94	2'81	3'14	3'07	3'04
95	3'12	2'91	2'65	3'10	2'94	2'81	3'15	3'08	3'05
100	3'13	2'91	2'65	3'11	2'94	2'81	3'16	3'09	3'05

TABLA 4.49.

VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-108

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	2'96	2'89	2'93	2'90	2'95	2'92	2'87	2'86	2'87
2	2'95	2'89	2'91	2'90	2'94	2'90	2'86	2'87	2'86
3	2'95	2'89	2'89	2'91	2'94	2'90	2'87	2'88	2'86
4	2'94	2'89	2'89	2'91	2'94	2'90	2'87	2'87	2'87
5	2'94	2'90	2'88	2'91	2'93	2'90	2'87	2'88	2'88
10	2'95	2'89	2'85	2'92	2'93	3'90	2'89	2'90	2'90
15	2'96	2'88	2'82	2'93	2'93	2'88	2'90	2'92	2'91
20	2'97	2'87	2'80	2'94	2'91	2'87	2'92	2'93	2'92
25	2'97	2'87	2'77	2'95	2'91	2'87	2'93	2'94	2'93
30	2'99	2'86	2'76	2'96	2'91	2'86	2'94	2'95	2'93
35	2'99	2'86	2'74	2'97	2'91	2'86	2'96	2'96	2'94
40	3'00	2'86	2'72	2'98	2'90	2'85	2'97	2'97	2'95
45	3'01	2'86	2'71	2'98	2'90	2'84	2'98	2'98	2'95
50	3'02	2'87	2'70	3'00	2'90	2'84	2'99	2'99	2'96
55	3'02	2'87	2'64	3'01	2'90	2'84	3'01	3'00	2'97
60	3'03	2'87	2'67	3'01	2'90	2'84	3'02	3'00	2'98
65	3'04	2'87	2'66	3'03	2'90	2'83	3'03	3'01	2'98
70	3'05	2'87	2'64	3'03	2'90	2'83	3'04	3'02	2'99
75	3'06	2'87	2'63	3'04	2'90	2'83	3'05	3'03	2'99
80	3'06	2'87	2'63	3'05	2'91	2'83	3'06	3'03	3'00
85	3'07	2'87	2'62	3'06	2'91	2'83	3'07	3'04	3'00
90	3'08	2'88	2'60	3'07	2'91	2'83	3'09	3'04	3'01
95	3'09	2'87	2'60	3'09	2'92	2'83	3'10	3'04	3'01
100	3'09	2'88	2'60	3'10	2'92	2'83	3'11	3'05	3'01



TABLA 4.50.

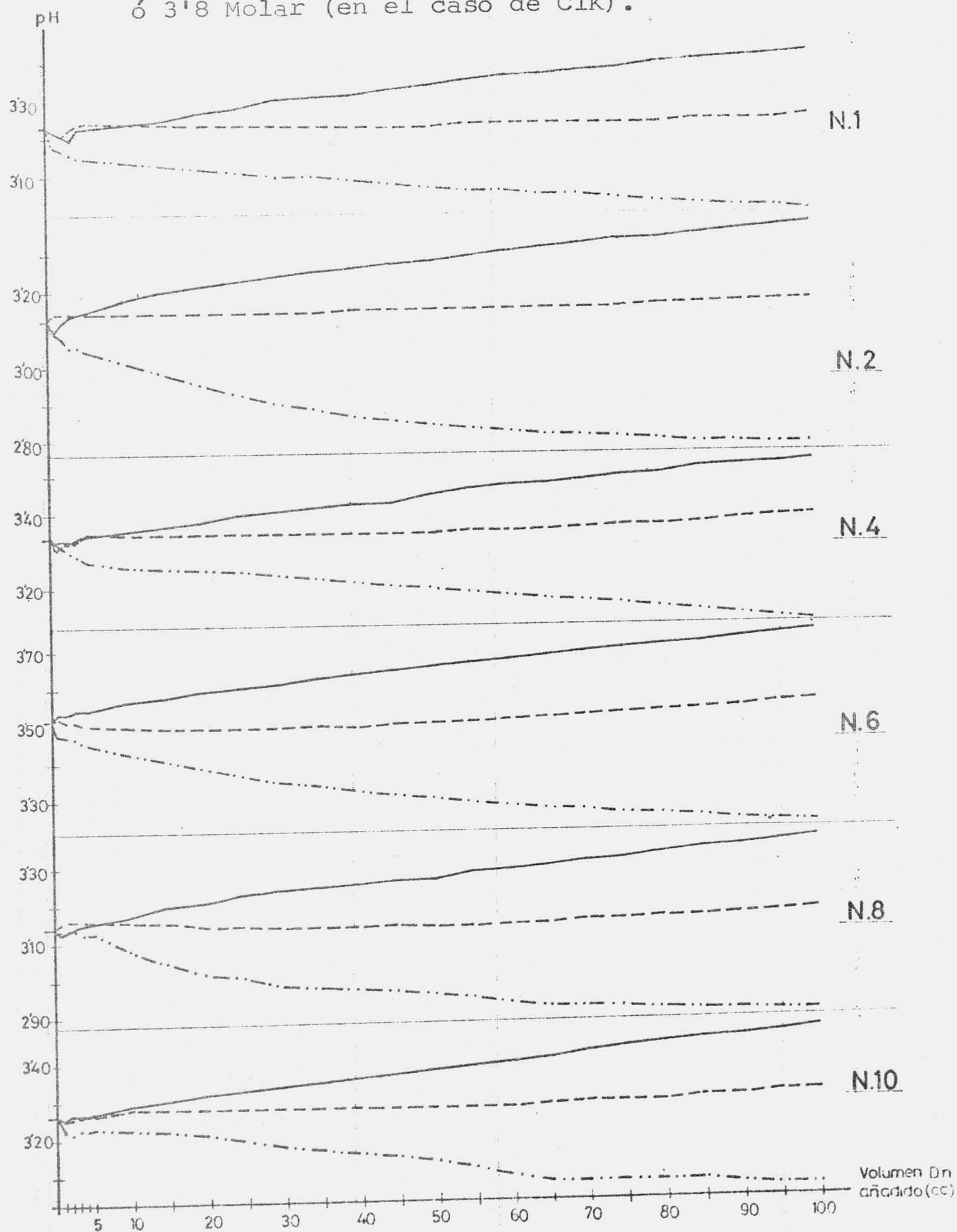
VALORES MEDIOS DEL pH DE LAS SUSPENSIONES AL AÑADIR DISOLUCIONES DE HALU-  
ROS ALCALINOS DE DIFERENTES CONCENTRACIONES

MUESTRA: A-120

c.c. añadidos	Cl Li			Cl Na			Cl K		
	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	3'8 M
1	2'89	2'84	2'85	2'83	2'82	2'81	2'79	2'76	2'76
2	2'86	2'83	2'83	2'82	2'81	2'80	2'78	2'76	2'76
3	2'87	2'82	2'82	2'82	2'80	2'80	2'78	2'77	2'76
4	2'86	2'82	2'82	2'82	2'80	2'79	2'79	2'77	2'77
5	2'86	2'81	2'81	2'82	2'80	2'79	2'79	2'77	2'77
10	2'86	2'80	2'78	2'82	2'79	2'78	2'81	2'79	2'79
15	2'87	2'70	2'75	2'83	2'79	2'77	2'82	2'80	2'81
20	2'87	2'79	2'72	2'84	2'78	2'76	2'83	2'81	2'82
25	2'88	2'78	2'71	2'85	2'78	2'75	2'85	2'83	2'83
30	2'89	2'78	2'69	2'85	2'78	2'74	2'87	2'84	2'84
35	2'90	2'77	2'67	2'86	2'78	2'74	2'88	2'85	2'84
40	2'90	2'77	2'65	2'87	2'78	2'73	2'89	2'85	2'85
45	2'91	2'76	2'63	2'88	2'77	2'73	2'91	2'86	2'85
50	2'92	2'76	2'62	2'89	2'78	2'72	2'92	2'87	2'86
55	2'93	2'75	2'61	2'90	2'77	2'72	2'93	2'88	2'86
60	2'93	2'76	2'60	2'90	2'78	2'72	2'94	2'89	2'87
65	2'94	2'77	2'58	2'91	2'78	2'71	2'95	2'89	2'87
70	2'95	2'77	2'57	2'92	2'78	2'71	2'97	2'90	2'88
75	2'96	2'77	2'56	2'93	2'78	2'71	2'98	2'91	2'88
80	2'96	2'77	2'55	2'93	2'78	2'71	2'99	2'91	2'89
85	2'97	2'78	2'54	2'94	2'78	2'70	3'00	2'92	2'89
90	2'98	2'78	2'52	2'95	2'79	2'70	3'01	2'92	2'89
95	2'98	2'79	2'52	2'96	2'80	2'70	3'02	2'94	2'90
100	2'99	2'79	2'51	2'96	2'79	2'70	3'03	2'95	2'90

FIGURA 4.5. Variación del valor medio del pH de las suspensiones en función del volúmen de ClLi añadido. Serie "N".

————: Tratamiento con disolución 1 Molar.  
 - - - - -: Tratamiento con disolución 3 Molar.  
 - · - · - ·: Tratamiento con disolución 5 Molar (ClLi o ClNa)  
 ó 3'8 Molar (en el caso de ClK).



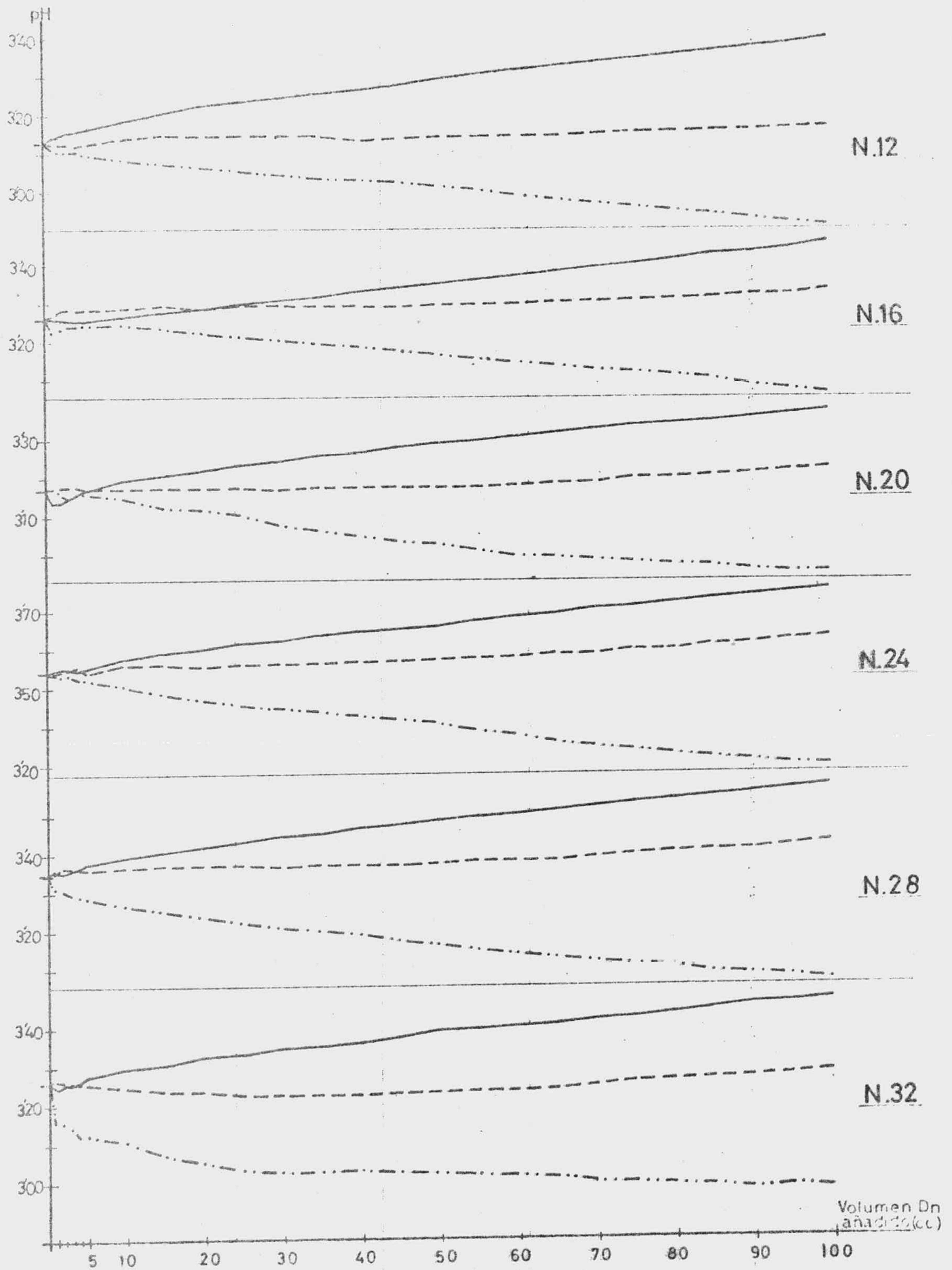


FIGURA 4.5. (continuación).

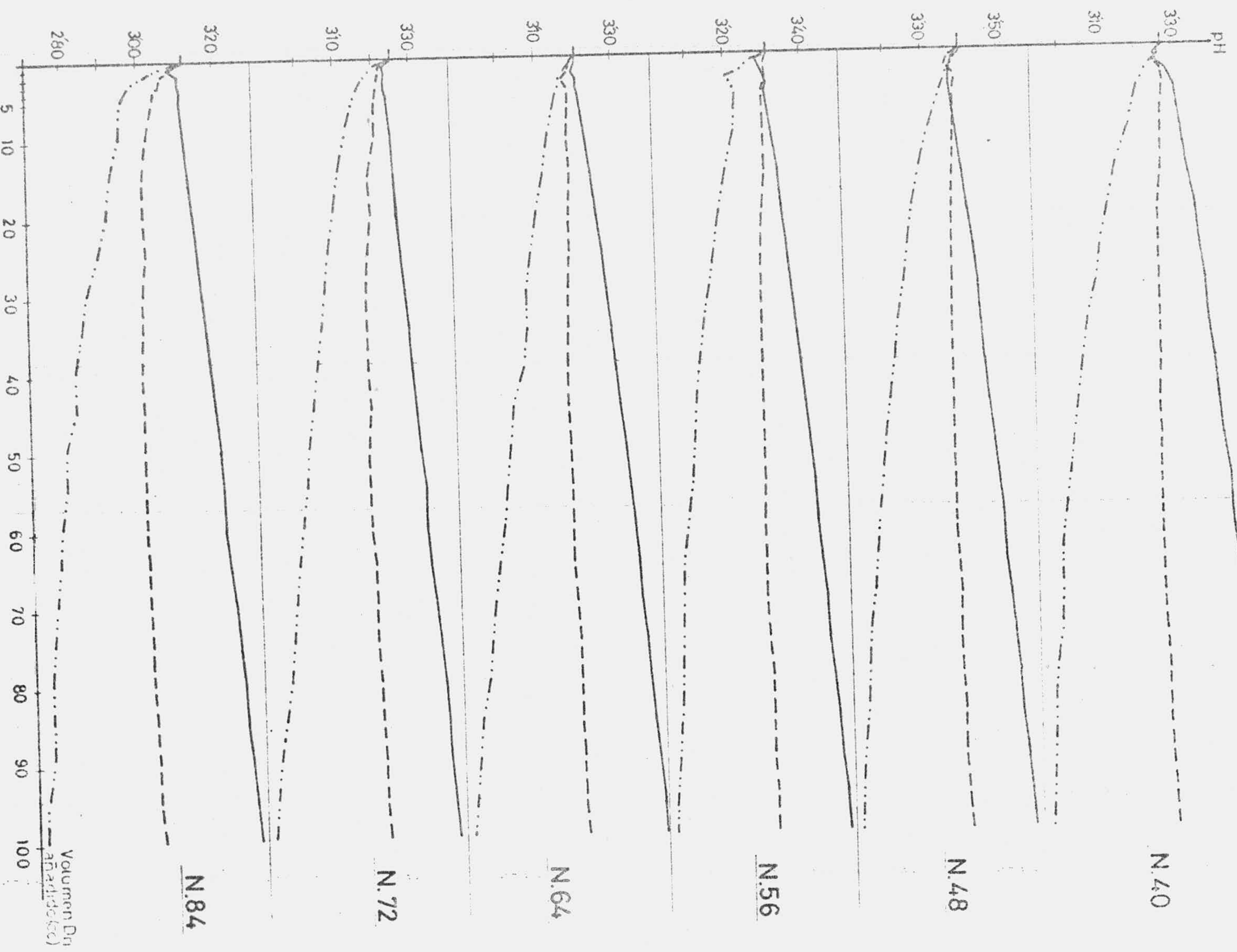
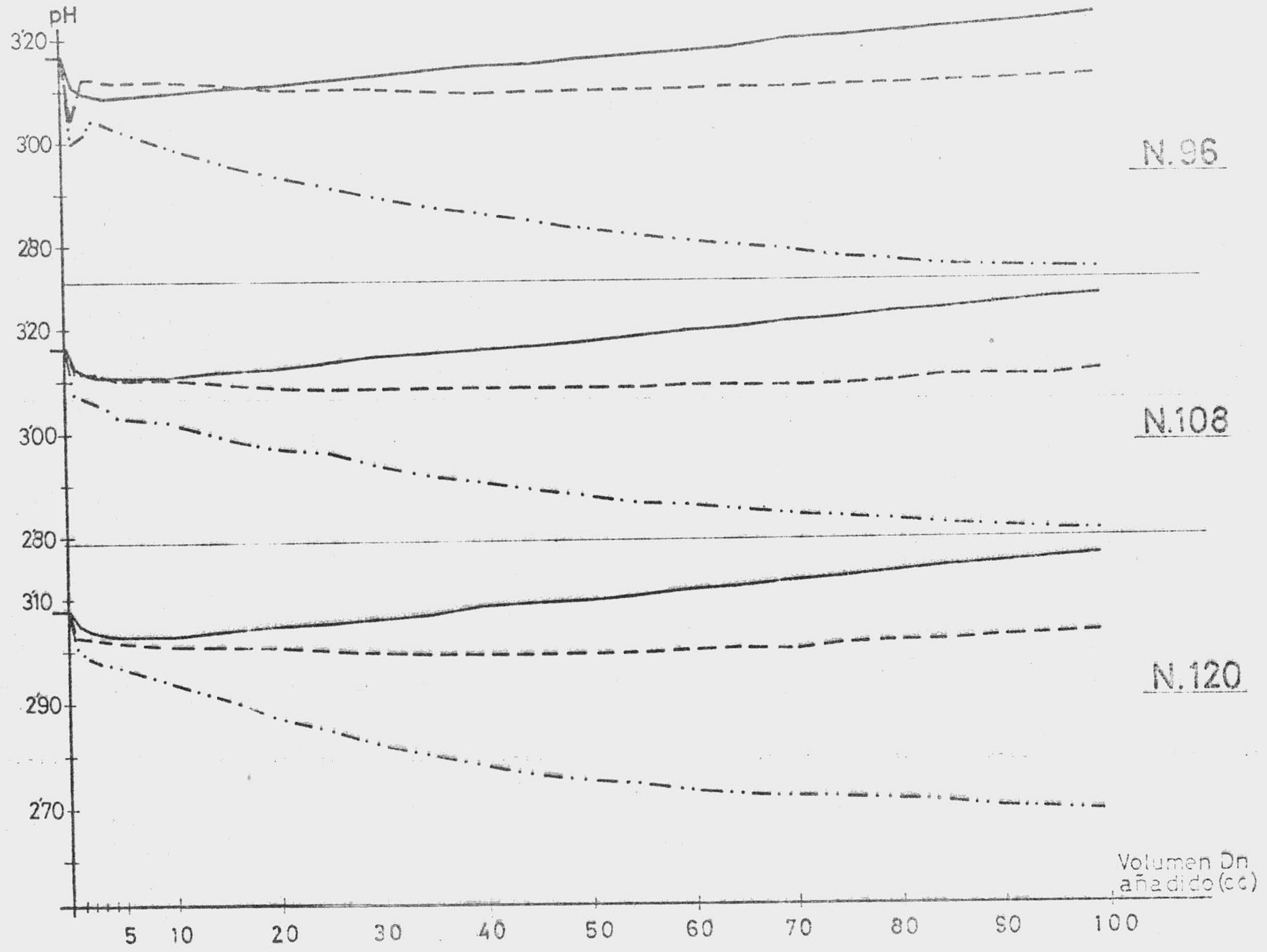


FIGURA 4.5. (continuación).

FIGURA 4.5. (continuación).



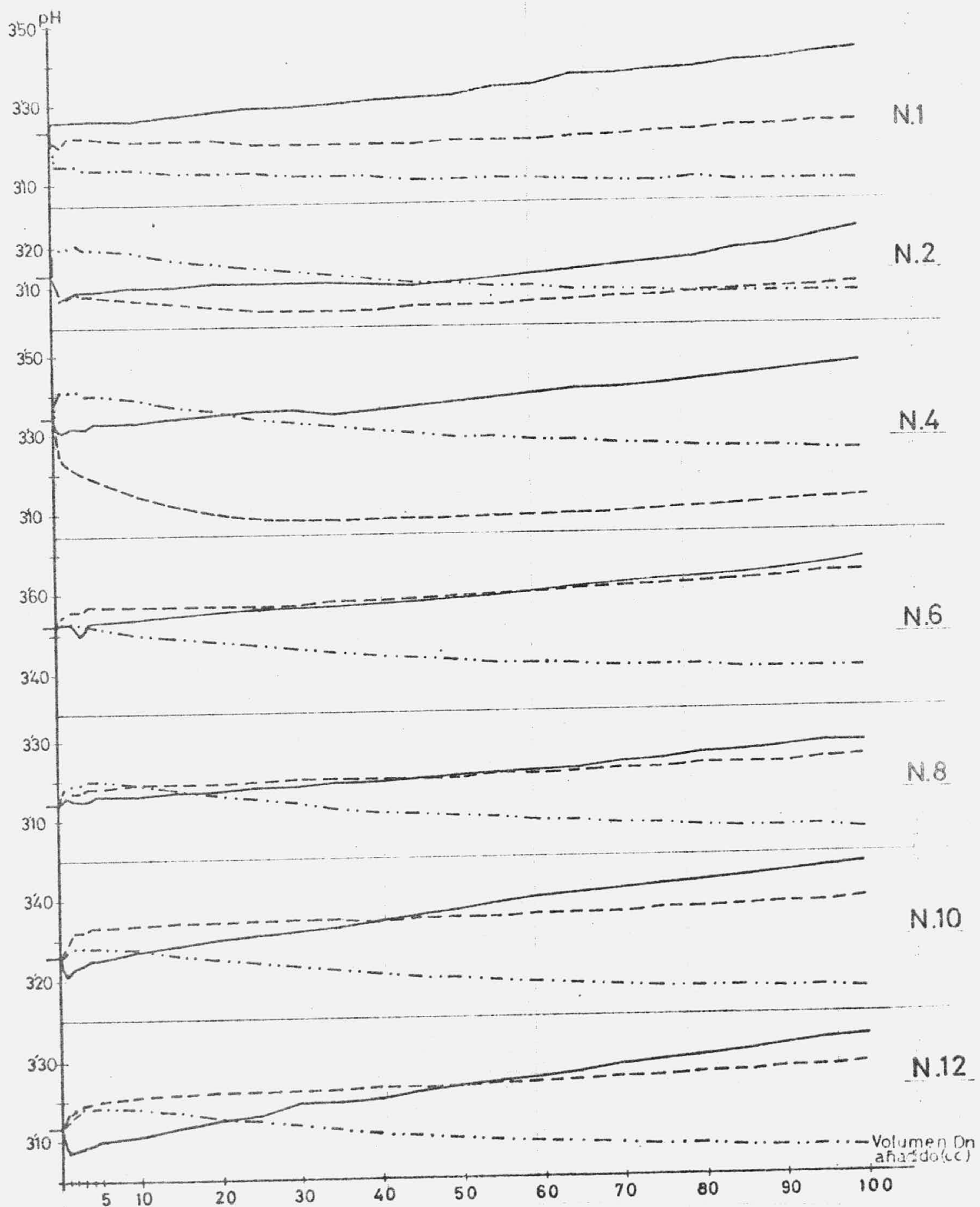


FIGURA 4.6. Variación del valor medio del pH de las suspensiones en función del volumen de ClNa añadido. Serie "N".

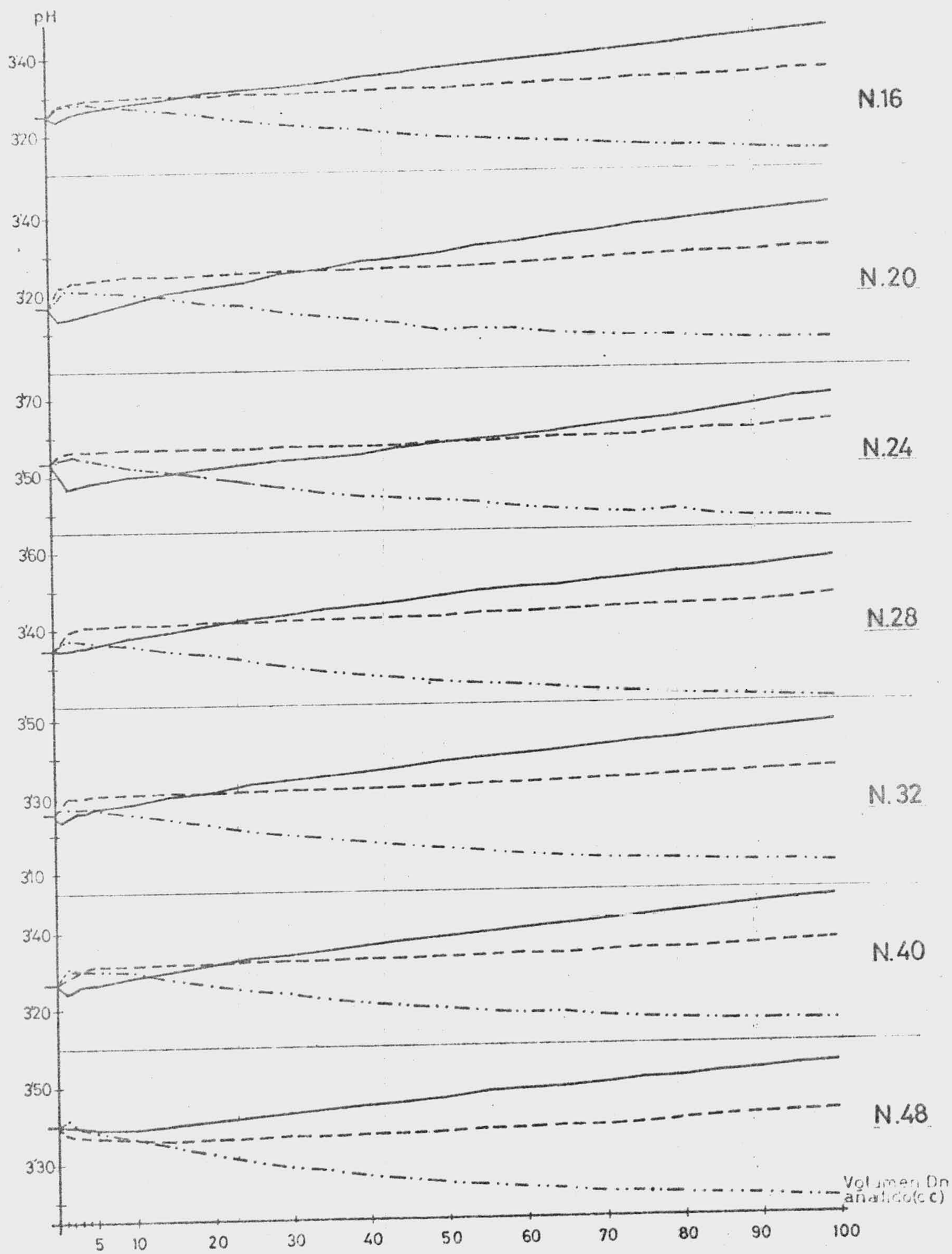


FIGURA 4.6. (continuación).

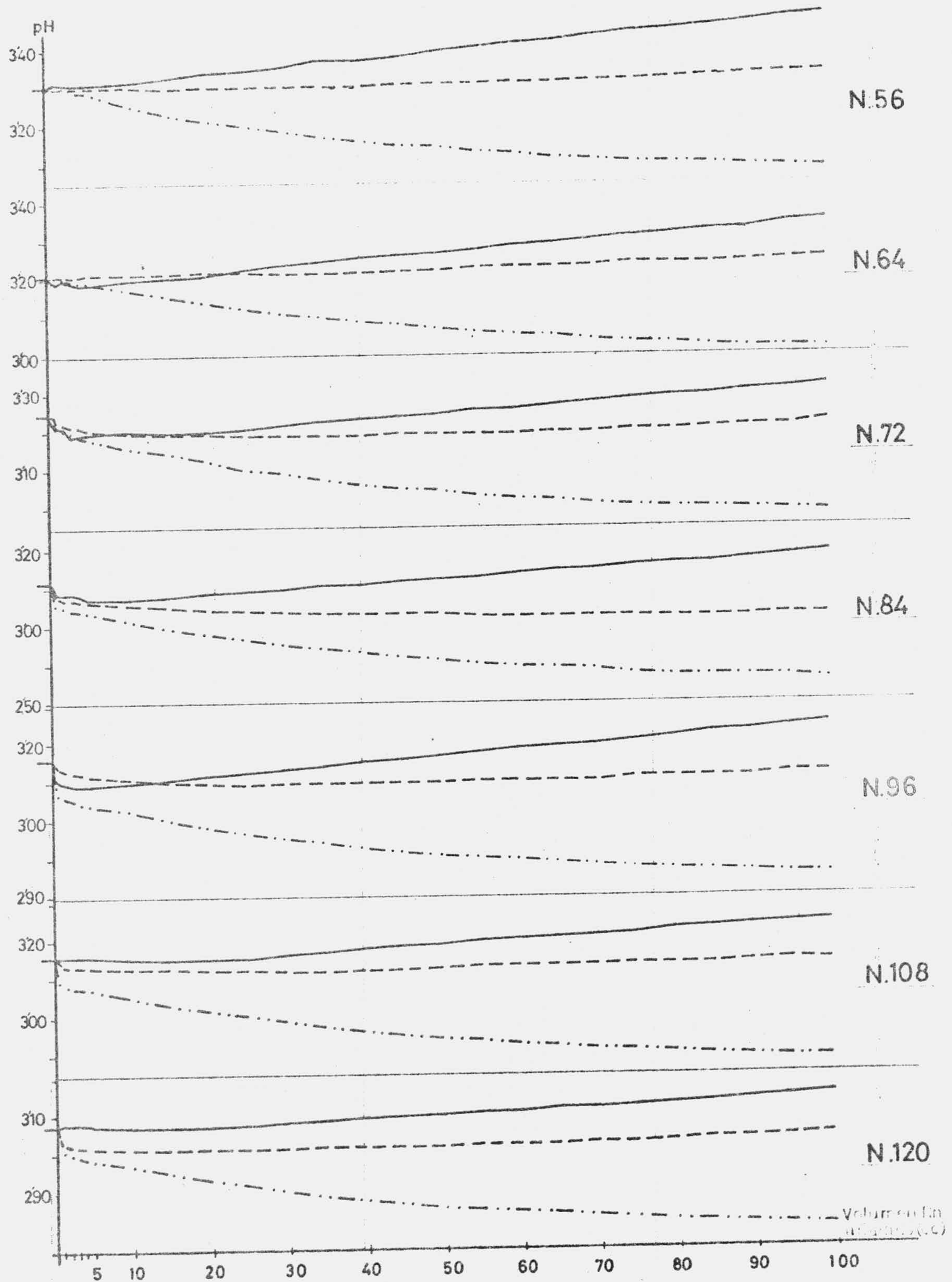


FIGURA 4.6. (continuación).



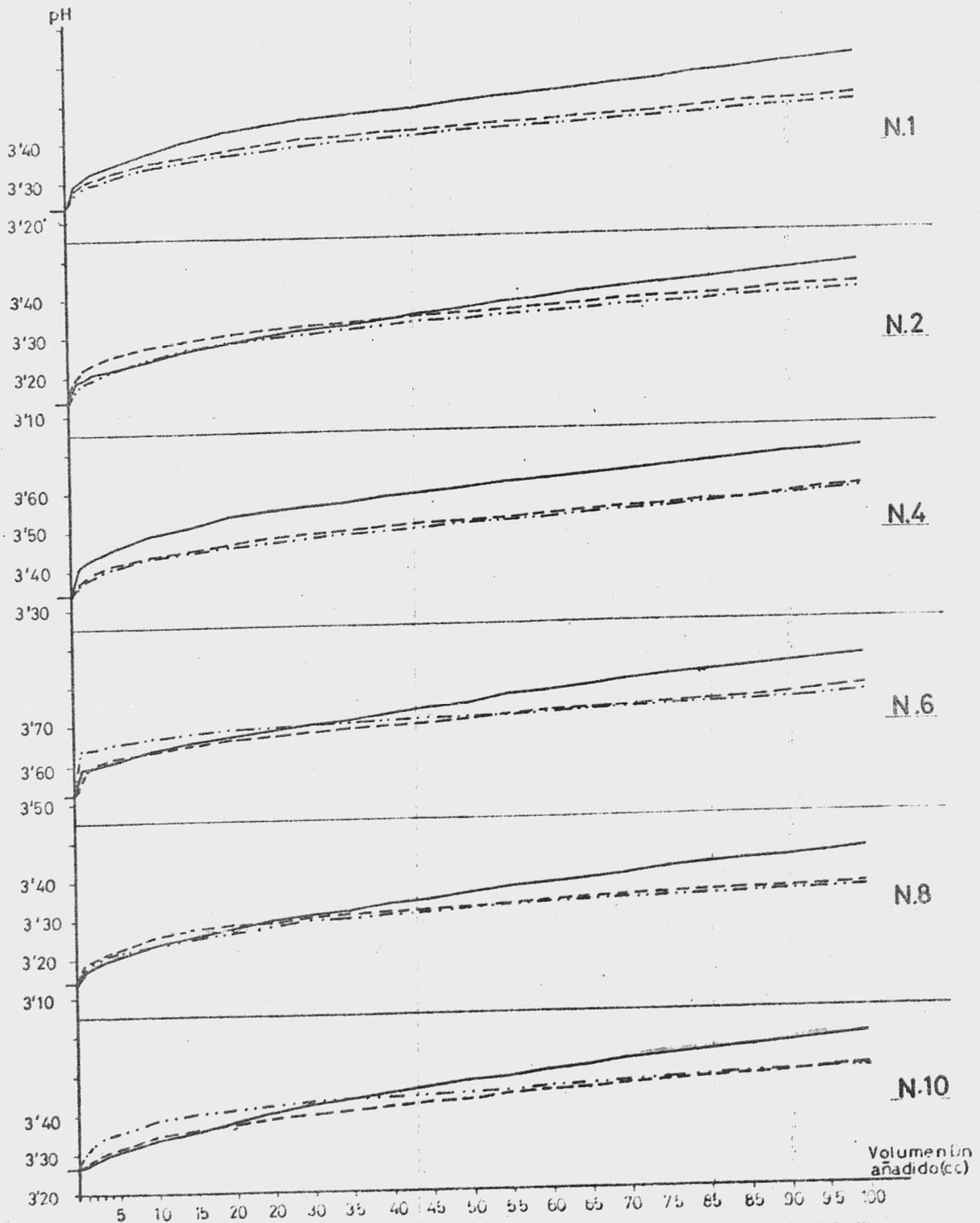


FIGURA 4.7.. Variación del valor medio del pH de las suspensiones en función del volumen de CLK añadido. Serie "N".

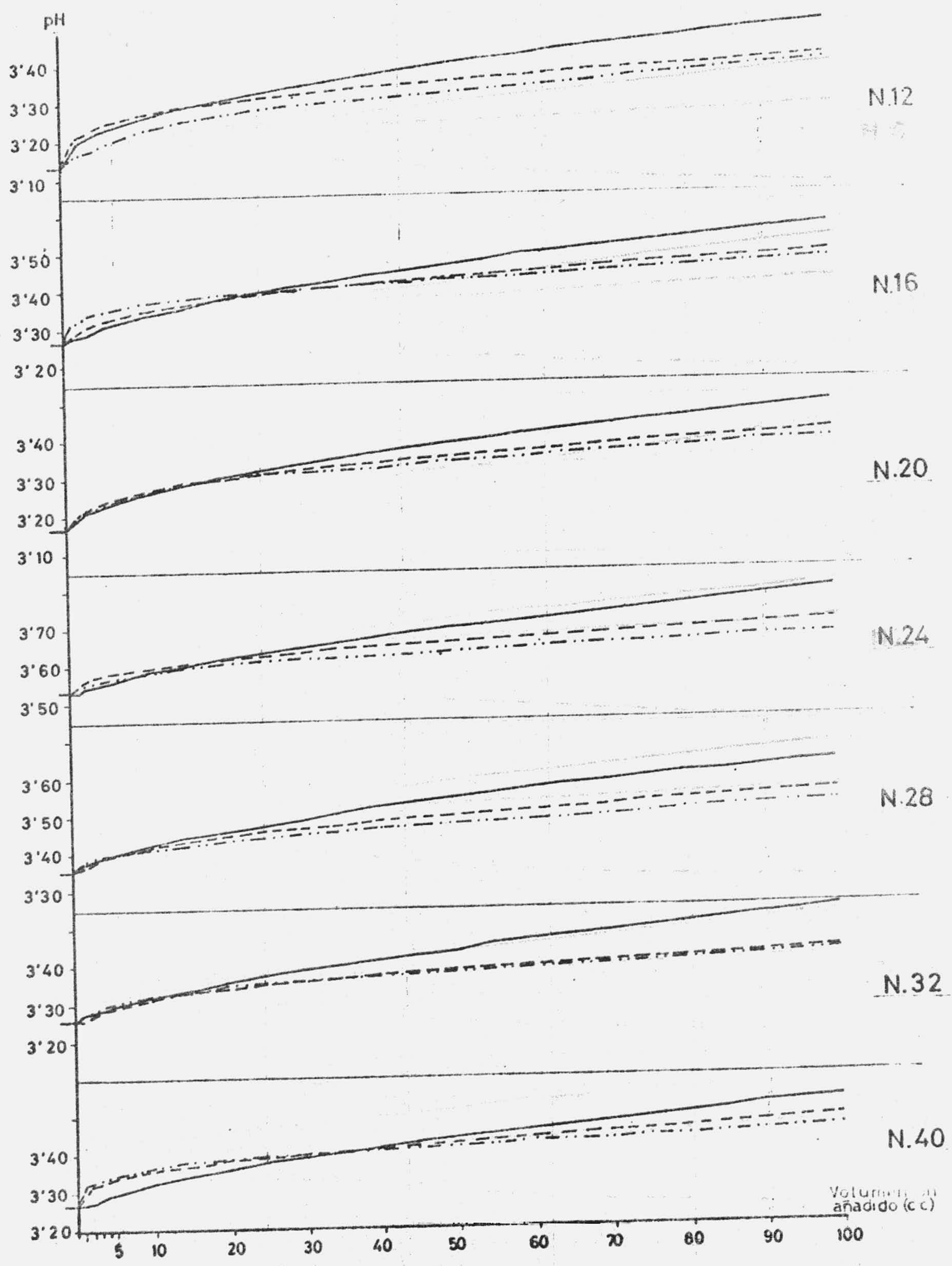


FIGURA 4.7. (continuación).

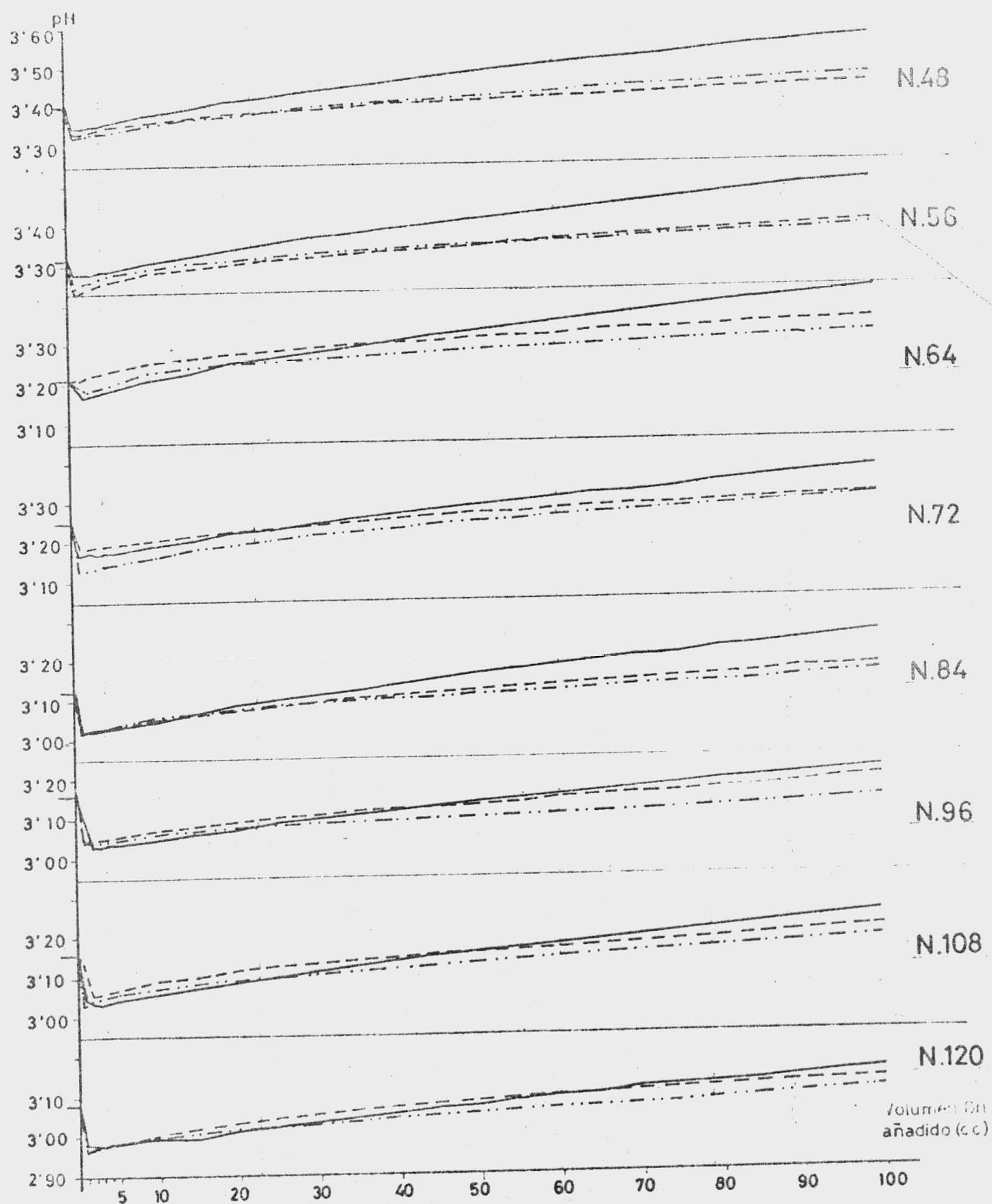


FIGURA 4.7. (continuación).

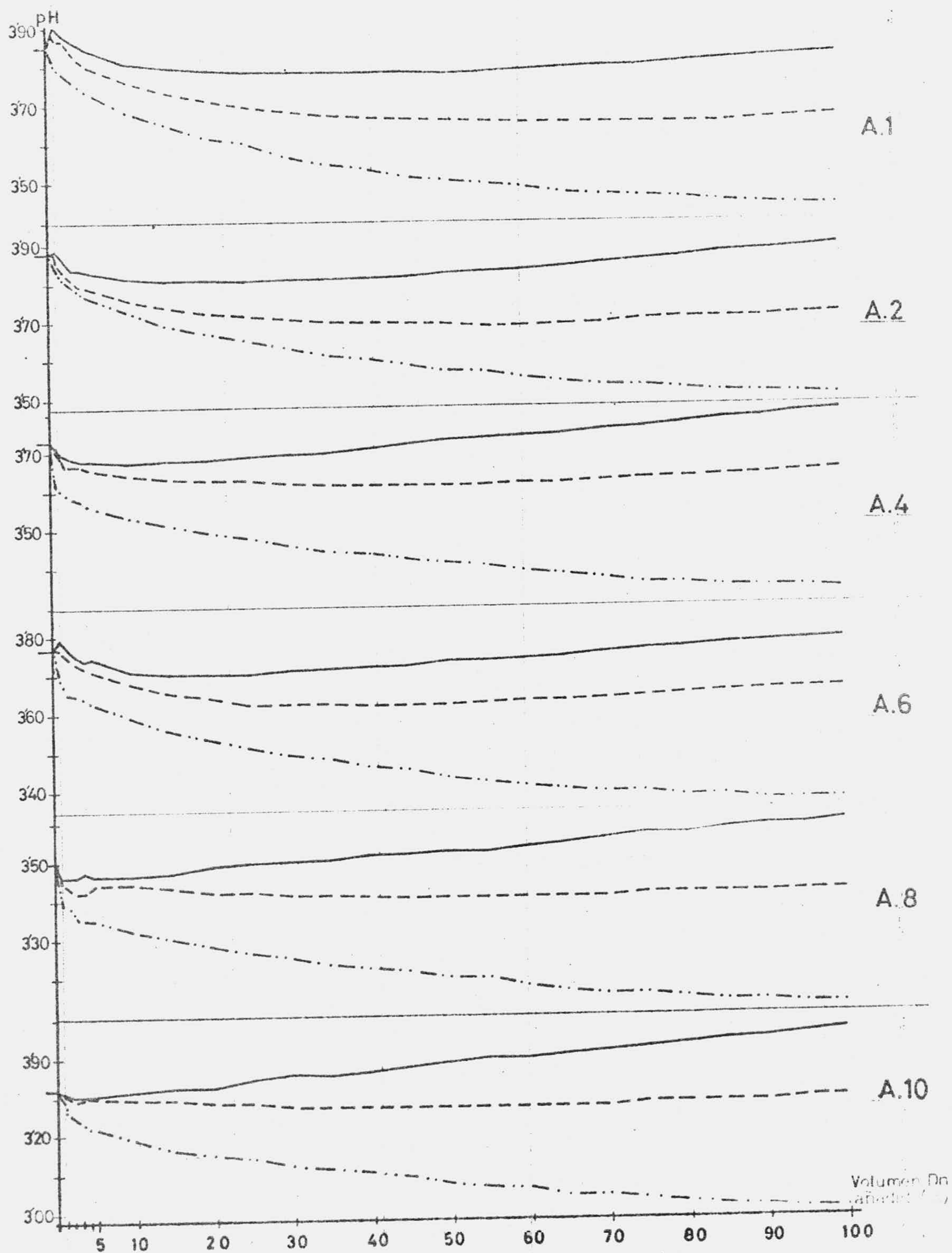


FIGURA 4.8. Variación del valor medio del pH de las suspensiones en función del volumen de ClLi añadido. Serie "A".

