TESIS DOCTORAL

Estudio de los procesos de retención y difusión de los iones F^-, Cl^-, Br^- y I^- en membranas cambiadoras de aniones

Antonio García Rodríguez

2/73

R=24.583

ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE RETENCION Y DIFUSION DE LOS IONES F^-, Cl^-, Br^- y I^- EN MEMBRANAS CAMBIADORAS DE ANIONES

VISADO en Granada a 29 de Julio de 1.972.

DIRECTORES DE LA TESIS

Firmado: Prof. Dr. D. Juan de Dios López-González, Catedrático y Jefe del Departamento de Química Inorgánica, y Dr. D. Cristóbal Valenzuela Calahorro, Prof. Adjunto de Química Inorgánica.

Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Trabajo presentado para aspirar al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS.

Granada, 29 de Julio de 1.972.

Firmado: Antonio García Rodríguez, Licenciado en Ciencias, Sección de Químicas.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 31-7-72
ENTRADA NUM. 2381

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento b1130737
N.º Copia C 15379413

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

Tambien quiero agradecer su valiosa colaboración a todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, así como a la Srta. Purita Vilchez Camacho por el interés y eficacia mostrados en los trabajos mecanográficos relativos a la confección de esta Tesis.

Por último, quiero hacer constar mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia con una de cuyas Ayudas del Plan de Formación de Personal Investigador ha sido realizado este trabajo.

A mi madre

INDICE

INDICE

Pág.

I.- INTRODUCCION 1

1.1.- Cambiadores de iones 1

1.2.- Membranas Cambiadoras 4

1.3.- Retención y Difusión de iones haluro 5

1.3.1.- Retención de iones haluro 5

1.3.2.- Difusión de los iones haluro retenidos 9

1.4.- Iones haluro 11

II.- MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS EXPERIMENTALES 15

2.1.- Reactivos 15

2.2.- Control de temperatura 16

2.3.- Preparación de las disoluciones 16

2.4.- Métodos analíticos 16

2.4.1.- Método analítico para los iones fluoru-

ro 17

2.4.2.- Método amalítico para los iones cloruro

bromuro y ioduro 22

2.5.- Características de las membranas cambia--

doras 23

2.6.- Retención de los iones haluro por las - -

membranas 24

Pág.

2.6.1.- Preparación de las membranas en ciclo nitrato 24

2.6.2.- Retención de los iones haluro por las membranas 25

2.6.3.- Determinación del tiempo mínimo de equilibrio 27

2.6.4.- Determinación del número mínimo de extraciones 29

2.6.5.- Isotermas de retención 29

2.7.- Difusión de los iones haluro retenidos por las membranas 30

2.7.1.- Preparación de membranas en ciclo haluro a diferentes grados de saturación 30

2.7.2.- Determinación del tiempo de homogeneización 33

2.7.3.- Determinación del tiempo de difusión 34

2.7.4.- Difusión de los iones haluro retenidos 39

2.8.- Transporte de los iones haluro a través del agua 41

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES 45

3.1.- Determinación del número mínimo de ex-

Pág.

tracciones 45

3.2.- Retención de los iones haluro por las membranas 47

3.3.- Difusión de los iones haluro retenidos ... 47

3.4.- Transporte de los iones haluro a través del agua 97

IV.- DISCUSICN DE LOS RESULTADOS 101

4.1.- Isotermas de retención de los iones haluro por las membranas cambiadoras. Capacidades de cambio 101

4.2.- Coeficientes de actividad de los iones haluro retenidos 111

4.3.- Isotermas de Langmuir 124

4.4.-Transporte de los iones haluro a través del agua 138

4.5.- Curvas de difusión 152

4.6.- Coeficientes de difusión 153

4.7.- Energías de activación 159

4,8.- Entalpias de activación 173

4.9.- Distancia cuadrática media "neta" por salto iónico 176

4.10.- Tiempo medio por salto iónico 180

4.11.-Velocidad específica "neta" de difusión .. 184

Pág.

4.12.- Energías libres de activación 196

4.13.- Entropías de activación 200

4.14.- Factores de frecuencia 204

4.15.- Parámetro σ 207

4.16.- Desplazamiento iónico medio desde la posición inicial 210

4.17.- Velocidades "medias" netas de difusión .. 213

4.18.- Movilidades iónicas 217

4.19.- Fuerza que actúa sobre los iones haluro - que se difunden 220

4.20.- Factor laberíntico 224

V.- CONCLUSIONES 227

VI.- BIBLIOGRAFIA 237

INTRODUCCION

1.- INTRODUCCION

1.1.- CAMBIADORES DE IONES

Como es bien sabido, se entiende por cambio iónico la reacción de intercambio que tiene lugar entre dos fases no miscibles. Una de estas fases suele ser una disolución iónica, generalmente acuosa, y, la otra, el cambiador. El cambiador, suele ser sólido aún cuando en ocasiones puede ser líquido (1). Recientemente los cambiadores líquidos están adquiriendo notable importancia, habiéndose preparado cambiadores de este tipo con grupos activos muy diversos, tales como grupos amino (2)(3)(4), carboxílicos (5), y alquil-fosfato (6)(7). De gran interés resultan estos cambiadores líquidos en la separación de iones de los elementos de las tierras raras (8).

Durante el proceso de cambio, el cambiador no suele sufrir variaciones notables en sus propiedades y dimensiones. No obstante, en ocasiones, se pueden producir cambios de coloración (9) e incluso de volumen.

El cambio iónico fue puesto de manifiesto por vez primera en forma inequívoca por Way (10), en 1850, al estudiar el proceso de cambio catiónico que Thomson había observado en el suelo. Como consecuencia de tales trabajos Way llega a establecer el mecanismo del cambio catiónico en el suelo. Es a partir de ese momento cuando se inicia el estudio racional de los sistemas cambiadores de iones,

a fin de conocer el mecanismo del transporte de iones en sistemas - químicos y biológicos, y, en consecuencia, poder fabricar cambiado-- res adecuados a las necesidades específicas de cada caso. El resulta do inmediato de tales estudios fue el inicio de la utilización de - sistemas cambiadores de iones.

Los primeros cambiadores de iones fueron de naturaleza inor gánica, bien naturales (zeolitas) ó artificiales (silicoaluminatos - coloidales, preparados por Grans). A Grans cabe el honor de haber - puesto de manifiesto que no es la estructura cristalina de un compues to la responsable de que éste actúe como cambiador de iones, sino que tal propiedad se deriva únicamente de la estructura química del sis- tema (1).

Los cambiadores inorgánicos, que tanta aceptación tuvieron en principio, manifestaron pronto muy serias dificultades para su uti lización. Por una parte, aún cuando ciertos apatitos son cambiadores de aniones, los cambiadores inorgánicos son casi exclusivamente ca- tiónicos; y, por otra, su estabilidad en medio ácido es muy baja, pu diendo llegar a su total descomposición. Por esta causa, como dice - Savidan (1) el empleo de las reacciones de cambio iónico "ha estado, pues, limitado durante mucho tiempo (hasta casi 1940) a quitar la du reza del agua y de algunos líquidos industriales, como el jugo de re molacha".

En 1934 se inicia una nueva faceta del cambio iónico; la de la preparación de resinas sintéticas cambiadoras de iones. Como ini-

ciadores de esta nueva faceta cabe señalar a Adams y Holmes quienes - fueron los primeros en modificar las resinas sintéticas, a fin de aumentar su capacidad de cambio de cationes (11)(12)(13)(14).

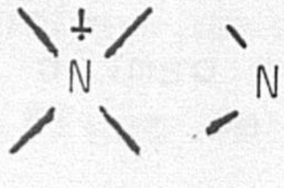
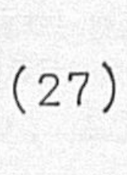
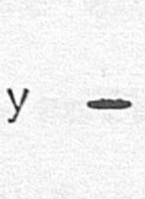
Las resinas cambiadoras son, en esencia, macromoléculas de síntesis y, lógicamente, los métodos de obtención de resinas cambiadoras son prácticamente los mismos utilizados en la preparación de - compuestos macromoleculares; es decir, los métodos de condensación - (15)(16)(17)(18) y los de adición (19).La bibliografía especializada en cambiadores de iones, al referirse a tales métodos, suele designarlos, respectivamente, como métodos de policondensación y de polimerización.

En los casos en que el monómero no posee ya grupos activos de cambio adecuados, éstos se introducen en el polímero, durante ó - después del proceso de polimerización, siguiendo para ello métodos - adecuados (20)(21)(22).

Los grupos activos de cambio suelen ser de naturaleza diversa, dependiendo no sólo de que se trate de una resina catiónica o - aniónica sino tambien de la distinta fuerza ácida o básica de la misma.

Entre los grupos activos más frecuentes en las resinas catiónicas, además de los grupos carboxílicos (ácido débil) y sulfónico (ácido fuerte), están los grupos ácidos fosfónico ($-PO_3^{2-}$), fosfínico ($-PO_2H^-$), arsónico ($-AsO_3^{2-}$) y seleniónico ($-SeO_3^-$) (15).

En cuanto a las resinas aniónicas, los grupos activos de -

cambio fueron inicialmente bases débiles, tales como $-NH_3^+$ y $>NH_2^+$ (23)(24)(25)(26). En la actualidad se preparan tambien resinas aniónicas con grupos activos tales como  (27)  (28) y  (29)(30)(31).

1.2.- MEMBRANAS CAMBIADORAS

Las resinas de cambio iónico, inicialmente granulares, aparecen por vez primera en 1952 preparadas en forma de membranas, las cuales, en poco tiempo, llegaron a desempeñar un importantísimo papel, tanto en el campo industrial como en el puramente científico (9).

Es muy difícil definir de una forma precisa y completa lo que es una membrana, pues son muchas las facetas que pueden presentar las sustancias que se pueden calificar bajo este nombre. En términos muy sencillos, la podríamos definir, como una fase, generalmente heterogénea, que separa el flujo de especies moleculares ó iónicas que se encuentran en un líquido a ambos lados de la membrana (32).

Las membranas, para su estudio, suelen ser clasificadas en homogéneas y heterogéneas. Si consideramos con Lakshminarayanaiah (32) que "el término heterogéneo se ha empleado para indicar la estructura física interna y la acción físico-química externa" hemos de convenir con él, en que la mayoría de las membranas cambiadoras utilizadas son heterogéneas.

1.3.- RETENCION Y DIFUSION DE IONES HALURO

En el presente trabajo nos hemos ocupado del estudio de los procesos de retención de los iones haluro por membranas cambiadoras de aniones "Permaplex A-20", desde disoluciones acuosas de las correspondientes sales sódicas. Asimismo, Hemos estudiado el proceso de difusión de los iones haluro retenidos, a través de las citadas membranas "Permaplex A-20".

Dado que los procesos de retención y movilización están íntimamente relacionados entre sí, hemos creído de interés estudiar ambos, ya que de esta forma, los resultados obtenidos en cada uno de tales estudios podrían ayudar a la adecuada interpretación de los obtenidos en el otro.

Aún cuando las membranas "Permaplex A-20" son de las denominadas heterogéneas, pueden considerarse como un sistema relativamente simple. No obstante, el estudio de los citados procesos de retención y movilización (especialmente del primero) plantea serias dificultades a la hora de hacer una justificación adecuada de los resultados. Por ello, aquí se intentará establecer modelos sencillos que permitan en su momento una fácil y adecuada interpretación de los resultados.

1.3.1.- Retención de iones haluro

La retención de un compuesto iónico X^-B^+ en disolución acuosa por las membranas cambiadoras de aniones puede ser tratada estableciendo a priori diferentes modelos ideales límites que son, en todos

los casos, meras aproximaciones:

a).- El proceso de retención del citado compuesto iónico X^-B^+, en disolución acuosa, por las membranas cambiadoras de aniones puede ser considerado, en primer lugar, como la tendencia al establecimiento de un equilibrio entre dos fases: la fase resina y la fase disolución. En tal caso, el proceso podría expresarse en la forma siguiente:

$$n\left[R^+ - A^-\right] + mX^-B^+ \rightleftharpoons \left[n\ (R^+ - X^-) + (m-n)X^-B^+\right] + nA^-B^+ \qquad (I)$$

El equilibrio entre las fases se alcanzará en el instante en que los potenciales químicos $\mu_{X^-B^+}$ y $\mu_{(r)X^-B^+}$ de X^-B^+ en la disolución y en la resina se hagan iguales. En el equilibrio, de acuerdo con Kraus y Moore (33), -si se usan los mismos estados estandards para X^-B^+ en la disolución y en la resina- debe cumplirse que tambien las actividades $a_{X^-B^+}$ y $a_{(r)X^-B^+}$, de X^-B^+ en la disolución y en la resina serán iguales. Por consiguiente, de acuerdo con los autores citados (33) se cumplirá que:

$$a_{X^-B^+} = a_{X^-} \cdot a_{B^+} = m_{X^-} \cdot m_{B^+} \left(\gamma_{X^-B^+}\right)^2 =$$

$$= a_{(r)X^-} \cdot a_{(r)B^+} = m_{(r)X^-} \cdot m_{(r)B^+} \left(\gamma_{(r)X^-B^+}\right)^2 \qquad (II)$$

donde a_{X^-}, a_{B^+}, $a_{(r)X^-}$ y $a_{(r)B^+}$ son las actividades de los iones X^- y B^+, respectivamente, en la disolución y en la resina.

De la expresión (II) se deduce fácilmente que:

$$\frac{m^2_{X^-B^+}}{m_{(r)X^-} \cdot m_{(r)B^+}} = \frac{\left(\gamma_{(r)X^-B^+}\right)^2}{\left(\gamma_{X^-B^+}\right)^2} \qquad (III)$$

la cual permitiría calcular fácilmente el coeficiente de actividad

$\gamma_{(r)X^-B^+}$ de X^-B^+ retenido en la resina, a partir de las concentraciones molales $m_{X^-B^+}$ del compuesto X^-B^+ en la disolución y $m_{(r)X^-}$, - $m_{(r)B^+}$ de los iones X^- y B^+ en la resina y del coeficiente de actividad $\gamma_{X^-B^+}$ de X^-B^+ en la disolución.

b).- Por otra parte, si se considerase que la retención de los iones haluro (X^-) transcurre únicamente según un proceso típico de cambio iónico, dicho proceso podría resumirse según:

$$R^+ - A^- + X^- \rightleftharpoons R^+ - X^- + A^- \qquad (IV)$$

Dado que los aniones A^- y X^- (iones NO_3^- y X^-, respectivamente) son monovalentes, análogamente a lo supuesto por Argersinger y Davidson (34) para la retención de cationes monovalentes, se podría considerar que la relación de equilibrio (Km), la constante aparente de equilibrio (Ka) y la constante real de equilibrio (K) del proceso vienen dadas, respectivamente, por las expresiones:

$$Km = \frac{m_{A^-} \cdot N_{X^-}}{m_{X^-} \cdot N_{A^-}} \qquad (V)$$

$$Ka = Km \left[\frac{\gamma_{A^-B^+}}{\gamma_{X^-B^+}}\right]^2 \qquad (VI)$$

$$K = Ka \frac{\gamma_{(r)X^-}}{\gamma_{(r)A^-}} \qquad (VII)$$

donde:

m_{A^-} y m_{X^-} son las molalidades de los iones A^- y X^- en la disolución y

N_{X^-} y N_{A^-} son las fracciones molares de dichos iones en el cambiador;

$\gamma_{A^-B^+}$ y $\gamma_{X^-B^+}$ son los coeficientes de actividad medios del electrolito y $\gamma_{(r)X^-}$ y $\gamma_{(r)A^-}$ los coeficientes de actividad de X^- y A^- en la resina.

Asimismo, de acuerdo con esta aproximación, se puede llegar a establecer la variación de la composición iónica del cambiador en función de las condiciones experimentales (15). A partir de tales isotermas se podrían calcular los coeficientes de distribución molal:

$$\lambda = \frac{m_{(r)X^-}}{m_{X^-}} \qquad \text{(VIII)}$$

y molar:

$$\lambda' = \frac{C_{(r)X^-}}{C_{X^-}} \qquad \text{(IX)}$$

e incluso, en forma aproximada, el factor de separación $\alpha^{X^-}_{A^-}$, definido (15) por la expresión:

$$\alpha^{X^-}_{A^-} = \frac{m_{(r)X^-} \cdot m_{A^-}}{m_{(r)A^-} \cdot m_{X^-}} = \frac{C_{(r)X^-} \cdot C_{A^-}}{C_{(r)A^-} \cdot C_{X^-}} \qquad \text{(X)}$$

donde:

m_{A^-} y m_{X^-} son las concentraciones molales de los iones A^- y X^- en la disolución;

$m_{(r)A^-}$ y $m_{(r)X^-}$, las concentraciones molales de los iones A^- y X^- en la resina;

C_{A^-} y C_{X^-}, las concentraciones molares de los iones A^- y X^- en la disolución, y

$C_{(r)A^-}$ y $C_{(r)X^-}$, las concentraciones molares de los iones A^- y X^- en la resina.

c).- Por último, si se supone que en el proceso de cambio:

$$R^{+} - A^{-} + X^{-} \rightleftharpoons R^{+} - X^{-} + A^{-} \qquad (XI)$$

la sustitución en la resina de A^{-} por X^{-} no da lugar a cambios apreciables en la naturaleza y estabilidad de la fase resina-anión, y que cuando se trata de disoluciones concentradas de X^{-} en la disolución en equilibrio, la concentración de A^{-} (en nuestro caso NO_3^{-}) sea muy pequeña frente a la de X^{-}, hasta el punto de poder considerar que - $[A^{-}] + [X^{-}] \simeq [X^{-}]$, el proceso de retención de X^{-} puede considerarse análogo a un proceso de "adsorción". En este caso, si suponemos que el número máximo de iones X^{-} retenido es el que corresponde al número de posiciones de cambio de la resina, (para concentraciones de X^{-} de equilibrio, C, relativamente elevadas) podría aplicarse al proceso de cambio iónico la ecuación de Langmuir. Dicha ecuación, en este caso, podría escribirse en la forma:

$$\frac{C}{x} = \frac{1}{bXm} + \frac{C}{Xm} \qquad (XII)$$

donde:

C es la concentración de la disolución en el equilibrio; X es el nº de moles retenidos por gramo de membrana; X_m es el nº de moles retenidos por gramo de membrana en el límite y b es una constante relacionada con la energía de retención.

1.3.2.- Difusión de los iones haluro retenidos

Para el estudio del proceso de difusión de los iones haluros, X^{-}, retenidos por las membranas "Permaplex A-20", cabe aplicar las leyes de Fick (35).

Como es bien sabido, la primera Ley de Fick se puede expresar según:

$$F = - D \frac{\delta C}{\delta x} \qquad \text{(XIII)}$$

donde:

F es la velocidad de transferencia por unidad de superficie

D es el coeficiente de difusión,

C la concentración, y

x la distancia recorrida.

A partir de ella es posible deducir (36) la segunda ley que, en el caso en que D permanezca constante, puede expresarse por:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \qquad \text{(XIV)}$$

En el caso en que D = f(C), la segunda ley de Fick toma la forma (36):

$$\frac{\delta C}{\delta t} = - \frac{x}{4 t^{3/2}} \cdot \frac{dC}{d\eta} \qquad \text{(XV)}$$

donde:

$$\eta = \frac{1}{2} \quad \frac{x}{t^{1/2}} \qquad \text{(XVI)}$$

La integración de las ecuaciones (XV) y (XVI) lleva, respectivamente, a:

$$C_{(x,t)} = \frac{Co}{2} \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad \text{(XVII)}$$

y a:

$$D = - \frac{1}{2t} \cdot \frac{dx}{dC} \int_0^{C_1} x dC \qquad \text{(XVIII)}$$

donde:

Co es la concentración inicial en la membrana;

$C_{(x,t)}$ es la concentración alcanzada en un punto que dista x centímetros de la interfase, despues de un tiempo de difusión de t segundos.

La primera expresión (XVII) es conocida como el "Método de - la función de error". (36). La segunda (XVIII) es debida a Boltzmann (37) y Matano (38).

El método de Matano-Boltzmann se utiliza en el caso en que D = f(C), mientras que el método de la función de error se emplea en el caso en que D no varia con la concentración.

El conocimiento de los coeficientes de difusión a varias temperaturas resulta de gran utilidad ya que, a partir de ellos es posible deducir diferentes funciones y magnitudes del mayor interés a la hora de interpretar adecuadamente el proceso de retención de los iones haluro retenidos por las membranas cambiadoras de iones.

1.4.- IONES HALURO

El término "halógeno" fue usado por J.S.C. Schweigger en - 1811 (39) y posteriormente por J.J. Berzelius (40) para nombrar los radicales negativos no oxigenados -simples o compuestos- que se unen a los metales para formar sales. J.J. Berzelius fue quien limitó esta apelación sólo al fluor, cloro, bromo, iodo y cianuro, suprimiendo posteriormente el último de ellos.

El nombre de haluro fue introducido tambien por Berzelius

para denominar las sales formadas por la unión de metales con el -- fluor, cloro, bromo, iodo y cianuro, aunque posteriormente fue suprimido tambien el cianuro.

Aún cuando estos elementos no se suelen encontrar libres - en la naturaleza, sus combinaciones son muy numerosas, siendo los haluros (en especial los alcalinos), los más importantes.

El más abundante de ellos es el cloro, que constituye el - 0'2% en peso de la corteza terrestre. El fluor, es menos abundante , aportando sólo el 0'1% (41). Los otros dos elementos son menos abundantes aún; así el bromo está en una proporción de aproximadamente el 0'001% (en la parte sólida de la corteza terrestre sólo el 0'00001%), mientras que el iodo contribuye con el 0'0001% (0'00001% en la parte sólida y 0'001% en el mar) (42).

El astato es, de todos los halógenos, el peor conocido bajo un punto de vista químico, debido principalmente a que no se conoce ningún núclido estable de este elemento. Se conocen en la actualidad todos los núclidos de este elemento cuyo número másico varía entre 200 y 219 (43) ambos incluídos. Todos ellos son inestables y las correspondientes vidas medias varían entre 10^{-4} segundos (para el - At-215) y 8,3 horas (para el At-210) (43).

Aún cuando algunos núclidos del astato se pueden encontrar en la naturaleza, producidos como consecuencia de la desintegración natural de elementos más pesados (tal parece ser el caso de los núclidos At-215, At-218 y At-219), normalmente se obtienen artificialmente (43).

El hecho de la tan corta vida media de todos los núclidos conocidos del astato, unido al relativamente escaso conocimiento de su comportamiento químico, son la causa de que este elemento no ha ya sido incluído como objeto de estudio en el presente trabajo.

El estudio de los halógenos y de sus compuestos ha constituído uno de los temas clásicos de la Química Inorgánica, que no ha perdido en absoluto actualidad, como demuestra el hecho de la constante aparición de monografías (44)(45) y artículos relacionados con ellos (46)(47)(48).

Especial interés ha alcanzado el estudio del comportamiento de los haluros fundidos, como demuestra claramente el hecho de que en los últimos años, hayan aparecido en la bibliografía numerosísimos trabajos sobre aspectos tan distintos como difusión (49 a 56), autodifusión (57 a 60), formación de complejos (61 a 63) así - como aplicación a la extracción de metales (64 a 66).

Asimismo, es de interés actual, el conocimiento de la naturaleza y magnitud de las fuerzas que intervienen en la movilización de iones haluro en sistemas tan distintos como suspensio-- nes (67), haluros sólidos cristalizados (68 a 75), haluros fundidos (50)(51)(57 a 59), disoluciones (76 a 80), disoluciones sólidas (81), cambiadores de iones (82-86), en los suelos naturales de cultivo e incluso en relación con su posterior absorción por las plantas - (87 a 90).

MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS EXPERIMENTALES

2.- MATERIALES UTILIZADOS Y METODOS EXPERIMENTALES

En la realización del presente trabajo se han utilizado - los productos, materiales e instrumentos, y se han seguido los métodos experimentales que se indican a continuación:

2.1.- REACTIVOS

Fluoruro sódico, R.A. "Carlo Erba".

Fluoruro potásico, R.A. "Carlo Erba".

Cloruro sódico, R.A. "Probus".

Bromuro sódico, R.A. "Probus".

Ioduro sódico, ultrapuro "Merck".

Nitrato mercúrico, R.A. "Carlo Erba".

Difenilcarbazida, R.A. "Carlo Erba".

Acido nítrico, R.A. "Probus".

Piridina, R.A. "Merck".

Nitrato sódico, R.A. "Probus".

Acetona, R.A. "Probus".

Acido acético, R.A. "Merck".

Acetato sódico, R.A. "Merck"

Amoníaco, R.A. "Probus".

Acido alizarina-3-metilamina-N,N-diacético (dihidrato). "Merck"

Nitrato de Cerio (III), R.A. "Merck".

Nitrato de plata, R.A. "Probus".

Cloruro cálcico, R.A. "Carlo Erba".

Agua bidestilada.

2.2.- CONTROL DE TEMPERATURA

Las temperaturas a las que se han realizado las diferentes experiencias se han obtenido mediante un baño termostático "Hermi" de fabricación española, que permite un control de temperaturas entre -10ºC y +100ºC, con una precisión de ±0'1ºC.

Las experiencias a 0º y 8º se han realizado con la ayuda de un criostato "HAAKE KT-64" provisto de circuito externo de circulación del líquido termostático. Este equipo permite alcanzar temperaturas de hásta -30ºC. El líquido termostático de este equipo a la temperatura de -10ºC se hizo pasar a través del refrigerante del citado termostato "Hermi".

2.3.- PREPARACION DE LAS DISOLUCIONES

Todas las disoluciones necesarias se han preparado a partir de los correspondientes productos indicados en el apartado 2.1. Las disoluciones que se han preparado a partir de productos no considerados patrones, han sido contrastadas, siguiendo para ello los métodos adecuados descritos en la bibliografía.

2.4.- METODOS ANALITICOS

Despues de una cuidadosa revisión bibliográfica, se han elegido los métodos analíticos que se han considerado más adecuados, de acuerdo con las características del trabajo a realizar. A la vista de todo ello, se ha optado por los siguientes:

2.4.1.- Métodos analítico para los iones fluoruro

Para la determinación de iones fluoruro se ha seguido un método analítico espectrofotométrico directo. En éste, dichos iones forman un complejo doble de color azul con el ácido alizarin 3-metilamina-N,N-diacético y con el ión Ce^{3+} (91). Dicho complejo doble, - azul, se forma en medio de acidez controlada, en el cual la sal de Ce (III) del ácido alizarin 3-metilamina-N,N diacético es de color - rojo.

Para la realización de las medidas espectrofotométricas se ha empleado un espectrofotómetro Beckman DU-2. Las cubetas utilizadas están construídas en vidrio "Pyrex" y tienen 1 cm. de espesor.

La curva espectral (Figura 2.1) se obtuvo con una disolu-- ción cuya concentración en F^- es de 0'6 ppm.

El máximo de absorbancia se obtuvo a λ = 630 nm.

A la citada longitud de onda (λ = 630 nm) se realizaron las medidas de absorbancia necesarias para la confección de la correspondiente curva patrón. Para ello se han empleado diecinueve disoluciones de concentraciones comprendidas entre 0'025 ppm y 5'0 ppm.

Los resultados experimentales obtenidos para las absorbancias de las disoluciones antes citadas aparecen indicados en la - Tabla 2.1.

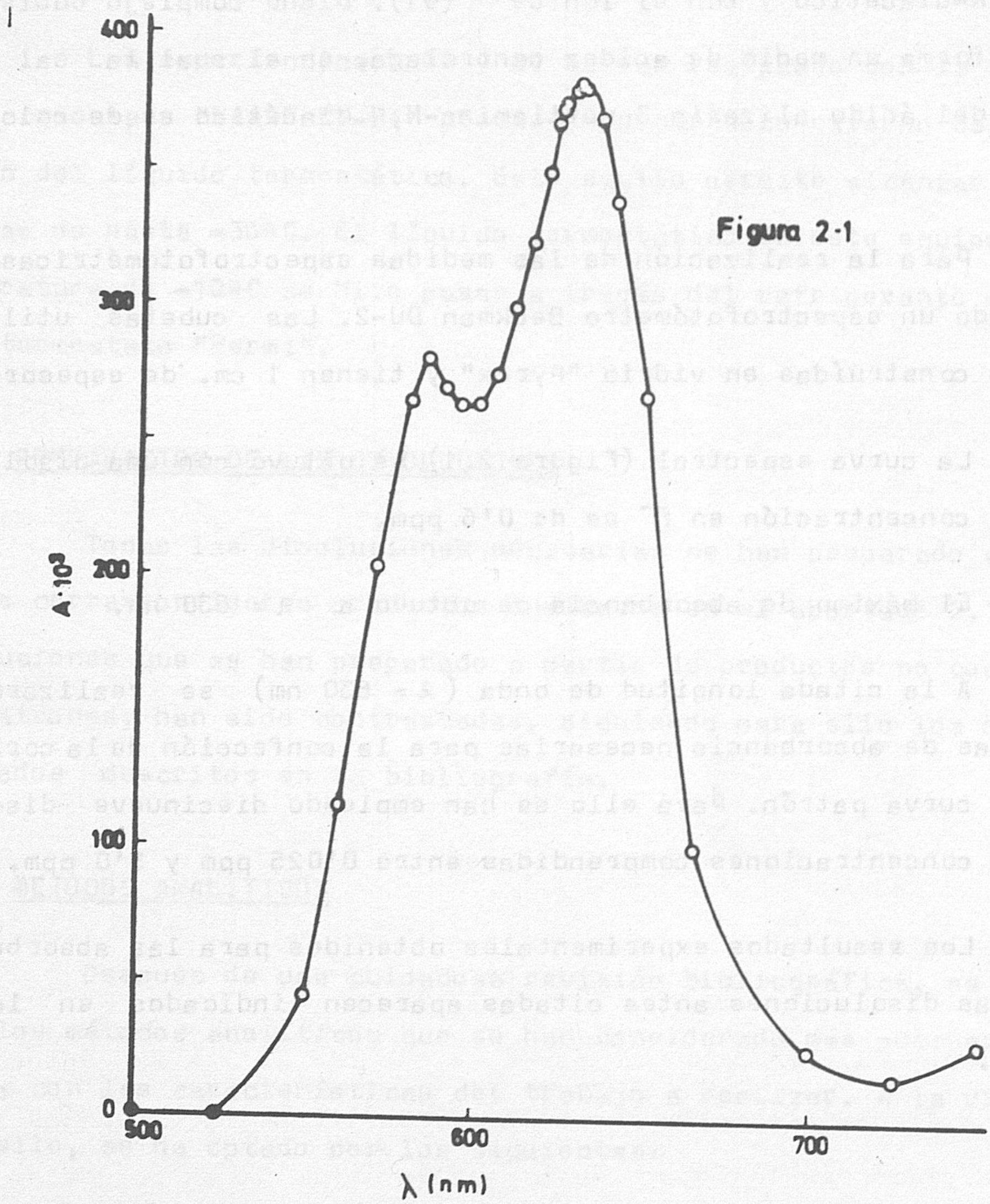


Figura 2-1

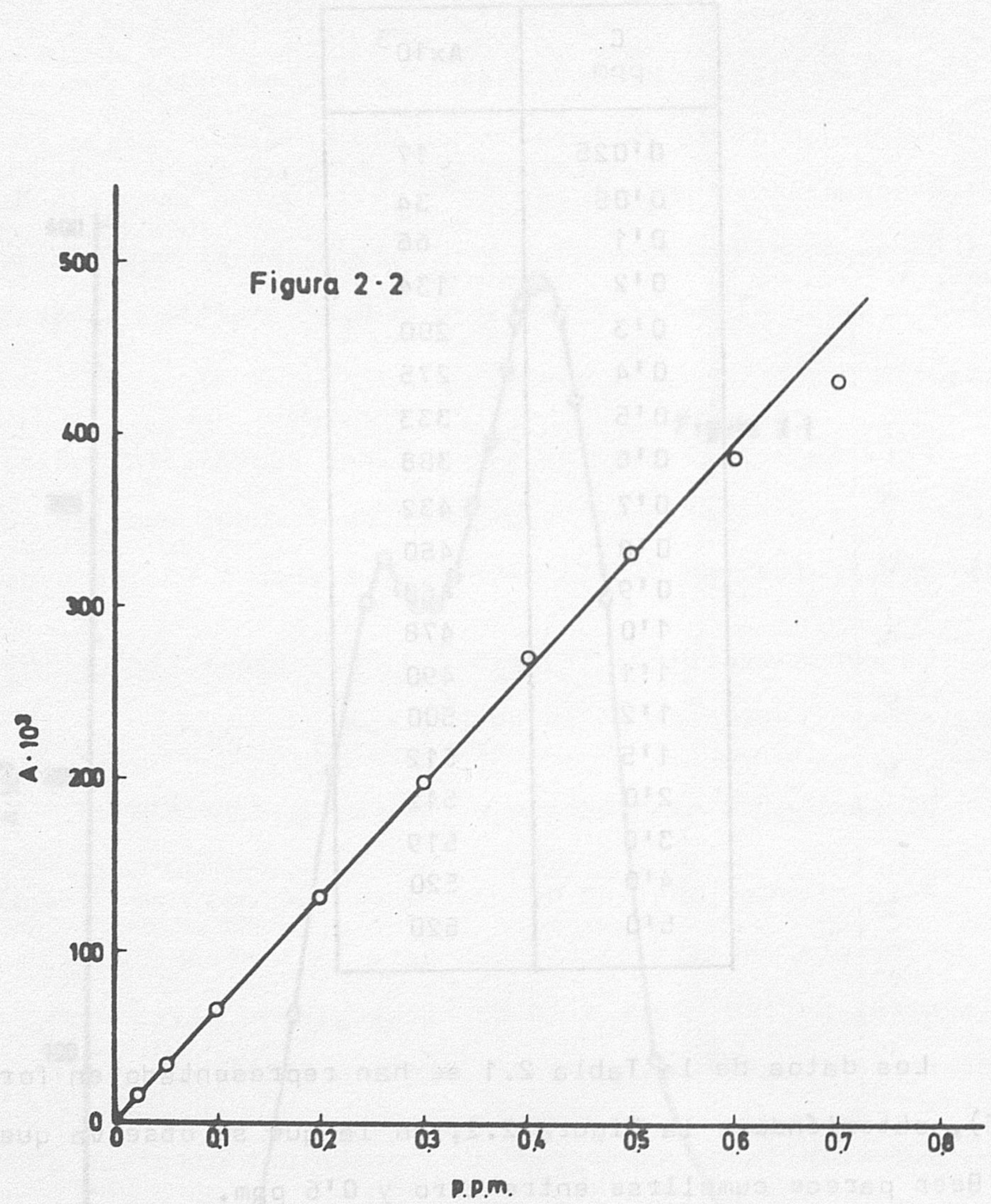
TABLA 2.1

C ppm	$Ax10^3$
0'025	17
0'05	34
0'1	66
0'2	134
0'3	200
0'4	275
0'5	333
0'6	388
0'7	432
0'8	450
0'9	468
1'0	478
1'1	490
1'2	500
1'5	512
2'0	512
3'0	519
4'0	520
5'0	520

Los datos de la Tabla 2.1 se han representado en forma - A = f (C), obteniéndose la Figura 2.2, en la que se observa que la - ley de Beer parece cumplirse entre cero y 0'6 ppm.

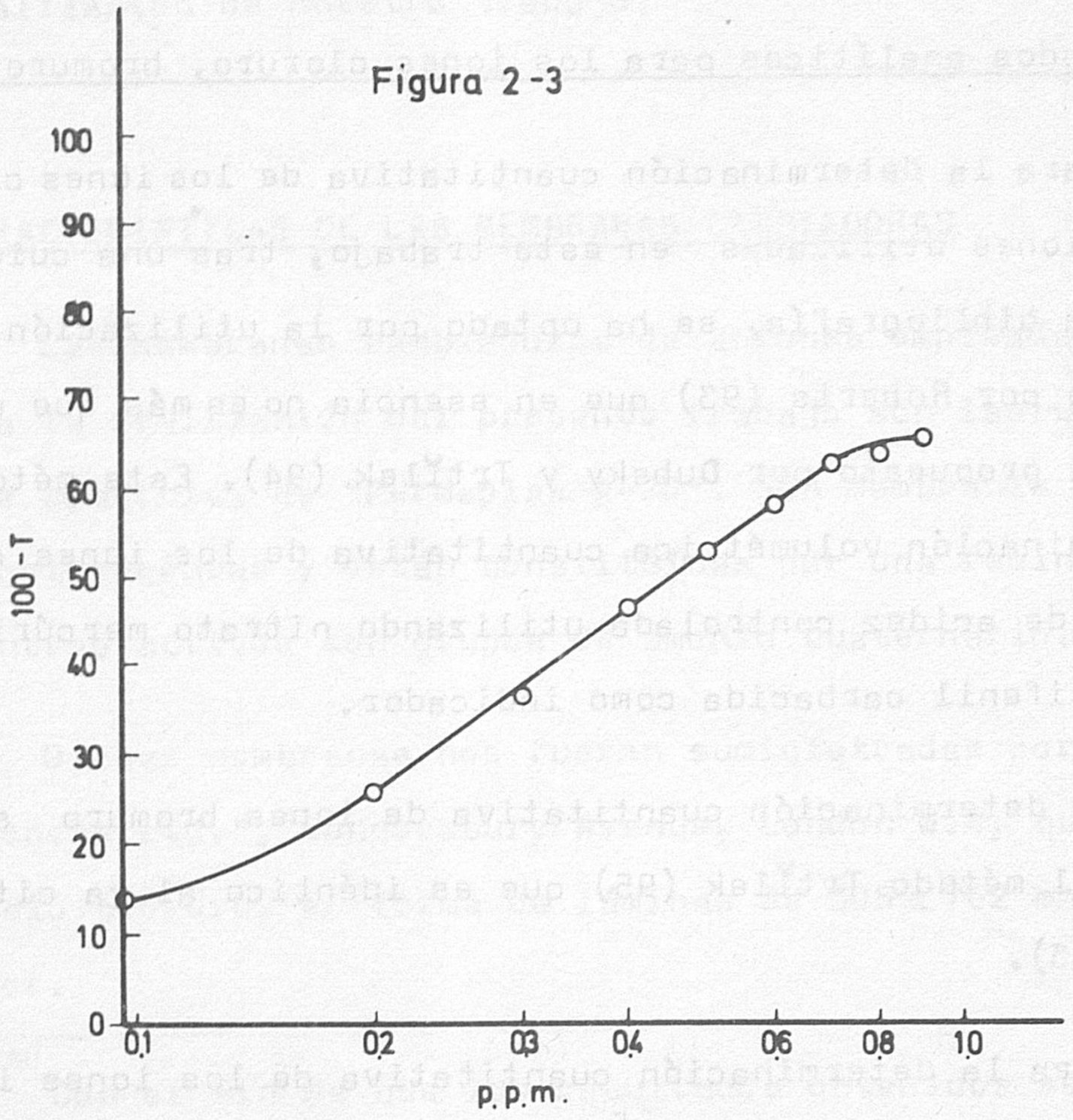
La aplicación del criterio de Ringbom (92) a los datos de la Tabla 2.1 permiten obtener la (Fig. 2.3). En esta figura se observa que el intervalo óptimo de concentraciones para las que es - aplicable el método analítico es el comprendido entre 0'2 ppm y 0'6 ppm.

Figura 2·2



METODO ANALITICO DE F^-
APLICACION DEL CRITERIO DE
RINGBOM

Figura 2-3



Para el cálculo del coeficiente de extinción K, se han utilizado únicamente los valores experimentales de A de mayor fiabilidad; es decir, los correspondientes al intervalo de concentraciones de 0'2 ppm a 0'6 ppm.

El valor de K obtenido es de 0'659 A/ppm. El coeficiente de correlación lineal para el citado intervalo de concentraciones es de r = 0'9995.

2.4.2.- Métodos analíticos para los iones cloruro, bromuro y ioduro

Para la determinación cuantitativa de los iones cloruro de las disoluciones utilizadas en este trabajo, tras una cuidadosa revisión de la bibliografía, se ha optado por la utilización del método propuesto por Roberts (93) que en esencia no es más que una modificación del propuesto por Dubsky y Trtílek (94). Este método permite la determinación volumétrica cuantitativa de los iones cloruro, en un medio de acidez controlada utilizando nitrato mercúrico como reactivo y difenil carbacida como indicador.

La determinación cuantitativa de iones bromuro se ha realizado por el método Trtílek (95) que es idéntico al ya citado anteriormente (93).

Para la determinación cuantitativa de los iones ioduro en disoluciones de concentración inferior a 3×10^{-4}N se ha seguido el método de Dubsky y Trtílek (96) que tambien es el mismo antes citado para los cloruros (93). Para disoluciones de concentración superior a 3×10^{-4}N se ha seguido la modificación de Jilek y Kondela (97).

Todos estos métodos han sido recogidos detalladamente por Kolthoff y Stenger en su libro "Volumetric Analysis" (98). Se ha estimado oportuno comprobar la reproducibilidad de los mismos, en las condiciones de trabajo previstas por nosotros. Las experiencias realizadas a tal fin han puesto de manifiesto que, en tales condiciones, en todos los casos el error es inferior al 2%. A la vista de ello se ha estimado que la bondad de dichos métodos es adecuada para la realización de nuestro trabajo.

2.5.- CARACTERISTICAS DE LAS MEMBRANAS CAMBIADORAS

Las membranas cambiadoras de aniones empleadas por nosotros para la realización del presente trabajo son las conocidas con el nombre comercial de "Permaplex A-20". Son membranas de las denominadas heterogéneas y están constituídas por una resina cambiadora cuyos centros activos son grupos de amonio cuaternario.

Dichas membranas nos fueron suministradas por "United Water Softeners Ltd.", Gunnersbury Avenue, London W.4, que las presenta en ciclo cloruro, en forma de láminas de 305×762 mm^2 y 0'6 mm. de espesor.

Con el fin de que los resultados obtenidos sean comparables con los encontrados en otros trabajos similares realizados anteriormente en este Departamento (9) (99) (100), de las láminas obtenidas en el comercio (de 305×762 mm^2 y 0'6 mm de espesor) se prepararon círculos de 20'8 mm de diámetro, utilizando para ello un taladrador adecuado.

Los círculos de membrana cambiadora, secos a 110ºC hasta pesada constante presentan un volumen de 204 mm^3 y una masa de 0'200 g. Desecados a temperatura ambiente hasta pesada constante a vacío y en presencia de P_2O_5, la masa de dichos discos es de 0'203 g., es decir, aproximadamente igual a la masa que presentan des-- pués de la desecación a 110ºC. Las membranas preparadas de esta forma, se llevaron a un matraz erlenmeyer conteniendo agua bidestilada, donde se mantuvieron el tiempo suficiente para que alcanzaran su máximo grado de hinchamiento. Una vez conseguido esto, las membranas presentan las siguientes características: 23'1 mm. de diámetro, 0'7 mm de espesor y 0'341 g. de peso, lo que da un volumen de 293'0 mm^3 y una densidad de 1'164 g./cm^3. Estos datos son idénticos a los encontrados por del Rey (9) en un trabajo anterior.

2.6.- RETENCION DE LOS IONES HALURO POR LAS MEMBRANAS

2.6.1.- Preparación de las membranas en ciclo nitrato

Las membranas "Permaplex A-20", como se ha indicado antes, son suministradas en el comercio en ciclo cloruro. Puesto que se iba a estudiar la retención de iones cloruro, además de fluoruro, bromuro y ioduro, era necesario proceder a cambiar previamente los citados iones cloruro por otro anión. Tras una serie de consideraciones referentes a la estabilidad de las membranas en diferentes medios, a las posibles interferencias en los métodos analíticos a utilizar, así como a la vista de los antecedentes bibliográficos, optamos por pasar las membranas a ciclo nitrato.

Para transformar las membranas "Permaplex A-20" de ciclo cloruro en ciclo nitrato, cincuenta de ellas fueron tratadas con 400 ml. de una disolución 0'5N de nitrato sódico, y en todos los casos se agitó intermitentemente durante un tiempo superior a cuatro horas. Transcurrido este tiempo, en la disolución en equilibrio con las membranas se procedió a ensayar la presencia de iones cloruro. Este tratamiento con disolución 0'5N de nitrato sódico y, posterior ensayo de iones cloruro se repitió durante diez veces. A partir de la quinta vez, el ensayo de cloruro fue negativo. Por ello, se consideró que en todas las posiciones de cambio de las membranas los iones cloruro habían sido sustituídos por iones nitrato.

2.6.2.- Retención de los iones haluro por las membranas

Como células de retención se han utilizado tubos de ensayo de 25 mm de diámetro y 200 mm de longitud, provistos de tapón esmerilado.

En cada célula de retención se colocaron 25 ml de una disolución acuosa de haluro sódico, (excepto en el caso de los iones fluoruro que, para concentraciones superiores a 0'6 M, se utilizó fluoruro potásico) de concentración adecuada, manteniéndola a 0ºC, 15ºC, 32ºC ó 60ºC durante un tiempo suficiente para que se estabilizara dicha temperatura. Transcurrido ese tiempo (y nunca antes de una hora), se añade a la célula de retención una membrana de las características antes indicadas (Apartado 2.5) en ciclo nitrato, la cual se seca previamente con papel de filtro.

A temperatura constante, se mantiene el contacto entre

membrana y disolución de haluro alcalino durante un tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio del proceso de cambio:

$$R^+ - NO_3^- + X^- \; M^+ \rightleftharpoons R^+ - X^- + NO_3^- \; M^+ \; ,$$

Las concentraciones iniciales de las disoluciones utilizadas fueron, para todos los haluros las siguientes:

2×10^{-3} M	3×10^{-2} M	3×10^{-1} M	1,5 M
3 " "	4 " "	4 " "	2,0 "
5 " "	5 " "	6 " "	3,0 "
1×10^{-2} "	1×10^{-1} "	8 " "	4,0 "
2 " "	2 " "	1,0 " "	5,0 "

Los tiempos de contacto entre la membrana y la disolución que contenía los iones de los halógenos variaron entre 24 y 72 horas dependiendo de la naturaleza del anión y de su concentración inicial en la disolución. En todos los casos el tiempo de contacto entre las fases membrana y disolución fué superior al tiempo de equilibrio de retención, el cual fue determinado en la forma que se describirá más adelante.

Transcurrido el oportuno tiempo de contacto entre la membrana y la disolución, se separaron ambas fases. La membrana se lavó a continuación con agua bidestilada hasta una disminución muy notable del contenido de iones del halogeno correspondiente en las aguas de lavado. El número de lavados necesarios para que tal disminución se apreciase varía en función de la concentración de la disolución.

Las membranas lavadas en la forma antes descrita fueron -

tratadas ocho veces con 5 ml cada vez de disolución 0'5N de nitrato sódico, a fin de extraer todos los iones del halógeno correspondiente retenidos en las mismas. Por último, la emembrana y la célula de retención fueron lavadas tres veces sucesivas con agua bidestilada, la cual fue añadida al líquido procedente de las anterio-- res extracciones. La cantidad total de líquido resultante fue analizada siguiendo el método analítico adecuado anteriormente descrito (Apartado 2.4).

Para fijar en ocho el número de extracciones antes indicadas, se realizaron las oportunas experiencias preliminares a fin - de determinar el número mínimo de extracciones a que había de ser sometida la membrana, para extraer todos los iones del halógeno co-- rrespondiente retenidos. Tales experiencias serán descritas más adelante.

2.6.3.- Determinación del tiempo mínimo de equilibrio

Como es bien sabido, el tiempo necesario para obtener el equilibrio de retención suele disminuir a medida que aumenta la concentración de la disolución y a medida que disminuye la temperatura. Por ello, a fin de operar siempre con tiempos mayores que los_- necesarios para obtener el equilibrio, se han determinado éstos en forma aproximada para el intervalo de concentraciones comprendido_ entre 10^{-3} M (dos veces inferior a la concentración inicial mínima_ ensayada) y 10^{-1}M y a las temperaturas a que se ha estudiado el proceso de retención. Para ello, se realizaron experiencias de retención utilizando en todos los casos disoluciones de iones halógenos a las concentraciones siguientes:

1×10^{-3} M	1×10^{-2} M
2×10^{-3} M	2×10^{-2} M
3×10^{-3} M	3×10^{-2} M
5×10^{-3} M	4×10^{-2} M
	5×10^{-2} M
	1×10^{-1} M

En todos los casos, el contacto entre las fases resina y disolución se mantuvo durante tiempos de 12, 24, 48, 72 y 96 horas.

En el caso en que la concentración inicial fué de 1×10^{-3}M, a partir de 24 horas en la disolución final no se observó al reactivo analítico utilizado la presencia de iones Cl^-, Br^- ó I^-, frente al $(NO_3)_2Hg$. Sólo en el caso de los iones F^- se observó que una pequeñísima proporción de los mismos permanecía en disolución (La concentración de la disolución en equilibrio era del orden de 10^{-4}M).

Para las restantes concentraciones ensayadas (de 2×10^{-3}M a 10^{-1}M) se observa que mientras en las disoluciones de Br^- y I^- se ha alcanzado ya el equilibrio a las 24 horas, en la de Cl^- es sólo a las 48 horas cuando se puede afirmar que se ha llegado al equilibrio. Y en las de iones F^- es sólo a las 72 horas cuando, en nuestras condiciones de trabajo, puede afirmarse que se ha alcanzado el equilibrio de retención.

Por cuanto se acaba de exponer para la realización del proceso de retención se fijó el tiempo de contacto entre las fases resina y disolución, para todas las temperaturas de trabajo, en 24 ho

ras para los iones Br^- y I^-, en 48 horas para los Cl^- y en 72 para_ los iones F^-.

2.6.4.- Determinación del número mínimo de extracciones

La determinación del número mínimo de extracciones a que_ había que someter las membranas en equilibrio con las disoluciones_ de los iones de los diferentes halógenos, para tener la seguridad de que la totalidad de los citados iones eran extraídos y posteriormente analizados se operó, para cada uno de los iones, en la siguiente forma:

Se tomaron cuatro membranas en ciclo halógeno, con grado_ de saturación del 100%, y cada una de ellas se llevó a un tubo de - ensayo de las características indicadas en el Apartado 2.6.2. A cada uno de ellos se añadieron 5 ml. de disolución acuosa 0,5N de nitrato sódico, manteniendo el contacto durante un tiempo nunca inferior a tres horas. El sistema se agitó en forma intermitente durante el intervalo de tiempo antes citado; transcurrido el cual se separó - adecuadamente la fase líquida, en la que se determinó la cantidad de iones haluro presentes. Este proceso se repitió diez veces.

2.6.5.- Isotermas de retención

A partir de los resultados analíticos obtenidos siguiendo el método descrito en el Apartado 2.6.2 se ha determinado la concentración en iones haluro de la disolución en equilibrio con las membranas, así como la cantidad de dichos iones retenidos por unidad - de masa de membrana húmeda. La representación de tales datos nos per

mitirá obtener las correspondientes isotermas de retención a las - temperaturas de trabajo de 0ºC, 16ºC, 32ºC y 60ºC $\pm$ 0,1ºC, en todos los casos.

2.7.- DIFUSION DE LOS IONES HALURO RETENIDOS POR LAS MEMBRANAS

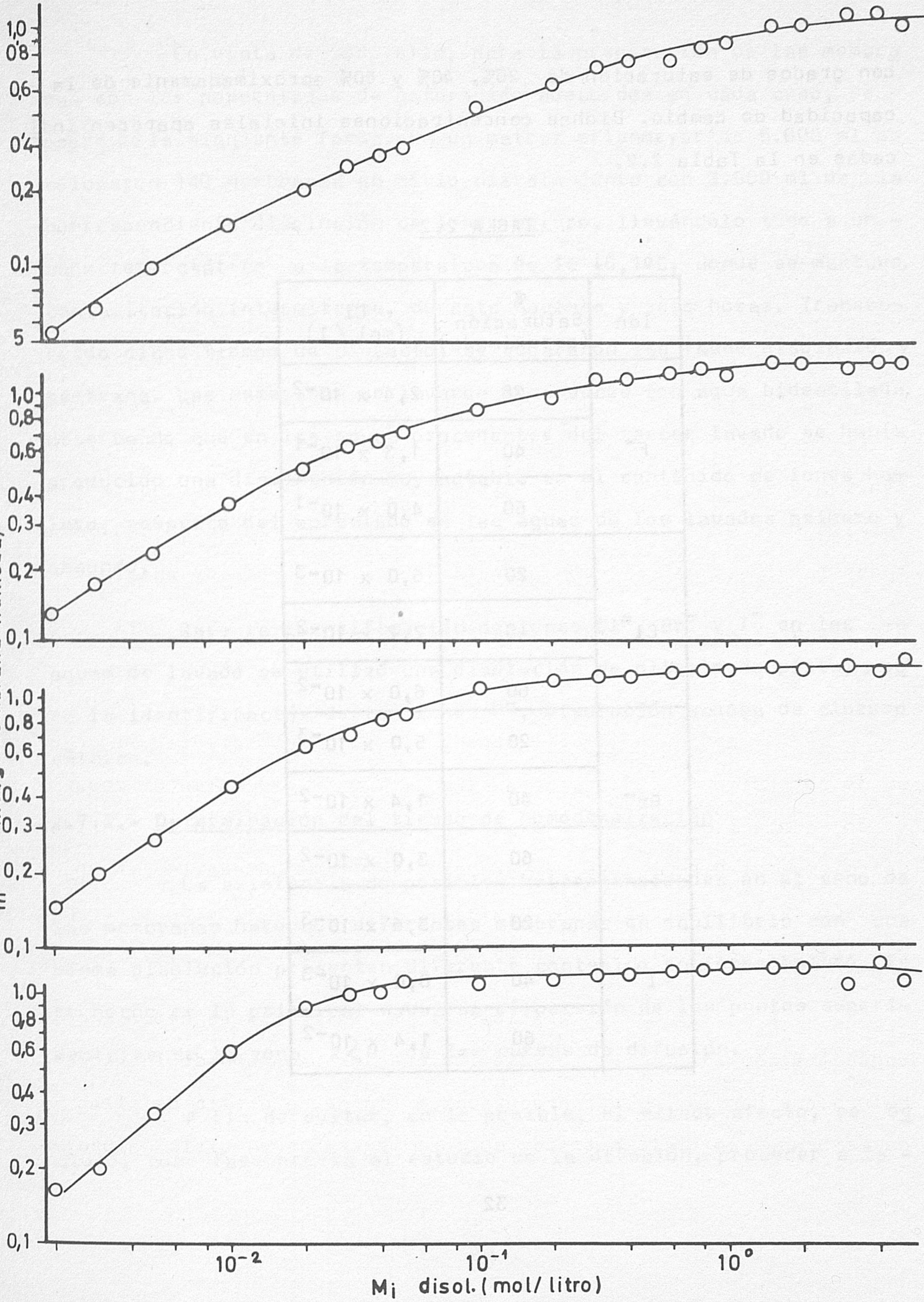
Para el estudio del proceso de retención de los iones haluro por las membrans "Permaplex A-20" se hubo de realizar previa-- mente la transformación de las membranas a ciclo nitrato, asi como determinar en forma aproximada el tiempo mínimo de equilibrio de retención y el número mínimo de extracciones a que era necesario someter las membranas en ciclo haluro a fin de tener la seguridad de que todos los iones haluro eran extraídos para su posterior análisis.

2.7.1.- Preparación de membranas en ciclo haluro a diferentes grados de saturación

A partir de los resultados obtenidos al estudiar el proceso de retención (siguiendo para ello el método experimental descrito en el Apartado 2.6.2) se representó para cada haluro la cantidad del mismo retenido a 16ºC por gramo de membrana húmeda ($\frac{x}{m}$), en - función de la concentración inicial (Ci) de la disolución correspondiente. Las gráficas resultantes aparecen en la Figura 2.4.

A partir de las gráficas de la Figura 2.4 se determinó la concentración inicial de las disoluciones de cada uno de los iones haluro que habrían de ser preparados a fin de, a partir de ellas y de membranas en ciclo nitrato, obtener membranas en ciclo haluro, -

Figura 2.4


1,0
0'8
0,6
0'4
0,2
0,1
5
1,0
0,8
0,6
0,4
0,3
0,2
0,1
x/m = (m. mol/g membrana húmeda)
1,0
0,8
0,6
0,4
0,3
0,2
0,1
1,0
0,8
0,6
0,4
0,3
0,2
0,1
10⁻²
10⁻¹
10°
Mi disol. (mol/ litro)

con grados de saturación de 20%, 40% y 60% aproximadamente de la - capacidad de cambio. Dichas concentraciones iniciales aparecen indi cadas en la Tabla 2.2.

TABLA 2.2

Ión	% Saturación (aproximado)	Ci (mol / l)
F^-	20	$2,4 \times 10^{-2}$
	40	$1,3 \times 10^{-1}$
	60	$4,0 \times 10^{-1}$
Cl^-	20	$6,0 \times 10^{-3}$
	40	$2,2 \times 10^{-2}$
	60	$6,0 \times 10^{-2}$
Br^-	20	$5,0 \times 10^{-3}$
	40	$1,4 \times 10^{-2}$
	60	$3,0 \times 10^{-2}$
I^-	20	$3,6 \times 10^{-3}$
	40	$8,0 \times 10^{-3}$
	60	$1,4 \times 10^{-2}$

En vista de todo ello, para la preparación de las membranas con los porcentajes de saturación adecuados en cada caso, se operó de la siguiente forma. En un matraz erlenmeyer de 5.000 ml se colocaron 140 membranas en ciclo nitrato junto con 3.500 ml de la correspondiente disolución de iones haluro, llevándolo todo a un baño termostático a la temperatura de 16 $\pm$0,1ºC, donde se mantuvo, con agitación intermitente, durante noventa y seis horas. Transcurrido dicho tiempo de contacto, se separaron las fases disolución y membrana. Las membranas se lavaron tres veces con agua bidestilada, observando que en las aguas procedentes del tercer lavado se había producido una disminución muy notable en el contenido de iones haluro, respecto del apreciado en las aguas de los lavados primero y segundo.

Para la identificación de iones Cl^-, Br^- y I^- en las aguas de lavado se utilizó una disolución de nitrato de plata; y para la identificación de los iones F^-, disolución acuosa de cloruro cálcico.

2.7.2.- Determinación del tiempo de homogeneización

La existencia de posibles heterogeneidades en el seno de las membranas hace que diferentes membranas en equilibrio con una misma disolución presenten diferente contenido en iones haluro. Este hecho es la principal causa de dispersión de los puntos experimentales de la zona $x < 0$ de las curvas de difusión.

A fin de evitar, en lo posible, el citado efecto, se decidió, como fase previa al estudio de la difusión, proceder a la -

homogeneización de las membranas en ciclo haluro que habían de ser utilizadas en el proceso de difusión. Para ello, el grupo de 140 membranas en ciclo haluro preparadas en la forma antes descrita - (Apartado 2.7.1) se colocó en la célula de difusión, (la cual será descrita en el Apartado 2.7.4) donde, a la temperatura constante de 40ºC, se mantuvo durante períodos de tiempo previamente fijados. Dichos tiempos fueron de 72, 96 y 120 horas, en todos los casos. Transcurrido dicho tiempo, y a fin de comprobar la bondad del proceso de homogeneización, se tomaron las membranas que en esta columna de autodifusión ocupaban las posiciones números 6, 37, 70, 102 y 135, despreciando en todos los casos las cinco primeras y las cinco últimas membranas de la citada columna de autodifusión.

Se pudo observar que, aún cuando no se obtenía una homogeneización perfecta en ningún caso, los resultados más satifactorios se obtuvieron para un tiempo de autodifusión de 96 horas. Por ello, se fijó este tiempo como el más adecuado para nuestras experiencias de homogeneización, todas las cuales se llevaron a cabo por autodifusión a 40ºC durante 96 horas.

2.7.3.- Determinación del tiempo de difusión

La fijación del tiempo de contacto entre las semicolumnas inicialmente en ciclo haluro y en ciclo nitrato, así como el número de membranas que habrían de constituir cada una de tales semicolumnas, fue objeto de un cuidadoso estudio previo.

Por analogía con otros trabajos de este tipo realizados anteriormente en este Departamento de Química Inorgánica (9) (99)

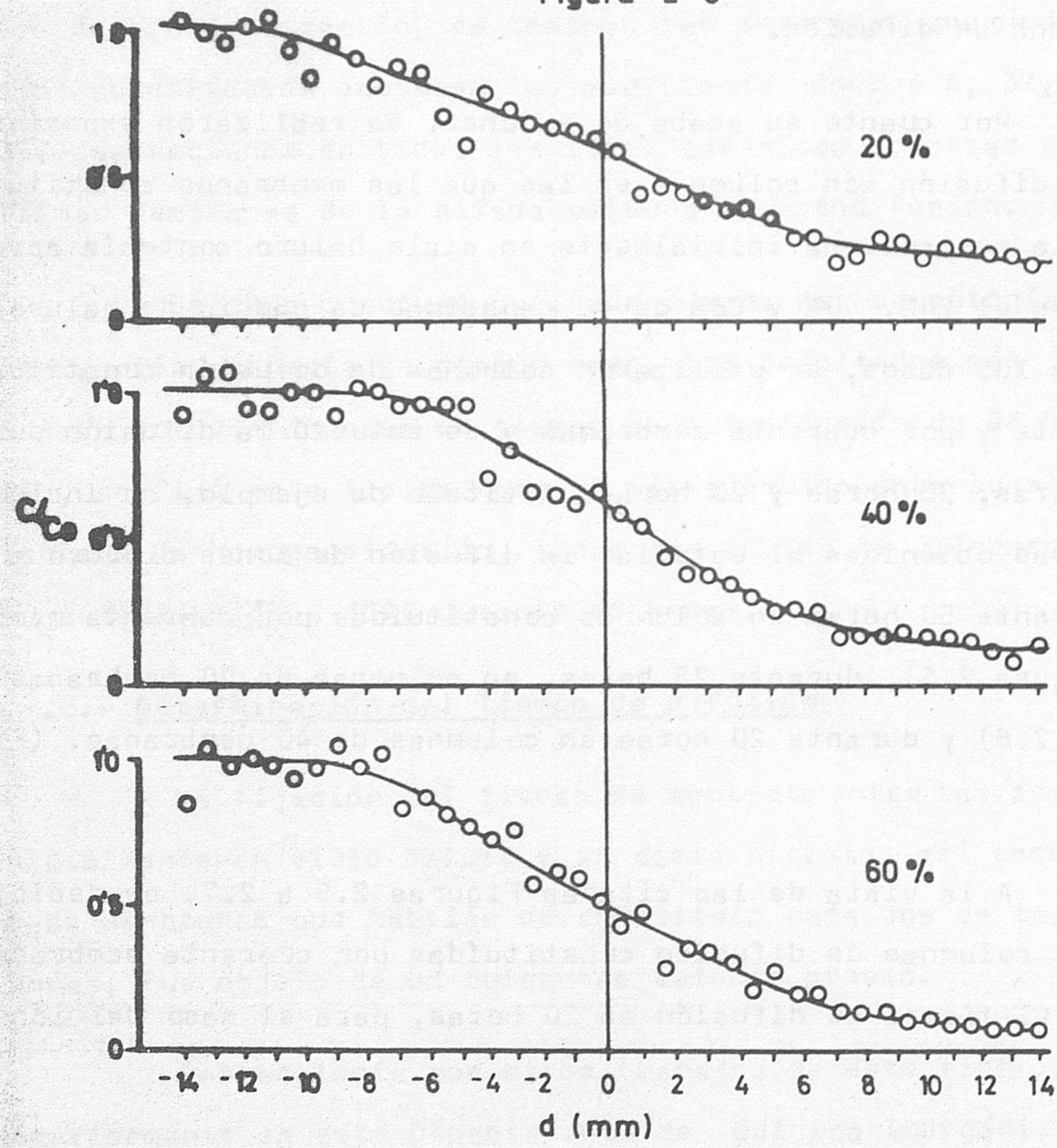
(100), se pensó que cada semicolumna podría estar constituída por diez membranas y que el tiempo de difusión podría ser de cincuenta horas. No obstante, es obvio señalar que, antes de iniciar la realización sistemática de las experiencias de difusión había de tenerse la seguridad de que las curvas de difusión que se obtuviesen aparecerían bien definidas y que, incluso a la temperatura de 60ºC, - los iones haluro no llegasen, en su proceso de difusión, hasta las membranas inicialmente en ciclo nitrato situadas en el extremo de la columna de difusión.

Por cuanto se acaba de exponer, se realizaron experien-- cias de difusión con columnas en las que las membranas constituyentes de la semicolumna inicialmente en ciclo haluro contenía aproximadamente el 20%, 40% y 60% de su capacidad de cambio de haluros . En todos los casos, se utilizaron columnas de difusión constituídas por veinte y por cuarenta membranas y se estudió la difusión durante 50 horas, 25 horas y 20 horas. A título de ejemplo, se incluyen las curvas obtenidas al estudiar la difusión de iones cloruro a - 60ºC durante 50 horas en columnas constituídas por cuarenta membranas (Figura 2.5), durante 25 horas, en columnas de 20 membranas - (Figura 2.6) y durante 20 horas en columnas de 40 membranas. (Figura 2.7).

A la vista de las citadas Figuras 2.5 a 2.7, se decidió utilizar columnas de difusión constituídas por cuarenta membranas y fijar el tiempo de difusión en 20 horas, para el caso del ión - cloruro.

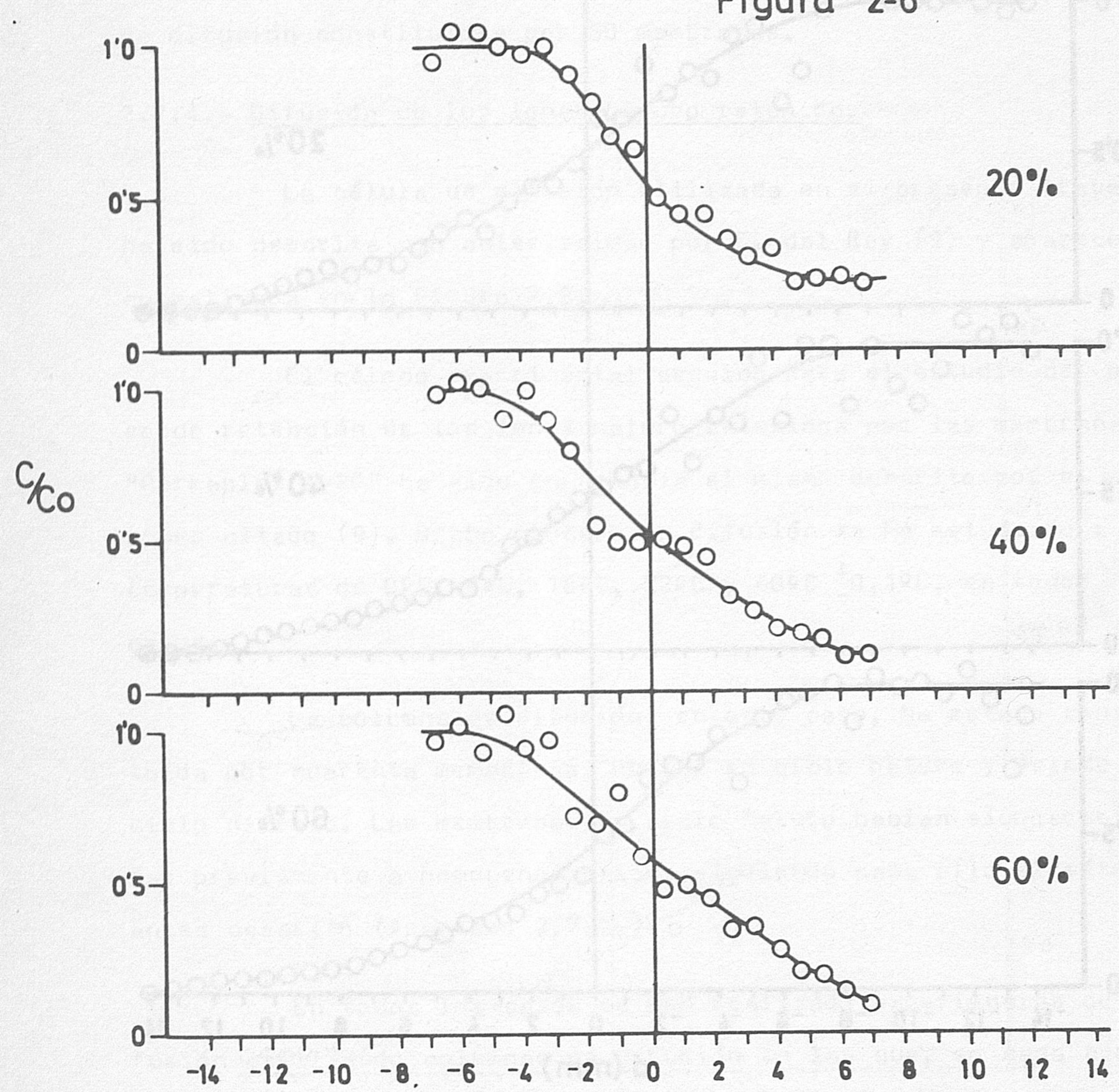
Curvas de Difusión de iones Cl^- a T= 60° C durante 50 horas

Figura 2-5



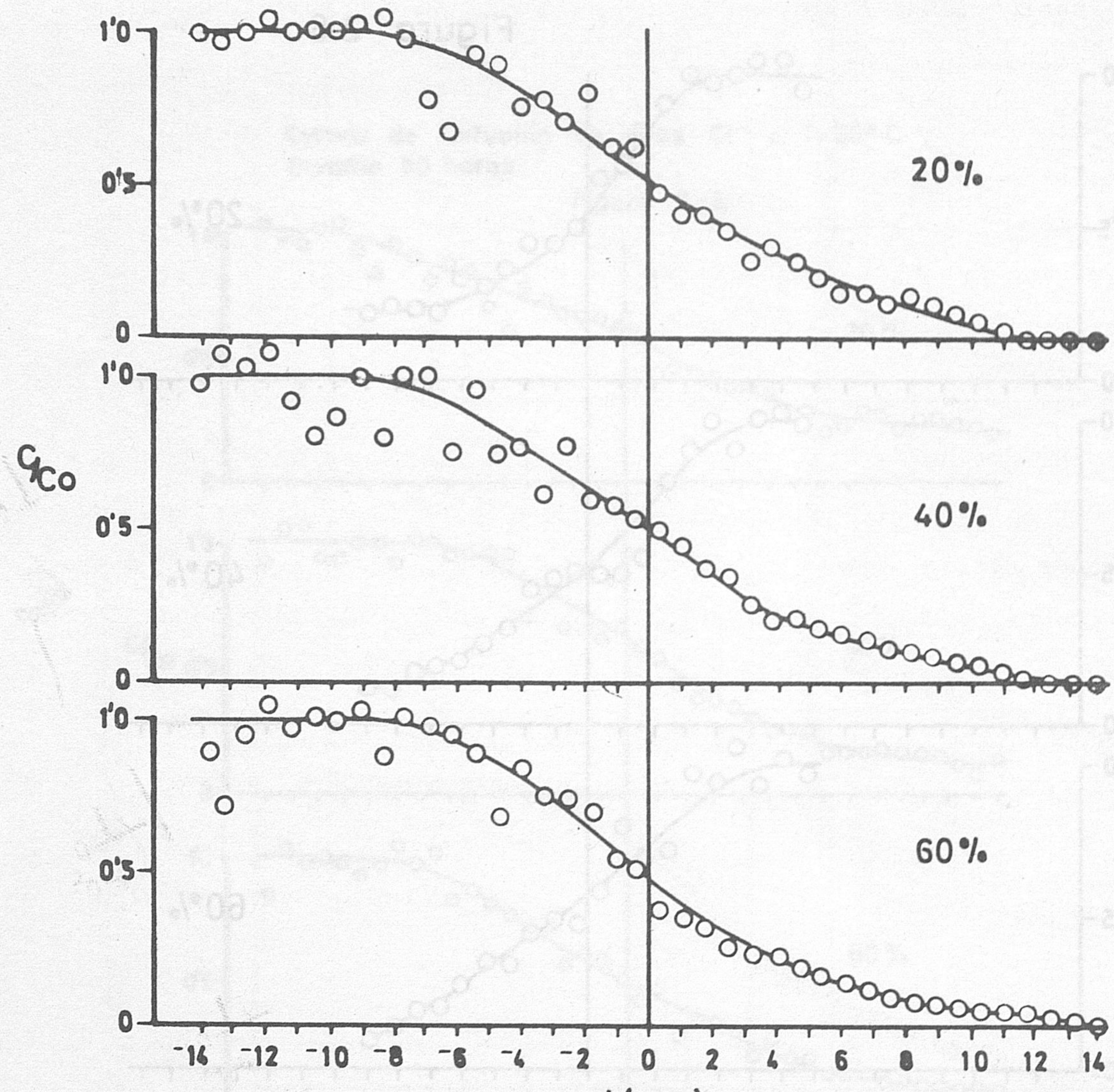
Curvas de Difusión de iones Cl^-
a T= 60° C durante 25 horas

Figura 2-6



Curvas de Difusión de iones Cl^-
a T = 60° C durante 20 horas

Figura 2-7



Análogas experiencias y resultados nos llevaron a exten der las citadas conclusiones a todos los iones haluro estudiados, exceptuando los iones fluoruro en los que, únicamente para la tem peratura de 60ºC, a la vista de los resultados obtenidos en estas experiencias previas, se estimó convenientemente utilizar columnas de difusión constituídas por 50 membranas.

2.7.4.- Difusión de los iones haluro retenidos

La célula de difusión utilizada en el presente trabajo_ ha sido descrita con anterioridad por F. del Rey (9) y aparece es quematizada en la Figura 2.8.

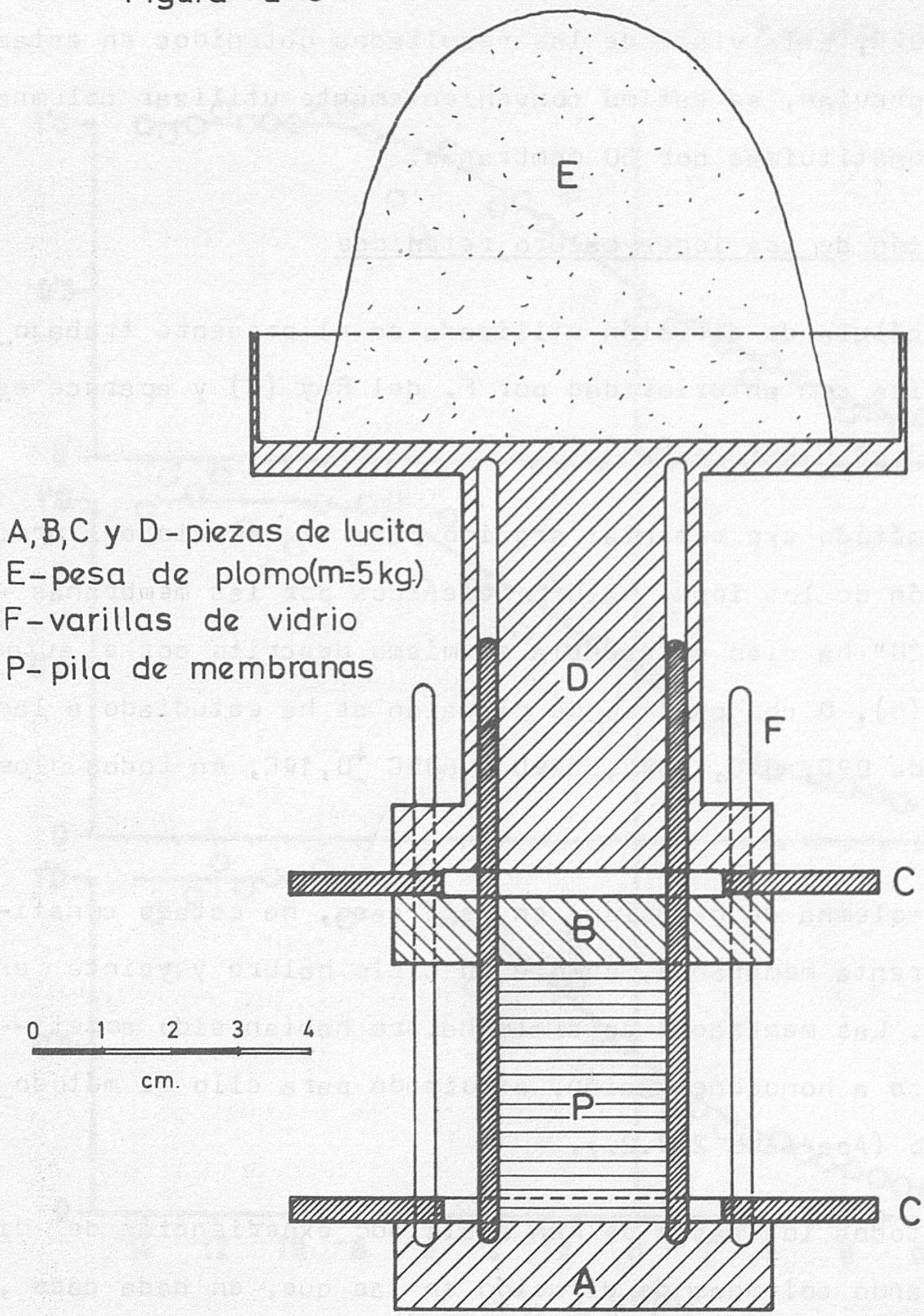
El método experimental seguido para el estudio del proce so de retención de los iones haluro retenidos por las membranas - "Permaplex A-20" ha sido en esencia el mismo descrito por el autor antes citado (9). Dicho proceso de difusión se ha estudiado a las temperaturas de 0ºC, 8ºC, 18ºC, 32ºC y 60ºC $\pm$0,1ºC, en todos los casos.

La columna de difusión, en este caso, ha estado constituída por cuarenta membranas, veinte en ciclo haluro y veinte en ciclo nitrato. Las membranas en ciclo haluro habían sido sometidas previamente a homogeneización, siguiendo para ello el método_ antes descrito (Apartado 2.7.2.).

En todos los casos se han realizado experiencias de difusión utilizando columnas de difusión en las que, en cada caso , las membranas de la semicolumna en ciclo haluro tenían grados de saturación del orden de 20%, 40% y 60% de la capacidad de cambio.

Célula de Difusión

Figura 2-8



El tiempo de difusión fué, en todos los casos, de veinte horas. Transcurrido este tiempo, las membranas constituyentes de - las columnas de difusión fueron separadas y cada una de ellas sometida a extracción con ocho porciones de cinco mililitros de disolución 0,5N de nitrato sódico cada una, siguiendo el método descrito en el Apartado 2.6.2.

Los líquidos extraídos fueron analizados siguiendo el método adecuado en cada caso (Véase apartado 2.4).

A partir de los correspondientes resultados analíticos - es posible obtener las curvas de difusión, y, de ellas, los coeficientes de difusión y otras magnitudes relacionadas con los mismos.

2.8.- TRANSPORTE DE LOS IONES HALURO A TRAVES DE AGUA

Una de las más importantes causas de error, al estudiar el proceso de difusión de iones retenidos en un dispositivo experimental como el usado por nosotros, podría ser el hecho de que los iones haluro retenidos por las membranas inicialmente en este ciclo pasasen al agua del baño en que se encuentra sumergida la columna de difusión y que, las membranas inicialmente en ciclo nitrato los retuviesen desde allí. En tal caso es obvio señalar que, por una - parte el contenido en iones haluro de la semicolumna superior, inicialmente en ciclo nitrato, presentaría al final del proceso de difusión un contenido en iones haluro superior al que hubiese alcanzado si dichos iones llegasen a la misma únicamente mediante el proceso de difusión que tiene lugar en la columna como consecuencia -

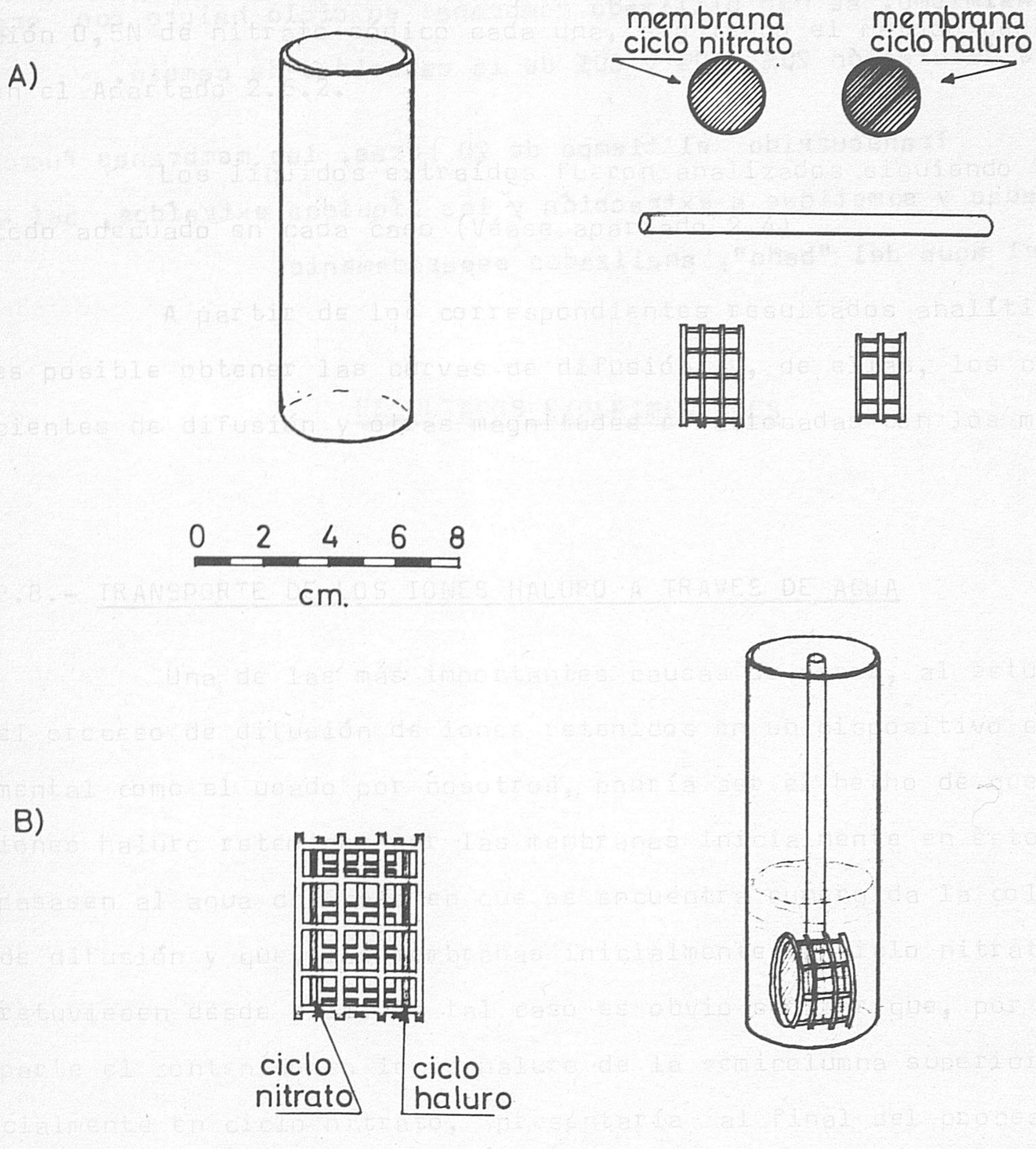
de la existencia de un gradiente de concentración. Por otra parte, en el agua del citado "baño" quedarían iones haluro en disolución de forma que la cantidad total de éstos que al final del proceso se encuentren en la semicolumna superior sería inferior a la cantidad total transferida por la semicolumna inferior.

La magnitud de los citados efectos de transferencia de iones haluro y de permanencia de éstos en el agua del "baño" podría originar errores apreciables a la hora de interpretar adecuadamente los resultados experimentales. Por ello, y a fin de tener una idea de este efecto al menos de valor semicuantitativo, se ha procedido a estudiar, en las mismas condiciones experimentales que la difusióh, la magnitud de los procesos de transferencia antes citados.

El método experimental seguido para el estudio de la transferencia de los iones haluro a través del agua del "baño" es el mismo que ha sido descrito anteriormente por del Rey (9) como sistema "estático". Dicho sistema (*) aparece esquematizado en la Figura 2.9 en la que se observa que las membranas en ciclo haluro y en ciclo nitrato aparecen colocadas paralelamente, en posición vertical, a una distancia de 14 mm. (distancia existente entre los centros de cada una de las dos semicolumnas de 20 membranas, constituyentes de la columna de difusión.

(*) Agradecemos al Dr. del Rey que nos haya facilitado el dispositivo experimental, así como la Figura 2.9.

Figura 2-9


A)
membrana ciclo nitrato
membrana ciclo haluro
0 2 4 6 8
cm.
B)
ciclo nitrato
ciclo haluro
0 1 2 3 4
cm.

Igual que en el caso de la difusión, este proceso de -- transferencia ha sido estudiado a las temperaturas de 0ºC, 8ºC, - 16ºC, 32ºC y 60ºC, durante un tiempo de 20 horas en todos los casos. Asimismo, se han utilizado membranas en ciclo haluro con grados de saturación 20%, 40% y 60% de la capacidad de cambio.

Transcurrido el tiempo de 20 horas, las membranas fueron separadas y sometidas a extracción y los líquidos extraídos, así - como el agua del "baño", analizados separadamente.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.- DETERMINACION DEL NUMERO MINIMO DE EXTRACCIONES

Siguiendo el método experimental descrito en el Apartado 2.6.4, se ha determinado el número mínimo de extracciones a que habían de ser sometidas las membranas a fin de tener la seguridad de que todos los iones haluro retenidos en las mismas son, extraídos, para su posterior análisis.

Considerando como caso más desfavorable aquel en el que las membranas en ciclo haluro se hallaban totalmente saturadas, se decidió operar en tales condiciones, a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos para las membranas en ciclo F^-, Cl^-, Br^- y I^-, aparecen representados en la Figura 3.1, en la que se observa que la facilidad de extracción de los iones haluro con disolución 0,5N de NO_3Na disminuye a medida que el radio iónico aumenta. Asimismo, se puede afirmar que, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, basta efectuar cuatro extracciones para desplazar totalmente los iones F^-, Cl^- ó Br^- previamente retenidos por las membranas "Permaplex A-20". En el caso de los iones I^-, han de efectuarse seis extracciones para desplazar todos los I^- retenidos.

A la vista de los resultados antes expuesto se optó por fijar en ocho el número de extracciones a efectuar en todos los casos, a fin de tener la seguridad de que los iones haluro eran total

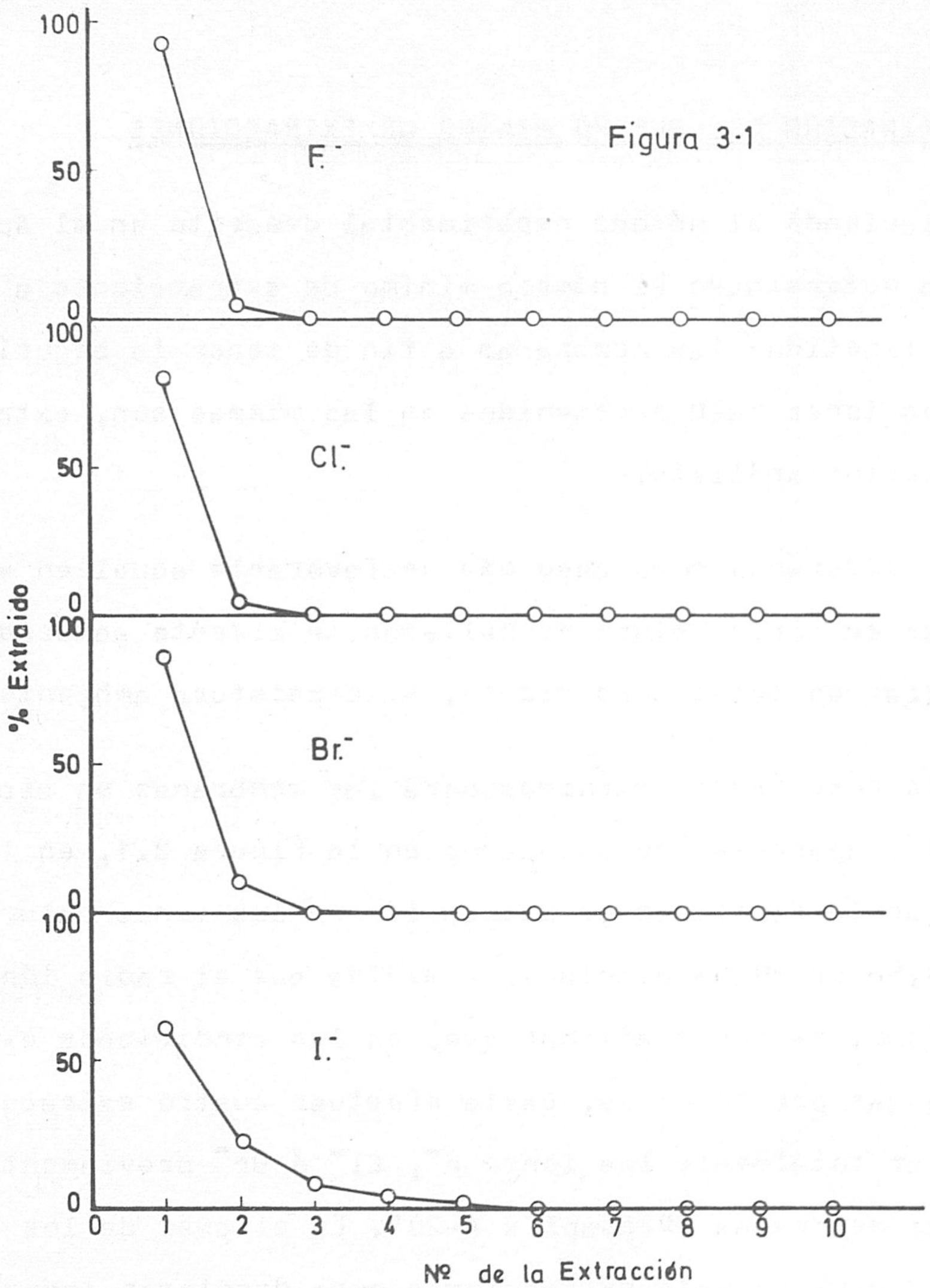

100
50
0
100
50
0
100
50
0
100
50
0
F⁻
Cl⁻
Br⁻
I⁻
% Extraido
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Nº de la Extracción

Figura 3-1

mente extraídos en todos los casos.

3.2.- RETENCION DE IONES HALURO POR LAS MEMBRANAS

Teniendo muy en cuenta las consideraciones expuestas en - el Apartado 2.6, y siguiendo el método experimental allí descrito, se han determinado las cantidades de ión haluro retenido por gramo de membrana húmeda ($\frac{x}{m}$), así como la concentración final, C, en ión haluro de la disolución en equilibrio con las membranas. Los correspondientes valores de $\frac{x}{m}$ y de C aparecen indicados en las Tablas - 3.1 a 3.16.

Al representar los valores de $\frac{x}{m}$ en función de C se obtienen las isotermas de retención de las Figuras 3.2 a 3.5.

Siguiendo a Gaitán (101), hemos considerado de utilidad representar las isotermas de retención $\frac{x}{m} = f(C)$ en una escala doble logarítmica, ya que tal representación permite poner de manifiesto con mayor claridad los cambios de pendiente y los puntos singulares de las isotermas que pueden aportar información acerca de la magnitud y naturaleza del citado proceso de retención. Como resultado de esta representación, se han obtenido las Figuras 3.6 a 3.9.

3.3.- DIFUSION DE LOS IONES HALURO RETENIDOS

La preparación de las membranas en ciclo haluro a diferentes grados de saturación se realizó siguiendo el método descrito en

TABLA 3.1

RETENCION DE IONES F^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 0ºC

x/m $\left(\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}\right)$	C (mol/l)
0'050	0'0013
0'063	0'0021
0'085	0'0038
0'120	0'0081
0'164	0'018
0'185	0'027
0'255	0'037
0'252	0'047
0'308	0'096
0'405	0'194
0'516	0'293
0'554	0'392
0'621	0'592
0'651	0'791
0'751	0'990
0'839	1'489
0'889	1'988
1'015	2'986
0'943	3'977
0'996	4'986

TABLA 3.2

RETENCION DE IONES F^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 16ºC

x/m $\left(\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}\right)$	C (mol/l)
0'053	0'0012
0'067	0'0020
0'095	0'0036
0'144	0'008
0'200	0'017
0'249	0'027
0'270	0'036
0'290	0'046
0'428	0'094
0'516	0'193
0'636	0'291
0'656	0'391
0'648	0'591
0'742	0'790
0'798	0'989
0'924	1'487
0'936	1'987
1'032	2'986
1'044	3'986
0'927	4'987

TABLA 3.3

RETENCION DE IONES F^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 32ºC

$\frac{x}{m}$ ($\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}$)	C (mol/l)
0'059	0'0012
0'079	0'0019
0'107	0'0035
0'164	0'0077
0'223	0'017
0'264	0'026
0'296	0'036
0'305	0'046
0'427	0'094
0'531	0'193
0'648	0'291
0'610	0'392
0'666	0'591
0'865	0'788
0'877	0'988
0'924	1'487
1'153	1'984
1'068	2'985
1'314	3'982
1'211	4'983

TABLA 3.4

RETENCION DE IONES F^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 60ºC

$\frac{x}{m}$ ($\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}$)	C (mol/l)
0'067	0'0010
0'088	0'0018
0'129	0'0032
0'190	0'0072
0'273	0'016
0'340	0'025
0'377	0'035
0'381	0'044
0'540	0'093
0'670	0'191
0'760	0'290
0'783	0'389
0'862	0'588
0'937	0'787
0'978	0'987
1'068	1'485
1'103	1'985
1'103	2'985
1'226	3'983
1'030	4'986

TABLA 3.5

RETENCION DE IONES Cl^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 0ºC

$\left(\frac{x}{m}\right)$ $\left(\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}\right)$	C (mol/l)
0'126	0'0002
0'179	0'0005
0'229	0'0018
0'346	0'0052
0'500	0'013
0'577	0'020
0'607	0'032
0'672	0'041
0'745	0'090
0'944	0'137
1'035	0'286
1'059	0'386
1'129	0'585
1'205	0'784
1'264	0'983
1'229	1'483
1'264	1'983
1'348	2'982
1'332	3'982
1'310	4'982

TABLA 3.6

RETENCION DE IONES Cl^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 16ºC

x/m $\left(\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}\right)$	C (mol/l)
0'126	0'0002
0'167	0'0007
0'222	0'0019
0'352	0'0052
0'472	0'014
0'613	0'022
0'619	0'032
0'692	0'041
0'815	0'089
0'924	0'187
1'009	0'286
1'076	0'385
1'137	0'584
1'203	0'784
1'153	0'984
1'332	1'482
1'308	1'982
1'240	2'983
1'308	3'982
1'308	4'982

TABLA 3.7

RETENCION DE IONES Cl^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 32ºC

x / m (mmol. / g. memb. húmeda)	C (mol /l)
0'126	0'0002
0'167	0'0007
0'229	0'0013
0'334	0'0054
0'472	0'014
0'575	0'022
0'653	0'031
0'730	0'040
0'915	0'088
1'000	0'186
1'006	0'286
1'100	0'385
1'156	0'584
1'194	0'784
1'257	0'983
1'312	1'482
1'359	1'981
1'208	2'984
1'353	3'982
1'278	4'983

TABLA 3.8

RETENCION DE IONES Cl^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 60ºC

x/m $\left(\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}\right)$	C (mol/l)
0'126	0'0002
0'167	0'0007
0'243	0'0016
0'350	0'0052
0'502	0'013
0'622	0'022
0'701	0'030
0'768	0'040
0'947	0'087
1'038	0'186
1'050	0'286
1'103	0'385
1'226	0'583
1'238	0'783
1'255	0'983
1'314	1'482
1'232	1'983
1'285	2'982
1'355	3'982
1'337	4'982

TABLA 3.9

RETENCION DE IONES Br^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 0ºC

x/m $\left(\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}\right)$	C (mol/l)
0'144	0'00004
0'202	0'0002
0'274	0'0012
0'446	0'0039
0'676	0'011
0'815	0'019
0'885	0'028
0'944	0'037
1'079	0'085
1'130	0'185
1'264	0'283
1'211	0'383
1'340	0'582
1'334	0'782
1'369	0'981
1'433	1'517
1'363	1'981
1'348	3'055
1'386	4'032
1'449	5'044

TABLA 3.10

RETENCION DE IONES Br^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 16ºC

x / m (mmol. / g. memb. húmeda)	C (mol /1)
0'144	0'00004
0'202	0'0002
0'279	0'0012
0'449	0'0040
0'666	0'011
0'738	0'020
0'845	0'028
0'897	0'038
1'123	0'085
1'173	0'184
1'217	0'283
1'264	0'383
1'223	0'583
1'299	0'782
1'284	0'982
1'377	1'518
1'308	1'982
1'344	3'055
1'308	4'033
1'431	5'044

TABLA 3.11

RETENCION DE IONES Br^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 32ºC

x/m ($\frac{mmol.}{g.\ memb.\ húmeda}$)	C (mol/l)
0'141	0'00008
0'202	0'00024
0'293	0'0012
0'424	0'0047
0'669	0'011
0'774	0'019
0'836	0'029
0'934	0'037
1'106	0'085
1'094	0'185
1'183	0'284
1'179	0'384
1'220	0'583
1'326	0'782
1'241	0'983
1'293	1'519
1'327	1'982
1'484	3'053
1'355	4'033
1'405	5'045

TABLA 3.12

RETENCION DE IONES Br^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 60ºC

x / m (mmol. / g. memb. húmeda)	C (mol /l)
0'144	0'00004
0'282	0'00024
0'290	0'0012
0'460	0'0039
0'672	0'011
0'763	0'020
0'890	0'028
0'921	0'038
1'048	0'086
1'195	0'184
1'153	0'284
1'226	0'383
1'276	0'583
1'255	0'783
1'314	0'982
1'367	1'519
1'417	1'981
1'337	3'095
1'299	3'954
1'337	4'943

TABLA 3.13

RETENCION DE IONES I^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 0ºC

x / m (mmol. / g. memb. húmeda)	C (mol/l)
0'144	0'00004
0'202	0'00024
0'314	0'0007
0'583	0'002
0'918	0'007
1'029	0'016
1'085	0'025
1'118	0'035
1'194	0'084
1'059	0'186
1'196	0'284
1'229	0'383
1'238	0'583
1'176	0'784
1'238	0'983
1'238	1'443
1'317	1'982
1'232	2'903
1'264	3'823
1'288	4'692

TABLA 3.14

RETENCION DE IONES I^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 16ºC

x/m $\left(\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}\right)$	C (mol/l)
0'144	0'00004
0'202	0'00024
0'335	0'0004
0'601	0'002
0'895	0'008
1'012	0'016
1'019	0'026
1'134	0'035
1'120	0'035
1'164	0'184
1'194	0'284
1'220	0'383
1'222	0'583
1'226	0'783
1'238	0'983
1'249	1'443
1'248	2'041
1'126	2'905
1'373	3'821
1'147	4'694

TABLA 3.15

RETENCION DE IONES I^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 32ºC

$\frac{x}{m}$ ($\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}$)	C (mol/l)
0'144	0'00004
0'200	0'00028
0'328	0'0005
0'531	0'003
0'874	0'008
1'035	0'016
1'059	0'026
1'097	0'035
1'156	0'084
1'191	0'184
1'197	0'284
1'214	0'383
1'214	0'583
1'236	0'783
1'273	0'983
1'256	1'443
1'311	2'040
1'317	2'902
1'203	3'884
1'217	4'783

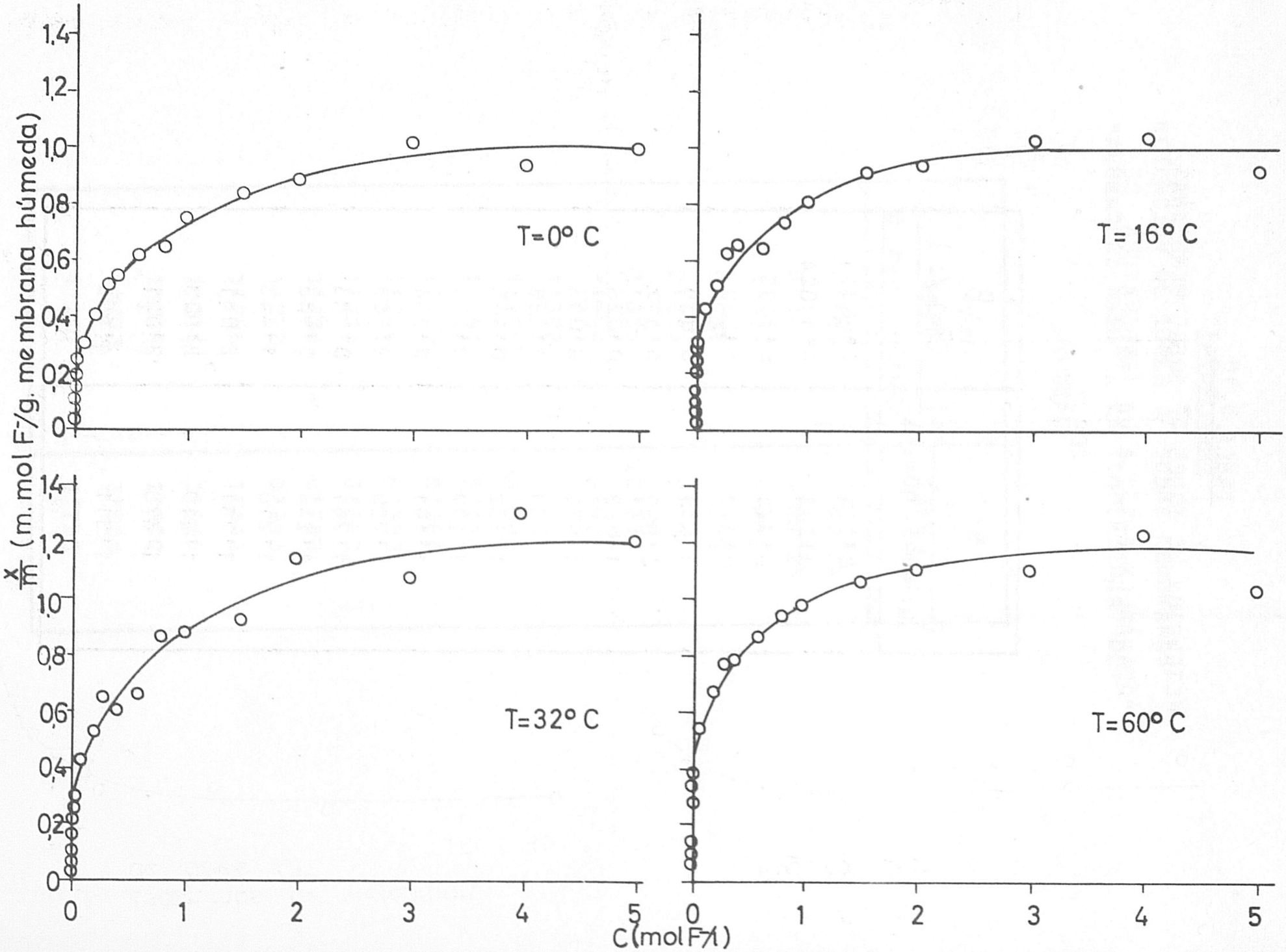
TABLA 3.16

RETENCION DE IONES I^- SOBRE MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20" A LA TEMPERATURA DE 60ºC

x/m ($\frac{\text{mmol.}}{\text{g. memb. húmeda}}$)	C (mol/l)
0'144	0'00004
0'202	0'00024
0'326	0'0005
0'572	0'002
0'810	0'009
0'959	0'017
1'082	0'025
1'071	0'035
1'088	0'085
1'132	0'135
1'197	0'284
1'191	0'384
1'220	0'583
1'261	0'783
1'244	0'983
1'218	1'443
1'261	2'041
1'219	2'903
1'376	3'021
1'311	4'692