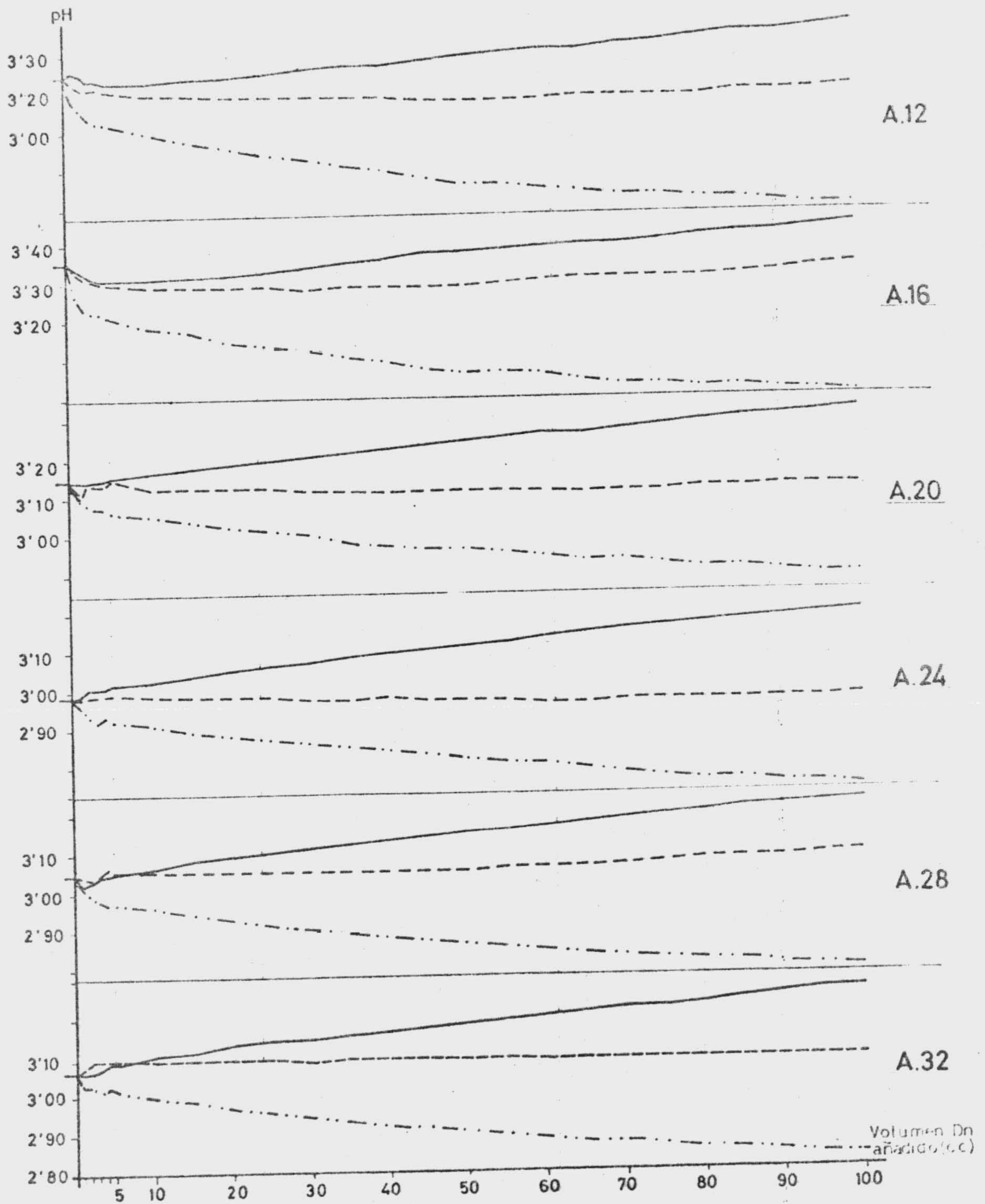


FIGURA 4.8. (continuación).

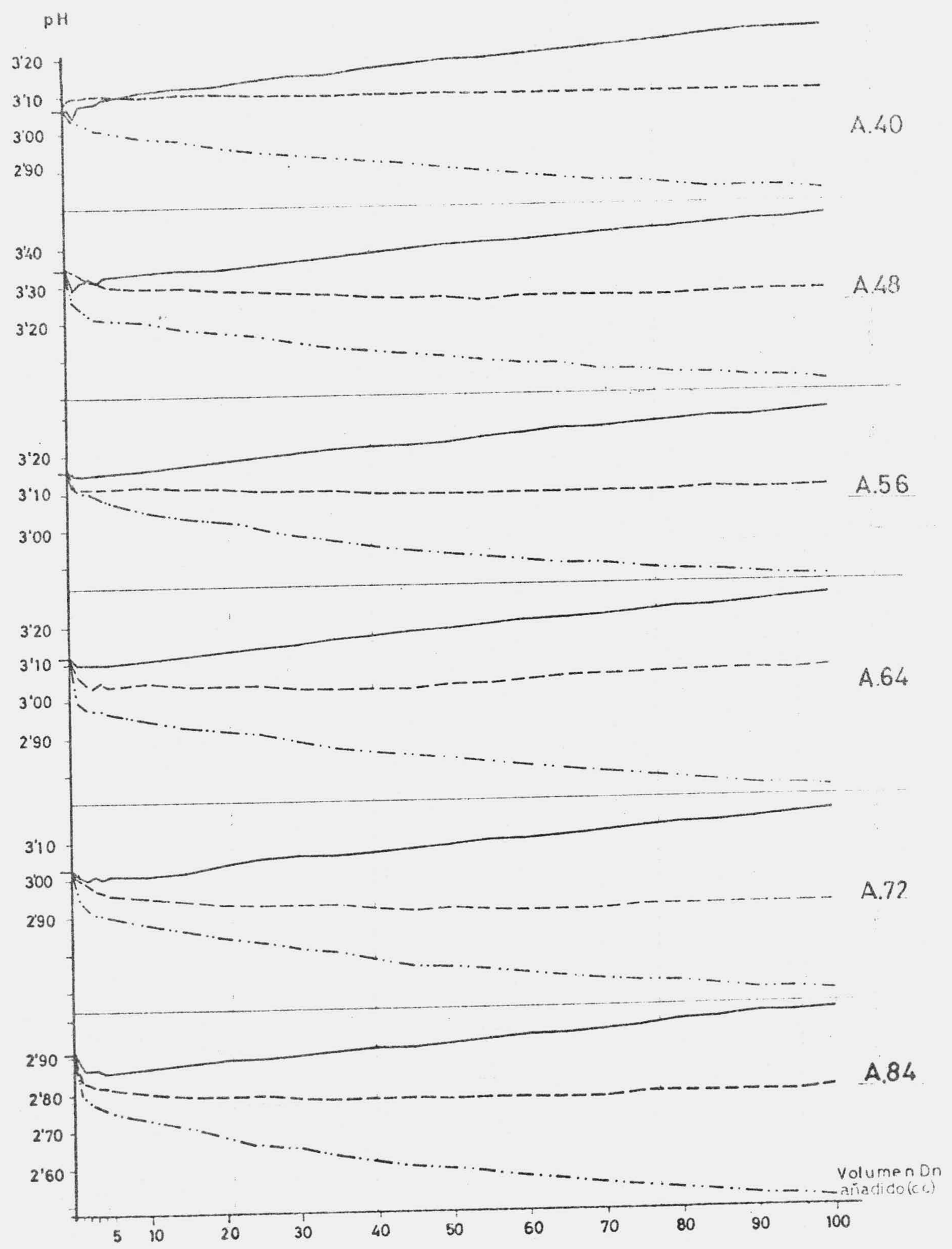
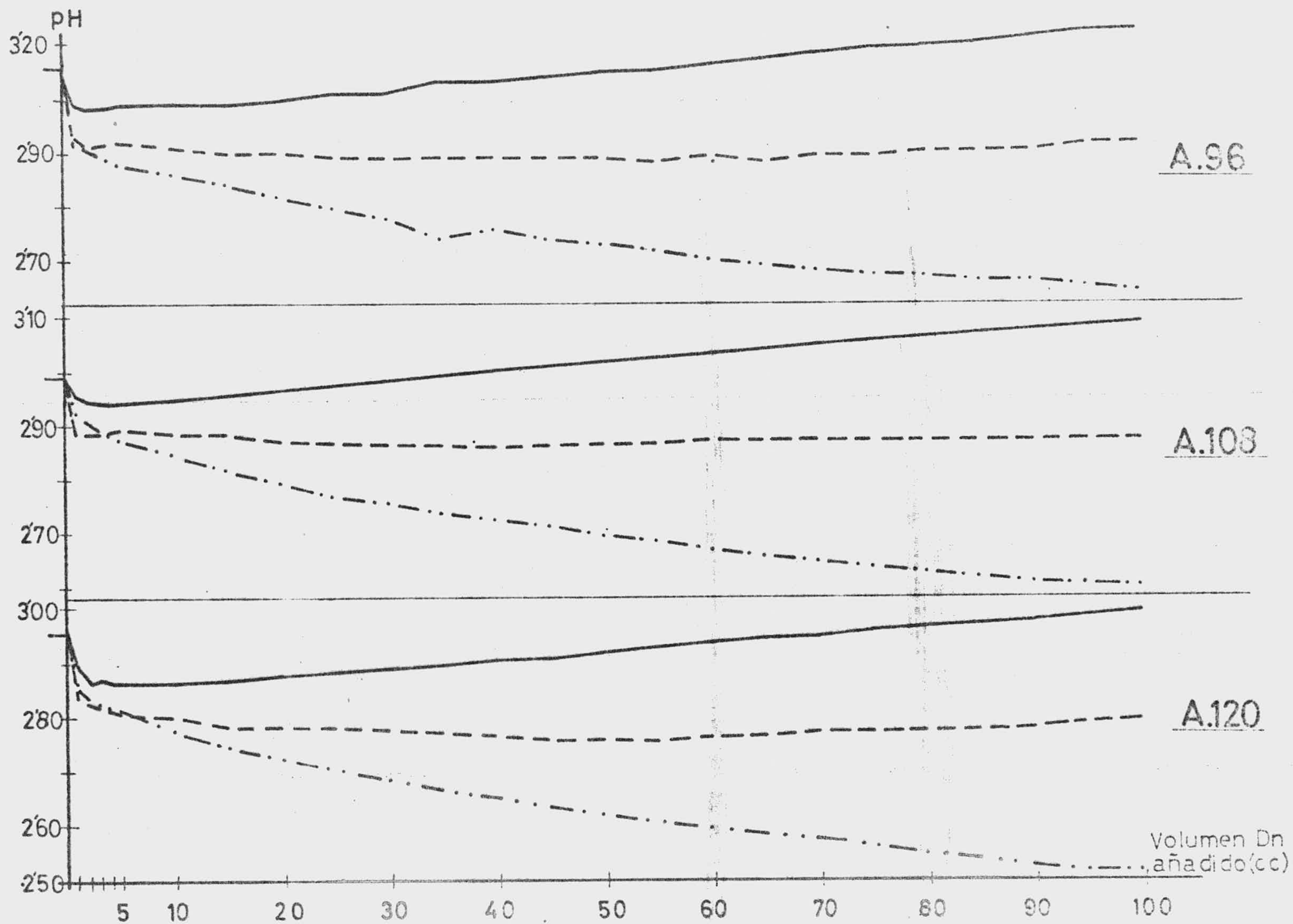


FIGURA 4.8. (continuación).

FIGURA 4.8. (continuación).



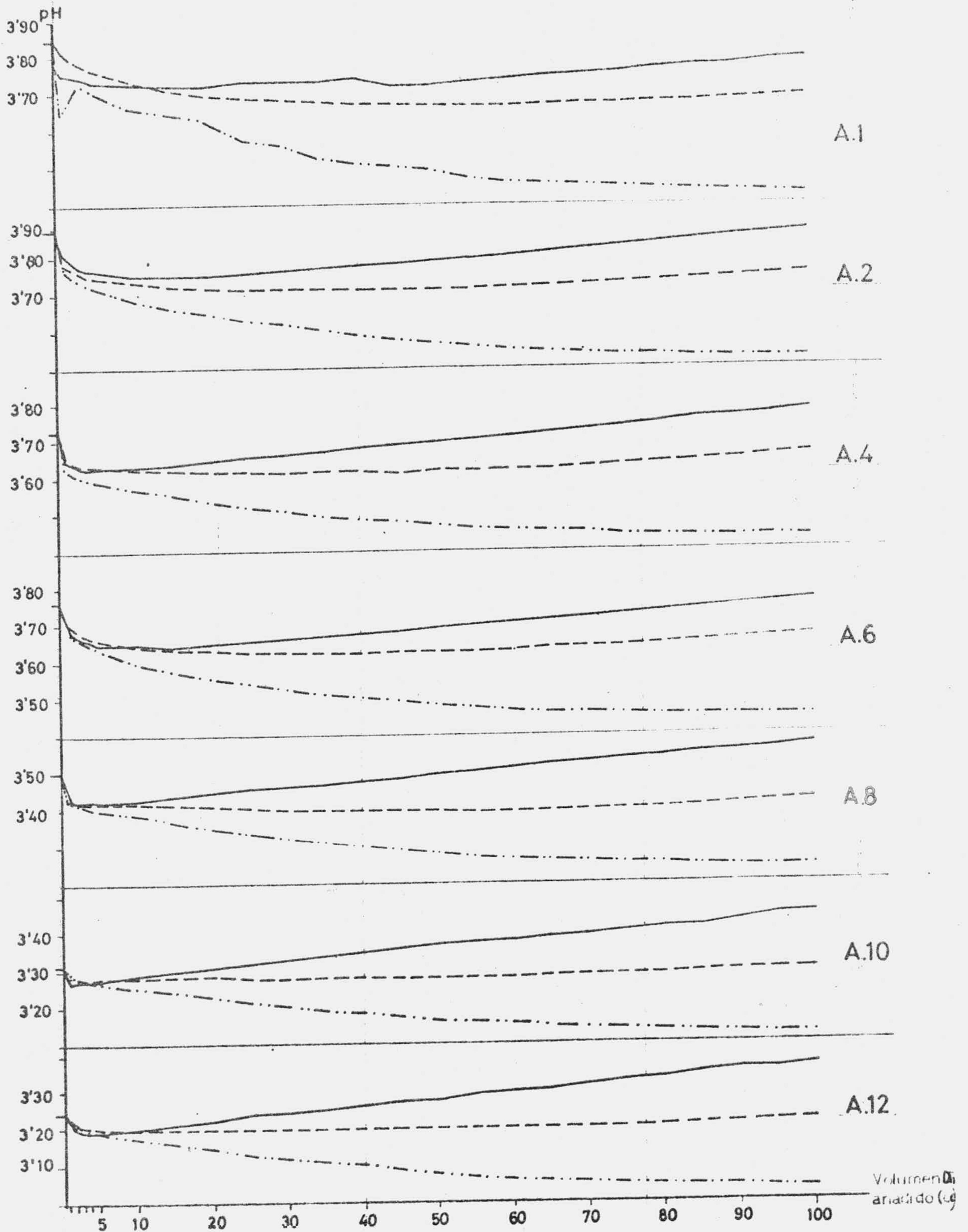


FIGURA 4.9. Variación del valor medio del pH de las suspensiones en función del volumen de ClNa añadido. Serie "A".



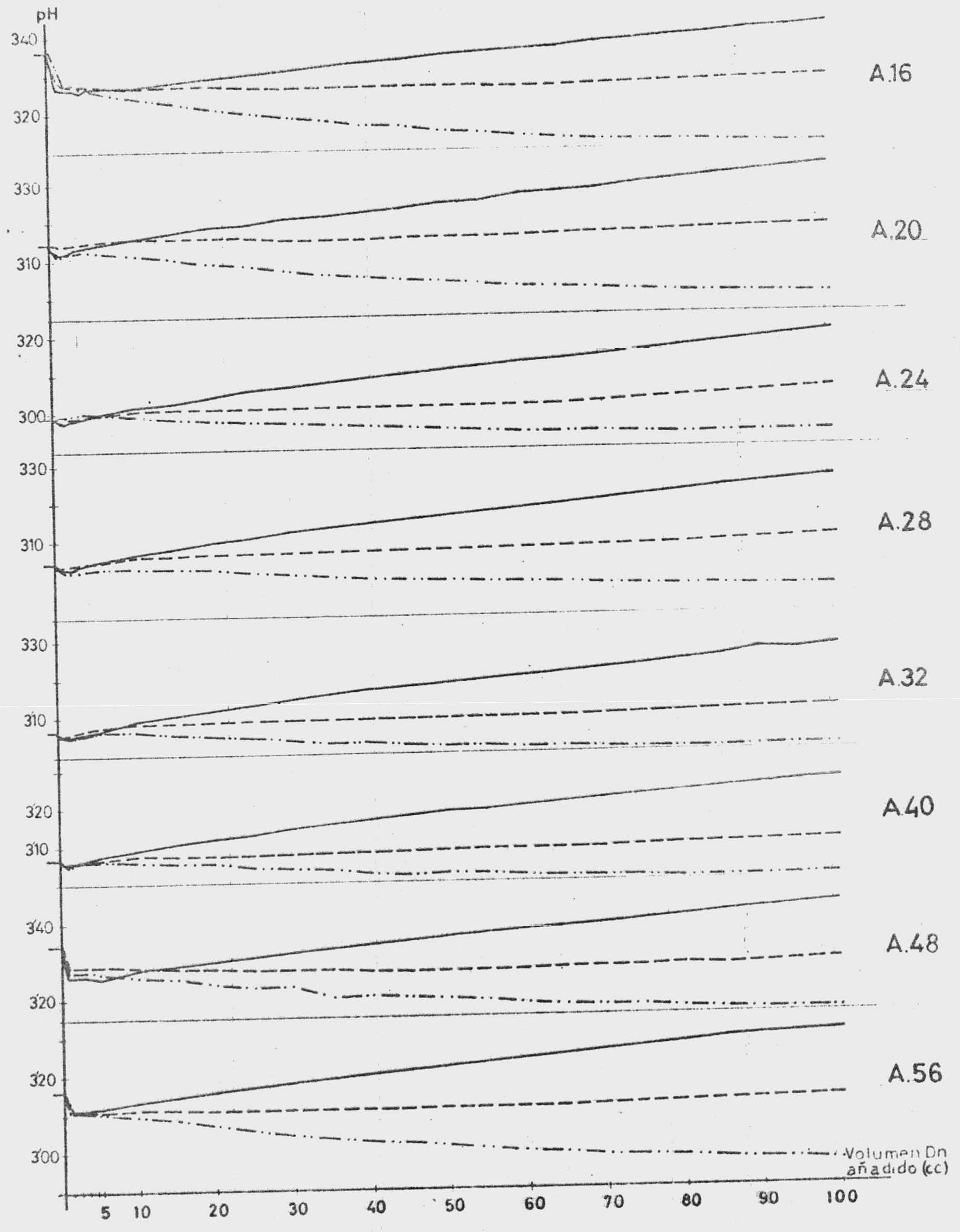


FIGURA 4.9. (continuación).

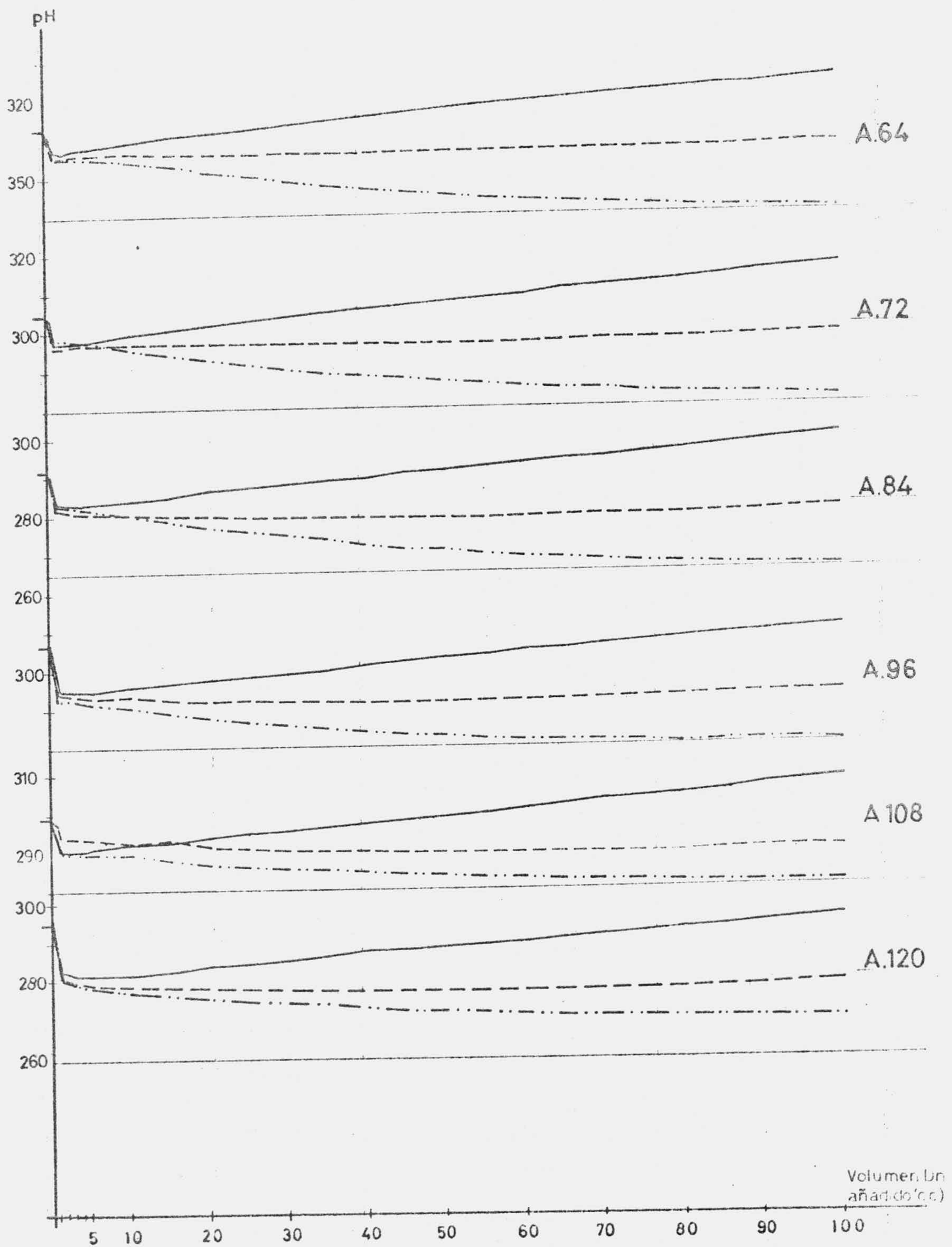


FIGURA 4.9. (continuación).

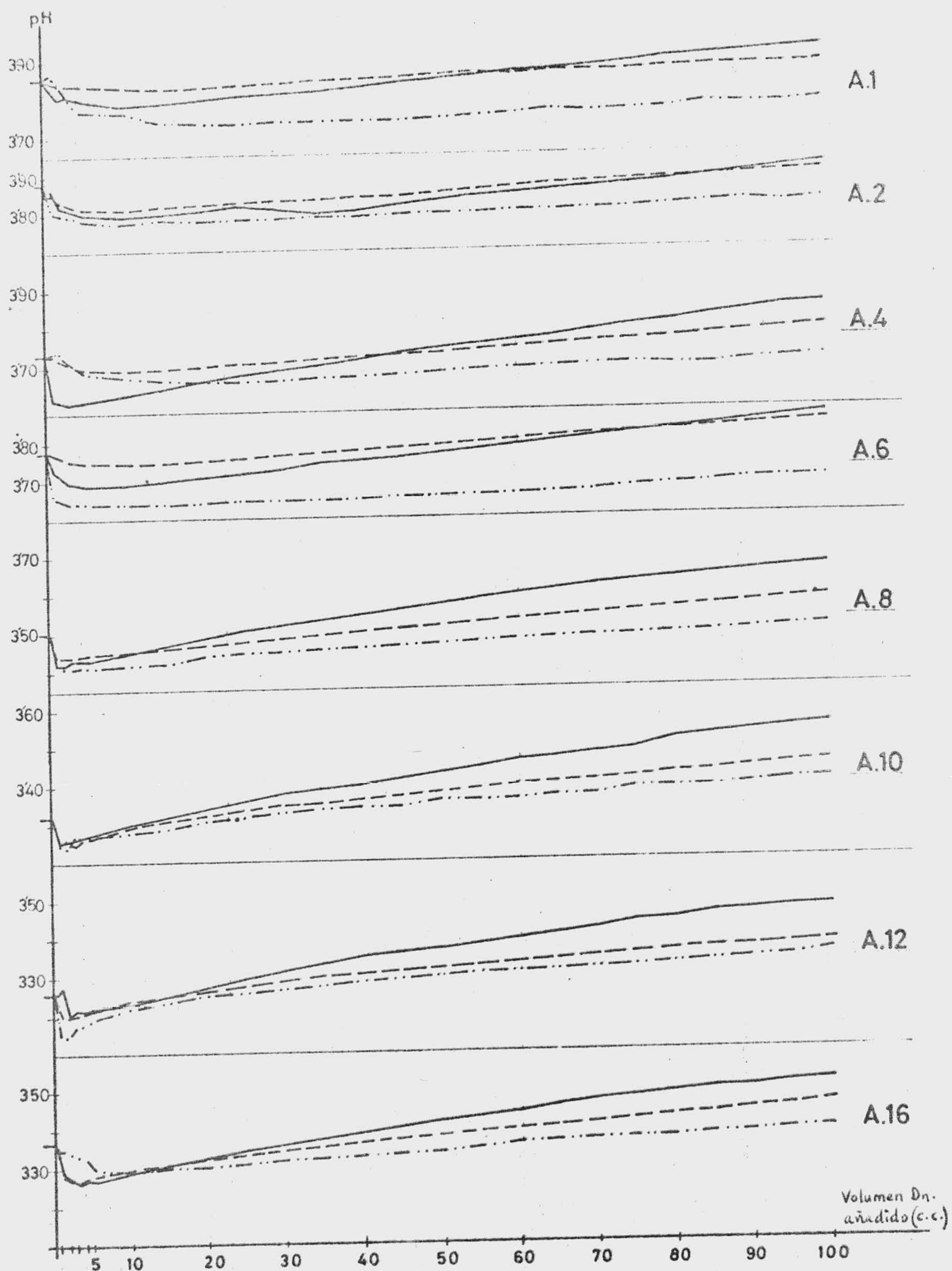


FIGURA 4.10. Variación del valor medio del pH de las suspensiones en función del volumen de CLK añadido. Serie "A".

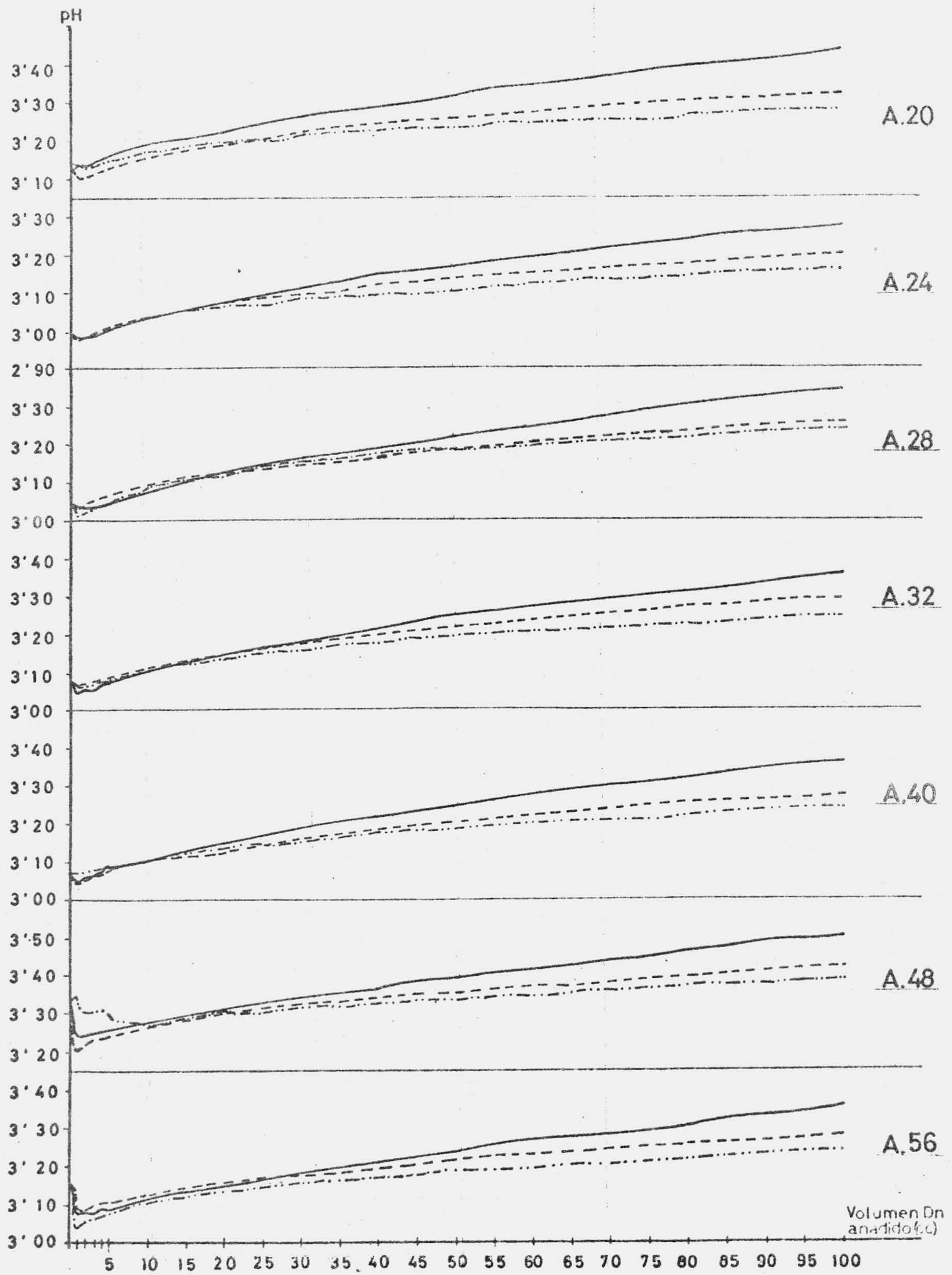


FIGURA 4.10. (continuación).

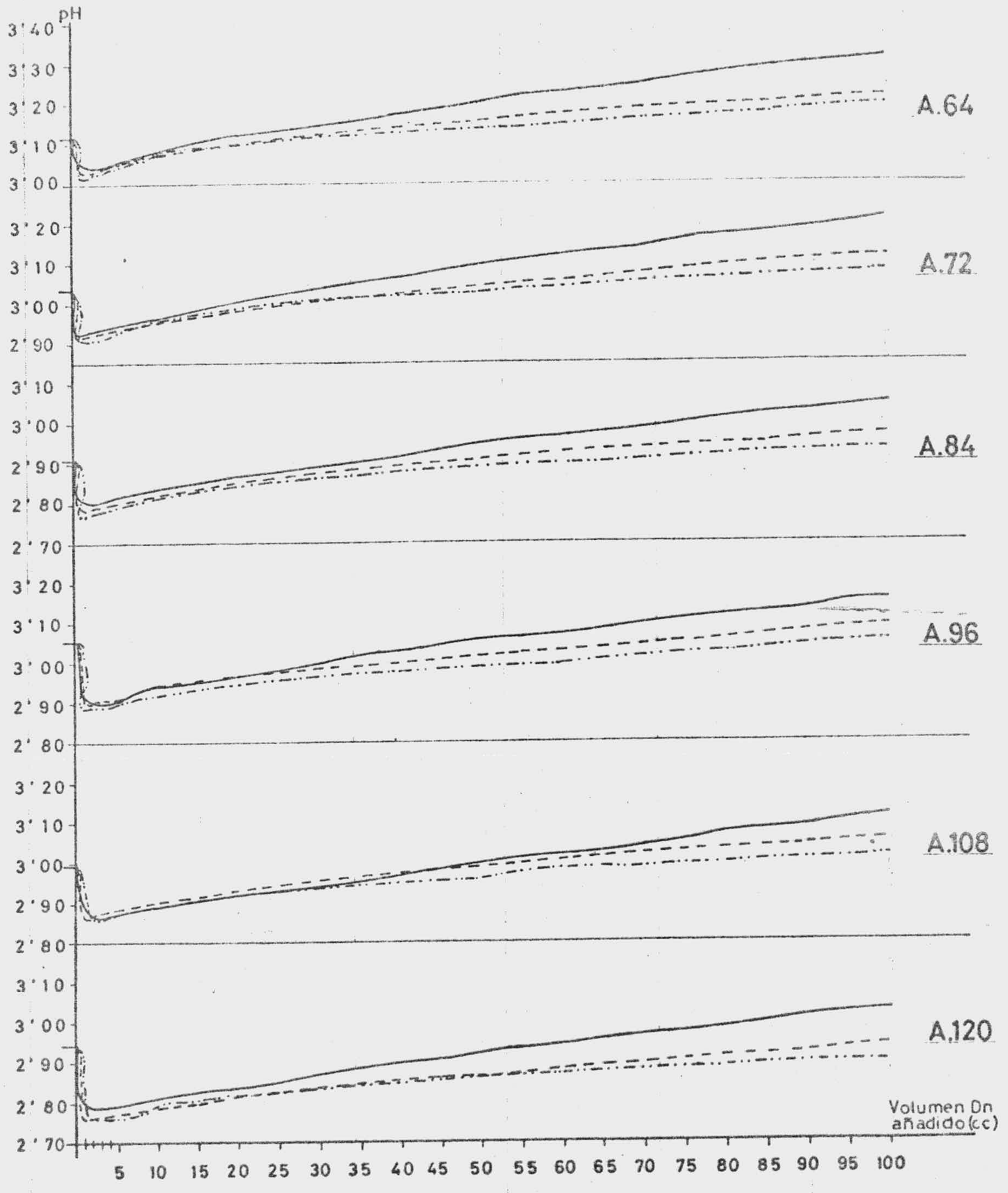


FIGURA 4.10. (continuación).



evolución para los diversos productos de oxidación que hemos - investigado. Las tres líneas representadas en cada figura corresponden a la evolución del valor medio del pH de la suspensión para cada una de las tres concentraciones preparadas de - un determinado cloruro alcalino.

En las Figs. 4.11. y 4.12. se expone cómo evoluciona el pH final, es decir, después de la adición de 100 c.c. de disolución del haluro de un catión (a las tres concentraciones - que hemos operado), en función del tiempo de oxidación de cada muestra.

Para comparar la evolución de los pHs finales de cada una de las suspensiones en función del tiempo de oxidación, - cuando se utilizan disoluciones de igual concentración pero de diferentes cationes, se han representado tales gráficas en las Figs. 4.13. y 4.14.

#### 4.8. DESPLAZAMIENTO DE LOS IONES ALCALINOS RETENIDOS

En las tablas 4.51. a 4.56., así como en las correspondientes Figs. 4.15 y 4.16., se expone el valor medio de las determinaciones de la cantidad de ión alcalino retenido por cada muestra después de haber sido tratada con 100 c.c. de disolución de cloruro alcalino de concentraciones 1, 3 y 5 molares - para el caso de tratamientos con ClLi y ClNa, y de concentraciones 1, 3 y 3'8 molares para el caso del ClK.

Dichos valores corresponden, en miliequivalentes de - catión retenido/100 grs. de ácido grafitico mantenido en equi-

FIGURA 4.11. Variación del valor medio del pH final de las suspensiones tratadas con un mismo haluro alcalino, en función del tiempo de oxidación de las muestras. Serie "N".

- : Tratamiento con disolución 1 Molar.  
 - - - - : Tratamiento con disolución 3 Molar.  
 .....: Tratamiento con disolución 5 Molar (ClLi o ClNa)  
 ó 3'8 Molar (en el caso de ClK).

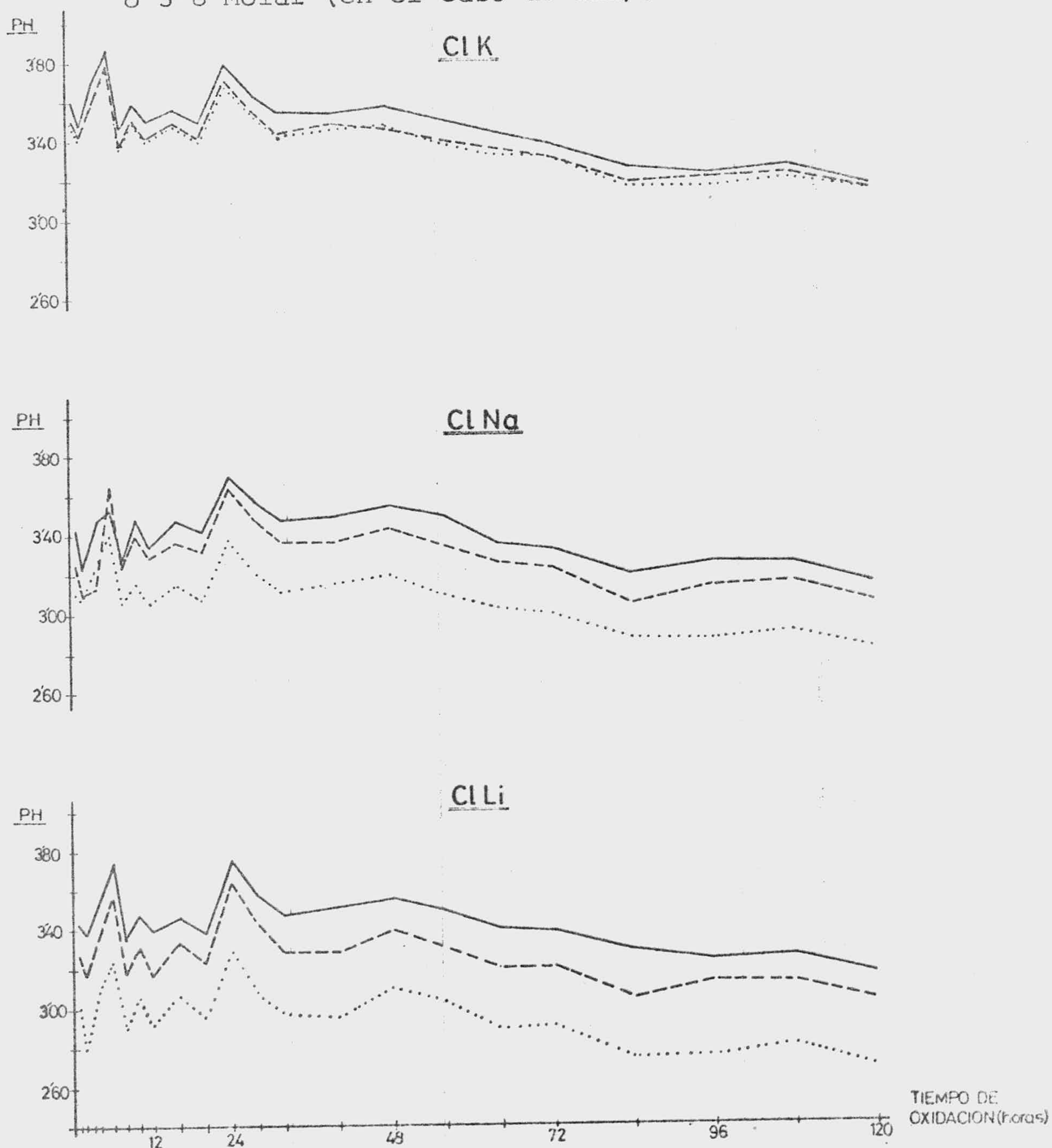


FIGURA 4.12. Variación del valor medio del pH final de las suspensiones tratadas con un mismo haluro alcalino, en función del tiempo de oxidación de las muestras. Serie "A".

- : Tratamiento con disolución 1 Molar.  
 - - - - -: Tratamiento con disolución 3 Molar.  
 .....: Tratamiento con disolución 5 Molar (ClLi o ClNa) ó 3'8 Molar (en el caso de ClK).

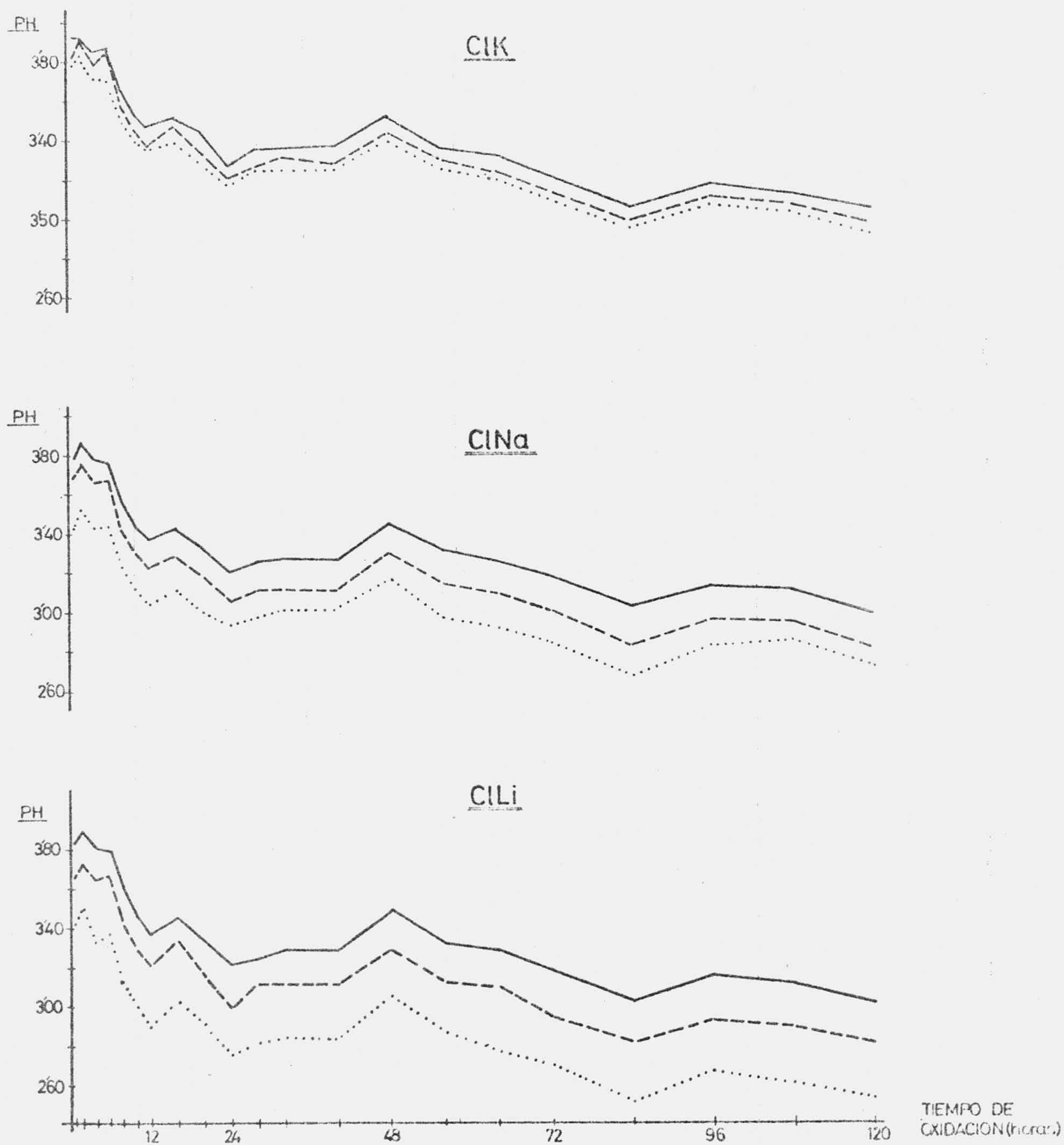




FIGURA 4.13. Valor medio del pH final de las suspensiones tratadas con disoluciones de haluros alcalinos de igual concentración, en función del tiempo de oxidación de las muestras. Serie "N".

—: Tratamiento con disolución de  $\text{ClLi}$ .  
 - - -: Tratamiento con disolución de  $\text{ClNa}$ .  
 .....: Tratamiento con disolución de  $\text{ClK}$ .

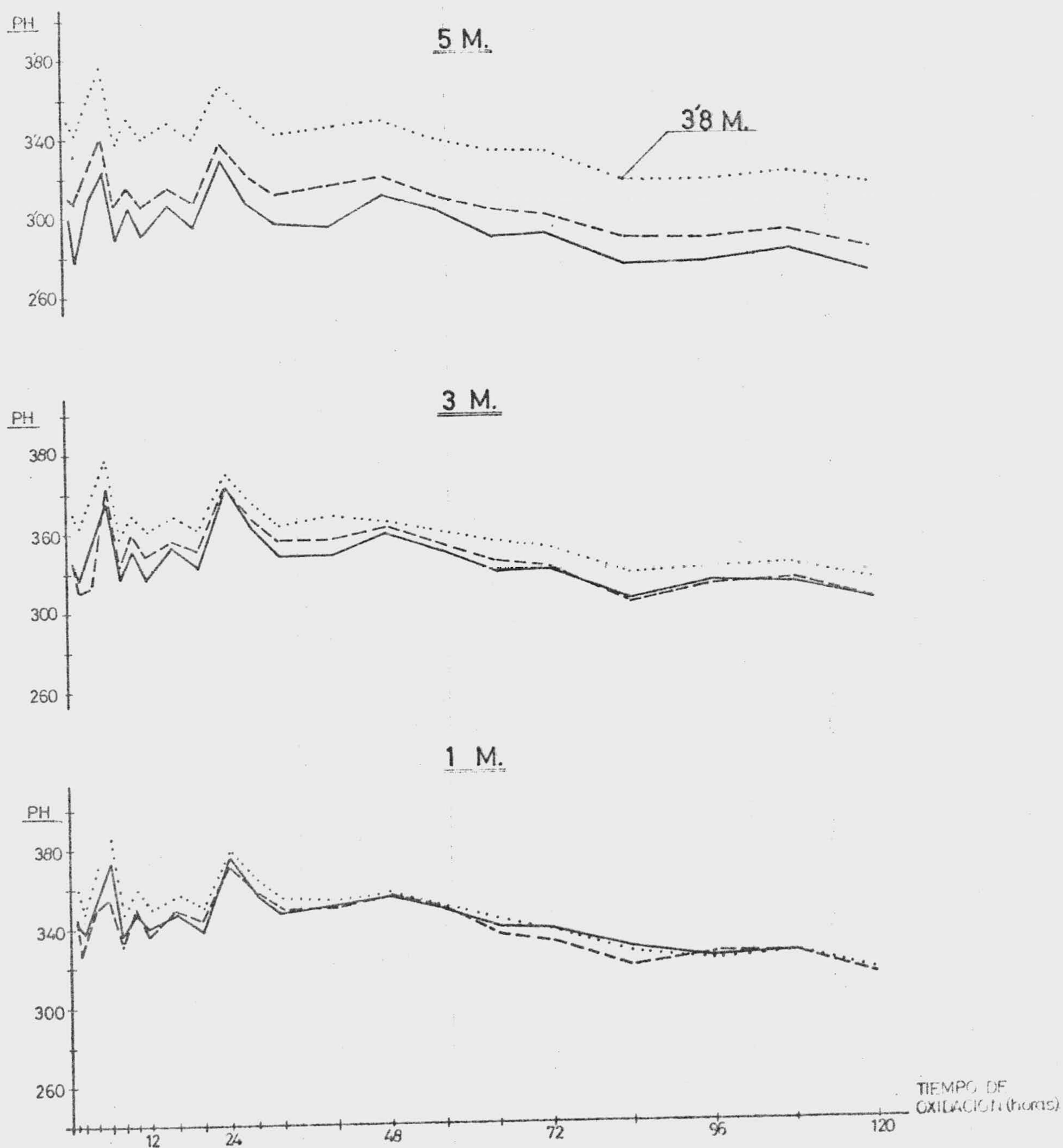


FIGURA 4.14. Valor medio del pH final de las suspensiones tratadas con disoluciones de haluros alcalinos de igual concentración, en función del tiempo de oxidación de las muestras. Serie "A".

—————: Tratamiento con disolución de ClLi.  
 - - - - -: Tratamiento con disolución de ClNa.  
 .....: Tratamiento con disolución de ClK.

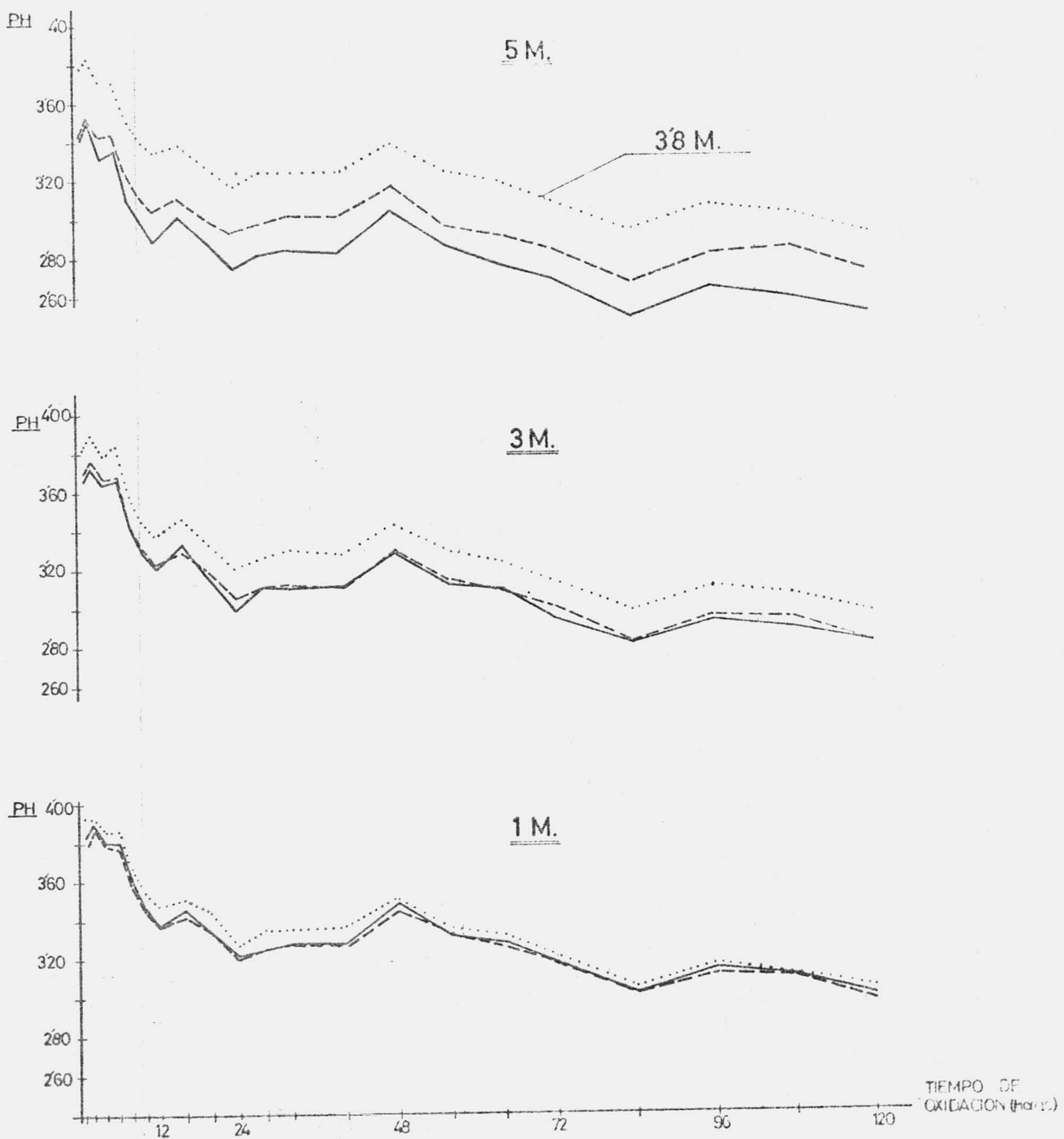


TABLA 4.51.

VALOR MEDIO (meq.  $M^+$ /100 gr. muestra) DE LA CANTIDAD DE ION ALCALINO DES-  
PLAZADO DE CADA MUESTRA DE ACIDO GRAFITICO VALORADA CON 100 CC. DEL CLORU  
RO ALCALINO DE LA CONCENTRACION INDICADA

Muestra	Cl Li		
	1M	3M	5M
N- 1	48'99	293'95	417'81
N- 2	46'11	239'19	381'79
N- 4	66'28	305'48	446'62
N- 6	48'99	207'49	367'38
N- 8	46'11	239'19	302'55
N- 10	72'05	268'01	360'18
N- 12	89'34	414'93	475'44
N- 16	69'16	253'57	324'16
N- 20	89'32	299'67	417'81
N- 24	66'28	391'87	446'62
N- 28	72'05	386'11	417'81
N- 32	54'76	253'60	345'77
N- 40	86'44	311'19	331'36
N- 48	74'93	426'45	417'81
N- 56	86'46	345'77	432'21
N- 64	97'98	270'85	446'62
N- 72	118'16	247'80	489'84
N- 84	92'21	242'04	374'59
N- 96	112'39	247'80	482'64
N-108	121'04	316'96	475'44
N-120	121'04	239'19	489'84

TABLA 4.52.

VALOR MEDIO (meq. M<sup>+</sup>/100 gr. muestra) DE LA CANTIDAD DE ION ALCALINO DES-  
PLAZADO DE CADA MUESTRA DE ACIDO GRAFITICO VALORADA CON 100 CC. DEL CLORU  
RO ALCALINO DE LA CONCENTRACION INDICADA

Muestra	Cl Na		
	1M	3M	5M
N- 1	18'49	92'87	241'41
N- 2	21'75	107'13	271'86
N- 4	43'50	137'67	224'01
N- 6	37'10	106'13	173'99
N- 8	20'31	190'52	313'18
N- 10	26'23	247'94	341'46
N- 12	22'05	167'68	254'46
N- 16	35'80	194'87	308'83
N- 20	27'10	169'86	226'19
N- 24	31'01	190'52	232'71
N- 28	36'97	207'70	213'14
N- 32	43'93	175'30	200'09
N- 40	50'15	180'73	221'84
N- 48	83'82	183'99	304'48
N- 56	77'43	250'11	358'86
N- 64	79'60	254'46	271'86
N- 72	123'10	284'91	415'40
N- 84	101'35	274'38	378'43
N- 96	81'78	197'48	413'23
N-108	82'21	183'99	304'48
N-120	82'65	215'31	354'51

TABLA 4.53.

VALOR MEDIO (meq.  $M^+$ /100 gr. muestra) DE LA CANTIDAD DE ION ALCALINO DES-  
PLAZADO DE CADA MUESTRA DE ACIDO GRAFITICO VALORADA CON 100 CC. DEL CLORU  
RO ALCALINO DE LA CONCENTRACION INDICADA

Muestra	Cl K		
	1M	3M	3'8 M
N- 1	92'71	196'93	337'60
N- 2	93'99	185'42	286'45
N- 4	89'51	207'16	358'06
N- 6	65'22	122'12	281'33
N- 8	51'79	148'34	388'75
N- 10	92'71	271'10	291'05
N- 12	94'63	186'70	393'86
N- 16	88'87	203'32	358'06
N- 20	65'86	242'97	368'29
N- 24	54'99	166'24	340'15
N- 28	56'91	199'49	398'98
N- 32	57'54	219'95	460'36
N- 40	57'54	199'49	414'32
N- 48	71'61	342'71	480'82
N- 56	69'05	317'14	419'44
N- 64	69'05	255'75	342'71
N- 72	65'22	235'29	342'71
N- 84	150'90	332'48	501'28
N- 96	113'81	209'72	424'55
N-108	112'53	171'36	388'75
N-120	124'58	219'95	378'52

TABLA 4.54.

VALOR MEDIO (meq.  $M^+$ /100 gr. muestra) DE LA CANTIDAD DE ION ALCALINO DES-  
PLAZADO DE CADA MUESTRA DE ACIDO GRAFITICO VALORADA CON 100 CC. DEL CLORU  
RO ALCALINO DE LA CONCENTRACION INDICADA

Muestra	Cl Li		
	1M	3M	5M
A- 1	77'81	288'18	446'62
A- 2	112'39	230'51	367'38
A- 4	106'63	388'99	482'64
A- 6	103'73	353'03	439'48
A- 8	161'36	360'18	374'59
A- 10	126'78	317'00	461'03
A- 12	86'44	345'77	461'03
A- 16	74'92	388'99	432'21
A- 20	97'98	317'00	432'21
A- 24	109'49	273'78	432'21
A- 28	112'39	280'98	388'99
A- 32	97'98	360'18	482'64
A- 40	112'39	353'03	475'44
A- 48	89'34	331'41	540'37
A- 56	97'98	345'77	590'69
A- 64	115'27	331'41	605'10
A- 72	144'09	259'33	590'69
A- 84	115'27	244'96	489'91
A- 96	155'59	331'36	547'47
A-108	138'31	317'00	453'83
A-120	144'07	259'33	461'03

TABLA 4.55.

VALOR MEDIO (meq.  $M^+$ /100 gr. muestra) DE LA CANTIDAD DE ION ALCALINO DES-  
PLAZADO DE CADA MUESTRA DE ACIDO GRAFITICO VALORADA CON 100 CC. DEL CLORU  
RO ALCALINO DE LA CONCENTRACION INDICADA

Muestra	Cl Na		
	1M	3M	5M
A- 1	80'47	217'49	256'64
A- 2	117'44	234'89	295'78
A- 4	117'44	247'94	287'08
A- 6	93'52	234'89	293'61
A- 8	130'49	337'11	356'68
A- 10	97'87	234'89	291'43
A- 12	89'17	213'14	265'34
A- 16	141'37	200'09	289'26
A- 20	106'57	182'69	232'71
A- 24	69'60	171'82	260'99
A- 28	78'30	226'19	274'03
A- 32	95'69	245'76	278'38
A- 40	100'04	226'19	265'38
A- 48	121'79	217'49	269'69
A- 56	102'22	274'03	374'08
A- 64	108'74	226'19	437'15
A- 72	108'74	208'79	391'48
A- 84	115'27	208'79	278'38
A- 96	130'49	260'99	426'28
A-108	141'37	295'78	426'28
A-120	121'79	230'54	391'48

TABLA 4.56.

VALOR MEDIO (meq. M<sup>+</sup>/100 gr. muestra) DE LA CANTIDAD DE ION ALCALINO DES-  
PLAZADO DE CADA MUESTRA DE ACIDO GRAFITICO VALORADA CON 100 CC. DEL CLORU  
RO ALCALINO DE LA CONCENTRACION INDICADA

Muestra	Cl K		
	1M	3M	3'8 M
A- 1	89'51	194'37	358'06
A- 2	118'93	240'41	521'74
A- 4	115'09	214'83	439'90
A- 6	76'73	194'37	511'51
A- 8	117'65	327'37	439'90
A- 10	112'53	271'10	470'59
A- 12	124'04	291'56	450'13
A- 16	95'91	317'14	496'16
A- 20	94'63	271'10	465'47
A- 24	80'56	286'45	383'63
A- 28	126'60	312'02	480'82
A- 32	107'42	286'45	409'21
A- 40	112'53	296'68	470'59
A- 48	99'74	352'94	378'52
A- 56	126'60	409'21	480'82
A- 64	132'99	434'78	531'97
A- 72	129'16	358'06	450'13
A- 84	106'14	332'48	368'29
A- 96	115'09	352'94	388'75
A-108	112'53	306'91	429'67
A-120	127'88	337'60	388'75



FIGURA 4.15. Valor medio de  $M^+$  desplazado por cada muestra en función del tiempo de oxidación. Serie "N".

- : Tratamiento con disolución de  $ClLi$ .
- - - - -: Tratamiento con disolución de  $ClNa$ .
- .....: Tratamiento con disolución de  $ClK$ .

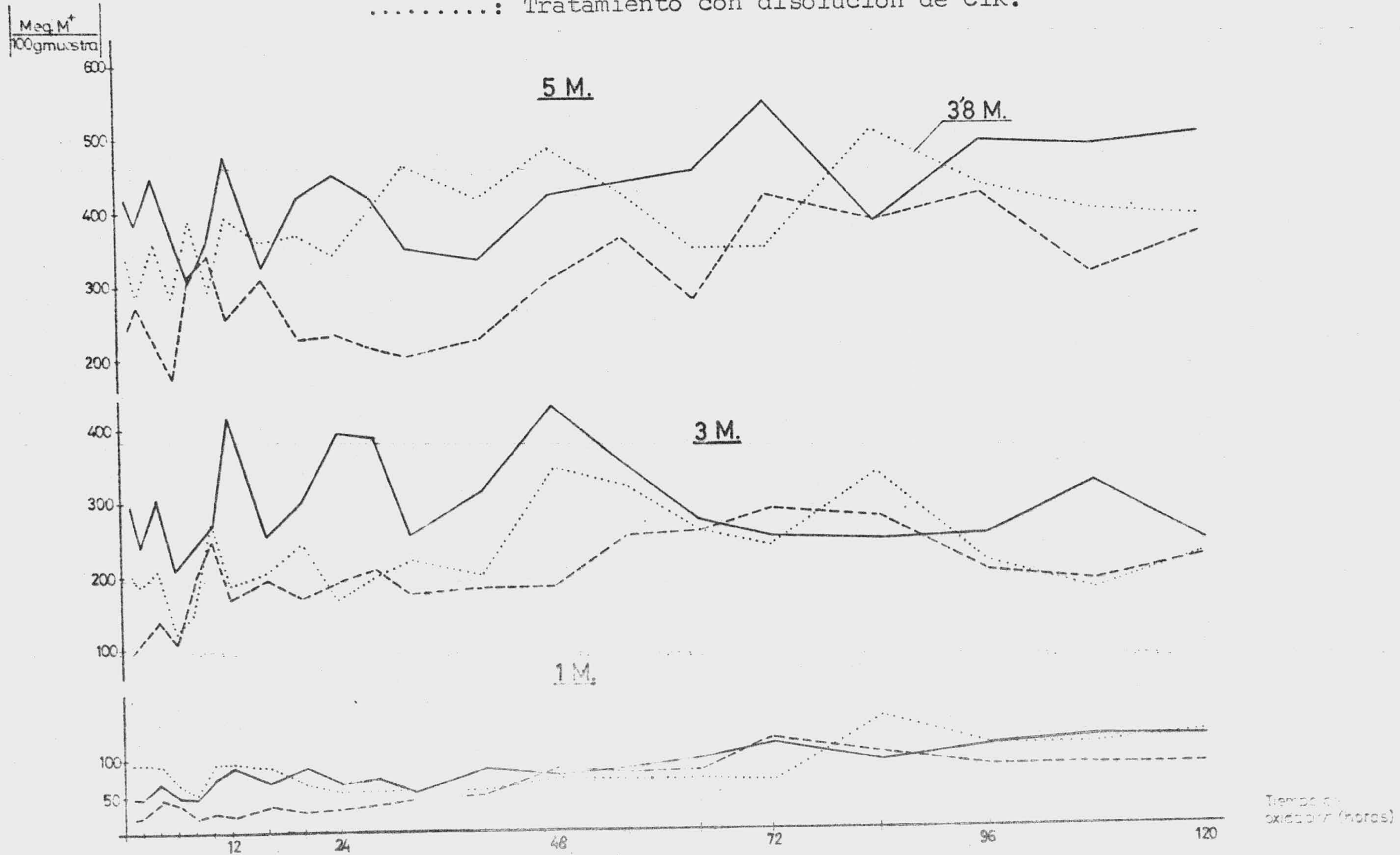
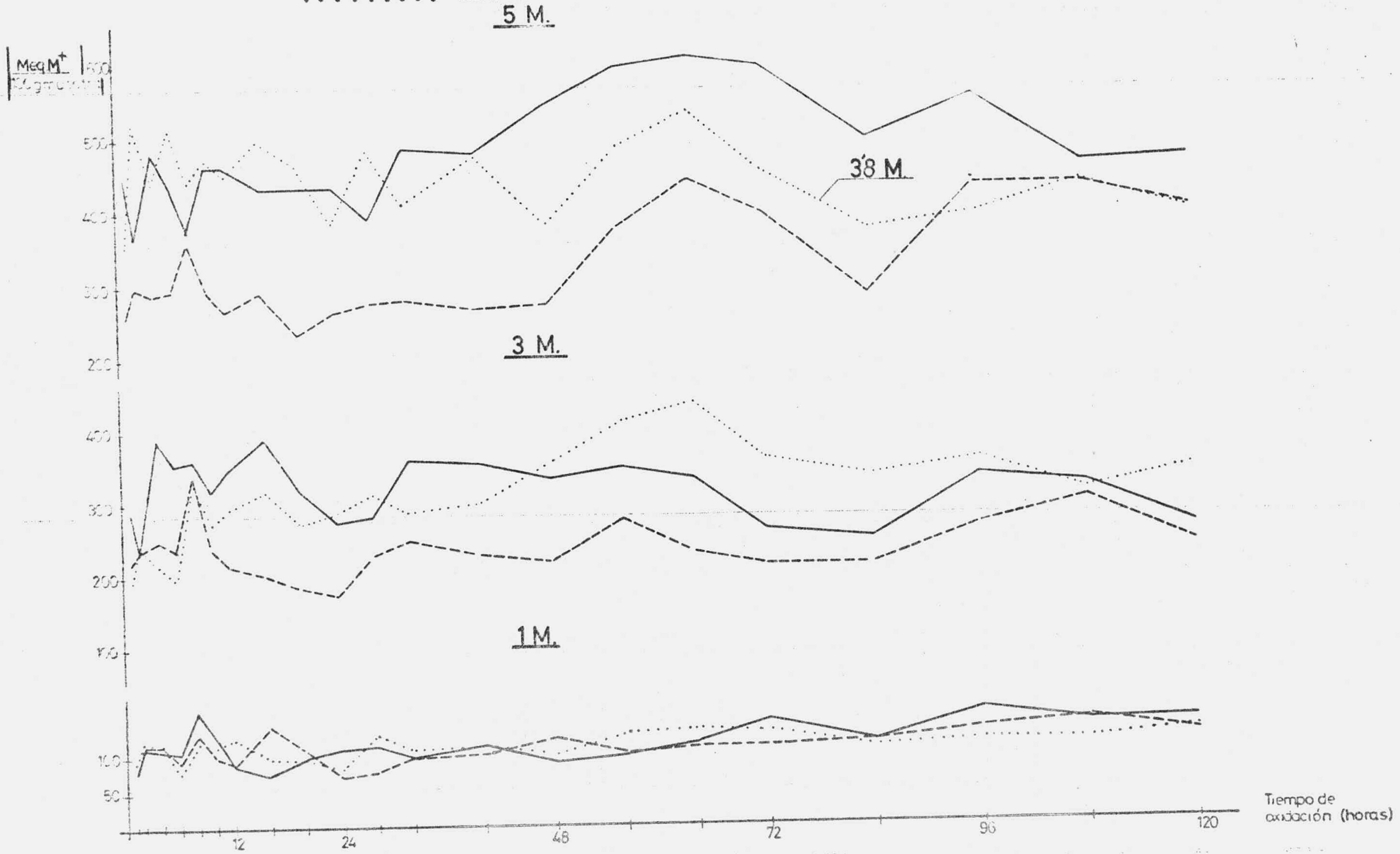


FIGURA 4.16. Valor medio de  $M^+$  desplazado por cada muestra en función del tiempo de oxidación. Serie "A".

- : Tratamiento con disolución de  $ClLi$ .
- - - - -: Tratamiento con disolución de  $ClNa$ .
- .....: Tratamiento con disolución de  $ClK$ .



librio con disolución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( $d = 1'24$ ), a las medias de 2-3 determinaciones del ión alcalino presente en la disolución de ácido clorhídrico 1 normal utilizado para la extracción del referido ión en las condiciones especificadas en los apartados - 3.6 y 3.7.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 5.1. ANALISIS ELEMENTAL

Debido a la falta de estequiometría del ácido grafítico, la caracterización de los productos de oxidación del grafito se suele llevar a cabo, como es sabido, por la relación C/O. No obstante, para definir de forma más precisa las distintas muestras preparadas por nosotros se han deducido sus fórmulas químicas a partir de los resultados del análisis químico recogidos en las tablas 4.4. y 4.5.

Se han referido las fórmulas a cuatro átomos de carbono, que son los constituyentes de la celdilla unidad del grafito. De este modo, las fórmulas obtenidas facilitarán el llevar a cabo posteriores estudios cristalográficos. En las tablas 5.1. y 5.2. se recopilan, además de las fórmulas correspondientes a los productos obtenidos y la relación C/O para cada uno de ellos, las relaciones C/H y O/H, que pueden ser útiles, como veremos posteriormente, para profundizar en el conocimiento del mecanismo de la oxidación. Con todo ello, es necesario recalcar aquí nuevamente que la determinación por diferencia del porcentaje de contenido en oxígeno de cada muestra está sometida a mayor error que las determinaciones del carbono e hidrógeno.

Teniendo en cuenta las cantidades obtenidas de cada una de las muestras preparadas (tabla 4.3.) y los correspondientes resultados del análisis químico (tablas 4.4. y 4.5.) se ha determinado el rendimiento de los procesos de preparación de las diversas muestras, recogiendo los resultados obtenidos en la tabla 5.3.

Estos resultados muestran que el rendimiento del proceso de oxidación disminuye al aumentar el tiempo de oxidación

TABLA 5.1

COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS. SERIE "N".

Muestra	Fórmula	%	C/H	O/H
N- 1	C <sub>4</sub> O <sub>0'66</sub> H <sub>1'06</sub>	6'06	3'77	0'62
N- 2	C <sub>4</sub> O <sub>0'80</sub> H <sub>1'06</sub>	5'00	3'77	0'75
N- 4	C <sub>4</sub> O <sub>1'07</sub> H <sub>1'30</sub>	3'74	3'08	0'82
N- 6	C <sub>4</sub> O <sub>0'74</sub> H <sub>2'41</sub>	5'41	1'66	0'31
N- 8	C <sub>4</sub> O <sub>0'93</sub> H <sub>1'03</sub>	4'30	3'88	0'90
N- 10	C <sub>4</sub> O <sub>1'02</sub> H <sub>1'05</sub>	3'92	3'81	0'97
N- 12	C <sub>4</sub> O <sub>0'67</sub> H <sub>0'85</sub>	5'97	4'71	0'79
N- 16	C <sub>4</sub> O <sub>0'88</sub> H <sub>1'19</sub>	4'55	3'36	0'74
N- 20	C <sub>4</sub> O <sub>0'91</sub> H <sub>0'93</sub>	4'40	4'30	0'98
N- 24	C <sub>4</sub> O <sub>1'44</sub> H <sub>2'15</sub>	2'78	1'86	0'67
N- 28	C <sub>4</sub> O <sub>1'43</sub> H <sub>1'97</sub>	2'80	2'03	0'73
N- 32	C <sub>4</sub> O <sub>1'24</sub> H <sub>0'83</sub>	3'23	4'82	1'49
N- 40	C <sub>4</sub> O <sub>1'31</sub> H <sub>1'59</sub>	3'05	2'52	0'82
N- 48	C <sub>4</sub> O <sub>1'05</sub> H <sub>0'87</sub>	3'81	4'60	1'21
N- 56	C <sub>4</sub> O <sub>1'44</sub> H <sub>1'30</sub>	2'78	3'07	1'10
N- 64	C <sub>4</sub> O <sub>1'62</sub> H <sub>1'29</sub>	2'47	3'10	1'25
N- 72	C <sub>4</sub> O <sub>2'32</sub> H <sub>1'55</sub>	1'72	2'58	1'50
N- 84	C <sub>4</sub> O <sub>2'09</sub> H <sub>1'83</sub>	1'91	2'19	1'14
N- 96	C <sub>4</sub> O <sub>2'09</sub> H <sub>1'63</sub>	1'91	2'45	1'28
N-108	C <sub>4</sub> O <sub>1'81</sub> H <sub>1'50</sub>	2'21	2'66	1'20
N-120	C <sub>4</sub> O <sub>2'15</sub> H <sub>1'87</sub>	1'86	2'14	1'15

TABLA 5.2

COMPOSICION QUIMICA DE LAS MUESTRAS. SERIE "A".

Muestra	Fórmula	C/O	C/H	O/H
A- 1	C <sub>4</sub> O <sub>0'11</sub> H <sub>0'22</sub>	36'36	18'18	0'50
A- 2	C <sub>4</sub> O <sub>0'06</sub> H <sub>0'30</sub>	66'67	13'33	0'20
A- 4	C <sub>4</sub> O <sub>0'11</sub> H <sub>0'21</sub>	36'36	19'05	0'52
A- 6	C <sub>4</sub> O <sub>0'34</sub> H <sub>0'51</sub>	11'76	7'84	0'67
A- 8	C <sub>4</sub> O <sub>0'17</sub> H <sub>0'32</sub>	23'53	12'63	0'54
A- 10	C <sub>4</sub> O <sub>0'29</sub> H <sub>0'36</sub>	13'79	11'11	0'81
A- 12	C <sub>4</sub> O <sub>0'29</sub> H <sub>0'76</sub>	13'79	5'26	0'38
A- 16	C <sub>4</sub> O <sub>0'44</sub> H <sub>0'52</sub>	9'09	7'69	0'85
A- 20	C <sub>4</sub> O <sub>0'64</sub> H <sub>0'53</sub>	6'25	7'55	1'21
A- 24	C <sub>4</sub> O <sub>0'80</sub> H <sub>0'82</sub>	5'00	4'88	0'98
A- 28	C <sub>4</sub> O <sub>0'98</sub> H <sub>0'81</sub>	4'08	4'94	1'21
A- 32	C <sub>4</sub> O <sub>1'11</sub> H <sub>1'01</sub>	3'60	3'96	1'10
A- 40	C <sub>4</sub> O <sub>1'07</sub> H <sub>0'95</sub>	3'74	4'21	1'13
A- 48	C <sub>4</sub> O <sub>1'29</sub> H <sub>0'95</sub>	3'10	4'21	1'36
A- 56	C <sub>4</sub> O <sub>1'58</sub> H <sub>1'20</sub>	2'53	3'33	1'32
A- 64	C <sub>4</sub> O <sub>1'86</sub> H <sub>1'22</sub>	2'15	3'27	1'52
A- 72	C <sub>4</sub> O <sub>2'25</sub> H <sub>1'59</sub>	1'77	2'51	1'41
A- 84	C <sub>4</sub> O <sub>2'11</sub> H <sub>1'68</sub>	1'90	2'38	1'26
A- 96	C <sub>4</sub> O <sub>2'12</sub> H <sub>1'58</sub>	1'88	2'53	1'34
A-108	C <sub>4</sub> O <sub>2'10</sub> H <sub>1'56</sub>	1'90	2'55	1'34
A-120	C <sub>4</sub> O <sub>2'13</sub> H <sub>1'65</sub>	1'87	2'42	1'29

TABLA 5.3

RENDIMIENTO (%) DEL PROCESO DE OXIDACION DE LAS MUESTRAS.

TIEMPO DE OXIDACION	SERIE "N"	SERIE "A"
1	91'68	95'82
2	91'43	96'16
4	86'83	93'82
6	92'48	97'67
8	87'42	91'57
10	90'82	88'69
12	89'87	90'04
16	91'73	92'37
20	91'12	92'35
24	94'42	91'35
28	94'82	85'48
32	82'77	88'02
40	86'27	85'13
48	89'46	89'65
56	81'55	83'14
64	78'48	83'50
72	75'04	74'30
84	78'60	78'57
96	78'91	66'67
108	65'68	82'92
120	74'12	77'09



a que fue sometida cada muestra, pudiéndose distinguir tres intervalos de comportamiento diferente:

El primero corresponde a muestras sometidas a tiempos de oxidación inferiores a 24 horas. En este intervalo, los rendimientos obtenidos en los distintos procesos son del orden del 90% al 95%, obteniéndose valores ligeramente superiores en los productos con menos tiempo de oxidación de la serie artificial.

El segundo intervalo abarca los productos sometidos a un periodo de oxidación comprendido entre 24 y 72 horas; en éste, el rendimiento desciende paulatinamente y de forma similar para los productos de oxidación del grafito natural y artificial, hasta valores del orden del 75%.

El rendimiento del 75% aproximadamente, se mantiene - prácticamente para las muestras con tiempo de oxidación superior a 72 horas, tercer intervalo considerado, si bien, en las muestras N-108 y A-96, se han encontrado valores bastantes más bajos (del orden del 67%).

Si se tiene en cuenta que se ha partido de grafitos - policristalinos, triturados y tamizados posteriormente, con el fin de utilizar siempre muestras con igual tamaño de partícula y que la manipulación de todas las muestras se hizo siempre en igualdad de condiciones experimentales para cada una de ellas, el descenso en el valor del rendimiento del proceso de oxidación, a medida que aumenta el tiempo de ataque puede ser interpretado como debido a la formación de otros productos volátiles a lo largo del proceso, tales como CO ó CO<sub>2</sub> (Martín Rodríguez, 1.975) o productos solubles (Rudorff, 1.958) o coloides.

Con el fin de observar de forma más intuitiva la evo-

lución de las relaciones C/O, C/H y O/H, se han representado - en la figura 5.1 (a), (b), (c), los valores de estas relacio-- nes en función del tiempo de oxidación. A partir de dicha figu-- ra se pueden deducir los siguientes hechos:

#### 5.1.1. Relación C/O

Como cabía esperar, el valor de la relación C/O dismi-- nuye al aumentar el tiempo de oxidación, hasta alcanzar valo-- res próximos a 2 en los productos con tiempos de oxidación de 72 o más horas.

En lo que respecta a los productos con menos de 32 ho-- ras de ataque oxidante, se observan diferencias muy notables - entre los valores de la relación C/O correspondiente a los pro-- ductos de oxidación de una y otra serie en el sentido de que - dichos valores son mucho mayores en el caso de la serie artifi-- cial; en cambio, estos valores son más parecidos y su evolución es similar en las muestras con tiempos de oxidación superior a 32 horas, encontrándose valores para esta relación prácticamen-- te iguales a partir de las 72 horas.

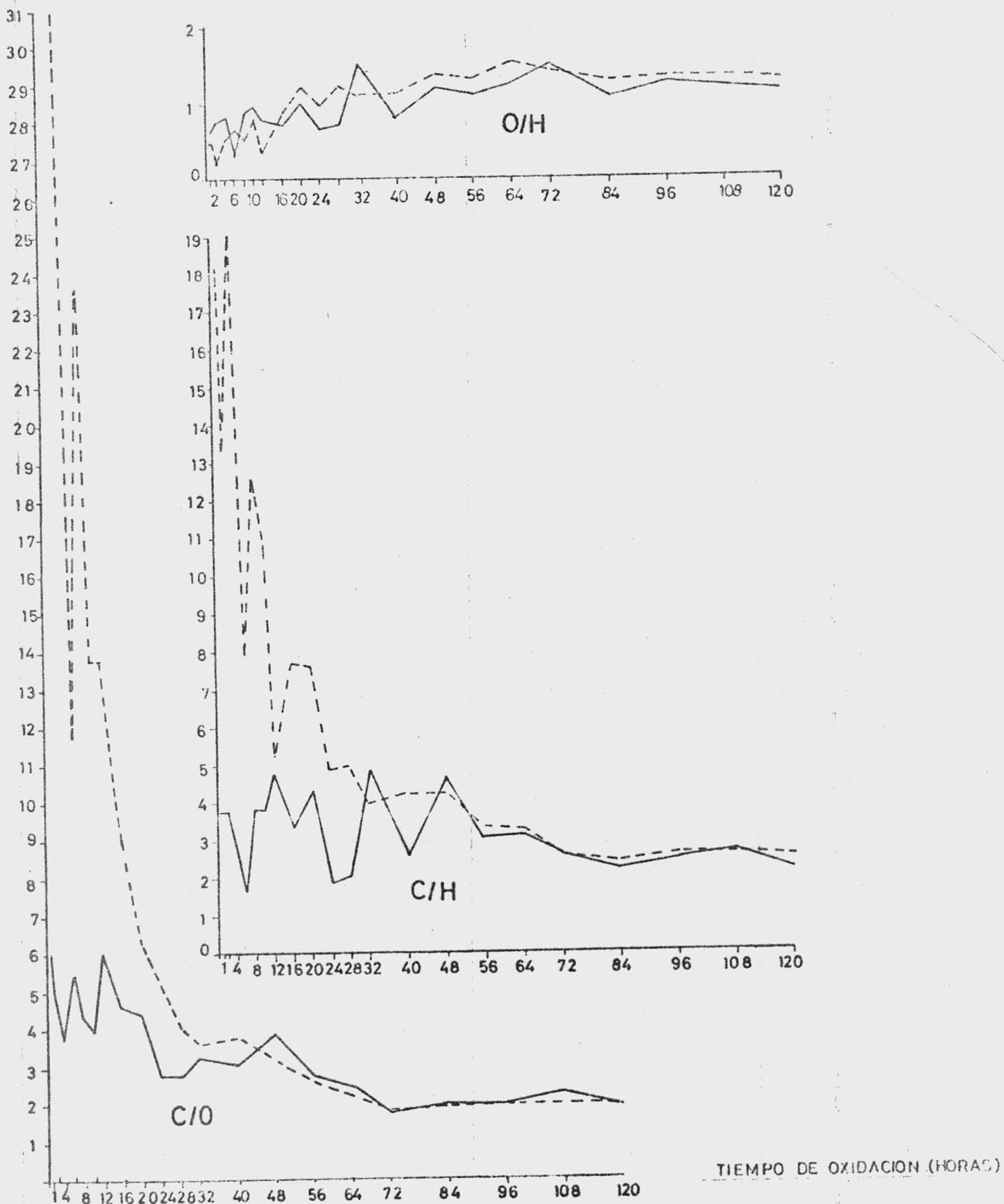
#### 5.1.2. Relación C/H

La evolución de los valores de C/H sigue una pauta si-- milar a la de la relación C/O antes comentada, para ambas se-- ries de muestras:

Se produce una disminución del valor de C/H hasta las 72 horas de ataque oxidante. A partir de este tiempo permanece prácticamente constante dicha relación y con valores casi idén--

FIGURA 5.1. Variación de las relaciones C/O, C/H y O/H a lo largo del proceso de oxidación.

— : Serie "N".  
 - - - : Serie "A".



ticos para ambas series.

En los productos con menos de 32 horas de oxidación - aparecen irregularidades semejantes a las encontradas para la relación C/O. Los valores de la relación C/H correspondiente a los productos de la serie artificial en este intervalo (y, sobre todo, en las muestras con menores tiempos de oxidación) - son bastante superiores a los de la serie natural.

### 5.1.3. Relación O/H

La relación O/H crece al aumentar el tiempo de oxidación, apreciándose valores inferiores a la unidad en los productos que fueron sometidos a tiempos de oxidación más bajos - (menos de 40 horas para la serie natural y menos de 20 horas - para la artificial).

Por otra parte, aunque se aprecien alteraciones en el orden de la evolución en los productos con menos de 32 horas - de ataque oxidante, las irregularidades encontradas para este intervalo no son tan intensas como las observadas en las relaciones C/H y C/O.

Los cambios encontrados en la evolución de los valores de las relaciones C/O, C/H y O/H, en los productos con menos de 32 horas de oxidación, no pueden ser fácilmente interpretados. El hecho de que se produzcan en las dos series, preparadas con grafitos policristalinos de diferente origen, hace pensar que tales alteraciones estén relacionadas con el carácter policristalino de los grafitos utilizados.

El proceso de oxidación de los grafitos policristali-

nos conduce, en primer lugar, a una separación en policristales más pequeños (o en monocristales) de las partículas que constituyen el policristal inicial, como consecuencia del ataque inicial a las imperfecciones superficiales y a la capa grafítica que se formó al grafitizarse el aglomerante utilizado en la preparación de los bloques de grafito. Si se tiene en cuenta que los dos tipos de grafito utilizado tienen propiedades texturales diferentes, es posible pensar que las diferencias encontradas en las relaciones C/O y C/H en los productos con menos horas de oxidación se deban a que, como consecuencia del desmoronamiento de las partículas, se producen granos de diferentes características y este efecto es el que predomina en las primeras horas, amortiguándose para tiempos de oxidación superiores.

Las relaciones C/O y C/H evolucionan siguiendo pautas muy parecidas para los dos tipos de grafito utilizados, observándose valores C/O superiores a los de C/H en los productos sometidos a tiempos de oxidación inferior a 32 horas invirtiéndose esta circunstancia para los productos más intensamente oxidados. La variación de estas relaciones indica que el contenido de oxígeno en el ácido grafítico aumenta con el tiempo de oxidación a un ritmo superior al del hidrógeno, hecho que, por otra parte, se refleja en la evolución de la relación O/H.

Si se consideran los posibles grupos funcionales que pueden estar presentes en el ácido grafítico cabe pensar en que a lo largo del proceso de oxidación se produce una evolución de los mismos en el sentido de aumentar el contenido de aquellos grupos funcionales más ricos en oxígeno (carboxílicos, epoxi-, peroxi-, etc.). (De Boer y Van Door, 1.958). Este hecho deberá ser confirmado en posteriores investigaciones, llevando a cabo el análisis funcional de los diferentes productos de la oxidación del grafito.

## 5.2. AGUA RETENIDA POR LAS MUESTRAS

En la tabla 4.3. y en la Fig. 4.1. se recogen las pérdidas de peso, expresadas en porcentajes, que se han producido al deshidratar las muestras, mantenidas en las condiciones normalizadas ya expuestas (apartado 4.4.1.) en un desecador con  $P_2O_5$ , hasta que adquirieron peso constante. De los resultados anteriores se deduce que el porcentaje de agua retenida por las diferentes muestras cuando se mantienen en equilibrio con  $SO_4H_2$  ( $d = 1'24$ ) y a temperatura ambiente, aumenta progresivamente a medida que aumenta el tiempo de oxidación de las mismas hasta las 72 horas; a partir de este tiempo de oxidación el porcentaje de agua retenida se mantiene prácticamente constante.

En la Fig. 4.1. se observa, así mismo, que con excepción de los productos con pocas horas de ataque, los porcentajes de pérdida de agua en los productos de la serie artificial, son superiores a los de la serie natural, siendo la diferencia entre esos porcentajes máxima para los productos con tiempos de oxidación comprendidos entre 32 y 72 horas. En aquellos productos sometidos a tiempos de oxidación superiores se puede considerar que la cantidad de agua absorbida es prácticamente igual para los productos procedentes de la oxidación de uno y otro grafito. No obstante no se puede afirmar que se haya producido una deshidratación total de las muestras en las condiciones establecidas por nosotros, en desecador con pentóxido de fósforo y vacío hasta peso constante, (De Boer y Van Door, 1.958); las pequeñas cantidades de agua que pudiesen quedar todavía retenidas podrían, por tanto, enmascarar la verdadera composición de cada una de las muestras.

A pesar de todo ello y puesto que, como ya se ha visto, las relaciones C/O, C/H y O/H, se pueden considerar también

constantes en aquellos productos sometidos a tiempos de oxidación de 72 o más horas tanto en los productos de la serie "N" como en la "A", y dada la falta de estequiometría del ácido grafítico, hemos tomado como composición media de los ácidos grafíticos procedentes del grafito natural y artificial preparados por nosotros, el valor medio deducido a partir de los datos analíticos obtenidos para los productos con 72 ó más horas de ataque de cada serie.

De acuerdo con ello, la composición media del ácido grafítico procedente de grafito de uno y otro origen sería la que se refleja en la siguiente tabla:

TABLA 5.4.  
COMPOSICION MEDIA DEL ACIDO GRAFITICO (en %)

Elemento	Grafito Natural	Grafito Artificial
C	57'78	57'20
O	39'78	40'38
H	2'02	1'92
Cenizas	0'42	0'50

A partir de estos datos se obtienen las siguientes fórmulas para los ácidos grafíticos, preparados en las condiciones experimentales que hemos descrito:

---Procedente de grafito natural :  $C_4 O_{2.07} H_{1.68}$

---Procedente de grafito artificial :  $C_4 O_{2.12} H_{1.61}$

Para ver si hay diferencias estadísticamente significativas entre las fórmulas propuestas para el ácido grafítico de uno y otro origen, hemos realizado un contraste de igualdad

de varianzas entre las distintas fórmulas encontradas para cada una de las cinco muestras más intensamente oxidadas de la serie "N" y de la serie "A", con objeto de realizar posteriormente un contraste de igualdad de medias (para varianzas desconocidas pero no distintas).

Siguiendo los métodos estadísticos (S. Ríos, 1.973) aplicables a nuestro caso concreto y para un nivel de significación  $\alpha = 0'05$ , hemos encontrado que:

A) Para los valores del contenido en Oxígeno encontrados en el análisis elemental de nuestras muestras, las varianzas de estos valores son estadísticamente distintas y, por consiguiente, no se puede realizar el contraste de los valores medios encontrados.

B) Asimismo, para los valores del contenido en Hidrógeno encontrados en el análisis de las muestras, las varianzas de estos valores son estadísticamente distintas, por lo que tampoco se puede realizar el contraste de igualdad de medias para la composición en Hidrógeno de una y otra serie.

En consecuencia, los métodos estadísticos nos llevan a concluir que existen diferencias significativas, a este nivel de significación elegido, en la composición media propuesta para el ácido grafitico de uno y otro origen, las cuales consideramos que pueden atribuirse al diferente origen de uno y otro grafito.