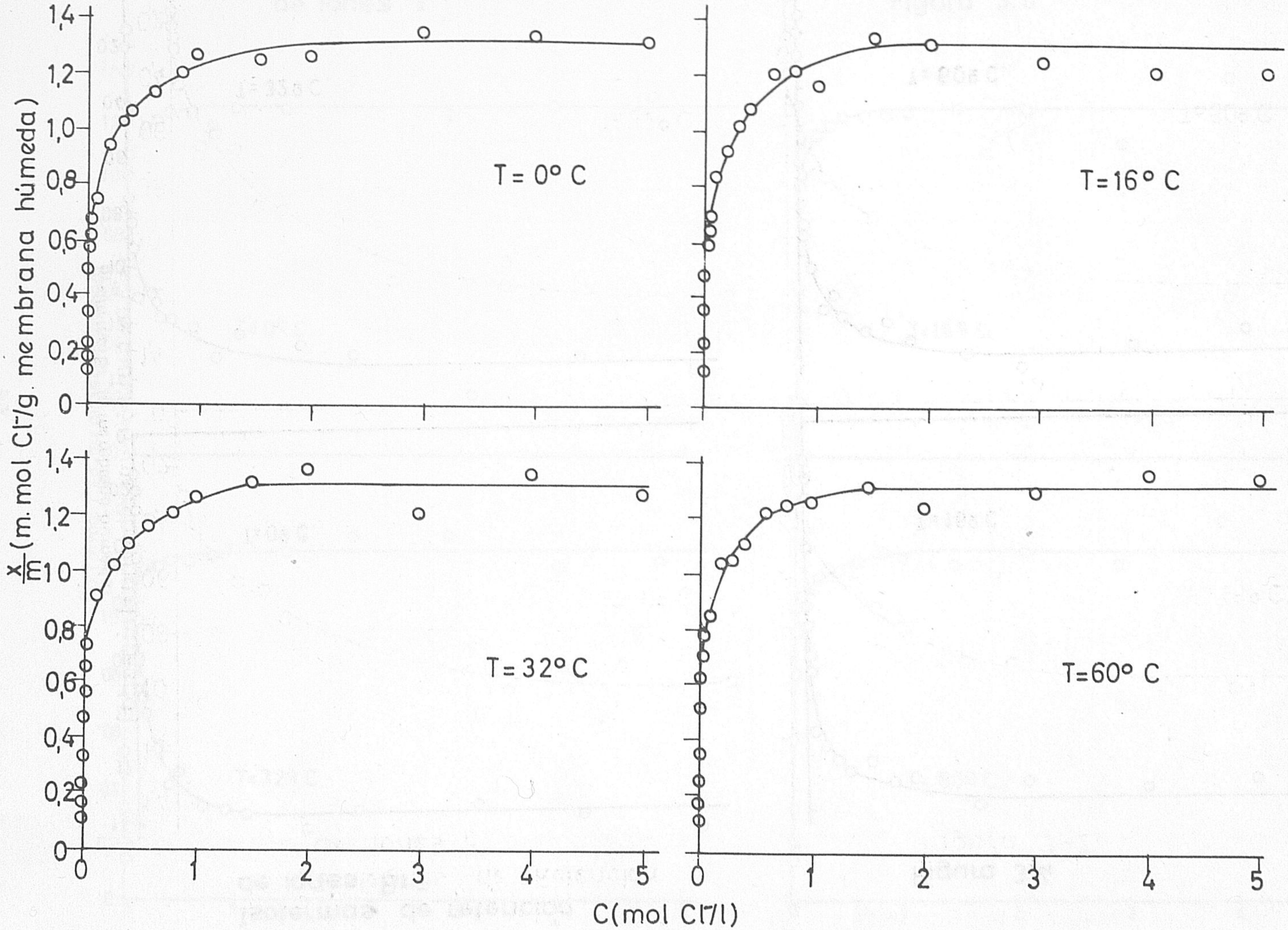
Isotermas de Retención
de Iones F^-

Figura 3-2



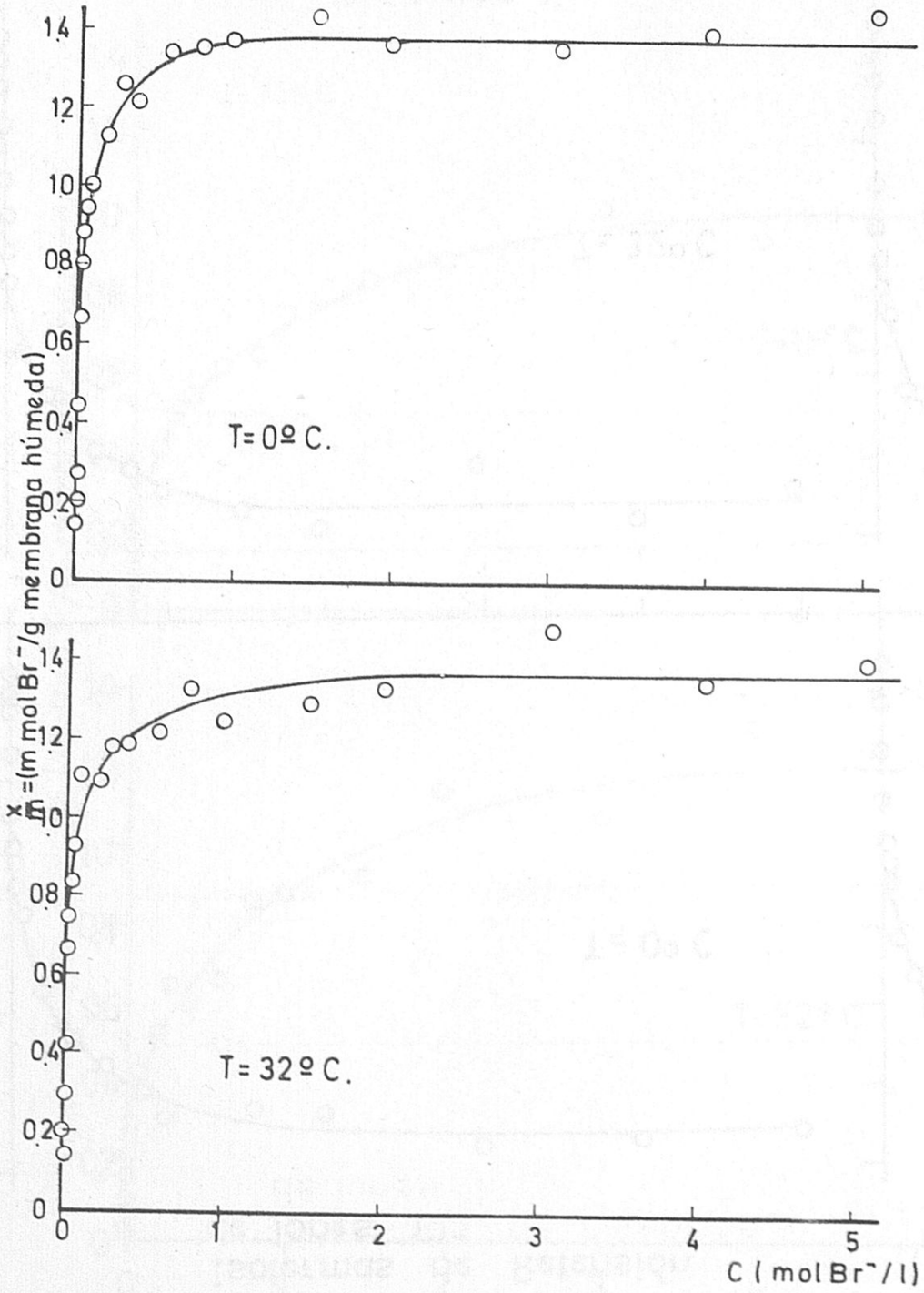
Isotermas de Retensión
de iones Cl^-

Figura. 3-3



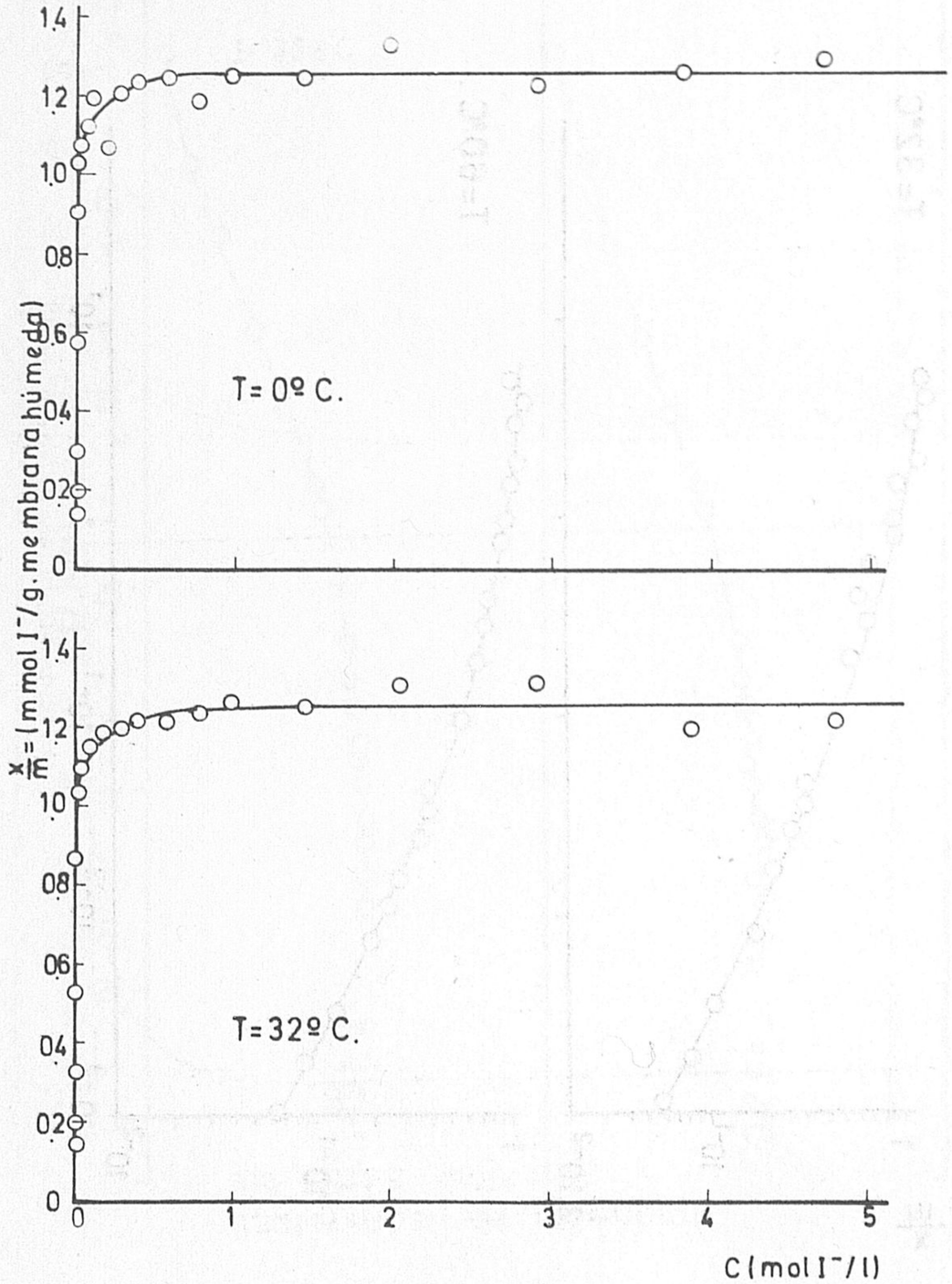
Isotermas de retención
de iones Br^-

Figura 3.4



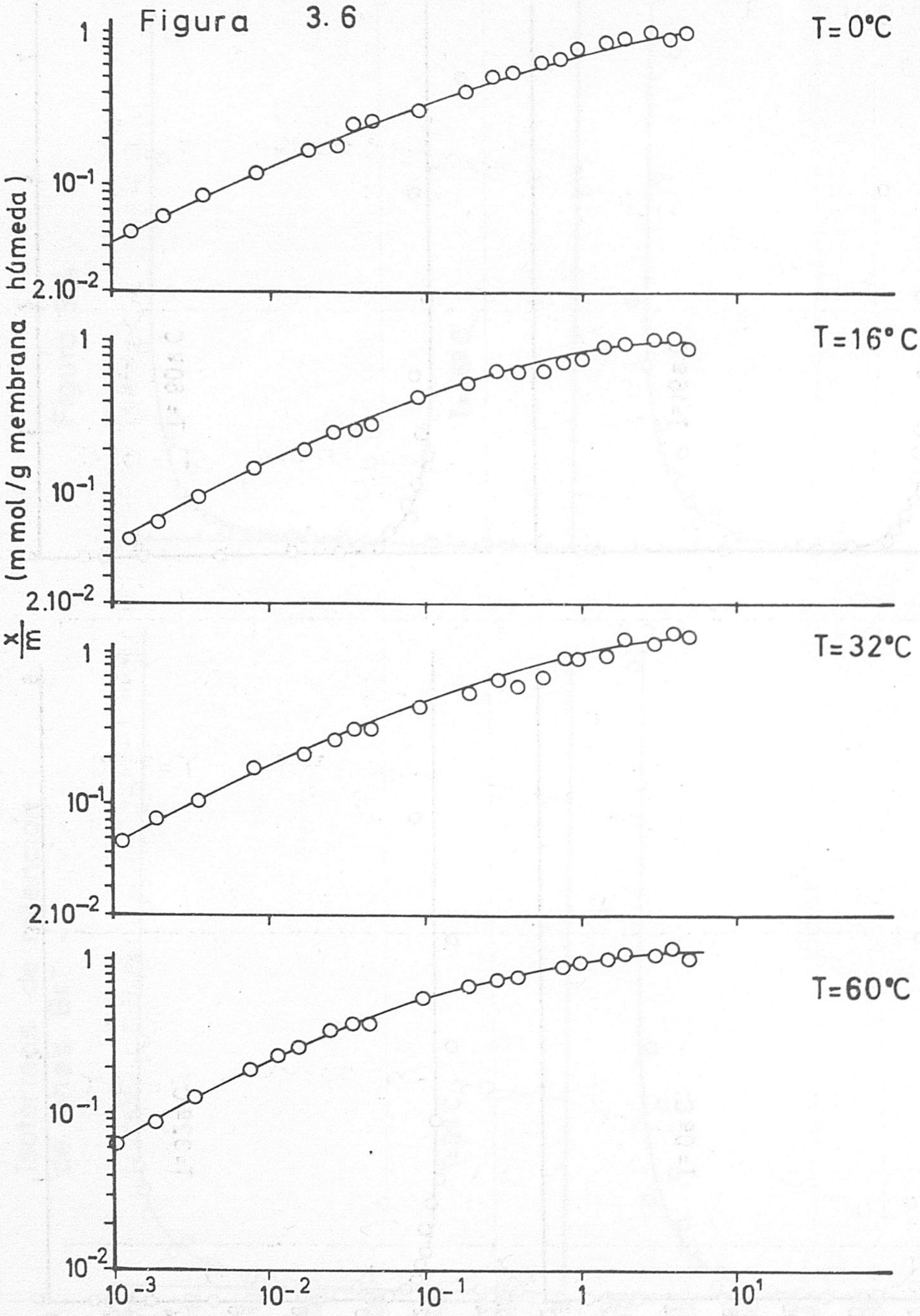
Isotermas de retención de iones I^-

Figura 3.5



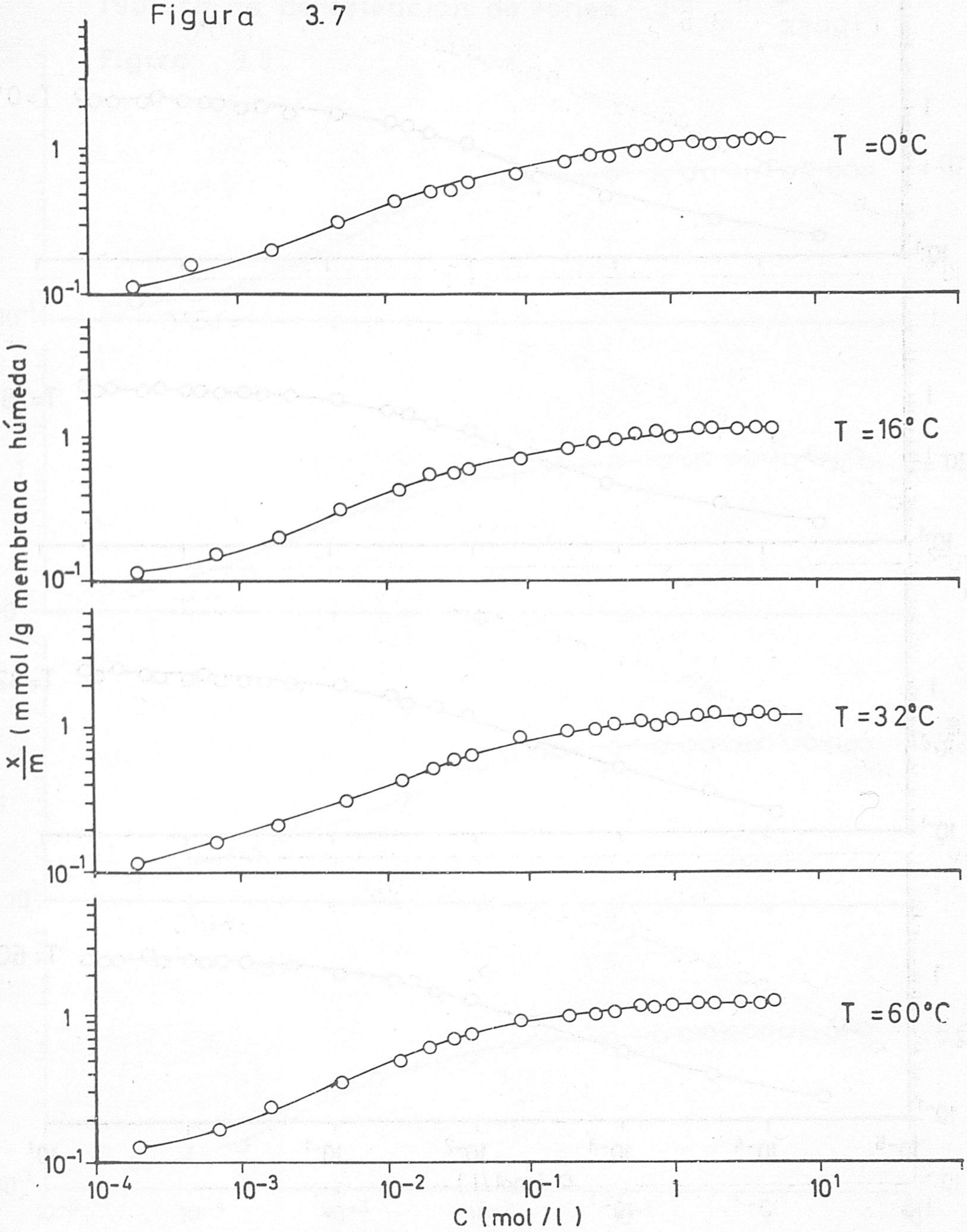
Isotermas de retencion de iones F^-

Figura 3.6



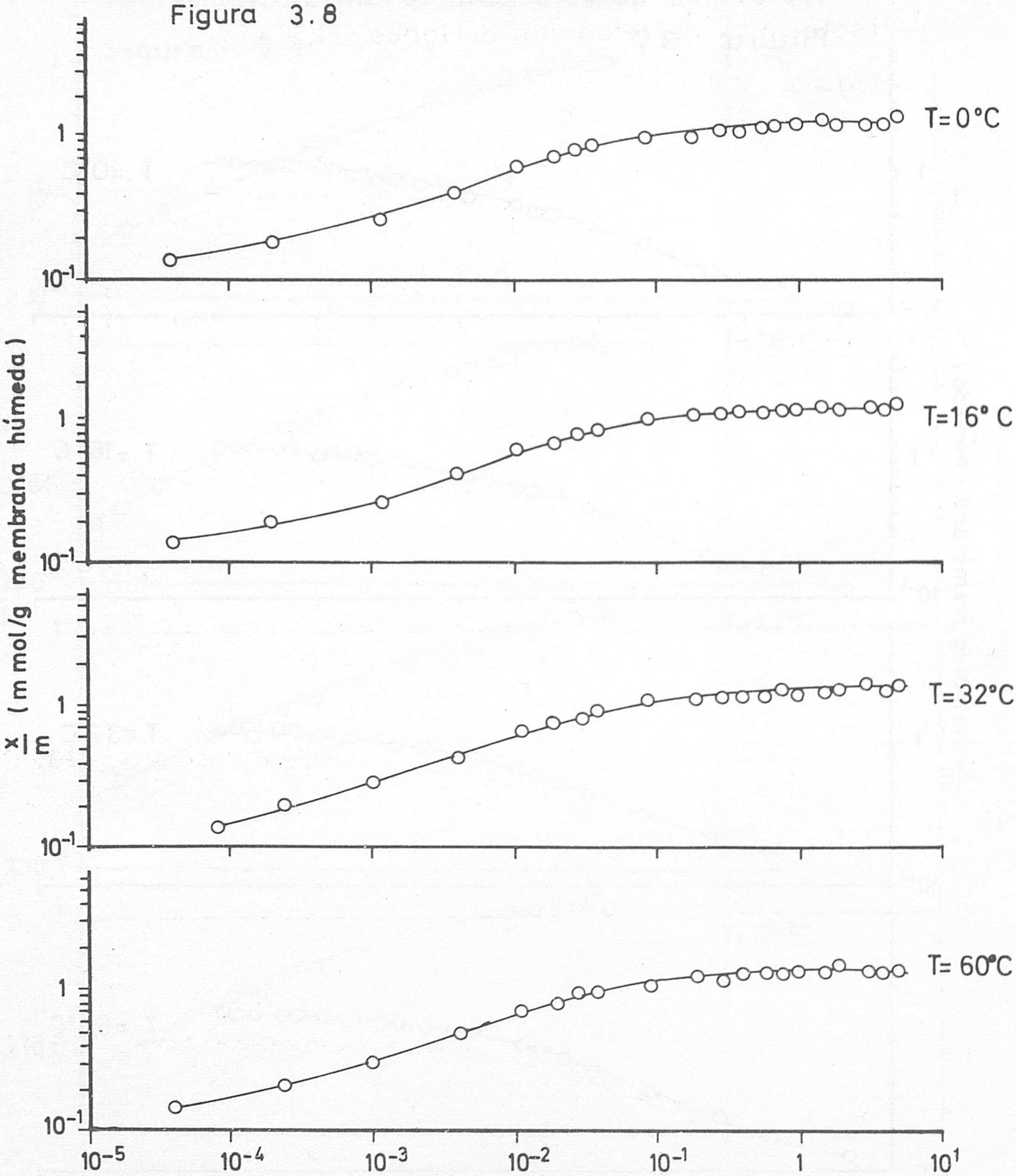
Isotermas de retencion de iones Cl^-

Figura 3.7



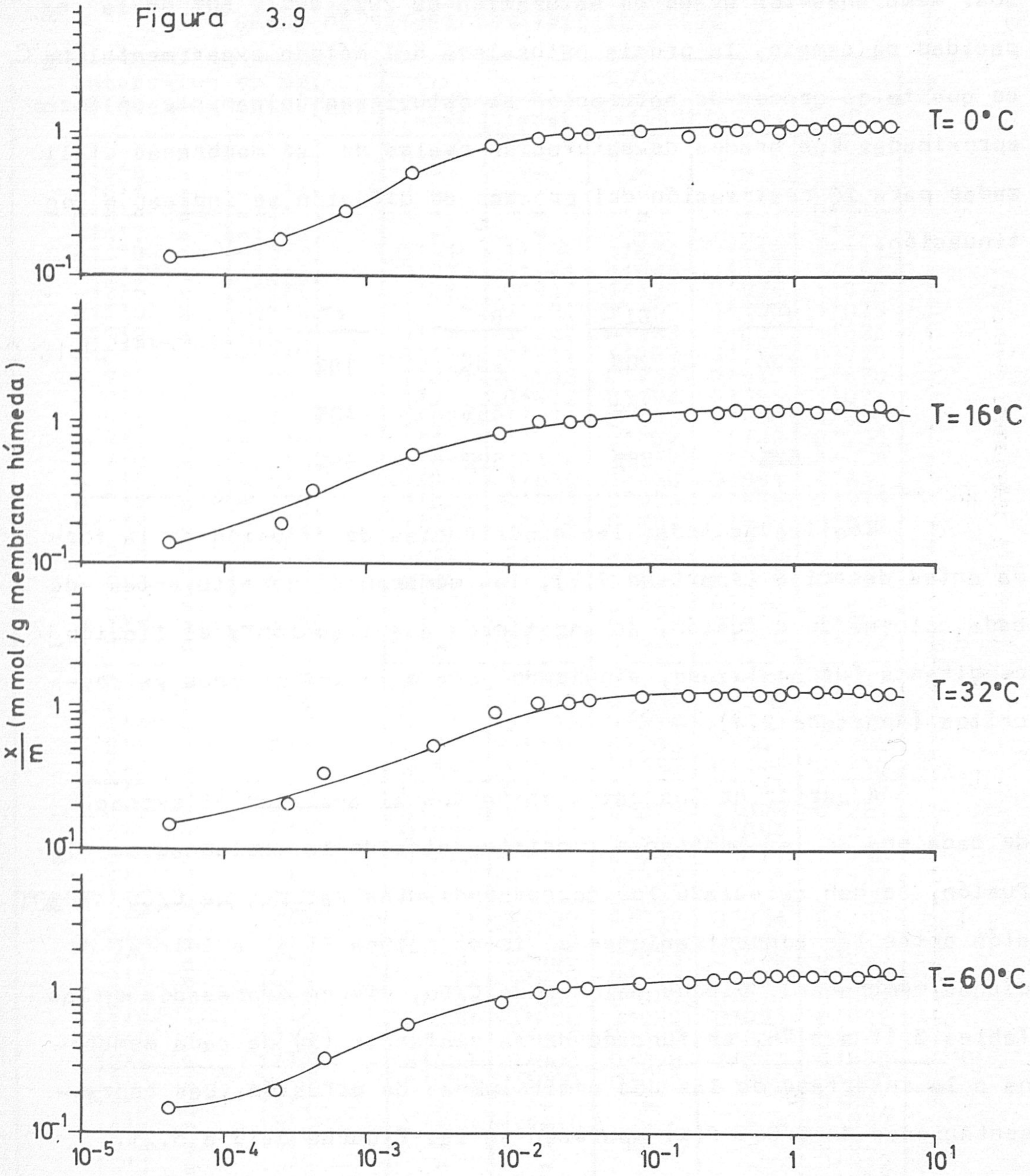
Isotermas de retención de iones Br^-

Figura 3.8



Isotermas de retención de iones I^-

Figura 3.9



el Apartado 2.7.1. Aun cuando se intentó preparar, en todos los casos, membranas con grado de saturación de 20%, 40% y 60% de la capacidad de cambio, la propia naturaleza del método experimental hace que tales grados de saturación se obtuviesen únicamente en forma aproximada. Los grados de saturación reales de las membranas utilizadas para la realización del proceso de difusión se indican a continuación.

F^-	Cl^-	Br^-	I^-
23%	20%	23%	18%
41%	40%	45%	40%
62%	58%	52%	59%

Realizadas todas las experiencias de difusión en la forma antes descrita (Apartado 2.7), las membranas constituyentes de cada columna de difusión, se sometieron a extracción y el líquido resultante fué analizado, siguiendo para ello los métodos ya descritos (Apartado 2.4).

A partir de los datos obtenidos al analizar el extracto de cada una de las membranas constituyentes de las columnas de difusión, se han calculado los correspondientes valores de C/Co (relación entre las concentraciones en iones haluro final e inicial de dichas membranas). Dichos valores de C/Co, vienen expresados en las Tablas 3.17 a 3.28, en función de la distancia (x) de cada membrana a la interfase de las dos semicolumnas de difusión. Las representaciones de $C/Co = f(x)$ aparecen en las Figuras 3.10 a 3.21.

TABLA 3.17

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN F^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION; DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 20%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase			C/Co				
			T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-17'5	a	(-16'8)	-	-	-	-	0'980
-16'8	a	(-16'1)	-	-	-	-	1'056
-16'1	a	(-15'4)	-	-	-	-	0'952
-15'4	a	(-14'7)	-	-	-	-	0'976
-14'7	a	(-14'0)	-	-	-	-	0'923
-14'0	a	(-13'3)	0'918	1'137	1'031	0'915	1'112
-13'3	a	(-12'6)	0'732	1'141	1'046	1'140	1'116
-12'6	a	(-11'9)	1'071	0'933	1'123	0'935	1'090
-11'9	a	(-11'2)	1'090	0'791	1'162	1'134	1'079
-11'2	a	(-10'5)	0'982	1'222	0'963	1'002	1'025
-10'5	a	(9'8)	1'154	0'811	1'002	0'925	0'790
9'8	a	(9'1)	1'002	0'832	0'968	0'910	0'830
9'1	a	(8'4)	1'041	0'872	0'794	0'986	1'074
8'4	a	(7'7)	0'972	1'126	0'905	0'940	1'090
7'7	a	(7'0)	1'154	1'029	0'707	1'109	0'730
7'0	a	(6'3)	0'879	1'136	1'157	0'920	1'058
6'3	a	(5'6)	1'051	1'055	1'138	0'981	0'638
5'6	a	(4'9)	1'002	0'963	0'934	0'976	0'916
4'9	a	(4'2)	1'066	1'116	0'784	0'920	0'610
4'2	a	(3'5)	1'007	0'923	0'891	0'976	0'730
3'5	a	(2'8)	0'958	1'080	0'518	0'915	0'687
2'8	a	(2'1)	0'805	0'786	0'556	0'838	0'687
2'1	a	(1'4)	0'692	0'745	0'547	0'720	0'654
1'4	a	(0'7)	0'496	0'618	0'469	0'685	0'654
0'7	a	(0)	0'412	0'441	0'426	0'408	0'572
0	a	0'7	0'385	0'337	0'394	0'419	0'507
0'7	a	1'4	0'250	0'268	0'334	0'380	0'458
1'4	a	2'1	0'198	0'195	0'314	0'342	0'359
2'1	a	2'8	0'152	0'139	0'203	0'301	0'289
2'8	a	3'5	0'140	0'071	0'150	0'176	0'310
3'5	a	4'2	0'056	0'048	0'130	0'181	0'199
4'2	a	4'9	0'056	0'034	0'075	0'099	0'231
4'9	a	5'6	0'038	0'013	0'053	0'094	0'218
5'6	a	6'3	0'020	0'010	0'038	0'071	0'190
6'3	a	7'0	0'017	0'002	0'025	0'061	0'137
7'0	a	7'7	0'028	0'000	0'023	0'055	0'130
7'7	a	8'4	0'021	0'000	0'019	0'034	0'092
8'4	a	9'1	0'012	0'000	0'011	0'042	0'129
9'1	a	9'8	0'000	0'000	0'023	0'040	0'098
9'8	a	10'5	0'000	0'000	0'017	0'042	0'106
10'5	a	11'2	0'000	0'000	0'007	0'027	0'082
11'2	a	11'9	0'000	0'000	0'000	0'021	0'082
11'9	a	12'6	0'000	0'000	0'000	0'026	0'081
12'6	a	13'3	0'000	0'000	0'000	0'013	0'058
13'3	a	14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'050
14'0	a	14'7	-	-	-	-	0'041
14'7	a	15'4	-	-	-	-	0'037
15'4	a	16'1	-	-	-	-	0'020
16'1	a	16'8	-	-	-	-	0'012
16'8	a	17'5	-	-	-	-	0'000

TABLA 3.18

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN F^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 40%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase			C / Co				
			T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-17'5	a	(-16'8)	-	-	-	-	1'028
-16'8	a	(-16'1)	-	-	-	-	0'835
-16'1	a	(-15'4)	-	-	-	-	0'886
-15'4	a	(-14'7)	-	-	-	-	1'007
-14'7	a	(-14'0)	-	-	-	-	0'905
-14'0	a	(-13'3)	0'980	1'072	1'132	1'024	1'222
-13'3	a	(-12'6)	0'887	0'974	1'158	1'069	1'211
-12'6	a	(-11'9)	0'918	1'190	0'849	0'992	1'145
-11'9	a	(-11'2)	0'928	1'159	0'791	0'965	0'918
-11'2	a	(-10'5)	1'089	1'097	1'116	1'033	1'166
-10'5	a	(-9'8)	0'985	1'154	0'969	1'010	1'145
-9'8	a	(-9'1)	1'022	1'041	1'090	0'997	0'774
-9'1	a	(-8'4)	1'022	0'974	1'184	0'947	1'227
-8'4	a	(-7'7)	1'141	1'051	0'985	1'033	0'940
-7'7	a	(-7'0)	1'011	0'846	0'807	1'038	1'001
-7'0	a	(-6'3)	1'063	1'205	0'718	0'887	0'830
-6'3	a	(-5'6)	1'042	1'025	1'001	0'614	1'034
-5'6	a	(-4'9)	0'933	0'887	0'712	0'715	0'680
-4'9	a	(-4'2)	1'079	0'856	0'980	0'774	0'602
-4'2	a	(-3'5)	0'933	0'789	0'933	0'846	0'829
-3'5	a	(-2'8)	0'959	0'825	0'670	0'785	0'768
-2'8	a	(-2'1)	0'747	0'846	0'555	0'653	0'763
-2'1	a	(-1'4)	0'684	0'784	0'571	0'637	0'663
-1'4	a	(-0'7)	0'570	0'625	0'524	0'578	0'580
-0'7	a	(0)	0'503	0'436	0'487	0'550	0'403
0	a	0'7	0'394	0'277	0'424	0'427	0'403
0'7	a	1'4	0'282	0'256	0'259	0'300	0'290
1'4	a	2'1	0'236	0'220	0'267	0'232	0'284
2'1	a	2'8	0'134	0'156	0'188	0'218	0'298
2'8	a	3'5	0'111	0'138	0'165	0'150	0'309
3'5	a	4'2	0'057	0'105	0'112	0'143	0'261
4'2	a	4'9	0'049	0'072	0'056	0'110	0'227
4'9	a	5'6	0'034	0'040	0'036	0'066	0'171
5'6	a	6'3	0'015	0'018	0'031	0'036	0'135
6'3	a	7'0	0'015	0'013	0'017	0'044	0'116
7'0	a	7'7	0'009	0'007	0'015	0'030	0'106
7'7	a	8'4	0'008	0'000	0'015	0'022	0'070
8'4	a	9'1	0'000	0'000	0'015	0'018	0'094
9'1	a	9'8	0'000	0'000	0'010	0'017	0'071
9'8	a	10'5	0'000	0'000	0'000	0'016	0'071
10'5	a	11'2	0'000	0'000	0'000	0'014	0'041
11'2	a	11'9	0'000	0'000	0'000	0'012	0'050
11'9	a	12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'058
12'6	a	13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'035
13'3	a	14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'042
14'0	a	14'7	-	-	-	-	0'035
14'7	a	15'4	-	-	-	-	0'029
15'4	a	16'1	-	-	-	-	0'015
16'1	a	16'8	-	-	-	-	0'008
16'8	a	17'5	-	-	-	-	0'000

TABLA 3.19

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN F^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 60%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase			C / Co				
			T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-17'5	a	(-16'8)	-	-	-	-	0'982
-16'8	a	(-16'5)	-	-	-	-	0'924
-16'1	a	(-15'4)	-	-	-	-	1'070
-15'4	a	(-14'7)	-	-	-	-	0'871
-14'7	a	(-14'0)	-	-	-	-	0'946
-14'0	a	(-13'3)	1'117	1'194	1'113	1'101	1'118
-13'3	a	(-12'6)	1'058	1'148	1'060	1'000	1'088
-12'6	a	(-11'9)	1'052	1'109	0'770	1'108	1'130
-11'9	a	(-11'2)	1'076	0'954	0'998	1'070	0'913
-11'2	a	(-10'5)	1'096	0'770	0'917	1'007	1'099
-10'5	a	(-9'8)	0'986	1'060	1'094	0'696	1'111
-9'8	a	(-9'1)	0'842	0'787	1'056	1'021	1'142
-9'1	a	(-8'4)	1'093	1'102	0'994	0'944	1'033
-8'4	a	(-7'7)	0'780	1'060	1'160	1'070	0'871
-7'7	a	(-7'0)	1'007	0'752	-	0'951	1'138
-7'0	a	(-6'3)	1'045	1'064	1'160	1'077	1'068
-6'3	a	(-5'6)	0'900	1'162	1'117	0'951	0'991
-5'6	a	(-4'9)	1'052	1'003	0'763	1'031	1'006
-4'9	a	(-4'2)	0'921	0'734	0'755	0'993	0'743
-4'2	a	(-3'5)	0'969	0'975	1'036	0'909	0'542
-3'5	a	(-2'8)	0'794	0'756	0'759	0'821	0'875
-2'8	a	(-2'1)	0'625	0'918	0'832	0'769	0'747
-2'1	a	(-1'4)	0'852	0'583	0'790	0'521	0'402
-1'4	a	(-0'7)	0'629	0'579	0'655	0'517	0'511
-0'7	a	(0)	0'522	0'494	0'462	0'514	0'433
0	a	0'7	0'352	0'344	0'356	0'486	0'414
0'7	a	1'4	0'211	0'282	0'289	0'292	0'462
1'4	a	2'1	0'132	0'162	0'235	0'274	0'327
2'1	a	2'8	0'085	0'146	0'138	0'241	0'292
2'8	a	3'5	0'079	0'107	0'134	0'150	0'245
3'5	a	4'2	0'060	0'086	0'105	0'118	0'192
4'2	a	4'9	0'030	0'050	0'068	0'110	0'165
4'9	a	5'6	0'022	0'044	0'058	0'062	0'149
5'6	a	6'3	0'012	0'027	0'039	0'058	0'130
6'3	a	7'0	0'006	0'012	0'024	0'044	0'105
7'0	a	7'7	0'005	0'012	0'025	0'034	0'073
7'7	a	8'4	0'000	0'007	0'016	0'027	0'076
8'4	a	9'1	0'000	0'006	0'016	0'015	0'061
9'1	a	9'8	0'000	0'005	0'013	0'012	0'044
9'8	a	10'5	0'000	0'000	0'015	0'018	0'044
10'5	a	11'2	0'000	0'000	0'010	0'013	0'042
11'2	a	11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'037
11'9	a	12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'024
12'6	a	13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'018
13'3	a	14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'008
14'0	a	14'7	-	-	-	-	0'000
14'7	a	15'4	-	-	-	-	0'000
15'4	a	16'1	-	-	-	-	0'000
16'1	a	16'8	-	-	-	-	0'000
16'8	a	17'5	-	-	-	-	0'000

TABLA 3.20

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN Cl^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION

GRADO DE SATURACION INICIAL = 20%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/Co				
	T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0 a (-13'3)	0'954	0'915	1'045	0'942	1'030
-13'3 a (-12'6)	0'865	1'009	1'067	0'985	0'984
-12'6 a (-11'9)	0'909	1'080	1'001	1'028	1'007
-11'9 a (-11'2)	1'065	1'127	1'045	0'878	1'053
-11'2 a (-10'5)	0'976	0'915	0'914	0'792	1'007
-10'5 a (- 9'8)	1'042	1'033	0'740	1'050	1'007
- 9'8 a (- 9'1)	0'998	1'033	1'023	1'007	1'007
- 9'1 a (- 8'4)	1'042	1'033	0'958	0'964	1'030
- 8'4 a (- 7'7)	1'020	0'962	1'045	1'007	1'053
- 7'7 a (- 7'0)	1'065	1'150	1'110	0'985	0'984
- 7'0 a (- 6'3)	1'087	1'033	0'784	1'028	0'778
- 6'3 a (- 5'6)	0'976	0'962	0'914	0'900	0'664
- 5'6 a (- 4'9)	0'998	0'962	0'893	0'985	0'939
- 4'9 a (- 4'2)	0'798	0'821	0'762	1'007	0'893
- 4'2 a (- 3'5)	0'865	1'009	0'980	0'921	0'755
- 3'5 a (- 2'8)	0'954	1'033	0'958	1'007	0'778
- 2'8 a (- 2'1)	0'710	0'915	0'871	0'814	0'710
- 2'1 a (- 1'4)	0'909	0'821	0'762	0'750	0'801
- 1'4 a (- 0'7)	0'732	0'751	0'653	0'642	0'641
- 0'7 a (- 0)	0'643	0'657	0'566	0'578	0'641
0 a 0'7	0'355	0'422	0'479	0'471	0'480
0'7 a 1'4	0'332	0'281	0'413	0'385	0'412
1'4 a 2'1	0'199	0'234	0'304	0'342	0'412
2'1 a 2'8	0'177	0'140	0'217	0'278	0'366
2'8 a 3'5	0'155	0'093	0'174	0'235	0'229
3'5 a 4'2	0'133	0'070	0'108	0'192	0'297
4'2 a 4'9	0'088	0'046	0'108	0'150	0'251
4'9 a 5'6	0'044	0'023	0'087	0'128	0'206
5'6 a 6'3	0'022	0'000	0'065	0'107	0'160
6'3 a 7'0	0'000	0'000	0'043	0'107	0'160
7'0 a 7'7	0'000	0'000	0'021	0'085	0'114
7'7 a 8'4	0'000	0'000	0'000	0'064	0'137
8'4 a 9'1	0'000	0'000	0'000	0'042	0'114
9'1 a 9'8	0'000	0'000	0'000	0'021	0'091
9'8 a 10'5	0'000	0'000	0'000	0'000	0'068
10'5 a 11'2	0'000	0'000	0'000	0'000	0'022
11'2 a 11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
11'9 a 12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
12'6 a 13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
13'3 a 14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000

TABLA 3.21

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN Cl^- ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 40%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase			C/Co				
			T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0	a	(-13'3)	1'038	1'092	1'135	0'790	0'973
-13'3	a	(-12'6)	1'027	0'871	1'040	1'159	1'081
-12'6	a	(-11'9)	1'015	0'906	0'980	1'159	1'033
-11'9	a	(-11'2)	0'869	1'034	0'992	0'802	1'105
-11'2	a	(-10'5)	0'981	0'790	1'016	0'981	0'901
-10'5	a	(- 9'8)	0'993	1'068	0'956	0'994	0'793
- 9'8	a	(- 9'1)	1'038	0'743	1'099	0'866	0'865
- 9'1	a	(- 8'4)	1'106	0'790	0'956	0'866	1'021
- 8'4	a	(- 7'7)	1'004	1'022	1'087	1'147	0'793
- 7'7	a	(- 7'0)	0'936	0'975	1'064	1'147	1'021
- 7'0	a	(- 6'3)	0'902	1'068	0'860	0'866	0'997
- 6'3	a	(- 5'6)	0'959	1'068	0'944	0'892	0'660
- 5'6	a	(- 4'9)	0'722	0'987	0'932	1'210	0'961
- 4'9	a	(- 4'2)	1'049	0'917	0'729	1'108	0'745
- 4'2	a	(- 3'5)	1'072	0'790	0'932	1'006	0'781
- 3'5	a	(- 2'8)	1'004	0'999	0'884	0'968	0'612
- 2'8	a	(- 2'1)	0'914	0'987	0'824	0'879	0'781
- 2'1	a	(- 1'4)	0'801	0'766	0'753	0'828	0'600
- 1'4	a	(- 0'7)	0'632	0'824	0'693	0'713	0'588
- 0'7	a	(0)	0'620	0'418	0'573	0'548	0'540
0	a	0'7	0'417	0'418	0'478	0'471	0'516
0'7	a	1'4	0'293	0'197	0'370	0'407	0'444
1'4	a	2'1	0'169	0'197	0'286	0'318	0'372
2'1	a	2'8	0'112	0'116	0'191	0'267	0'348
2'8	a	3'5	0'101	0'069	0'179	0'216	0'264
3'5	a	4'2	0'090	0'046	0'131	0'165	0'216
4'2	a	4'9	0'067	0'034	0'095	0'101	0'216
4'9	a	5'6	0'050	0'023	0'071	0'089	0'180
5'6	a	6'3	0'045	0'011	0'059	0'076	0'168
6'3	a	7'0	0'033	0'000	0'047	0'063	0'144
7'0	a	7'7	0'022	0'000	0'035	0'050	0'108
7'7	a	8'4	0'011	0'000	0'023	0'038	0'096
8'4	a	9'1	0'000	0'000	0'011	0'012	0'084
9'1	a	9'8	0'000	0'000	0'000	0'000	0'072
9'8	a	10'5	0'000	0'000	0'000	0'000	0'060
10'5	a	11'2	0'000	0'000	0'000	0'000	0'036
11'2	a	11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'012
11'9	a	12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
12'6	a	13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
13'3	a	14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000

TABLA 3.22

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN Cl^- ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 60%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase			C /Co				
			T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0	a	(-13'3)	0'853	0'794	0'991	0'890	0'865
-13'3	a	(-12'6)	0'803	0'975	1'075	1'054	0'709
-12'6	a	(-11'9)	1'099	0'952	0'998	0'968	0'939
-11'9	a	(-11'2)	1'066	1'015	0'998	0'968	1'047
-11'2	a	(-10'5)	0'803	1'054	1'075	1'007	0'972
-10'5	a	(- 9'8)	0'828	0'991	0'975	0'914	1'014
- 9'8	a	(- 9'1)	1'099	0'991	0'998	1'015	0'997
- 9'1	a	(- 8'4)	0'951	0'999	1'014	0'992	1'022
- 8'4	a	(- 7'7)	0'910	1'046	0'676	1'039	0'874
- 7'7	a	(- 7'0)	0'943	0'983	0'952	1'046	1'005
- 7'0	a	(- 6'3)	0'861	1'015	0'975	0'804	0'972
- 6'3	a	(- 5'6)	0'853	0'975	0'791	1'046	0'956
- 5'6	a	(- 4'9)	1'082	0'928	0'960	1'054	0'882
- 4'9	a	(- 4'2)	1'041	0'983	0'983	0'921	0'667
- 4'2	a	(- 3'5)	0'836	0'928	0'914	0'804	0'849
- 3'5	a	(- 2'8)	1'066	0'983	0'806	0'695	0'766
- 2'8	a	(- 2'1)	1'025	0'747	0'622	0'796	0'766
- 2'1	a	(- 1'4)	0'910	0'739	0'591	0'750	0'700
- 1'4	a	(- 0'7)	0'656	0'590	0'629	0'664	0'544
- 0'7	a	(- 0)	0'607	0'566	0'491	0'539	0'527
0	a	0'7	0'426	0'401	0'414	0'395	0'379
0'7	a	1'4	0'270	0'267	0'291	0'351	0'354
1'4	a	2'1	0'155	0'188	0'238	0'281	0'329
2'1	a	2'8	0'098	0'118	0'169	0'210	0'263
2'8	a	3'5	0'057	0'078	0'099	0'132	0'239
3'5	a	4'2	0'073	0'055	0'076	0'125	0'230
4'2	a	4'9	0'057	0'023	0'038	0'085	0'189
4'9	a	5'6	0'049	0'031	0'030	0'070	0'164
5'6	a	6'3	0'041	0'015	0'023	0'062	0'140
6'3	a	7'0	0'032	0'007	0'015	0'039	0'131
7'0	a	7'7	0'024	0'000	0'007	0'039	0'098
7'7	a	8'4	0'016	0'000	0'000	0'046	0'074
8'4	a	9'1	0'008	0'000	0'000	0'039	0'074
9'1	a	9'8	0'000	0'000	0'000	0'031	0'065
9'8	a	10'5	0'000	0'000	0'000	0'023	0'057
10'5	a	11'2	0'000	0'000	0'000	0'007	0'041
11'2	a	11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'049
11'9	a	12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'032
12'6	a	13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'024
13'3	a	14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'008

TABLA 3.23

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN Br^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION

GRADO DE SATURACION INICIAL = 20%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/Co				
	T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0 a (-13'3)	0'827	1'083	0'972	1'045	0'751
-13'3 a (-12'6)	0'988	1'021	0'827	0'964	1'116
-12'6 a (-11'9)	0'988	1'001	0'947	1'005	0'730
-11'9 a (-11'2)	1'069	0'899	1'054	0'944	1'076
-11'2 a (-10'5)	1'089	0'919	1'096	1'005	1'015
-10'5 a (- 9'8)	1'049	1'124	0'936	1'145	0'954
- 9'8 a (- 9'1)	1'089	0'980	1'054	0'904	1'055
- 9'1 a (- 8'4)	0'988	1'021	1'013	1'065	1'055
- 8'4 a (- 7'7)	1'129	1'001	1'096	1'045	0'812
- 7'7 a (- 7'0)	0'907	1'021	1'013	1'005	1'035
- 7'0 a (- 6'3)	0'867	1'042	1'074	1'045	0'954
- 6'3 a (- 5'6)	0'948	0'878	1'034	0'964	0'954
- 5'6 a (- 4'9)	0'887	0'988	0'744	1'005	0'994
- 4'9 a (- 4'2)	1'089	1'001	1'034	0'884	0'974
- 4'2 a (- 3'5)	1'049	1'021	0'951	0'964	0'812
- 3'5 a (- 2'6)	1'029	0'756	0'703	1'005	0'873
- 2'8 a (- 2'1)	0'968	0'960	0'868	0'904	0'832
- 2'1 a (- 1'4)	0'766	0'858	0'806	0'804	0'730
- 1'4 a (- 0'7)	0'625	0'613	0'723	0'703	0'670
- 0'7 a (0)	0'544	0'613	0'599	0'603	0'568
0 a 0'7	0'423	0'408	0'455	0'462	0'507
0'7 a 1'4	0'302	0'286	0'268	0'341	0'487
1'4 a 2'1	0'201	0'204	0'268	0'321	0'446
2'1 a 2'8	0'161	0'163	0'186	0'281	0'345
2'8 a 3'5	0'100	0'102	0'124	0'201	0'304
3'5 a 4'2	0'060	0'081	0'082	0'160	0'284
4'2 a 4'9	0'040	0'040	0'062	0'120	0'263
4'9 a 5'6	0'040	0'040	0'041	0'080	0'223
5'6 a 6'3	0'020	0'020	0'041	0'060	0'182
6'3 a 7'0	0'000	0'000	0'041	0'040	0'142
7'0 a 7'7	0'000	0'000	0'020	0'020	0'121
7'7 a 8'4	0'000	0'000	0'000	0'000	0'101
8'4 a 9'1	0'000	0'000	0'000	0'000	0'081
9'1 a 9'8	0'000	0'000	0'000	0'000	0'101
9'8 a 10'5	0'000	0'000	0'000	0'000	0'060
10'5 a 11'2	0'000	0'000	0'000	0'000	0'040
11'2 a 11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'020
11'9 a 12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
12'6 a 13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
13'3 a 14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000

TABLA 3.24

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN Br^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 40%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/Co				
	T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0 a (-13'3)	1'031	0'968	0'811	1'067	1'027
-13'3 a (-12'6)	0'785	0'930	0'771	1'077	0'757
-12'6 a (-11'9)	0'936	1'015	1'058	1'077	0'997
-11'9 a (-11'2)	1'031	1'005	1'078	1'037	1'027
-11'2 a (-10'5)	0'955	0'714	1'038	0'858	1'116
-10'5 a (- 9'8)	0'984	0'996	0'712	1'057	0'743
- 9'8 a (- 9'1)	1'069	1'081	0'909	0'868	0'947
- 9'1 a (- 8'4)	1'041	1'015	0'880	1'007	0'947
- 8'4 a (- 7'7)	0'813	1'015	0'989	1'037	0'997
- 7'7 a (- 7'0)	1'088	1'034	0'751	1'087	0'987
- 7'0 a (- 6'3)	0'785	0'893	1'048	0'938	0'917
- 6'3 a (- 5'6)	1'050	1'024	0'959	0'848	1'027
- 5'6 a (- 4'9)	0'842	1'043	0'989	0'928	1'007
- 4'9 a (- 4'2)	0'946	0'977	1'048	1'077	0'747
- 4'2 a (- 3'5)	0'880	0'789	0'959	1'027	0'877
- 3'5 a (- 2'8)	0'984	0'977	0'919	0'878	0'867
- 2'8 a (- 2'1)	0'918	0'846	0'731	0'908	0'747
- 2'1 a (- 1'4)	0'776	0'827	0'702	0'848	0'718
- 1'4 a (- 0'7)	0'738	0'723	0'633	0'648	0'648
- 0'7 a (- 0)	0'577	0'601	0'603	0'508	0'508
0 a 0'7	0'397	0'441	0'395	0'429	0'448
0'7 a 1'4	0'265	0'329	0'316	0'349	0'458
1'4 a 2'1	0'113	0'188	0'217	0'259	0'369
2'1 a 2'8	0'075	0'131	0'158	0'209	0'309
2'8 a 3'5	0'037	0'084	0'108	0'149	0'219
3'5 a 4'2	0'037	0'047	0'069	0'109	0'199
4'2 a 4'9	0'018	0'028	0'039	0'069	0'159
4'9 a 5'6	0'009	0'018	0'029	0'049	0'109
5'6 a 6'3	0'000	0'009	0'039	0'039	0'089
6'3 a 7'0	0'000	0'000	0'029	0'039	0'109
7'0 a 7'7	0'000	0'000	0'019	0'019	0'089
7'7 a 8'4	0'000	0'000	0'009	0'009	0'079
8'4 a 9'1	0'000	0'000	0'000	0'000	0'059
9'1 a 9'8	0'000	0'000	0'000	0'000	0'049
9'8 a 10'5	0'000	0'000	0'000	0'000	0'029
10'5 a 11'2	0'000	0'000	0'000	0'000	0'019
11'2 a 11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'009
11'9 a 12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
12'6 a 13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
13'3 a 14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000

TABLA 3.25

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN Br^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 60%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C/Co				
	T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0 a (-13'3)	0'996	0'986	1'054	0'778	0'855
-13'3 a (-12'6)	1'051	1'087	1'038	1'062	0'880
-12'6 a (-11'9)	1'074	1'049	0'788	1'103	1'051
-11'9 a (-11'2)	1'035	0'986	1'151	1'135	1'075
-11'2 a (-10'5)	0'934	1'002	0'893	1'103	0'896
-10'5 a (- 9'8)	0'981	1'041	1'022	1'095	1'035
- 9'8 a (- 9'1)	1'058	0'916	0'950	0'778	1'084
- 9'1 a (- 8'4)	1'043	0'948	1'014	0'795	1'116
- 8'4 a (- 7'7)	0'840	1'087	1'046	1'038	1'092
- 7'7 a (- 7'0)	1'074	1'033	1'054	0'908	0'994
- 7'0 a (- 6'3)	1'035	1'033	0'845	1'062	1'010
- 6'3 a (- 5'6)	0'996	1'056	1'046	0'892	0'904
- 5'6 a (- 4'9)	1'035	0'893	0'974	1'022	1'002
- 4'9 a (- 4'2)	0'817	1'025	0'909	0'900	0'798
- 4'2 a (- 3'5)	0'949	1'025	0'998	0'876	0'749
- 3'5 a (- 2'8)	1'074	0'955	0'941	0'770	0'790
- 2'8 a (- 2'1)	0'840	0'924	0'813	0'738	0'823
- 2'1 a (- 1'4)	0'786	0'753	0'587	0'770	0'652
- 1'4 a (- 0'7)	0'644	0'738	0'507	0'657	0'619
- 0'7 a (0)	0'622	0'621	0'579	0'470	0'603
0 a 0'7	0'420	0'419	0'499	0'389	0'489
0'7 a 1'4	0'256	0'225	0'281	0'267	0'383
1'4 a 2'1	0'132	0'147	0'193	0'210	0'285
2'1 a 2'8	0'101	0'132	0'120	0'235	0'260
2'8 a 3'5	0'046	0'077	0'072	0'146	0'260
3'5 a 4'2	0'013	0'038	0'040	0'105	0'211
4'2 a 4'9	0'015	0'031	0'032	0'097	0'187
4'9 a 5'6	0'007	0'023	0'032	0'056	0'105
5'6 a 6'3	0'000	0'031	0'024	0'040	0'081
6'3 a 7'0	0'000	0'031	0'016	0'032	0'097
7'0 a 7'7	0'000	0'023	0'016	0'024	0'073
7'7 a 8'4	0'000	0'008	0'016	0'016	0'065
8'4 a 9'1	0'000	0'000	0'008	0'016	0'048
9'1 a 9'8	0'000	0'000	0'000	0'008	0'040
9'8 a 10'5	0'000	0'000	0'000	0'000	0'032
10'5 a 11'2	0'000	0'000	0'000	0'000	0'032
11'2 a 11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'024
11'9 a 12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'008
12'6 a 13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
13'3 a 14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000

TABLA 3.26

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN I^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 20%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase			C /Co				
			T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0	a	(-13'3)	0'775	1'025	1'070	1'028	1'010
-13'3	a	(-12'6)	1'025	0'974	1'042	1'003	1'061
-12'6	a	(-11'9)	1'000	0'713	1'154	1'078	0'909
-11'9	a	(-11'2)	1'025	1'051	1'042	0'902	1'061
-11'2	a	(-10'5)	1'000	1'025	1'014	0'978	0'884
-10'5	a	(- 9'8)	1'025	1'025	0'873	0'978	1'061
- 9'8	a	(- 9'1)	1'025	1'000	0'985	1'053	1'036
- 9'1	a	(- 8'4)	0'825	1'025	0'845	0'928	1'036
- 8'4	a	(- 7'7)	0'925	1'000	1'098	0'928	1'036
- 7'7	a	(- 7'0)	0'950	0'897	1'126	0'827	0'985
- 7'0	a	(- 6'3)	1'000	0'974	0'873	1'053	1'010
- 6'3	a	(- 5'6)	0'975	0'948	0'929	1'003	0'884
- 5'6	a	(- 4'9)	1'025	0'769	0'957	1'103	0'960
- 4'9	a	(- 4'2)	1'025	1'025	0'873	1'028	1'061
- 4'2	a	(- 3'5)	0'925	1'025	1'042	0'978	0'935
- 3'5	a	(- 2'8)	0'900	0'923	1'070	0'978	0'884
- 2'8	a	(- 2'1)	0'950	1'000	1'211	0'978	0'808
- 2'1	a	(- 1'4)	0'925	0'871	1'070	0'802	0'783
- 1'4	a	(- 0'7)	0'900	0'717	0'957	0'829	0'657
- 0'7	a	(- 0)	0'675	0'564	0'676	0'476	0'555
0	a	0'7	0'300	0'384	0'450	0'451	0'454
0'7	a	1'4	0'225	0'205	0'225	0'275	0'353
1'4	a	2'1	0'125	0'153	0'112	0'150	0'303
2'1	a	2'8	0'075	0'051	0'034	0'125	0'202
2'8	a	3'5	0'025	0'025	0'028	0'075	0'176
3'5	a	4'2	0'000	0'000	0'000	0'050	0'126
4'2	a	4'9	0'000	0'000	0'000	0'025	0'075
4'9	a	5'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'050
5'6	a	6'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'025
6'3	a	7'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
7'0	a	7'7	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
7'7	a	8'4	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
8'4	a	9'1	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
9'1	a	9'8	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
9'8	a	10'5	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
10'5	a	11'2	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
11'2	a	11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
11'9	a	12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
12'6	a	13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
13'3	a	14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000

TABLA 3.27

CONCENTRACIONES RELATIVAS EN I^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION
GRADO DE SATURACION INICIAL = 40%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase	C /Co				
	T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0 a (-13'3)	1'015	0'979	0'916	1'065	0'920
-13'3 a (-12'6)	1'026	1'070	0'869	1'065	0'811
-12'6 a (-11'9)	0'927	0'876	0'786	1'030	1'017
-11'9 a (-11'2)	0'794	1'002	1'080	1'053	1'017
-11'2 a (-10'5)	0'927	0'831	1'115	1'018	0'969
-10'5 a (- 9'8)	0'993	1'070	1'127	1'041	1'041
- 9'8 a (- 9'1)	1'037	1'036	0'857	1'135	0'896
- 9'1 a (- 8'4)	0'971	1'024	0'986	0'854	1'090
- 8'4 a (- 7'7)	1'015	0'762	1'080	0'877	1'114
- 7'7 a (- 7'0)	1'004	0'956	0'751	1'006	1'017
- 7'0 a (- 6'3)	0'971	1'058	1'010	0'936	0'775
- 6'3 a (- 5'6)	1'037	0'956	1'010	0'948	0'811
- 5'6 a (- 4'9)	1'070	1'002	1'045	1'053	0'932
- 4'9 a (- 4'2)	0'993	1'036	0'716	0'748	0'981
- 4'2 a (- 3'5)	0'772	1'036	1'057	0'948	0'908
- 3'5 a (- 2'8)	0'993	1'036	0'810	0'983	0'860
- 2'8 a (- 2'1)	1'015	1'013	1'057	0'983	0'823
- 2'1 a (- 1'4)	0'927	1'013	0'857	0'842	0'690
- 1'4 a (- 0'7)	0'695	0'865	0'798	0'573	0'642
- 0'7 a (0)	0'496	0'671	0'657	0'538	0'569
0 a 0'7	0'264	0'352	0'422	0'362	0'363
0'7 a 1'4	0'143	0'170	0'211	0'280	0'339
1'4 a 2'1	0'088	0'079	0'105	0'198	0'290
2'1 a 2'8	0'044	0'045	0'058	0'140	0'230
2'8 a 3'5	0'022	0'022	0'023	0'105	0'157
3'5 a 4'2	0'011	0'000	0'000	0'058	0'109
4'2 a 4'9	0'000	0'000	0'000	0'035	0'084
4'9 a 5'6	0'000	0'000	0'000	0'011	0'060
5'6 a 6'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'036
6'3 a 7'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'012
7'0 a 7'7	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
7'7 a 8'4	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
8'4 a 9'1	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
9'1 a 9'8	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
9'8 a 10'5	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
10'5 a 11'2	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
11'2 a 11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
11'9 a 12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
12'6 a 13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
13'3 a 14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000