### 5.3. DIFRACCION DE RAYOS X

Del estudio de los diagramas de difracción de rayos X (Figs. 4.2. y 4.3.) así como de las tablas en las que se recogen los espaciados (Tablas 4.6. y 4.7.) se deduce que la intensidad de algunas de las líneas de difracción correspondientes al grafito disminuye con el tiempo de oxidación, llegando incluso a desaparecer. Al mismo tiempo, y a partir de las 10 horas, tanto en la serie "N" como en la "A" comienza a aparecer la evidencia de reflexiones (0,0,2) del ácido grafitico, cuya intensidad aumenta con el tiempo de oxidación para ambas series de muestras, tal como se describe a continuación:

Desaparecen las líneas correspondientes a los espaciados (0,0,2), (0,0,4), (1,0,1) y (1,1,2) del grafito, prácticamente entre las veinte y cuarenta y ocho horas de oxidación, según los casos. Permanecen durante todo el proceso de oxidación las líneas (1,1,0) y (1,0,0), si bien, la intensidad de la primera parece disminuir y la de la segunda, aumentar.

Observando detenidamente los debyegramas correspondientes a una y otra serie de muestras, se ve que la línea correspondiente al espaciado  $d_{002}$  del ácido grafitico no aparece en las muestras con bajo tiempo de oxidación; sin embargo, se aprecia, a partir de la primera hora de ataque, una zona más oscura, difusa, la cual se va configurando en una línea que aparece definida a partir de las 16 horas de oxidación, para ambas series de muestras. La transición de la zona difusa a la línea  $d_{002}$  del ácido grafitico no se realiza de forma continua, sino que presenta un mínimo de intensidad en los debyegramas de las muestras N-6 y A-6.

La zona difusa inicial podríamos considerarla origina

da por la presencia de un material altamente desordenado cuya cantidad crece en las primeras horas de ataque. Su aparición sería debida a que la oxidación se inicia en los puntos más activos de las partículas de grafito, los cuales se encuentran en las imperfecciones reticulares y zonas de unión de los microcristales. Este ataque inicial separaría pequeños trozos de cristal producidos en la trituración del grafito y láminas parcialmente atacadas y altamente desorientadas. A su vez, queda libre un cristal de grafito más perfecto donde se inicia la oxidación, mientras que en las partículas desprendidas ésta continúa dando lugar a la formación de productos volátiles, solubles o coloidales.

El hecho de que en los diagramas correspondientes a las muestras con 6 horas de ataque oxidante aparezca una zona difusa con mínima intensidad parece indicar que en esas seis primeras horas se produce la oxidación de las partículas o laminillas desprendidas del grafito de partida y la eliminación de la mayor parte de los productos formados durante el lavado de las muestras.

El nuevo aumento de intensidad de la zona difusa a partir de las 6 horas y la configuración de la línea  $d_{002}$  del ácido grafitico, parece indicar que la formación de éste se lleva a cabo a partir de las láminas más extensas de los microcristales de grafito. En este caso, parece que se conservan relativamente ordenadas las láminas de ácido grafitico formado, hecho que se puede apreciar en el aumento de la intensidad y nitidez de la línea  $d_{002}$  del ácido grafitico, a la vez que disminuye la intensidad y definición de la correspondiente al grafito, al aumentar el tiempo de oxidación.

La línea correspondiente al espaciado  $(0,0,2)$  del áci

do grafitico se puede medir ya con relativa precisión a partir de las 16 horas de oxidación, ya que comienza a observarse en muestras con dicho tiempo de oxidación, aumentando progresivamente su intensidad a medida que aumenta el tiempo de ataque oxidante.

### 5.3.1. Comparación de los resultados en ambas series

Cuando se comparan los difractogramas de las muestras de una y otra serie se observa que las líneas de difracción correspondientes a los productos de oxidación del grafito artificial están, por lo general, mejor definidas que las del grafito natural.

La mayor nitidez de las líneas correspondientes a muestras de la serie "A" que las de la serie "N", se puede interpretar considerando la menor extensión de los monocristales de la serie "A", lo que daría lugar, por una parte, a un mayor número de éstos que cumplan la condición de Bragg y, por otra, a una mejor ordenación de las láminas del ácido grafitico formado, debida al agua intercalada entre las mismas.

### 5.3.2. Consideraciones acerca de las moléculas de agua en posición interlaminar

Los valores del espaciado (0,0,2) del ácido grafitico en las distintas muestras y en las condiciones que hemos operado, oscilan entre 6'68 Å y 7'22 Å en la serie "N" y entre 6'80 Å y 7'69 Å en la serie "A". Dichos valores son, en todos los casos, superiores a los encontrados por otros investigadores para el ácido grafitico deshidratado sobre  $P_2O_5$  hasta peso —

constante, pues oscilan entre 6'1 Å (Ruess, 1.945) y 6'35 Å - (Boehm y colaboradores, 1.961). Todo ello está de acuerdo con lo previsto por Hoffman y Frenzel (1.931) según los cuales el espaciado basal del ácido grafitico se incrementa con el contenido de agua de las muestras, siendo este hinchamiento reversible, ya que al desecar los productos se reproducen los valores anteriores.

Si se considera que el espaciado basal teórico del ácido grafitico es 4'8 Å (Cano Ruíz y MacEwan, 1.959), el incremento de espaciado encontrado en las muestras que hemos preparado oscila entre 2 y 2'9 Å, lo que supone, teniendo en cuenta las dimensiones de las moléculas de agua, que ésta no forma más que una monocapa entre las láminas de ácido grafitico, en las condiciones experimentales en que hemos operado.

#### 5.3.2.1. Superficie específica

Los diagramas de difracción de rayos X confirman el carácter hidrofílico del ácido grafitico ya que el espaciado basal de esta sustancia, mantenida en equilibrio en desecador con una disolución acuosa de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (densidad = 1'24) sufre un incremento, con relación al espaciado basal teórico, que es aproximadamente igual al que corresponde a la formación de una monocapa de agua. En cambio, en aquellos productos de oxidación intermedia, que pueden ser considerados como una mezcla de grafito y ácido grafitico, el espaciado correspondiente al grafito original no sufre alteración sensible cualquiera que sea la muestra que se considere.

A partir del valor medio de la cantidad de agua retenida por las muestras más intensamente oxidadas para ambas se-

ries estudiadas (entre 72 y 120 horas de ataque oxidante) se ha determinado la superficie,  $S$ , del ácido grafitico cubierta por las moléculas de agua que forman la monocapa, a partir de la siguiente expresión (López González y colaboradores, 1.971):

$$S = 2 \cdot \frac{X}{M} \cdot N \cdot \gamma \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \quad \text{Ec. (5-1)}$$

siendo:  $X$ , el número de gramos de agua retenida por gramo de muestra seca;  $M$ , el peso molecular del agua;  $N$ , el número de Avogadro;  $\gamma$ , la superficie cubierta por una molécula de agua, expresada en  $\text{m}^2$ .

El valor de  $\gamma$  se ha determinado geoméricamente, considerando los radios covalentes para las distancias interatómicas y los radios de Van der Waals para las intermoleculares. Dicho valor ha sido calculado también utilizando la fórmula semiempírica de Emmett y Brunauer (1.937), obteniéndose por uno u otro método valores muy próximos a  $9.5 \text{ \AA}^2$ , que ha sido el valor utilizado en nuestros cálculos.

A partir de la expresión anterior se ha obtenido el valor de la superficie específica (superficie cubierta por el agua) referida a un gramo de ácido grafitico, deshidratado sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  hasta peso constante, y que es la siguiente:

$1.491 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , para el ácido grafitico procedente de grafito natural y  
 $1.570 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , para el ácido grafitico procedente de grafito artificial.

Estos valores coinciden prácticamente con los encontrados mediante la retención de etilenglicol por López González y colaboradores (1.971) para la superficie interlaminar de los ácidos grafiticos investigados por ellos, procedentes de los

\*: Se ha tomado en cada serie el valor medio de las cantidades de agua retenidas por las cinco muestras más intensamente oxidadas.

mismos grafitos de partida que nosotros hemos utilizado.

Los resultados obtenidos muestran que el agua retenida por el ácido grafitico cuando éste alcanza el equilibrio en desecador con una disolución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (densidad = 1'24) cubre toda la superficie interlaminar formando una monocapa.

Si se tiene en cuenta que, en las condiciones en que se ha operado, la cantidad de agua retenida aumenta progresivamente con el tiempo de oxidación de la muestra y se supone que, tanto en las muestras más intensamente oxidadas como en las de oxidación intermedia, el agua intercalada cubre toda la superficie del ácido grafitico formado, se puede calcular la superficie específica para cada una de las muestras, a partir de la Ec. (5-1) y la cantidad de ácido grafitico contenido en cada una de ellas, a partir de la siguiente expresión:

$$A = f \cdot S \quad \text{Ec. (5-2)}$$

en donde:  $\underline{A}$ , coeficiente de oxidación, es la cantidad de ácido grafitico contenido en cada gramo de muestra deshidratada sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  hasta peso constante ( $A = 1$ , para el ácido grafitico;  $A = 0$ , para el grafito);  $\underline{S}$ , es la superficie específica de la muestra que se considere, expresada en ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y calculada a partir de la Ec. (5-1); y,  $\underline{f}$ , factor de oxidación, es un factor de proporcionalidad que representa la cantidad de ácido grafitico que corresponde a cada  $\text{m}^2$  de superficie en las muestras; el valor de  $\underline{f}$  puede considerarse igual a:

$$f = 1/S = 1/1.491 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}, \text{ para la serie "N", y}$$

$$f = 1/S = 1/1.570 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}, \text{ para la serie "A".}$$

En la tabla 5.5. se recogen los valores correspondientes de la superficie específica para las distintas muestras y los de la cantidad de ácido grafitico contenido en cada una de ellas, para las dos series que hemos estudiado. En la Fig. 5.2., se expone la evolución del coeficiente A en función del tiempo de oxidación.

Puesto que el tiempo necesario para la transformación total de una cantidad de grafito en ácido grafitico depende del método de preparación seguido, se han representado en la Fig. 5.3. la evolución de S, o la del porcentaje de agua retenida, puesto que son magnitudes directamente relacionadas, como función de la relación C/O, (⊗), obteniéndose los resultados que se observan en la citada figura. Junto a ella, y en escala ampliada, se ha representado la evolución de aquellas magnitudes para las muestras con relación C/O menor (las de tiempo de oxidación igual o superior a 48 horas para la serie "N" y superior o igual a 32 horas para la serie "A"), observándose que a partir de estos tiempos existe una correlación lineal bastante aceptable entre la relación C/O y las magnitudes referidas, si bien, y como cabía esperar, se presenta una mejor correlación en la serie "A".

Estos resultados son semejantes a los deducidos por López González y colaboradores (1.971) al estudiar la retención de etilenglicol en muestras de ácido grafitico, preparado sometiendo la suspensión de grafito en la mezcla oxidante a una agitación intermitente durante el tiempo que dura la oxidación. Los valores de la superficie específica, determinada a partir del etilenglicol retenido se han representado en función de la relación C/O de las correspondientes muestras en la Fig. 5.3. junto a las muestras, observándose una buena coherencia entre

---  
 (⊗) ... para independizar este estudio del método de preparación de las muestras.

TABLA 5.5.

SUPERFICIE ESPECIFICA INTERLAMINAR DE LAS MUESTRAS Y VALOR DEL  
COEFICIENTE DE OXIDACION, A, DE CADA UNA DE ELLAS.

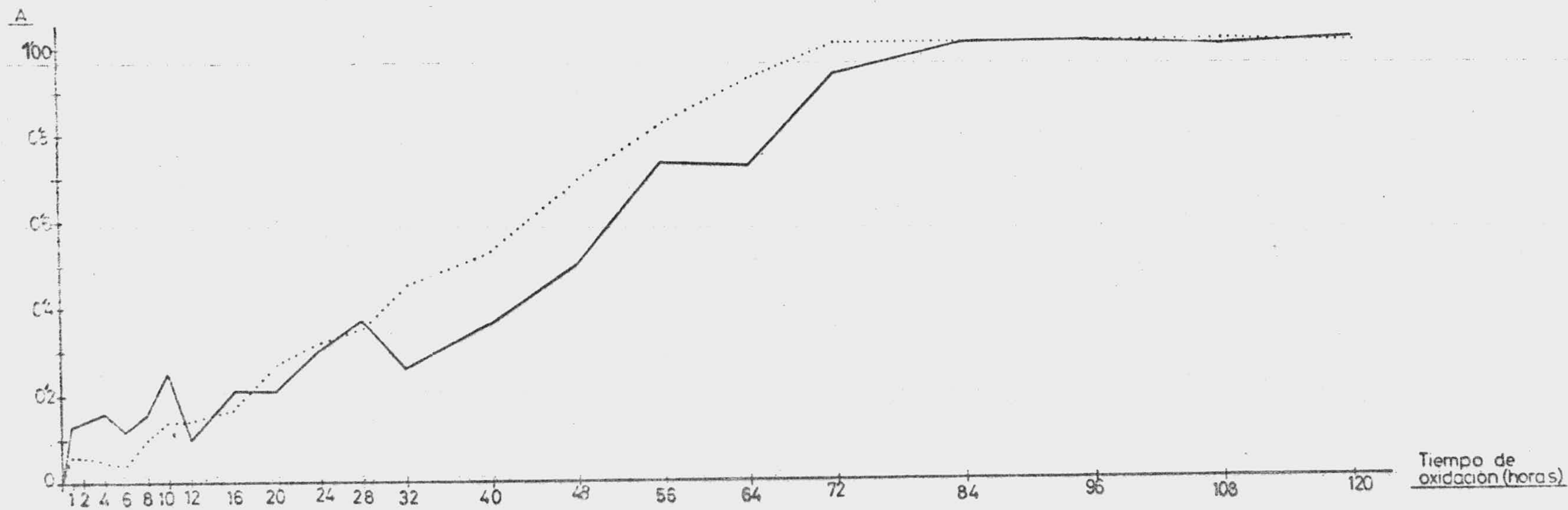
Serie "N"			Serie "A"				
Muestra	S <sub>esp.</sub>	A	Muestra	S <sub>esp.</sub>	A		
Grafite	0	0	Grafite	0	0		
N- 1		0'13	A- 1		0'06		
N- 2	202'2	0'14	A- 2	97'91	0'06		
N- 4		0'16	A- 4		0'05		
N- 6	182'5	0'12	A- 6	70'57	0'04		
N- 8		0'16	A- 8		0'10		
N- 10	379'5	0'25	A- 10	224'4	0'14		
N- 12		0'10	A- 12		0'14		
N- 16	307'7	0'21	A- 16	265'7	0'17		
N- 20		0'21	A- 20		0'27		
N- 24	448'2	0'30	0'19(⊗)	A- 24	497'2	0'32	0'47 (⊗)
N- 28		0'37	A- 28		0'35		
N- 32	391'0	0'26	A- 32	702'5	0'45		
N- 40	539'1	0'36	A- 40	829'7	0'53		
N- 48	745'1	0'50	0'57(⊗)	A- 48	1.084	0'69	0'74 (⊗)
N- 56	1.081	0'73	A- 56	1.284	0'82		
N- 64	1.069	0'72	A- 64	1.449	0'92		
N- 72	1.393	0'93	0'82(⊗)	A- 72	1.572	1'00	0'91 (⊗)
N- 84	1.549	1'04	A- 84	1.579	1'01		
N- 96	1.543	1'03	0'86(⊗)	A- 96	1.579	1'01	0'98 (⊗)
N-108	1.484	0'99	A-108	1.568	1'00		
N-120	1.493	1'00	0'96(⊗)	A-120	1.558	0'99	1'00 (⊗)

(⊗): Datos relativos a retención de etilenglicol por muestras de ácido grafitico hallados por López González (1.971).



FIGURA 5.2. Variación de la fracción relativa de ácido --  
grafítico contenido por gramo de muestra des-  
hidratada sobre  $P_2O_5$  hasta peso constante,  $\underline{A}$ ,  
en función del tiempo de oxidación.

— : Serie "N".  
..... : Serie "A".



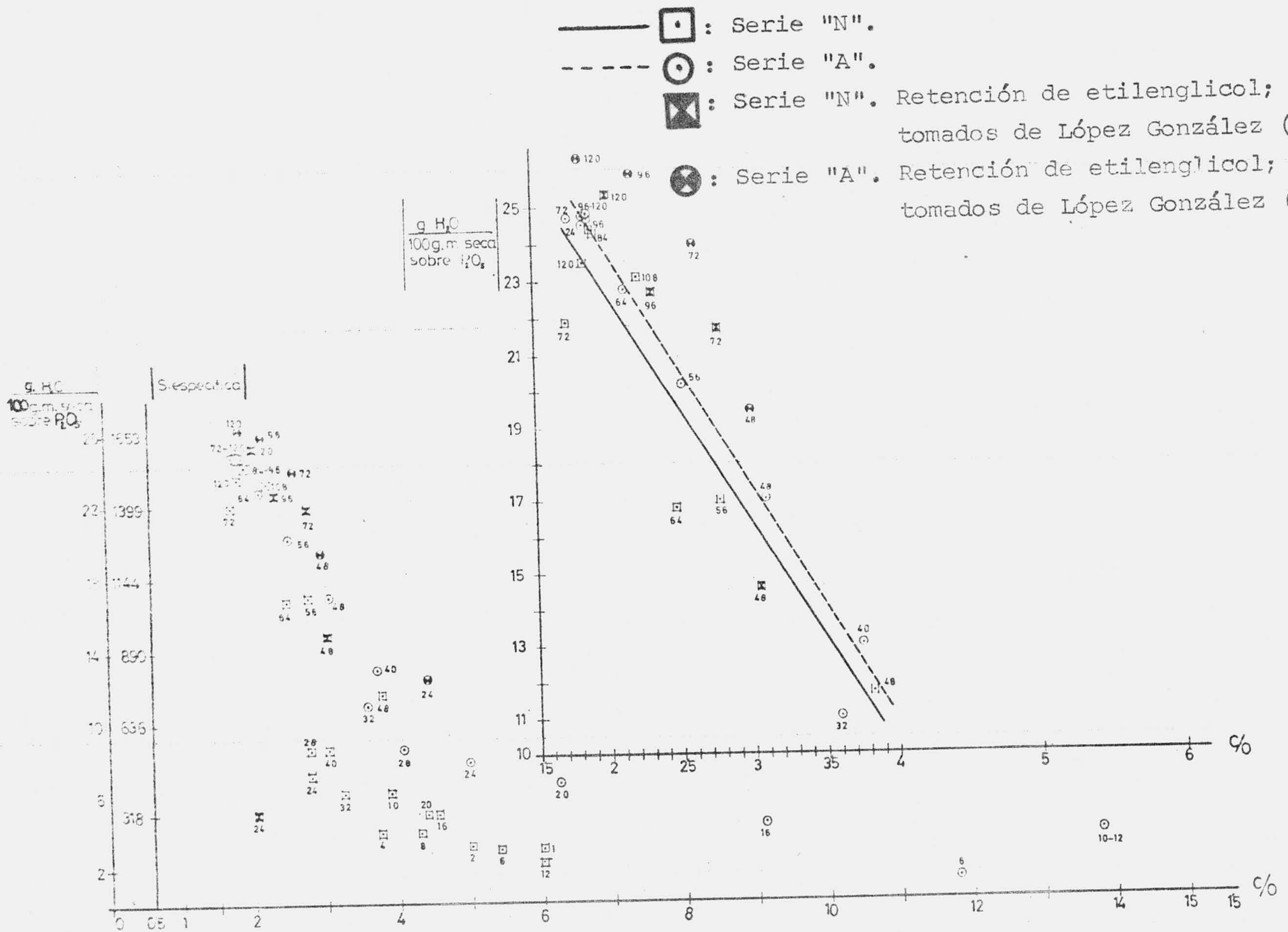


FIGURA 5.3. Variación del porcentaje de agua retenida y de la superficie específica de cada muestra en función de la relación C/O de la misma.

los resultados obtenidos utilizando para el cálculo de la superficie el etilenglicol retenido y los obtenidos por nosotros a partir de la cantidad de agua retenida cuando las muestras se mantienen en equilibrio en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( $d = 1.24$ ).

Los resultados que acabamos de comentar son de extraordinario interés, pues permitirían conocer con relativa facilidad la relación C/O de una muestra de ácido grafitico sin necesidad de llevar a cabo el análisis químico ni incluso determinar la superficie específica; bastaría controlar la pérdida de peso que experimenta la muestra cuando pasa de un estado de equilibrio en presencia de disolución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ( $d = 1.24$ ) a otro equilibrio en presencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### 5.3.2.2. Superficie interlaminar teórica

Es posible obtener alguna información complementaria acerca del agua interlaminar analizando otros resultados experimentales, de acuerdo con las siguientes consideraciones:

A) Es posible determinar la superficie interlaminar teórica,  $S_{it}$ , de las muestras preparadas, a partir de los datos de composición química (Tablas 5.1. y 5.2.) y de los parámetros  $a$  y  $b$  de la celdilla unidad, de acuerdo con la siguiente expresión (López González y colaboradores, 1.969):

$$S_{it} = \frac{20.982 \cdot N \cdot 10^{-20}}{P} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} \quad \text{Ec. (5-3)}$$

en donde:  $N$ , es el número de Avogadro y  $P$ , el peso fórmula (columna tercera de las tablas 5.6. y 5.7.).

En las tablas 5.6. y 5.7. (columna quinta) se han ex-

TABLA 5.6.

VALORES DE LA SUPERFICIE INTERLAMINAR TEORICA Y DE LA DENSIDAD DEL AGUA INTERLAMINAR.(SERIE "N").

Muestra	$\Delta d$ (Å)	Peso fórmula	$\frac{\text{mgr. H}_2\text{O}}{\text{gr.muestra}}$	Superficie interlaminar (m <sup>2</sup> /gr.) teórica	agua retenida (gr/c.c.)
Grafito natural	---	48'00	---	2.633	---
N- 16	2'14	63'27	46'2	1.997	0'22
N- 20	2'14	63'49	46'7	1.990	0'22
N- 24	2'42	73'19	65'9	1.727	0'32
N- 28	2'42	72'85	79'2	1.735	0'38
N- 32	2'27	68'67	57'9	1.840	0'28
N- 40	1'88	70'55	78'2	1.791	0'46
N- 48	2'14	65'67	104'9	1.924	0'51
N- 56	2'00	72'34	145'4	1.747	0'83
N- 64	2'42	75'21	144'0	1.680	0'71
N- 72	2'12	86'67	179'7	1.458	1'16
N- 84	2'25	83'27	195'9	1.465	1'19
N- 96	2'26	83'07	195'3	1.521	1'14
N-108	2'08	78'46	188'6	1.611	1'13
N-120	2'12	84'25	190'2	1.500	1'20
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (ideal)	---	80'00	---	1.580	---

TABLA 5.7.

VALORES DE LA SUPERFICIE INTERLAMINAR TEORICA Y DE LA DENSIDAD DEL AGUA INTERLAMINAR. (SERIE "A").

Muestra	$\Delta d$ (Å)	Peso fórmula	$\frac{\text{mgr. H}_2\text{O}}{\text{gr. muestra}}$	Superficie interlaminar (m <sup>2</sup> /gr.) teórica	Agua retenida (gr/c.c.)
Grafito artificial	---	48'00	---	2.633	---
A- 16	2'00	55'56	40'1	2.275	0'18
A- 20	2'00	58'75	61'8	2.151	0'29
A- 24	2'00	61'62	72'5	2.051	0'35
A- 28	2'14	64'49	79'4	1.960	0'38
A- 32	2'27	66'77	99'5	1.893	0'46
A- 40	2'41	66'07	115'4	1.913	0'50
A- 48	2'27	69'59	145'7	1.816	0'71
A- 56	2'41	74'48	168'0	1.697	0'82
A- 64	2'41	78'98	185'6	1.600	0'96
A- 72	2'57	85'59	198'2	1.477	1'04
A- 84	2'57	83'44	198'9	1.515	1'02
A- 96	2'89	83'50	198'9	1.513	0'91
A-108	2'32	83'16	197'9	1.520	1'12
A-120	2'42	83'73	196'8	1.509	1'08
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (ideal)	---	80'00	---	1.580	---

puesto los valores calculados correspondientes a muestras sometidas a 16 ó más horas de ataque oxidante, ya que es en dichas muestras en las que nos interesa realizar los cálculos. Se incluyen también en estas tablas los datos correspondientes al grafito de partida y al compuesto ideal  $C_4O_2$ .

Los valores de la superficie interlaminar teórica, según se aprecia en las citadas tablas, disminuyen con el tiempo de oxidación hasta alcanzar valores prácticamente iguales a la superficie interlaminar del ácido grafitico, en las muestras con 72 ó más horas de oxidación. Este hecho confirma nuevamente que, en las condiciones en que se ha llevado a cabo la oxidación, es decir, con agitación continuada durante todo el tiempo que dura ésta, se puede considerar que, a partir de las 72 horas, prácticamente todo el grafito se ha transformado en ácido grafitico.

El valor medio de la superficie interlaminar teórica para las muestras con 72 ó más horas de oxidación en las dos series consideradas es:

$$\text{Serie "N"} = 1.511 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\text{Serie "A"} = 1.507 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

que coinciden prácticamente con los de la superficie específica determinada a partir del agua retenida entre las láminas.

Dichos resultados se han obtenido mediante el cálculo de la media aritmética de los valores encontrados para la superficie interlaminar teórica correspondientes a las cinco muestras más intensamente oxidadas de cada serie (desde la de 72 hasta la de 120 horas).

B) A partir de la superficie interlaminar teórica, calculada como se ha señalado anteriormente y del incremento del espaciado basal producido por el agua retenida entre las láminas, (columna segunda de las tablas 5.6. y 5.7.), se puede calcular el aumento de volumen que se ha producido en el espacio interlaminar como consecuencia de la introducción de las moléculas de agua entre las láminas del ácido grafitico. Dicha magnitud se puede relacionar con la cantidad de agua retenida, lo cual nos permite establecer así lo que denominaremos "densidad" del agua interlaminar, a partir de la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{20 \cdot X}{S_{it} \cdot \Delta d} \text{ g (cm}^3\text{)}^{-1} \quad \text{Ec. (5-4)}$$

en donde:  $X$ , es la cantidad de agua retenida, expresada en mg/g de muestra;  $S_{it}$ , es la superficie interlaminar teórica, dada en  $\text{m}^2/\text{g}$ ; y,  $\Delta d$ , es el incremento del espaciado basal, en  $\text{Å}$ , que es igual a:

$$(d_{002})_{\text{exp.}} - (d_{002})_{\text{teor.}} = (d_{002})_{\text{exp.}} - 4'8 \text{ Å}$$

Los resultados obtenidos se recogen en la columna sexta de las tablas 5.6. y 5.7.; de ellos, se puede deducir que la "densidad" del agua interlaminar crece paulatinamente con el tiempo de oxidación desde 0'22 gr./c.c. para la muestra N-16 y 0'18 gr./c.c. para la A-16, hasta tomar valores algo superiores a la unidad en las muestras con 72 ó más horas de oxidación en ambas series. La evolución de los valores de la densidad se produce de forma más regular en la serie "A" que en la "N", alcanzando valores comprendidos entre 1'13 y 1'20 en el intervalo 72-120 horas de la serie "N" y entre 0'91 y 1'12 para el mismo intervalo de la serie "A".

El hecho de que los valores obtenidos para las "densi-

dades" del agua interlaminar para los productos con tiempo de oxidación inferior a 72 horas de una y otra serie sean menores que la unidad no se debe a que entre las moléculas de agua retenida existan grandes espacios vacíos, sino a que la superficie interlaminar teórica utilizada para calcular la densidad, es la superficie total de la muestra considerada, es decir, la del ácido grafitico formado (entre cuyas láminas se puede albergar agua) y la del grafito que queda sin atacar, entre cuyas láminas no puede albergarse el agua, según se deduce de los diagramas de difracción de rayos X.

Los valores tan próximos a la unidad correspondientes a las muestras A-72 hasta A-120 confirman que toda la superficie de la muestra está cubierta por una monocapa de moléculas de agua en una situación muy similar a la que corresponde a esta sustancia en estado líquido.

Sin embargo, no parece probable que estos valores de la "densidad" del agua retenida por las muestras N-72 hasta N-120 (en ambas series), sensiblemente superiores a la unidad, sean debidos solamente a un empaquetamiento más compacto de las moléculas adsorbidas, sino también al agua retenida en los bordes y en las caras externas de las partículas del ácido grafitico que en nuestros cálculos han sido contabilizadas como si estuviesen en los espacios interlaminares.



#### 5.4. ESTUDIO DEL PH DE LAS SUSPENSIONES

Vamos a realizar en este apartado el estudio del pH - de cada una de las suspensiones preparadas (0'5000 g. de muestra mantenida previamente en equilibrio en desecador con una - disolución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  -densidad = 1'24- puestos en suspensión en  $100 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$ ), así como la variación del mismo cuando se adicionan a dichas suspensiones  $100 \text{ cm}^3$  de disolución de haluro - alcalino de forma discontinua, como ya fué descrito en el apartado 3.5.

##### 5.4.1. pH de las suspensiones en función del tiempo de oxidación

En la Fig. 4.4 se representaron los datos de la tabla 4.8 referentes a los valores del pH de las suspensiones de las muestras de ácido grafitico, en función del tiempo al que fueron sometidas a oxidación. Para cada muestra se representó en la citada figura el intervalo en el que están comprendidos los valores experimentales extremos del pH:

$$\text{pH}_{\text{medio}} \pm \quad (\text{desviación típica})$$

En primer lugar se observa en dicha figura que, para ambas series de muestras, los valores del pH de las suspensiones correspondientes a las muestras sometidas a 32 ó más horas de ataque oxidante siguen pautas similares. Por otra parte se observa que el pH de las suspensiones disminuye, en general, - con el tiempo de oxidación de las muestras, si bien en las muestras con menor tiempo de oxidación aparecen notables anomalías. Así por ejemplo, en la serie del grafito natural, las suspensiones preparadas con las muestras sometidas a 6 ó 24 ho

ras de ataque oxidante, presentan valores del pH netamente superiores a los de las restantes; la suspensión preparada con muestra N-48 presenta también un máximo para el valor del pH inicial, aunque éste no sea tan acusado como el de los dos casos anteriores.

En la serie "A", se observa una disminución más acusada del pH de las suspensiones al aumentar el tiempo de oxidación que en la serie "N", mostrando también dos máximos claramente diferenciados, en las suspensiones preparadas con las muestras A-16 y A-48; también se destacan dos mínimos para las suspensiones preparadas con las muestras A-24 y A-84.

La disminución progresiva del pH de las suspensiones a medida que aumenta el tiempo de oxidación de las muestras utilizadas, tanto en una como en otra serie, induce a pensar en un crecimiento del contenido de grupos acídicos al aumentar el tiempo de ataque oxidante.

#### 5.4.2. Evolución del pH de las suspensiones al añadir disoluciones de haluros alcalinos

En las Figuras 4.5 a 4.10 se observa cómo al ir añadiendo a la suspensión inicial la disolución de haluros alcalinos de concentración 1 Molar, (ap. 3.5.), se observa un aumento paulatino del pH de las suspensiones en todas las muestras preparadas de ambas series. El pH de las suspensiones finales, obtenidas por la adición de 100 c.c. de disolución de haluro alcalino 1 Molar a los 100 c.c. de la suspensión inicial, es, por tanto, superior, en todos los casos, al de la inicial. En las mismas figuras se observa que durante la adición de las disoluciones de concentración 3 Molar de haluros alcalinos se -

produce, en general, una ligera variación del pH al añadir los primeros c.c., pero el pH de las suspensiones finales se mantiene muy parecido al de las iniciales.

Para el caso de los tratamientos con disolución de cloruro potásico 3'8 Molar, la evolución del pH en todos los casos estudiados es similar al observado con el tratamiento de cloruro potásico 3 Molar.

Sin embargo, la adición de ClLi 5 Molar y de ClNa 5 Molar a las suspensiones produce un descenso paulatino del pH de las mismas, que se manifiesta de forma más intensa durante la adición de los primeros c.c. de la disolución de haluro, especialmente en las muestras con mayor tiempo de oxidación.

Como ya se comentó anteriormente (ap. 3.5.) no se han podido utilizar en este estudio disoluciones de ClK de concentración superior a 3'8 Molar debido a la menor solubilidad de esta sal.

El descenso del pH de las suspensiones al agregar las disoluciones de ClNa 5M, y de ClLi 5 M., puede ser consecuencia de un incremento de la concentración de  $H^+$  en la suspensión, por la sustitución de hidrogeniones del ácido grafitico por iones alcalinos de la disolución. Dicha sustitución se debe producir también cuando se añaden disoluciones de haluro alcalino 3'8, 3 y 1 Molar, pero el incremento del número de hidrogeniones no repercute de la misma forma en el pH de la suspensión ya que, al ser menor la concentración de la disolución del ión salino añadida, el equilibrio:



se encuentra más desplazado hacia la izquierda que cuando se -

trata con disoluciones de concentración 5 M. Como consecuencia de este efecto, cuando se lleva a cabo la adición de disoluciones de haluro 3 ó 3'8 M, el incremento de hidrogeniones en la disolución que tiene lugar en el proceso de cambio no queda reflejado en una variación sensible de la concentración de  $H^+$ , y por tanto del pH. Solamente se observa un incremento en la concentración de  $H^+$  al adicionar los primeros c.c. de haluro alcalino. En la adición de nuevos volúmenes de disolución de haluro alcalino este efecto queda compensado posiblemente por la consiguiente dilución. En el caso de la adición de disoluciones 1M., prevalece el efecto de la dilución y se produce un claro incremento del pH durante la adición de la disolución salina.

#### 5.4.3. pH de las suspensiones tratadas con disolución de cloruros alcalinos en función del tiempo de oxidación

En este apartado procederemos al estudio de las variaciones del pH final de las suspensiones, después de haber sido tratadas con las disoluciones de haluros alcalinos, en función del tiempo de oxidación de las correspondientes muestras de grafito.

##### 5.4.3.1. Valores del pH de las suspensiones tratadas con disoluciones de un mismo catión a distintas concentraciones.

En las muestras tratadas con disoluciones de concentración 1M. de haluro alcalino, el pH de las suspensiones es siempre superior al de las suspensiones iniciales correspondientes, tanto en la serie "N" como en la "A". Las diferencias entre el

pH de las suspensiones antes y después de añadir la disolución del haluro disminuyen a medida que aumenta el tiempo de oxidación (Figs. 4.4., 4.11. y 4.12).

Las suspensiones obtenidas por tratamiento con haluro alcalino de concentración 3 M. presentan valores del pH próximos a los de las suspensiones iniciales, observándose en el caso del ClK que el pH después de añadir la disolución del haluro es siempre superior al inicial, para ambas series de muestras, siendo las diferencias entre ambos valores (pH de la suspensión con haluro y pH de la suspensión inicial) tanto menores cuanto mayor es el tiempo de oxidación. En los tratamientos con ClLi 3 Molar o ClNa 3 Molar se produce un cruce entre las líneas de los pHs de las suspensiones antes y después del tratamiento, siendo el pH final ligeramente superior al pH de las suspensiones iniciales en las muestras con menor tiempo de oxidación y viceversa en las muestras más intensamente oxidadas. El punto de cruce aparece entre 64-72 horas en la serie "N", - tanto para el tratamiento con ClLi 3 M como con ClNa 3M, y entre 40-48 horas en la serie "A", para estos mismos tratamientos.

En el caso de las muestras tratadas con disoluciones de ClK 3'8 M., se observa un fenómeno similar al encontrado en los tratamientos con ClK 3M.

Cuando las distintas suspensiones se tratan con ClLi 5M. y ClNa 5M., se observa, para ambas series de muestras, que los valores de los pHs finales son, en todos los casos inferiores a los de los pHs de las suspensiones iniciales. Las diferencias entre unos y otros valores van creciendo progresivamente a medida que aumenta el tiempo de oxidación y, además, son notablemente mayores para el caso de los tratamientos con ClLi

5M.

De acuerdo con los resultados experimentales que acabamos de comentar, cabe establecer que, a la vez que aumenta el número de grupos acídicos en los diversos productos de oxidación al aumentar el tiempo de ataque oxidante, se produce un aumento del número de hidrógenos cambiabiles y la cantidad de cationes retenidos es tanto mayor, como cabía esperar, cuanto mayor es la concentración de la disolución utilizada, para un mismo haluro alcalino y unas mismas condiciones experimentales.

5.4.3.2. Valores del pH de las suspensiones tratadas con disoluciones de distintos cationes de una misma concentración.

Cuando se comparan los valores de los pHs finales de las suspensiones formadas por la adición de 100 c.c. de haluro alcalino de una concentración determinada, en función del tiempo de ataque oxidante, se observa (Figs. 4.13. y 4.14) que los pHs encontrados son prácticamente iguales cuando se adicionan haluros alcalinos de concentración 1M. En el caso de la adición de ClK 1M a las suspensiones de los productos de la serie "A" los pHs resultantes son sistemáticamente superiores (entre 0'01 y 0'1 unidades de pH) a los correspondientes a la adición de ClLi o ClNa 1M.

Cuando se adicionan disoluciones de haluro alcalino de concentración 3M., los pHs finales encontrados son prácticamente iguales para los casos de ClLi y ClNa mientras que en el caso de ClK el pH es claramente superior en las dos series.

En el caso de tratamientos con ClK 3'8 M., los pHs fi

nales encontrados son prácticamente iguales que los encontrados para el caso de adición de ClK 3M.

Cuando se adicionan disoluciones de haluros alcalinos de concentración 5M., los pHs finales encontrados son netamente inferiores para el caso del ClLi que para el caso del ClNa, tanto en la serie "N" como en la "A".

De todo lo expuesto se puede deducir que para las suspensiones de los distintos productos de oxidación del grafito que hemos preparado, en presencia de disoluciones de ClLi, ClNa o ClK 0'5 M, el proceso de cambio:



alcanza el equilibrio en condiciones similares para los tres cationes considerados, si bien, parece observarse para esta concentración que los procesos de cambio iónico  $H^+/Li^+$  y  $H^+/Na^+$  están algo más desplazados a la derecha que el proceso de cambio  $H^+/K^+$ .

Cuando se estudia el equilibrio en presencia de disoluciones 1'5 M de los iones alcalinos considerados, se deduce claramente que los procesos de cambio  $H^+/Li^+$  y  $H^+/Na^+$  se encuentran más desplazados a la derecha que el proceso de cambio  $H^+/K^+$ . Este desplazamiento es, en este caso, más acusado que en el caso de los equilibrios con disoluciones 0'5 M.

Solo en el caso de equilibrios con disoluciones 2'5 M se observa que el proceso está más desplazado hacia la derecha para el cambio  $H^+/Li^+$  que para el  $H^+/Na^+$ .

El hecho de que los equilibrios considerados estén tanto más desplazados hacia la derecha cuanto menor es el radio

del ión alcalino anhidro y no el del ión hidratado, como ocurre en la mayoría de los procesos de cambio iónico similares al estudiado, hace pensar que, en el caso que nos ocupa, los iones de la disolución deben de sufrir una pérdida parcial de agua al desplazarse entre las láminas de ácido grafitico hasta alcanzar las posiciones de cambio.

#### 5.5.- CALCULO DEL NUMERO DE H<sup>+</sup> CAMBIABLES

Como es sabido, la caracterización de un proceso de cambio iónico se puede llevar a cabo determinando magnitudes tales como el coeficiente de selectividad, factor de separación, coeficiente de distribución, etc., para unas condiciones experimentales determinadas.

No existe todavía uniformidad en las definiciones de estas magnitudes, apareciendo confusiones en la bibliografía debido al uso indiscriminado de nombres o al empleo también indiscriminado de unidades. Por eso, antes de iniciar este estudio y en orden a clarificar los conceptos daremos a continuación la definición de las magnitudes utilizadas, que no van a ser otras que las generalmente aceptadas por la mayoría de los autores (Helfferich, 1.962).

Para procesos de cambio iónico como el que nos ocupa, en donde el H<sup>+</sup> del ácido grafitico puede ser intercambiado por un catión alcalino:



se define el coeficiente de selectividad molal por la siguien-



te expresión:

$$\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_m = \frac{\bar{m}_{H^+} \cdot m_{M^+}}{\bar{m}_{M^+} \cdot m_{H^+}} \quad \text{Ec. (5-5)}$$

en donde:  $\bar{m}_{H^+}$  y  $\bar{m}_{M^+}$ , son las concentraciones molales de  $H^+$  y  $M^+$  retenidos en la sustancia cambiadora; y,  $m_{H^+}$  y  $m_{M^+}$ , las concentraciones molales de  $H^+$  y  $M^+$  en la disolución.

También pueden ser definidos el coeficiente de selectividad molar y el coeficiente de selectividad racional por las siguientes expresiones:

$$\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_c = \frac{\bar{C}_{H^+} \cdot C_{M^+}}{\bar{C}_{M^+} \cdot C_{H^+}} \quad \text{Ec. (5-6)}$$

$$\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_r = \frac{\bar{X}_{H^+} \cdot X_{M^+}}{\bar{X}_{M^+} \cdot X_{H^+}} \quad \text{Ec. (5-7)}$$

en donde la expresión de las concentraciones de los iones que intervienen está dada en molaridades y en fracciones iónicas molares, respectivamente.

Como se observa, las tres ecuaciones anteriores están relacionadas con la ley de acción de masas aplicada a procesos de cambio iónico cuando no se realizan las correcciones debidas a las actividades de los iones en disolución y las actividades de los iones retenidos por la sustancia cambiadora. Por consiguiente, en tales ecuaciones,  $\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_m$ ,  $\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_c$  ó  $\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_r$  no expresan que el cociente de las concentraciones sea constante, sino que expresan exclusivamente el valor de la magnitud que definen en unas condiciones determinadas.

Para procesos de cambio iónico como el que estudiamos, en donde la valencia de los contraiones es la misma, los valores numéricos de los coeficientes de selectividad molal, molar y racional son idénticos.

En ciertas aplicaciones prácticas puede tener más interés conocer el factor de separación, magnitud que da idea de la preferencia que muestra una sustancia cambiadora por un determinado contraión. Dicho factor viene definido por las siguientes expresiones:

$$\alpha_{B^+}^{A^+} = \frac{\bar{M}_{A^+} \cdot M_{B^+}}{\bar{M}_{B^+} \cdot M_{A^+}} = \frac{\bar{C}_{A^+} \cdot C_{B^+}}{\bar{C}_{B^+} \cdot C_{A^+}} = \frac{\bar{X}_{A^+} \cdot X_{B^+}}{\bar{X}_{B^+} \cdot X_{A^+}} \quad \text{Ec. (5-8)}$$

y para el caso que estudiamos, en donde la valencia es 1 para todas las especies iónicas presentes en el equilibrio, se verifica que:  $\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_m = \left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_c = \left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_r = \alpha \frac{H^+}{M^+}$

También puede ser definido un equilibrio de cambio - por los coeficientes de distribución. El coeficiente de distribución molal y el coeficiente de distribución molar de un ión determinado en una sustancia cambiadora, vienen definidos, respectivamente, por las expresiones:

$$\lambda_i = \frac{\bar{m}_i}{m_i} = \frac{\bar{X}_i \cdot \bar{m}}{X_i \cdot m} \quad \text{Ec. (5-9)}$$

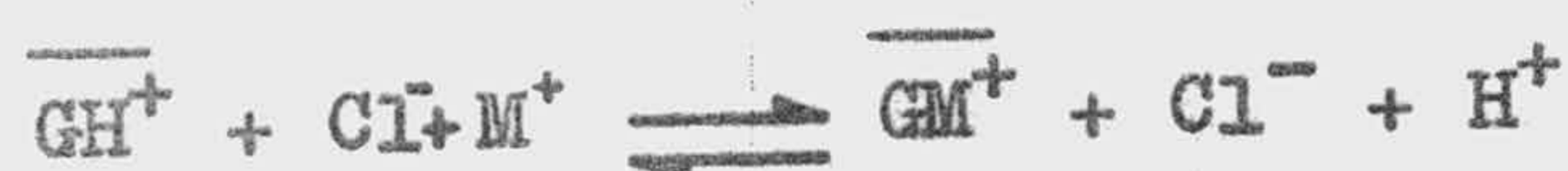
$$\lambda'_i = \frac{\bar{c}_i}{c_i} = \frac{\bar{X}_i \cdot \bar{c}}{X_i \cdot c} \quad \text{Ec. (5-10)}$$

El cálculo del coeficiente de selectividad requiere - el conocimiento de las concentraciones de los iones en disolución y de los iones retenidos por la sustancia cambiadora.

Investigadores tales como Kerr (1.928), Vanselow (1.932), Kielland (1.935), Jenny (1.936), Boyd (1.947), Ericksson (1.952), Gutiérrez Ríos (1.954), Harris (1.956), etc., han realizado estudios teóricos y/o semiempíricos en orden a establecer la constante de equilibrio y otras magnitudes que definen el fenómeno de cambio iónico, en sistemas constituidos por disoluciones de iones en presencia de sustancias cambiadoras. De entre las numerosas ecuaciones propuestas, resulta de especial interés para el caso que nos ocupa la adoptada para el coeficiente de selectividad corregido por Gutiérrez Ríos y Del Pino Vázquez (1.956):

$$K_c = \frac{|H^+| \cdot \gamma_{\pm}^2 (ClH) \cdot \bar{n}_{M^+}}{|M^+| \cdot \gamma_{\pm}^2 (ClM) \cdot \bar{n}_{H^+}} \quad \text{Ec. (5-11)}$$

en la que  $\gamma_{\pm}$ , es el coeficiente de actividad medio de cada una de las especies cuando el proceso de cambio de hidrogeniones del ácido grafitico se lleva a cabo a partir de disoluciones de haluros alcalinos;  $\gamma_{\pm} ClH$ , es el coeficiente de actividad medio del ClH en la disolución;  $\gamma_{\pm} ClM$ , es el coeficiente de actividad medio del ClM disuelto;  $\bar{n}_{M^+}$ , es el número de equivalentes de cationes adsorbidos, referidos a la cantidad de ácido grafitico contenido en el volumen de suspensión considerado; y,  $\bar{n}_{H^+}$ , el número de equivalentes de  $H^+$  que aún quedan retenidos en la sustancia cambiadora en cualquier momento que se considere, teniendo en cuenta como se indicó en el apartado 1.3.6., que el proceso de cambio responde a la reacción:



La determinación práctica del coeficiente de selectividad en los procesos de cambio iónico, aplicando la ecuación (5-11) requiere conocer las cantidades de  $M^+$  y  $H^+$  presentes en

la disolución y las retenidas por el ácido grafitico en las condiciones de equilibrio; las dos primeras magnitudes,  $|M^+|$  y  $|H^+|$ , son datos directamente asequibles en las condiciones experimentales en que hemos operado;  $\bar{n}_{M^+}$ , se puede considerar, en primera aproximación, igual al número de hidrogeniones cambiados y  $\bar{n}_{H^+}$  sería igual al número máximo de posiciones de cambio de la muestra ( $\bar{n}_T$ ) en las condiciones en que se ha llevado a cabo la experiencia, disminuído en el de posiciones ocupadas por el ión alcalino:  $\bar{n}_{H^+} = \bar{n}_T - \bar{n}_{M^+}$

Ahora bien, aunque el número de posiciones de cambio del ácido grafitico varía poco con la concentración de la disolución cuando se lleva a cabo el proceso de cambio utilizando disoluciones de cloruros, no se ha podido calcular el número total de dichas posiciones de cambio debido a que éste varía con el método de preparación seguido (Platzer, 1.965).

Con el fin de intentar conocer cual sería el orden de magnitud del número máximo de posiciones de cambio ( $\bar{n}_T$ ) existentes en cada uno de los productos de oxidación preparados por nosotros en las condiciones experimentales establecidas, hemos supuesto que, aunque  $K_c$  es una magnitud que varía con las condiciones de cada equilibrio dentro de un mismo sistema, los valores de esta magnitud deben variar muy poco si consideramos situaciones experimentales muy próximas. Podrían éstas considerarse prácticamente iguales cuando las diferencias entre ellas sean del orden de magnitud de los errores experimentales.

Si consideramos dos condiciones en las que se cumple lo anteriormente expuesto,

$$K_{c1} = \frac{|H^+|_1 \gamma_{\pm ClH}^2 (\bar{n}_{M^+})_1}{|M^+|_1 \gamma_{\pm ClM}^2 [\bar{n}_T - (\bar{n}_{M^+})_1]} ; K_{c2} = \frac{|H^+|_2 \gamma_{\pm ClH}^2 (\bar{n}_{M^+})_2}{|M^+|_2 \gamma_{\pm ClM}^2 [\bar{n}_T - (\bar{n}_{M^+})_2]}$$

y supuesto:  $K_{c_1} = K_{c_2}$ ; entonces:

$$\frac{|H^+|_1 \cdot \gamma_{\pm ClH}^2 (\bar{n}_{M^+})_1}{|M^+|_1 \cdot \gamma_{\pm ClM}^2 [\bar{n}_T - (\bar{n}_{M^+})_1]} = \frac{|H^+|_2 \cdot \gamma_{\pm ClH}^2 (\bar{n}_{M^+})_2}{|M^+|_2 \cdot \gamma_{\pm ClM}^2 [\bar{n}_T - (\bar{n}_{M^+})_2]}$$

en esas condiciones se verifica que:

$$\frac{|H^+|_1 \cdot (\bar{n}_{M^+})_1}{|M^+|_1 \cdot [\bar{n}_T - (\bar{n}_{M^+})_1]} = \frac{|H^+|_2 \cdot (\bar{n}_{M^+})_2}{|M^+|_2 \cdot [\bar{n}_T - (\bar{n}_{M^+})_2]}$$

en donde:

$$\bar{n}_T = \frac{(\bar{n}_{M^+})_1 \cdot (\bar{n}_{M^+})_2 \cdot [(H^+)_1 - (H^+)_2]}{(M^+)_2 \cdot (H^+)_1 \cdot (\bar{n}_{M^+})_1 - (M^+)_1 \cdot (H^+)_2 \cdot (\bar{n}_{M^+})_2}$$

Ec. (5-12)

Los estados de equilibrio (1) y (2) considerados por nosotros para el caso del tratamiento de la suspensión del ácido grafitico con disoluciones de haluro alcalino 1 Molar, han sido los siguientes:

Estado (1): Sistema en equilibrio constituido por una suspensión de 0,5000 g. de muestra (referida a equilibrio en desecador en presencia de  $SO_4H_2$ , densidad 1'24, hasta peso constante) en 100 c.c. de agua a la que se adicionaron 95 c.c. de una disolución de haluro alcalino 1 Molar.

Estado (2): Sistema en equilibrio considerado por la misma suspensión del estado anterior, pero a la que se adicionan 100 c.c. de una disolución de haluro alcali-

no 1 Molar.

Con el fin de operar con sistemas en equilibrio comparativos con los anteriormente expuestos cuando se estudian los procesos de cambio utilizando disoluciones de haluros alcalinos de concentración 3, 3'8 y 5 Molar, se han considerado como estados (1) y (2), para cada uno de estos casos, suspensiones con fuerzas iónicas similares a las correspondientes a los equilibrios con disoluciones 1 Molar.

En estas condiciones, los estados (1) y (2) que hemos considerado para cada caso son los siguientes:

Equilibrios con disoluciones de haluro alcalino 3 Molar:

Estado (1): Sistema en equilibrio constituido por una suspensión de 0'5000 gramos de muestra, mantenida en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (densidad 1'24) en 100 c.c. de agua, a la que se adicionan 20 c.c. de una disolución de haluro alcalino 3 Molar.

Estado (2): Sistema en equilibrio constituido por la misma suspensión anterior, pero a la que se adicionan 25 c.c. de disolución de haluro alcalino 3 Molar.

Equilibrios con disolución de ClK 3'8 Molar:

Estado (1): Sistema en equilibrio constituido por una suspensión de 0'5000 gramos de muestra, mantenida en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (densidad 1'24) en 100 c.c. de agua, a la que se adicionan 14 c.c. de disolución de ClK 3'8 Molar.

Estado (2): Sistema en equilibrio constituido por la misma suspensión anterior, pero a la que se adicionan 15 c.c.

de  $\text{ClK}$  3'8 Molar.

Equilibrios con disoluciones de haluro alcalino 5 Molar:

Estado (1): Sistema en equilibrio constituido por una suspensión de 0'5000 gramos de muestra, mantenida en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (densidad 1'24) en 100 c.c. de agua a la que se adicionan 10 c.c. de disolución de haluro alcalino 5 Molar.

Estado (2): Sistema en equilibrio constituido por la misma suspensión anterior, pero a la que se adicionan 11 c.c. de disolución de haluro alcalino 5 Molar.

En las tablas 5.8, 5.9 y 5.10, se recogen los valores de las posiciones de cambio,  $\bar{n}_{\text{H}^+}$ , calculadas para cada una de las muestras que hemos preparado y en las condiciones experimentales anteriormente expuestas. Dichos valores se refieren a 1 gramo de muestra deshidratada sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  hasta peso constante. Para ello, se ha tenido en cuenta, además de los valores de  $\bar{n}_{\text{T}}$  calculados a partir de la ecuación (5-12), el contenido de agua de cada una de las muestras, de acuerdo con los porcentajes de agua retenida por las mismas, mantenidas en equilibrio en desecador con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (densidad 1'24), según se ha expuesto anteriormente en la tabla 4.3.

#### 5.5.1. Valores de $\bar{n}_{\text{T}}$ en función del tiempo de oxidación

En las Fig. 5.5 y 5.6., se muestran los valores del número de posiciones cambiables calculadas en función del tiempo de oxidación para los productos procedentes de la oxidación del grafito natural y artificial que hemos utilizado, en las condiciones experimentales anteriormente expuestas.

TABLA 5.8.

VALORES CALCULADOS DE  $\bar{n}_{H^+}$  PARA EL CASO DE TRATAMIENTOS CON HALURO ALCALI-  
NO 1 MOLAR. (equiv.  $10^{+5}$ /gr. muestra desecada sobre  $P_2O_5$ )

Muestra	Cl Li	Cl Na	Cl K	Muestra	Cl Li	Cl Na	Cl K
N- 1	16'87	15'00	11'29	A- 1	10'14	9'57	5'57
N- 2	17'73	21'09	13'76	A- 2	4'83	6'09	4'91
N- 4	10'65	14'08	9'45	A- 4	7'70	8'01	7'09
N- 6	9'59	13'83	6'83	A- 6	7'10	12'46	7'54
N- 8	22'06	26'01	16'62	A- 8	11'92	12'97	10'00
N- 10	16'00	22'93	11'38	A- 10	17'37	24'74	14'47
N- 12	13'73	19'24	13'41	A- 12	20'38	20'05	17'59
N- 16	11'28	15'98	12'58	A- 16	19'44	21'13	18'67
N- 20	19'26	16'93	14'75	A- 20	18'27	24'32	18'87
N- 24	8'26	8'18	7'49	A- 24	29'37	27'28	25'81
N- 28	14'42	17'01	14'40	A- 28	27'83	30'13	20'66
N- 32	17'85	16'88	12'84	A- 32	25'83	31'56	26'32
N- 40	15'97	16'21	15'62	A- 40	29'01	29'62	22'13
N- 48	12'47	15'71	14'81	A- 48	18'52	19'81	15'10
N- 56	22'79	16'19	17'90	A- 56	28'56	28'89	28'34
N- 64	27'36	23'34	18'62	A- 64	32'54	30'62	23'85
N- 72	34'33	25'94	26'55	A- 72	37'62	47'97	37'34
N- 84	33'63	31'36	28'88	A- 84	63'64	58'84	54'50
N- 96	35'19	31'27	42'38	A- 96	44'74	47'06	38'65
N-108	34'38	49'54	31'62	A-108	53'81	43'16	34'71
N-120	49'30	61'30	46'97	A-120	61'50	72'19	68'77



TABLA 5.9.

VALORES CALCULADOS DE  $\bar{n}_{H^+}$  PARA EL CASO DE TRATAMIENTOS CON HALURO ALCALI-  
NO 3 MOLAR. (equiv.  $10^{+5}$ /gr. muestra desecada sobre  $P_2 O_5$ ).

Muestra	Cl Li	Cl Na	Cl K	Muestra	Cl Li	Cl Na	Cl K
N- 1	19'34	22'10	10'63	A- 1	10'52	8'52	4'01
N- 2	24'89	26'37	13'64	A- 2	7'15	7'05	4'39
N- 4	14'87		9'10	A- 4	7'70	8'19	5'70
N- 6	10'64	8'19	5'51	A- 6	8'33	8'13	5'14
N- 8	24'86	20'77	14'52	A- 8	13'23	13'62	9'30
N- 10	19'16	14'41	11'72	A- 10	18'64	18'08	12'73
N- 12	23'66	19'26	13'47	A- 12	20'79	21'85	14'61
N- 16	14'80	15'87	11'68	A- 16	17'79	18'71	13'21
N- 20	21'23	17'24	13'41	A- 20	25'62	23'64	17'05
N- 24	8'41	9'01	7'17	A- 24	33'94	33'40	23'40
N- 28	15'33	12'49	10'17	A- 28	29'42	29'11	21'29
N- 32	23'25	16'09	12'82	A- 32	28'94	28'67	19'12
N- 40	19'83	15'84	12'19	A- 40	25'28	29'93	20'39
N- 48	14'95	14'97	13'03	A- 48	20'95	20'86	14'49
N- 56	20'17	17'97	15'73	A- 56	34'76	29'93	17'55
N- 64	23'62	22'50	16'92	A- 64	36'74	33'77	25'25
N- 72	31'53	25'58	20'29	A- 72	46'52	44'10	33'77
N- 84	38'33	38'20	28'28	A- 84	65'06	63'26	46'56
N- 96	34'07	37'31	27'54	A- 96	57'45	49'91	35'33
N-108	38'18	30'69	25'24	A-108	55'33	52'59	40'04
N-120	42'73	37'61	29'12	A-120	72'19	67'78	49'30

TABLA 5.10

VALORES CALCULADOS DE  $\bar{n}_{H^+}$  PARA EL CASO DE TRATAMIENTOS CON HALURO ALCALINO 3'8M (ClK) y 5M (ClLi y ClNa) (eq.  $10^{+5}$ /g. muestra desecada sobre  $P_2O_5$ ).

Muestra	ClLi 5M	ClNa 5M	ClK 3'8M	Muestra	ClLi 5M	ClNa 5M	ClK 3'8M
N- 1	2'80	2'80	10'03	A- 1	1'89	1'87	2'37
N- 2	6'77	4'95	12'09	A- 2	1'77	1'67	5'30
N- 4	2'85	3'22	11'78	A- 4	2'22	1'82	1'58
N- 6	2'86	1'79	13'35	A- 6	2'40	2'17	7'29
N- 8	7'71	5'36	11'24	A- 8	4'14	3'16	6'52
N- 10	3'52	3'77	13'20	A- 10	5'05	3'87	11'66
N- 12	4'69	3'81	10'85	A- 12	6'58	5'21	13'24
N- 16	2'68	3'50	13'78	A- 16	5'90	4'40	11'47
N- 20	4'62	4'24	17'12	A- 20	7'38	5'46	21'96
N- 24	2'51	2'01	7'64	A- 24	9'04	4'89	29'54
N- 28	4'37	3'02	11'29	A- 28	8'13	3'78	26'07
N- 32	6'98	5'52	15'39	A- 32	7'40	6'75	16'21
N- 40	6'29	4'79	14'32	A- 40	7'64	6'01	18'68
N- 48	4'51	3'91	14'93	A- 48	6'11	5'69	12'31
N- 56	6'53	5'08	18'18	A- 56	8'73	7'72	14'13
N- 64	6'88	6'53	21'12	A- 64	10'04	7'42	31'68
N- 72	6'83	7'00	25'11	A- 72	11'70	10'73	29'18
N- 84	11'89	9'58	30'84	A- 84	17'58	14'63	34'45
N- 96	10'86	10'49	32'81	A- 96	13'58	10'96	31'96
N-108	11'24	9'17	26'13	A-108	17'03	10'75	33'66
N-120	12'52	10'99	33'59	A-120	17'53	15'11	36'11

FIGURA 5.5. Variación de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación. Serie "N".

- : Tratamiento con disolución de ClLi.
- - - - -: Tratamiento con disolución de ClNa.
- .....: Tratamiento con disolución de ClK.

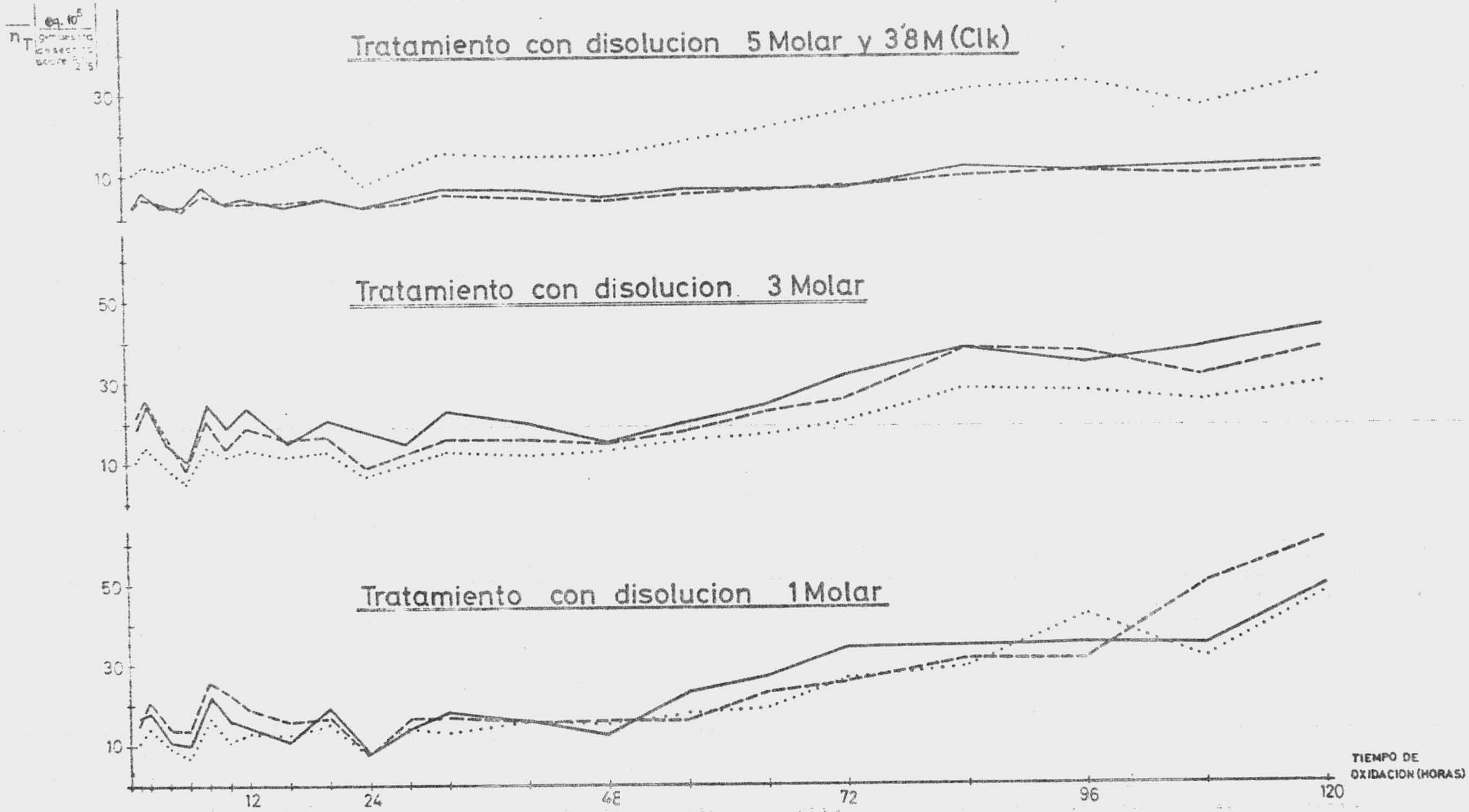
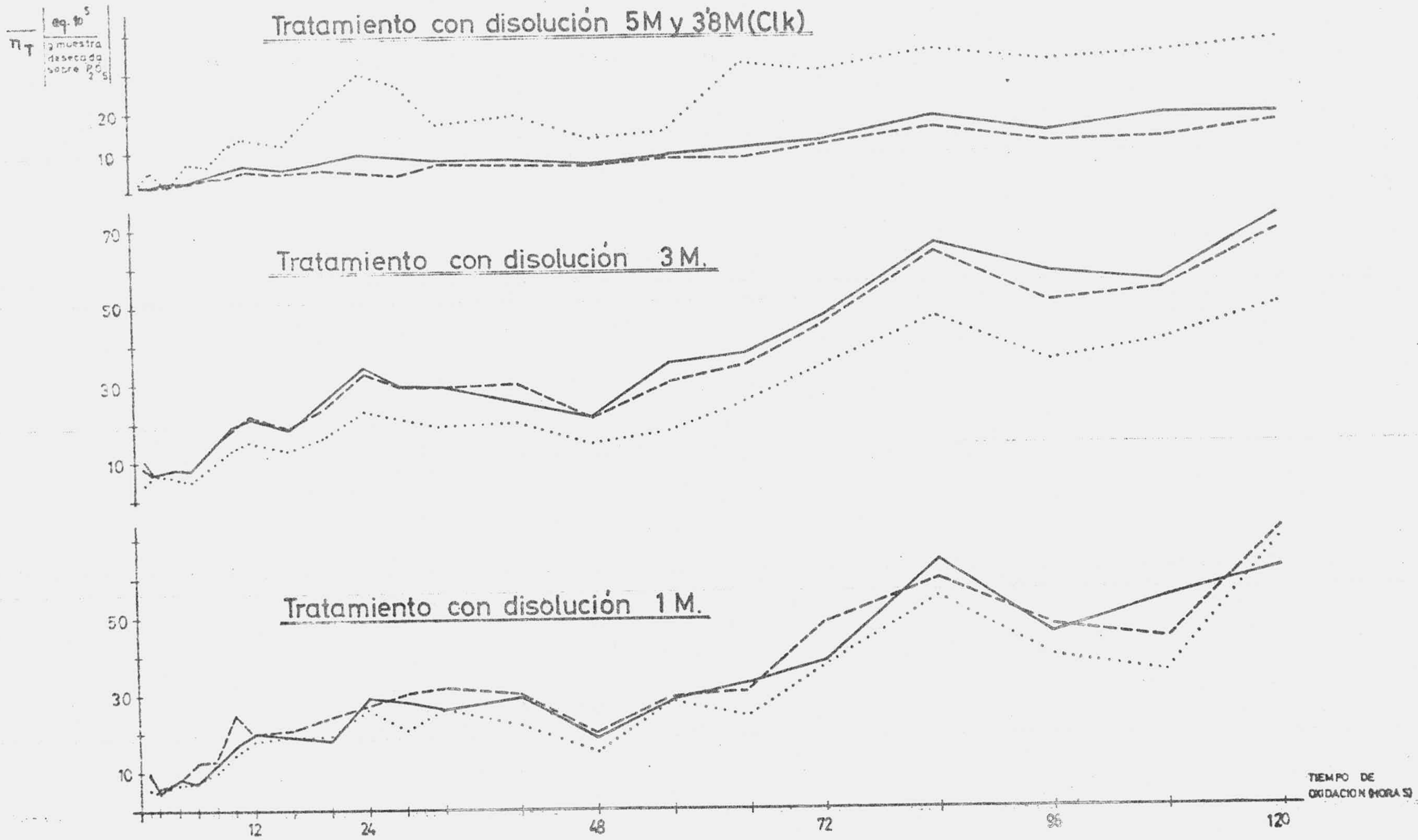


FIGURA 5 6. Variación de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación. Serie "A".

- : Tratamiento con disolución de ClLi.
- : Tratamiento con disolución de ClNa.
- .....: Tratamiento con disolución de ClK.



En los productos de oxidación procedentes tanto de uno como de otro grafito se observa que la variación de  $\bar{n}_T$ , referida a un gramo de muestra deshidratada sobre  $P_2O_5$  hasta peso constante, aumenta con el tiempo de ataque oxidante de forma muy parecida, en las condiciones experimentales en que hemos operado. Dichos resultados son consistentes con lo que cabría esperar del proceso de oxidación a que fue sometido el grafito de partida y, por consiguiente, que lo supuesto acerca de la variación del coeficiente de selectividad corregido,  $K_c$ , cuando las condiciones experimentales del sistema en equilibrio varían muy poco, puede ser considerado, en primera aproximación, como correcto.

A fin de conocer la ecuación matemática que pudiera expresar los valores de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación en los dos sistemas estudiados, se han calculado las correspondientes rectas de regresión que nos van a permitir relaciones dichas dos magnitudes. Los valores del coeficiente de correlación, ordenada en el origen y pendiente de cada una de estas rectas de regresión se encuentran expuestos en la Tabla 5.11.

A la vista de las figuras 5.5 y 5.6 y de la tabla 5.11 se pueden apreciar los siguientes hechos:

- 1.- Las pendientes de las rectas de regresión de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación en el intervalo estudiado, es decir 1 a 120 horas, son positivas para ambas series de muestras, presentando valores superiores, para todas las concentraciones estudiadas, las correspondientes a la serie "A" (Tabla 5.11).
- 2.- Los coeficientes de correlación obtenidos son, en general, mayores para las series "A" que para las series "N" (Tabla

TABLA 5.11.

CARACTERISTICAS DE LAS RECTAS DE REGRESION AJUSTADAS PARA EL INTERVALO  
(1-120) HORAS DE OXIDACION

SERIE	"N"	C.C.	O.O.	p.
Cl Li	1M	0'8763	10'8077	0'2540
	3M	0'7885	15'0821	0'1972
	5M	0'8473	3'2495	0'0725
Cl Na	1M	0'7930	12'0653	0'2652
	3M	0'7402	13'4998	0'1800
	5M	0'8931	2'6660	0'0653
Cl . K	1M	0'9055	7'7949	0'2638
	3M	0'8922	8'6613	0'1649
	3'8 M	0'9199	9'5146	0'1939

SERIE	"A"	C.C.	O.O.	p.
Cl Li	1M	0'9272	9'8624	0'4266
	3M	0'9455	10'4578	0'4897
	5M	0'9383	3'1172	0'1250
Cl Na	1M	0'9040	12'0852	0'4144
	3M	0'9338	10'9833	0'4471
	5M	0'9384	2'2896	0'1010
Cl K	1M	0'8884	8'2093	0'3862
	3M	0'9305	6'9080	0'3379
	3'8 M	0'8383	8'3382	0'2588

5.11).

3.- Las variaciones de los valores de  $\bar{n}_T$  correspondientes a la serie "N" (Fig. 5.5) para el intervalo 1-24 horas de oxidación, son bastante irregulares comparadas con las variaciones de  $\bar{n}_T$  para el intervalo 28-120 horas. Al mismo tiempo, se puede observar en la Fig. 5.6 que los valores de  $\bar{n}_T$  en la serie "A" no muestran irregularidades tan marcadas en el intervalo 1-24 horas con relación al 28-120 horas.

Si se tiene en cuenta que los datos experimentales utilizados para la determinación del número máximo de hidrogenaciones cambiables,  $\bar{n}_T$ , en las condiciones de trabajo establecidas, y que los valores de  $\bar{n}_T$  en las primeras 24-28 horas de ataque oxidante para la serie "N" se reproducen en todas las concentraciones y para los diferentes cationes estudiados, cabe pensar que esos cambios tan bruscos en las primeras horas de oxidación del grafito "N", con relación a las restantes horas, reflejan una diferencia entre los efectos de la oxidación, con relación a lo que ocurre en la del grafito "A". Este hecho podría atribuirse a la textura diferente de los grafitos de partida de uno y otro origen, cuya influencia parece que se atenúa a medida que aumenta el tiempo de oxidación, ya que los valores de  $\bar{n}_T$  a tiempos superiores a 28 horas de ataque oxidante son similares en ambas series.

En orden a intentar resaltar esas diferencias se han calculado las rectas de regresión correspondientes a los intervalos 1-24 horas y 28-120 horas, tanto para la serie "N" como para la serie "A", a pesar de que, como hemos dicho anteriormente, no se ponga tan claramente de manifiesto en esta última el fenómeno que consideramos.

Los resultados relativos a coeficientes de correlación, ordenadas en el origen y pendientes para cada una de las rectas de regresión correspondientes a los intervalos 1-24 y 28-120 horas de oxidación se hallan expuestos en las tablas 5.12 y 5.13.

De acuerdo con estos valores, se observa que:

- 1.- La variación de  $\bar{n}_T$  en el intervalo comprendido entre 1 y 24 horas de oxidación, para las muestras de la serie "N", viene dada generalmente por una recta de pendiente negativa. En cambio es positiva en el resto de los casos, tanto de la serie "N" como de la serie "A".
- 2.- Mientras que los valores de los coeficientes de correlación de las rectas de regresión correspondientes al intervalo de 1 a 24 horas de ataque oxidante, son tan bajos para la serie "N", por lo que no se puede hablar de correlación alguna, en cambio, para la serie "A" estos valores son notablemente altos.
- 3.- Los coeficientes de correlación de las rectas de regresión del intervalo comprendido entre 28 y 120 horas de oxidación, para las muestras de la serie "N", toman valores muy cercanos a la unidad en todos los casos estudiados.
- 4.- Por el contrario, para el intervalo correspondiente a muestras de la serie "A", comprendidas entre 28 a 120 horas, los coeficientes de correlación de las rectas de regresión son ligeramente menores que los correspondientes al intervalo de 1 a 120 horas de oxidación de la misma serie.

De todo esto se desprende que la variación del número



TABLA 5.12

CARACTERISTICAS DE LAS RECTAS DE REGRESION AJUSTADAS PARA EL INTERVALO  
(1-24) HORAS DE OXIDACION

SERIE	"N"	C.C.	O.O.	p.
Cl Li	1M	-0'2537	16'0858	-0'1498
	3M	-0'3528	21'0090	-0'2673
	5M	-0'2256	4'6548	-0'0538
Cl Na	1M	-0'3618	19'8120	-0'2413
	3M	-0'5500	21'6100	-0'4169
	5M	-0'1682	3'8039	0'0251
Cl K	1M	-0'0439	11'9396	-0'0178
	3M	-0'0587	11'3199	-0'0228
	3'8M	0'0722	11'8647	0'0236

SERIE	"A"	C.C.	O.O.	p.
Cl Li	1M	0'9050	5'4494	0'8935
	3M	0'9417	5'3677	1'0683
	5M	0'9682	1'3201	0'3220
Cl Na	1M	0'9014	7'3760	0'9016
	3M	0'9494	5'1749	1'0625
	5M	0'8947	1'6573	0'1742
Cl K	1M	0'9709	3'9072	0'8878
	3M	0'9647	2'7089	0'8005
	3'8M	0'9471	-0'0460	1'0815

TABLA 5.13.

CARACTERISTICAS DE LAS RECTAS DE REGRESION AJUSTADAS PARA EL INTERVALO  
(28-120) HORAS DE OXIDACION

SERIE	"N"	C.C.	O.O.	p.
Cl Li	1M	0'9311	3'6832	0'3438
	3M	0'9162	7'6092	0'2918
	5M	0'8951	2'2452	0'0858
Cl Na	1M	0'9161	-2'4989	0'4456
	3M	0'9126	4'5439	0'2931
	5M	0'9315	1'2896	0'0827
Cl K	1M	0'9319	0'5081	0'3543
	3M	0'9455	4'3232	0'2190
	3'8M	0'9276	5'8879	0'2392

SERIE	"A"	C.C.	O.O.	p.
Cl Li	1M	0'8607	9'6573	0'4243
	3M	0'9116	8'3074	0'5097
	5M	0'9093	2'7049	0'1280
Cl Na	1M	0'8098	12'3954	0'4058
	3M	0'8833	10'6678	0'4446
	5M	0'8785	1'9596	0'1043
Cl K	1M	0'7986	5'7957	0'4102
	3M	0'8783	5'8393	0'3461
	3'8M	0'7619	11'0183	0'2182

de posiciones de cambio,  $\bar{n}_T$ , que aparece en las muestras con tiempo de oxidación de 1 a 24 horas de la serie "N" es irregular y totalmente diferente de la variación de este número para el mismo intervalo de la serie "A", debido posiblemente a las diferencias existentes en la propia textura de los grafitos de partida, como ya hemos sugerido antes.

Al ser los valores de los coeficientes de correlación de las rectas de regresión correspondientes a los intervalos de 28 a 120 horas notablemente altos en las dos series de muestras estudiadas, podemos suponer que la variación de  $\bar{n}_T$ , en el intervalo considerado y en las condiciones experimentales en que se ha operado, es prácticamente una función lineal del tiempo de oxidación. La pendiente de la recta de regresión que define la variación de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación en el intervalo 28-120 horas es, en general, algo mayor para la serie "A" que para la serie "N".

#### 5.5.1.1. Estudio estadístico de la variación de los valores de $\bar{n}_T$ calculados

A la vista de los resultados obtenidos y con el fin de dar una interpretación más objetiva a las anteriores observaciones, se va a realizar en este apartado un análisis estadístico de las pendientes de las rectas de regresión que hemos encontrado para cada uno de los intervalos considerados.

Para la comparación de estos valores se ha realizado un contraste de hipótesis de igualdad de pendientes de dos rectas ajustadas, de acuerdo con los criterios de Canteras Jordana (1.977):

Sean:

$$y_1 = \hat{a}_1 x_1 + \hat{a}_0$$

$y_2 = \hat{b}_1 x_2 + \hat{b}_0$ , las rectas de regresión ajustadas a los pares de datos siguientes:

$x_{1i}$	$x_{11}$	$x_{12}$	$x_{13}$	.....	$x_{1n_1}$	$y$	$x_{2i}$	$x_{21}$	$x_{22}$	$x_{23}$	.....	$x_{2n_2}$
$y_{1i}$	$y_{11}$	$y_{12}$	$y_{13}$	.....	$y_{1n_1}$		$y_{2i}$	$y_{21}$	$y_{22}$	$y_{23}$	.....	$y_{2n_2}$

en los que las variables  $y$ , que corresponden a deducciones experimentales, se han de considerar -por consiguiente- como aleatorias y las variables  $x$ , que representan a los tiempos de oxidación no se pueden considerar como tales.

La hipótesis que queremos contrastar es:

$$H_0 : \hat{a}_1 = \hat{b}_1$$

Suponiendo la normalidad de las variables aleatorias así como la de sus varianzas resulta, según Graybill (1.961) - que:

$$\hat{a}_1 = \frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1) (y_{1i} - \bar{y}_1)}{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} \text{ se distribuye como}$$

$$N \left[ a_1; \frac{\sigma^2}{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} \right] \quad y$$

$$\hat{b}_1 = \frac{\sum (x_{2i} - \bar{x}_2) (y_{2i} - \bar{y}_2)}{\sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2} \text{ se distribuye como}$$

$$N \left[ b_1; \frac{\sigma^2}{\sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2} \right]$$

así pues,

$$(\hat{a}_1 - \hat{b}_1) \text{ se distribuye } N \left[ (a_1 - b_1); \frac{\sigma^2}{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} + \frac{\sigma^2}{\sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2} \right]$$

Ec. (5-13)

Por otra parte:

$$(n_1 - 2) \frac{\hat{\sigma}_1^2}{\sigma^2} \text{ se distribuye } \chi_{n_1-2}^2 \text{ y también}$$

$$(n_2 - 2) \frac{\hat{\sigma}_2^2}{\sigma^2} \text{ se distribuye } \chi_{n_2-2}^2$$

siendo:  $\sigma^2$  : Varianza

$\hat{\sigma}^2$  : Estimación de  $\sigma^2$

$\chi^2$  : Coeficiente de Pearson

y por consiguiente:

$$\frac{1}{\sigma^2} \left[ (n_1 - 2) \hat{\sigma}_1^2 + (n_2 - 2) \hat{\sigma}_2^2 \right], \text{ se distribuye } \chi_{n_1+n_2-4}^2$$

Ec. (5-14)

siendo la estimación de las varianzas de las variables  $y_{1i}$  y  $y_{2i}$ , respectivamente;

$$\hat{\sigma}_1^2 = \frac{1}{n_1 - 2} \left[ \sum (y_{1i} - \bar{y}_1)^2 - \frac{\left[ \sum (x_{1i} - \bar{x}_1) (y_{1i} - \bar{y}_1) \right]^2}{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} \right]$$

$$\hat{\sigma}_2^2 = \frac{1}{n_2 - 2} \left[ \sum (y_{2i} - \bar{y}_2)^2 - \frac{\left[ \sum (x_{2i} - \bar{x}_2) (y_{2i} - \bar{y}_2) \right]^2}{\sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2} \right]$$

Como consecuencia de la Ec. (5-13) y de la Ec. (5-14), se llega a que:

$$t = \frac{(\hat{a}_1 - \hat{b}_1) / \sigma \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} + \frac{1}{\sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}}}{\frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{(n_1 - 2) \hat{\sigma}_1^2 + (n_2 - 2) \hat{\sigma}_2^2}{n_1 + n_2 - 4}}} \quad \text{Ec. (5-15)}$$

se distribuye, bajo la hipótesis planteada  $H_0: a_1 = b_1$ , como una  $t$  de Student con un número de grados de libertad,  $N$ , igual a:  $(n_1 + n_2 - 4)$ .

Puesto que de lo que se trata, al efectuar este análisis, es demostrar si existen diferencias estadísticamente significativas entre las pendientes que determinan la variación de  $\bar{n}_T$  a lo largo del proceso de oxidación y en las condiciones en que hemos operado, entre las dos series estudiadas y entre los intervalos que hemos considerado en cada serie, se va a llevar a cabo el contraste de igualdad de pendientes entre cada dos rectas ajustadas en los siguientes casos (para todos los cationes y concentraciones utilizados):

- Entre el intervalo total de muestras de cada serie, o sea, entre N- (1-120) y A- (1-120).
- Dentro de cada serie, entre los dos intervalos establecidos. Es decir, entre (1-24) y (28-120) horas de oxidación.
- Entre los intervalos de cada serie que comprenden muestras con menor tiempo de oxidación. Es decir, entre N- (1-24) y A- (1-24).

- d) Entre los intervalos de cada serie que comprenden muestras con mayor tiempo de oxidación, o sea, entre N- (28-120) y A- (28-120).

Considerando para todos los contrastes a estudiar un nivel de significación  $\alpha = 0.05$  y teniendo en cuenta que el número de grados de libertad en cada uno de los cuatro tipos de contrastes a realizar, es:

a-) 38; b-) 17; c-) 16; d-) 18,

el valor correspondiente de la  $t$  de Student,  $\alpha t_N$  (Fischer, - 1.947) para cada uno de los contrastes referidos es:

a)  $\frac{0.05}{t_{38}} = 2.02$  ; b)  $\frac{0.05}{t_{17}} = 2.11$  ; c)  $\frac{0.05}{t_{16}} = 2.12$

y, d)  $\frac{0.05}{t_{18}} = 2.10$

Como es sabido, la hipótesis establecida  $H_0: \hat{a}_1 = \hat{b}_1$  se rechazará cuando los valores de  $t$ , deducidos a partir de la Ec. (5-15) para cada contraste, sean mayores que el correspondiente  $\alpha t_N$ . Cuando los valores de  $\underline{t}$  sean menores que  $\alpha t_N$  no hay razón para rechazar la hipótesis, al nivel de significación elegido ( $\alpha = 0.05$ ).

#### 5.5.1.2. Contraste entre pendientes

Los valores de  $\underline{t}$  calculados a partir de la Ec. (5-15) al llevar a cabo el contraste de igualdad de pendientes entre cada par de rectas en los cuatro casos establecidos anteriormente, están recopilados en las tablas 5-14 a 5-18.

TABLA 5.14.VALORES DE  $t$  PARA LAS SERIES "N" Y "A" EN EL INTERVALO (1-120)

Concentración Disolución	1M.	3M.	5M.
Cl Li	3'39	5'59	3'54
Cl Na	2'30	4'85	3'13
Cl K	2'27	4'80	1'51 <sup>⊗</sup>

(⊗) Calculado para Cl K 3'8 Molar.

TABLA 5.15.VALORES DE  $t$  PARA LOS INTERVALOS (1-24) y (28-120), SERIE "N".

Concentración Disolución	1M.	3M.	5M.
Cl Li	2'45	2'52	1'90
Cl Na	2'67	3'23	2'15
Cl K	2'11	1'93	1'66 <sup>⊗</sup>

(⊗) Calculado para Cl K 3'8 Molar.



TABLA 5.16.

VALORES DE  $t$  PARA LOS INTERVALOS (1-24) Y (28-120). SERIE "A".

Concentración Disolución	1M.	3M.	5M.
Cl Li	1'65	2'42	2'98
Cl Na	1'51	2'34	1'23
Cl K	1'44	2'21	2'51 <sup>⊗</sup>

(⊗) Calculado para Cl K 3'8 Molar.

TABLA 5.17.

VALORES DE  $t$  PARA LAS SERIES "N" Y "A"; INTERVALO (1-24).

Concentración Disolución	1M.	3M.	5M.
Cl Li	4'16	4'69	4'31
Cl Na	4'27	5'65	3'30
Cl K	5'56	5'24	6'10 <sup>⊗</sup>

(⊗) Calculado para 3'8 Molar.

TABLA 5.18.

VALORES DE  $t$  PARA LAS SERIES "N" Y "A"; INTERVALO (28-120)

Concentración Disolución	1M.	3M.	5M.
Cl Li	(0'85)	2'76	(1'75)
Cl Na	(0'34)	(1'68)	(0'58)
Cl K	(0'50)	(1'88)	(0'30) <sup>⊗</sup>

(⊗) Calculado para 3'8 Molar.

Los números enmarcados en un círculo indican valores de  $\underline{t}$  menores que los de  $\alpha t_N$  correspondientes a cada tipo de contraste realizado.

Hemos representado en la Fig. 5.7. un esquema en el que se muestra gráficamente el resultado de algunos de los contrastes realizados, en orden a resaltar si hay o no diferencias con significación estadística entre los intervalos considerados en cada contraste. En dicha Figura se ha considerado, para cada una de las series "N" y "A", el intervalo 1-120 horas.

Cada uno de estos intervalos está representado por un rectángulo, en uno de cuyos lados se han señalado 9 puntos junto a los que está escrito el valor calculado de la pendiente de la recta de regresión ("variación de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación") para los diferentes sistemas con los que hemos operado, es decir, tres concentraciones distintas para cada uno de los tres haluros alcalinos que han sido objeto de nuestro estudio.

Cada una de las líneas trazadas representa a un contraste de pendientes realizado con los valores correspondientes de los dos sistemas representados por los puntos que unen los extremos de esa recta entre los dos rectángulos. Las líneas de trazo grueso representan que, efectuado el contraste de igualdad de pendientes, no hay diferencias estadísticamente significativas entre las pendientes consideradas; por otra parte, las líneas de trazo fino y discontinuo señalan que existen diferencias con significación estadística entre las pendientes consideradas. Todo ello, al nivel de significación elegido ( $\alpha = 0.05$ ).

Si se supone que los valores de  $\bar{n}_T$ , y por tanto la variación de los mismos con el tiempo de oxidación es una propie

<u>SERIE "N." INTERVALO (1-120 HORAS)</u>								
<u>CILi</u>			<u>CINa</u>			<u>CIK</u>		
1M.	3M.	5M.	1M.	3M.	5M.	1M.	3M.	38M.
(0254)	(0197)	(0073)	(0265)	(0180)	(0065)	(0264)	(0135)	(0131)
(0427)			(0414)			(0386)		
(0490)			(0447)			(0338)		
(0125)			(0101)			(0259)		
1M.	3M.	5M.	1M.	3M.	5M.	1M.	3M.	38M.
<u>CILi</u>			<u>CINa</u>			<u>CIK</u>		
<u>SERIE "A." INTERVALO (1-120 HORAS)</u>								

FIGURA 5.7. Resultados de algunos contrastes realizados.

dad relacionada con el proceso de oxidación del grafito considerado, a la vista de las tablas 5.14 a 5.18, algunos de cuyos datos se resumen en la Fig. 5.7., se puede deducir que se aprecian diferencias significativas entre las pendientes que representan la variación de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación - de las series "N" y "A", en el intervalo total (1-120 horas), - prácticamente para todos los sistemas estudiados, por lo que - se podría decir que el proceso de oxidación del grafito natural presenta marcadas diferencias con el del grafito artificial.

Igualmente, a partir de las tablas 5.14 a 5.18., se - ha construido la Fig. 5.8. en la que se muestra gráficamente - el resultado de los contrastes entre las pendientes, correspon- dientes a la variación de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación, cuando se comparan los intervalos parciales (1-24 horas) y (28 -120 horas) de ambas series de muestras.

De la Fig. 5.8 y las Tablas 5.14 a 5.18 se deduce, por una parte, que dentro de cada serie, parecen existir diferen- cias significativas en el proceso de oxidación del grafito en- tre las primeras 24 horas y las restantes, hecho que se aprecia más claramente en la serie "N" que en la "A"; por otra parte, - mientras que los procesos de oxidación de uno y otro grafito - muestran claras diferencias con significación estadística en - las primeras 24 horas, en el intervalo (28-120 horas) no apare- cen estas diferencias, comportándose de igual forma ambos gra- fitos frente al proceso de oxidación considerado.

Los hechos que acabamos de exponer parecen indicar - que las diferencias observadas en el proceso de oxidación en - el intervalo total (1-120 horas) pueden ser ocasionados por lo que ocurre en las primeras veinticuatro horas.

SERIE "N"		CIK 38M	(0024) ————— (0239)	38M	SERIE "N"												
(1-24)		CIK 3M	(0023) ————— (0219)	3M	(28-120)												
		CIK 1M	(0018) - - - - - (0354)	1M													
		CINa 5M	(0025) - - - - - (0263)	5M													
		CINa 3M	(0417) - - - - - (0243)	3M													
		CINa 1M	(0241) - - - - - (0446)	1M													
CIK	CINa	CILi	5M (0054) ————— (0386)	5M	CINa	CIK											
38M	3M	3M	(0267) - - - - - (0292)	3M	1M	1M											
1M	5M	5M	(0150) - - - - - (0344)	5M	3M	38M											
				1M	3M	5M											
				(0344)(0292)(0086)(0446)(0293)(0083)(0354)(0219)(0239)													
(0024)	(0023)	(0018)	(0025)	(0417)	(0241)	(0054)	(0267)	(0150)	(0344)	(0292)	(0086)	(0446)	(0293)	(0083)	(0354)	(0219)	(0239)
(082)	(0901)	(0888)	(0174)	(1063)	(0902)	(0322)	(1068)	(0894)	(024)	(0510)	(0128)	(0406)	(0445)	(0104)	(0410)	(0346)	(0218)
38M	3M	1M	5M	3M	1M	5M	3M	1M	1M	3M	5M	1M	3M	5M	1M	3M	38M
CIK		CINa		CILi		CILi		CINa		CINa		CIK		CIK			
		(1-24)										(28-120)					
SERIE "A"		CIK		1M		3M		38M		SERIE "A"							

FIGURA 5.8. Resultados de algunos contrastes realizados.