TABLA 3.28

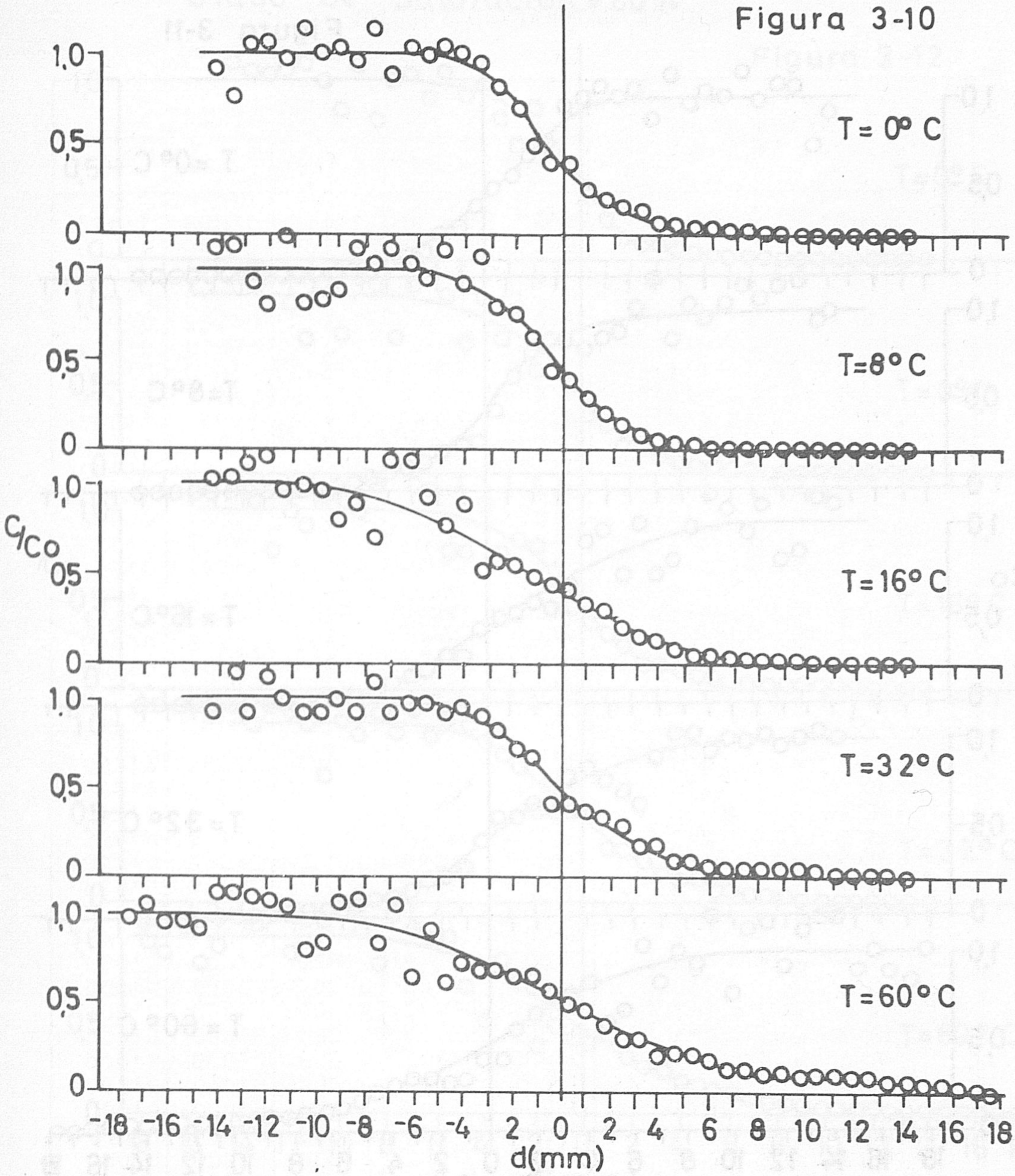
CONCENTRACIONES RELATIVAS EN I^-, ALCANZADAS A LO LARGO DE LA COLUMNA DE DIFUSION, DESPUES DE 20 HORAS DE DIFUSION

GRADO DE SATURACION INICIAL = 60%

Intervalos en mm. Referidos a la interfase			C /Co				
			T=0ºC	T=8ºC	T=16ºC	T=32ºC	T=60ºC
-14'0	a	(-13'3)	1'024	1'008	0'795	1'058	1'013
-13'3	a	(-12'6)	0'873	1'024	0'925	0'978	1'029
-12'6	a	(-11'9)	0'856	1'032	1'088	0'970	0'989
-11'9	a	(-11'2)	0'989	1'008	0'690	0'978	0'981
-11'2	a	(-10'5)	1'024	0'944	1'023	0'962	0'973
-10'5	a	(- 9'8)	1'091	0'896	1'071	1'050	0'989
- 9'8	a	(- 9'1)	0'906	0'792	0'982	0'883	0'949
- 9'1	a	(- 8'4)	0'948	0'760	0'885	0'628	1'013
- 8'4	a	(- 7'7)	0'839	0'864	1'047	0'986	1'037
- 7'7	a	(- 7'0)	0'999	0'896	0'974	0'986	1'021
- 7'0	a	(- 6'3)	1'057	0'776	0'958	1'026	0'732
- 6'3	a	(- 5'6)	0'864	0'712	1'006	1'002	0'925
- 5'6	a	(- 4'9)	1'057	0'984	0'828	0'851	0'933
- 4'9	a	(- 4'2)	0'873	0'984	1'047	0'994	0'925
- 4'2	a	(- 3'5)	0'763	0'976	1'023	0'747	0'893
- 3'5	a	(- 2'8)	0'931	1'000	0'982	0'938	0'828
- 2'8	a	(- 2'1)	0'990	0'976	0'982	0'827	0'780
- 2'1	a	(- 1'4)	1'024	0'792	0'877	0'779	0'699
- 1'4	a	(- 0'7)	0'822	0'696	0'527	0'755	0'603
- 0'7	a	(- 0)	0'797	0'448	-	0'604	0'514
0	a	0'7	0'319	0'328	0'373	0'334	0'458
0'7	a	1'4	0'075	0'160	0'219	0'302	0'386
1'4	a	2'1	0'058	0'104	0'121	0'159	0'241
2'1	a	2'8	0'025	0'048	0'056	0'119	0'185
2'8	a	3'5	0'008	0'016	0'040	0'063	0'128
3'5	a	4'2	0'000	0'000	0'024	0'047	0'038
4'2	a	4'9	0'000	0'000	0'008	0'023	0'056
4'9	a	5'6	0'000	0'000	0'000	0'007	0'040
5'6	a	6'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'024
6'3	a	7'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'008
7'0	a	7'7	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
7'7	a	8'4	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
8'4	a	9'1	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
9'1	a	9'8	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
9'8	a	10'5	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
10'5	a	11'2	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
11'2	a	11'9	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
11'9	a	12'6	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
12'6	a	13'3	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000
13'3	a	14'0	0'000	0'000	0'000	0'000	0'000

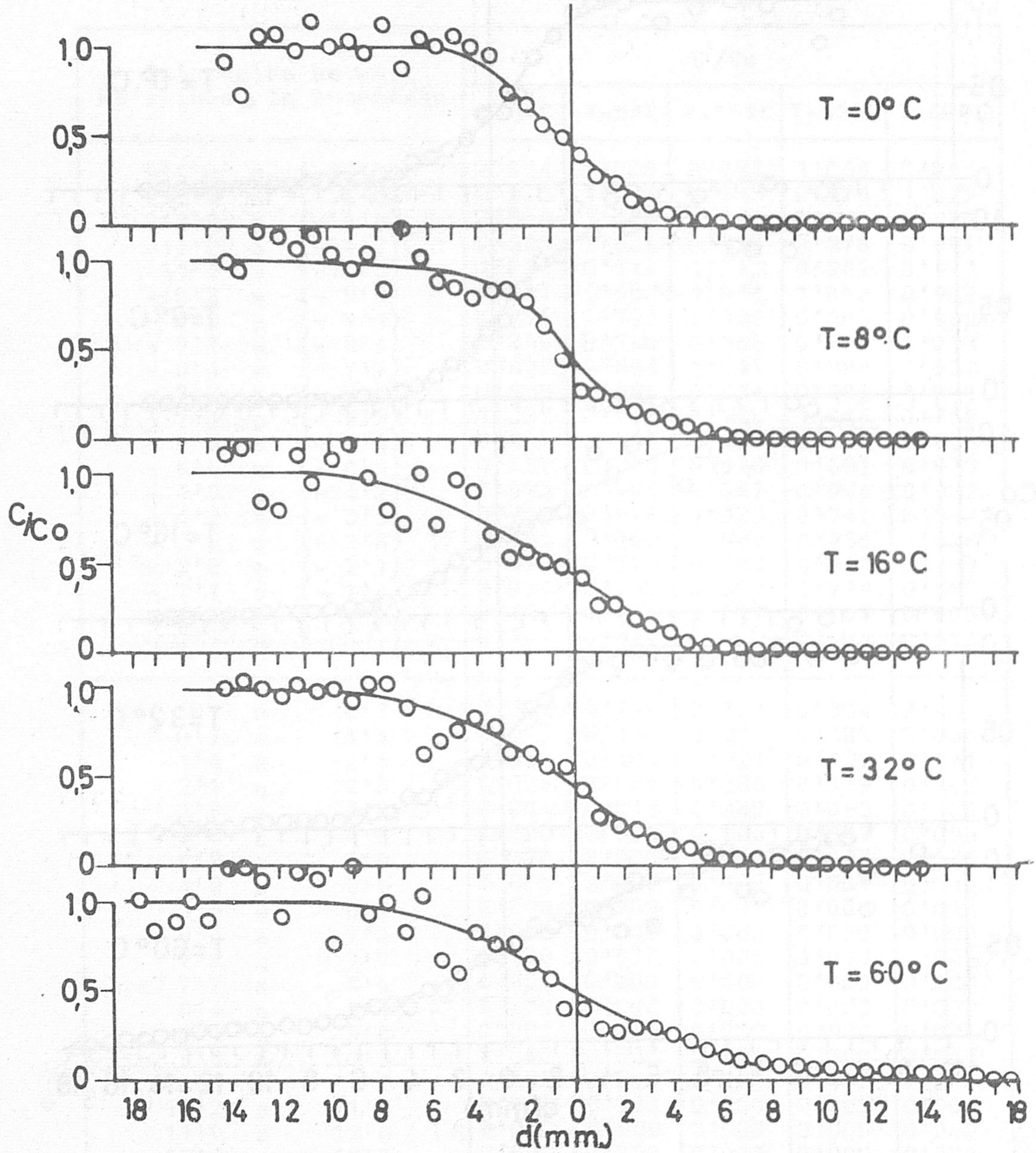
Curvas de Difución de Iones F^-
Grado de Saturación = 20 %.

Figura 3-10



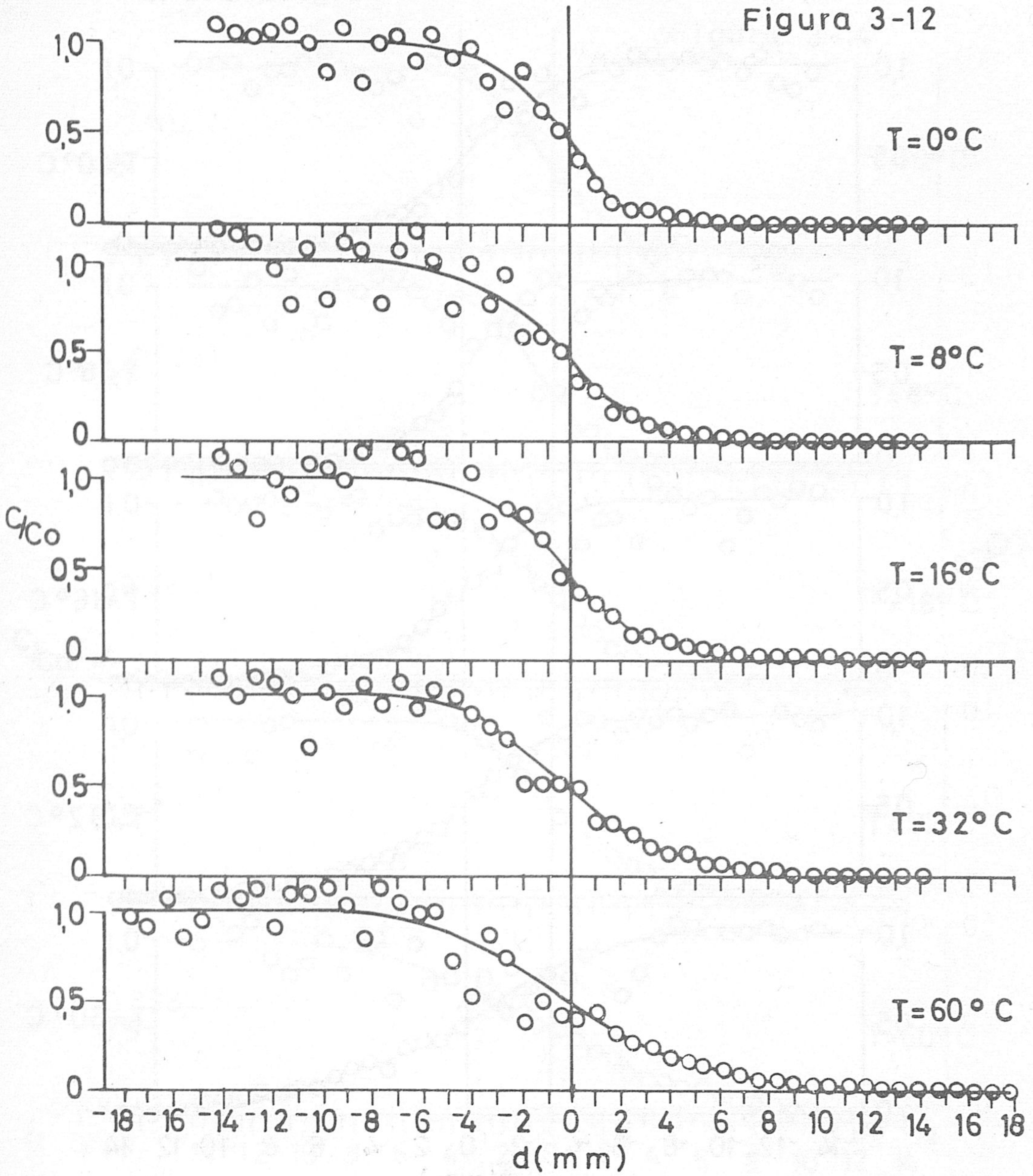
Curvas de Difusión de Iones F^-
Grado de Saturación = 40%

Figura 3-11



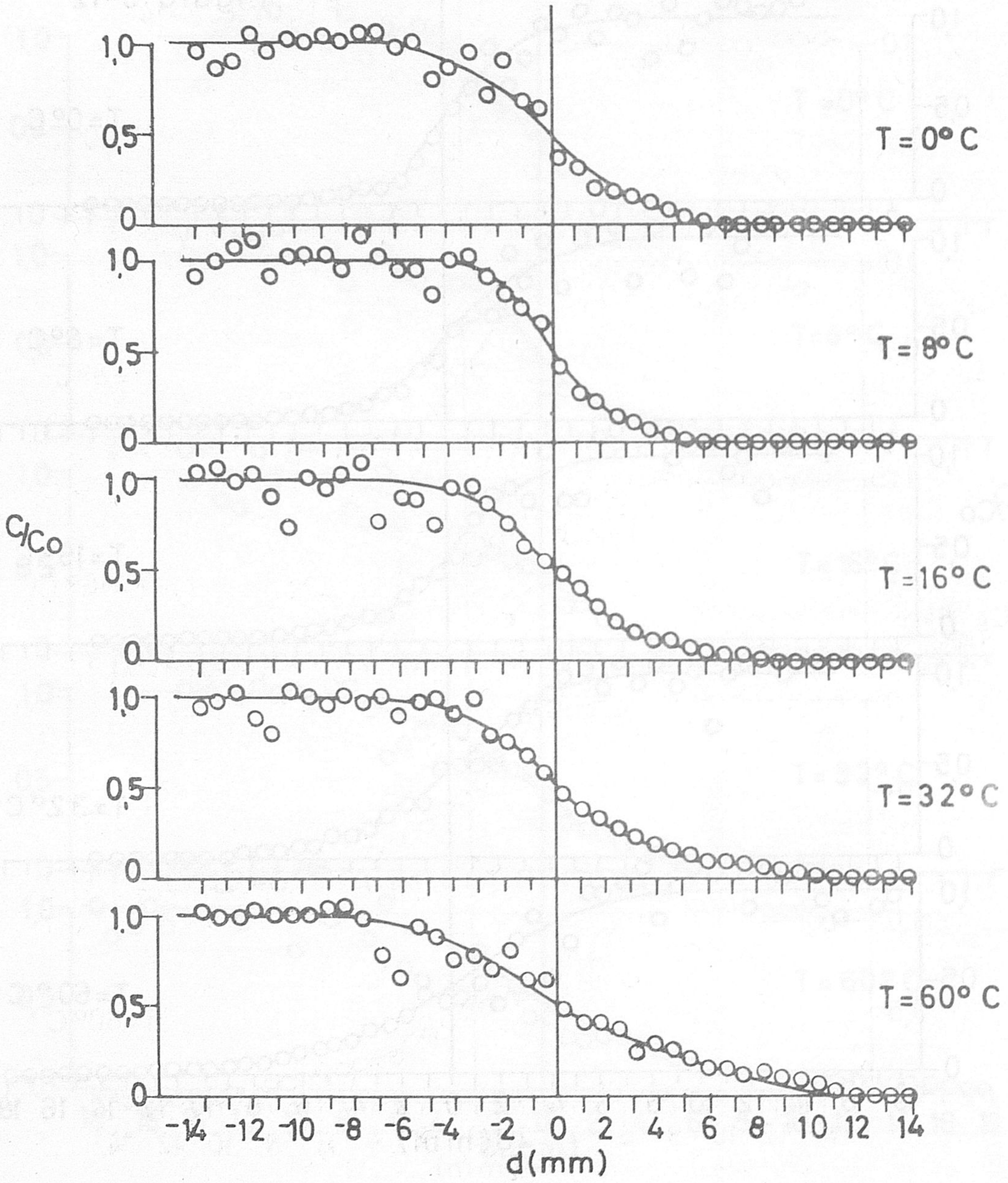
Curvas de Difusión de Iones F^-
Grado de Saturación = 60 %.

Figura 3-12



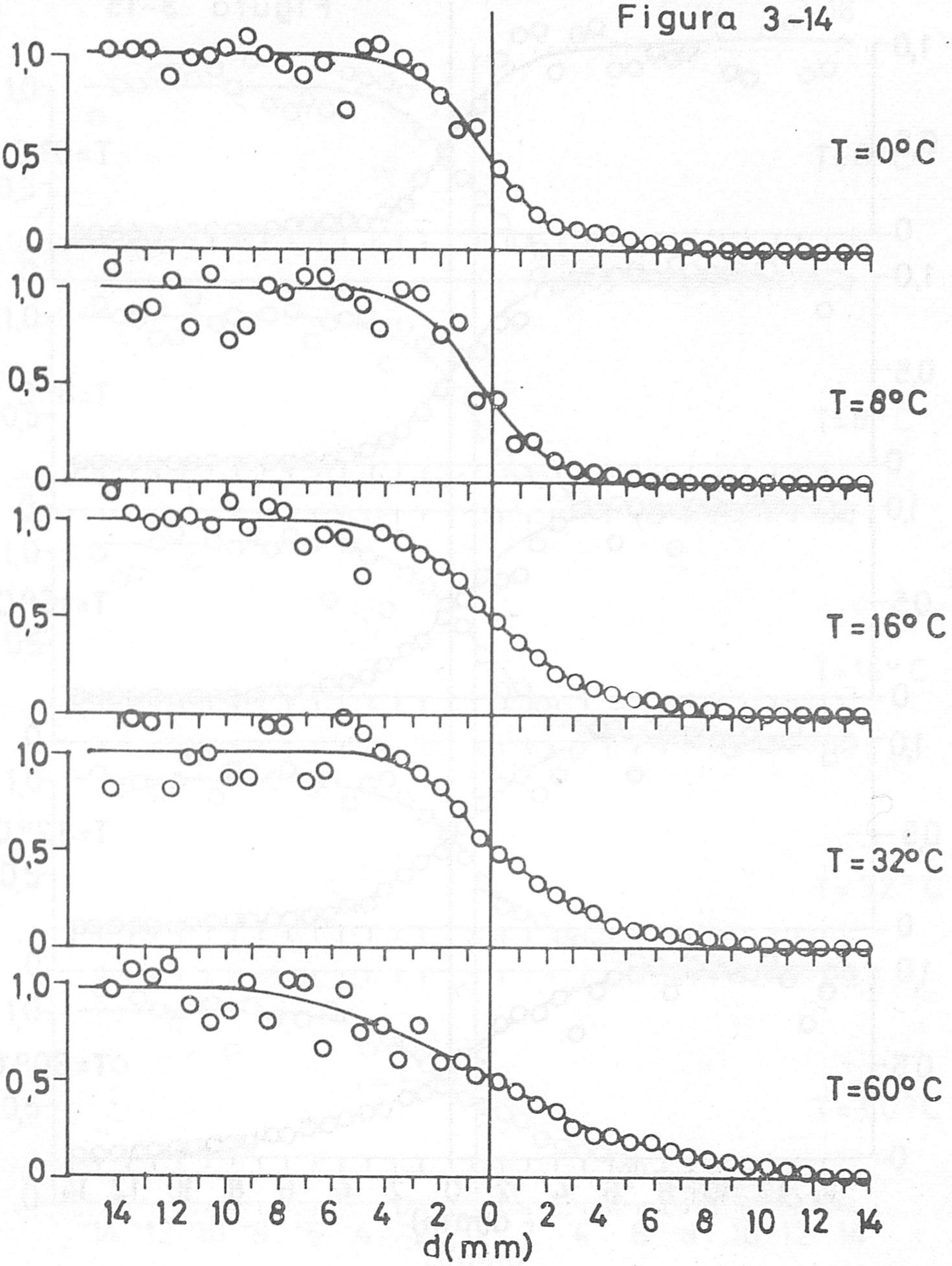
Curvas de Difusión de Iones Cl^-
Grado Saturación = 20%

Figura. 3-13



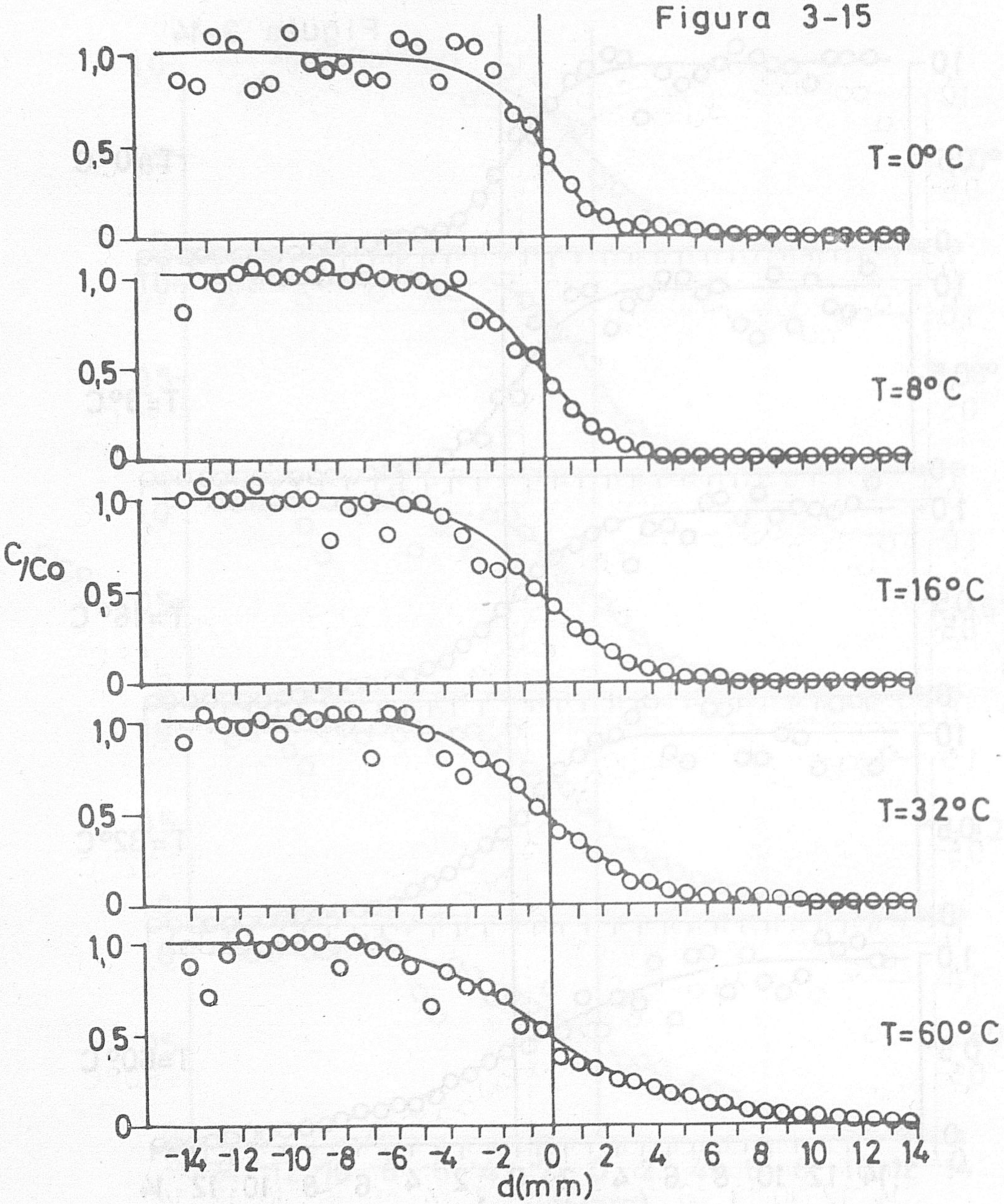
Curvas de Difusión de Iones Cl^-
Grado de Saturación = 40 %.

Figura 3-14



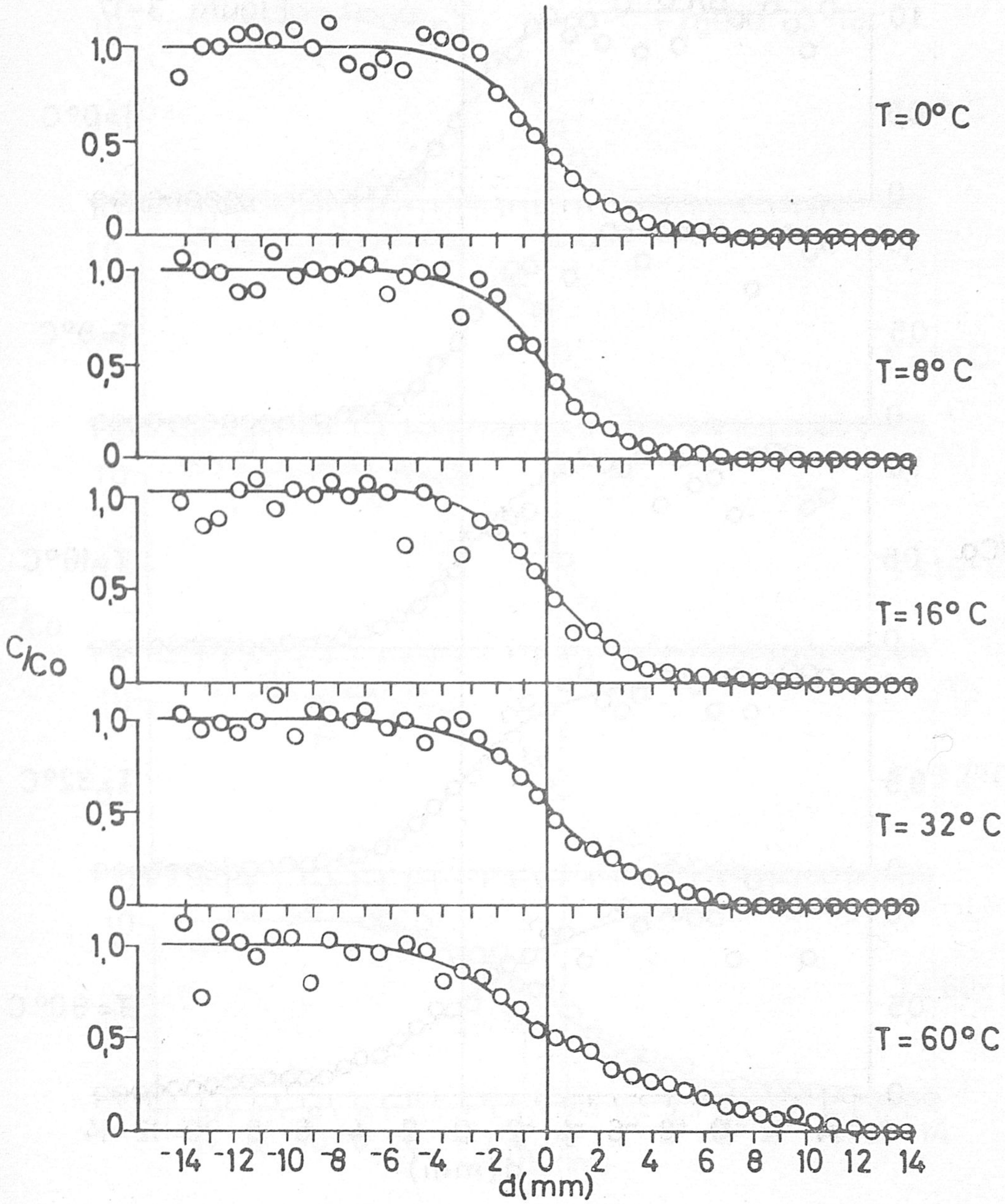
Curvas de Difusión de Iones Cl^-
Grado Saturación = 60 %

Figura 3-15



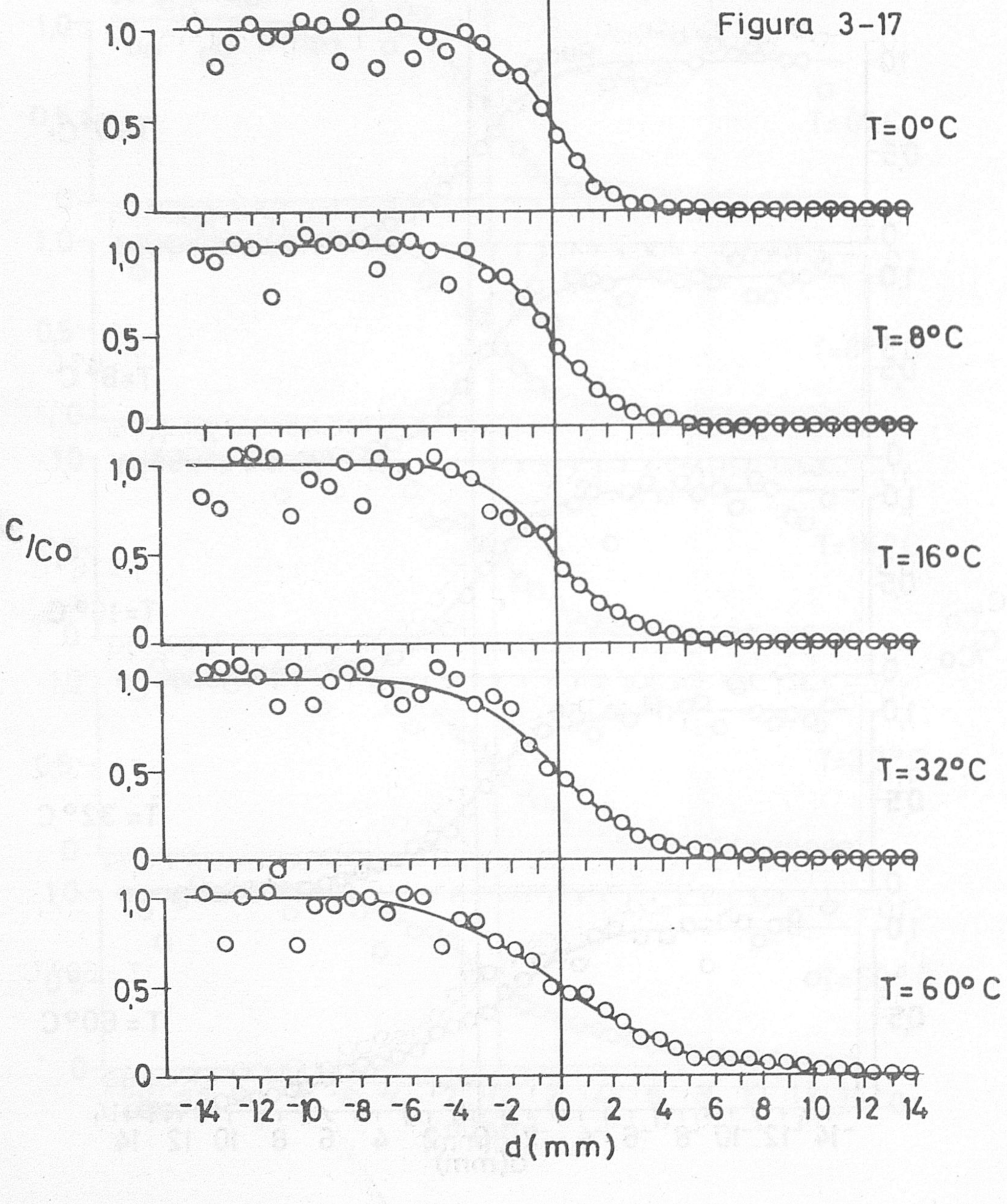
Curvas de Difusión de Iones Br^-
Grado Saturación = 20 %

Figura 3-16



Curvas de Difusión de Iones Br^-
Grado Saturación = 40%

Figura 3-17



Curvas de Difusión de Iones Br^-

Grado Saturación= 60 %

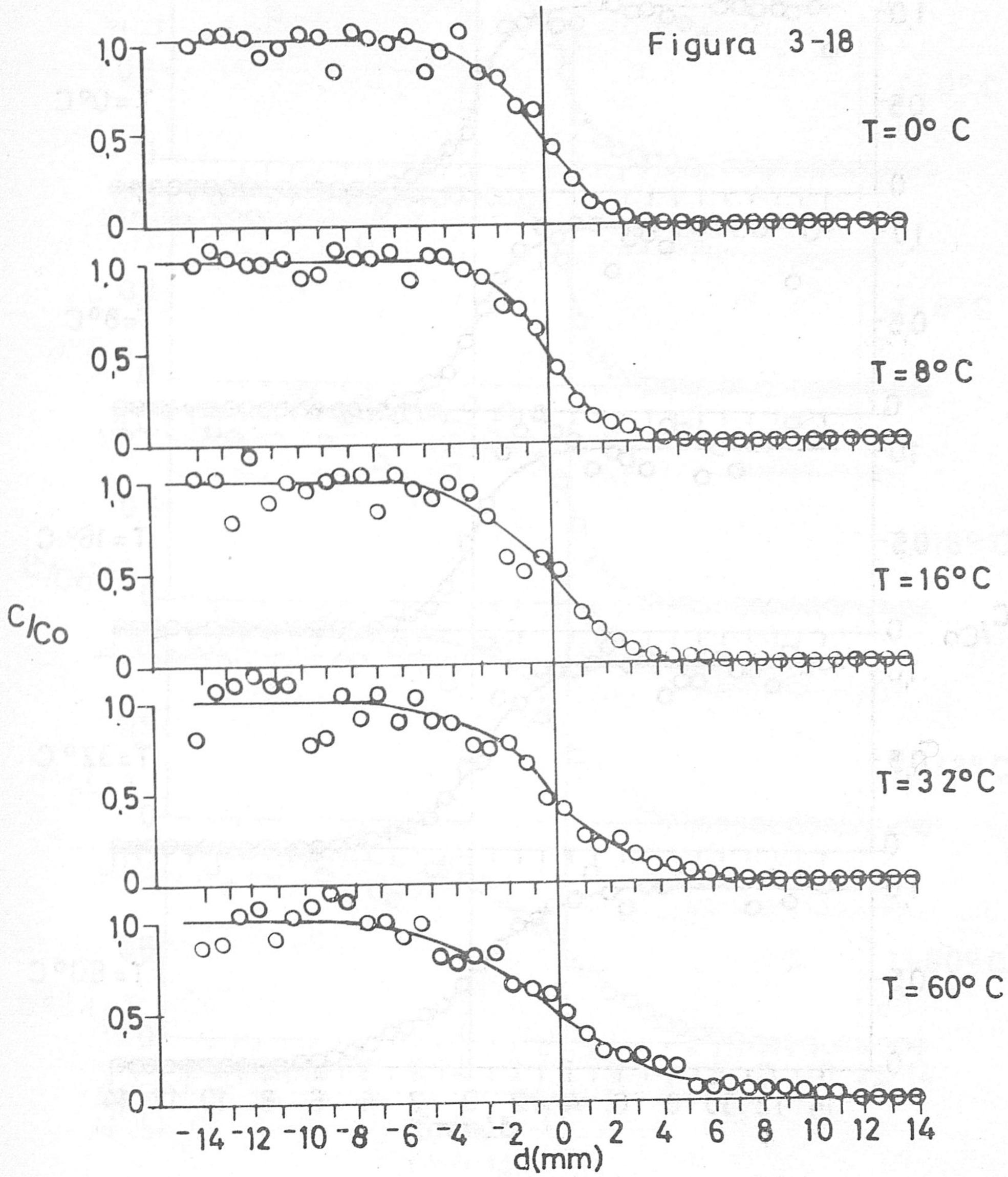
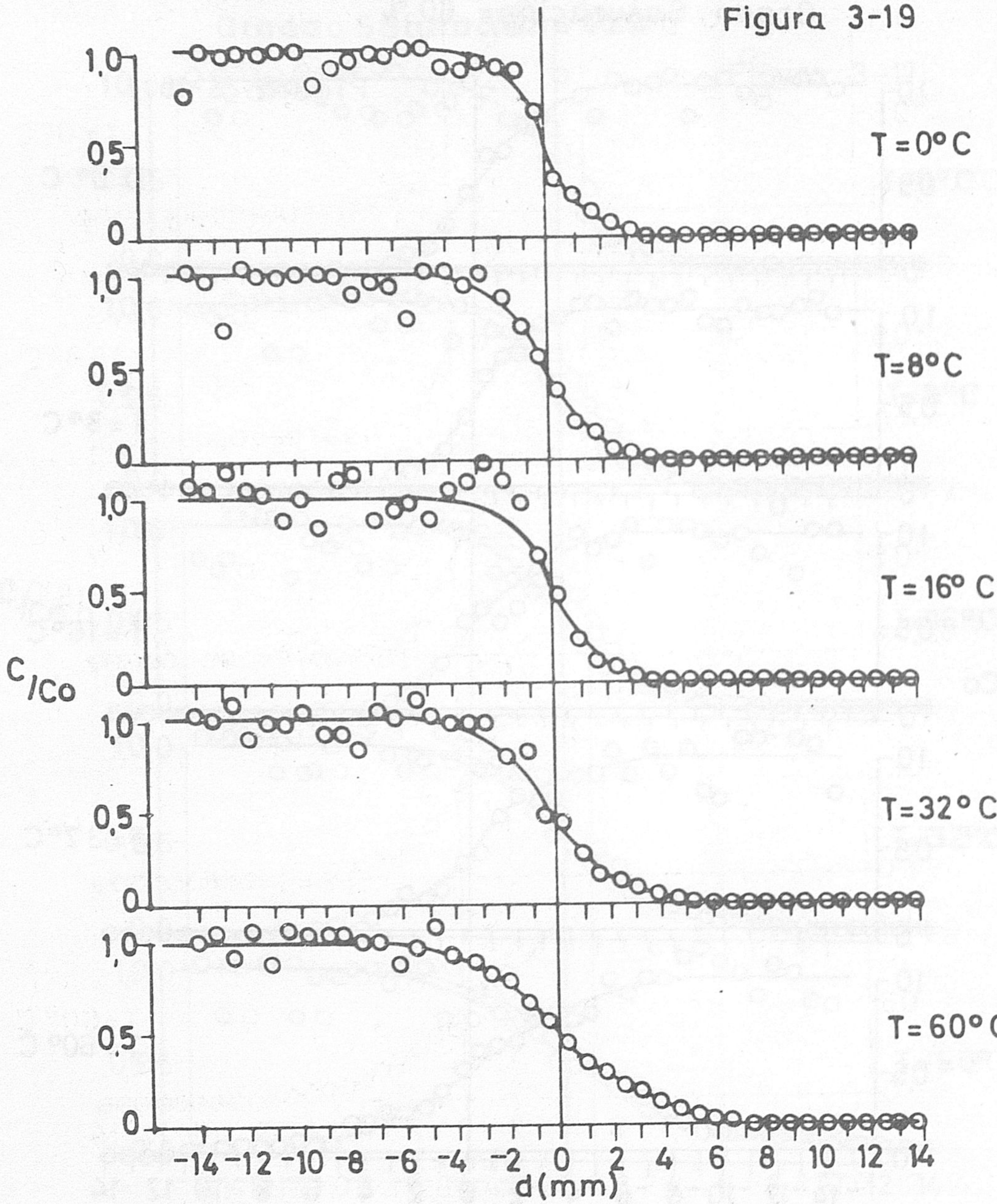


Figura 3-18

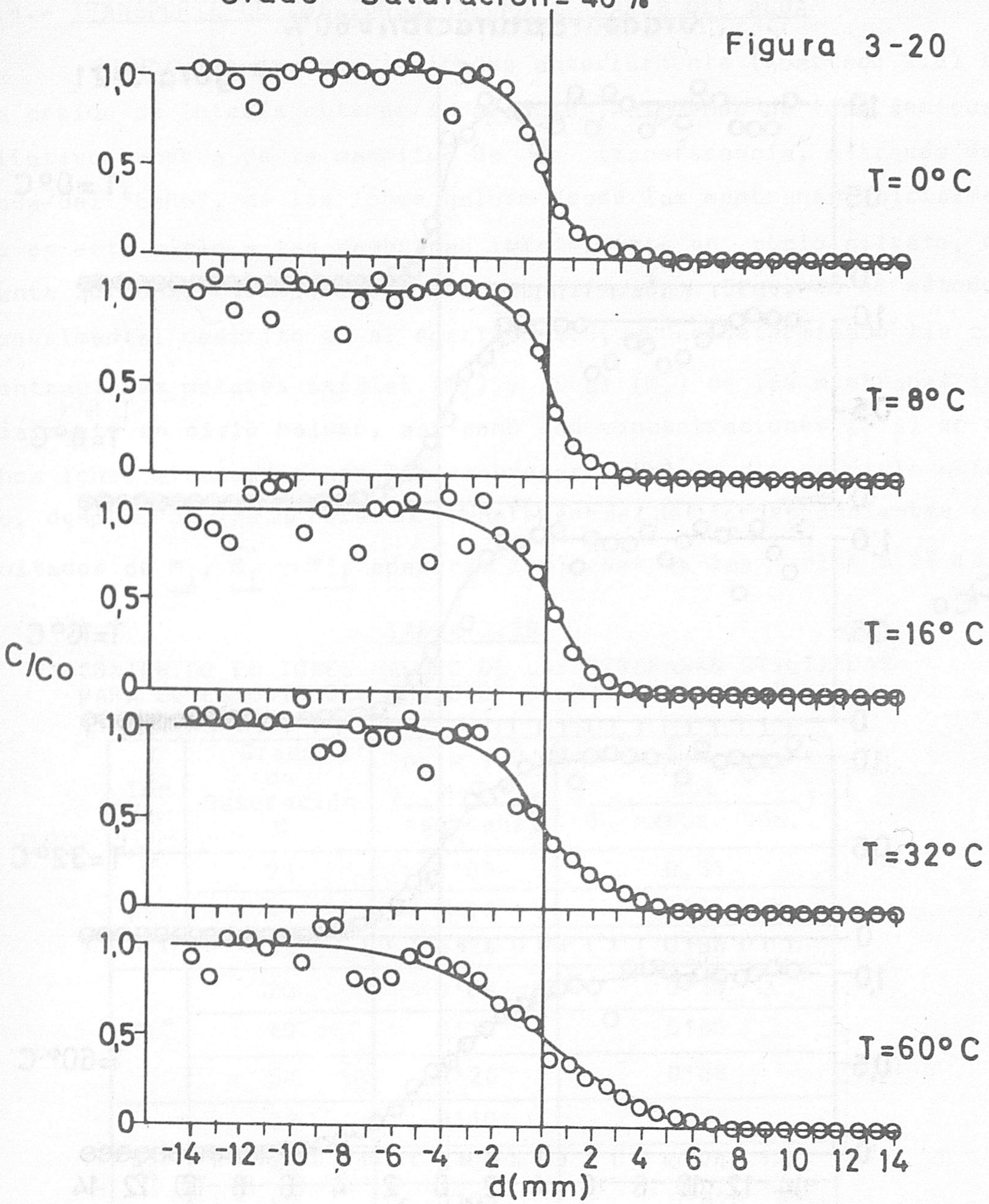
Curvas de Difusión de Iones I^-
Grado Saturación= 20 %

Figura 3-19



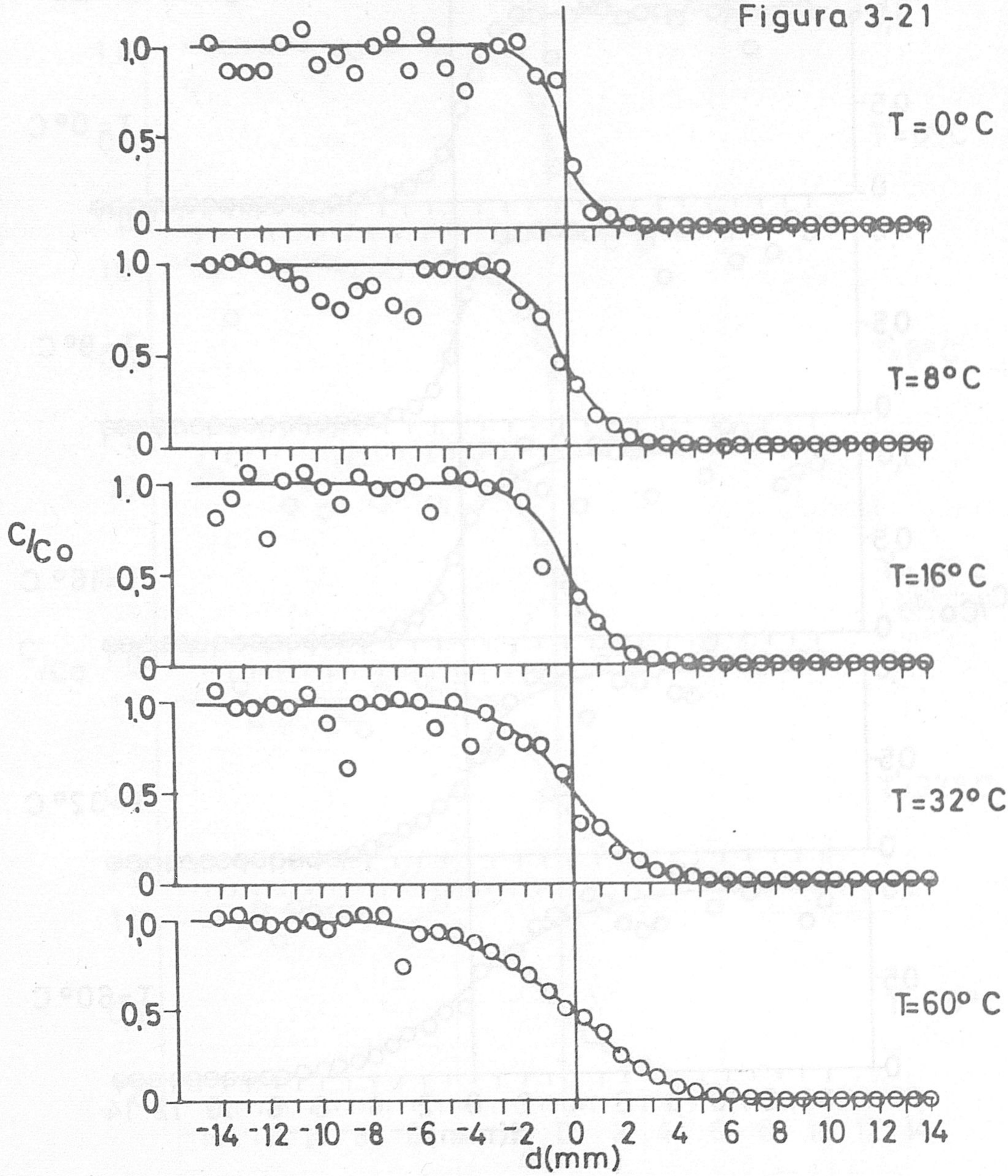
Curvas de Difución de Iones I^-
Grado Saturación = 40 %

Figura 3-20



Curvas de Difusión de Iones I^-
Grado Saturación = 60%

Figura 3-21



3.4.- TRANSPORTE DE LOS IONES HALURO A TRAVES DEL AGUA

Por las razones indicadas anteriormente (Apartado 2.8) se ha creído de interés obtener información, al menos de tipo semicuantitativo, acerca de la magnitud de la transferencia, a través del agua del "baño", de los iones haluro desde las membranas inicialmente en este ciclo a las membranas inicialmente en ciclo nitrato, durante 20 horas (tiempo igual al de difusión). Siguiendo el método experimental descrito en el Apartado 2.8, se han determinado las concentraciones molares inicial (M_i) y final (M_f) de las membranas inicialmente en ciclo haluro, así como las concentraciones (M'_f) en dichos iones alcanzadas por las membranas inicialmente en ciclo nitrato, despues de las 20 horas de transferencia. Los correspondientes resultados de M_i, M_f y M'_f aparecen indicados en las Tablas 3.29 a 3.31.

TABLA 3.29

CONTENIDO EN IONES HALURO DE LAS MEMBRANAS UTILIZADAS PARA EL ESTUDIO DEL PROCESO DE MOVILIZACION EN AGUA.

Ión	Grado de Saturación %	$n_i \times 10^3$ ($\frac{mol}{membrana}$)	M_i ($\frac{mol}{l.\ membr.\ húm.}$)
F^-	23	0'09	0,31
	41	0'16	0'55
	62	0'24	0'84
Cl^-	20	0'09	0'30
	40	0'18	0'60
	58	0'26	0'88
Br^-	23	0'10	0'36
	45	0'21	0'71
	52	0'24	0'82
I^-	18	0'08	0'27
	40	0'17	0'59
	59	0'25	0'88

TABLA 3.30

T (ºC)	M_f (mol/l)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
0	0'29	0'53	0'81	0'28	0'59	0'85	0'32	0'69	0'79	0'23	0'55	0'82
8	0'29	0'53	0'79	0'28	0'59	0'84	0'32	0'69	0'79	0'24	0'55	0'82
16	0'29	0'52	0'79	0'27	0'56	0'84	0'32	0'69	0'79	0'24	0'55	0'82
32	0'28	0'49	0'75	0'27	0'56	0'82	0'30	0'66	0'76	0'24	0'54	0'80
60	0'25	0'50	0'75	0'24	0'53	0'79	0'31	0'64	0'73	0'25	0'54	0'79

TABLA 3.31

T (ºC)	$M'_f \times 10$ (mol/l.)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
0	0'01	0'01	0'01	0'12	0'11	0'14	0'12	0'12	0'12	0'13	0'13	0'14
8	0'01	0'01	0'03	0'13	0'13	0'15	0'12	0'13	0'13	0'12	0'13	0'14
16	0'01	0'05	0'03	0'13	0'15	0'21	0'12	0'13	0'14	0'15	0'16	0'15
32	0'16	0'28	0'35	0'25	0'40	0'48	0'25	0'33	0'38	0'14	0'21	0'31
60	0'36	0'33	0'45	0'41	0'61	0'83	0'25	0'53	0'68	0'13	0'21	0'38

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En el capítulo 3 se han expuesto los resultados experimentales obtenidos al estudiar los procesos de retención y difusión de los iones haluro en membranas "Permaplex A-20". Asimismo, se han expuesto los resultados obtenidos al estudiar la posible influencia de la transferencia de iones haluro hacia y a través del agua del baño, sobre la magnitud del proceso de difusión de dichos iones retenidos por las membranas cambiadoras.

En el presente capítulo, se procede a la discusión de los resultados antes citados, relacionándolos entre si y con otros existentes en la bibliografía.

4.1.- ISOTERMAS DE RETENCION DE LOS IONES HALURO POR LAS MEMBRANAS - CAMBIADORAS. CAPACIDADES DE CAMBIO

Las isotermas de retención $\frac{x}{m} = f(C)$ de iones haluro por las membranas "Permaplex A-20", a las temperaturas de 0ºC, 16ºC, 32ºC y 60ºC aparecen representadas en las Figuras 3.2 a 3.5.

En las citadas Figuras 3.2 a 3.5 se observa que las isotermas de retención aparecen, en general, bien definidas, aún cuando los púntos experimentales presentan, en ocasiones, cierta dispersión.

A pesar de la dispersión citada, debida probablemente a la existencia de heterogeneidades en el seno de las membranas y a la propia naturaleza de los métodos analíticos utilizados, podría afirmarse que el último tramo de las isotermas es paralelo al eje de abcisas, lo que implicaría que dicho tramo corresponde a la sustitución de los iones nitrato por iones haluro en todos los puntos de cambio que, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, son accesibles a los mismos.