Para completar el estudio estadístico realizado e intentar dar una visión global del proceso de retención de iones alcalinos, realizamos a continuación un análisis de contraste de pendientes de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación, comparando entre sí los resultados obtenidos para los tratamientos realizados con los distintos haluros alcalinos. Sin embargo, apoyándonos en las razones anteriormente citadas referentes a que la variación de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación en el intervalo total (1-120 horas) presenta marcadas diferencias entre el grafito "N" y el "A" y que ello sea debido en gran parte a esta misma variación en el intervalo de menores tiempos de oxidación (1-24 horas), en lo sucesivo realizaremos el contraste de igualdad de pendientes considerando únicamente los intervalos parciales (1-24 horas y 28-120 horas), prescindiendo del intervalo total (1-120 horas), cuya consideración junto a los dos intervalos parciales parece innecesaria y puede inducir a confusión; así pues, el estudio estadístico que sigue lo efectuaremos contrastando entre sí los siguientes casos:

a) Dentro de cada serie y para un mismo intervalo, la pendiente de  $\bar{n}_T$  para los distintos haluros alcalinos estudiados con igual concentración, es decir:

Para (1-24 horas):

1 Molar: (ClLi y ClNa); (ClLi y ClK); (ClNa y ClK).

3 Molar: (ClLi y ClNa); (ClLi y ClK); (ClNa y ClK).

5 Molar: (ClLi y ClNa).

Para (28-120 horas):

1 Molar: (ClLi y ClNa); (ClLi y ClK); (ClNa y ClK).

3 Molar: (ClLi y ClNa); (ClLi y ClK); (ClNa y ClK).

5 Molar: (ClLi y ClNa).

b) Dentro de cada serie y para un mismo intervalo de oxidación hemos realizado el contraste de igualdad de pendientes para

el caso de tratamientos con un mismo haluro alcalino y entre las distintas concentraciones con que hemos operado, es decir:

Para (1-24 horas):

ClLi: (1M.-3M.); (1M.-5M.); (3M.-5M.).  
 ClNa: (1M.-3M.); (1M.-5M.); (3M.-5M.).  
 ClK : (1M.-3M.); (1M.-3'8M.); (3M.-3'8M.).

Para (28-120 horas):

ClLi: (1M.-3M.); (1M.-5M.); (3M.-5M.).  
 ClNa: (1M.-3M.); (1M.-5M.); (3M.-5M.).  
 ClK : (1M.-3M.); (1M.-3'8M.); (3M.-3'8M.).

En ambos casos a) y b), el valor de  $\alpha t_N$  para los contrastes realizados entre dos rectas cualesquiera relativas al intervalo (1-24 horas) es:  $0,05 t_{16} = 2,12$ . Igualmente para ambos casos, a) y b), el valor de  $\alpha t_N$  para los contrastes realizados entre dos rectas cualesquiera relativas al intervalo (28-120 horas) es:  $0,05 t_{18} = 2,10$ .

En las tablas 5.19 y 5.20 se recogen los valores de  $t$ , calculados a partir de la Ec. (5-15), al llevar a cabo el contraste de igualdad de pendientes entre cada dos rectas consideradas, en los casos a) y b) antes señalados.

Igualmente que en los casos anteriores hemos representado en la Fig. 5.9 y 5.10 un esquema en el que se muestra gráficamente el resultado de estos últimos contrastes realizados al objeto de presentarlos de una manera conjunta que facilite su comprensión.

A la vista de las tablas 5.19 y 5.20 así como las Figs. 5.9 y 5.10. se puede decir que las pendientes de las rectas de regresión que definen la variación de  $\bar{n}_T$  en función del



TABLA 5.19.

VALORES DE  $t$  PARA DISTINTOS CONTRASTES. SERIE "N".

(1-24) (28-120)		Cl Li			Cl Na			Cl K		
		1M.	3M.	5M.	1M.	3M.	5M.	1M.	3M.	3'8M
Cl Li	1M.	--	0'37	0'44	0'31			0'53		
	3M.	0'84	--	0'81		0'43			0'86	
	5M.	5'48	4'59	--			0'30			0'55
Cl Na	1M.	1'29			--	0'54	0'96	0'85		
	3M.		0'02		1'94	--	1'68		1'55	
	5M.			0'29	5'51	4'67	--			0'38
Cl K	1M.	0'16			1'15			--	0'03	0'23
	3M.		1'47			1'47		2'58	--	0'26
	3'8M.			5'14			5'27	2'05	0'50	--

TABLA 5.20.

VALORES DE  $t$  PARA DISTINTOS CONTRASTES. SERIE "A".

(28-120) \ (1-24)	Cl Li			Cl Na			Cl K			
	1M.	3M.	5M.	1M.	3M.	5M.	1M.	3M.	3'8M.	
Cl Li	1M.	---	0'87	3'78	0'02			0'03		
	3M.	0'80	---	5'40		0'03			1'72	
	5M.	3'45	5'50	---			3'47		5'72	
Cl Na	1M.	0'14			---	0'82	4'66	0'08		
	3M.		0'63		0'31	---	6'94		1'79	
	5M.			1'45	3'03	4'23	---		6'81	
Cl K	1M.	0'11			0'03			---	0'80	1'28
	3M.		1'79			0'98		0'53	---	1'86
	3'8M.			1'58			2'00	1'60	1'45	---

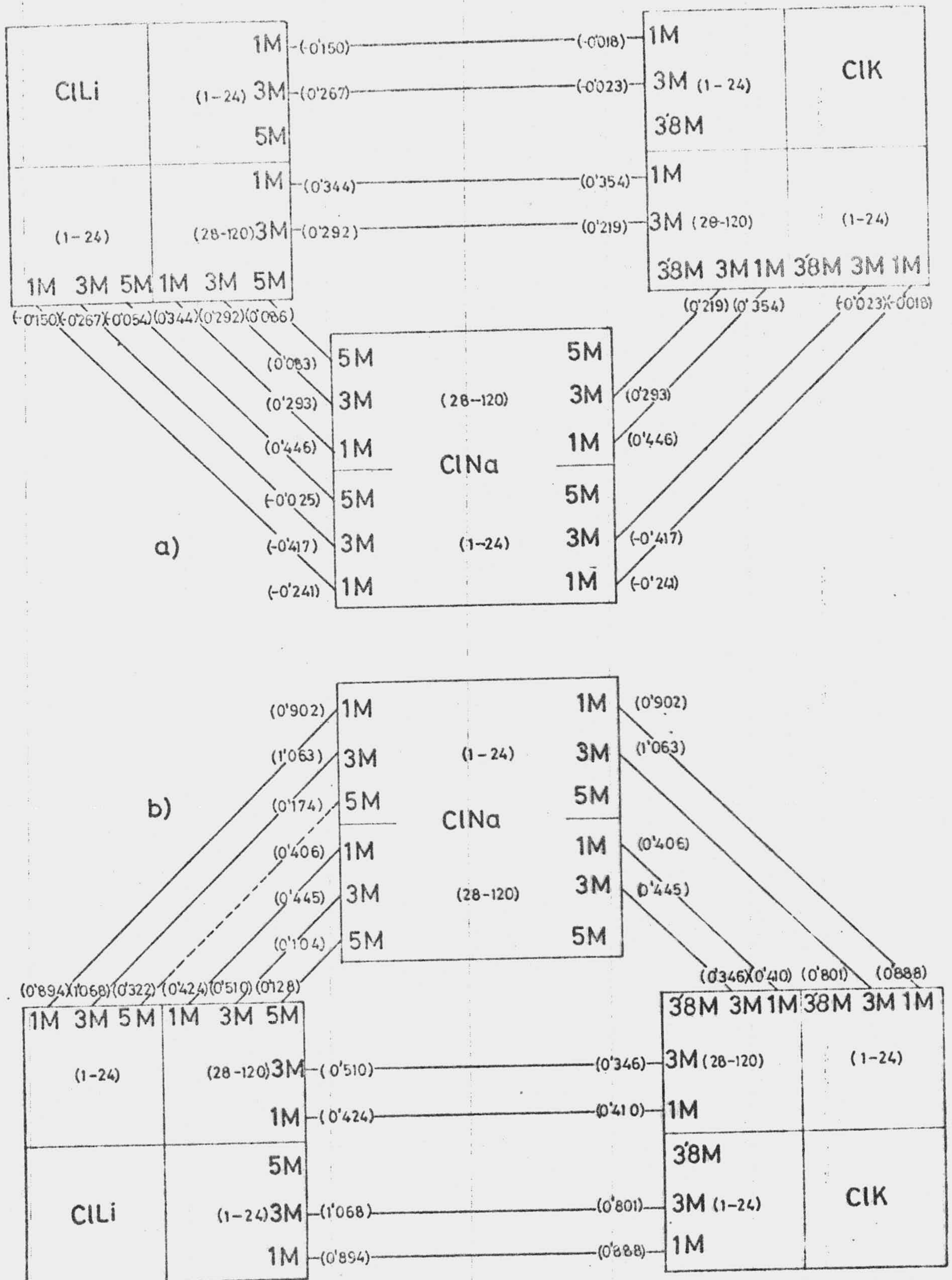


FIGURA 5.9. Resultados de algunos contrastes realizados.

- a) Serie "N".
- b) Serie "A".

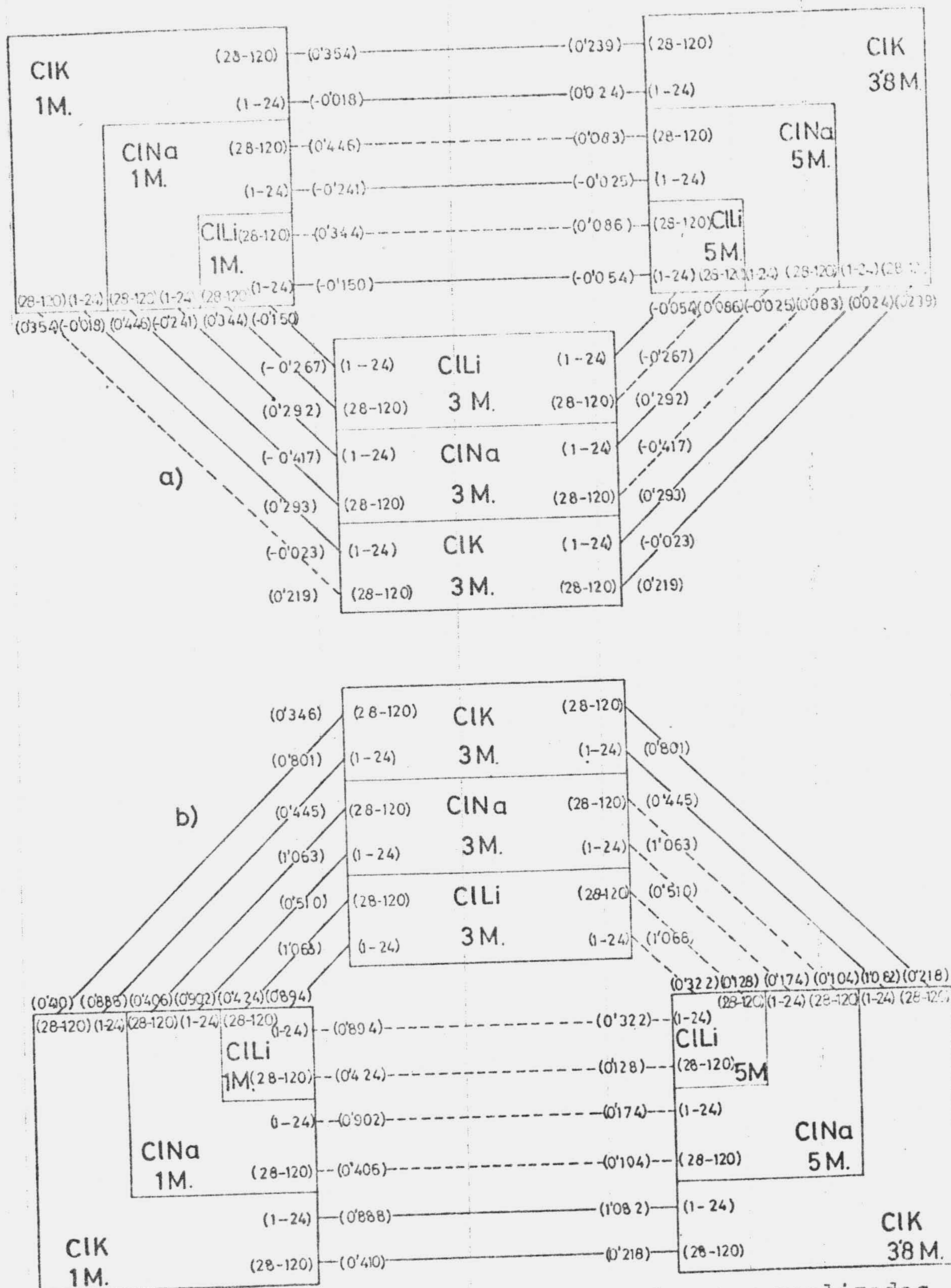


FIGURA 5.10. Resultados de algunos contrastes realizados.

- a) Serie "N".
- b) Serie "A".

tiempo de oxidación, no presentan diferencias estadísticamente significativas cuando se comparan los sistemas tratados con disoluciones de cloruros alcalinos de una misma concentración, cualquiera que sea el catión que se considere y para ambas series de muestras (Fig. 5.9). En cambio, cuando se comparan sistemas tratados con un mismo cloruro alcalino pero a distintas concentraciones aparecen diferencias significativas para el caso del contraste entre sistemas tratados con disoluciones 1 y 5M, así como 3 y 5M, hecho que se manifiesta más claramente en la serie "A". A pesar de ello se puede concluir que lo encontrado por nosotros no contradice lo establecido por Platzer (1.965) acerca de la retención de iones alcalinos por el ácido grafitico, en el sentido de que varía muy poco la retención de iones alcalinos al variar las concentraciones de las disoluciones utilizadas.

#### 5.5.2. Variación del número máximo de $H^+$ cambiables en función del pH de las suspensiones iniciales

Con el fin de aportar nuevos hechos que puedan dar consistencia a los valores de  $\bar{n}_T$  calculados y a los supuestos establecidos para el cálculo de los mismos (apartado 5.5.), se han relacionado los valores medios del número de hidrogeniones cambiables,  $\bar{n}'_T$ , (referidos a 1 g. de muestra mantenida en equilibrio en desecador en presencia de una disolución de  $SO_4H_2$ , densidad = 1.24), con el pH de las suspensiones iniciales. Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas 5.21 y 5.22.

A partir de los datos de dichas Tablas, en la Fig. 5.11 se han representado los valores experimentales del pH de las suspensiones iniciales en función del  $\log \bar{n}'_T$ . Se han calculado las correspondientes rectas de regresión, cuyas caracte

TABLA 5.21

VALORES DE  $\bar{n}'_T$  Y PH DE LAS SUSPENSIONES INICIALES PARA  
CADA UNA DE LAS MUESTRAS. SERIE "N"

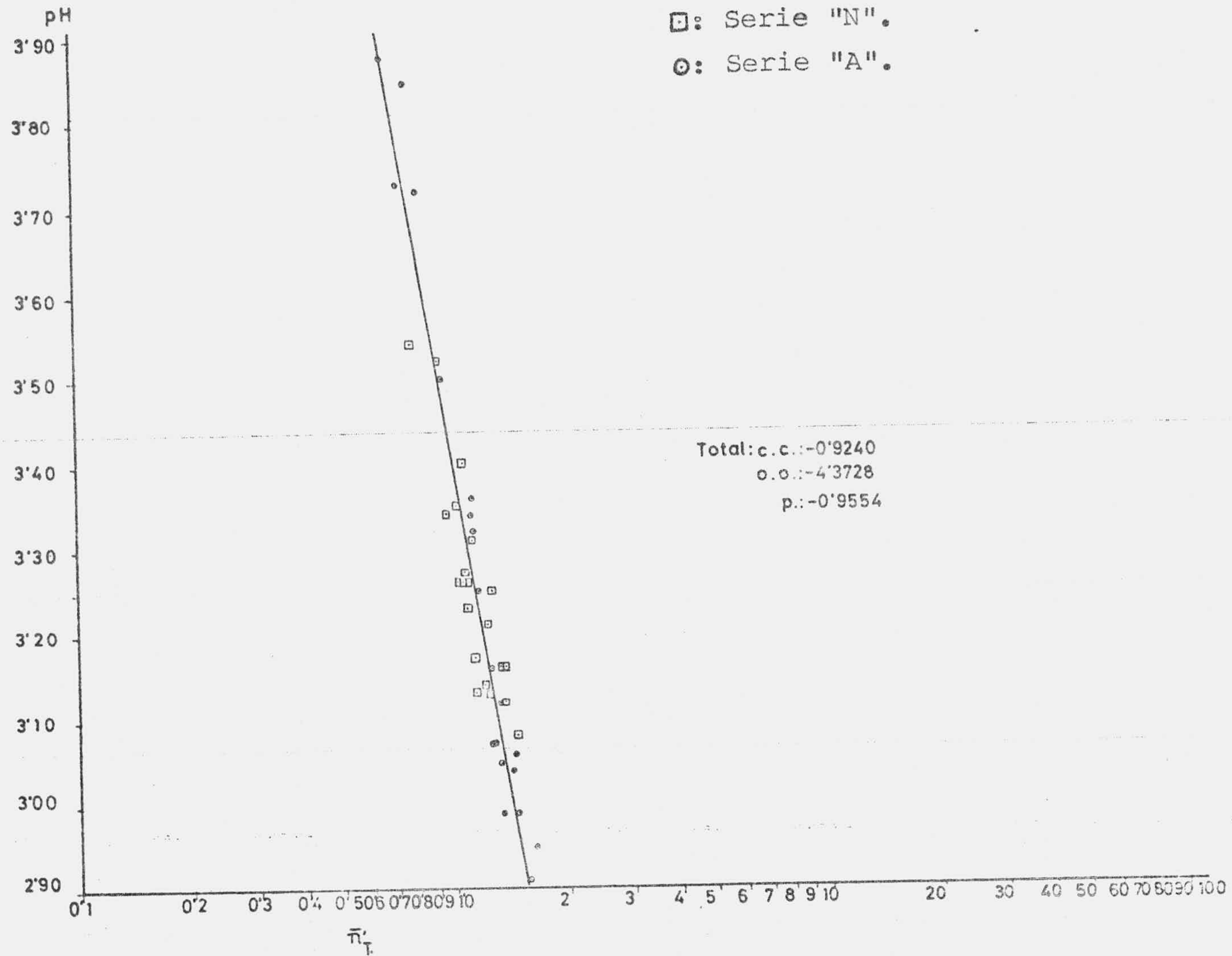
Tiempo de oxidación (Horas)	$\bar{n}'_T$ (eq. $10^5$ H <sup>+</sup> /g.muestra deshidratada sobre SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (d=1'24))	lg ( $\bar{n}'_T$ )	pH
1	12'0	1'0792	3'23
2	17'2	1'2344	3'13
4	9'2	0'9613	3'34
6	8'5	0'9272	3'52
8	15'9	1'2010	3'14
10	12'2	1'0854	3'26
12	13'3	1'1225	3'13
16	10'8	1'0345	3'26
20	13'7	1'1352	3'17
24	6'3	0'7971	3'54
28	10'2	1'0095	3'35
32	12'4	1'0934	3'26
40	12'4	1'0934	3'27
48	10'9	1'0361	3'40
56	13'4	1'1284	3'31
64	15'9	1'2007	3'21
72	18'5	1'2676	3'25
84	22'4	1'3507	3'12
96	23'4	1'3696	3'16
108	23'1	1'3636	3'16
120	29'2	1'4649	3'08

TABLA 5.22

VALORES DE  $\bar{n}'_T$  Y PH DE LAS SUSPENSIONES INICIALES PARA  
CADA UNA DE LAS MUESTRAS. SERIE "A"

Tiempo de oxidación (Horas)	$\bar{n}'_T$ (eq. $10^5$ H <sup>+</sup> /g.muestra deshidratada sobre SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (d = 1'24))	lg $\bar{n}'_T$	pH
1	6'0	0'7759	3'85
2	4'7	0'6742	3'88
4	5'9	0'7390	3'73
6	6'7	0'8231	3'72
8	8'8	0'9438	3'50
10	13'7	1'1381	3'32
12	15'1	1'1781	3'25
16	13'9	1'1440	3'36
20	16'9	1'2291	3'14
24	22'3	1'3489	2'99
28	20'1	1'3030	3'05
32	19'1	1'2808	3'07
40	18'6	1'2683	3'07
48	12'7	1'1040	3'34
56	18'1	1'2639	3'16
64	21'0	1'3219	3'12
72	26'6	1'4254	3'04
84	37'3	1'5712	2'91
96	29'3	1'4675	3'06
108	30'4	1'4828	2'99
120	41'1	1'6138	2'95

FIGURA 5.11. Variación de  $\bar{n}_T^i$  en función del pH de las suspensiones iniciales.





rísticas se recogen en la Tabla 5.23. Se observa, como cabía esperar, que existe una buena correlación entre los valores medios de  $\bar{n}'_T$  calculados y los valores experimentales del pH, hecho que confirma nuevamente la validez de las hipótesis establecidas para el cálculo de  $\bar{n}_T$  (Ec. 5-12).

TABLA 5.23

CARACTERISTICAS DE LAS RECTAS DE REGRESION RELATIVAS A LOS VALORES DE  $\lg \bar{n}'_T$  EN FUNCION DEL PH INICIAL DE LAS MUESTRAS.

	Serie "N"	Serie "A"
Coefficiente Correlación	0'848	0'972
Ordenada en el origen	3'995	4'574
Pendiente	-0'611	-1'101

5.6.- CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE SELECTIVIDAD DE LAS MUESTRAS

A partir del número máximo de posiciones de  $H^+$  cambiante de las distintas muestras se puede calcular el valor de los correspondientes coeficientes de selectividad para los procesos de cambio estudiados, mediante la ecuación (5-7).

Cuando en una suspensión de 0'5000 gr. de muestra mantenida en equilibrio en desecador en presencia de  $SO_4H_2$ , (densidad = 1'24) en 100  $cm^3$  de agua, cuyo pH es igual a  $pH_{(100)}$  se le añaden  $V$   $cm^3$  de disolución de cloruro alcalino de concen

tración  $C$  molar, se produce una variación de la acidez de la suspensión como consecuencia del proceso de cambio iónico:



Si el pH alcanzado en el equilibrio, después de añadir  $V$  cm<sup>3</sup> de disolución de cloruro alcalino es  $\text{pH}_{(100+V)}$ , entonces se verifica que:

La fracción iónica equivalente de  $H^+$  en la disolución es igual a:

$$\chi_{H^+} = \frac{\left[ \frac{(100+V)}{1000} \right] \cdot 10^{-\text{pH}_{(100+V)}}}{V \cdot C \cdot 10^{-3} + 0.1 \cdot 10^{-\text{pH}_{(100)}}} \quad \text{Ec. (5-15, a)}$$

y la de catión alcalino en la disolución es igual, por tanto, a

$$\chi_{M^+} = 1 - \chi_{H^+} \quad \text{Ec. (5-15, b)}$$

Por otra parte, la fracción iónica equivalente de catión alcalino retenida por la muestra es:

$$\bar{\chi}_{M^+} = \frac{\left( \frac{100+V}{1000} \right) \cdot 10^{-\text{pH}_{(100+V)}} - 10^{-\text{pH}_{(100)+1}}}{n'_T} \quad \text{Ec. (5-16, a)}$$

y la de hidrogeniones cambiables retenidos por el ácido gráfico será:

$$\bar{\chi}_{H^+} = 1 - \bar{\chi}_{M^+} \quad \text{Ec. (5-16, b)}$$

A partir de los valores de  $\text{pH}_{(100)}$  y  $\text{pH}_{(v+100)}$  determinados experimentalmente (Tablas 4-8 a 4-50), así como de los

de  $\bar{n}'_T$  calculados teóricamente, se han deducido los coeficientes de selectividad racional para las muestras sometidas a tiempos de oxidación de 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72, 84, 96, 108 y 120 horas,  $\left[ \begin{smallmatrix} K \\ M^+ \end{smallmatrix} \right]_r^{H^+}$ , procedentes de uno y otro grafito y la variación que sufre esta magnitud cuando las muestras han cambiado diferentes cantidades de  $H^+$  por iones  $Li^+$ ,  $Na^+$  o  $K^+$ . Los resultados obtenidos se han recogido en las Tablas 5.24 a 5.49.

Al objeto de representar de forma más intuitiva los resultados de las Tablas anteriores y poder apreciar en su conjunto la variación de los coeficientes de selectividad de las distintas muestras, se ha representado en las Figs. 5.12 a 5.24 la variación del logaritmo del coeficiente de selectividad racional en función de la fracción equivalente de hidrogeniones retenidos en cada muestra  $\bar{\chi}_{H^+}$  para los procesos de cambio considerados. A la vista de las citadas figuras se pueden deducir los hechos que se exponen a continuación.

#### 5.6.1. Variación del coeficiente de selectividad racional $\left[ \begin{smallmatrix} K \\ M^+ \end{smallmatrix} \right]_r^{H^+}$ en función de la fracción equivalente de hidrogeniones cambiables $\bar{\chi}_{H^+}$ .

Las curvas que muestran la variación del coeficiente de selectividad racional  $\left[ \begin{smallmatrix} K \\ M^+ \end{smallmatrix} \right]_r^{H^+}$  de las muestras estudiadas en función de la fracción equivalente de hidrogeniones cambiables,  $\bar{\chi}_{H^+}$ , presentes en las mismas (Figs. 5.12 a 5.24) suelen presentar un máximo para valores de  $\bar{\chi}_{H^+}$ , comprendidos entre 0.5 y 0.8, tanto en los productos de la serie "N" como en los de la serie "A". Dichos máximos están claramente diferenciados en los sistemas formados por las suspensiones de las muestras de la serie "N" sometidas a más de 48 horas de ataque oxidante y a

TABLA 5.24

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-8

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'97	2'59.10 <sup>3</sup>	0'96	18'96.10 <sup>3</sup>	0'99	430'68.10 <sup>3</sup>
0'95	2'56	0'85	5'72	0'97	102'54
0'95	3'60	0'74	3'49	0'94	53'86
0'92	3'01	0'51	1'65	0'91	38'28
0'90	2'89	0'48	1'48	0'88	31'05
0'74	1'56	0'38	1'07	0'85	25'69
0'57	0'97	0'26	0'66		
0'49	0'75				
0'42	0'62				
0'13	0'17				

TABLA 5.25

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-16

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3°8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} K \\ H^+ \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'93	1'30	0'88	6'53.10 <sup>3</sup>	0'98	177'67.10 <sup>3</sup>
0'86	1'64	0'75	3'62	0'96	97'99
0'83	1'75	0'62	2'36	0'94	74'27
0'81	1'80	0'50	1'67	0'93	62'27
0'64	1'40	0'47	1'54	0'91	54'12
0'54	1'18	0'32	0'91	0'90	49'45
0'51	1'09				
0'48	1'03				
0'31	0'63				
0'12	0'23				

TABLA 5.26

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-24

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} K & H^+ \\ M^+ & \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} K & H^+ \\ M^+ & \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} K & H^+ \\ M^+ & \end{matrix} \right]_r$
0'98	7'04.10 <sup>3</sup>	0'90	13'61.10 <sup>3</sup>	0'996	629'15.10 <sup>3</sup>
0'94	5'56	0'76	6'82	0'97	122'04
0'94	7'78	0'61	4'01	0'95	81'27
0'91	6'26	0'51	2'99	0'92	65'71
0'88	5'89	0'48	2'70	0'90	58'05
0'75	4'28	0'45	2'42	0'88	50'87
0'62	3'18	0'28	1'28	0'86	46'42
0'51	2'49	0'11	0'45	0'84	42'54
0'49	2'32			0'81	39'03
0'24	1'04				

TABLA 5.27

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-32

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'78	0'25.10 <sup>3</sup>	0'99	16'41.10 <sup>3</sup>	0'99	144'71.10 <sup>3</sup>
0'71	0'49	0'97	9'12	0'97	66'99
0'64	0'57	0'94	7'25	0'95	49'48
0'53	0'64	0'85	4'59	0'93	40'55
0'50	0'62	0'75	3'35	0'91	36'11
0'35	0'41	0'65	2'60	0'90	33'21
0'22	0'26	0'54	1'92	0'88	31'16
		0'51	1'73	0'86	28'92
		0'44	1'42	0'85	28'14
		0'23	0'63		

TABLA 5.28

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-40

Cl Iá . 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'98	$5'64 \cdot 10^3$	0'96	$20'68 \cdot 10^3$	0'99	$189'43 \cdot 10^3$
0'92	2'04	0'74	4'36	0'96	87'53
0'87	1'70	0'62	2'88	0'95	66'61
0'80	1'53	0'51	2'09	0'92	51'41
0'68	1'48	0'48	1'82	0'91	44'27
0'51	0'96	0'38	1'32	0'89	40'67
0'49	0'93	0'27	0'87	0'87	37'10
0'38	0'70				
0'11	0'17				



TABLA 5.29

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-48

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'95	2'28.10 <sup>3</sup>	0'94	5'25.10 <sup>3</sup>	0'94	1'22.10 <sup>3</sup>
0'91	2'32	0'88	4'25.10 <sup>3</sup>	0'94	3'57
0'87	2'22	0'75	3'12	0'93	5'46
0'84	2'25	0'62	2'35	0'93	10'56
0'81	2'24	0'49	1'68	0'92	16'79
0'65	1'73	0'20	0'56	0'90	19'96
0'50	1'25			0'88	20'90
0'36	0'87			0'87	21'39
0'10	0'23			0'85	21'68
				0'84	22'31
				0'82	21'60
				0'80	21'36
				0'79	21'15

TABLA 5.30

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-56

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'90	$0'84 \cdot 10^3$	0'98	$4'72 \cdot 10^3$	0'96	$1'65 \cdot 10^3$
0'74	0'68	0'93	3'75	0'97	5'87
0'76	1'30	0'89	3'65	0'97	10'57
0'70	1'75	0'72	2'15	0'97	19'82
0'57	1'39	0'58	1'54	0'95	25'12
0'50	1'17	0'50	1'29	0'93	25'99
0'45	1'04	0'45	1'14	0'91	24'54
0'22	0'46	0'16	0'33	0'89	23'42
				0'87	21'98
				0'85	20'36
				0'84	20'05
				0'82	19'02
				0'80	18'49

TABLA 5.31

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-64

Cl Li . 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$
0'93	1'01.10 <sup>3</sup>	0'94	1'34.10 <sup>3</sup>	0'996	163'92.10 <sup>3</sup>
0'88	1'09	0'91	2'30	0'99	57'53
0'85	1'17	0'86	2'36	0'98	49'98
0'81	1'22	0'76	2'12	0'96	36'29
0'79	1'24	0'52	1'24	0'94	30'72
0'66	1'22	0'49	1'15	0'92	26'06
0'54	0'98	0'39	0'85	0'90	23'45
0'51	0'91	0'26	0'52	0'87	21'33
0'40	0'71	0'14	0'27	0'86	20'18
0'15	0'23			0'84	18'84
				0'82	17'94

TABLA 5.32

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-72

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'87	0'55.10 <sup>3</sup>	0'91	0'88.10 <sup>3</sup>	0'90	0'47.10 <sup>3</sup>
0'75	0'66	0'82	1'08	0'90	1'38
0'71	0'67	0'77	1'22	0'90	2'29
0'67	0'68	0'64	1'15	0'90	4'47
0'52	0'66	0'53	1'03	0'89	8'27
0'50	0'64	0'48	0'86	0'88	11'01
0'39	0'53	0'39	0'70	0'87	12'23
0'27	0'37	0'12	0'20	0'85	13'13
				0'85	13'31
				0'84	13'60
				0'83	13'73
				0'83	13'84
				0'82	13'95
				0'81	13'54
				0'80	13'73
				0'78	13'91

TABLA 5.33

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-84

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$
0'88	0'40.10 <sup>3</sup>	0'83	0'27.10 <sup>3</sup>	0'91	0'40.10 <sup>3</sup>
0'68	0'30	0'77	0'54	0'91	1'23
0'63	0'31	0'73	0'69	0'91	2'06
0'58	0'30	0'61	0'72	0'91	4'01
0'50	0'40	0'50	0'62	0'90	6'46
0'36	0'31	0'48	0'60	0'87	7'51
0'26	0'24	0'35	0'44	0'85	7'78
		0'10	0'12	0'84	7'79
				0'83	7'93
				0'82	7'88
				0'81	7'82
				0'79	7'67
				0'77	7'50
				0'75	7'52
				0'73	7'48

TABLA 5.34

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-96

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$
0'71	$0'40 \cdot 10^3$	0'81	$0'25 \cdot 10^3$	0'90	$0'38 \cdot 10^3$
0'69	0'47	0'76	0'52	0'90	1'08
0'66	0'48	0'71	0'65	0'90	1'74
0'50	0'44	0'62	0'78	0'89	3'15
0'34	0'30	0'50	0'62	0'87	5'07
0'19	0'17	0'48	0'59	0'85	5'85
		0'36	0'44	0'82	6'17
		0'12	0'14	0'80	6'17
				0'79	6'26
				0'78	6'28
				0'76	6'17
				0'75	6'21
				0'73	6'15
				0'72	6'13
				0'70	6'09

TABLA 5.35

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-108

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3.8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} K & H^+ \\ & M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} K & H^+ \\ & M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} K & H^+ \\ & M^+ \end{matrix} \right]_r$
0'82	0'27.10 <sup>3</sup>	0'84	0'31.10 <sup>3</sup>	0'89	0'32.10 <sup>3</sup>
0'80	0'45	0'78	0'61	0'89	1'04
0'77	0'54	0'74	0'79	0'89	1'73
0'73	0'57	0'63	0'86	0'89	3'20
0'69	0'56	0'50	0'71	0'87	5'16
0'61	0'76	0'38	0'54	0'85	6'20
0'50	0'62	0'13	0'17	0'83	6'80
0'47	0'57			0'81	7'15
0'35	0'42			0'79	7'25
0'10	0'11			0'77	7'29
				0'75	7'24
				0'73	7'31
				0'72	7'28
				0'72	7'32

TABLA 5.36

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: N-120

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \frac{K_{H^+}}{M^+} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \frac{K_{H^+}}{M^+} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \frac{K_{H^+}}{M^+} \right]_r$
0'84	$0'27 \cdot 10^3$	0'84	$0'26 \cdot 10^3$	0'90	$0'31 \cdot 10^3$
0'75	0'41	0'78	0'52	0'90	0'97
0'69	0'49	0'73	0'61	0'90	1'61
0'55	0'48	0'62	0'69	0'90	2'98
0'49	0'42	0'49	0'56	0'88	4'70
0'41	0'36	0'37	0'42	0'85	5'37
0'22	0'17	0'12	0'12	0'83	5'93
				0'81	6'08
				0'79	6'26
				0'77	6'15
				0'75	6'19
				0'74	6'21
				0'73	6'20
				0'72	6'29



TABLA 5.37

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-8

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'76	0'39.10 <sup>3</sup>	0'76	0'42.10 <sup>3</sup>	0'90	0'91.10 <sup>3</sup>
0'66	0'65	0'70	0'86	0'86	1'74
0'62	0'86	0'64	1'05	0'85	2'66
0'53	0'99	0'51	1'16	0'83	4'21
0'49	0'92	0'49	1'12	0'81	7'16
0'37	0'76	0'38	0'92	0'76	7'71
0'23	0'48	0'25	0'62	0'73	8'26
0'10	0'21	0'11	0'26	0'71	8'29
				0'69	8'37
				0'65	7'99
				0'62	7'72
				0'58	7'19
				0'55	6'97
				0'52	6'68

TABLA 5.38

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-16

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'85	$0'52 \cdot 10^3$	0'78	$0'36 \cdot 10^3$	0'998	$37'94 \cdot 10^3$
0'74	0'71	0'70	0'64	0'97	8'14
0'69	0'91	0'65	0'82	0'93	4'61
0'56	0'92	0'52	0'86	0'89	5'58
0'51	0'86	0'49	0'84	0'86	7'63
0'45	0'81	0'39	0'71	0'84	9'53
0'31	0'53	0'12	0'22	0'80	9'28
				0'78	9'74
				0'77	10'02
				0'77	10'50
				0'75	10'31
				0'74	10'22
				0'71	9'54
				0'68	9'28
				0'66	8'84

TABLA 5.39

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-24

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'96	$1'06 \cdot 10^3$	0'99	$3'99 \cdot 10^3$	0'99	$137'29 \cdot 10^3$
0'87	0'55	0'99	7'11	0'98	51'57
0'83	0'61	0'98	7'14	0'96	31'69
0'78	0'73	0'95	3'86	0'94	26'68
0'68	0'79	0'92	2'71	0'94	25'85
0'55	0'65	0'79	1'71	0'91	22'51
0'51	0'60	0'64	1'12	0'90	22'17
0'48	0'57	0'51	0'80	0'89	20'35
0'43	0'50	0'49	0'76	0'86	17'43
0'29	0'32	0'17	0'22		
0'17	0'18				

TABLA 5.40

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-32

Cl Li . 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'91	$0'58 \cdot 10^3$	0'95	$1'13 \cdot 10^3$	0'996	$203'05 \cdot 10^3$
0'85	0'85	0'93	2'36	0'97	38'35
0'81	1'08	0'93	2'94	0'95	31'43
0'67	0'93	0'92	3'28	0'93	25'54
0'55	0'78	0'85	3'02	0'91	23'23
0'50	0'72	0'65	1'70	0'88	19'35
0'41	0'55	0'55	1'35	0'85	16'66
0'16	0'20	0'51	1'20	0'84	16'19
		0'48	1'12	0'80	13'65
		0'45	1'02		
		0'26	0'53		

TABLA 5.41

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-40

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'93	0'69.10 <sup>3</sup>	0'95	1'01.10 <sup>3</sup>	0'999	154'51.10 <sup>3</sup>
0'83	0'74	0'92	1'88	0'997	152'74
0'79	0'75	0'91	2'13	0'98	52'72
0'76	0'79	0'89	2'21	0'97	36'24
0'63	0'77	0'80	2'04	0'95	30'45
0'50	0'63	0'60	1'42	0'93	24'61
0'37	0'45	0'51	1'09	0'91	23'90
0'23	0'27	0'49	1'01	0'88	19'96
		0'46	0'94	0'87	19'14
		0'12	0'21	0'85	18'11
				0'83	16'02

TABLA 5.42

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-48

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'83	$0'43 \cdot 10^3$	0'84	$0'51 \cdot 10^3$	0'95	$4'72 \cdot 10^3$
0'72	0'63	0'82	1'23	0'93	5'16
0'68	0'83	0'79	1'65	0'89	5'10
0'60	1'10	0'70	1'92	0'88	6'88
0'50	0'96	0'62	1'95	0'86	7'93
0'47	0'89	0'53	1'66	0'84	9'10
0'37	0'74	0'51	1'59	0'81	9'64
0'15	0'28	0'44	1'33	0'78	9'93
		0'17	0'48	0'75	9'47
				0'73	9'79
				0'71	9'88
				0'68	9'18
				0'65	8'62

TABLA 5.43

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-56

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$
0'90	0'61.10 <sup>3</sup>	0'85	0'36.10 <sup>3</sup>	0'82	0'19.10 <sup>3</sup>
0'82	0'84	0'82	0'89	0'85	0'69
0'77	0'80	0'77	1'04	0'85	1'24
0'77	0'96	0'67	1'16	0'86	2'74
0'61	0'80	0'57	1'06	0'85	4'91
0'49	0'69	0'50	0'90	0'83	6'04
0'37	0'52	0'46	0'83	0'80	6'38
0'11	0'14	0'23	0'39	0'77	6'27
		0'11	0'17	0'73	6'05
				0'71	6'13
				0'70	5'92
				0'65	5'80
				0'62	5'43

TABLA 5.44

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE  
SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-64

Cl Li      5M		Cl Na      5M		Cl K      3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'68	0'11.10 <sup>3</sup>	0'76	0'18.10 <sup>3</sup>	0'92	0'46.10 <sup>3</sup>
0'61	0'22	0'76	0'54	0'93	1'56
0'56	0'28	0'71	0'65	0'93	2'48
0'52	0'33	0'62	0'81	0'93	5'76
0'49	0'32	0'51	0'71	0'93	9'78
0'43	0'32	0'39	0'56	0'91	11'76
0'16	0'14	0'16	0'22	0'89	11'72
				0'87	11'78
				0'86	12'01
				0'84	12'07
				0'83	12'13
				0'81	11'96
				0'80	12'04



TABLA 5.45

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-72

Cl Li . 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'74	0'13.10 <sup>3</sup>	0'79	0'18.10 <sup>3</sup>	0'86	0'19.10 <sup>3</sup>
0'56	0'16	0'76	0'43	0'85	0'51
0'53	0'18	0'72	0'59	0'87	1'00
0'48	0'18	0'60	0'63	0'87	2'08
0'32	0'16	0'51	0'57	0'86	3'90
0'15	0'08	0'49	0'54	0'84	4'77
		0'37	0'41	0'82	4'99
		0'12	0'13	0'78	4'86
				0'77	5'20
				0'75	5'18
				0'72	5'10
				0'70	4'96
				0'68	4'89

TABLA 5.46

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-84

Cl Li 5M		Cl Na 5M		Cl K 3'8M	
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'64	0'15.10 <sup>3</sup>	0'68	0'21.10 <sup>3</sup>	0'83	0'32.10 <sup>3</sup>
0'60	0'17	0'64	0'28	0'84	0'57
0'57	0'18	0'52	0'31	0'83	1'13
0'52	0'20	0'49	0'30	0'82	1'95
0'49	0'19	0'40	0'26	0'80	2'52
0'44	0'20	0'27	0'18	0'77	2'73
0'30	0'15			0'76	2'78
0'13	0'06			0'75	2'87
				0'73	2'85
				0'71	2'75
				0'69	2'81
				0'66	2'78
				0'64	2'67
				0'61	2'53

TABLA 5.47

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-96

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$
0'71	0'10.10 <sup>3</sup>	0'60	0'12.10 <sup>3</sup>	0'84	0'15.10 <sup>3</sup>
0'64	0'21	0'58	0'17	0'84	0'43
0'55	0'23	0'52	0'21	0'84	0'73
0'51	0'26	0'50	0'24	0'84	1'45
0'43	0'25	0'40	0'24	0'82	2'51
0'14	0'09	0'28	0'20	0'80	3'32
		0'17	0'13	0'78	3'64
				0'75	3'74
				0'73	3'73
				0'71	4'06
				0'69	4'03
				0'68	4'26
				0'66	4'26

TABLA 5.48

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE H<sup>+</sup> RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-108

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'89	0'32.10 <sup>3</sup>	0'82	0'19.10 <sup>3</sup>	0'87	0'19.10 <sup>3</sup>
0'79	0'42	0'75	0'35	0'86	0'48
0'74	0'50	0'70	0'43	0'87	0'88
0'61	0'51	0'62	0'60	0'86	1'74
0'50	0'40	0'50	0'47	0'85	2'94
0'48	0'39	0'48	0'46	0'82	3'44
0'35	0'28	0'37	0'36	0'80	3'76
		0'16	0'16	0'77	3'90
				0'76	4'40
				0'74	4'23
				0'71	4'09
				0'69	4'03
				0'66	3'86

TABLA 5.49

VALORES DE LA FRACCION IONICA DE  $H^+$  RETENIDA Y DEL COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD RACIONAL DEL ACIDO GRAFITICO

MUESTRA: A-120

Cl Li	5M	Cl Na	5M	Cl K	3'8M
$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$	$\bar{\chi}_{H^+}$	$\left[ \begin{array}{c} H^+ \\ K \\ M^+ \end{array} \right]_r$
0'78	0'13.10 <sup>3</sup>	0'55	0'11.10 <sup>3</sup>	0'77	0'21.10 <sup>3</sup>
0'72	0'17	0'51	0'12	0'77	0'37
0'68	0'20	0'49	0'14	0'78	0'75
0'66	0'25	0'38	0'17	0'76	1'28
0'63	0'27	0'18	0'10	0'73	1'66
0'51	0'26			0'70	1'77
0'48	0'25			0'67	1'89
0'32	0'17			0'64	1'88
0'18	0'09			0'61	1'86
				0'58	1'83
				0'55	1'75
				0'52	1'66

FIGURA 5.12. Variación de  $\lg \left[ \frac{K_{M^+}^{H^+}}{K_{M^+}^{H^+}} \right]_r$  en función de  $\bar{X}_{H^+}$  para el proceso de cambio de las distintas muestras con los diferentes haluros alcalinos a estudiados. Serie "N", a la izquierda; Serie "A", a la derecha.  
Muestras: N-8 y A-8.

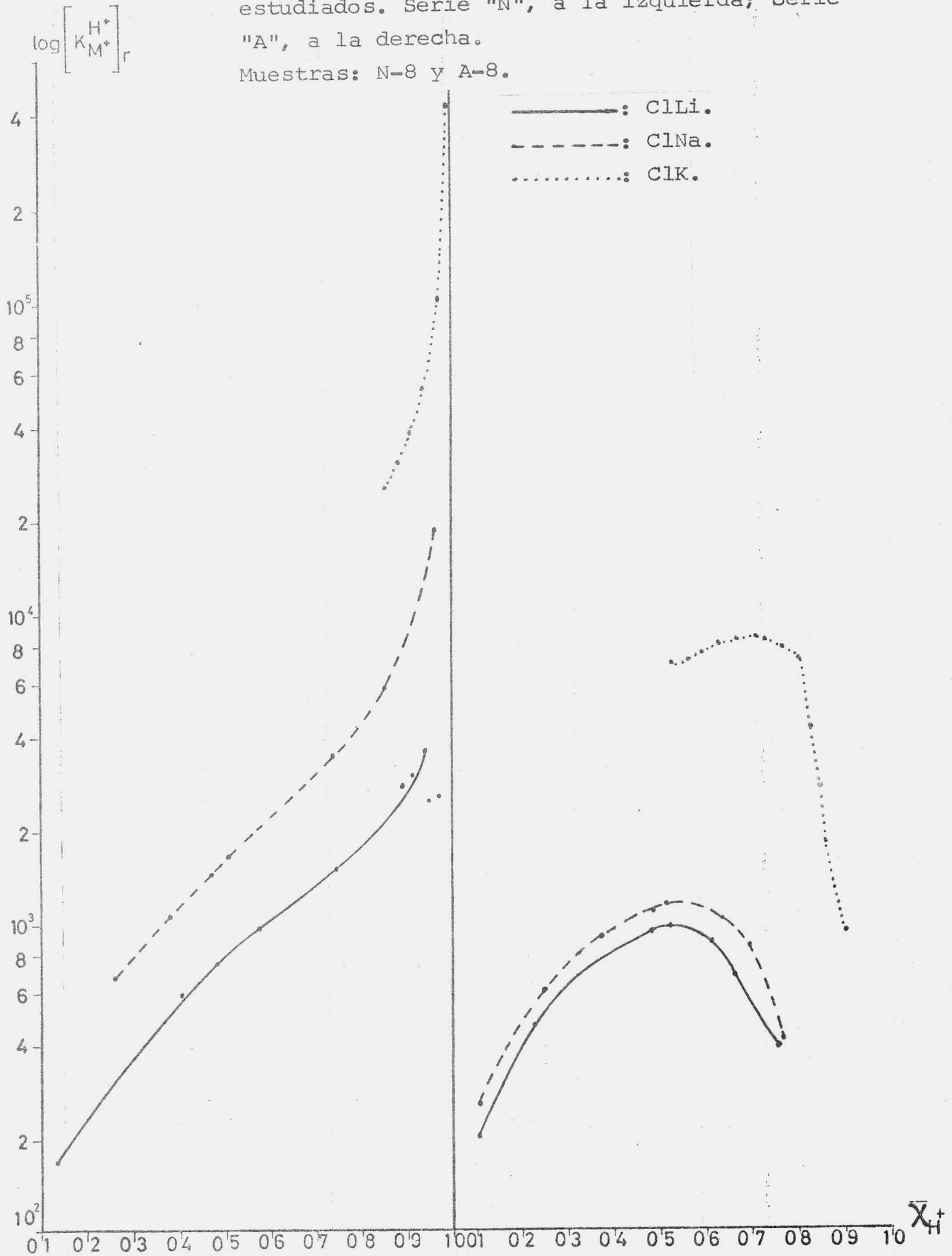


FIGURA 5.13. Muestras N-16 y A-16.

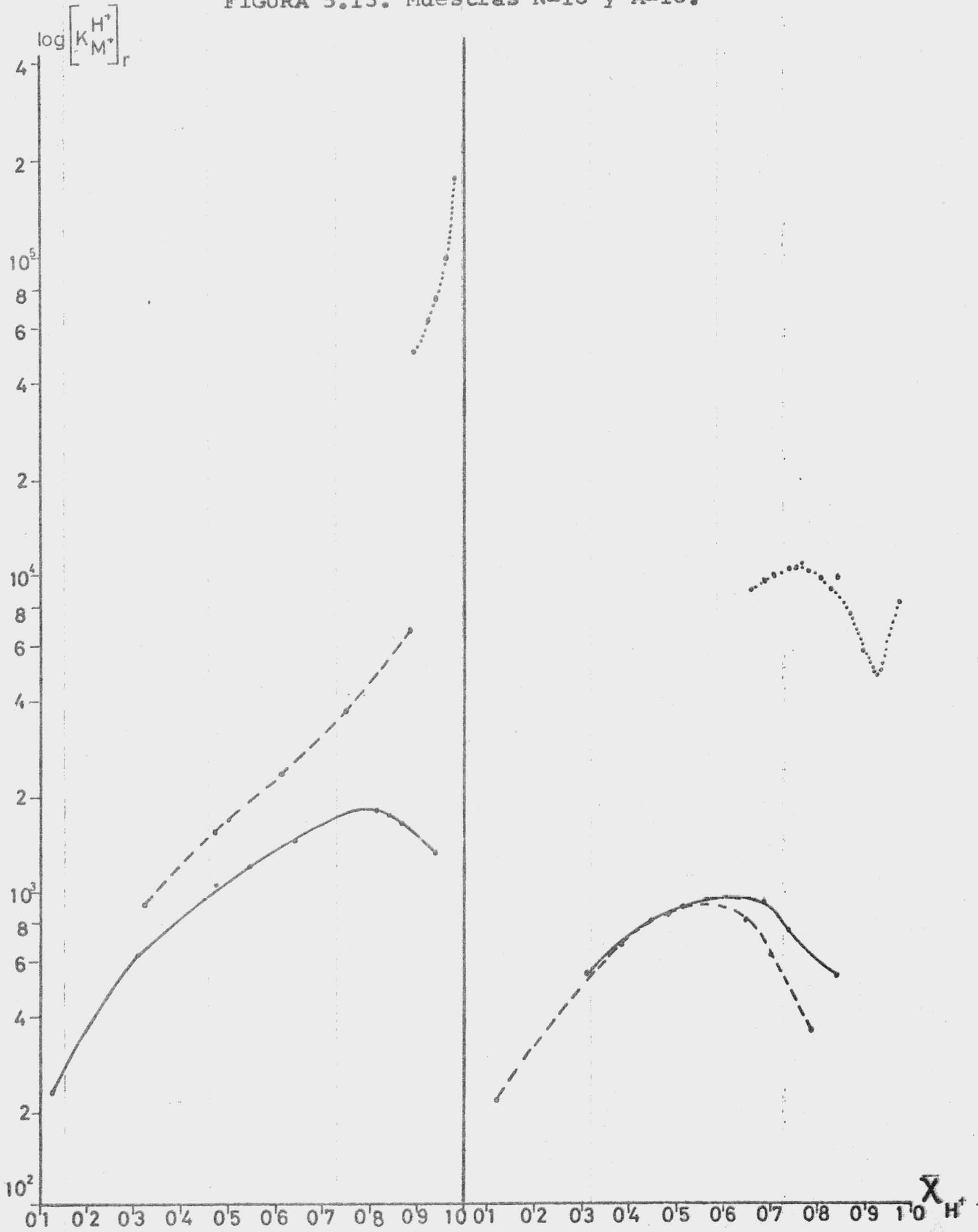


FIGURA 5.14. Muestras N-24 y A-24

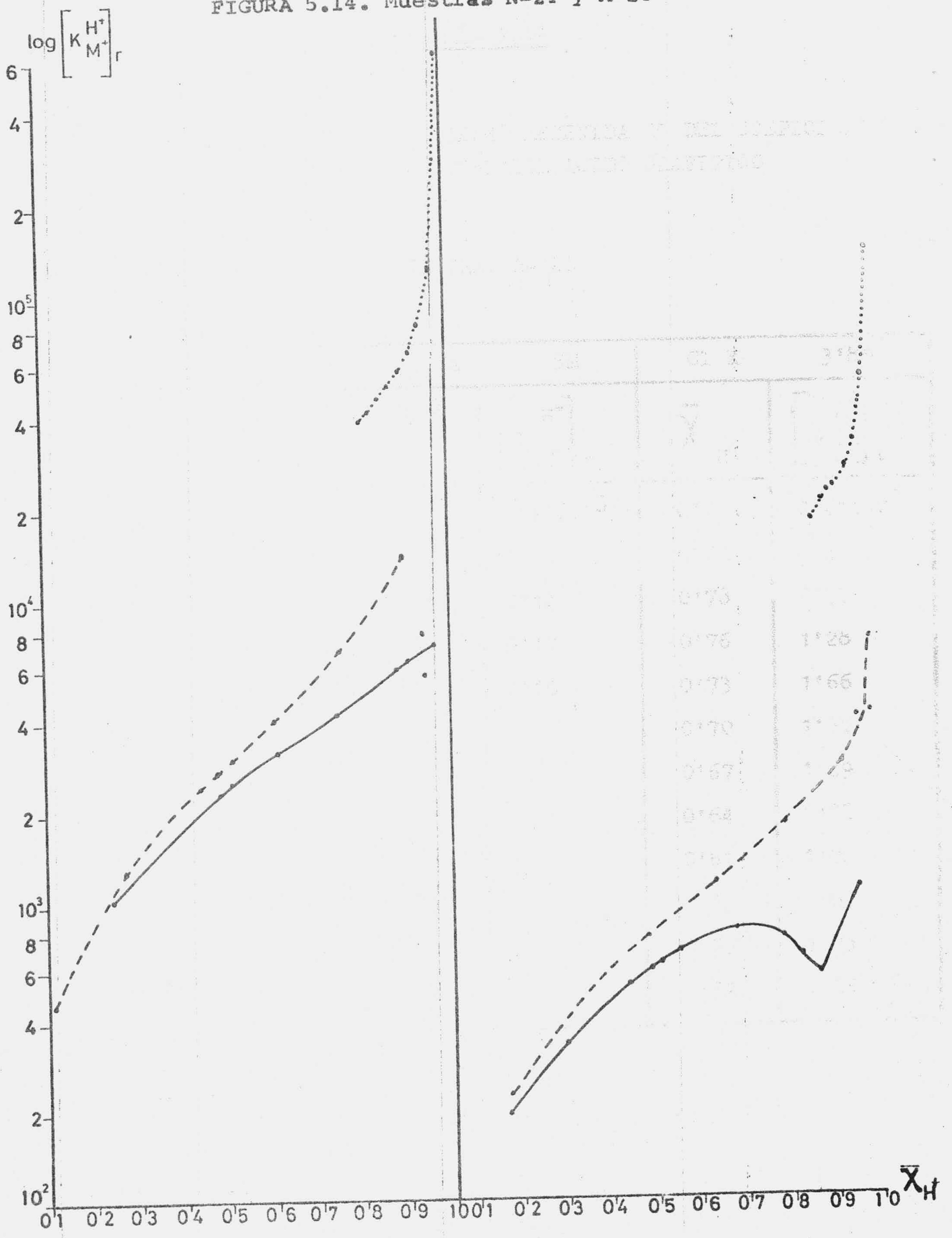




FIGURA 5.15. Muestras N-32 y A-32

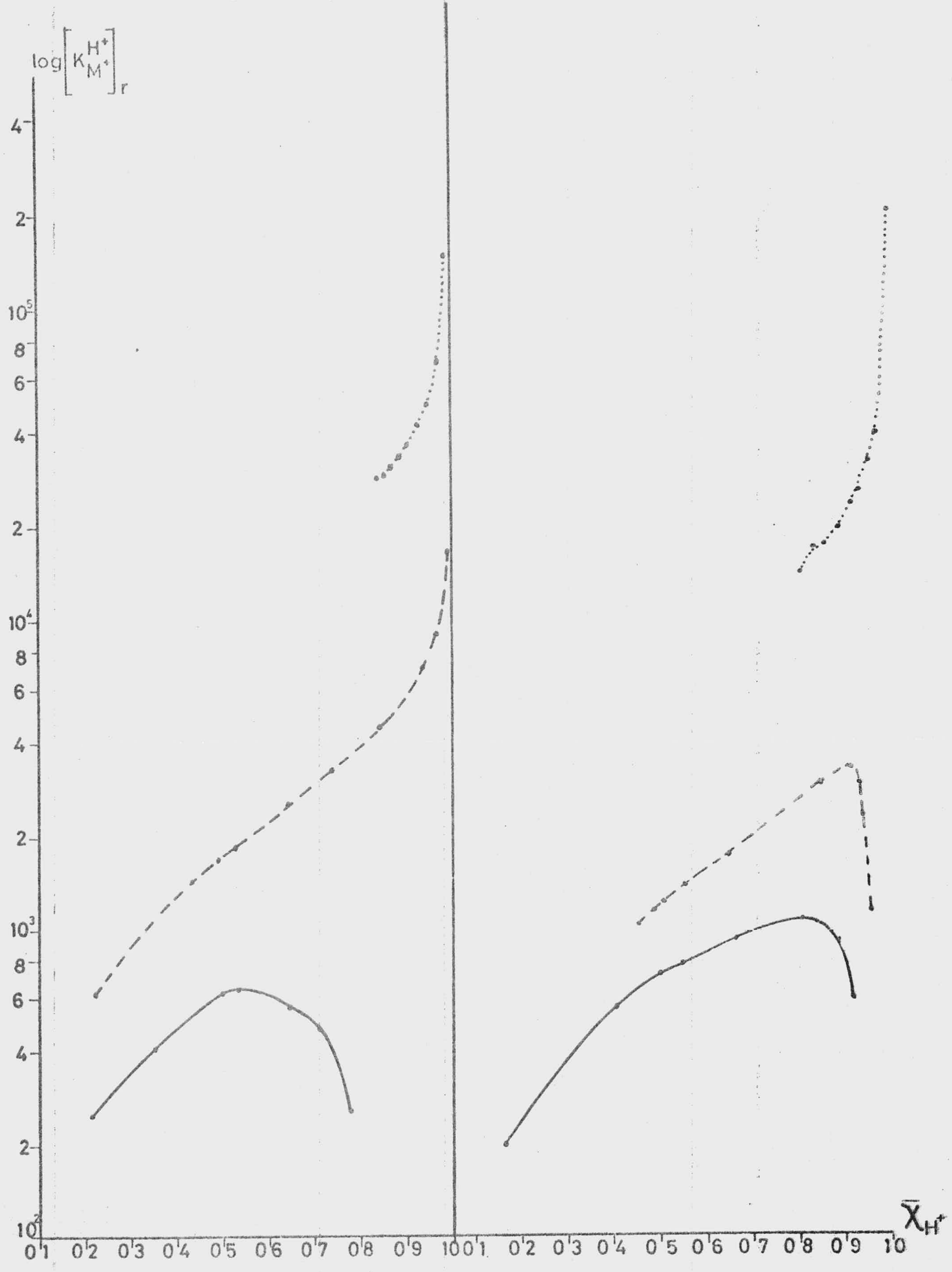


FIGURA 5.16. Muestras N-40 y A-40

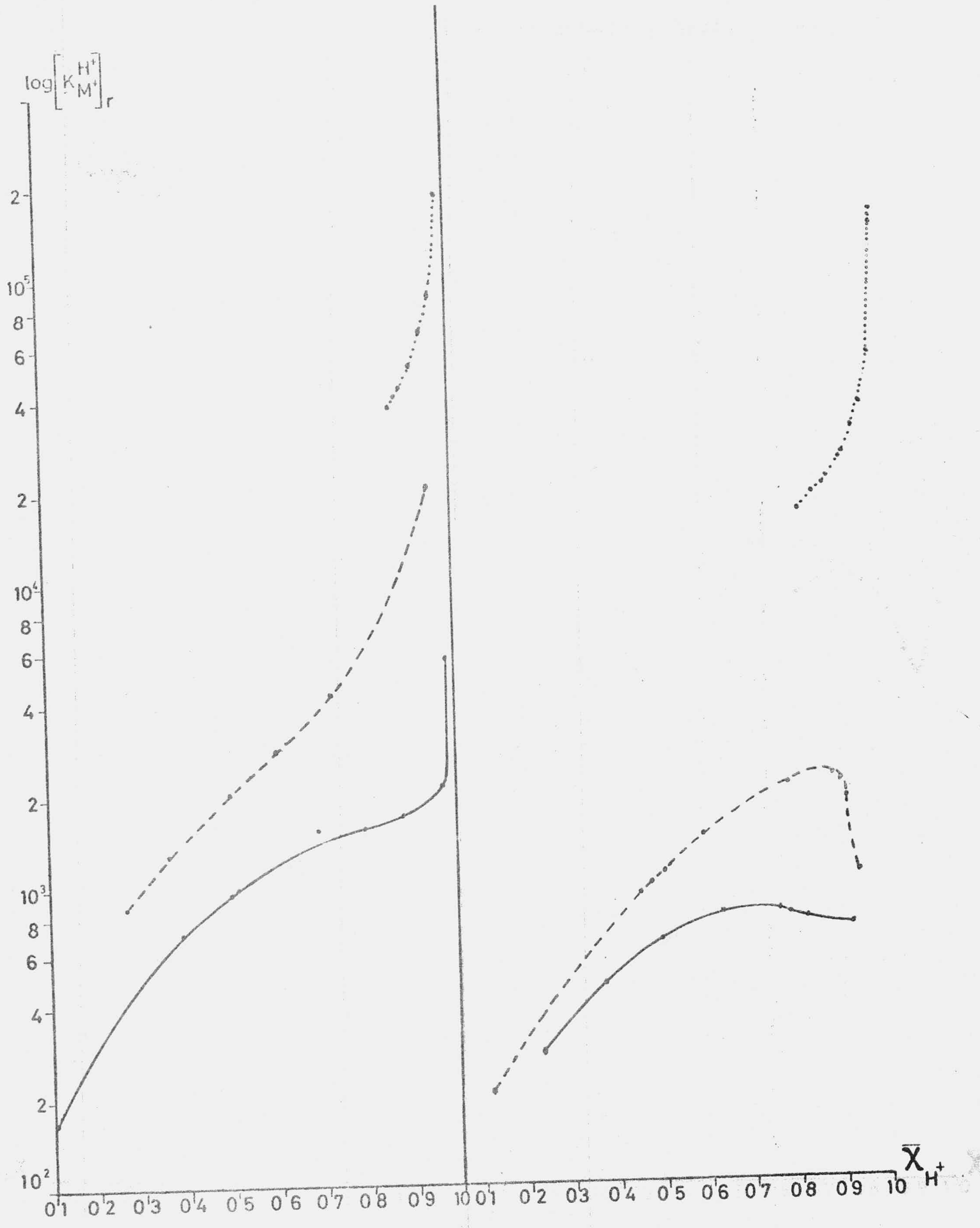


FIGURA 5.17. Muestras N-48 y A-48

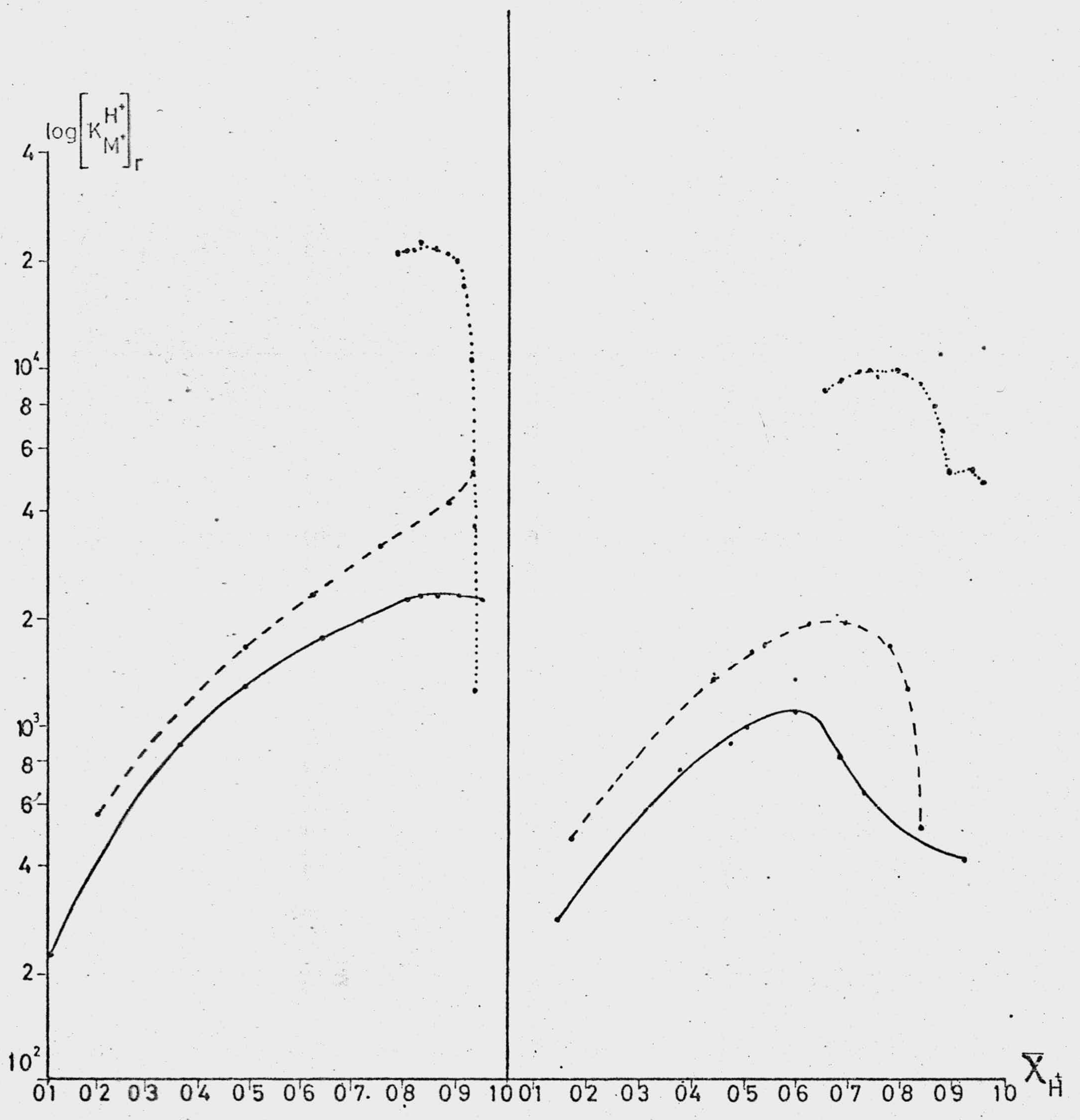


FIGURA 5.18. Muestras N-56 y A-56

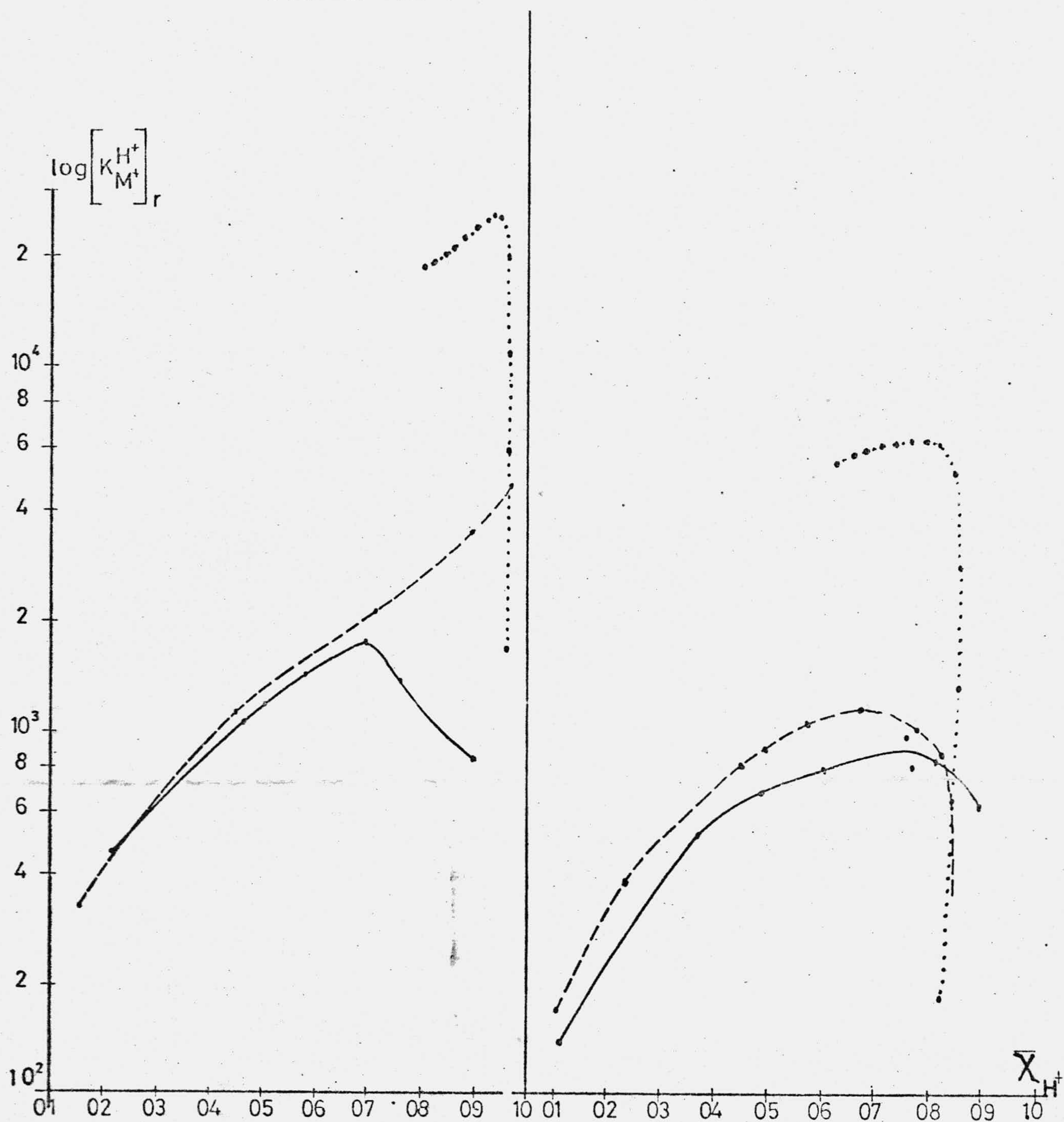


FIGURA 5.19. Muestras N-64 y A-64

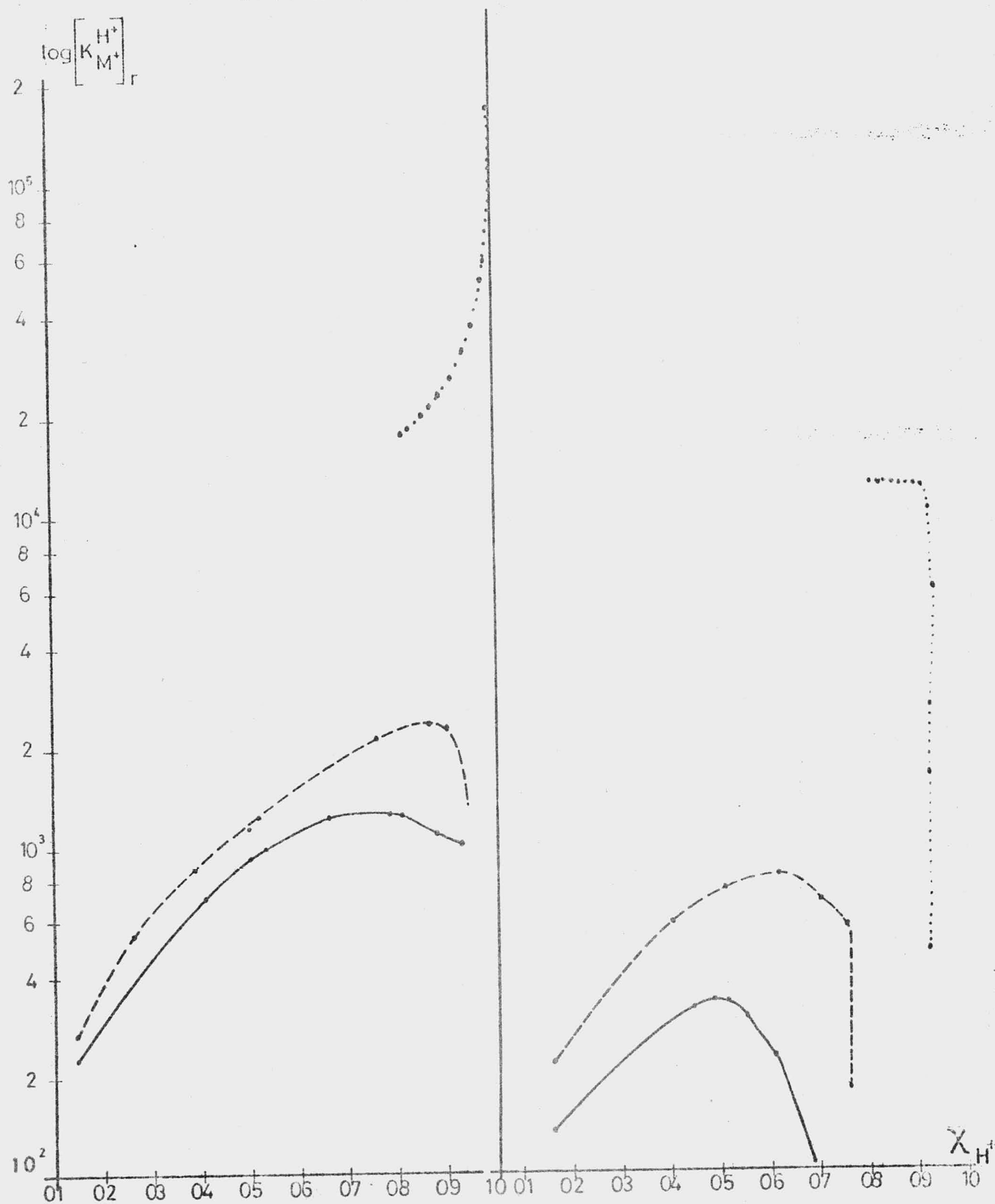


FIGURA 5.20. Muestras N-72 y A-72

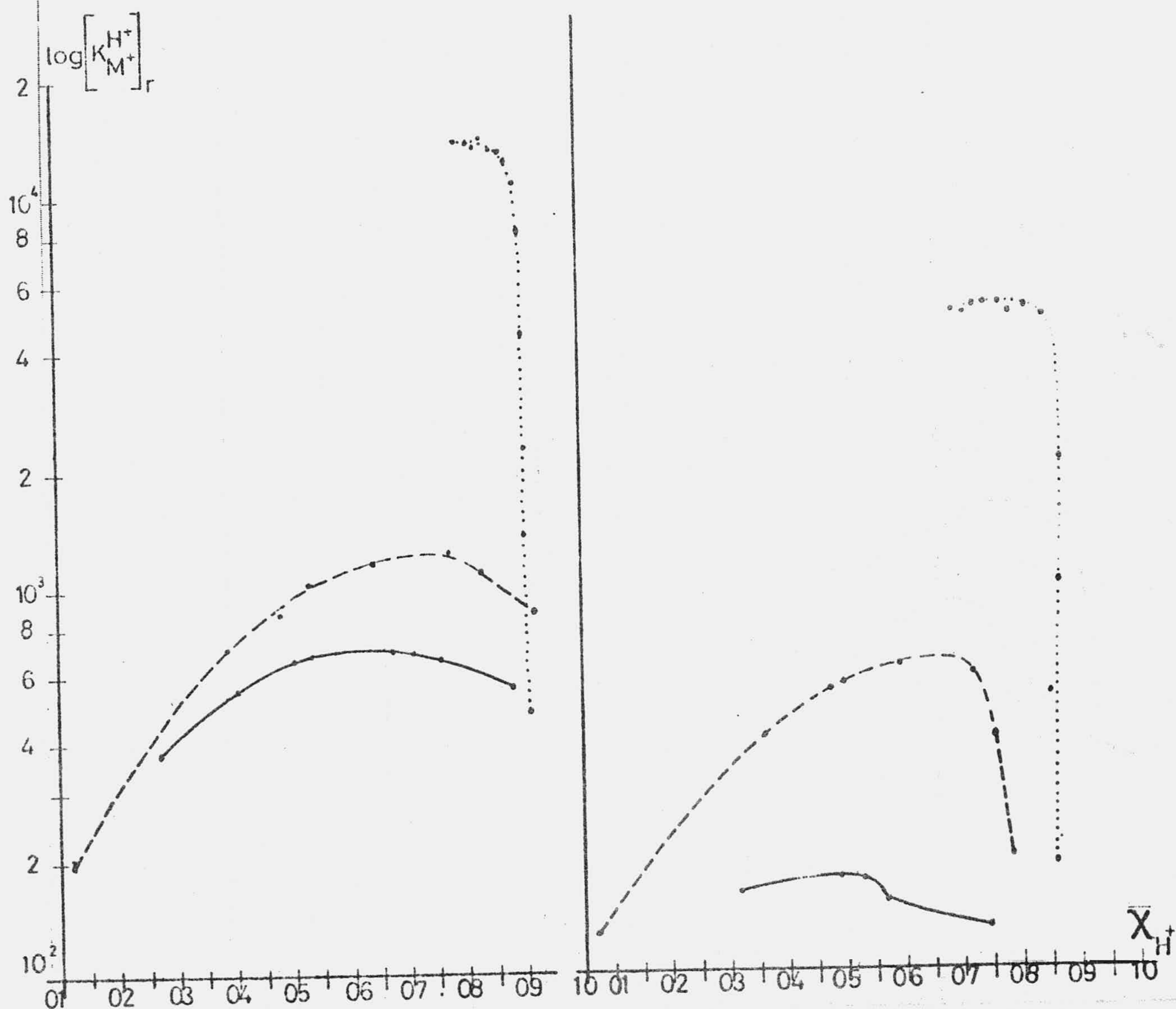


FIGURA 5.21. Muestras N-84 y A-84

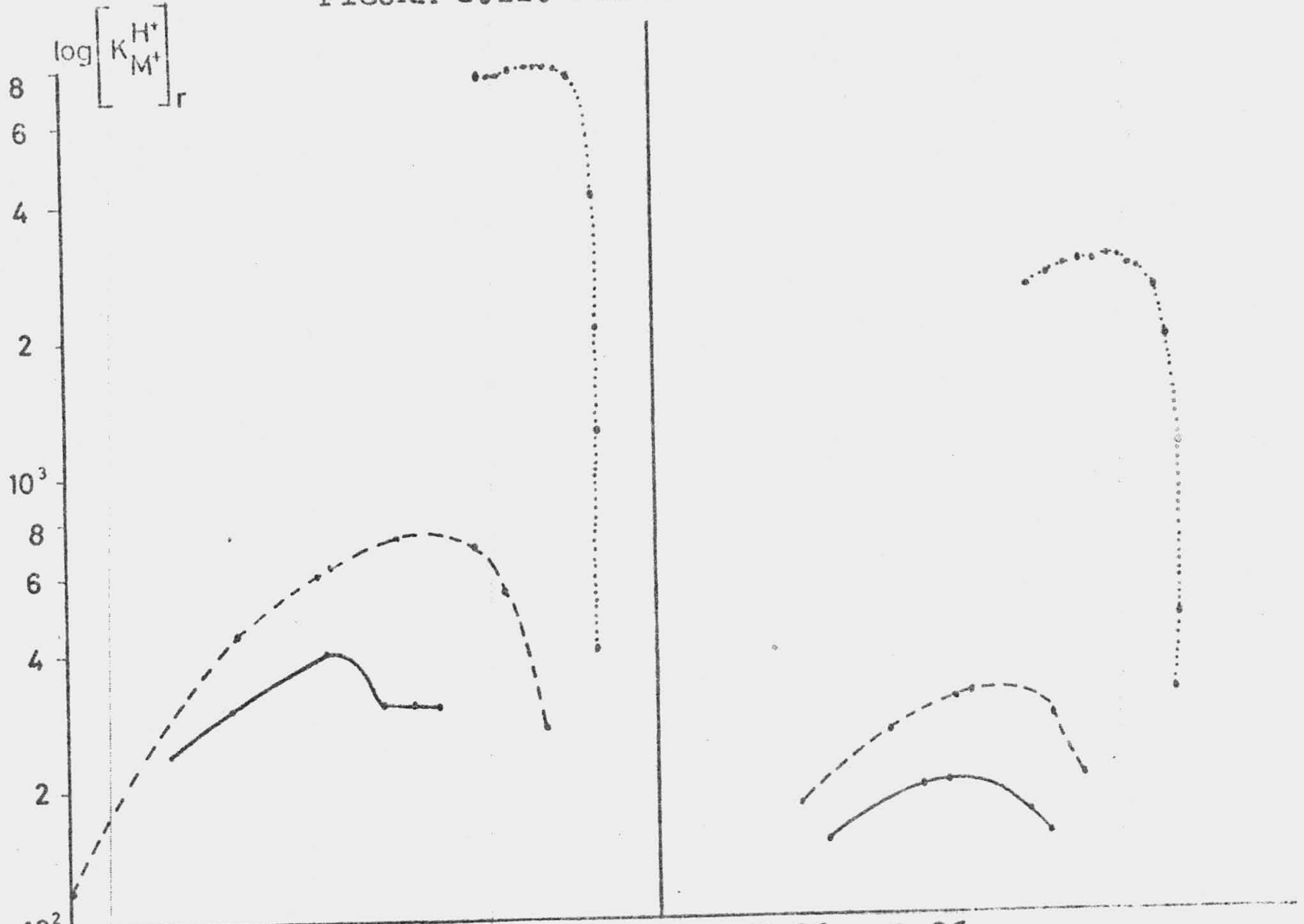


FIGURA 5.22. Muestras N-96 y A-96

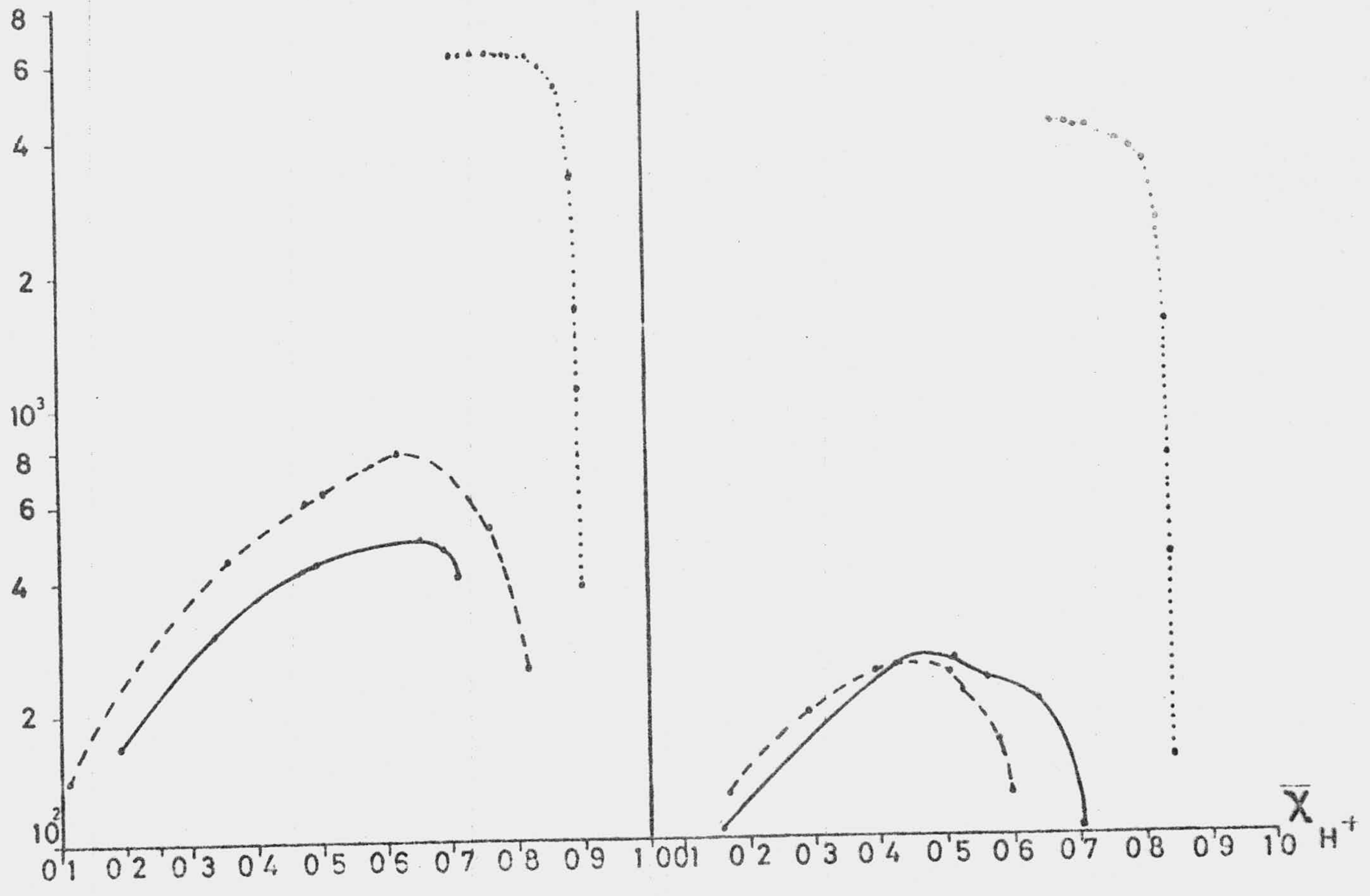


FIGURA 5.23. Muestras N-108 y A-108

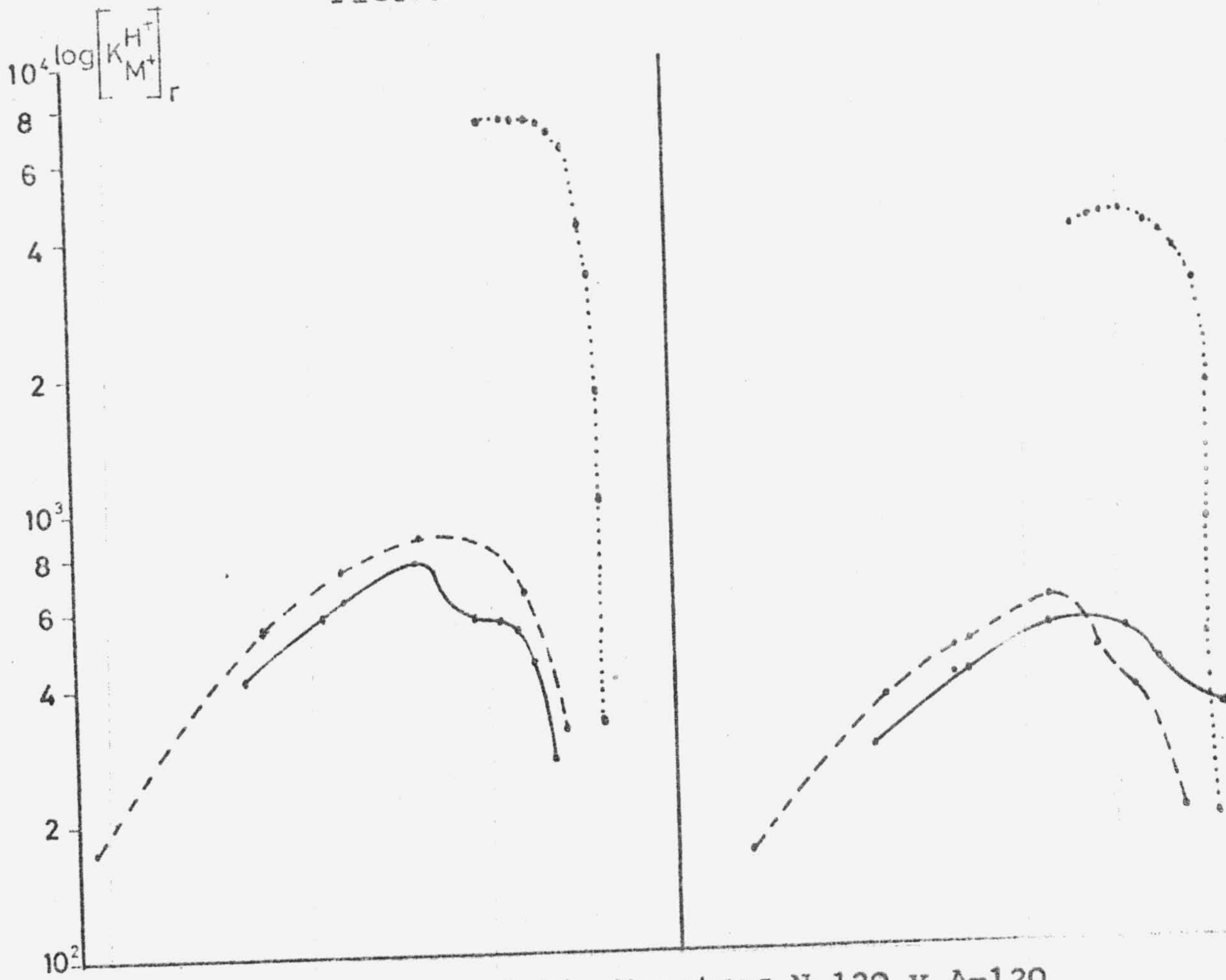
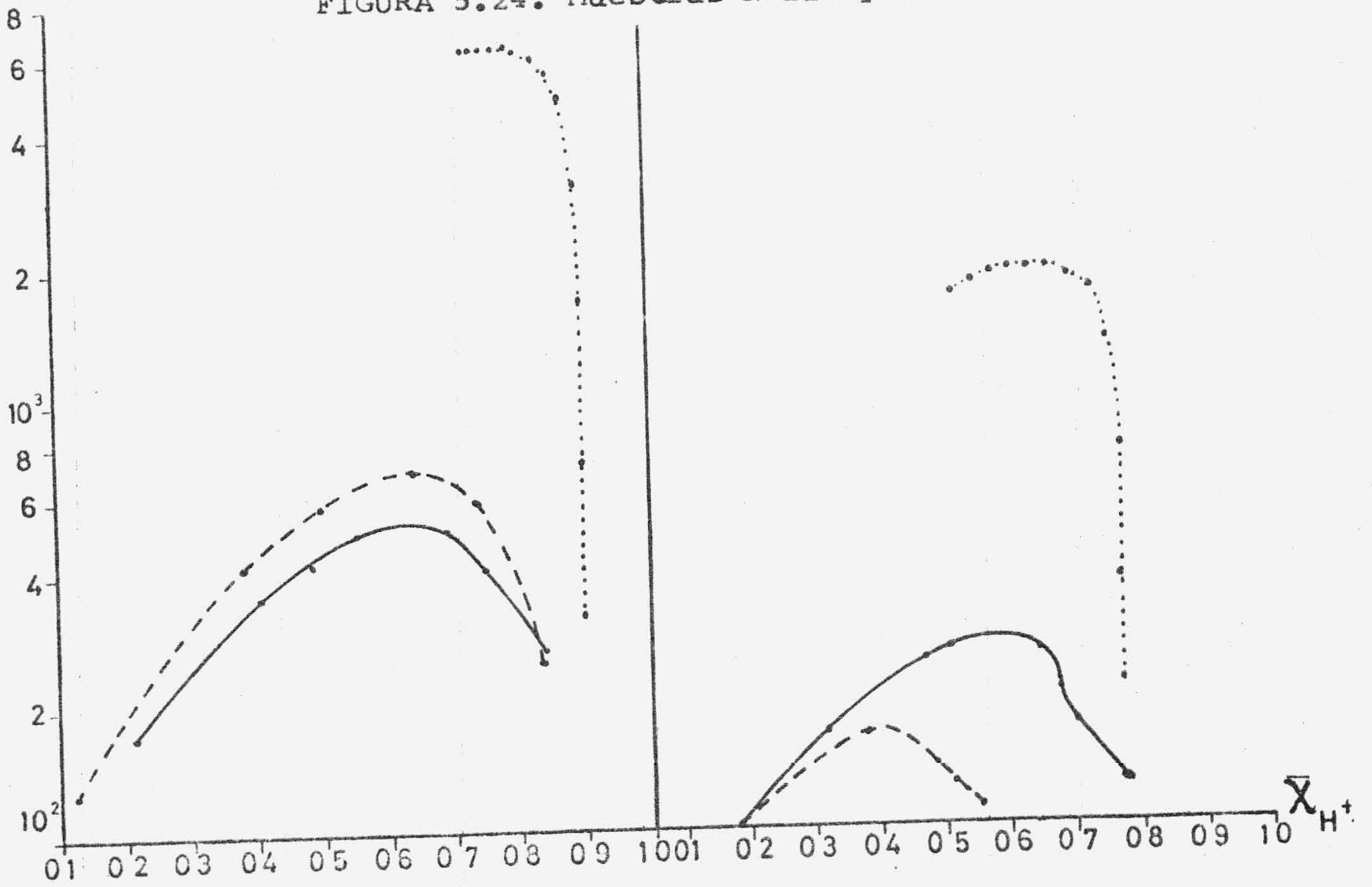


FIGURA 5.24. Muestras N-120 y A-120





más de 8 en el caso de las muestras de la serie "A", tratadas posteriormente con ClLi o ClNa.