De acuerdo con Giles y otros (102)(103)(9), el citado tramo de isoterma de pendiente cero correspondería a la saturación de la capacidad de retención de las membranas y, en consecuencia, nos daría el valor correspondiente a la capacidad de cambio de dichas membranas, en las condiciones experimentales fijadas para la realización de este trabajo. Teniendo en cuenta tales consideraciones, de las curvas representadas en las Figuras 3.2 a 3.5 se obtienen, para las capacidades de cambio valores medios del orden de 1,1 mmol F^-/g. membrana húmeda, de 1,3 mmol Cl^-/g. membrana húmeda, de 1,37 mmol Br^-/g. membrana húmeda y de 1,26 mmol I^-/g. membrana húmeda. En el caso de la retención de iones F^-, a pesar de la existencia de una apreciable dispersión de los datos experimentales la capacidad de cambio parece variar sensiblemente con la temperatura, siendo a 0ºC y a 16ºC del orden de 1,00 mmol F^-/g. membrana húmeda, y a 32ºC y 60ºC de unos 1,20 mmol F^-/g. membrana húmeda. Dichas capacidades de cambio, referidas a membrana seca, serían, respectivamente, de 1,87 mmol F^-/g. membrana, de 2,22 mmol Cl^-/g. membrana, de 2,33 mmol Br^-/g. mem

brana y de 2,15 mmol I^-/g. membrana; valores que son del mismo orden que los que aparecen en la bibliografía para la capacidad de cambio_ de las membranas "Permaplex A-20" (15)(9).

En principio, puede extrañar el hecho de que la capacidad_ de cambio de las membranas "Permaplex A-20", referida a iones haluro, aumente en el orden:

$$F^- < I^- < Cl^- < Br^-$$

ya que ello parece estar en contra de los resultados obtenidos por - otros autores, para otras membranas cambiadoras de aniones, al estudiar la selectividad (104)(105), encontrando que ésta aumenta en el orden:

$$Cl^- < Br^- < I^-$$

Hemos de señalar aquí que Yanovich, Gleim y Soldatov (106), al estudiar la selectividad del proceso de cambio de los iones Cl^-, Br^- y I^- por iones NO_3^- retenidos en las membranas EDE-10 P, encon-- traron que la selectividad de dichas membranas dependía del grado de entrecruzamiento de la matriz de las mismas. Así, mientras que para_ bajos grados de entrecruzamiento la selectividad del cambio aumenta_ según el orden:

$$Cl^- < Br^- < I^-$$

para altos grados de entrecruzamiento, la selectividad se invierte , aumentando en el orden:

$$I^- < Br^- < Cl^-$$

En el caso de las membranas "Permaplex A-20" usadas por nosotros, no disponemos de datos acerca del grado de entrecruzamiento de la matriz, ni aún de la naturaleza de la misma; no obstante, cabría pensar que el grado de entrecruzamiento de la matriz soporte de la resina fuera tal que pudiese existir un efecto estérico que impidiese el acceso de los iones ioduro (más voluminosos que los Cl^- y Br^-) a un determinado número de posiciones de cambio, dando en consecuencia para los iones I^- una capacidad de cambio aparente menor de la que cabría esperar, a la vista de las correspondientes a los iones F^-, Cl^- y Br^-.

Por las razones indicadas en el apartado 3,2, se ha estimado oportuno proceder a representar las isotermas de retención $\frac{x}{m}=f(C)$ en una escala doble logarítmica. Dicha representación aparece en las Figuras 3.6 a 3.9.

Las isotermas de la Figura 3.6 recuerdan a las isotermas del "Tipo L" de la Clasificación de Giles (101)(103)(107), mientras que las de las Figuras 3.7 a 3.9 recuerdan por su forma a las isotermas del "Tipo S" de la citada clasificación. De acuerdo con la interpretación dada a tales isotermas por otros autores (101)(107),de las Figuras 3.6 a 3.9, podrían deducirse que, en la zona de concentraciones de equilibrio inferiores a 10^{-2}M existen notables diferencias entre la retención de iones F^- y la retención de los restantes iones haluro. Mientras que los iones F^- parecen desplazar fácilmente a los iones NO_3^- retenidos, los restantes iones haluro parecen mostrar una determinada inercia a la sustitución, debido, posiblemente, al hecho

de que (para la citada zona de bajas concentraciones de equilibrio) el potencial químico de los iones Cl^-, Br^- y I^- en disolución sea inferior al de los iones NO_3^- retenidos; siendo ésta, posiblemente, la causa del cambio de pendiente que se produce en las isotermas de retención de Cl^-, Br^- y I^- en la zona de concentraciones menores de 10^{-2}M.

Quizás podría pensarse que el cambio de pendiente antes citado fuese debido a no haberse alcanzado el equilibrio en el proceso de retención, pero ello no nos parece probable, en primer lugar porque el tiempo de contacto entre las fases resina y disolución ha sido en todos los casos superior al tiempo máximo de equilibrio de retención; en segundo lugar, porque (según puede observarse en la Figura 3.6 el citado cambio de pendiente no aparece, a ninguna de las temperaturas estudiadas, para los iones F^-. Además la intensidad de la citada variación de pendiente está relacionada con la naturaleza del ión haluro (Véanse Figuras 3.7 a 3.9) y parece disminuir ligeramente a medida que la temperatura aumenta.

Por otra parte, en las Figuras 3.6 a 3.9, se observa que la concentración mínima de la disolución en equilibrio con la fase membrana, a la que puede considerarse alcanzado el equilibrio de retención, depende de la naturaleza del anión. Mientras que en el caso de los F^- la concentración de dicha disolución es aproximadamente igual a 3M, para los Cl^- y Br^- es del orden de 1,8M, y sólo del orden de 1,5M para los I^-.

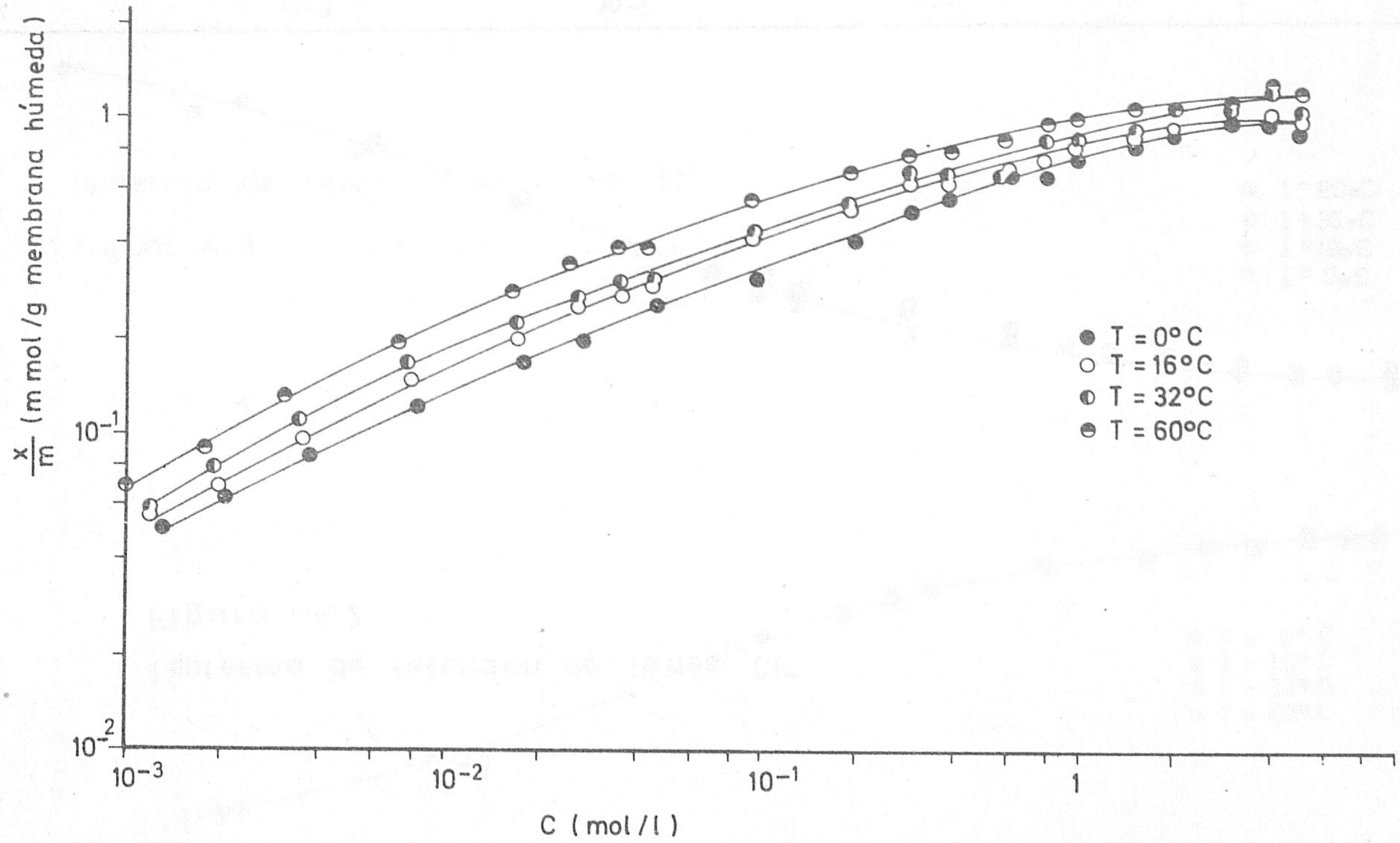
Por último, se ha creído de interés el poner de manifiesto la influencia de la temperatura sobre el proceso de retención por cambio iónico. Para ello, aún cuando la sóla comparación de las cuatro isotermas representadas en cada una de las Figuras 3.6 a 3.9, - da idea de la gran semejanza entre las mismas, a fin de que tal semejanza quede puesta de manifiesto en forma clara, hemos preferido_ representarlas conjuntamente en las Figuras 4.1 a 4.4.

En la Figura 4.1, se puede observar que para igual valor_ de C, $\frac{x}{m}$ toma valores tanto más elevados cuanto mayor es la temperatura; especialmente para bajas concentraciones de equilibrio, pues a medida que crece C, las diferencias van haciéndose, en general, e cada vez menores. Asimismo, puede observarse que para valores de C superiores o iguales a 3N las isotermas de 0ºC y de 16ºC se superponen; e igual ocurre con las isotermas de 32ºC y de 60ºC, dando lugar, en ambos casos, a la aparición, en la isoterma de un tramo paralelo al eje de abcisas para valores de $\frac{x}{m}$ de aproximadamente 1,0 mmol/g. membrana húmeda y de unos 1,2 mmol/g. membrana húmeda, respectivamente. Dicho tramo recto , a pesar de la dispersión de los - datos experimentales, aparece bien definido. Este hecho podría interpretarse en el sentido de que, dentro del intervalo de concentraciones y temperaturas estudiadas por nosotros, la capacidad máxima_ de retención -considerada como capacidad de cambio- depende de la - temperatura, aunque permaneciendo prácticamente constante dentro de los intervalos de temperatura de 0ºC a 16ºC y de 32ºC a 60ºC.

En las Figuras 4.2 a 4.4, se puede observar que las isoter

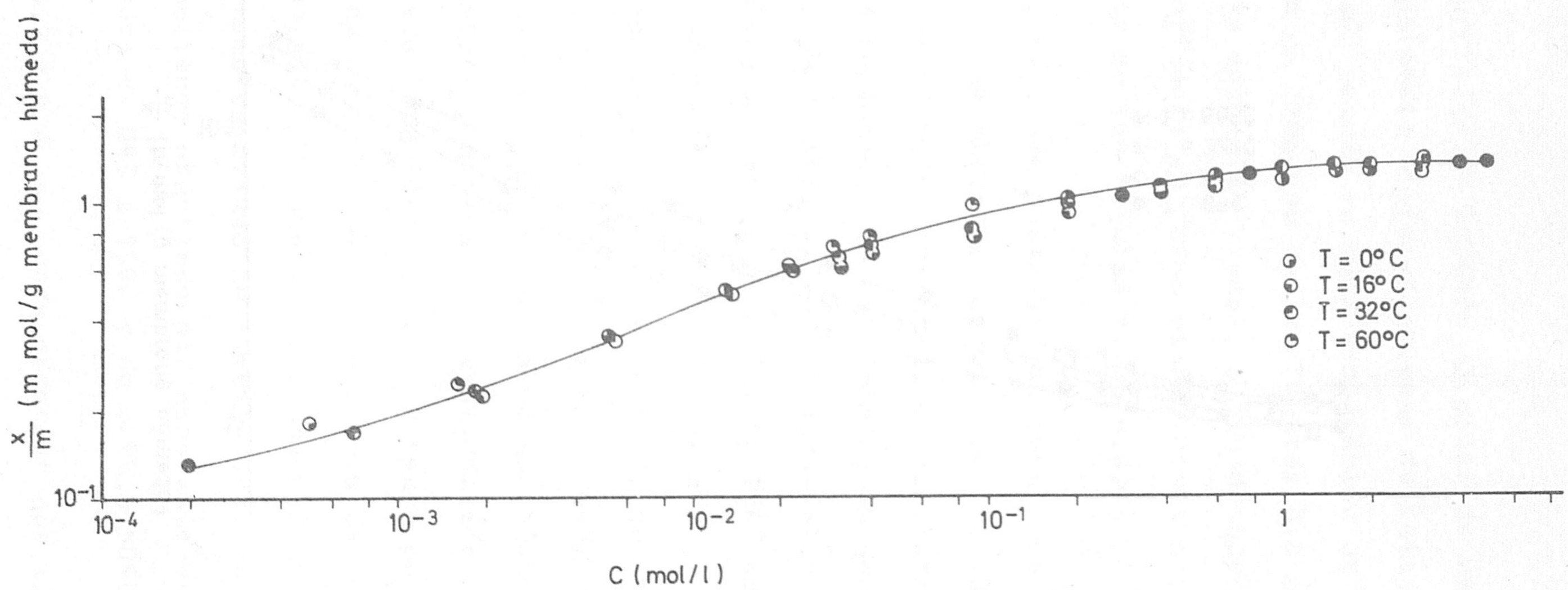
Isoterma de retención de iones F^-

Figura 4.1



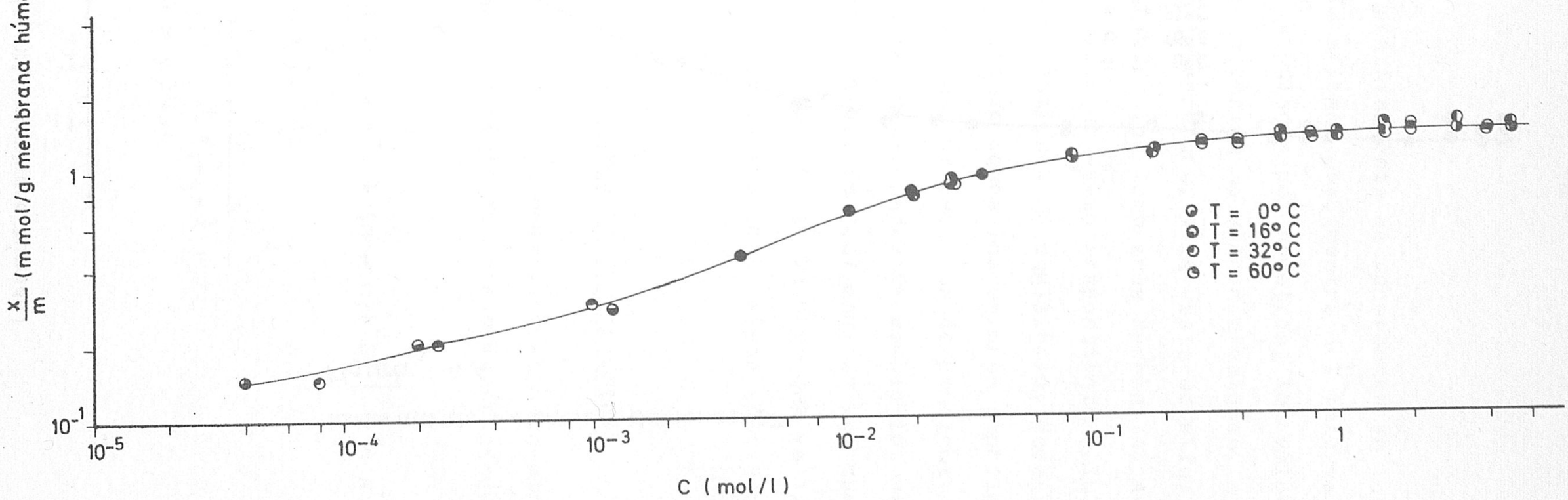
Isoterma de retencion de iones Cl^-

Figura 4.2



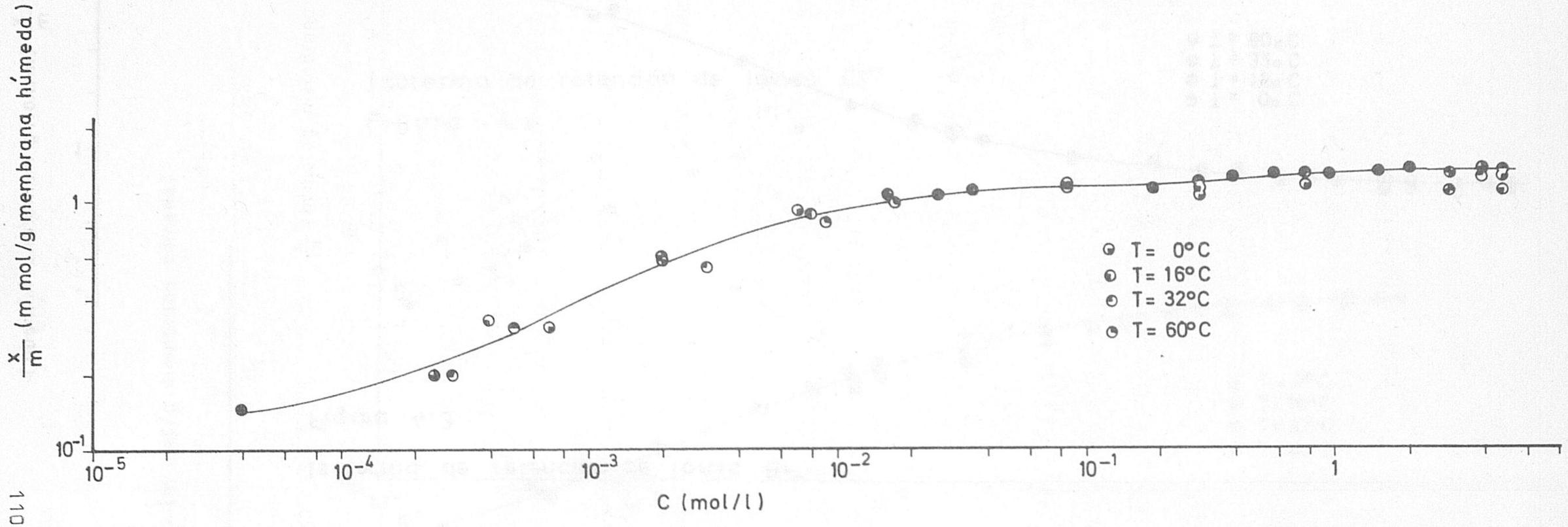
Isoterma de retencion de iones Br^-

Figura 4.3



Isoterma de retención de iones I^-

Figura 4.4



mas de 0ºC, 16ºC, 32ºC y 60ºC, prácticamente se superponen en todos los casos, lo que nos permitiría afirmar que, dentro del intervalo de concentraciones y temperaturas estudiados por nosotros, los valores del equilibrio en el proceso de retención no vienen afectados, al menos en forma apreciable, por la temperatura. A la vista de ello, se ha tomado como capacidad de cambio de las membranas "Permaplex A-20" para los iones Cl^-, Br^- y I^- el valor de $\frac{x}{m}$ correspondiente a la zona de isoterma de más altas concentraciones de equilibrio, para la cual $\frac{x}{m}$ es constante. El valor medio de todos los valores experimentales de $\frac{x}{m}$ que definen el citado tramo de isoterma de pendiente cero nos han conducido a obtener para las capacidades de cambio los valores de: 1,30 mmol Cl^-/g. membrana húmeda, de 1,37 mmol Br^-/g. membrana húmeda y de 1,26 mmol I^-/g. membrana húmeda. Valores que ya han sido indicados y discutidos anteriormente en este mismo apartado.

4.2.- COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE LOS IONES HALURO RETENIDOS

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas en el apartado 1.3.1.a y considerando que el proceso de retención transcurriese en la forma:

$$n\ \left[R^+ - A^-\right] + m\ X^-B^+ \rightleftharpoons \left[n\ (R^+ - X^-) + (m - n)X^-B^+\right] + n\ A^-\ B^+$$

se llega fácilmente a la expresión (III):

$$\frac{m^2_{X^-B^+}}{m_{(r)X^-} \cdot m_{(r)\ B^+}} = \frac{(\nu_{(r)X^-B^+})^2}{(\nu_{X^-B^+})^2}$$

que permite calcular el coeficiente de actividad $\gamma_{(r)X^-B^+}$ del haluro sódico (y, en definitiva, del ión haluro) retenido en la membrana. Para ello, es necesario conocer previamente las concentraciones molales del haluro sódico en la disolución de equilibrio ($m_{X^-B^+}$), de los iones haluro ($m_{(r)X^-}$) y sodio ($m_{(r)B^+}$) totales en la membrana, así - como los coeficientes de actividad ($\gamma_{X^-B^+}$) del haluro sódico en la disolución de equilibrio.

A partir de los datos analíticos de las Tablas 3.1 a 3.16, y utilizando los valores de las densidades de las disoluciones de - ClNa y de BrNa que aparecen reseñados en el Handbook of Chemistry and Physics (108) se han determinado los correspondientes valores de - $\underline{m_{X^-B^+}}$.

Para el cálculo de $\underline{m_{(r)X^-}}$ y de $m_{(r)B^+}$ se ha considerado, - de acuerdo con el modelo previamente establecido (Apartado 1.3.1.a) que, en el seno de la membrana existen dos tipos de iones haluro : (los retenidos por la resina constituyente de la membrana en forma - $R^+ - X^-$, y los disueltos como X^-B^+ en el agua retenida en la matriz de la membrana); y un sólo tipo de iones Na^+ (los que se hallan di-- sueltos en el agua retenida en la matriz de la membrana). Asimismo , se ha considerado que la masa de los iones haluro y sodio retenidos por las membranas, en cualquiera de las formas citadas, es despreciable frente a la masa de la membrana y del agua retenida por ella. Por otra parte, como primera aproximación (y con el único fin de obtener datos que podrían tener valor comparativo) se ha considerado que la concentración en X^-B^+ de la disolución embebida por la membrana es -

la misma que en la disolución acuosa de $X^- B^+$ en equilibrio. Por último se ha considerado que la membrana en equilibrio con la disolución, constituye una fase homogénea.

De acuerdo con todas las consideraciones que se acaban de establecer, se llega fácilmente a las expresiones:

$$m_{(r)B^+} = \frac{(0,341-0,200) \cdot m_{X-B^+}}{0,341} = 0,4135\ m_{X-B^+} \qquad (XIX)$$

$$m_{(r)X^-} = \frac{0'141 \times 10^{-3} m_{X-B^+} \div n_{(r)X^-}}{0'341} \times 10^3 \qquad (XX)$$

donde $n_{(r)X^-}$ es el número de moles de iones haluro retenidos como $R^+ - X^-$ por la membrana considerada. Estas expresiones nos dan los valores aparentes de las molalidades respectivas.

La utilización de la expresión (III) requiere, además, conocer γ_{X-B^+}. En nuestro caso, sólo hemos podido disponer de los valores de γ_{X-B^+} correspondientes a las disoluciones de acuosas de ClNa (a 0ºC, 16ºC, 32ºC y 60ºC) y de BrNa (0ºC, 16ºC, y 32ºC), los cuales se han determinado, mediante interpolación, a partir de los recogidos por Tuwiner en su libro "Diffusion and membrane Technology" (109). - Hemos de señalar que sólo hemos podido encontrar los valores de -- γ_{X-B^+} correspondientes al intervalo de concentraciones molales comprendidos entre 0,1 y 4,0. Es obvio señalar pues que sólo los valores experimentales de $m_{Cl^-Na^+}$ y de $m_{Br^-Na^+}$ comprendidos dentro del - intervalo 0,1 molal - 4,0 molal serán susceptibles de ser utilizados para el cálculo de $\gamma_{(r)X^-B^+}$.

Los correspondientes valores de $\underline{m_{X^-B^\pm}}$, $\underline{m_{(r)X^-}}$, $\underline{m_{(r)B^\pm}}$ y $\underline{\gamma_{X^-B^\pm}}$, así como los valores obtenidos para $\underline{\gamma_{(r)X^-B^\pm}}$, aparecen indicados en las Tablas 4.1 a 4.7.

En las Figuras 4.5 y 4.6, se han representado $\gamma_{X^-B^\pm} = f(m_{X^-B^\pm})$ y $\gamma_{(r)X^-B^\pm} = f(m_{(r)X^-})$.

Kraus y Moore (33), al estudiar el proceso de retención de ácido clorhídrico en una resina Dowex-1 (cambiador base fuerte), para el intervalo de concentraciones en ClH comprendido entre 0,002M y 12M, encontraron que en la fase resina, $\underline{\log \gamma_{(r)Cl^-H^\pm}}$ es función lineal de $\underline{m_{(r)X^-}}$. Basta observar las Figuras 4.5 y 4.6 para comprobar que, en nuestro caso, tal linealidad no se presenta.

Por otra parte, de las Figuras 4.5 y 4.6 cabe deducir que para bajas concentraciones en haluro sódico de la disolución en equilibrio, $\underline{\gamma_{(r)X^-B^\pm}}$ toma valores inferiores a los que para igual concentración toma $\underline{\gamma_{X^-B^\pm}}$. Este efecto fue ya observado por Gregor y Gottlieb (110) en varias resinas cambiadoras de cationes, al estudiar el proceso de cambio de varios electrolitos (ClH, ClLi, ClK, $ClNH_4$, AcK y SO_4K_2). Asimismo, a partir de un determinado valor de $m = m_{X^-B^\pm} = m_{(r)X^-}$, se observa que a medida que aumenta la concentración molal en iones haluro en las fases membrana y disolución, $\underline{\gamma_{(r)X^-B^\pm}}$ toma valores superiores a $\gamma_{X^-B^\pm}$, lo que tambien fue observado por los autores citados.

Asimismo, conviene señalar que el valor de $m = m_{X^-B^\pm} = m_{(r)X^-}$

TABLA 4.1

RETENCION DE IONES Cl^- POR MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20"

T = 0ºC

$m_{Cl^- Na^+}$	$m_{(r)\ Cl^-}$	$m_{(r)\ Cl^-}$	$\gamma_{Cl^- Na^+}$	$\gamma_{(r)Cl^-Na^+}$
0'187	0'077	1'024	0'7492	0'4995
0'29	0'120	1'155	0'7130	0'5554
0'39	0'161	1'220	0'6930	0'6098
0'60	0'246	1'375	0'6646	0'6799
0'80	0'331	1'536	0'6509	0'7303
1'00	0'413	1'677	0'6375	0'7660
1'52	0'628	1'857	0'6262	0'8814
2'06	0'852	2'116	0'6313	0'9686
3'16	1'307	2'655	0'6686	1'1342

TABLA 4.2

RETENCION DE IONES Cl^- POR MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20"

T = 16ºC

$m_{Cl^-Na^+}$	$m_{(r)\ Na^+}$	$m_{(r)\ Cl^-}$	$\gamma_{Cl^-Na^+}$	$\gamma_{(r)Cl^-Na^+}$
0'187	0'077	1'001	0'7398	0'4982
0'29	0'120	1'129	0'7164	0'5643
0'39	0'161	1'237	0'6973	0'6093
0'60	0'246	1'443	0'6706	0'6697
0'80	0'331	1'534	0'6586	0'7394
1'00	0'413	1'566	0'6524	0'8112
1'52	0'628	1'960	0'6400	0'8768
2'06	0'852	2'160	0'6501	0'9872
3'16	1'307	2'547	0'6949	1'2035

TABLA 4.3

RETENCION DE IONES Cl^- POR MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20"

T = 32ºC

$m_{Cl^-Na^+}$	$m_{(r)\ Na^+}$	$m_{(r)\ Cl^-}$	$\gamma_{Cl^-\ Na^+}$	$\gamma_{(r)Cl^-Na^+}$
0'187	0'077	1'077	0'7364	0'4780
0'29	0'120	1'126	0'7150	0'5641
0'39	0'161	1'261	0'6979	0'6041
0'60	0'246	1'402	0'6748	0'6837
0'80	0'331	1'525	0'6658	0'7497
1'00	0'413	1'670	0'6570	0'7911
1'52	0'628	1'940	0'6594	0'9080
2'06	0'852	2'211	0'6773	1'0166
3'16	1'307	2'515	0'7350	1'2811

TABLA 4.4

RETENCION DE IONES Cl^- POR MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20"

T = 60ºC

$^{m}Cl^-Na^+$	$^{m}(r)\ Na^+$	$^{m}(r)\ Cl^-$	$^{\gamma}Cl^-\ Na^+$	$^{\gamma}(r)Cl^-Na^+$
0'187	0'077	1'115	0'7269	0'4638
0'29	0'120	1'170	0'7060	0'5464
0'39	0'161	1'264	0'6893	0'5959
0'60	0'246	1'472	0'6678	0'6603
0'80	0'331	1'569	0'6608	0'7335
1'00	0'413	1'668	0'6540	0'7879
1'52	0'628	1'942	0'6597	0'9080
2'06	0'852	2'084	0'6784	1'0488
3'16	1'307	2'592	0'7369	1'2651

TABLA 4.5

RETENCION DE IONES Br^- POR MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20"

T = 0ºC

$m_{Cl^-Na^+}$	$m_{(r)\ Na^+}$	$m_{(r)\ Cl^-}$	$\gamma_{Cl^-\ Na^+}$	$\gamma_{(r)Cl^-Na^+}$
0'185	0'076	1'206	0'7449	0'4550
0'285	0'118	1'382	0'7168	0'5058
0'39	0'161	1'372	0'7004	0'5812
0'59	0'244	1'584	0'6783	0'6437
0'80	0'329	1'663	0'6665	0'7163
1'00	0'413	1'782	0'6590	0'7682
1'58	0'653	2'086	0'6664	0'9021
2'09	0'862	2'225	0'6839	1'0296
3' 31	1'369	2'717	0'7710	1'3232

TABLA 4.6

RETENCION DE IONES Br^- POR MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20"

T = 16ºC

$m_{Br^-Na^+}$	$m_{(r)\ Na^+}$	$m_{(r)\ Br^-}$	$\gamma_{Br^-\ Na^+}$	$\gamma_{(r)Br^-Na^+}$
0'185	0'076	1'249	0'7466	0'4481
0'285	0'118	1'335	0'7277	0'5189
0'39	0'161	1'425	0'7080	0'5764
0'59	0'244	1'467	0'6893	0'6797
0'80	0'329	1'628	0'6829	0'7418
1'00	0'413	1'697	0'6808	0'8132
1'58	0'653	2'030	0'6984	0'9534
2'09	0'862	2'170	0'7246	1'1046
3'31	1'369	2'713	0'8357	1'4353

TABLA 4.7

RETENCION DE IONES Br^- POR MEMBRANAS "PERMAPLEX A-20"

T = 32ºC

$^{m}Br^- Na^+$	$^{m}(r) Na^+$	$^{m}(r) Br^-$	$^{\gamma}Br^- Na^+$	$^{\gamma}(r) Br^- Na^+$
0'185	0'076	1'170	0'7446	0'4619
0'285	0'118	1'301	0'7195	0'5233
0'39	0'161	1'340	0'7059	0'5927
0'59	0'244	1'464	0'6902	0'6813
0'80	0'329	1'655	0'6866	0'7398
1'00	0'413	1'654	0'6866	0'8307
1'58	0'653	1'946	0'7121	0'9981
2'09	0'862	2'189	0'7477	1'1349
3'31	1'369	2'853	0'8691	1'4556

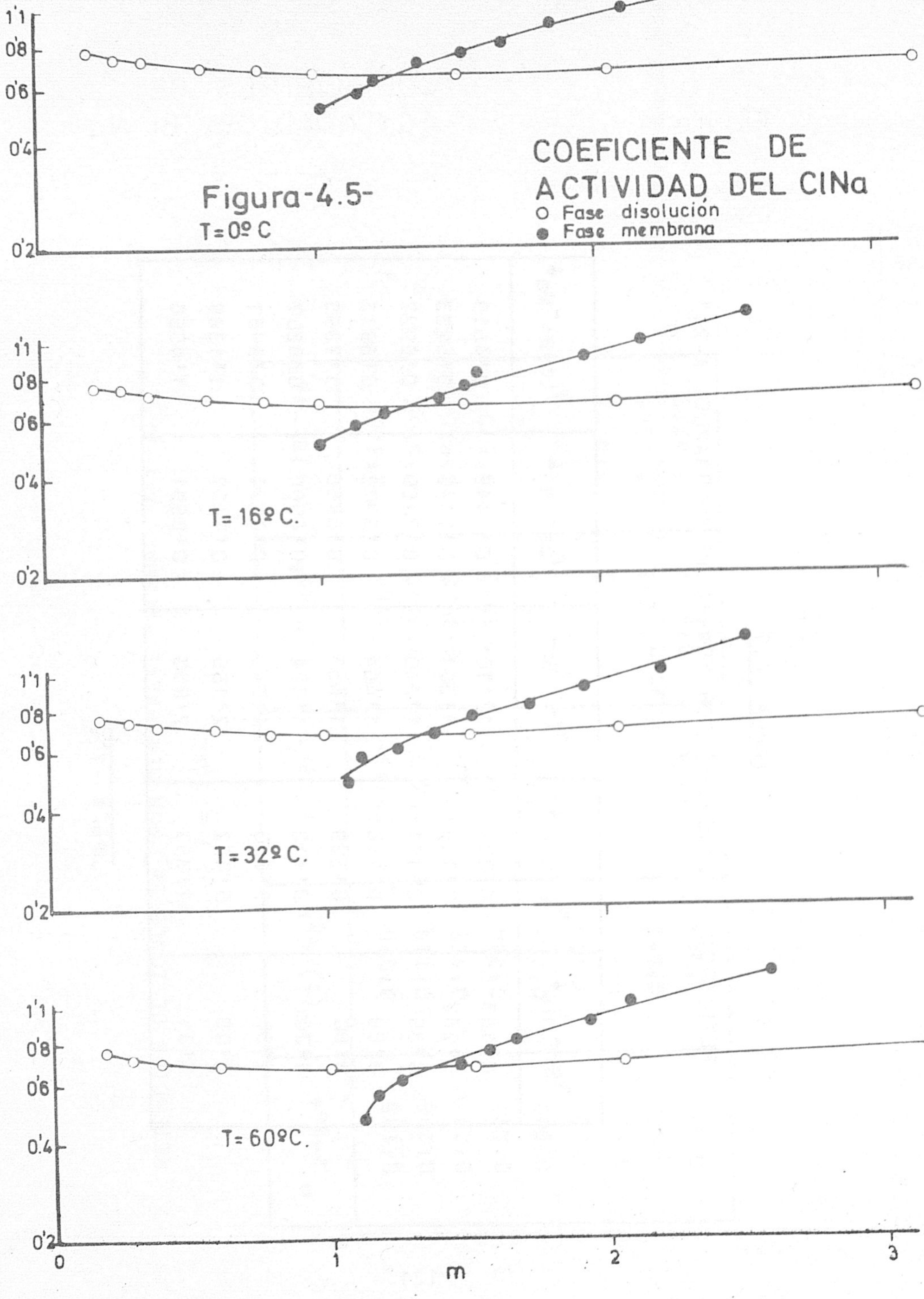
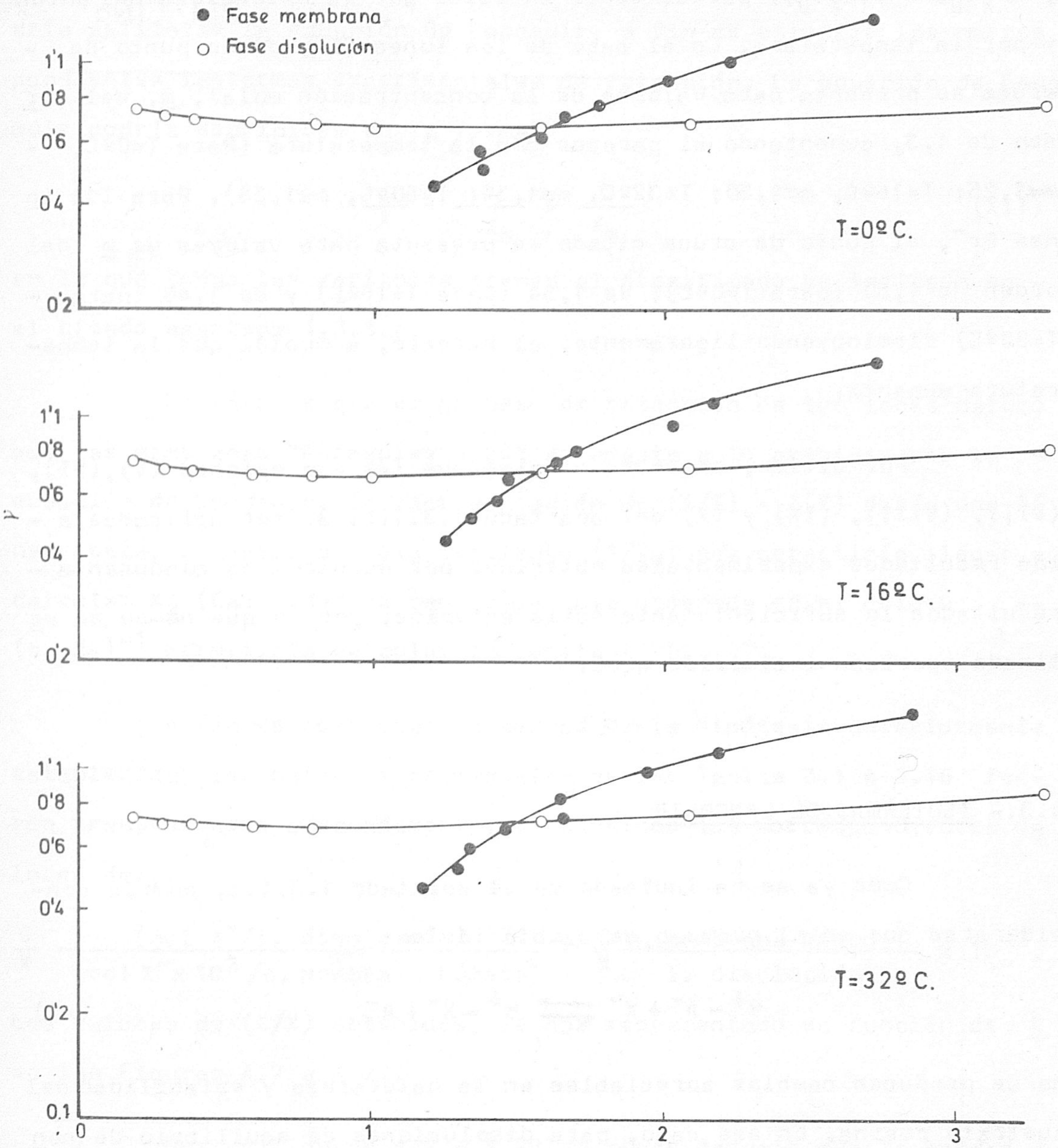

1'1
0'8
0'6
0'4
0'2
COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DEL ClNa
○ Fase disolución
● Fase membrana
T= 0º C
T= 16º C.
T= 32º C.
T= 60ºC.
0
1
2
3
m

Figura-4.5-

Figura -4-6-

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DEL Br. Na.



a que se presenta el punto de cruce de las líneas $\nu_{(r)X^-B^+}=f(m_{(r)X^-})$ y $\nu_{X^-B^+} = f(m_{X^-B^+})$ parece venir influído por la naturaleza del anión y por la temperatura. En el caso de los iones Cl^-, dicho punto de cruce se presenta para valores de la concentración molal, m, del orden de 1,3, aumentando al parecer con la temperatura (Para T=0ºC, $m \simeq 1,25$; T=16ºC, $m \simeq 1,30$; T=32ºC, $m \simeq 1,34$; T=60ºC, $m \simeq 1,35$). Para los iones Br^-, el punto de cruce citado se presenta para valores de m del orden de 1,60 (para T=0ºC), de 1,54 (para T=16ºC) y de 1,48 (para T=32ºC) disminuyendo ligeramente, al parecer, a medida que la temperatura aumenta.

Por último, hemos de señalar que las expresiones (V),(VI), (VII), (VIII), (IX) y (X) del apartado 1.3.1.b, al ser aplicadas a los resultados experimentales obtenidos por nosotros no conducen a resultados lo suficientemente satisfactorios; por lo que no se ha estimado oportuno incluirlos aquí.

4.3.- ISOTERMAS DE LANGMUIR

Como ya se ha indicado en el apartado 1.3.1.c, podría considerarse que en el proceso de cambio iónico:

$$R^+ - A^- + X^- \rightleftharpoons R^+ - X^- + A^- \qquad (XI)$$

no se producen cambios apreciables en la naturaleza y estabilidad del sustrato resina. En ese caso, para disoluciones de equilibrio de concentración en iones haluro lo suficientemente altas, el proceso de

retención de los iones haluro podría considerarse análogo a un proceso de "adsorción" al que, con las limitaciones antes expuestas, podría aplicarse la ecuación de Langmuir, a fin de estudiar las correspondientes isotermas experimentales de retención. La ecuación de Langmuir podría escribirse en la forma:

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{b\ X_m} + \frac{C}{X_m} \qquad \text{(XII)}$$

en la que todas las variables tienen el significado ya indicado en el citado apartado 1.3.1.c.

En caso de que el proceso de retención de los iones haluro por las membranas "Permaplex A-20" se adapte a lo previsto por la ecuación de Langmuir, la representación de (C/X) = f(C) daría una línea recta, el valor de cuya pendiente ($1/X_m$) nos permitiría llegar a calcular X_m (Capacidad de cambio) y cuya ordenada en el origen $(b \cdot X_m)^{-1}$ permitiría calcular la constante b.

A fin de comprobar la bondad de la hipótesis anteriormente establecida, los datos experimentales de las Tablas 3.1 a 3.16 fueron transformados adecuadamente, y obtenidos los correspondientes valores de:

$$\frac{C}{X}\ \frac{\text{(mol } X^-\text{/l. disolución)}}{\text{(mol } X^- \times 10^3\text{/g. membrana húmeda)}} = \frac{C}{X}\ \frac{\text{g. membrana húmeda}}{\text{l. disolución}} \times 10^{-3}.$$

Los valores de (C/X) obtenidos, se han representado en función de C en las Figuras 4.7 a 4.22.

De las Figuras 4.7 a 4.22 se puede deducir que la bondad -

Retención de iones F^-
Isotermas de Langmuir

Figura 4.7

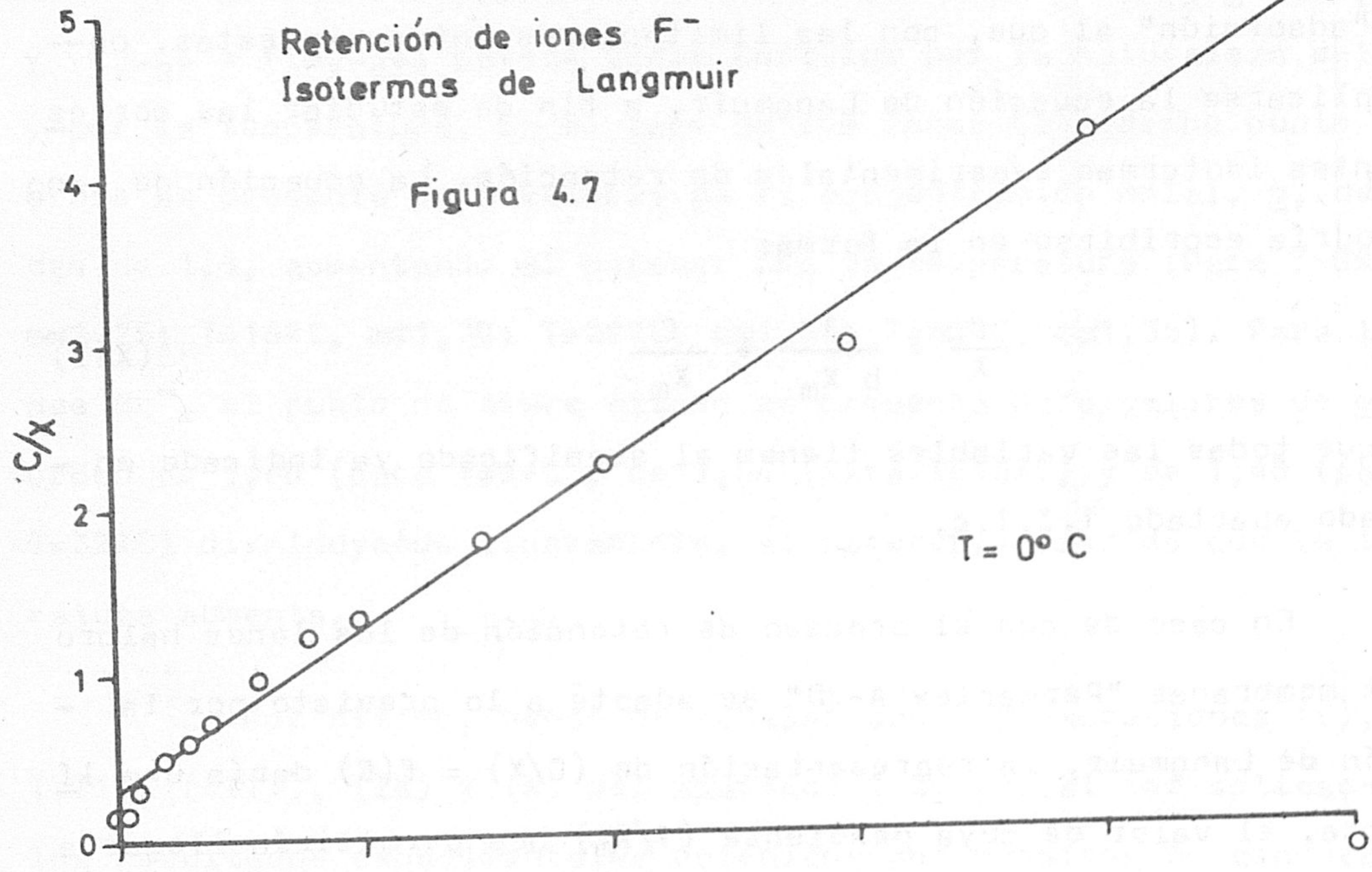
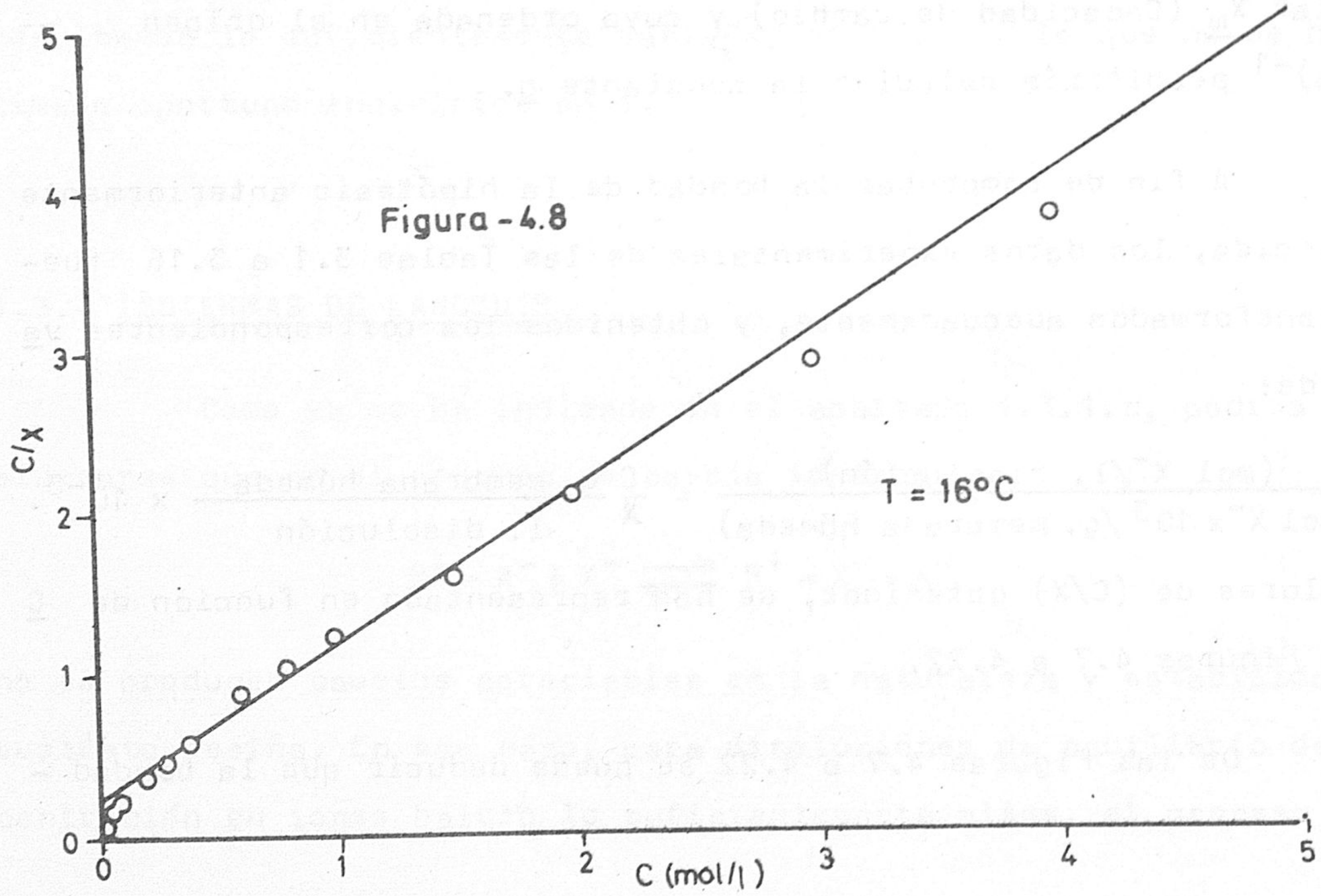


Figura - 4.8



Retención de iones F^-

Isotermas de Langmuir

Figura 4-9

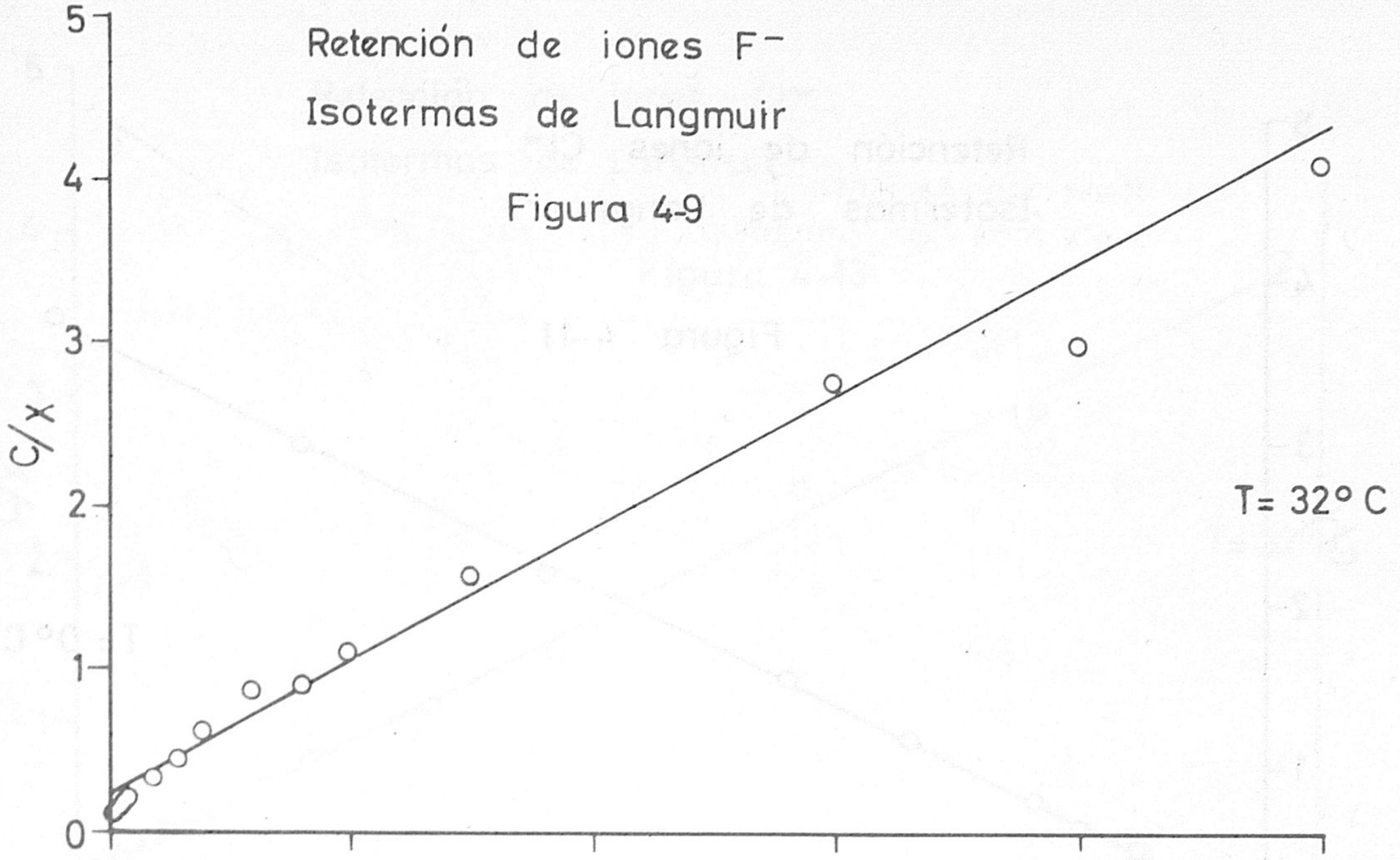
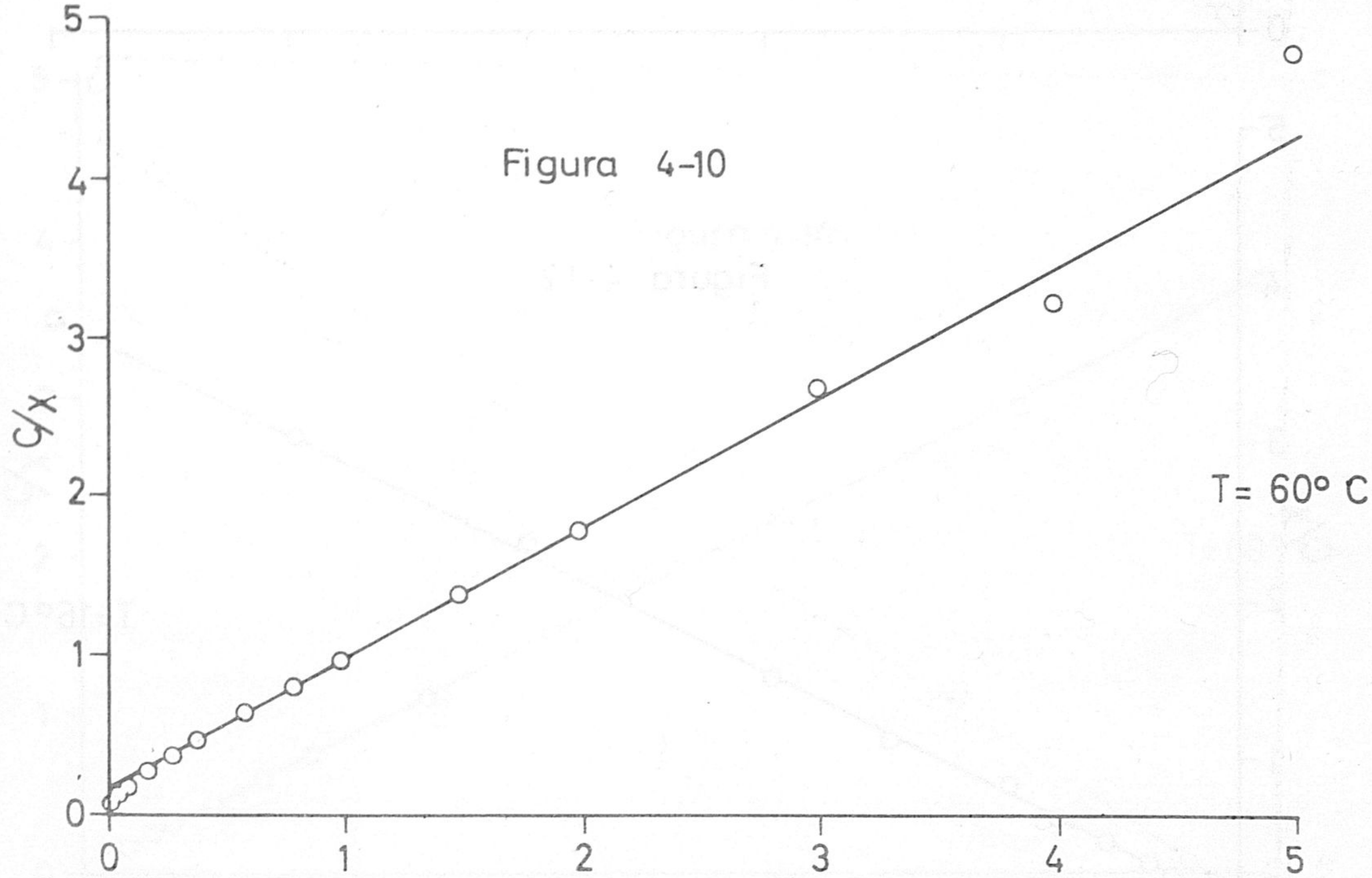


Figura 4-10



Retención de iones Cl^-
Isotermas de Langmuir

Figura 4-11

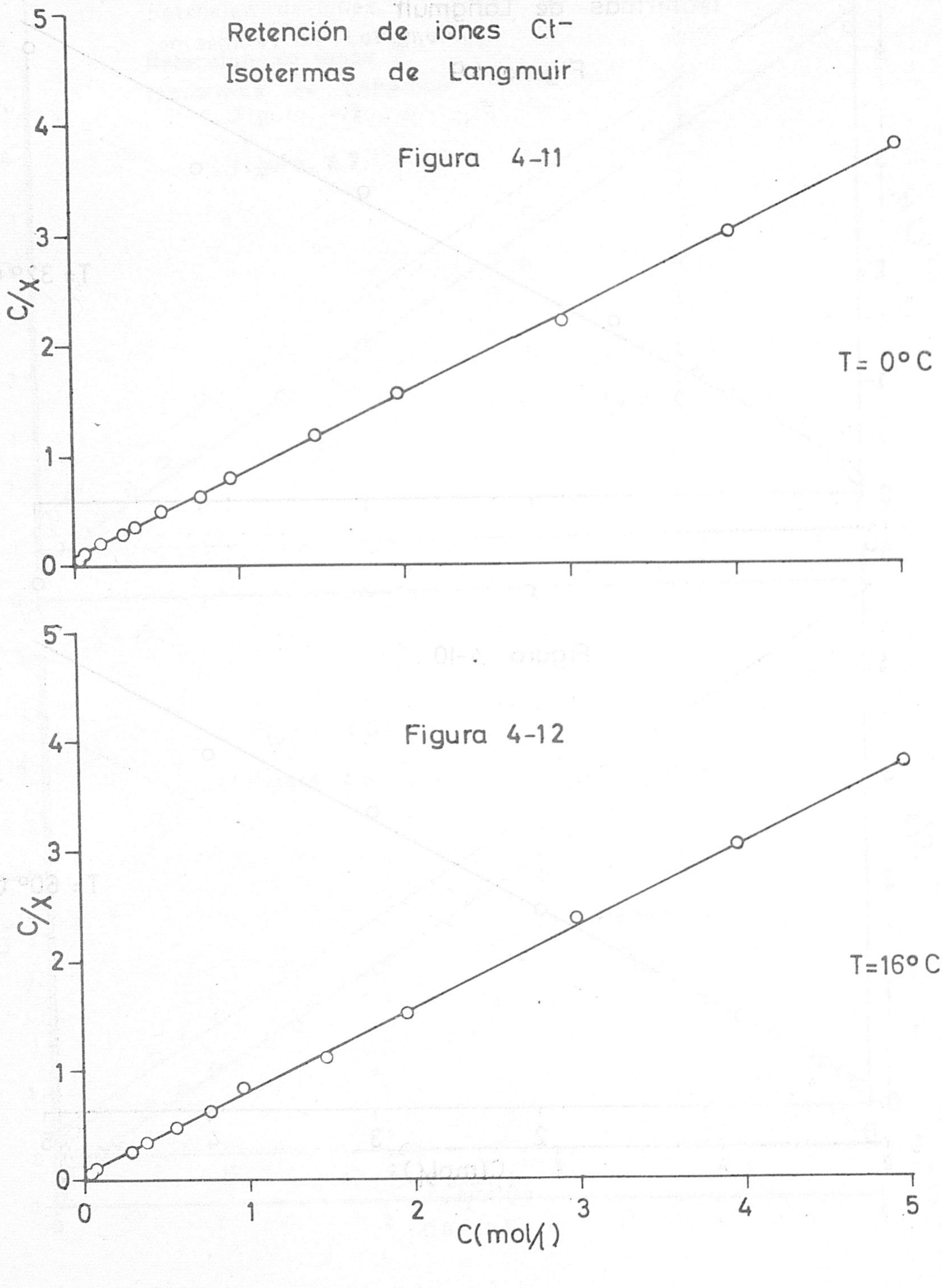


Figura 4-12

Retención de iones Cl^-
Isotermas de Langmuir

Figura 4-13

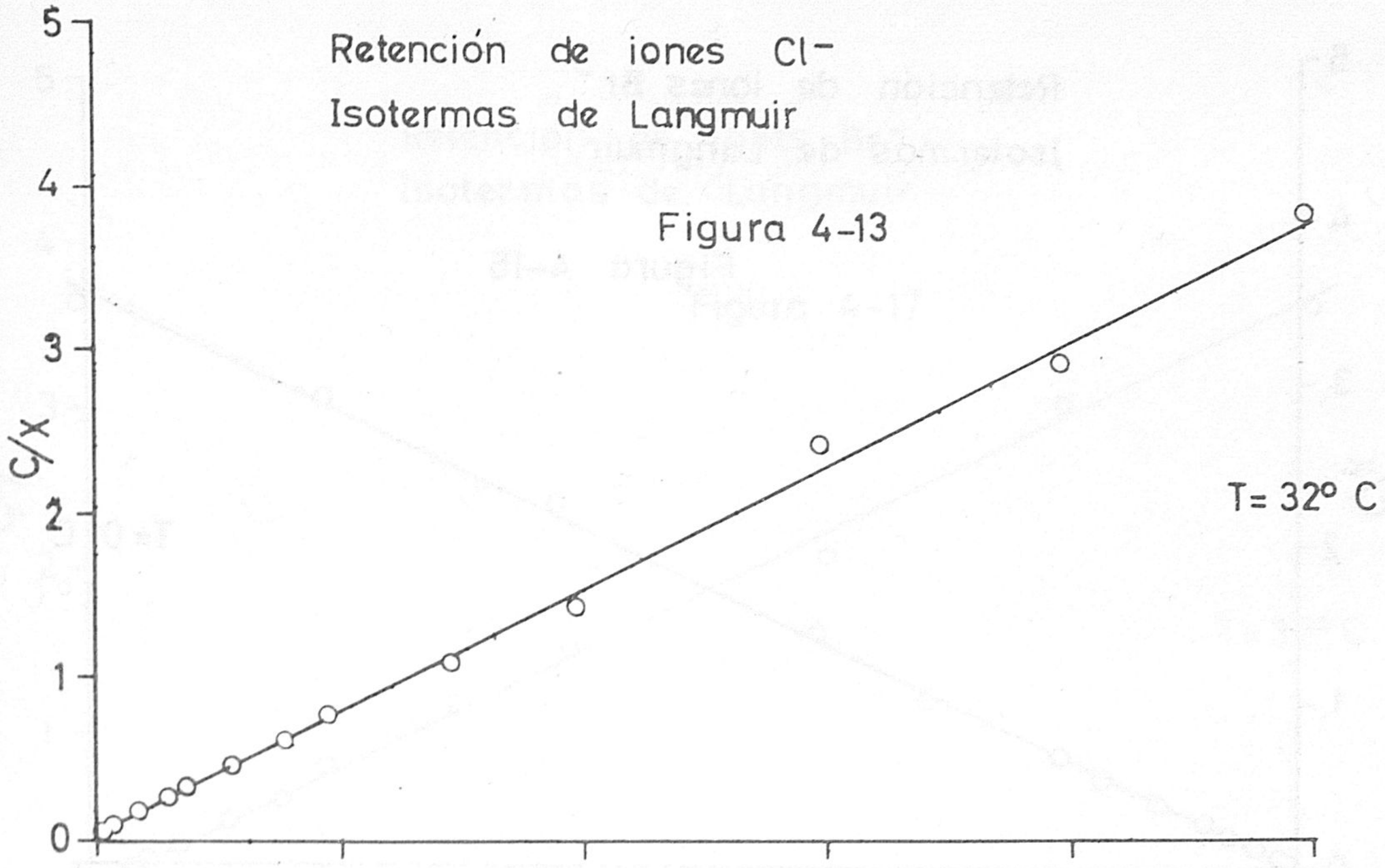
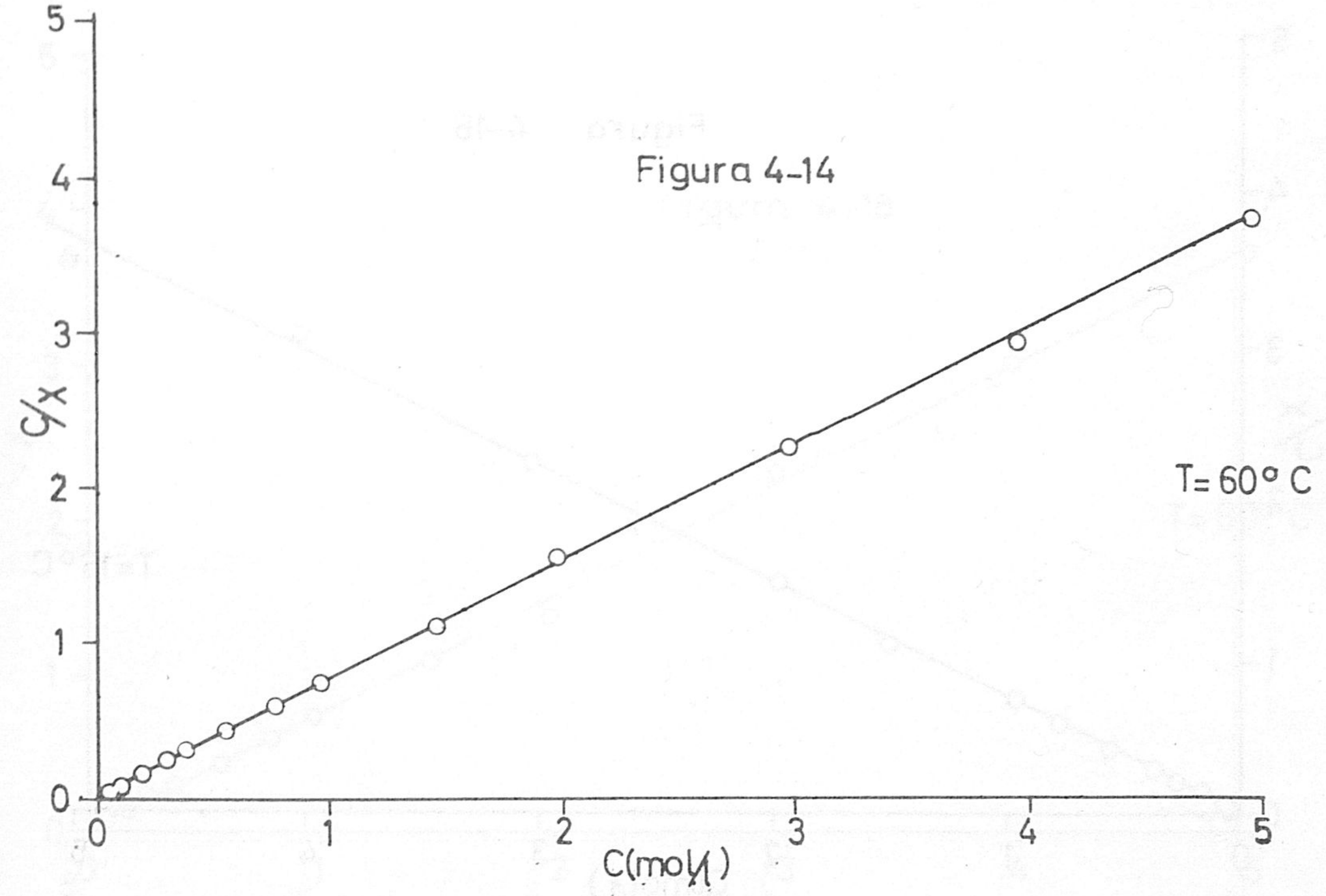


Figura 4-14



Retención de iones Br^-

Isotermas de Langmuir

Figura 4–15

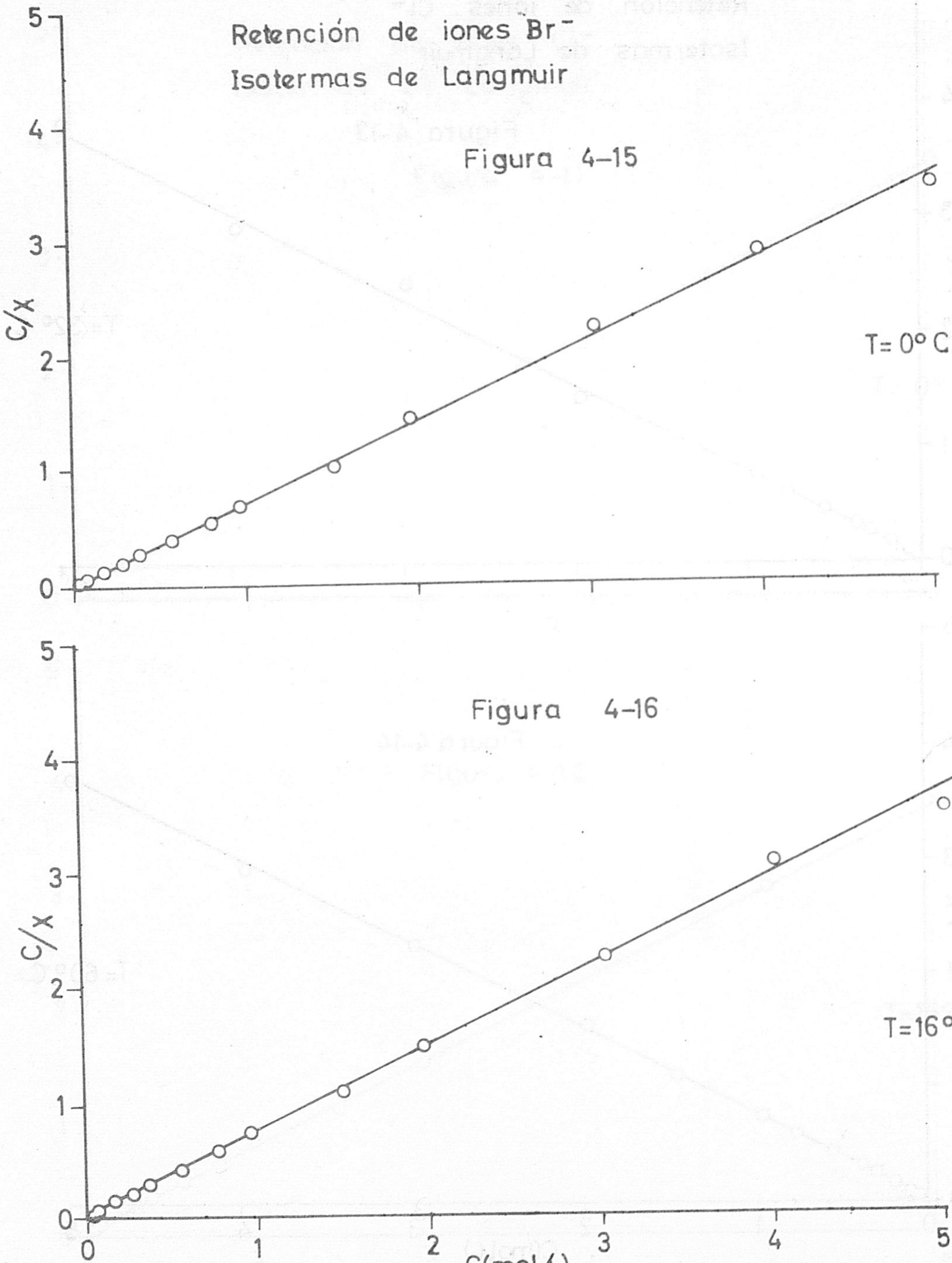


Figura 4–16

Retención de iones Br^-
Isotermas de Langmuir

Figura 4-17

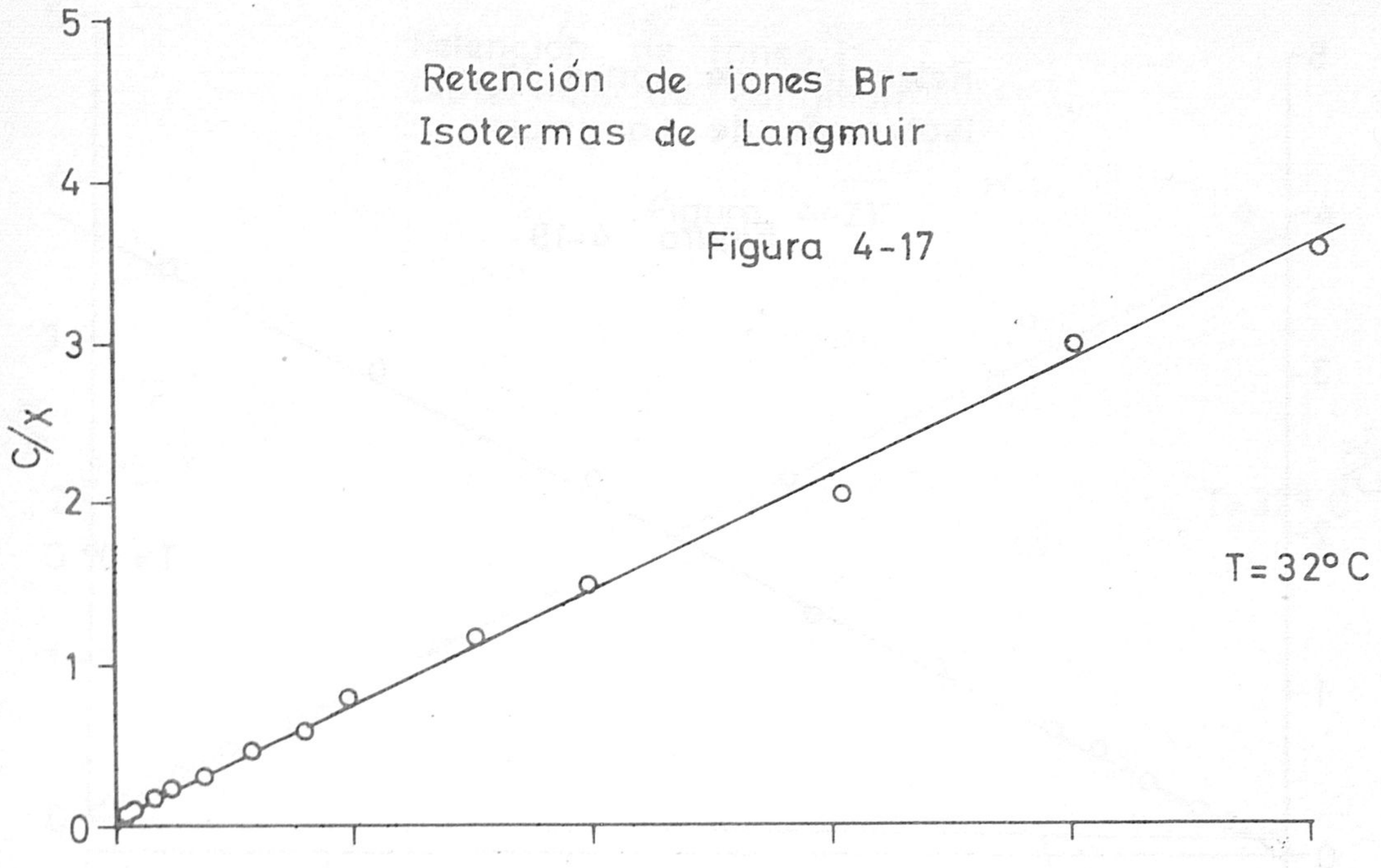
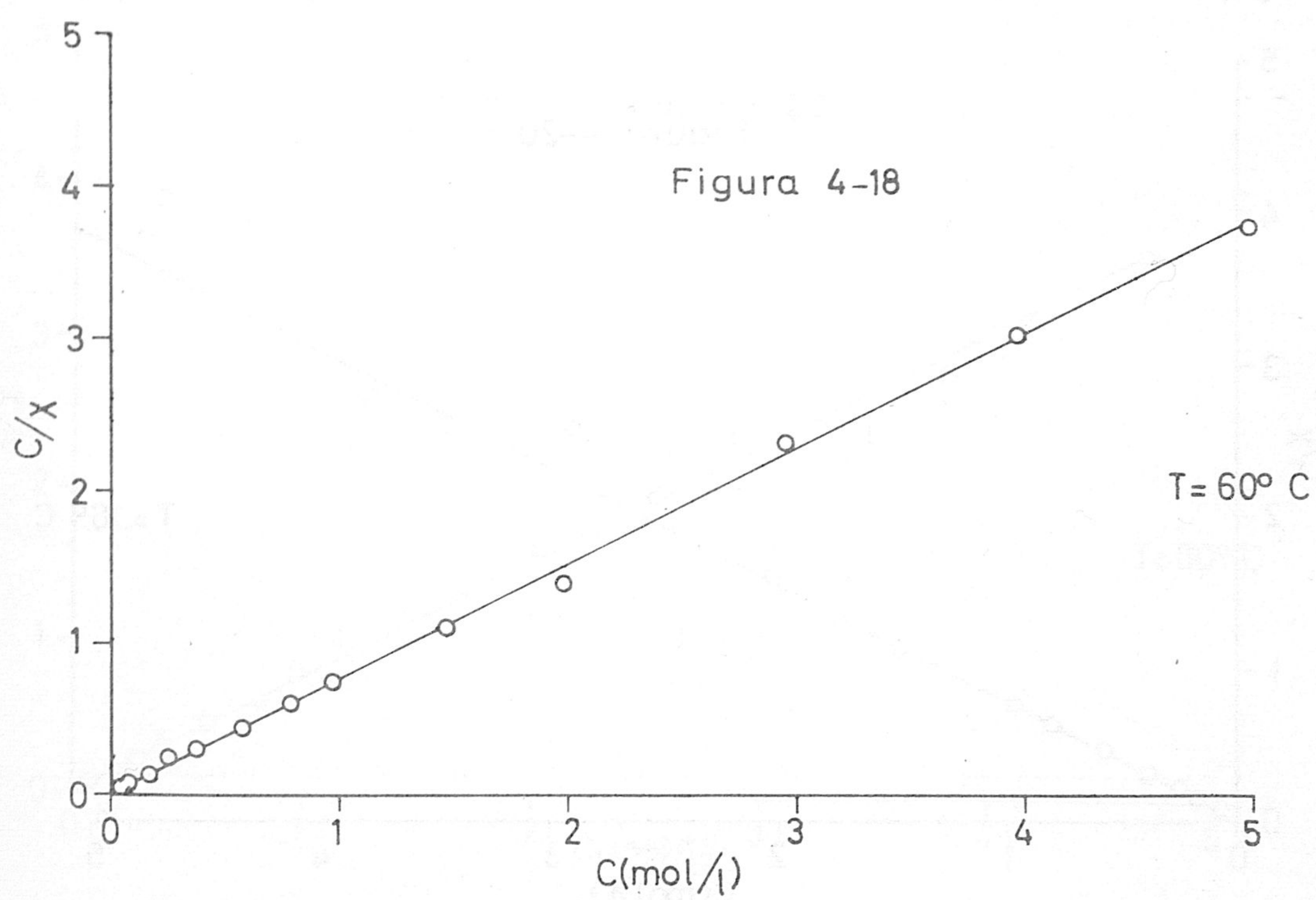


Figura 4-18



Retención de iones I^-
Isotermas de Langmuir

Figura 4-19

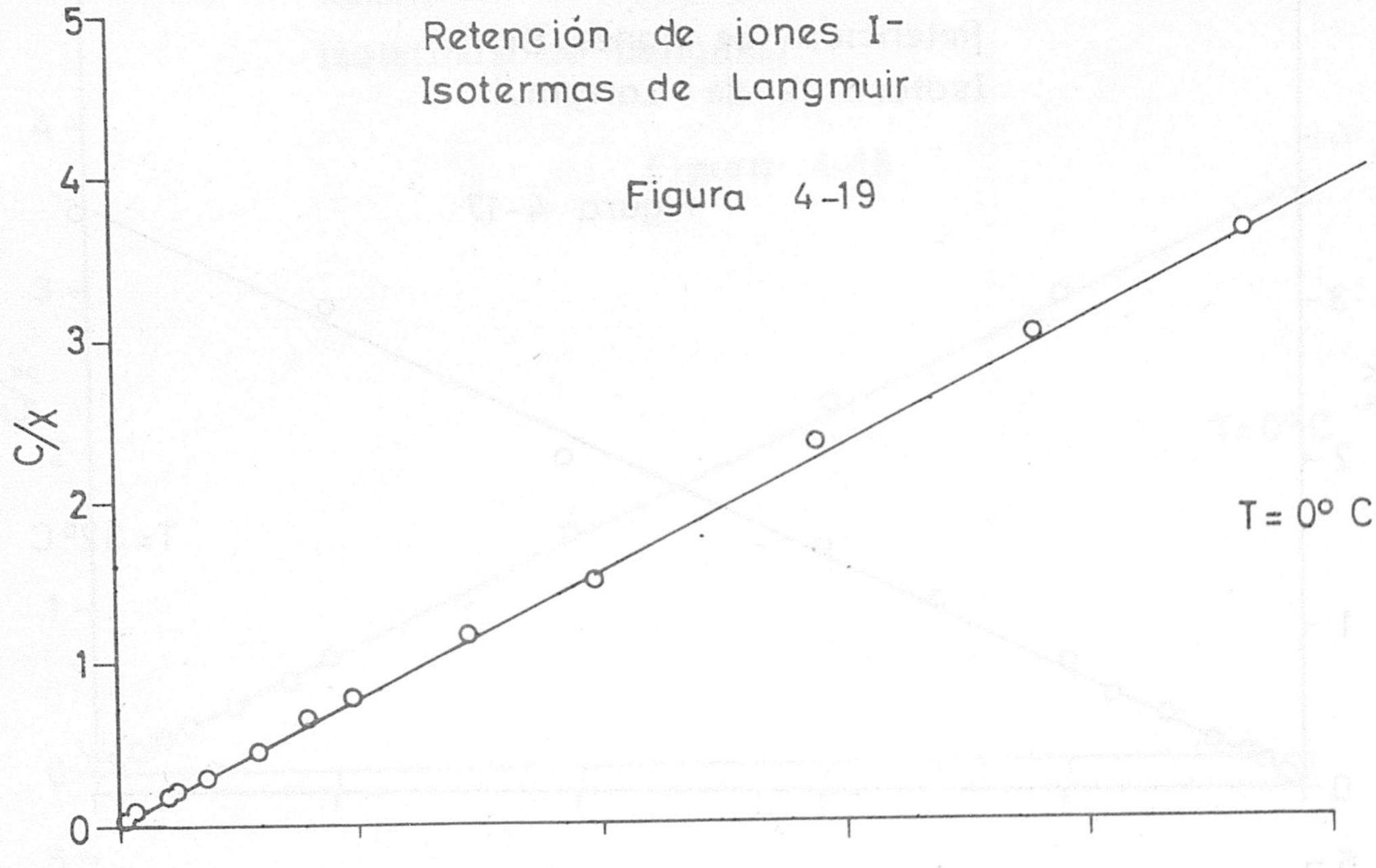
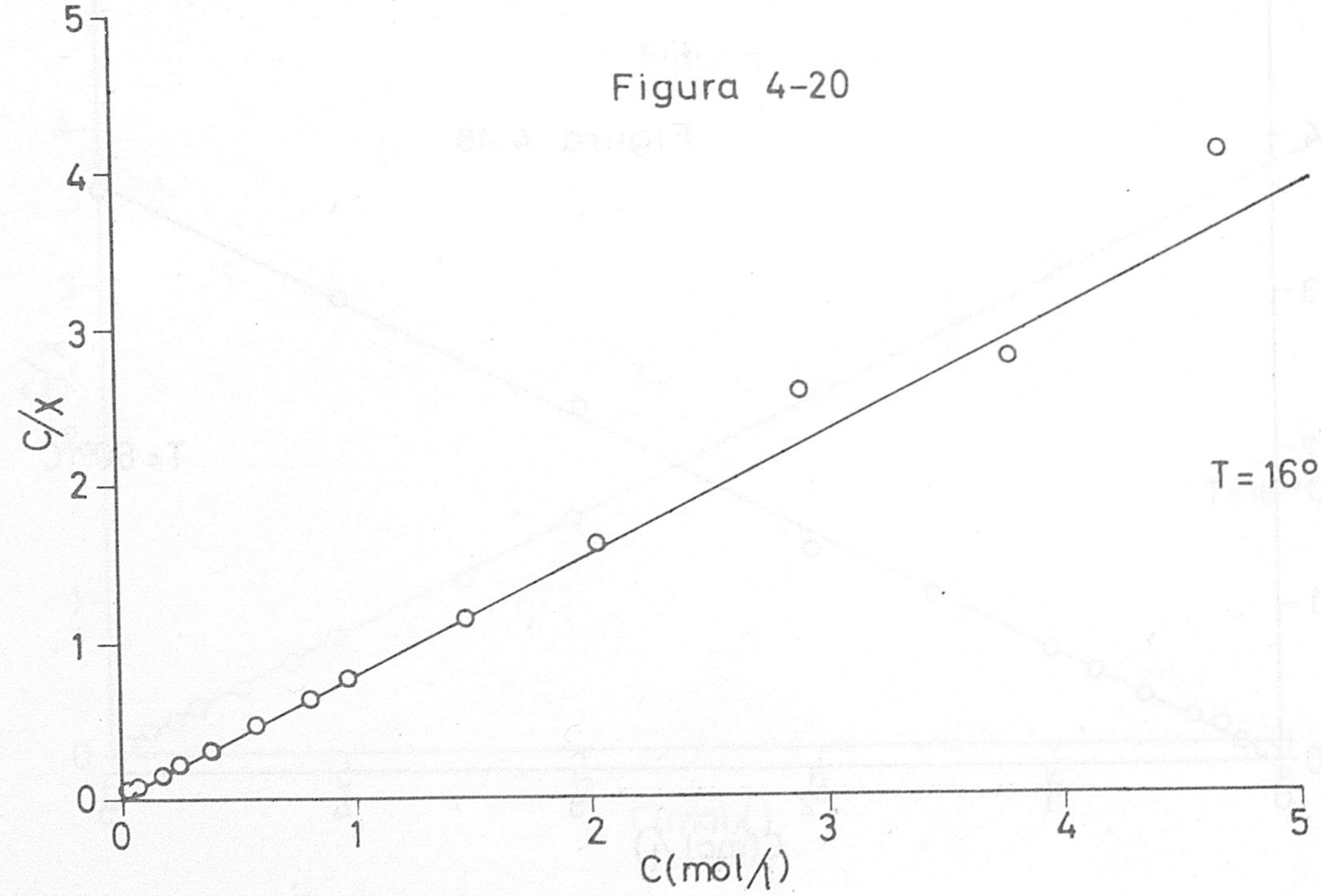


Figura 4-20



Retención de iones I^-
Isotermas de Langmuir

Figura 4-21

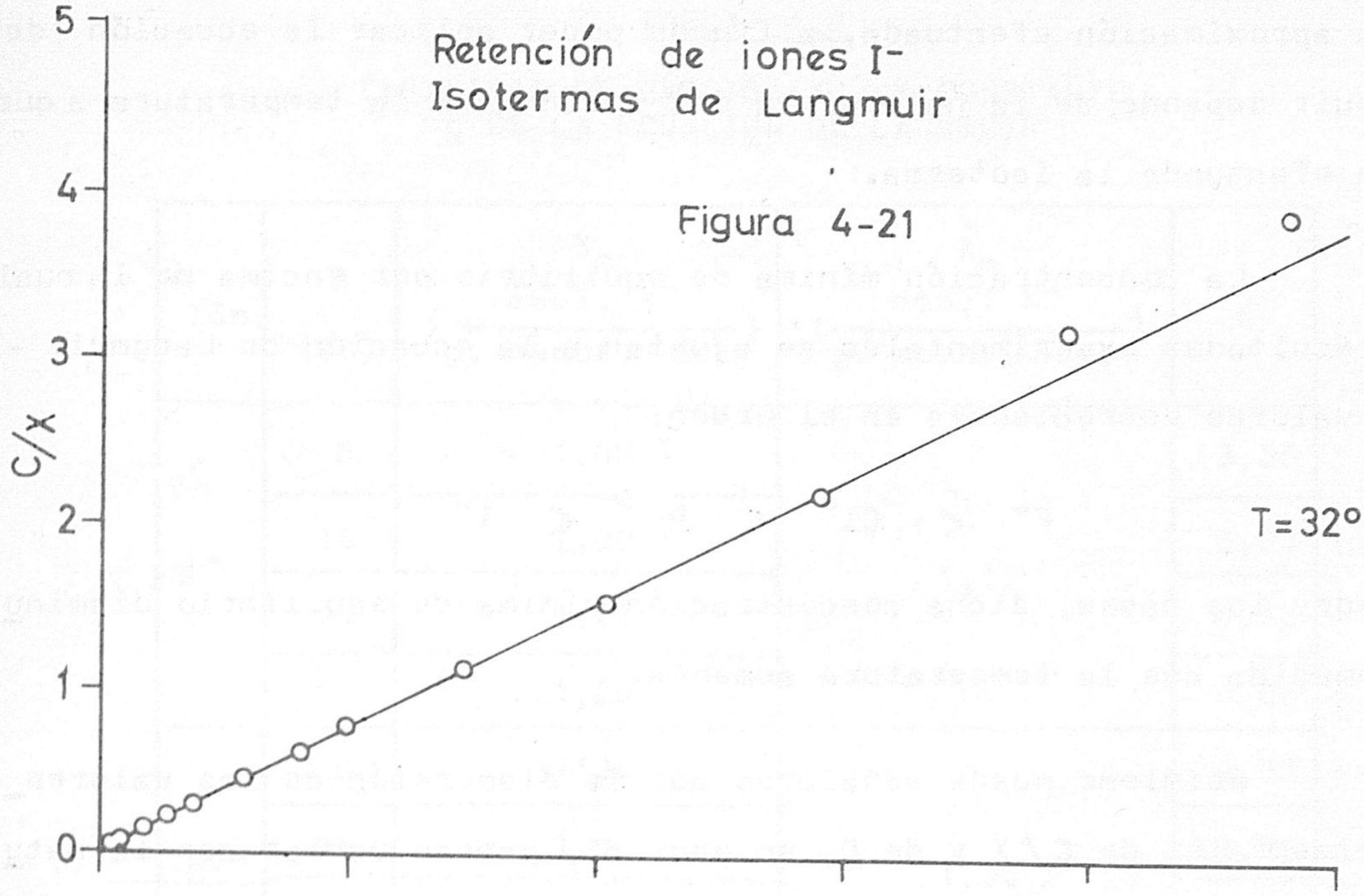
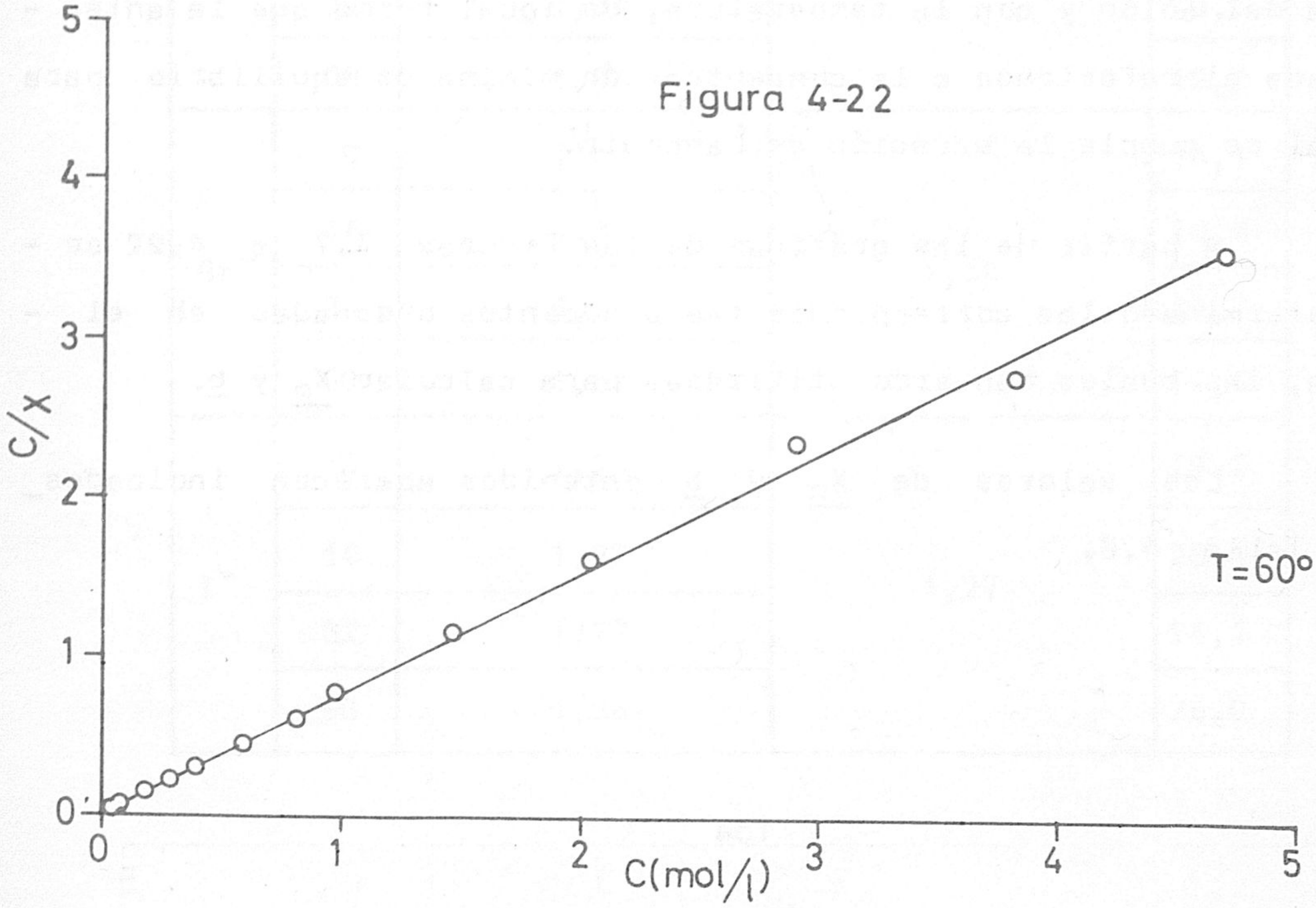


Figura 4-22



de la aproximación efectuada, a fin de poder aplicar la ecuación de Langmuir depende de la naturaleza del anión y de la temperatura a que se ha efectuado la isoterma.

La concentración mínima de equilibrio por encima de la cual los resultados experimentales se ajustan a la ecuación de Langmuir - toma valores decrecientes en el orden:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

En todos los casos, dicha concentración mínima de equilibrio disminuye a medida que la temperatura aumenta.

Asimismo puede señalarse que la dispersión de los valores experimentales de $\underline{C/X}$ y de $\underline{C}$, en general, parece variar con la naturaleza del anión y con la temperatura, de igual forma que la antes - indicada al referirnos a la concentración mínima de equilibrio para la cual se cumple la ecuación de Langmuir.

A partir de las gráficas de las Figuras 4.7 a 4.22 se - han determinado las correspondientes pendientes ordenadas en el - origen, las cuales han sido utilizadas para calcular $\underline{X_m}$ y $\underline{b}$.

Los valores de $\underline{X_m}$ y $\underline{b}$ obtenidos aparecen indicados en la Tabla 4.8.

TABLA 4.8

CAPACIDAD DE CAMBIO (X_m) Y CONSTANTE
b DE LA ECUACION DE LANGMUIR

Ión	T (ºC)	X_m ($\frac{\text{mmol. } X^-}{\text{g. membr. húm.}}$)	$\bar{X}_m$ ($\frac{\text{mmol. } X^-}{\text{g. membr. húm.}}$)	b
F^-	0	1,00	1,12	3,33
	16	1,08		3,64
	32	1,21		4,13
	60	1,20		6,66
Cl^-	0	1'34	1,34	9,33
	16	1,33		10,0
	32	1,34		10,6
	60	1,34		10,6
Br^-	0	1'41	1,38	14,1
	16	1,37		14,6
	32	1,36		14,7
	60	1,37		14,6
I^-	0	1,28	1,27	19,5
	16	1,27		26,1
	32	1,27		26,1
	60	1,28		26,0

De los datos indicados en la Tabla 4.8 cabe deducir que, excepto en el caso de los iones F^-, la capacidad de cambio de las membranas "Permaplex A-20" para los iones haluro, no viene influenciada, en forma apreciable, por la temperatura; al menos en el intervalo comprendido entre 0ºC y 60ºC y en las condiciones experimentales fijadas por nosotros.

Los valores medios $\underline{X_m}$ indicados en la Tabla 4.8 están en muy buena concordancia con los obtenidos anteriormente (Véase apartado 4.1) siguiendo el método propuesto por Giles y otros (102)(103), aun cuando aquellos son ligeramente superiores a estos últimos.

A partir de los valores medios X_m indicados en la Tabla 4.8, y del volumen de las membranas húmedas (0,293 cm^3) es posible calcular, suponiendo una distribución uniforme, el volúmen medio de membrana que corresponde a cada uno de los iones haluro retenidos en las membranas "Permaplex A-20", saturadas al 100% de su capacidad de cambio. Dichos volúmenes son los siguientes:

Ión F^- ..... $Vo = 1,27 \times 10^{-21} cm^3$
" Cl^- ..... $Vo = 1,07$ " "
" Br^- ..... $Vo = 1,03$ " "
" I^- ..... $Vo = 1,12$ " "

Las distancias medias (do) entre los citados iones haluro retenidos, en las condiciones antes indicadas, son, respectivamente de:

Ión F^- ..... do = 10,8 Å

" Cl^- ..... do = 10,2 Å

" Br^- ..... do = 10,1 Å

" I^- ..... do = 10,4 Å

Conviene hacer notar que, debido a la axistencia de un apreciable volumen "muerto" a efectos de cambio (el de la matriz de la membrana), y a la especial estructura laberíntica de los canales internos de las membranas, las distancias reales a que se encuentran los iones retenidos serán en realidad notablemente inferiores a los antes indicados; valores que, por otra parte son muy superiores al doble de los radios de los correspondientes iones haluro anhidros.

Por otra parte, en la Tabla 4.8 se observa que b aumenta de forma apreciable en el orden:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

pareciendo aumentar asimismo a medida que lo hace la temperatura.

Como es bien sabido, en la ecuación de Langmuir b es una constante relacionada con la energía de retención, y el hecho de que aumente en el orden $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ podría interpretarse (únicamente con fines comparativos) en el sentido de que la energía de retención aumenta en la forma indicada para b. Esto, que, en principio parecería estar en contra de lo observado respecto a la capacidad de cambio (la cual aumenta en el orden: $F^- < I^- < Cl^- < Br^-$), parece apoyar la hipótesis anteriormente apuntada (véase apartado 4.1) acerca de la posible existencia de un impedimento estérico para la penetra--

ción del ión I^-, como consecuencia de un grado de entrecruzamiento elevado, en la matriz de la membrana. Es evidente que, para poder confirmar esta suposición deberíamos conocer los radios correspondientes a los aniones con el grado de hidratación en que realmente se produzca la retención, en cada caso, Ni de la bibliografía dispo nible ni de nuestras experiencias, hemos podido llegar a conocer - dichos valores.

4.4.- TRANSPORTE DE LOS IONES HALURO A TRAVES DEL AGUA

A partir de los datos de las Tablas 3.29 a 3.31, se han efectuado las representaciones que aparecen en las Figuras 4.23 a 4.30. En las cuatro primeras, se ha representado $M_f = f(M_i)$, y en - las cuatro restantes $M'_f = f(M_i)$. Como ya se indicó en el apartado 3.4, M_f es la concentración molar final en iones haluro de las membranas inicialmente en este ciclo; M_i es la concentración molar inicial de las mismas. M'_f es la concentración molar final en iones haluro que alcanzan, al final del proceso de transporte, las membranas inicialmente en ciclo nitrato.

En las Figuras 4.23 a 4.26, se observa que, en general , existe una buena correlación entre los puntos experimentales y la recta definida por ellos. Sin embargo, en las Figuras 4.27 a 4.30, la dispersión de los datos experimentales es, en general, tal que no puede concederseles otro valor que el meramente orientador. En este último caso, por analogía con las Figuras 4.23 a 4.26 y con lo

Figura -4·23-

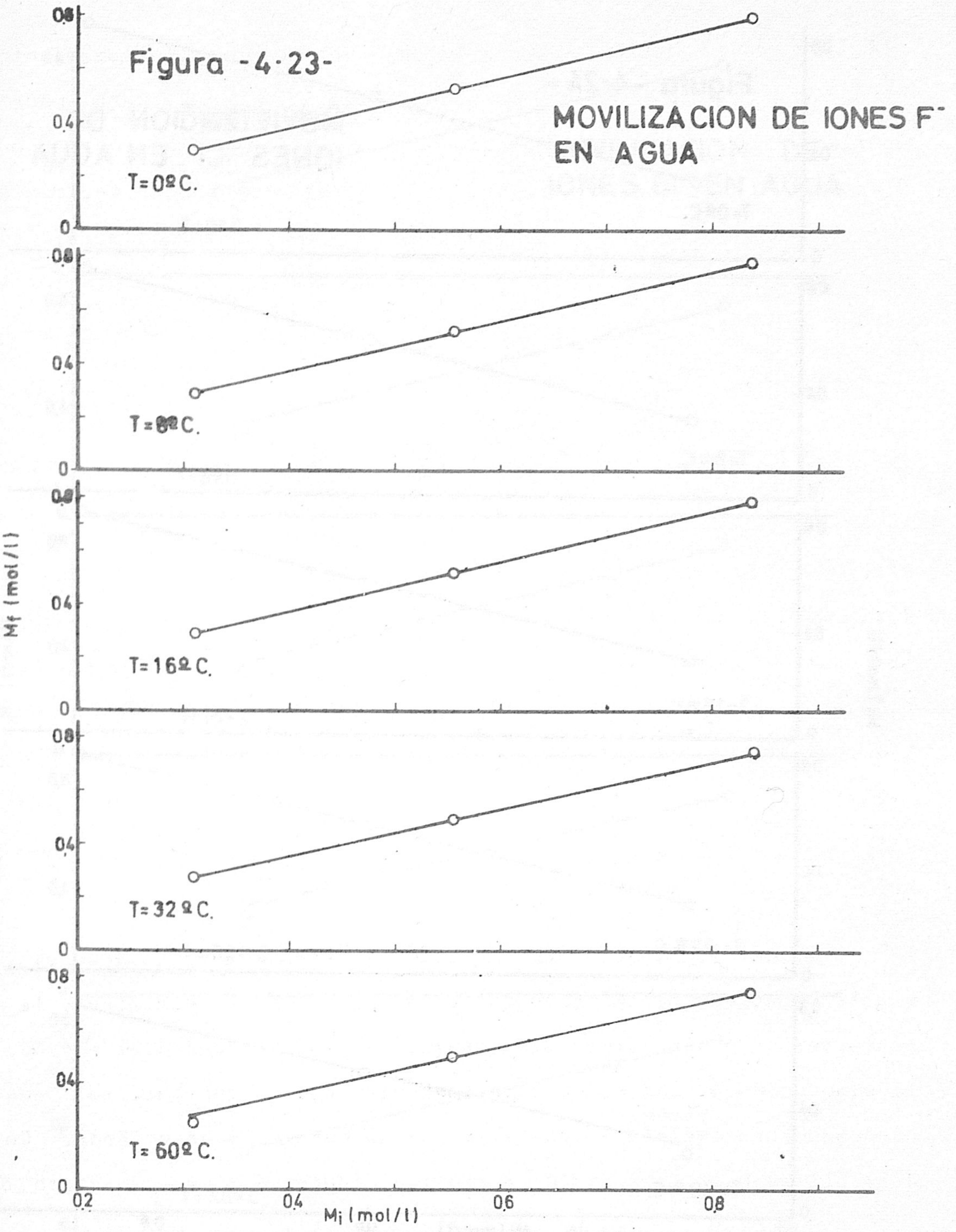

MOVILIZACION DE IONES F⁻
EN AGUA
T= 0ºC.
T= 8ºC.
T= 16ºC.
T= 32ºC.
T= 60ºC.
Mf (mol/l)
Mi (mol/l)
0
0.2
0.4
0.6
0.8

Figura -4-24-

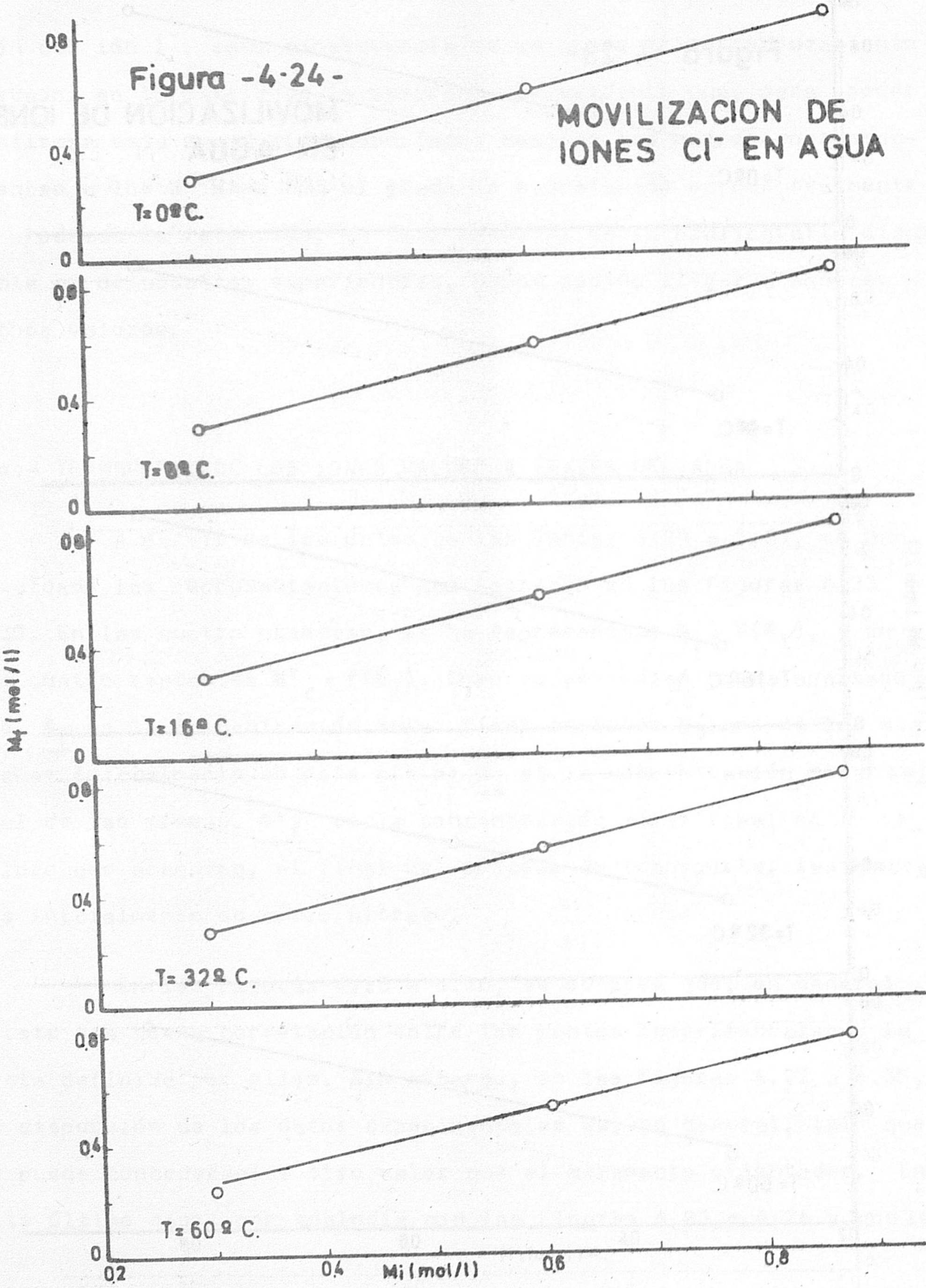

MOVILIZACION DE IONES Cl⁻ EN AGUA
T= 0ºC.
T= 8º C.
T=16º C.
T= 32º C.
T= 60º C.
0.8
0.4
0
0.2
0.6
Mi (mol/l)