En aquellos sistemas correspondientes a las muestras tratadas con ClK, tanto de la serie "N" como de la "A", se puede considerar también que el coeficiente de selectividad racional alcanza un máximo para valores de  $\bar{\chi}_{H^+}$  comprendidos entre 0.7 y 0.9, si bien este máximo no aparece tan claramente definido debido a que no se pudieron conseguir fracciones equivalentes de potasio retenido por las muestras ( $\bar{\chi}_{K^+}$ ) tan elevadas como en el caso de tratamientos con ClLi y ClNa.

En los sistemas constituidos por suspensiones de las muestras sometidas a tiempos de oxidación inferiores a 64 horas (serie "N") y 40 horas (serie "A") se observan algunos sistemas en los que se produce un aumento del coeficiente de selectividad racional  $\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$  al aumentar  $\bar{\chi}_{H^+}$ , sin que se produzca un máximo o si éste se produce no aparece, por lo general, tan bien diferenciado como en el caso de los sistemas que contienen muestras sometidas a tiempos de oxidación superiores.

El hecho de que la variación del coeficiente de selectividad racional en función de la fracción equivalente de hidrogeniones cambiables existentes en las muestras, presente tan apreciables diferencias entre aquellas que fueron sometidas a tiempos de oxidación menores y las sometidas a tiempos más elevados, sugiere una diferencia en las propiedades cambiadoras y, por consiguiente, en la naturaleza de los productos resultantes de la oxidación, en uno y otro caso. Posiblemente ello es debido a la influencia que ejerce la textura de los grafitos de partida en la formación de los productos de la oxidación, especialmente durante las primeras horas de ataque oxidante.

La semejanza entre las curvas que muestran la variación de  $\left[ \begin{matrix} H^+ \\ K \\ M^+ \end{matrix} \right]_r$  en función de  $\bar{\chi}_{H^+}$  se produce a menores tiempos de oxidación en la serie "A" que en la "N", lo que induce a pensar

en una más pronta transformación del grafito artificial que el natural en ácido grafítico.

### 5.6.2. Variación del coeficiente de selectividad racional con el catión de cambio considerado

La variación del coeficiente de selectividad racional en función de la fracción equivalente de hidrogeniones retenidos por las diferentes muestras puede considerarse similar — cualquiera que sea el ión alcalino presente en la suspensión — estudiada; sin embargo, para igual valor de  $\bar{\chi}_{H^+}$ , los correspondientes valores de los coeficientes de selectividad racional para sistemas que contienen distinto contraión, son diferentes. En general se cumple que:

$$\left[ K \begin{matrix} H^+ \\ Li^+ \end{matrix} \right]_r < \left[ K \begin{matrix} H^+ \\ Na^+ \end{matrix} \right]_r < \left[ K \begin{matrix} H^+ \\ K^+ \end{matrix} \right]_r$$

obteniéndose en todos los casos excepto en las muestras N-32 y A-32 valores superiores para los sistemas correspondientes — de la serie "N" para aquellos de la serie "A".

Si se tiene en cuenta que a la igualdad de las restantes condiciones, cuanto menor sea el coeficiente de selectividad racional es mayor la fracción equivalente de catión retenido por la sustancia cambiadora en el proceso de cambio considerado, Ec. (5-7), se deduce de las Figs. 5.12.a 5.24, que los — productos de la oxidación del grafito que hemos investigado, — muestran una tendencia a cambiar  $H^+$  por los cationes alcalinos estudiados, que aumenta en el orden siguiente:



El hecho de que los coeficientes de selectividad ra-

cional de los procesos en que intervienen incluso las muestras más intensamente oxidadas de una y otra serie sean diferentes, está de acuerdo con la conclusión establecida en el ap. 5.2, - apoyándose en un criterio estadístico, de que existen diferencias significativas entre la composición media de los productos de oxidación más intensamente oxidados de las dos series - estudiadas, a pesar de ser tan próximos los datos experimentales. Es posible que esta diferencia se encuentre relacionada - también con una proporción distinta de grupos capacitados para el cambio iónico, probablemente superior en los productos resultantes de la oxidación del grafito artificial con que hemos trabajado. Para tener una confirmación directa de estos hechos sería necesario conocer el contenido de grupos funcionales de las diversas muestras preparadas, y en la actualidad se están realizando los correspondientes análisis.

#### 5.7.- DETERMINACION DEL pK APARENTE DE LAS MUESTRAS

El ácido grafitico, como otras sustancias cambiadoras de cationes, se comporta como un ácido insoluble. Estos ácidos pueden ser valorados como bases pero, como es sabido, el pK de los mismos no se puede obtener directamente a partir de las - curvas de valoración del pH de la fase acuosa, en función de - la base añadida.

Helfferich (1.962) ha propuesto para el cálculo del - pK "aparente" de resinas que contienen grupos ácidos débiles - la siguiente expresión:

$$pK = [pH]_{0.5} + \lg [M^+] - \lg \frac{\bar{x}}{2} \quad \text{Ec. (5-18)}$$



en donde:  $[pH]_{0.5}$ , es el pH de la fase acuosa de la suspensión de resina cuando el grado de conversión es del 50%;  $M^+$ , es la concentración salina de la fase acuosa a la que la resina alcanza el grado de conversión del 50%; y,  $\bar{x}$ , es el número máximo de grupos ionogénicos cambiables.

Si se tiene en cuenta que el ácido grafitico se comporta como una sustancia cambiadora cuyos hidrogeniones cambiables corresponden a grupos ácidos débiles y que en las condiciones que hemos operado sólo se cambian los hidrogeniones de los grupos más reactivos, que son los carboxílicos existentes en las muestras (Platzer, 1.965), hemos considerado que se podría utilizar la ecuación (5-18) para estimar, al menos, el valor del pK "aparente" de cada una de ellas, en el supuesto de que el número máximo de grupos ionogénicos cambiables sean los correspondientes a los  $\bar{n}'_T$  anteriormente calculados (apartado 5.5.2.).

Puesto que sólo se consigue alcanzar un grado de conversión igual al 50% cuando se tratan las suspensiones de las muestras con disoluciones de ClLi 5M. y ClNa 5M. (Tablas 5.24 a 5.49) se ha determinado la concentración de ión alcalino de la disolución, en las condiciones en que se cumple la ecuación (5-18), a partir del volumen de disolución que es necesario añadir para que el grado de conversión de la muestra sea del 50%. El pH correspondiente se ha tomado de las Tablas 4.9 a 4.50.

En las Tablas 5.50 y 5.51 se recogen, junto con el número de c.c. de cloruro alcalino 5M. que ha sido necesario añadir para conseguir un grado de conversión igual al 50%, los valores de los tres sumandos necesarios para el cálculo del pK "aparente" de los diversos productos de la oxidación del grafi

TABLA 5.51

VALORES DE PK "APARENTE" DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS. SERIE "N".

Tiempo Oxidación (Horas)	Cl Li (5M)					Cl Na (5M)				
	c.c. $\alpha=0'5$	[pH] $\alpha=0'5$	$\lg [M^+]$	$-\lg \frac{\bar{n}'_T}{2}$	pK	c.c. $\alpha=0'5$	[pH] $\alpha=0'5$	$\lg [M^+]$	$-\lg \frac{\bar{n}'_T}{2}$	pK
8	17	3'029	-0'139	4'431	7'32	30	3'138	+0'062	4'588	7'79
16	14	3'237	-0'212	4'893	7'92	24	3'238	-0'014	4'777	8'00
24	19	3'472	-0'098	4'932	8'31	23	3'484	-0'029	5'027	8'48
32	11	3'098	-0'305	4'483	7'28	27	3'202	-0'027	4'585	7'76
40	16	3'143	-0'161	4'538	7'52	30	3'235	+0'062	4'656	7'95
48	15	3'288	-0'186	4'695	7'80	20	3'320	-0'079	4'757	8'00
56	18	3'187	-0'118	4'554	7'62	18	3'230	-0'118	4'664	7'78
64	16	3'108	-0'161	4'532	7'48	21	3'138	-0'062	4'554	7'63
72	11	3'120	-0'305	4'553	7'37	16	3'134	-0'161	4'542	7'51
84	10	2'949	-0'342	4'321	6'93	14	2'999	-0'212	4'415	7'20
96	10	2'990	-0'342	4'360	7'01	14	3'002	-0'212	4'375	7'16
108	14	2'998	-0'212	4'341	7'13	15	3'032	-0'186	4'429	7'27
120	12	2'918	-0'271	4'295	6'94	15	2'948	-0'186	4'352	7'12

TABLA 5.52

VALORES DE PK "APARENTE" DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS. SERIE "A".

Tiempo Oxidación (Horas)	Cl Li (5M)					Cl Na (5M)				
	c.c. $\alpha = 0.5$	[pH] $\alpha = 0.5$	$\lg [M^+]$	$-\lg \frac{\bar{n}^+ T}{2}$	pK	c.c. $\alpha = 0.5$	[pH] $\alpha = 0.5$	$\lg [M^+]$	$-\lg \frac{\bar{n}^+ T}{2}$	pK
8	9	3'334	-0'384	4'695	7'64	11	3'380	-0'305	4'812	7'89
16	12	3'189	-0'271	4'548	7'67	11	3'243	-0'305	4'676	7'61
24	17	2'904	-0'139	4'378	7'15	19	2'981	-0'098	4'644	7'53
32	17	2'987	-0'139	4'478	7'33	27	3'040	0'027	4'517	7'58
40	15	2'982	-0'186	4'471	7'39	23	3'046	-0'029	4'575	7'59
48	14	3'190	-0'212	4'583	7'56	23	3'241	-0'029	4'614	7'83
56	15	3'037	-0'186	4'440	7'49	18	3'074	-0'118	4'493	7'45
64	8	2'967	-0'431	4'388	6'92	15	3'030	-0'186	4'520	7'36
72	5	2'905	-0'623	4'329	7'61	14	2'948	-0'212	4'367	7'10
84	8	2'743	-0'431	4'152	6'46	11	2'799	-0'305	4'232	6'73
96	7	2'880	-0'485	4'264	6'76	6	2'917	-0'548	4'358	6'73
108	14	2'821	-0'212	4'166	6'78	14	2'880	-0'212	4'366	7'03
120	9	2'784	-0'384	4'152	6'55	5	2'786	-0'623	4'217	6'38

to natural y del artificial.

Los valores del pK "aparente" encontrados para las distintas muestras están comprendidos entre 6'4 y 8'5. Dichos valores pueden ser consistentes, pues son intermedios a los que presentan las resinas con grupos ionogénicos carboxílicos y fenólicos; por otra parte, de acuerdo con lo que cabía esperar, los valores de pK "aparente" disminuyen al aumentar el tiempo de oxidación de las muestras, observándose, por lo general, valores más bajos para las muestras de la serie "A" que para las de la serie "N".

#### 5.8.- ESTIMACION DEL TAMAÑO MEDIO RELATIVO DE LAS LAMINAS DE ACIDO GRAFITICO PROCEDENTES DE GRAFITO NATURAL Y ARTIFICIAL

Los contrastes de pendientes realizados en el apartado 5.5.2.1., han mostrado que carecen de significación estadística las diferencias en los valores numéricos de las pendientes de las rectas de regresión de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de oxidación para tratamientos con una misma concentración de haluro alcalino, cualquiera que sea el catión considerado. Para tratamientos correspondientes a un mismo ión alcalino a diferentes concentraciones no se puede decir que sea totalmente incorrecta la observación realizada por Platzer (1.965), expuesta anteriormente, según la cual no se produce cambio apreciable en la cantidad de ión alcalino fijado por el ácido grafitico con respecto a las diversas concentraciones, si el proceso de cambio se lleva a cabo utilizando disoluciones de cloruros.

Si se tienen en cuenta estos hechos y la consideración de que las muestras con 72 ó más horas de ataque oxidante se comportan como ácidos grafíticos cuya composición media fue establecida en el apartado 5.2., se podría establecer también como contenido medio de iones  $H^+$  intercambiables para los ácidos grafíticos, la media de los valores de  $\bar{n}_T$  obtenidos para las muestras más intensamente oxidadas de cada serie estudiada. Los resultados son:  $(\bar{n}_T)_N = 0.28 \cdot 10^{-3}$  y  $(\bar{n}_T)_A = 0.41 \cdot 10^{-3}$  equivalentes de  $H^+$ /gr. de muestra deshidratada sobre  $P_2O_5$  hasta peso constante, para los ácidos grafíticos procedentes de grafito natural y artificial, respectivamente.

Como hemos comentado en el apartado anterior, los grupos carboxílicos del ácido grafítico son los más reactivos (1). Es, pues, lógico pensar que los hidrogeniones desplazados por los cationes alcalinos en los procesos de cambio estudiados por nosotros, procedan de esos grupos carboxílicos. Siendo así, los valores de  $\bar{n}_T$  obtenidos para los ácidos grafíticos procedentes de uno y otro grafito han de ser proporcionales al contenido real de grupos ionogénicos  $-COOH$  en cada uno de ellos, es decir,  $k \cdot (\bar{n}_T)_N$  y  $k \cdot (\bar{n}_T)_A$ , respectivamente.

Los datos que aparecen en la bibliografía acerca de la concentración de grupos  $-COOH$  en el ácido grafítico oscilan entre 0.8 y 1.3 meq./gr. de muestra, sin que se hayan determinado de forma clara las causas de esta variación. De Boer y Van Doorn (1.958) consideran que, aceptando la suposición de Hofmann y König (1.937) y de Hofmann y Holts (1.939) de que los grupos carboxílicos en el ácido grafítico están situados en los bordes de las láminas, en aquellas partículas con un tamaño inferior a 750.000 anillos hexagonales de grafito por lámina, el tamaño de la misma ejerce una influencia notable en el contenido de grupos carboxílicos.

(1) ... y contienen los  $H^+$  más fácilmente cambiables (Platzer, 1.965).



Si se considera la lámina de grafito formada por hexágonos de carbono distribuidos en  $n$  círculos concéntricos alrededor de un hexágono central de carbono y se supone que las valencias de todos los átomos de la periferia están saturadas con grupos carboxílicos, esa lámina tendría la siguiente composición:  $C_{6n^2} (COOH)_{6n}$

lo que supondría una concentración de grupos carboxílicos de:

$$\frac{6n}{12(6n^2+6n)} = \frac{1}{12(n+1)} \text{ (eq./gr. de C combinado) } \quad \text{Ec. (5-19)}$$

El hecho de que los valores de  $\bar{n}_T$  obtenidos para el ácido grafitico procedente de grafito natural y artificial muestren diferencias significativas puede estar relacionado con los distintos tamaños medios de las láminas constituyentes de los microcristales de ácido grafitico, procedentes de uno y otro grafito.

Si aplicamos la Ec. (5-19) a los casos que nos ocupan y refiriendo los valores de  $(\bar{n}_T)_N$  y  $(\bar{n}_T)_A$  a equivalentes/gr. de C combinado, se deduce que las láminas (bidimensionales) de uno y otro ácido grafitico deben de estar constituidas de la siguiente forma:

Acido grafitico procedente del grafito natural: 172 K anillos concéntricos.

Acido grafitico procedente de grafito artificial: 116 K anillos concéntricos.

Ello supone que la relación de los diámetros de las láminas debe de ser aproximadamente 3/2. Este hecho es consistente no sólo con la naturaleza de los grafitos utilizados sino también con los valores extremos encontrados en la bibliografía acerca de la variación del contenido de grupos -COOH en el

ácido grafítico (0'80 a 1'30 meq./gr. de muestra).

Si consideramos que el peso fórmula medio del ácido grafítico preparado por nosotros, independientemente del origen del grafito, es 83 y que el contenido de grupos carboxílicos se encuentra comprendido entre los límites que se dan en la bibliografía consultada, se puede calcular que el número de anillos concéntricos que constituirían las láminas de ácido grafítico es del orden de 60 y 40, respectivamente, para los valores de 0'80 y 1'30 meq. de  $-COOH/gr.$  de muestra.

Es interesante resaltar que esos valores extremos están en la relación  $3/2$ , que es la misma que hemos deducido para la relación de los tamaños de las láminas de los ácidos grafíticos procedentes de grafito natural y artificial preparados por nosotros.

#### 5.9.- $M^+$ DESPLAZADO POR LAVADO DE LAS MUESTRAS CON $ClH$ 1 NORMAL

En las tablas 4.51. a 4.56. se recoge la cantidad de ión alcalino expresada en meq./gr. de muestra en equilibrio en un secador sobre  $SO_4H_2$  (densidad = 1'24) hasta peso constante, que retiene cada muestra cuando una suspensión de la misma se mantiene en equilibrio con 100 c.c. de disolución de haluro alcalino de las concentraciones a que se ha operado. Dichas cantidades se han determinado a partir de los resultados obtenidos por fotometría de llama al desplazar el catión alcalino retenido por  $H^+$ , en las condiciones descritas en el apartado 3.6.

Teniendo en cuenta los resultados recogidos en esas -

tablas y los porcentajes de agua retenida por cada muestra (Tabla 4.3.) hemos hallado para cada una de ellas, la cantidad de ión alcalino desplazado, referido a gramo de muestra deshidratada sobre  $P_2O_5$  hasta peso constante, mostrándose que dicha cantidad aumenta con la concentración de las disoluciones utilizadas, encontrándose en la mayoría de los casos, valores más elevados para las muestras tratadas con disoluciones de una misma concentración de  $ClLi$  o  $ClK$ , que para las disoluciones tratadas con  $ClNa$ ; este hecho se observa más claramente en las Figs. 4.15 y 4.16. Por otra parte, las cantidades que han sido desplazadas en las distintas muestras de la serie "A" suelen ser superiores que las de las correspondientes muestras de la serie "N".

Finalmente, aunque se puede apreciar una sensible tendencia a que aumente la cantidad de  $M^+$  desplazado en cada muestra al aumentar el tiempo de oxidación de la misma, esta evolución se manifiesta de forma muy irregular, sobre todo en las muestras con tiempos de oxidación inferiores a 32 horas, en las dos series consideradas.

En la bibliografía consultada por nosotros se indica que la capacidad de retención de iones alcalinos por el ácido grafitico depende del modo de preparación de éste y que, en el caso de que se verifique el cambio con cloruros alcalinos, esta capacidad de retención es independiente de la concentración de la disolución utilizada, siendo la capacidad del orden de 8 meq./gr. de ácido grafitico (Platzer, 1.965). No hemos encontrado referencias acerca de la capacidad de retención de muestras sometidas a diversos tiempos de oxidación o preparadas con grafitos de distinto origen.

El hecho de que los distintos productos de oxidación

de uno y otro grafito retengan diferentes cantidades de ión al-  
calino es consistente con lo establecido en la bibliografía re-  
acerca de la variación de la capacidad de retención con el pro-  
cedimiento de preparación de la muestra. Si consideramos, como  
hemos venido haciéndolo, similares las muestras sometidas a 72  
o más horas de ataque y se toma como cantidad media retenida -  
por el ácido grafitico la media aritmética de la cantidad rete-  
nida por las cinco muestras más intensamente oxidadas se obtie-  
nen los valores recogidos en la tabla 5.52.

TABLA 5.52

VALORES MEDIOS DE LAS CANTIDADES DE  $M^+$  DESPLAZADAS DE LAS MUES-  
TRAS DE ACIDO GRAFITICO (meq./gr. de muestra deshidratada so-  
bre  $P_2O_5$ ).

Concentración Haluro alcalino		SERIE "N"			SERIE "A"		
		1M	3M	5M	1M	3M	5M
Cl	Li	1'39	3'19	5'71	1'74	3'52	6'34
Cl	Na	1'16	2'86	4'60	1'54	3'01	4'77
Cl	K	1'40	2'89	—	1'47	4'21	—

Dichos valores muestran que, en las condiciones que -  
hemos operado, la cantidad de ión alcalino desplazado se puede  
considerar independiente de la naturaleza del ión, aumentando -  
con la concentración de los mismos sin que, en nuestro caso, -  
se haya saturado la capacidad de retención del ácido grafiti-  
co.

El hecho de que la capacidad de ión desplazado sea no

tablemente superior a lo que cabría esperar, teniendo en cuenta la variación del pH al añadir a las suspensiones del ácido grafítico las disoluciones de cloruro alcalinos, y que ésta - sea superior al número máximo de grupos carboxílicos establecidos para el ácido grafítico, induce a pensar que los cationes deben fijarse no sólo en los grupos acídicos, como consecuencia de un proceso de cambio iónico, sino también en otros puntos activos de las láminas, originados durante el proceso de oxidación. Los iones fijados en los puntos activos han debido ser retenidos con fuerzas lo suficientemente intensas como para que no puedan ser arrastrados en el proceso de lavado con metanol, pero sí han podido ser separados por la acción de la disolución de ClH 1 N.

CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos al llevar a cabo el estudio de algunas propiedades fisicoquímicas de los diversos productos resultantes de la oxidación, a 0°C, y en medio líquido de un grafito policristalino ultrapuro de origen natural y de otro preparado artificialmente, así como del estudio de los procesos de cambio iónico  $H^+/Li^+$ ,  $H^+/Na^+$  y  $H^+/K^+$  de los ácidos grafíticos preparados a partir de dichos grafitos, y coordinando nuestros resultados con los datos encontrados en la bibliografía referentes al grafito y al ácido grafítico, hemos podido llegar a establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª.- El análisis químico de los productos de oxidación del grafito que hemos preparado muestra que, tanto el contenido de oxígeno como el de hidrógeno de los mismos aumenta progresivamente hasta alcanzar relaciones C/O y C/H con valores próximos a 2 y 2'5, respectivamente, en los dos tipos de grafito utilizados.

2ª.- La variación de los valores de las relaciones C/O y C/H con el tiempo de oxidación sigue pautas muy parecidas en el intervalo 32-120 horas de ataque oxidante, en las dos series de muestras estudiadas. Entre las muestras de una y otra serie sometidas a tiempos de oxidación inferiores se producen notables diferencias que se pueden interpretar como motivadas por la diferente textura de los grafitos de partida. Estas diferencias se amortiguan a lo largo del proceso de oxidación.

3ª.- Al aumentar el tiempo de oxidación del grafito se ha encontrado un descenso en el rendimiento del proceso, que se estabiliza a partir de las 72 horas, para las dos series, en las condiciones en que hemos operado. Es posible que en el proceso de oxidación del grafito a 0°C., tenga lugar la forma-

ción, además del ácido grafitico, de otros productos volátiles o solubles, no controlados hasta la fecha, y que deberán ser - objeto de futuras investigaciones.

4ª.- La cantidad de agua retenida por los distintos - productos obtenidos en el proceso de oxidación, mantenidos en equilibrio en desecador en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (densidad = 1'24) a temperatura ambiente, aumenta con el tiempo de oxidación hasta las 72 horas; a partir de este tiempo, el porcentaje de - agua retenida en dichas condiciones permanece prácticamente - constante.

Los productos de la serie "A" muestran tendencia a re - tener mayor porcentaje de agua que los de la serie "N", y la - diferencia entre esos porcentajes es máxima en los productos - de oxidación intermedia (32-72 horas); no obstante, entre los productos sometidos a tiempos de oxidación superiores a 72 ho - ras no se aprecian, prácticamente, diferencias.

5ª.- Dadas las escasas diferencias encontradas, tanto en los datos de composición química como entre algunas de las propiedades investigadas en los productos con más de 72 horas de oxidación, se ha estimado como fórmula media de los ácidos - grafiticos procedentes de grafito natural y artificial, prepa - rados por nosotros, la media de los valores para los cinco pro - ductos más intensamente oxidados. Las composiciones así obteni - das son:

-Para el ácido grafitico natural:  $\text{C}_4 \text{O}_{2.07} \text{H}_{1.68}$

-Para el ácido grafitico artificial:  $\text{C}_4 \text{O}_{2.12} \text{H}_{1.61}$

Verificado un contraste de igualdad de medias a fin - de establecer si existen diferencias que sean estadísticamente significativas entre las dos fórmulas propuestas, se ha encon -



trado que -a un nivel de significación,  $\alpha = 0'05$ - existen diferencias entre estas fórmulas, tanto para el contenido de oxígeno como para el de hidrógeno.

6ª.- Los diagramas de difracción de Rayos X de los productos de la oxidación del grafito (mantenidos en equilibrio en desecador en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , densidad = 1'24), muestran valores para el espaciado (002) superiores a los que corresponden a las muestras de ácido grafitico deshidratadas hasta peso constante en presencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El incremento de espaciado encontrado oscila entre 2 y 2'9 Å con respecto al correspondiente espaciado basal teórico del ácido grafitico.

Si se tienen en cuenta las dimensiones de la molécula de agua, dicho incremento de espaciado puede considerarse debido a que, en las condiciones en que se han mantenido las muestras, ha tenido lugar la formación de un complejo ácido grafitico-agua en el que las moléculas de agua se encuentran formando una monocapa entre las láminas de ácido grafitico.

7ª.- A partir del valor de la superficie que puede cubrir una molécula de agua (determinada por vía geométrica) y utilizando la fórmula semiempírica de Emmett y Brunauer, se ha calculado la superficie cubierta por el agua retenida en las muestras más intensamente oxidadas, encontrándose que ésta coincide con la superficie interlaminar calculada para el ácido grafitico. Este hecho pone también de manifiesto que, en las condiciones en que se mantuvieron las muestras, el agua retenida forma una monocapa y, además, que dicha monocapa cubre toda la superficie interlaminar del ácido grafitico.

8ª.- Considerando lo establecido en las conclusiones 4ª, 6ª y 7ª, se ha podido relacionar la superficie específica

de las muestras con tiempos de oxidación intermedios (de 48 a 72 horas para la serie "N" y de 32 a 72 horas para la serie "A") con la magnitud denominada "coeficiente de oxidación", la cual nos permitirá conocer el grado de oxidación de una muestra sometida al proceso de oxidación, a 0°C y en medio líquido, sin más que conocer el factor de oxidación correspondiente y la superficie específica de la muestra, determinada a partir de la cantidad retenida de etilenglicol, agua u otras moléculas idóneas.

9ª.- Se ha encontrado una relación lineal entre la superficie específica de las muestras (determinada a partir del agua retenida) con tiempos de oxidación intermedios (especificados en la conclusión anterior) y la relación C/O de cada una de ellas. Este hecho es de extraordinaria importancia pues permite estimar el valor aproximado de la relación C/O de una muestra sin más que determinar el porcentaje de agua retenida por ésta cuando pasa de un estado de equilibrio en desecador en presencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a otro estado de equilibrio en un desecador, en presencia de una disolución acuosa de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (densidad = 1'24), todo ello independientemente del método de preparación seguido.

10ª.- La variación del pH de las suspensiones de los productos de la oxidación del grafito en función del tiempo de oxidación pone de manifiesto que, a lo largo del proceso de oxidación, se produce un aumento del contenido de grupos ácidos presentes en las muestras.

Del estudio de la variación del pH de las suspensiones de los productos de la oxidación del grafito cuando las mismas se tratan con cantidades variables de disolución de haluro alcalino, se deduce que existe una correlación positiva

entre el número de hidrogeniones cambiables, calculados teóricamente, y el tiempo de oxidación de las muestras.

11ª.- De acuerdo con lo expuesto en la conclusión anterior, las pendientes de las rectas de regresión que definen la evolución del número máximo de hidrogeniones cambiables calculados por gramo de muestra ( $\bar{n}_T$ ) en función del tiempo de oxidación, considerando el intervalo 1-120 horas, son positivas. Los valores de las pendientes de las rectas de regresión de la serie "A" son superiores, en todos los sistemas estudiados, a las de la serie "N". Realizado un contraste de pendientes, utilizando el criterio estadístico de Canteras Jordana, se ha podido establecer que las diferencias entre los valores de dichas pendientes no son debidas al azar, sino que existe diferencia entre la evolución de  $\bar{n}_T$  con el tiempo de oxidación, a lo largo del proceso de oxidación, al nivel de significación elegido ( $\alpha = 0'05$ ). Si aceptamos que la evolución de los valores de  $\bar{n}_T$  con el tiempo de oxidación es una propiedad relacionada con el proceso de oxidación del grafito considerado, se podría establecer que existen marcadas diferencias en los procesos de oxidación del grafito natural y del artificial utilizado por nosotros.

12ª.- La evolución del contenido de hidrogeniones de cambio ( $\bar{n}_T$ ) en función del tiempo de oxidación, cuando se trata de muestras sometidas a tiempos de oxidación inferiores a 24-28 horas, se desarrolla de forma muy diferente que la de las muestras que han sido sometidas a tiempos de ataque oxidante entre 28 y 120 horas; ello refleja un comportamiento similar al encontrado cuando se realizó el estudio de los resultados del análisis químico.

A fin de profundizar en el conocimiento del proceso -

de oxidación estudiado y de la influencia que ejerce en el mismo la naturaleza del grafito utilizado, se ha realizado un estudio de la variación del contenido de hidrogeniones cambiables de las muestras ( $\bar{n}_T$ ) en función del tiempo de oxidación en los intervalos 1-24 horas y 28-120 horas, independientemente. Los resultados obtenidos en estos dos intervalos y en los distintos sistemas estudiados se han sometido a un tratamiento estadístico, a fin de conocer si existen diferencias o no entre ellos. El hecho de que la variación de los valores de  $\bar{n}_T$  en función del tiempo de ataque oxidante en el proceso de oxidación del grafito natural y del artificial sólo muestre diferencias significativas en el intervalo inicial (1-24 horas) parece indicar, como ya se ha señalado en la conclusión segunda, que las diferencias entre ambos procesos pueden estar relacionadas con la distinta textura de los grafitos de partida.

13ª.- La variación del coeficiente de selectividad racional en función de la fracción equivalente de  $H^+$  retenidos por las muestras, en procesos tales como:



es similar para los tres iones alcalinos estudiados; sin embargo, aparecen importantes diferencias entre los procesos en que intervienen muestras que fueron sometidas a bajos tiempos de oxidación y a tiempos más elevados. Ello da lugar a una diferencia en las propiedades cambiadoras que puede estar relacionada con la naturaleza de los productos de la oxidación en uno y otro caso. Un conocimiento más profundo de estos hechos requiere la realización de un análisis funcional de los distintos productos de la oxidación.

14ª.- Los valores de los coeficientes de selectividad racional para todos los procesos de cambio estudiados, varían

de acuerdo con la siguiente secuencia:



obteniéndose siempre valores más elevados cuando se opera con un producto de la serie "N" que con su homólogo de la serie "A".

15<sup>a</sup>.— Se han calculado los valores del pK "aparente" — de los productos de oxidación del grafito de uno y otro origen mediante el empleo de la expresión de Helfferich, utilizando — los datos teóricos deducidos para el número máximo de hidrogeniones cambiables por gramo de muestra (mantenida en desecador en equilibrio en presencia de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , densidad = 1'24). Los resultados obtenidos ponen de manifiesto el carácter ácido débil de estos productos (valores de pK comprendidos entre 6'5 y — 7'5), observándose un ligero descenso del pK al aumentar el — tiempo de oxidación. Los resultados obtenidos para las muestras de la serie "A" son también ligeramente inferiores a los corres— pondientes a las muestras de la serie "N".

El hecho de que se obtengan resultados que son consis— tentes con lo que cabía esperar de acuerdo con la experiencia — y de un orden de magnitud similar al que presentan las resinas con los mismos grupos funcionales que posee el ácido grafítico, habla en favor de la bondad de nuestras apreciaciones.

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

- . ALEXANIAN, C.; 10<sup>ème</sup> Reunion Soc. Phys. Chim. (París), (1960).
- . ALEXANIAN, C.; J. Chim. Phys. 58, 133, (1961).
- . ARAGON DE LA CRUZ, F., COWLEY, J.M.; Acta Cryst., 16, 531, (1963).
- . BALBIANO, M.L.; Bull. Soc. Chim. 19, 194, (1916).
- . BERTHELOT, M. y PETIT.; Ann. Chim. Phys. 6, 20, (1890).
- . BLACKMAN, L.C.F., MATHEWS, J.F. y UBBELOHDE, A.R.; Proc. Roy. Soc. 258A, 329, (1960).
- . BOEHM, H.P., CLAUSS, A., FISCHER, L. y HOFMANN, U.; Proc. -  
5th Conference on Carbon, pg. 73. Pergamon  
Press, 1.962; Z. Naturforsch, 17, 150 (1962)
- . BOEHM, H.P., CLAUSS, A. y HOFMANN, U.; J. Chim. Phys. 58, -  
141, (1961).
- . BOTTOMLEY, G.A. y BLACKMAN, G.J.; Nature, 171, 620, (1953).
- . BOYD, G.E., SCHUBERT, J., y ADAMSON, A.W., J. Am. Chem. Soc.,  
69, 2818, (1947).
- . BRODIE, B.C.; Ann. Chim. Phys. 45, 351, (1855).
- . BRODIE, B.C.; Trans. Roy. Soc. 149, 249, (1859).

- . BRODIE, B.C.; Liebigs Ann. 114, 6, (1860).
- . BROWN, B.K. y STOREY, O.W.; Trans. Am. Electrochem. Soc. 53, 129, (1928).
- . CANO RUIZ, J.; Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quím. 57B, 165, (1961).
- . CANO RUIZ, J. y MAC EWAN, D.M.C.; Proc. III Congr. Reactions in Solid State, Madrid; 1, 227, (1959).
- . CANTERAS JORDANA, M.; Comunicación personal. Departamento de Estadística Matemática. Facultad de Ciencias Universidad de Granada (ESPAÑA), (1977).
- . CLAUSS, A.; PLASS, R., BOEHM, H.P. y HOFMANN, U.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 291, 205, (1957).
- . CROFT, R.C.; J. Applied Chem. 2, 557, (1952).
- . CROFT, R.C.; Austr. J. Chem. 9, 184-201 (1956).
- . CROFT, R.C. y THOMAS, R.G.; Nature, 168, 32, (1951).
- . CHARPY, G.; C.R. 148, 920 (1909).
- . DE BOER, J.H. y VAN DOORN, A.B.C.; Proc. K. Akad. Wetens - (Amsterdam), 57B, 181 (1954).
- . DE BOER, J.H. y VAN DOORN, A.B.C.; Proc. K. Akad. Wetens. - (Amsterdam), 61B, 160, (1958).
- . DE BOER, J.H. y VAN DOORN, A.B.C.; Proc. K. Akad. Wetens. - (Amsterdam), 64B, 34, (1960).



- . DOMINGUEZ VEGA, F., LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y MARTIN RODRIGUEZ, A.; Carbon, 9, 279, (1969).
- . EMMETT, P.H. y BRUNAUER, S.; J. Am. Chem. Soc. 59, 1553, - (1937).
- . ERICKSSON, E., Soil Sc., 74, 103, (1952).
- . FERNANDEZ DURAN, E., Tesis Doctoral. Universidad Granada. - (ESPAÑA), (1972).
- . FISCHER, M. "Les méthodes statistiques appliquées à la recherche scientifique". Presses Universitaires de France; pag. 164. París, (1947).
- . FRANCHETTE, V.O. y YUNG TAO; Nuclear Sci. Abstr. 8, 18, (1954)
- . FRANKLIN, R.E.; Act. Cryst. 4, 253 (1951).
- . FRANKLIN, R.E.; J. Chim. Phys. 50C, 26, (1953).
- . FREDENHAGEN, K., y CADENBACH, G.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 158, 249, (1926).
- . GAUBERT, P.; C.R. 117, 1123, (1923).
- . GOTTSCHALK, J.; Prakt. Chem. 95, 321, (1945).
- . GRAYBILL, F.A.; "An introduction to Linear Statistical Models" Vol. I. Mc. Graw-Hill. New York (1961).
- . GUTIERREZ RIOS, E. y CANO RUIZ, J.; An. Edaf. y Fis. Veg. 13, 791, (1954).

- GUTIERREZ RIOS, E. y DEL PINO VAZQUEZ, C.; An. Edaf. y Fís. Veg., 15, 725-80, (1956).
- HADZI, D. y NOVAK, A.; Trans. Faraday Soc. 51, 1614, (1955)
- HARRIS, F.E. y RICE, S.A.; J. Chem. Phys. 24, 1258, (1956).
- HELFFERICH, F., "Ion Exchange". Mc Graw Hill. New York. pg. 152-155 (1962).
- HELLWEGE, K.H., KNAPPE, W. y MÜH, G.; Kolloid Z. 174, 46, - (1961).
- HENNIG, G.R.; J. Chem. Phys. 19, 922 (1951).
- HENNIG, G.R.; J. Chem. Phys. 20, 1438-1443, (1952).
- HEROLD, A.; C.R. 232, 838, (1951).
- HÉROLD, A.; Les Carbonnes; Tomo II, pg. 518. Ed. Masson y Cie (1965).
- HOFMANN, U.; Ber. Deut. Chem. Ges. 61, 435, (1928).
- HOFMANN, U. y FRENZEL, A.; Ber, 63B, 1248, (1930).
- HOFMANN, U. y FRENZEL, A.; Z. Elektrochem. 37, 613, (1931).
- HOFMANN, U., FRENZEL, A. y CSALAN, E.; Annalen, 510, 1, (1934).
- HOFMANN, U. y HOLST, R.; Ber. 72, 754, (1939).
- HOFMANN, U. y KÖNIG, E.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 234, 311, (1937).

- . HOFMANN, U. y WEISS, A.; Patente Alemana (D.R.P.) n° 847363, (1952).
- . HOVE, J.E.; Phys. Rev. 100, 645, (1955).
- . HOVE, J.E. y MACCLELLAND, J.D.; J. Chem. Phys. 26, 1028 — (1957).
- . HOVE, J.E. y SMITH, A.W.; Phys. Rev. 104, 892, (1956).
- . HULETT, G.A. y NELSON, O.A.; Trans. Amer. Electrochem. Soc. 37, 103, (1920).
- . HUMMERS, W.S., RICHARD, J. y OFFEMAN, E.; J. Am. Chem. Soc. 80, 1339, (1958).
- . JEDLICKA, H.; Z. Naturforsch, 2a, 534, (1947).
- . JENNY, H.; J. Phys. Chem. 40, 501, (1936).
- . JUZA, R. y SCHMIDT, P.; Chem. Ber. 89, 428, (1956).
- . KAUTSKY, H. y HERZBERG, G.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 147, 81, (1925).
- . KENNEDY, R.M.; Patente U.S.A. n° 2.929.694, (22-marzo-1960).
- . KERR, H.W.; J. Am. Agron. Soc., 20, 309, (1928).
- . KIELLAND, J.; J. Soc. Chem. Ind. 54, 232T (1935).
- . KUHLMANN; Patente Francesa n° 964.784 (24-agosto-1960).

- . LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y BAÑARES MUÑOZ, M.A.; Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím. 60B, 793, (1964).
- . LOPEZ GONZALEZ, J. de D., CARPENTER, F.G. y DEITZ, V.R.; J. Phys. Chem. 65, 1112, (1961).
- . LOPEZ GONZALEZ, J. de D., MARTIN RODRIGUEZ, A. y DOMINGUEZ - VEGA, F.; Carbon, 7, 583-588, (1969).
- . LOPEZ GONZALEZ, J. de D., MARTIN RODRIGUEZ, A. y DOMINGUEZ - VEGA, F.; Carbon, 9, 279-286, (1971).
- . LYON, L., HARVEY, D., STEWART, B. y WALLACE, D.R.; Proceedings 6th annual X-Ray conference; Denver, U.S.A., pg. 166, (1957).
- . MAIRE, J.; C.R. 232, 61, (1951).
- . MAIRE, J.; Carbon. International Carbon Conference. Baden-Baden (Alemania) pg. 237 (1972).
- . MAIRE, J. y MERING, J.; Proc. 3rd. Conference Carbon. Univ. - of Buffalo (U.S.A.) Pergamon Press; p. 337, (1957).
- . MARTIN RODRIGUEZ, A. y LOPEZ GONZALEZ, J. de D.; Coloquio sobre Química-Física de procesos en superficies sólidas. Librería Científica Medinaceli. Madrid (1965).
- . MARTIN RODRIGUEZ, A., LOPEZ GONZALEZ, J. de D. y DOMINGUEZ - VEGA, F.; Carbon 7, 589-594 (1969).

- . MARTIN RODRIGUEZ, A.; RODRIGUEZ REINOSO, F., LOPEZ GONZALEZ, J. de D., MARTIN POZUELO, A.; An. Quím., 71 488, (1975).
  
- . MATUYAMA, E.; J. Chem. Phys. 58, 215, (1954).
  
- . MROZOWSKI, S.; Proc. 3rd. Carbon. Conf. Buffalo (N.Y.) (1957), Pergamon Press. pg. 495, 1959.
  
- . PLATZER, N.; C.R. 254, 3219, (1962).
  
- . PLATZER, N.; "OXYDE GRAFITIQUE", tomado de: "Les Carbonnes" por "Le Groupe Français D'Étude Des Carbo nes". Vol. II. Ed. Masson y Cie. Pag. 465 y sigs. (1965).
  
- . RILEY, H.L.; Fuel. 24, 43, (1945-1946).
  
- . RIOS, S.; "Métodos Estadísticos". Ed. Del Castillo, S. A. (1.973).
  
- . RÜDORFF, W.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 245, 383, (1941).
  
- . RÜDORFF, W.; "Compuestos de grafito", tomado de: BRAUER, G., "Química Inorgánica Preparativa". Ed. Reverté, S.A. (Barcelona). Pág. 391-392, (1958).
  
- . RÜDORFF, W.; "Graphite Intercalation Compounds", in: Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Academic Press, New York, Vol I. pg. 223-266 (1959).
  
- . RÜDORFF, W. y SCHULZ, H.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 245, - 121, (1940).

- . RÜDORFF, W. y SCHULZE, E.; Angew. Chem. 66, 305, (1954); Z. anorg. u. allgem. Chem. 277, 156, 1954.
- . RÜDORFF, W., SILS, V. y ZELLER, R.; Z. anorg. u. allgem. Chem 288, 299 (1956).
- . RUESS, G.L.; Kolloid, 110, 17, (1945).
- . RUESS, G.L.; Monatsh, 76, 381, (1946).
- . RUSKIN, S.L.; Patente U.S.A. nº 2.933.381 (19-abril-1960).
- . RUSKIN, S.L.; Patente U.S.A. nº 2.944.881 (12-junio-1960).
- . SCHLEEDE, A. y WELLMAN, M.; Z. physik. Chem. (Leipzig), 18B, 1, (1932).
- . STAUDENMAIER, L.; Ber. 31, 1481, (1898)
- . THIELE, H.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 190, 145, (1930)
- . THIELE, H.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 206, 407, (1932).
- . THIELE, H.; Z. anorg. u. allgem. Chem. 207, 340, (1932).
- . THIELE, H.; Kolloid Z. 80, 1, (1937).
- . THIELE, H.; Naturwiss, 34, 218, (1947).
- . THIELE, H. y ANDERSEN, G.; Zentr. Bakteriolog. Parasitenk. 107 abt II, 247, (1953).
- . THIELE, H. y LÜCK, H.; Z. Naturforsch. 3B, 393 (1948).

- . VANSELOW, A.P., Soil Sc. 33, 95, (1932)
- . WEISS, J.; Nature, 145, 744, (1940).
- . ZURITA HERRERA, L.; Tesis Doctoral. Universidad de Granada  
(1976).