Figura -4-25-

MOVILIZACION DE IONES Br^- EN AGUA

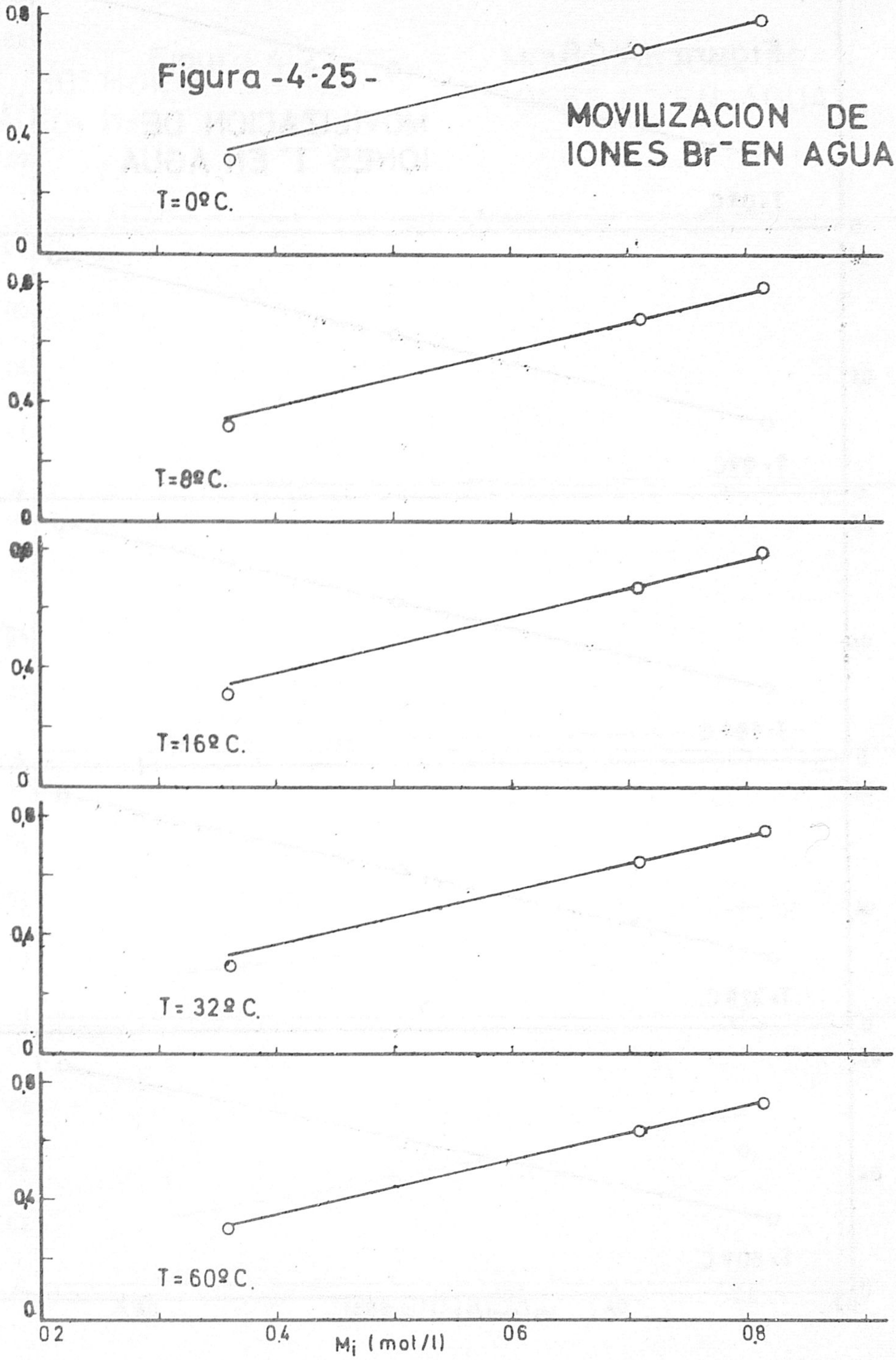


Figura -4·26-

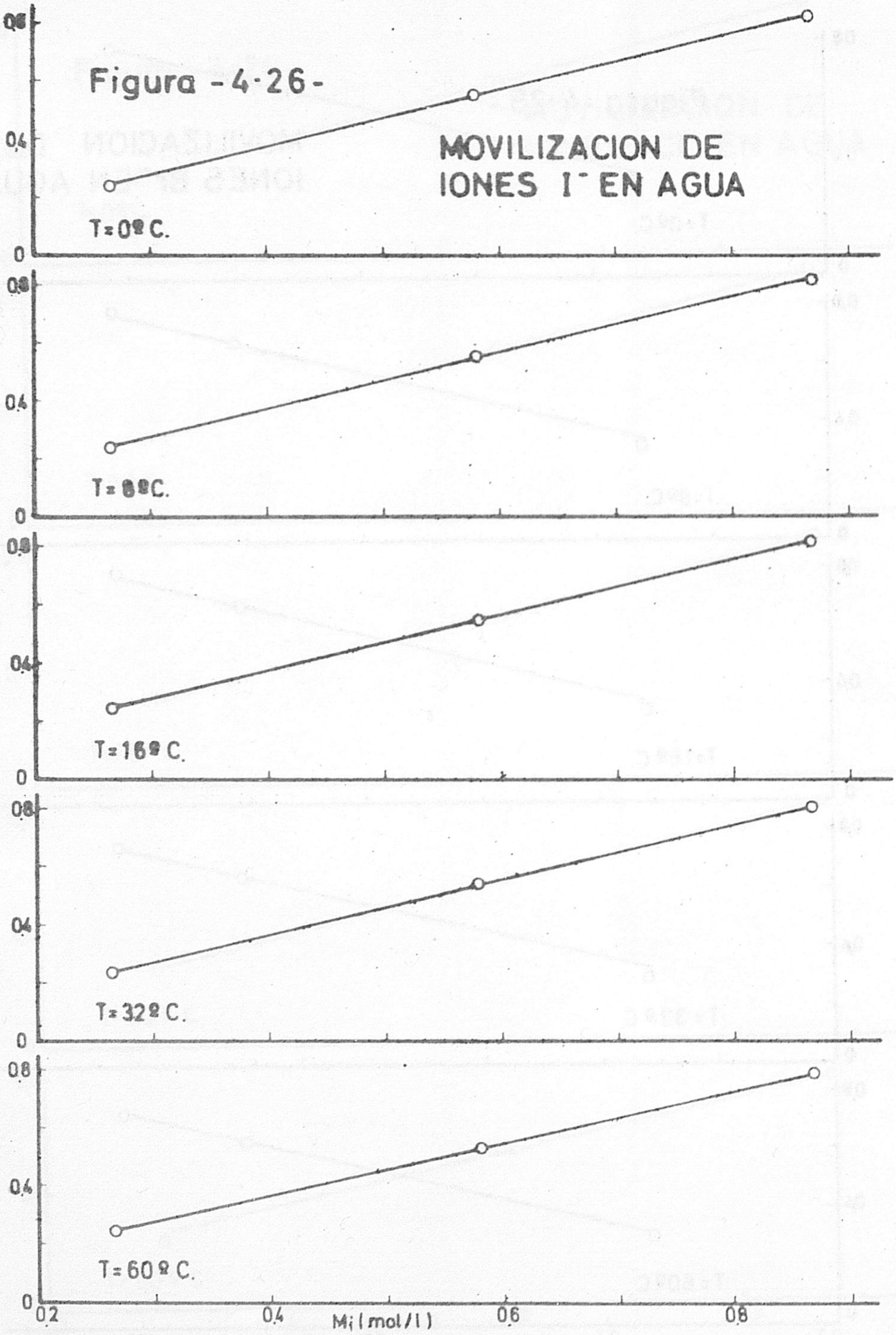

MOVILIZACION DE IONES I⁻ EN AGUA
T=0ºC.
T=8ºC.
T=16ºC.
T=32ºC.
T=60ºC.
0,8
0,4
0
0,2
0,4
0,6
0,8
Mi (mol/l)

Figura 4·27 MOVILIZACION DE IONES F^- EN AGUA

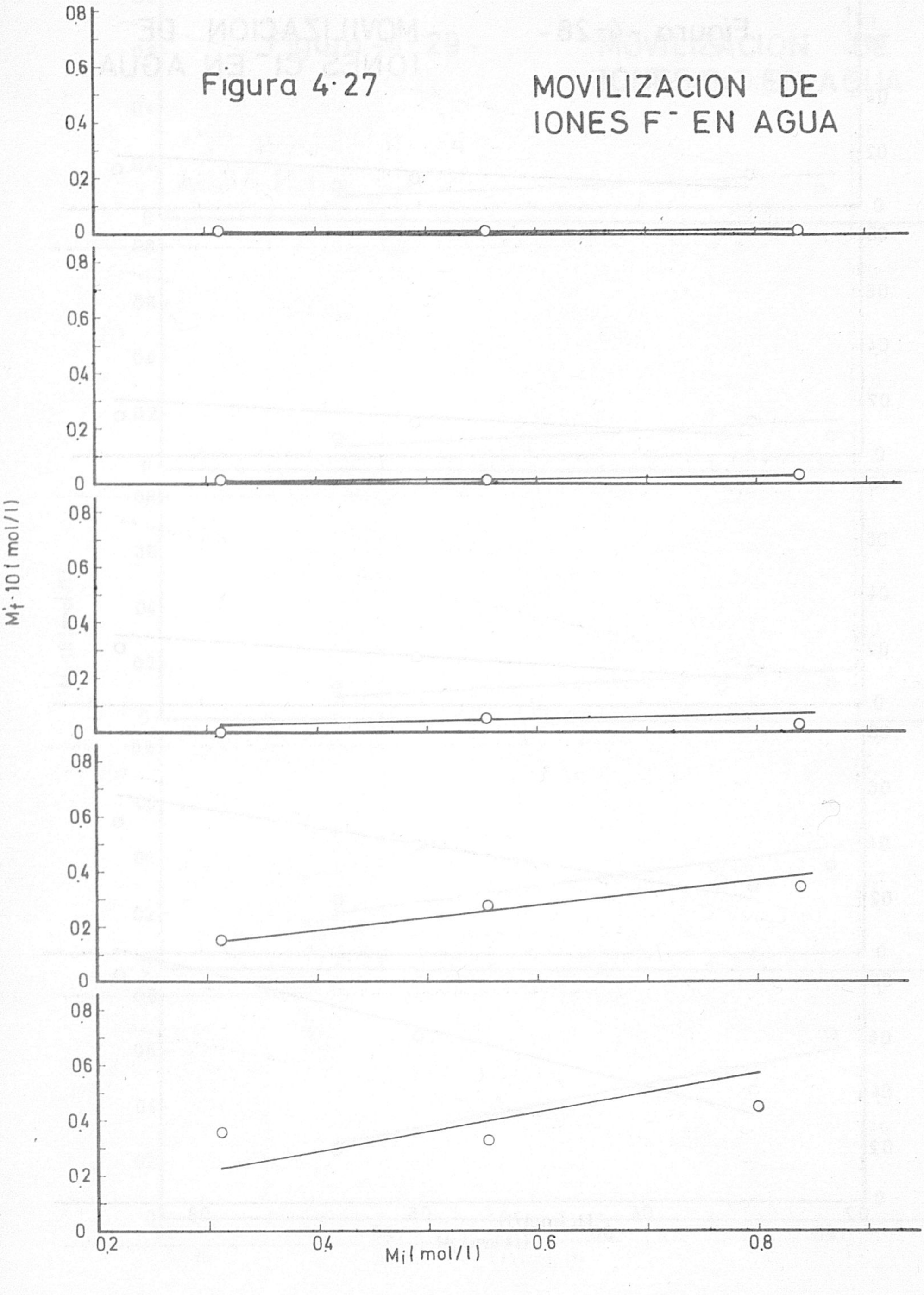


Figura -4-28-

MOVILIZACION DE IONES Cl^- EN AGUA

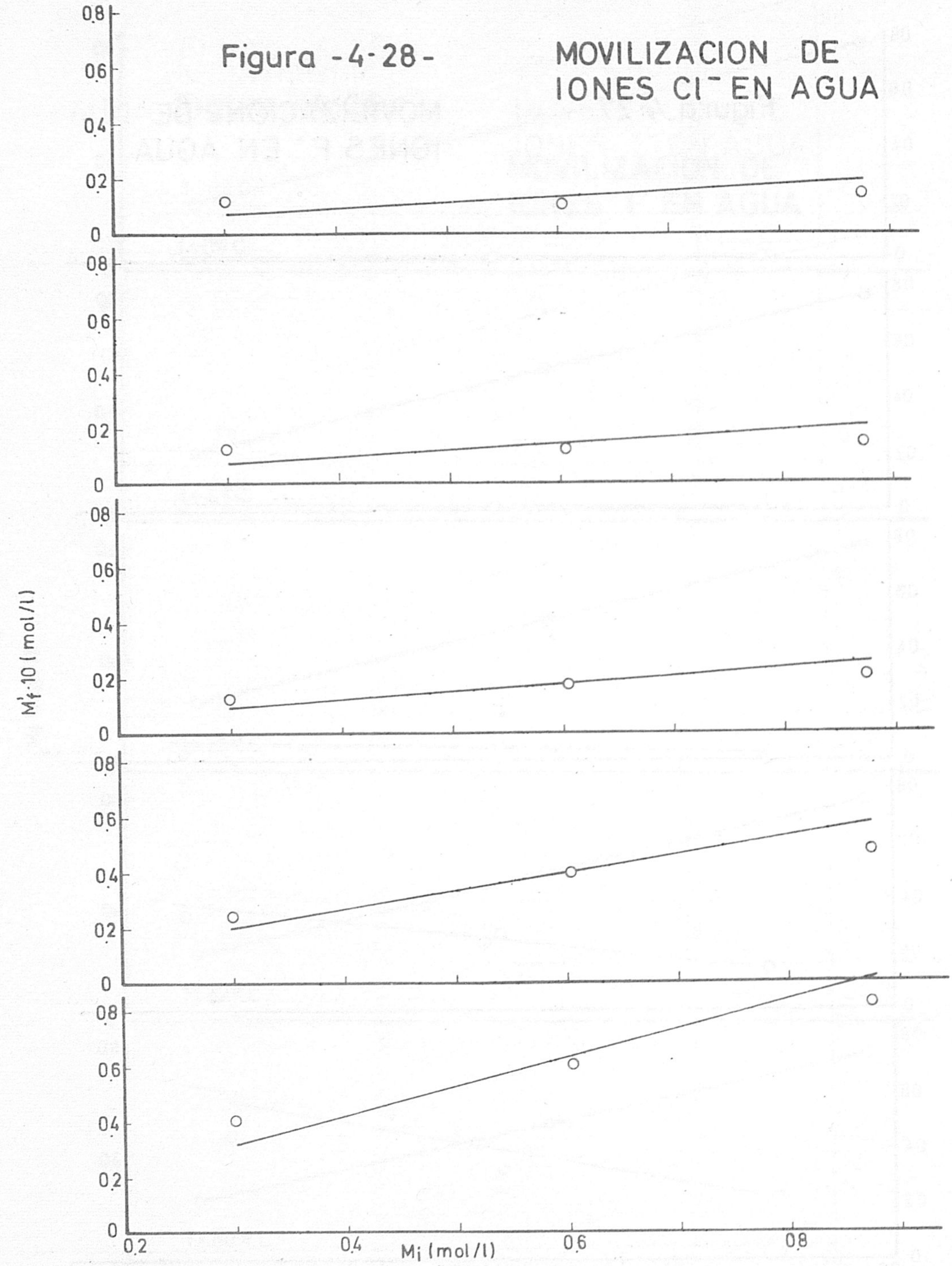


Figura -4-29 - MOVILIZACION DE IONES Br^- EN AGUA

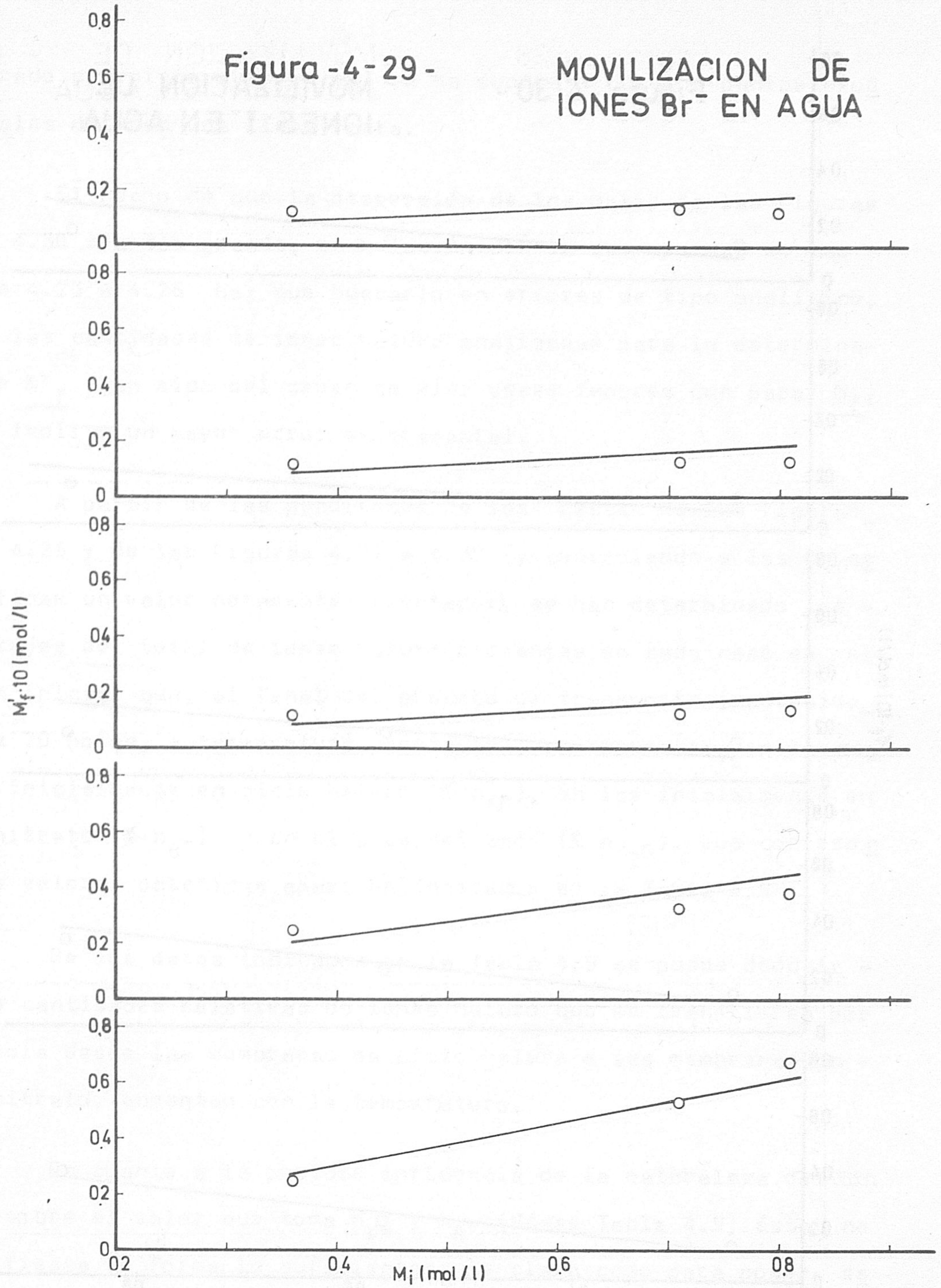
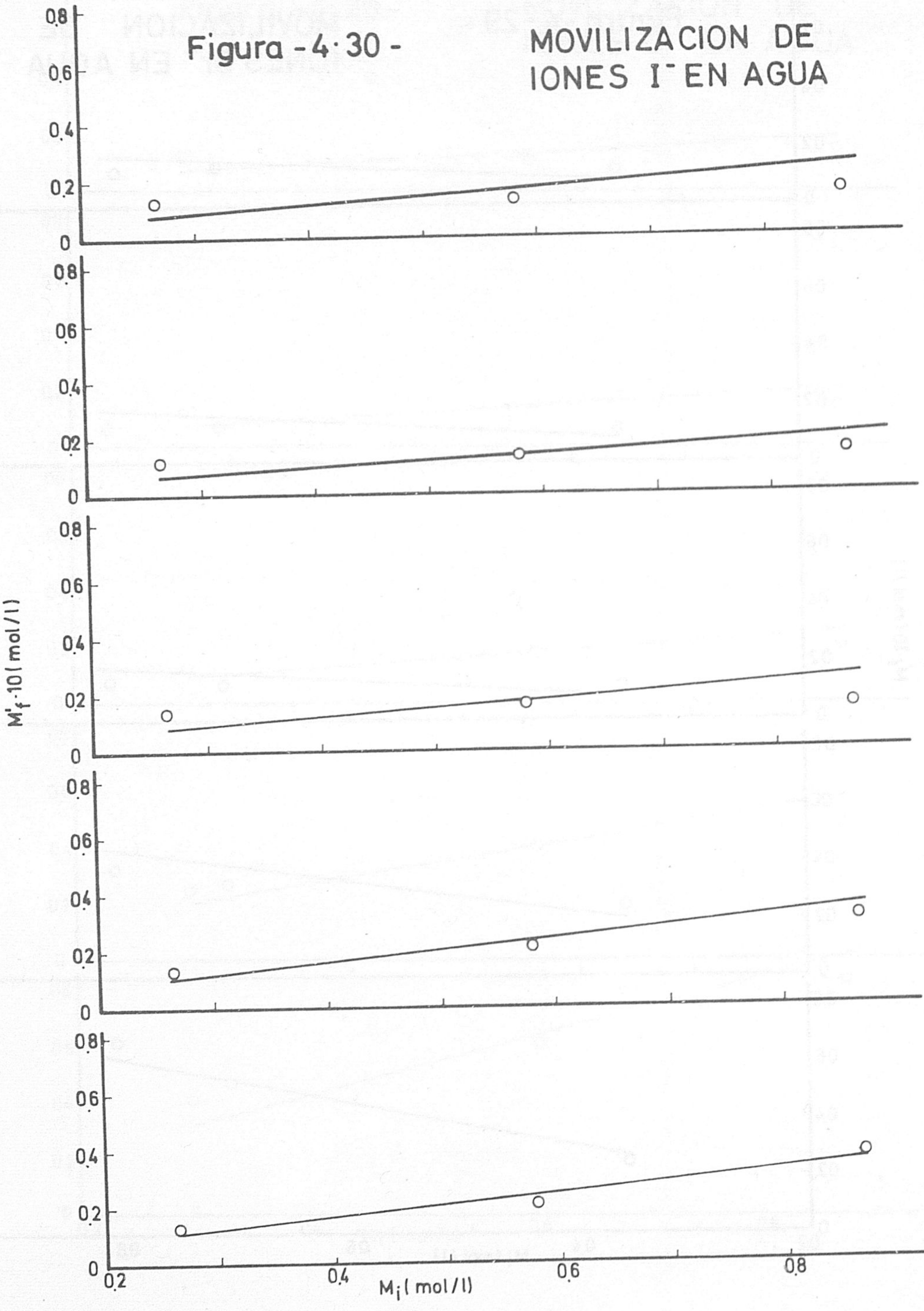


Figura -4·30 -

MOVILIZACION DE IONES I^- EN AGUA



encontrado por otros autores (9) se ha supuesto que los puntos experimentales definen una línea recta.

El hecho de que la dispersión de los datos de las Figuras 4.27 a 4.30 sea tan grande, en relación con la que aparece en las Figuras 4.23 a 4.26 hay que buscarlo en errores de tipo analítico, ya que las cantidades de iones haluro analizadas para la determinación de $\underline{M'_f}$ han sido del orden de diez veces menores que para $\underline{M_f}$, lo que implica un mayor error experimental.

A partir de las pendientes de las rectas de las Figuras 4.23 a 4.26 y de las Figuras 4.27 a 4.30 (y concediendo a las de estas últimas un valor meramente orientador), se han determinado los porcentajes del total de iones haluro presentes en cada caso en el sistema inicial que, al final del proceso de transporte (mantenido durante 20 horas, a temperatura constante), se encuentran en las membranas inicialmente en ciclo haluro (% n_{X^-}), en las inicialmente en ciclo nitrato (% n_{B^-}) y en el agua del baño (% n_{H_2O}). Los correspondientes valores obtenidos aparecen indicados en la Tabla 4.9

De los datos indicados en la Tabla 4.9 se puede deducir que las cantidades relativas de iones haluro que se transfieren por hidrólisis desde las membranas en ciclo haluro a las membranas en ciclo nitrato, aumentan con la temperatura.

En cuanto a la posible influencia de la naturaleza del ión haluro sobre el valor que toma n_{X^-} y n_{A^-} (Véase Tabla 4.9) ésta no se manifiesta en forma lo suficientemente clara como para poder es

TABLA 4.9

TRANSPORTE DE LOS IONES HALUROS A TRAVES DE AGUA
DISTRIBUCION DE LOS IONES DESPUES DE 20 HORAS.

Ión	T (ºC)	$\%n_{X^-}$	$\%n_{A^-}$	$\%n_{H_2O}$
F^-	0	96	0,3	3,7
	8	93	0,6	6,4
	16	93	0,7	6,3
	32	88	4,6	7,4
	60	88	6,2	5,8
Cl^-	0	96	2,1	1,9
	8	95	2,3	2,7
	16	94	2,8	3,2
	32	93	6,6	0,4
	60	88	10,2	1,8
Br^-	0	97	2,1	0,9
	8	96	2,2	1,8
	16	95	2,3	2,7
	32	92	5,5	2,5
	60	91	7,5	1,5
I^-	0	94	2,1	3,9
	8	94	2,3	3,7
	16	94	2,8	3,2
	32	93	4,0	3,0
	60	91	4,2	4,8

tablecer una conclusión definitiva.

Las cantidades relativas de iones haluro, que son retenidas, después de veinte horas, por las membranas inicialmente en ciclo nitrato que se hallan presentes en el sistema experimental, parecen disminuir en el orden:

$$Cl^- > Br^- > I^- > F^-$$

no alcanzando en ningún caso el valor del 10'5% del total de los iones haluro presentes en el sistema.

La proporción media de iones haluro presentes en el sistema (% n_{H_2O}), que pasan y permanecen en la disolución acuosa, al cabo de veinte horas, se han obtenido por diferencia entre 100 y la suma de % n_{X^-} y % n_{A^-}, ya que su obtención directa a partir de los resultados del análisis del agua eran de escasa fiabilidad, debido a que las cantidades de ión haluro a determinar, por ser muy pequeñas se encontraban, en casi todos los casos, dentro del límite de error del correspondiente método analítico. No obstante, hemos de señalar que tal determinación se llevó a cabo encontrando, especialmente en el caso de los iones F^-, una concordancia aceptable entre los valores de % n_{H_2O} experimentales y calculados. Estas cantidades, parecen tomar el máximo valor para los iones F^-, seguido de los I^-, disminuyendo notablemente para los otros dos iones haluro. La influencia de la temperatura sobre % n_{H_2O} no es posible ponerla de manifiesto en forma clara a partir de los datos de la Tabla 4.9.

De cuanto se acaba de exponer es posible llegar a obtener información, la menos de valor cualitativo, acerca de la posible influencia del proceso de transporte de los iones haluro a través del agua, sobre los datos obtenidos al estudiar el proceso de difusión - de dichos iones a través de membranas "Permaplex A-20".

Para ello, en principio, puede considerarse que toda la superficie (bases y bordes) de la membrana se comporta de forma homogénea en cuanto a su posibilidad de transferir iones haluro. Es decir, que en una membrana, con un determinado grado de saturación en iones haluro, el número de iones transferido por cada unidad de superficie -en un tiempo infinitesimal- es una cantidad constante. A medida que, en función del tiempo, vaya disminuyendo el contenido en iones haluro de la membrana, irá disminuyendo en la misma proporción el número de iones haluro transferidos por cada unidad de superficie de membrana. Por consiguiente, al cabo de 20 horas (tiempo igual al que dura en nuestro caso el proceso de difusión) puede considerarse que el número total de iones haluro transferidos por cada unidad de superficie de la membrana es el mismo para cualquiera que sea la zona de la superficie en la que se considere dicha unidad.

Análogas consideraciones podrían establecerse respecto del paso de los iones haluro desde la disolución envolvente a la membrana en ciclo nitrato.

Cada una de las membranas utilizadas por nosotros en el presente trabajo tienen una superficie externa total de 8,89 cm^2, y una

superficie lateral de 0,509 cm^2.

Al estudiar el proceso del transporte de los iones haluro a través del agua, es la superficie total de la membrana (tanto de la inicialmente en ciclo haluro como la de la inicialmente en ciclo nitrato) la que está en contacto más directo con el agua (Véase apartado 2.7.4).

Durante el proceso de difusión en las pilas de membranas es sólo la superficie lateral de las membranas (bordes) la que está en contacto más directo con el agua. Si se acepta la hipótesis acerca de la homogeneidad de comportamiento de la superficie externa (bases y bordes) de la membrana a la hora de transferir y de captar los iones haluro, se llega fácilmente a la conclusión de que la porción máxima de iones haluro que, durante la difusión, pierden por hidrólisis las membranas inicialmente en ciclo haluro, sería del orden del 0,68% (en el caso de los iones Cl^- a 60ºC). Asimismo, considerando que, en el caso de la difusión es sólo la superficie lateral de las membranas inicialmente en ciclo haluro la que emite dichos iones al baño y que es sólo a través de los bordes de las membranas inicialmente en ciclo nitrato por donde éstas pueden captarlos del agua, la porción máxima del total de iones haluro presentes en el sistema que pueden captar por este camino las membranas inicialmente en ciclo nitrato, sería del orden del 0,04%. Por consiguiente, estimamos que, de acuerdo con cuanto se acaba de exponer, la existencia del proceso de hidrólisis y de transferencia de los iones haluro a través del agua del baño en que se halla sumergido el sistema de difusión, no debe ser causa apreciable de error en el estudio del proceso de difu

sión de iones haluro a través de las membranas "Permaplex A-20", utilizando para ello el método experimental indicado en el apartado 2.7.4.

4.5.- CURVAS DE DIFUSION

Siguiendo el método experimental descrito en el Apartado - 2.7, se han obtenido las curvas de difusión de las Figuras 3.10 a - 3.21. Dichas curvas de difusión aparecen, en general, bien definidas, especialmente en la zona $x > 0$. En la zona correspondiente a valores de $x < 0$, los correspondientes valores experimentales presentan una - dispersión que, en ocasiones, llega a ser notable. En general, la máxima dispersión de los valores experimentales en la zona $x < 0$ parece presentarse en las curvas de difusión de los iones F^-. La causa de - este hecho es debida, posiblemente, a la propia naturaleza del método analítico utilizado.

Las curvas de difusión de los iones Cl^-, Br^- y I^-, no parecen presentar diferencias notables en cuanto al grado de dispersión de los datos experimentales en la zona $x < 0$. Ello no debe extrañar , dado que, en estos tres casos, el método analítico utilizado ha sido, en esencia, el mismo.

Por otra parte, hemos de señalar que la existencia de heterogeneidades en el seno de las membranas puede ser causa fundamental de la dispersión antes citada. Hemos podido comprobar que, a pesar -

de haber realizado previamente la homogeneización ya descrita (véase Apartado 2.7.2), membranas sometidas a igual tratamiento presentaban un contenido en iones haluro que diferíe, a veces en forma aprecia-- ble, del correspondiente valor medio.

Por último, conviene señalar que, en general, la simetría de las curvas de difusión es elevada, como cabía esperar a la vista de la escasa magnitud del proceso de hidrólisis de los iones haluro retenidos (Véase Apartado 4.4), en las condiciones experimentales en que se ha estudiado el proceso de difusión.

4.6.- COEFICIENTES DE DIFUSION

Como ya se ha indicado en el Apartado 1.3.2, las leyes cuantitativas que rigen el proceso de difusión son debidas a Fick (35). La integración de las expresiones matemáticas XIII y XIV de la segunda Ley de Fick, permite llegar a las expresiones ya citadas:

$$C_{(x,t)} = \frac{Co}{2}\left(1 - \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right) \qquad \text{(XVII)}$$

$$D = -\frac{1}{2}\frac{dx}{dc}\int_{o}^{c_1} x \,.\, dC \qquad \text{(XVIII)}$$

las cuales permiten calcular los coeficientes de difusión D; la primera, en el caso en que D es independiente de la concentración, y la segunda, en el caso en que D = f(C).

En los casos en que D = f(C), para el cálculo de $\underline{D}$ es especialmente aconsejable el método de Matano-Boltzmann (XVIII). Ahora bien, conviene tener en cuenta, que, por la propia naturaleza del método, los valores de $\underline{D}$ obtenidos pueden venir afectados por errores derivados de los cometidos por el operador en la determinación de la pendiente de la curva de difusión en el punto considerado, así como en la determinación experimental de $\int_0^{c_1} x \cdot dc$.

Mayor facilidad operativa presenta el método de la función de error (XVII). Por ello, este método suele utilizarse, aunque sólo sea a efectos de comprobación, junto al de Matano-Boltzmann (9)(28).

A partir de las curvas de difusión de las Figuras 3.10 a 3.21, y mediante la utilización de los métodos de Matano-Boltzmann (37) (38) y de la función de error (36), se han determinado los coeficientes de difusión de los iones haluro retenidos en las membranas "Permaplex A-20", cambiadoras de aniones, a diferentes temperaturas y con tres diferentes grados de saturación. Los correspondientes valores de $\underline{D}$ obtenidos aparecen indicados en las Tablas 4.10 y 4.11, en las cuales se observa que, para una determinada temperatura, $\underline{D}$ varía dependiendo del grado de saturación de las membranas. A la vista de ello, no debe extrañar que los valores de $\underline{D}$ obtenidos mediante la utilización del método de Matano-Boltzmann presenten mayor coherencia que los correspondientes valores de $\underline{D}$ calculados siguiendo el método de la función de error.

Los valores de $\underline{D}$ obtenidos por nosotros para el proceso de difusión de los iones haluros retenidos en las membranas "Permaplex

TABLA 4.10

COEFICIENTES DE DIFUSION

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	D x 10^7 (cm^2/seg)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	3'3	3'7	2'8	3'9	3'8	3'0	3'0	2'1	2'1	1'2	0'9	0'7
281	4'1	5'4	4'3	4'5	4'0	3'6	3'9	3'0	2'4	1'3	1'3	1'2
289	7'3	6'8	5'5	7'0	6'5	4'8	5'2	3'9	3'6	1'5	1'6	1'4
305	11'2	9'8	8'5	14'2	9'4	8'6	9'7	6'8	5'4	3'9	3'1	2'7
333	26'5	21'4	16'1	29'1	24'9	18'8	24'7	15'4	14'9	8'3	6'8	5'3

TABLA 4.11

COEFICIENTES DE DIFUSION

(Método de la función de error)

T (ºK)	D x 10^7 (cm^2/seg)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	1'8	2'4	1'2	2'5	2'4	1'9	2'4	1'4	1'5	0'5	0'5	0'4
281	2'4	3'0	2'9	3'0	3'0	2'4	2'7	2'2	1'7	1'0	0'8	0'6
289	4'7	3'6	3'1	7'0	6'7	3'6	3'9	2'9	2'4	1'3	1'3	1'1
305	9'2	5'9	6'3	12'4	9'9	6'7	9'2	5'4	3'9	3'3	2'4	1'9
333	17'2	18'7	10'2	25'2	19'9	14'5	28'7	13'2	11'4	8'0	6'7	5'1

A-20" son, en general, del orden de 10^{-7} cm^2/seg.; es decir, unas - diez veces superior a los encontrados por del Rey (9) al estudiar el proceso de difusión de los iones fosfato en estas mismas membranas.

Por otra parte, en el caso de los iones F^-, los coeficientes de difusión encontrados para el proceso estudiado por nosotros son unas cien veces inferiores a los encontrados por otros autores para los codficiehtes de difusión de dichos iones en los baños de - sus sales fundidas (49) (111).

En cuanto a los iones Cl^-, los valores de D obtenidos por nosotros son del mismo orden de magnitud que los encontrados por - otros autores, al estudiar por otros métodos, los procesos de difusión (112) y de autodifusión (113) de estos iones en membranas cambiadoras. Asimismo, son unas cien veces inferiores a los encontrados por Wang (114)(115) al estudiar la autodifusión de los iones Cl^- en disoluciones acuosas de ClNa y de Cl_2Ca, coeficientes que son del orden de $10^{-5} cm^2$/seg. Por otra parte, son inferiores a los encontrados por Bockris y Hooper (59) al estudiar la autodifusión de dichos iones Cl^- en alcalis fundidos (del orden de 10^{-4} cm^2/seg.). Por último, los valores de D obtenidos por nosotros vienen a ser unas diez mil veces superiores a los encontrados por otros autores (73) al estudiar el proceso de difusión de dichos iones, bajo el estímulo de radiaciones, en ClK, sólido.

Los coeficientes de difusión, D, encontrados por nosotros para los iones Br^-, son del mismo orden de magnitud que los encontrados por otros autores al estudiar la difusión de estos iones a tra-

vés de resinas cambiadoras de aniones cuyos puntos de cambio esta-- ban constituídos por grupos catiónicos de sulfonio terciario (30) ; y muy superiores a los correspondientes a la difusión de iones Br^- en suspensiones de BrAg (67) así como en cristales de BrAg (116)_ (117).

En el caso de los iones I^-, los coeficientes de difusión_ encontrados por nosotros son unas cien veces inferiores a los corres pondientes a la autodifusión de los iones I^- en disolución acuosa - de INa (77) y de ClK y ClNa (118). Por último, los valores de D ob tenidos por nosotros son notablemente superiores a los correspondien tes a la autodifusión de los iones I^- en IAg y en ICu sólidos (119) (71).

En las Tablas 4.10 y 4.11 se observa, por otra parte, que los coeficientes de difusión calculados por el método de Matanc-Boltz mann son, en general, superiores a los que resultan de la utiliza-- ción del método de la función de error. Asimismo se observa que, en todos los casos, D toma valores crecientes a medida que la tempera- tura aumenta.

El grado de saturación referido al correspondiente ión ha luro de las membranas constituyentes de la semicolumna de difusión_ inicialmente en ciclo haluro, parece influir sobre los coeficientes de difusión de forma que, en general, D disminuye a medida que el - grado de saturación aumenta. Esto está de acuerdo con lo encontrado por Soldano y Boyd (120) al estudiar la autodifusión de iones Zn^{++} en Resinas $-Na-Zn$, así como con los obtenidos por López-González y

Jenny (121) al estudiar el proceso de difusión de cationes alcalinotérreos a través de membranas cambiadoras de cationes. Por último, este efecto de disminución de D al aumentar el grado de saturación de las membranas fué observado tambien por del Rey (9) al estudiar el proceso de difusión de los iones fosfato à través de membranas - "Permaplex A-20".

Por otra parte, en las Tablas 4.10 y 4.11 se observa que D depende de la naturaleza del ión haluro que se difunde. Ahora -- bien, mientras que la forma en cómo tiene lugar en dicha influencia se ve claramente para los iones Cl^-, Br^- y I^-, en el caso de los iones F^-, la intensidad de dicha influencia no se manifiesta claramente. Dado que en nuestro caso D = f(C), recurriremos a los datos de la Tabla 4.10. En ella se observa que los valores de D correspondientes a los iones F^- vienen a ser casi del mismo orden que los correspondientes a los iones Cl^-. Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos por nosotros, se puede establecer que los coeficientes de difusión parecen decrecer en el orden:

$$Cl^- \simeq F^- > Br^- > I^-$$

4.7.- ENERGIAS DE ACTIVACION

En el caso en que la energía, E, de activación del proceso de difusión permanezca constante dentro de un intervalo de temperaturas dado, su determinación (para tal intervalo de temperaturas) no requiere la utilización de ningún dispositivo experimental, sino que puede efectuarse analíticamente a partir de los coeficientes de

difusión. Para ello, basta utilizar la expresión (122):

$$D = A \cdot \exp(-E/RT) \qquad \text{(XXI)}$$

donde:

D = Coeficiente de difusión

A = Factor de frecuencia

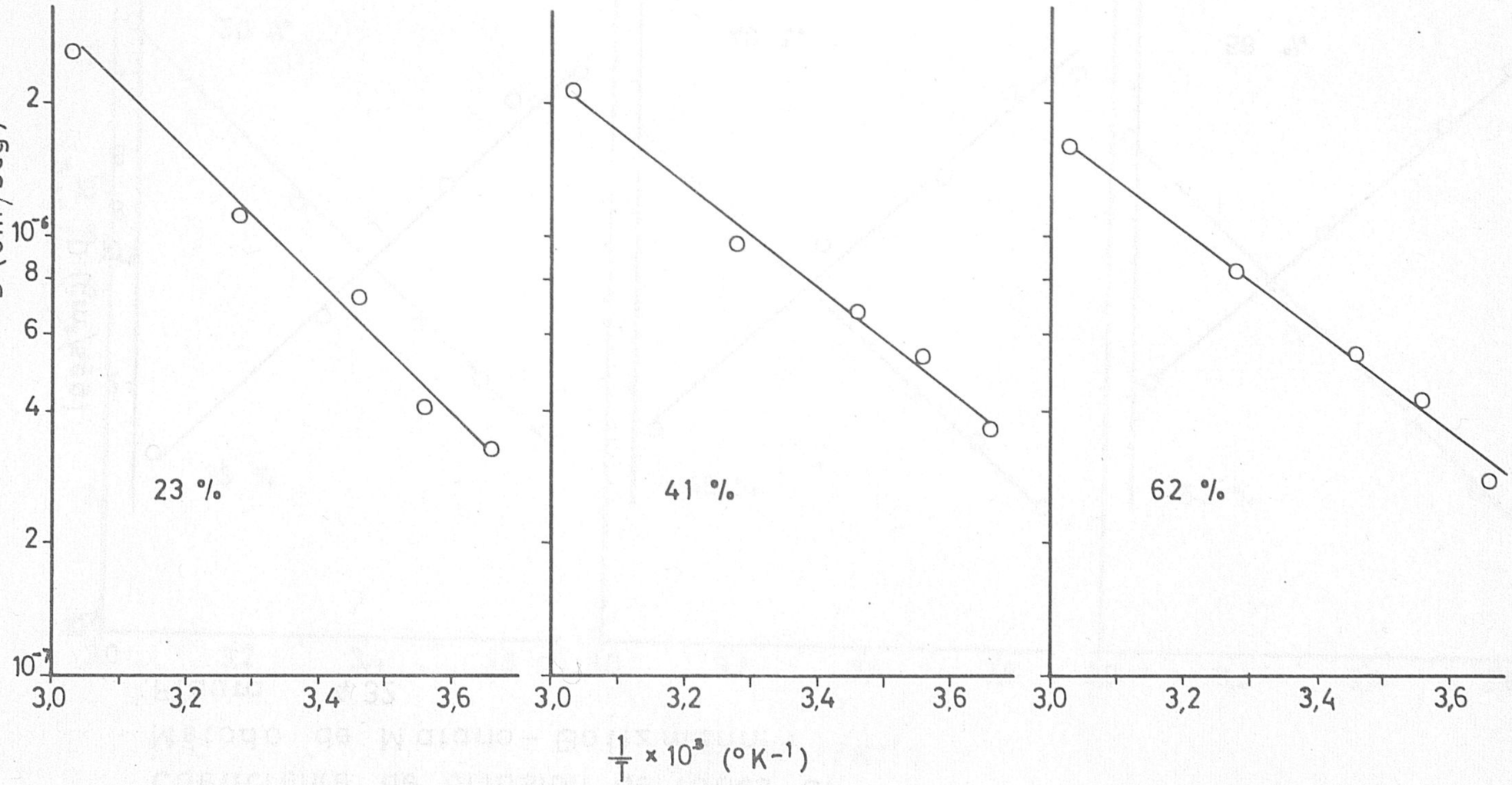
E = Energía de activación

T = Temperatura de difusión (ºK).

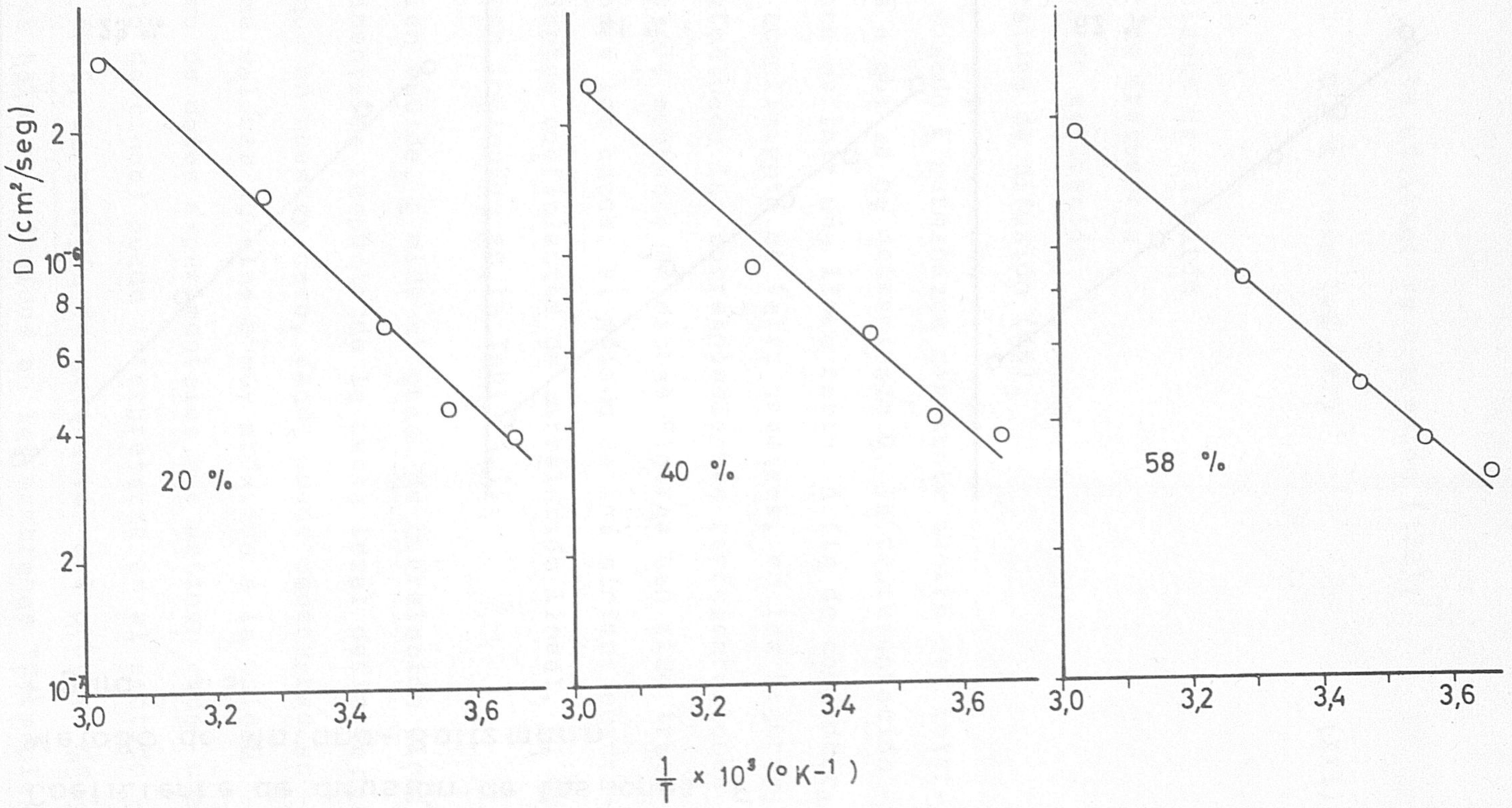
Siempre y cuando E permanezca constante dentro del intervalo de temperaturas a que se ha determinado D, la representación de $\log D = f(1/T)$ debe definir una línea recta. A fin de comprobar, en nuestro caso, el cumplimiento de tales premisas, en las figuras 4.31 a 4.38 se han efectuado las correspondientes representaciones gráficas. Las rectas que aparecen en dichas Figuras han sido trazadas siguiendo, en todos los casos, el método de los mínimos cuadrados. Los correspondientes coeficientes de correlación lineal, r, de dichas rectas aparecen indicados en la Tabla 4.12.

Como es bien sabido, r mide el grado de correlación lineal de los puntos experimentales respecto de la recta ideal definida por ellos. El hecho de que en nuestro caso, según puede observarse en la Tabla 4.12, r tome valores iguales o muy próximos a la unidad (pese a que el número de datos experimentales que definen cada una de las rectas es sólo de cinco) puede interpretarse en el sentido de que, entre 0ºC y 60ºC, la energía de activación del proceso de difusión de los iones haluro retenidos en las membranas "Permaplex

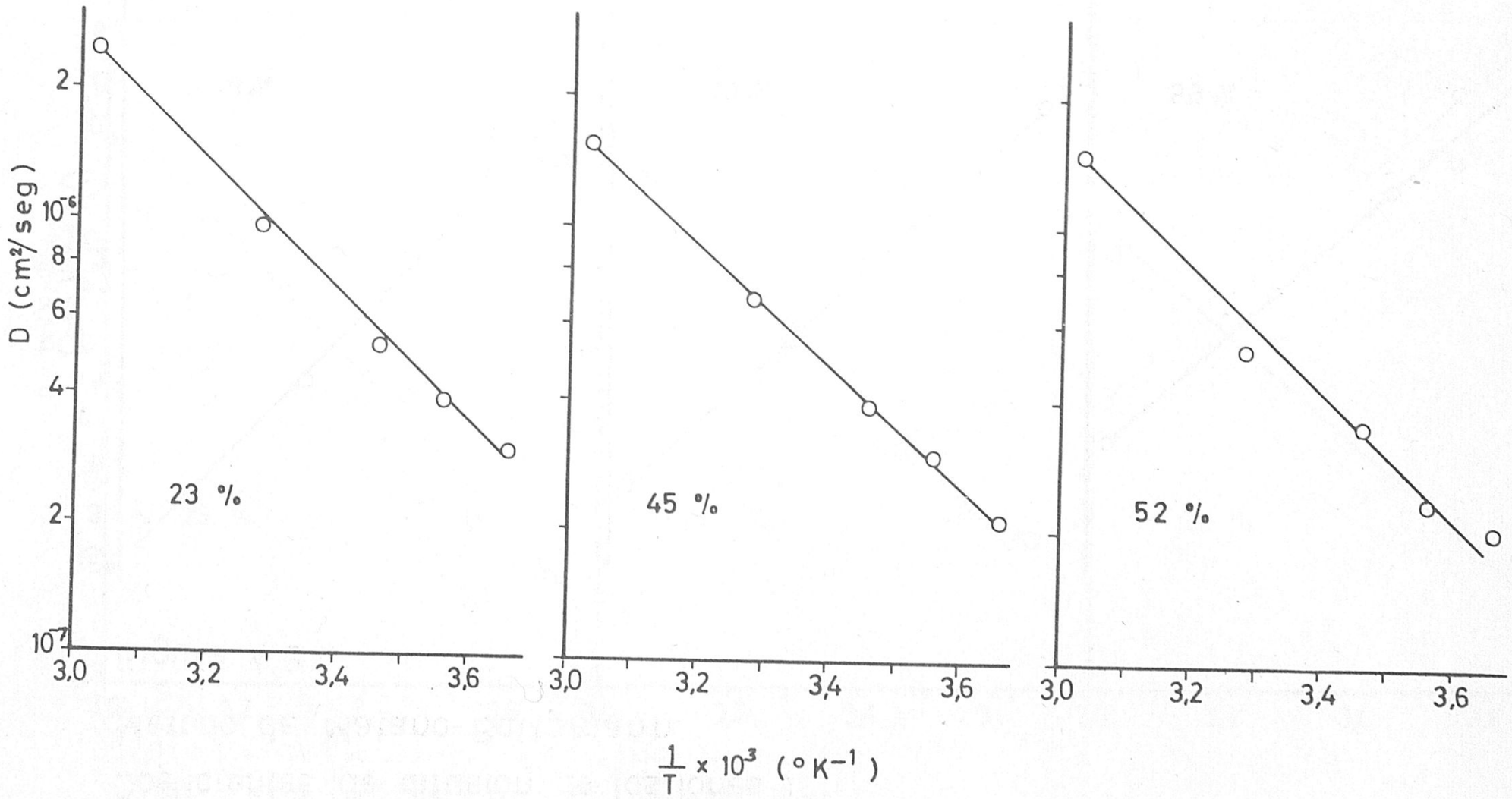
Coeficiente de difusión de los iones F^-
Método de Matano-Boltzmann.
Figura 4.31



Coeficiente de difusión de iones Cl^-
Método de Matano - Boltzmann.
Figura 4.32

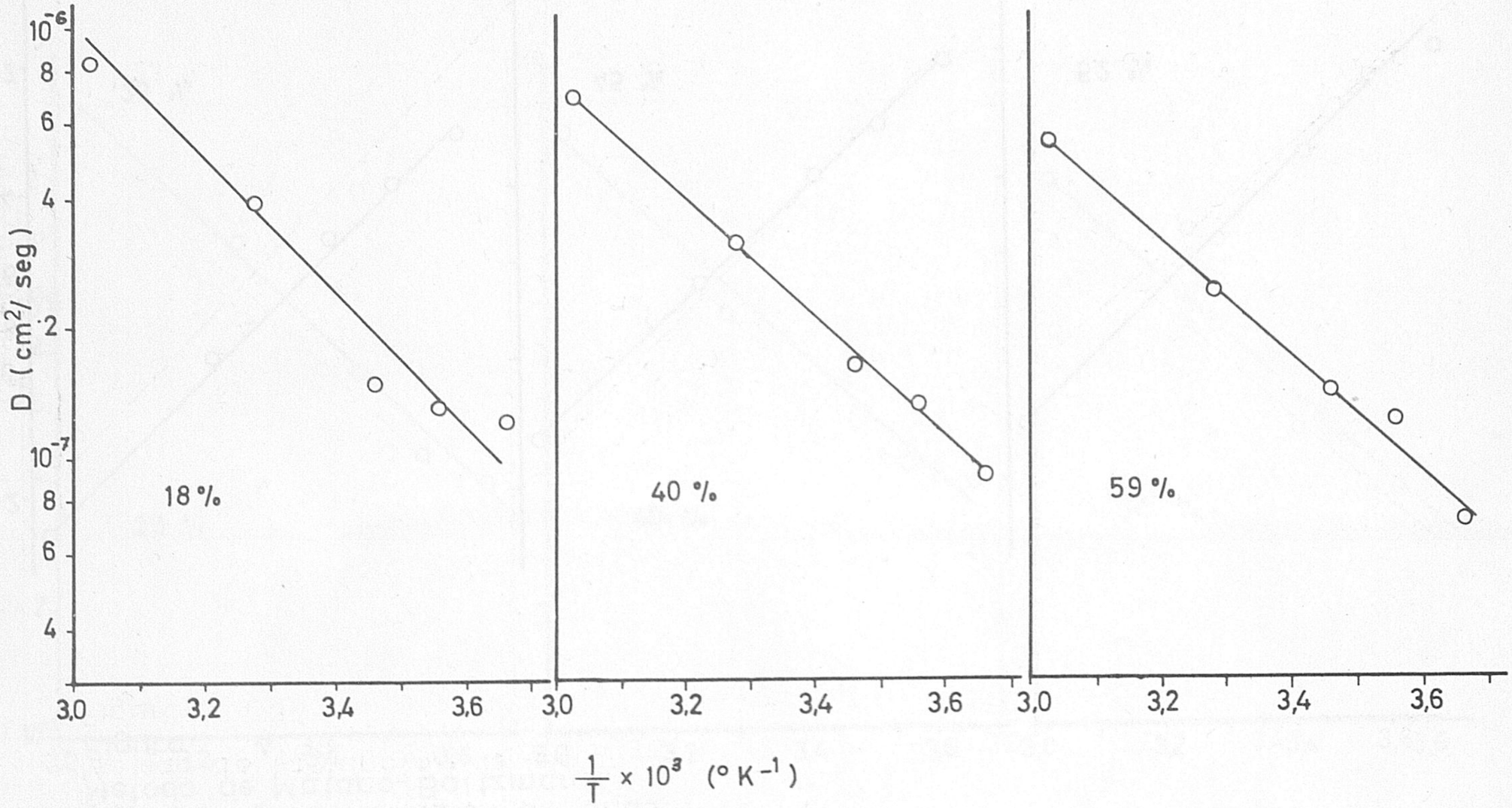


Coeficientes de difusión de los iones Br^-
Método de Matano-Boltzmann.
Figura 4.33

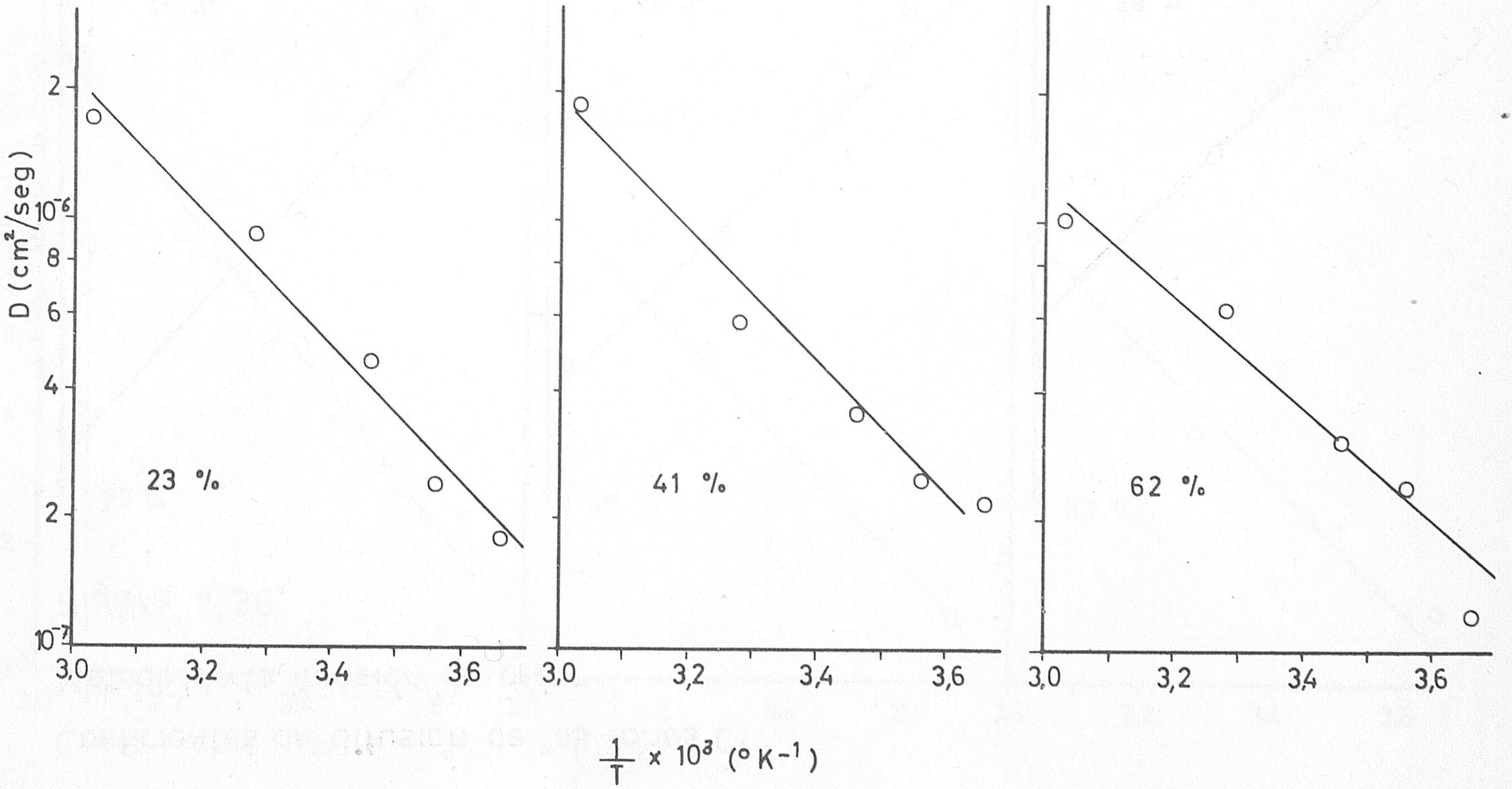


Coeficientes de difusión de los iones I^-
Método de Matano-Boltzmann.

Figura 4.34



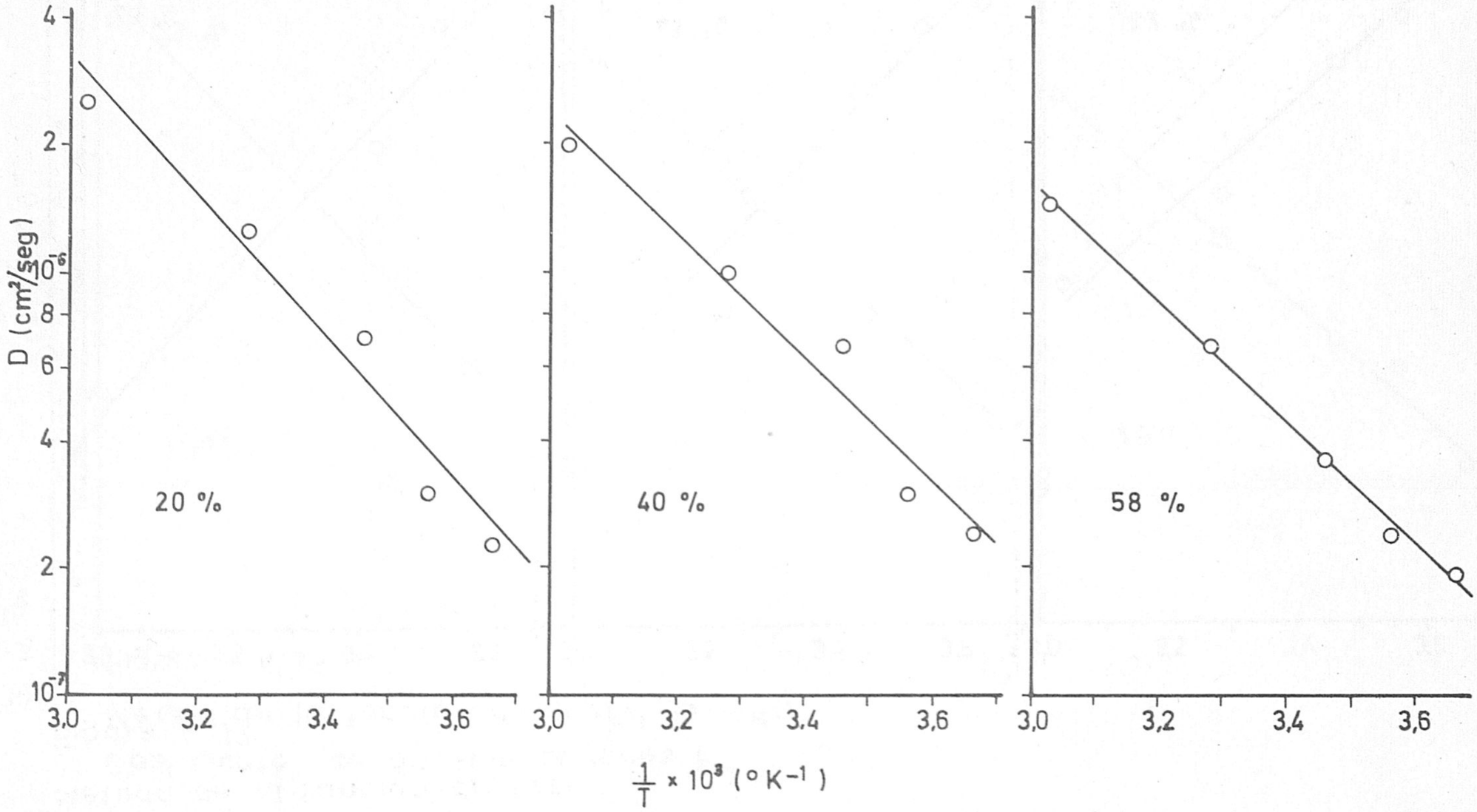
Coeficiente de difusión de iones F^-
Método de la función de error
Figura 4.35



Coeficientes de difusión de los iones Cl^-

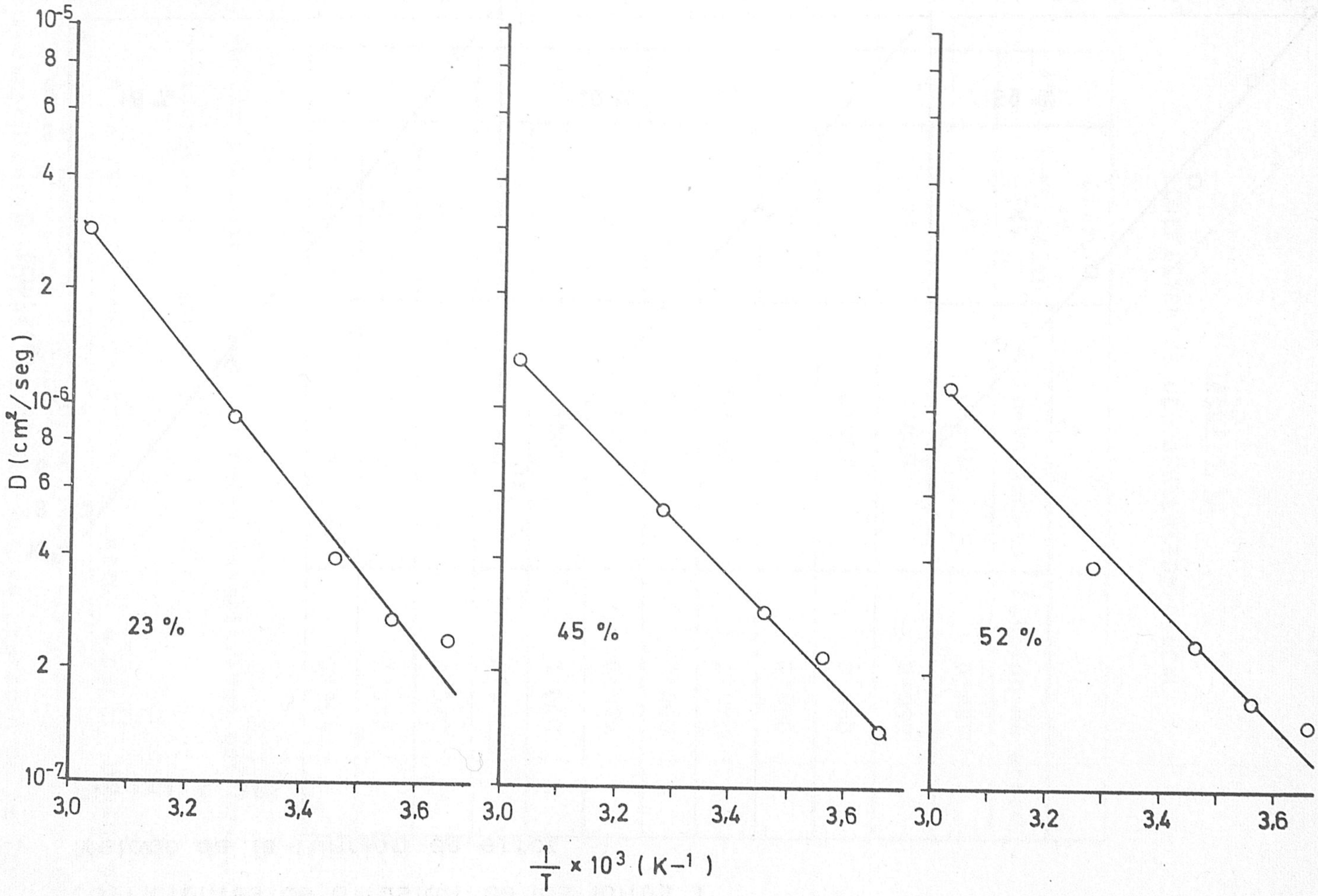
Método de la función de error

Figura 4.36



Coeficientes de difusión de los iones Br^-
Método de la función de error.

Figura 4.37



Coeficientes de difusión de los iones I^-
Método de la función de error.

Figura 4. 38

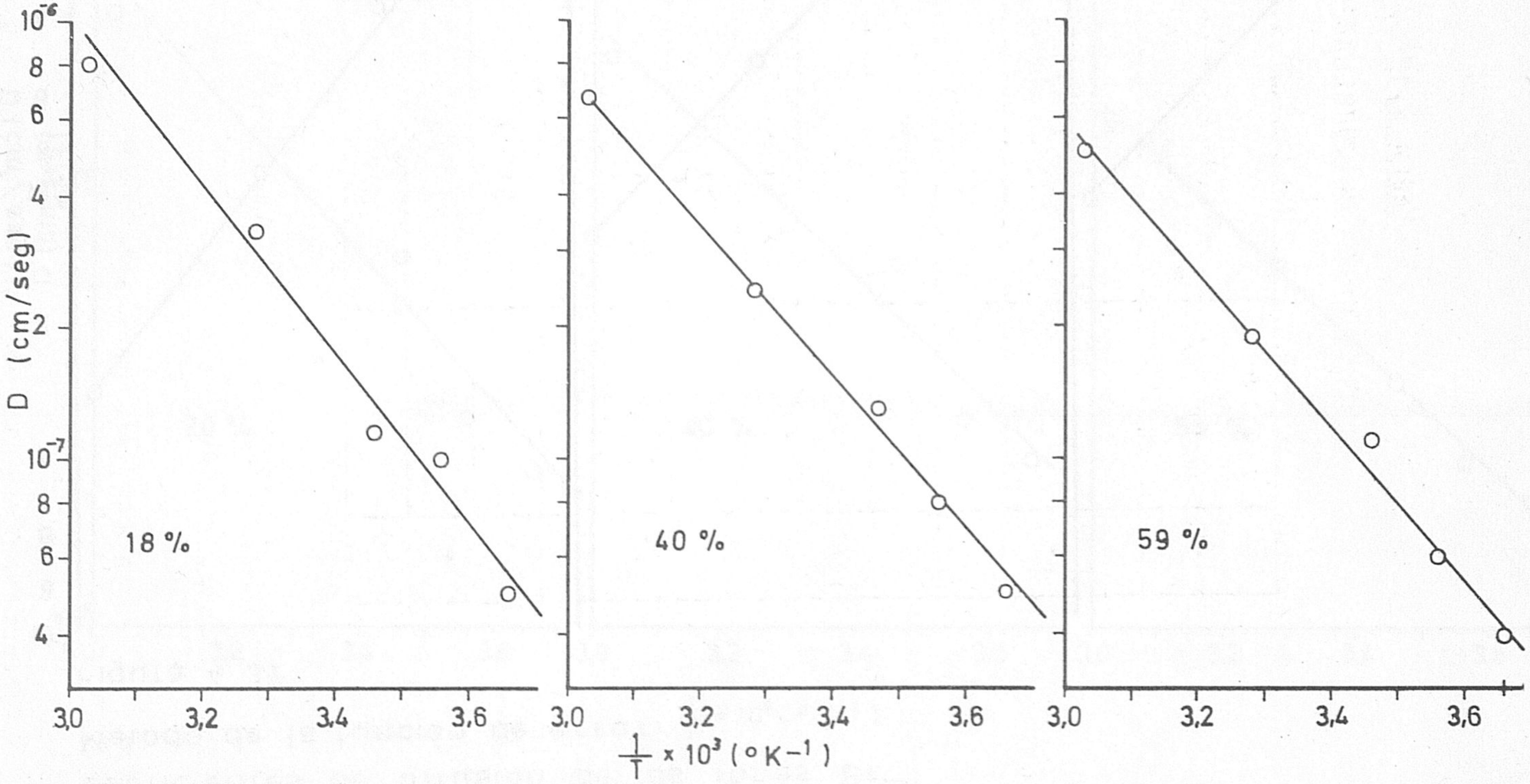


TABLA 4.12

COEFICIENTES DE CORRELACION LINEAL

Ión	Grado de Saturación (%)	r	
		Matano-Boltzmann	Función de errcr
F^-	23	0'995	0'987
	41	1'000	0'990
	62	0'999	0'960
Cl^-	20	0'995	0'980
	40	0'992	0'975
	58	1'000	1'000
Br^-	23	1'000	0'995
	45	1'000	1'000
	52	0'994	0'997
I^-	18	0'977	0'997
	40	1'000	1'000
	59	0'999	0'996

A-20", en las condiciones experimentales establecidas por nosotros, puede considerarse constante.

A la vista de cuanto se ha expuesto, a partir de los valores de D y I indicados en las Tablas 4.10 y 4.11, se han calculado los correspondientes valores de E; los cuales aparecen en la Tabla 4.13.

TABLA 4.13

ENERGIAS DE ACTIVACION

Ión	Grado de Saturación (%)	E (Kcal/mol)	
		Matano-Boltzmann	Función de error
F^-	23	6'4	7'0
	41	5'1	6'2
	62	5'1	6'1
Cl^-	20	6'4	7'2
	40	5'9	6'5
	58	5'7	6'3
Br^-	23	6'4	7'9
	45	6'0	6'8
	52	6'0	6'3
I^-	18	6'5	8'4
	40	6'2	8'0
	59	6'0	7'8

En la Tabla 4.13 se observa que las enérgías de activación, E, varían entre 5,1 Kcal/mol y 8,4 Kcal/mol, dependiendo de la naturaleza del anión que se difunde del grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna de difusión inicialmente en ciclo haluro y del método utilizado, para el cálculo de D.

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

En la Tabla 4.13 se puede observar que, E, en general, disminuye a medida que aumenta el grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna inicialmente en ciclo haluro. Ello no debe extrañar si consideramos que la distribución de la energía en los puntos o zonas de cambio se adapta a lo previsto para una distribución de tipo estadístico, según la cual, la energía media de retención de los iones haluro iría disminuyendo, a medida que el grado de saturación aumenta. En tal caso, cabe esperar que la movilización sea tanto más fácil (menor energía de activación) cuanto mayor es el grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna de difusión inicialmente en ciclo haluro.

Por otra parte, en la Tabla 4.13 se observa que las energías de activación del procdso de difusión de los iones haluro retenidos en las membranas "Permaplex A-20" aumenta ligeramente en el orden:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

es decir, que de acuerdo con los resultados obtenidos, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, la movilización de los iones haluro retenidos es tanto más fácil cuanto menor es el radio del correspondiente anión haluro anhidro. Esta movilización debe estar relacionada con la energía de retención de los iones ha

luro en el sentido de que a medida que aumenta la energía de retención de dichos iones debe disminuir la movilidad de los mismos. Ello está de acuerdo con lo observado por nosotros en las isotermas de retención, en las cuales, al aplicarles la ecuación de Langmuir, se pudo poner de manifiesto (Apartado 4.3) que la constante b (relacionada con la energía de retención) aumenta en el mismo orden: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ ya citado.

Los valores de E obtenidos por nosotros son del mismo orden de magnitud que los encontrados por otros autores para la difusión de iones fosfato a través de membranas "Permaplex A-20", para la difusión del 2,4-D en agua (123), para la de DDT y de DDE a través de minerales homoiónicos de la arcilla (124)(125)(126), para la difusión de cationes alcalinotérreos a través de membranas cambiadoras de cationes (28), así como para la autodifusión de $^1H^2\ H^{16}O$ y $^1H_2\ ^{18}O$ en agua ordinaria (28). Por último, los valores de E obtenidos en nuestro trabajo son muy inferiores a los encontrados al estudiar la autodifusión de los iones cloruro a través de cristales de ClNa, en los intervalos de temperaturas comprendidos entre 520ºC y 740ºC (127) y entre 650ºC y 762ºC (128), que son del orden de 60 Kcal/mol.

Por último, conviene hacer notar, que dentro del intervalo de temperaturas estudiado por nosotros, la energía de activación del proceso de difusión se mantiene constante, para cada concentración inicial, en iones haluro, del sistema de difusión.

4.8.- ENTALPIAS DE ACTIVACION

Suponiendo que, a lo largo del proceso, el volumen de las membranas constituyentes de la columna de difusión permanezca constante, la entalpía de activación, ΔH, del proceso, puede calcularse fácilmente a partir de las energías de activación, E, utilizando para ello la siguiente expresión (109):

$$\Delta H = E - RT. \qquad \text{(XXII)}$$

La aplicación de la ecuación (XXII) a los datos de la Tabla 4.13, ha permitido obtener los valcres de ΔH que aparecen indicados en las Tablas 4.14 y 4.15. En la primera de ellas aparecen los valores de ΔH que han resultado al utilizar los valores de E que habían sido calculados a partir de los correspondientes valores de D obtenidos siguiendo el método de Matano-Boltzmann. En la segunda, para el cálculo de ΔH se han utilizado los valores de E determinados a partir de los valores de D que fueron determinados siguiendo el método de la función de error.

De forma análoga a lo observado para E, y como cabía esperar, los valores de ΔH obtenidos a partir del método de Matano-Boltzmann son algo inferiores a los que resultan de la utilización del método de la función de error. En el primer caso, ΔH varía entre - 4,4 Kcal/mol y 5.9 Kcal/mol, mientras que en el segundo caso lo hacen entre 5,5 Kcal/mol y 7,8 Kcal/mol.

En las Tablas 4.14 y 4.15 se observa que ΔH varía, depen

TABLA 4.14

ENTALPIAS DE ACTIVACION

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	ΔH (Kcal/mol)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	5'8	4'6	4'5	5'9	5'3	5'2	5'9	5'4	5'4	5'9	5'6	5'4
281	5'8	4'6	4'5	5'9	5'3	5'1	5'9	5'4	5'4	5'9	5'6	5'4
289	5'8	4'5	4'5	5'8	5'3	5'1	5'9	5'4	5'4	5'9	5'6	5'4
305	5'7	4'5	4'5	5'8	5'3	5'1	5'8	5'4	5'4	5'9	5'6	5'4
333	5'7	4'5	4'4	5'8	5'2	5'0	5'8	5'3	5'3	5'8	5'5	5'3

TABLA 4.15

ENTALPIAS DE ACTIVACION

(Método de la función de error)

T (ºK)	ΔH (Kcal/mol)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	6'5	5'6	5'6	6'7	5'9	5'7	7'3	6'2	5'8	7'8	7'4	7'3
281	6'5	5'6	5'6	6'7	5'9	5'7	7'3	6'2	5'8	7'8	7'4	7'3
289	6'5	5'6	5'6	6'7	5'9	5'7	7'3	6'2	5'8	7'8	7'4	7'2
305	6'4	5'6	5'5	6'6	5'9	5'7	7'3	6'2	5'7	7'8	7'4	7'2
333	6'4	5'5	5'5	6'6	5'8	5'6	7'2	6'1	5'7	7'7	7'3	7'2

diendo de la naturaleza del anión, del grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna de difusión inicialmente en ciclo haluro y de la temperatura.

La influencia de la naturaleza del anión se manifiesta, en general, de igual forma que para las energías de activación, E; es decir, que $\underline{\Delta H}$ aumenta en el orden:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

Asimismo, el grado de saturación influye sobre $\underline{\Delta H}$ de igual forma que sobre E; es decir, $\underline{\Delta H}$ disminuye a medida que aumenta el grado de saturación de las membranas inicialmente en ciclo haluro.

Por ultimo, dentro del intervalo de temperaturas estudiado por nosotros, $\underline{\Delta H}$ disminuye muy lentamente a medida que aumenta la temperatura a que transcurre el proceso de difusión. Tanto es así que, para el intervalo de temperaturas de 0ºC a 60ºC, podría considerarse que $\underline{\Delta H}$ permanece constante, para cada uno de los grados de saturación inicial en iones haluro, estudiado por nosotros.

4.9.- DISTANCIA CUADRÁTICA MEDIA "NETA" POR SALTO IONICO

Aun cuando el camino que recorren los iones haluro en las membranas "Permaplex A-20", constituye un verdadero laberinto, se puede considerar que el proceso "neto" de difusión transcurre en forma monodimensional, en el sentido en que disminuye el gradiente

de concentración en iones haluro. En tal caso, se puede suponer que es $\underline{\lambda}$ la distancia cuadrática media recorrida por los iones en cada salto.

Para el cálculo de $\underline{\lambda}$, en nuestro caso, puede utilizarse la expresión (9):

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

donde:

N = Número de Avogadro.

x = Distancia (en centímetros) de la membrana a la interfase de difusión.

C = Concentración final en iones haluro de las membranas - inicialmente en ciclo nitrato (mol/membrana).

Co=Concentración inicial en iones haluro de las membranas inicialmente en este ciclo (mol/membrana).

La aplicación de esta expresión a los resultados experimentales obtenidos al estudiar el proceso de difusión (Dichos datos aparecen resumidos en las Tablas 3.17 a 3.28) nos ha permitido obtener los valores de $\underline{\lambda}$ que se indican en la Tabla 4.16. Dichos valores de $\underline{\lambda}$ varian entre 1.1×10^{-11} cm y $4,8 \times 10^{-11}$ cm.

Conviene hacer constar que los valores de $\underline{\lambda}$ obtenidos por nosotros son del mismo orden de magnitud (10^{-11} cm), que los obtenidos por del Rey (9) al estudiar el proceso de difusión de los iones

TABLA 4.16

DISTANCIA CUADRATICA MEDIA "NETA" POR SALTO IONICO

T	$\lambda \times 10^{11}$ (cm)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
(ºK)	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	3'5	2'2	1'9	2'7	2'3	1'1	2'4	1'5	1'3	2'2	1'7	1'2
281	2'8	2'4	2'2	2'5	1'9	1'6	2'5	1'5	2'1	2'0	1'4	1'2
289	3'4	2'4	2'4	2'7	2'2	1'6	2'8	2'0	1'7	2'0	1'3	1'3
305	4'1	2'6	2'1	3'1	2'2	2'2	2'5	1'9	2'0	2'3	1'8	1'4
333	4'8	3'6	2'4	3'4	2'4	2'4	3'0	2'2	2'1	2'6	2'0	1'4

fosfato retenidos en las membranas "Permaplex A-20".

Si se comparan los valores de λ obtenidos por nosotros - con el valor de la distancia media, do, a la que se encontrarían los iones haluro (Véase apartado 4.3) en las membranas, cuando éstas - han retenido una cantidad de iones haluro igual a la que correspon- de a la capacidad de cambio, se observará que los valores de λ vienen a ser unas diez mil veces inferiores al de la citada distancia media (do es, en todos los casos, del orden de 10 Å). Asimismo, los valores de λ encontrados por nosotros vienen a ser unas mil veces inferiores al de los radios de los correspondientes iones haluro anhidros.

El hecho de que λ tome valores tan bajos, puede encontrar fácilmente justificación, si se tiene en cuenta la especial estructura de la matriz de las membranas. La trayectoria seguida por los iones haluro que se difunden es necesariamente la marcada por las - posiciones de cambio de las membranas, lo cual obliga a los iones - X^- a efectuar un recorrido laberíntico con desplazamientos en todas las direcciones del espacio. Por ello son tan pequeños los valores de λ, la cual representa la componente cuadrática media "neta" del desplazamiento en el sentido de disminución del gradiente de concentración.

De forma análoga a lo observado para los coeficientes de difusión, de los datos de la Tabla 4.16 se puede deducir que, en general, λ disminuye a medida que aumenta el grado de saturación de

las membranas.

Por otra parte, en la Tabla 4.16, se puede observar que , en general, λ disminuye en el orden:

$$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

lo que está de acuerdo con lo que cabía prever a la vista del orden en que aumentan la constante b de la ecuación de Langmuir y la energía, E, de activación del proceso de difusión.

Por último, se ha encontrado que λ aumenta, en general , a medida que lo hace la temperatura, como era de esperar.

4.10.- TIEMPO MEDIO POR SALTO IONICO

Si suponemos que el sistema de difusión estudiado por nosotros se comporta como un sistema homogéneo, es posible demostrar (109):

$$D = \lambda^2 / 2\tau \qquad (XXIV)$$

donde:

D = Coeficiente de difusión

λ = Distancia cuadrática media "neta" por salto iónico

τ = Tiempo medio por salto iónico.

Puesto que D y λ son conocidos, se puede calcular fácilmente el tiempo medio "neto", τ, invertido en cada salto iónico. - La plicación de la expresión (XXIV) a los datos de las Tablas 4.10,

4.11 y 4.16, nos ha permitido calcular los valores de $\underline{\tau}$ que aparecen indicados en las Tablas 4.17 y 4.18. En las dos últimas tablas citadas puede observarse que los valores de $\underline{\tau}$ obtenidos a partir de los coeficientes de difusión que fueron calculados siguiendo el método de Matano-Boltzmann, presentan valores que son inferiores, y de mayor coherencia entre sí, que los obtenidos a partir de los valores de $\underline{D}$ que fueron calculados por el método de la función de error, En el primer caso (Matano-Boltzmann), los valores de $\underline{\tau}$ varían entre 10^{-16} segundos y $2,1 \times 10^{-15}$ segundos, mientras que en el segundo caso, están comprendidos entre 2×10^{-16} segundos y $5,2 \times 10^{-15}$ segundos. Estos valores que son del mismo orden de magnitud que los encontrados por del Rey (9) al estudiar el proceso de difusión de los iones fosfato en membranas "Permaplex A-20".

A la vista de los datos de la Tabla 4.17, se observa que, en general, el tiempo medio "neto" invertido en cada salto iónico, $\underline{\tau}$, disminuye a medida que aumenta el grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna de difusión inicialmente en ciclo haluro. Asimismo, la naturaleza del ión haluro parece influir en forma apreciable en el valor de τ . En las condiciones experimentales fijadas por nosotros, τ , parece aumentar, en general, en el siguiente orden:

$$Cl^- < Br^- < F^- < I^-$$

Es decir que, prescindiendo de los iones F^-, $\underline{\tau}$ aumenta en el sentido en que lo hace el radio de los iones haluro anhidros; o lo que es lo mismo, que la frecuencia con que se producen los saltos de los icnes haluro desde una a otra posición de cambio es, para los iones

TABLA 4.17

TIEMPO MEDIO POR SALTO IONICO

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	$\tau \times 10^{15}$ (seg)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	1'9	0'6	0'6	1'0	0'7	0'3	1'0	0'5	0'4	2'1	1'7	1'1
281	1'0	0'6	0'6	0'7	0'4	0'3	0'8	0'4	0'9	1'6	0'8	0'6
289	0'8	0'4	0'5	0'5	0'4	0'3	0'7	0'5	0'4	1'3	0'5	0'6
305	0'7	0'3	0'3	0'3	0'3	0'3	0'3	0'3	0'3	0'7	0'5	0'4
333	0'4	0'3	0'2	0'1	0'1	0'1	0'2	0'2	0'2	0'4	0'3	0'2

TABLA 4.18

TIEMPO MEDIO POR SALTO IONICC

(Método de la función de error)

T (ºK)	$\tau \times 10^{15}$ (seg)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	3'4	1'0	1'6	1'5	1'1	0'3	1'2	0'8	0'6	5'2	3'2	2'1
281	1'6	0'9	0'9	1'0	0'6	0'5	1'2	0'5	1'3	2'0	1'3	1'2
289	1'3	0'8	1'0	0'5	0'3	0'3	1'0	0'7	0'6	1'6	0'7	0'8
305	0'9	0'6	0'3	0'4	0'2	0'3	0'4	0'3	0'5	0'8	0'7	0'5
333	0'7	0'3	0'3	0'2	0'2	0'2	0'2	0'2	0'2	0'4	0'3	0'2

Cl^-, Br^- y I^-, tanto menor cuanto más voluminoso es el anión, y cuanto mayor es su masa. Ahora bien, el hecho de que, para los iones F^-, τ tome valores comprendidos entre los de los correspondientes a los iones Br^- y I^-, no nos es posible justificarlo en la actualidad, a la vista de los datos de que disponemos.

Por otra parte, en las Tablas 4.17 y 4.18 puede observarse que, como cabía esperar, τ disminuye a medida que aumenta la temperatura.

4.11.- VELOCIDAD ESPECIFICA "NETA" DE DIFUSION

Si el coeficiente de difusión, D, se define como la velocidad de transferencia por unidad de diferencia de concentración, considerando el flujo de iones que se difunden a través de dos superficies situadas entre sí a una distancia infinitesimal dx, medida en la dirección del gradiente de concentración, se llega fácilmente (9) (109) a la expresión:

$$D = \lambda^2 \cdot k \qquad (XXV)$$

en la que k es la velocidad específica "neta" de difusión, en el sentido en que disminuye el gradiente de concentración; y en la que D y λ tienen el significado ya indicado.

Por otra parte, ya sabemos (Apartado 4.10) que:

$$D = \lambda^2 / 2\tau$$

De las ecuaciones (XXV) y (XXIV), se llega fácilmente a la expresión:

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

lo que nos permitirá, a partir de los valores de $\underline{\tau}$ indicados en - las Tablas 4.17 y 4.18, calcular las correspondientes velocidades_ específicas "netas" de difusión, $\underline{k}$. Los valores de $\underline{k}$ así obtenidos aparecen indicados en las Tablas 4.19 y 4.20.

Estos valores de $\underline{k}$ varían entre 1×10^{14} seg^{-1} y $3,26 \times 10^{15}$ seg^{-1}, valores apreciablemente inferiores a los correspondientes a la difusión de iones fosfato (9), los cuales son del orden de 10^{14} seg^{-1}.

De forma análoga a lo ya indicado para otras magnitudes_ calculadas anteriormente, en las Tablas 4.19 y 4.20 se observa que $\underline{k}$ aumenta, en general, a medida que aumenta el grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna de difusión inicialmente en ciclo haluro. Asimismo, se puede observar que los valores de $\underline{k}$ obtenidos a partir de los coeficientes de difusión fcal culados según el criterio de Matano-Boltzmann son, en general, superiores a los valores de $\underline{k}$ obtenidos siguiendo el criterio de la función de error.

En las Tablas 4.19 y 4.20 puede observarse que, en general, $\underline{k}$ aumenta con la temperatura, como era de esperar. Tal variación tiene lugar de acuerdo con lo previsto por Arrhenius para la velocidad específica o constante de velocidad de una reacción; se

TABLA 4.19

VELOCIDADES ESPECIFICAS DE DIFUSION

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	k x 10^{-15} (seg^{-1})											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	0'27	0'78	0'78	0'52	0'69	2'34	0'52	0'93	1'27	0'24	0'30	0'47
281	0'52	0'95	0'87	0'73	1'11	1'48	0'63	1'39	0'56	0'31	0'63	0'77
289	0'62	1'21	0'91	0'99	1'39	1'93	0'68	0'98	1'16	0'38	0'95	0'80
305	0'67	1'47	1'97	1'46	1'94	1'83	1'50	1'91	1'38	0'70	0'96	1'32
333	1'16	1'69	2'68	2'53	4'14	3'12	2'65	3'10	3'26	1'25	1'76	2'51

TABLA 4.20

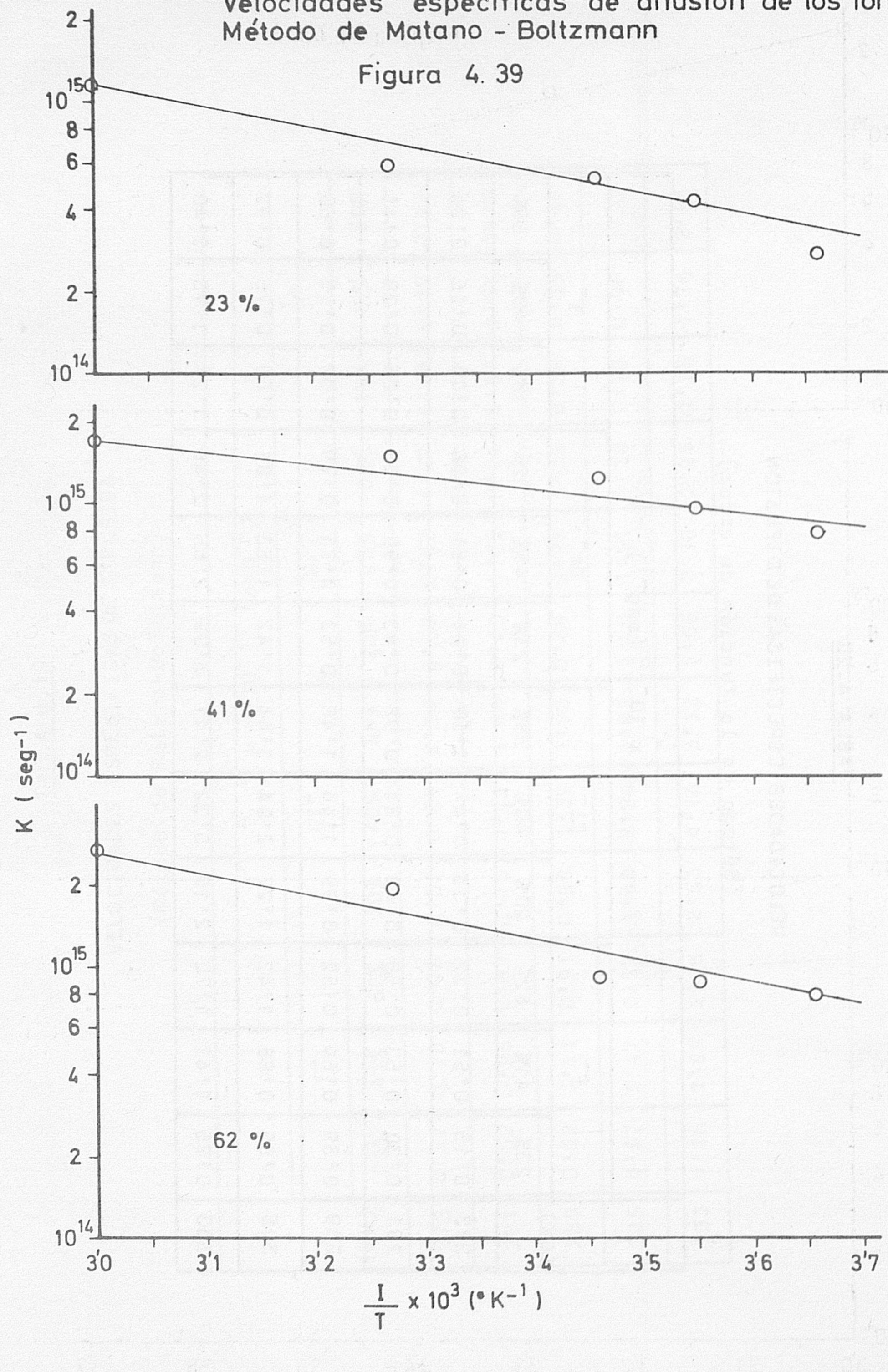
VELOCIDADES ESPECIFICAS DE DIFUSION

(Método de la función de error)

T (ºK)	k x 10^{-15} (seg^{-1})											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	0'15	0'51	0'32	0'33	0'44	1'50	0'41	0'61	0'88	0'10	0'16	0'24
281	0'30	0'53	0'58	0'49	0'84	0'98	0'43	0'99	0'38	0'25	0'38	0'41
289	0'39	0'64	0'52	0'99	1'44	1'45	0'52	0'73	0'79	0'32	0'75	0'60
305	0'55	0'88	1'42	1'27	2'04	1'44	1'42	1'53	1'01	0'60	0'76	0'92
333	0'75	1'47	1'70	2'19	3'32	2'41	3'09	2'65	2'48	1'21	1'73	2'40

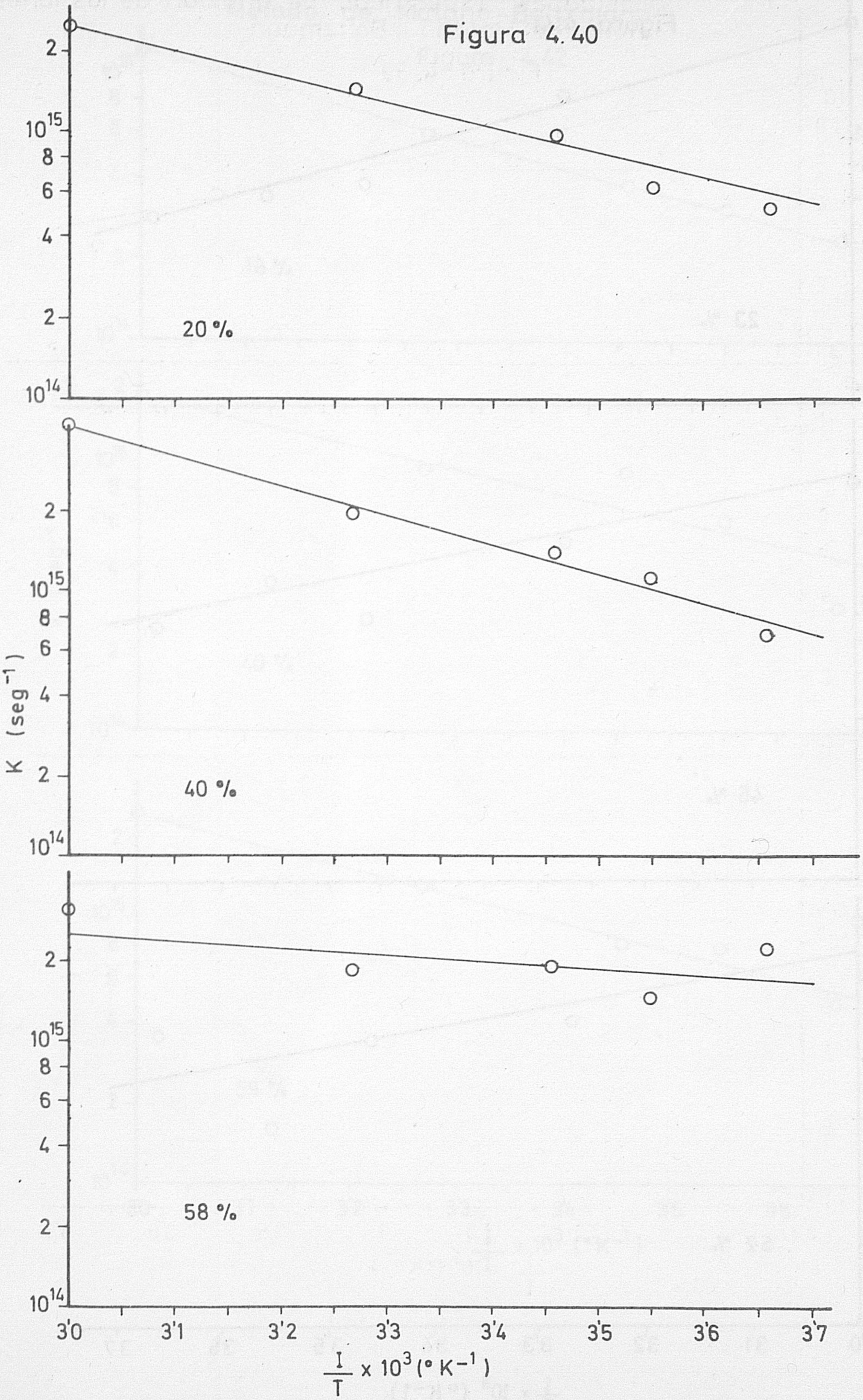
Velocidades específicas de difusión de los iones F^-
Método de Matano - Boltzmann

Figura 4. 39



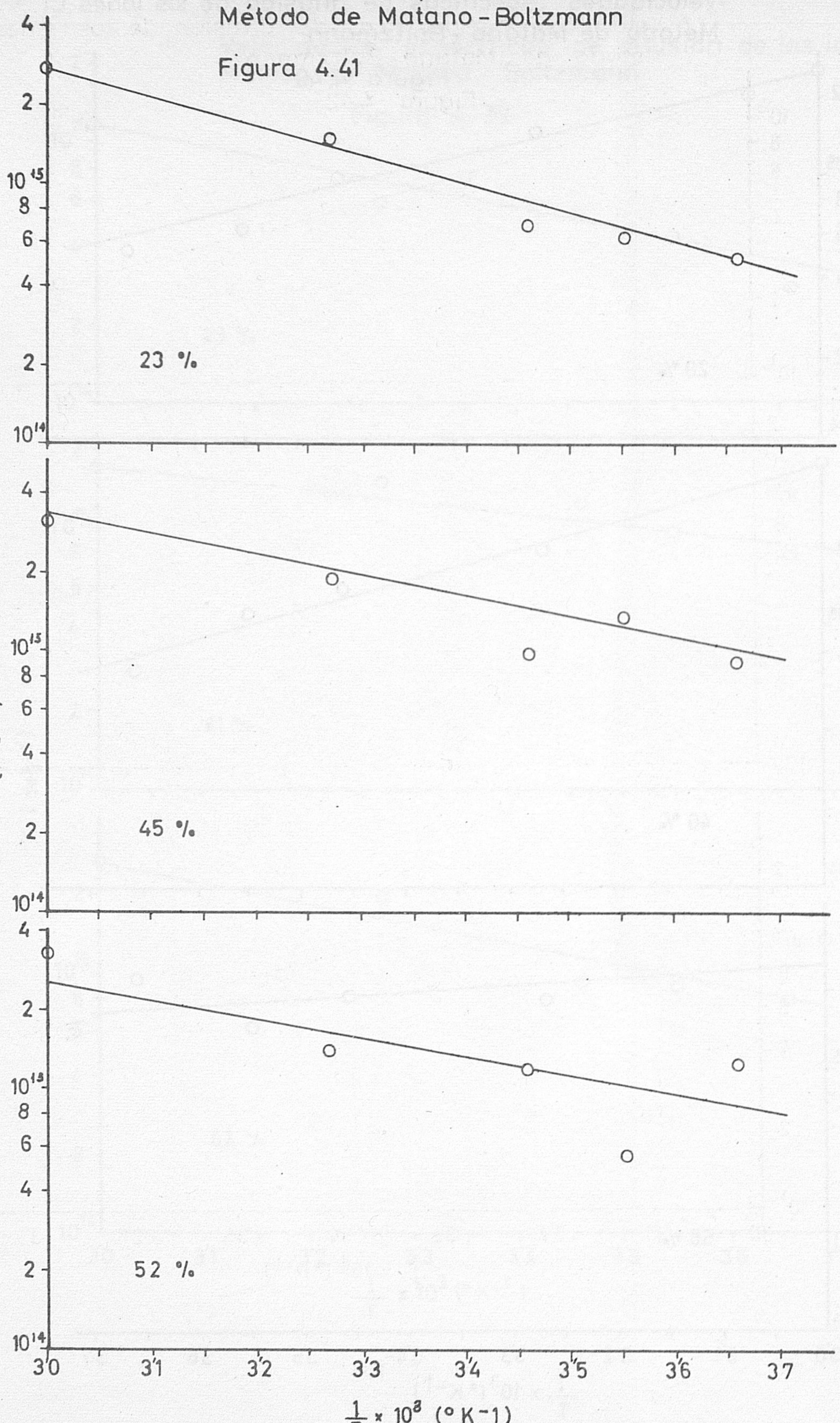
Velocidades específicas de difusión de los iones Cl^-
Método de Matano - Boltzmann

Figura 4.40



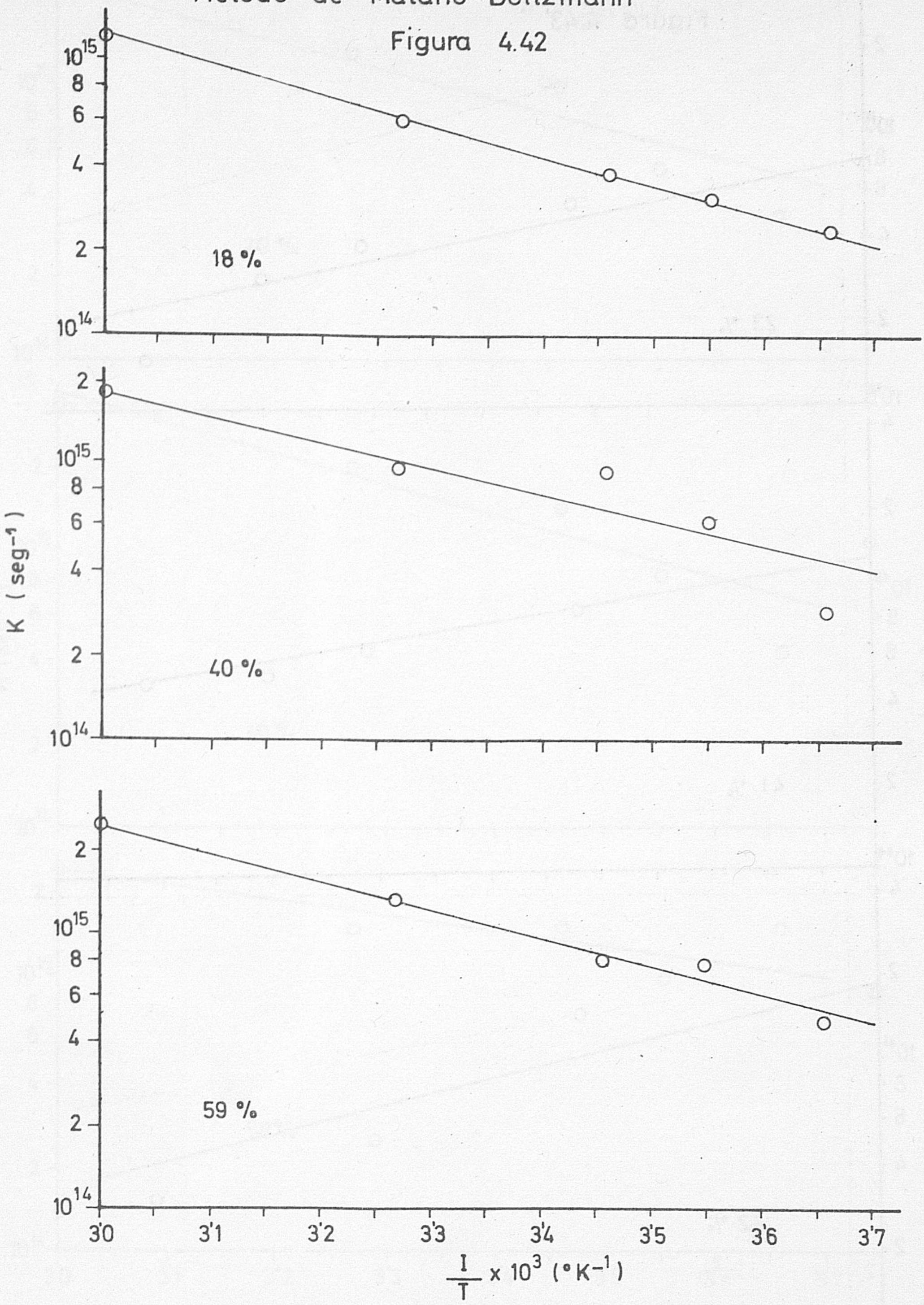
Velocidades específicas de difusión de los iones Br^-
Método de Matano-Boltzmann

Figura 4.41



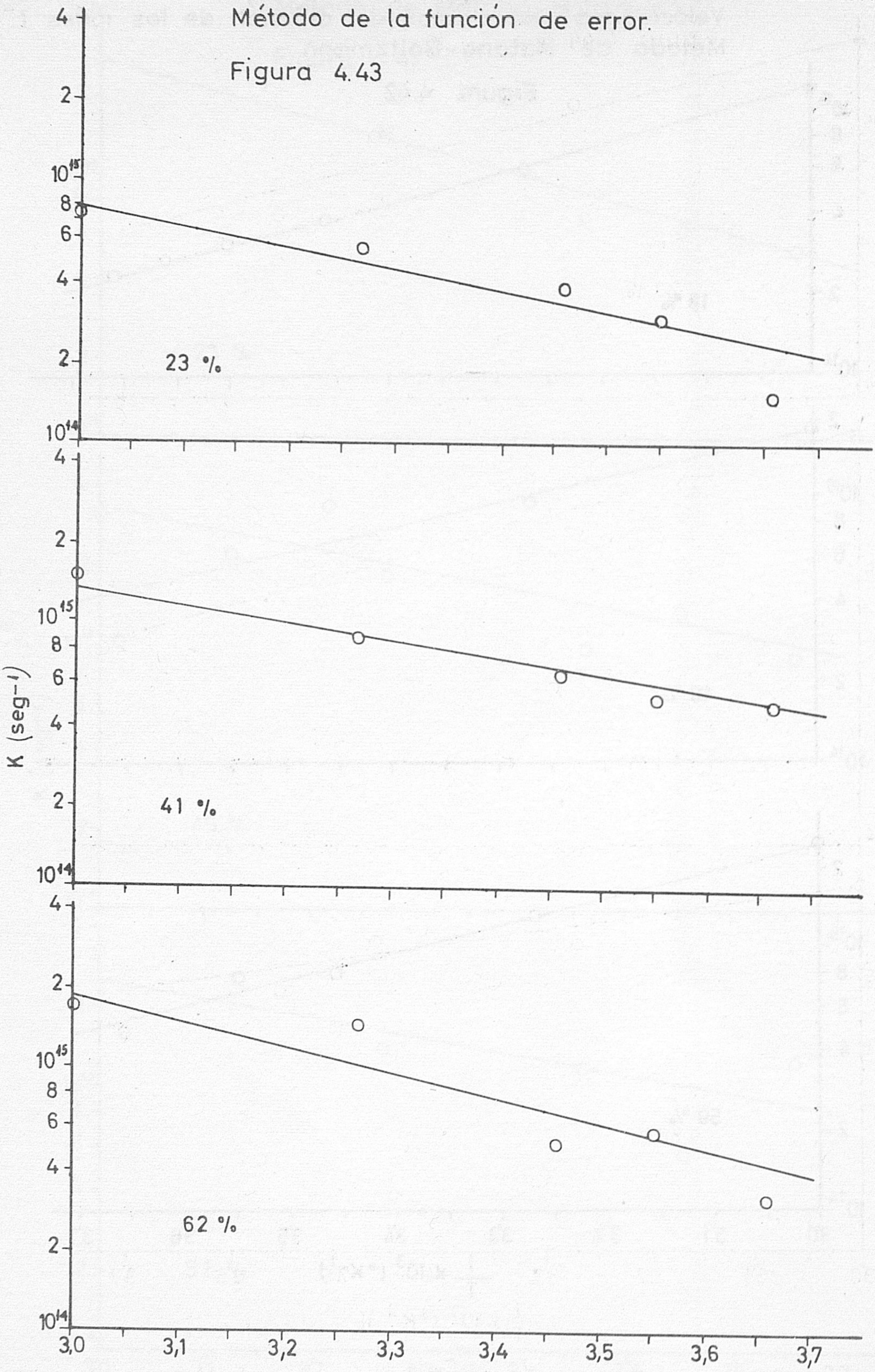
Velocidades específicas de difusión de los iones I^-
Método de Matano-Boltzmann

Figura 4.42



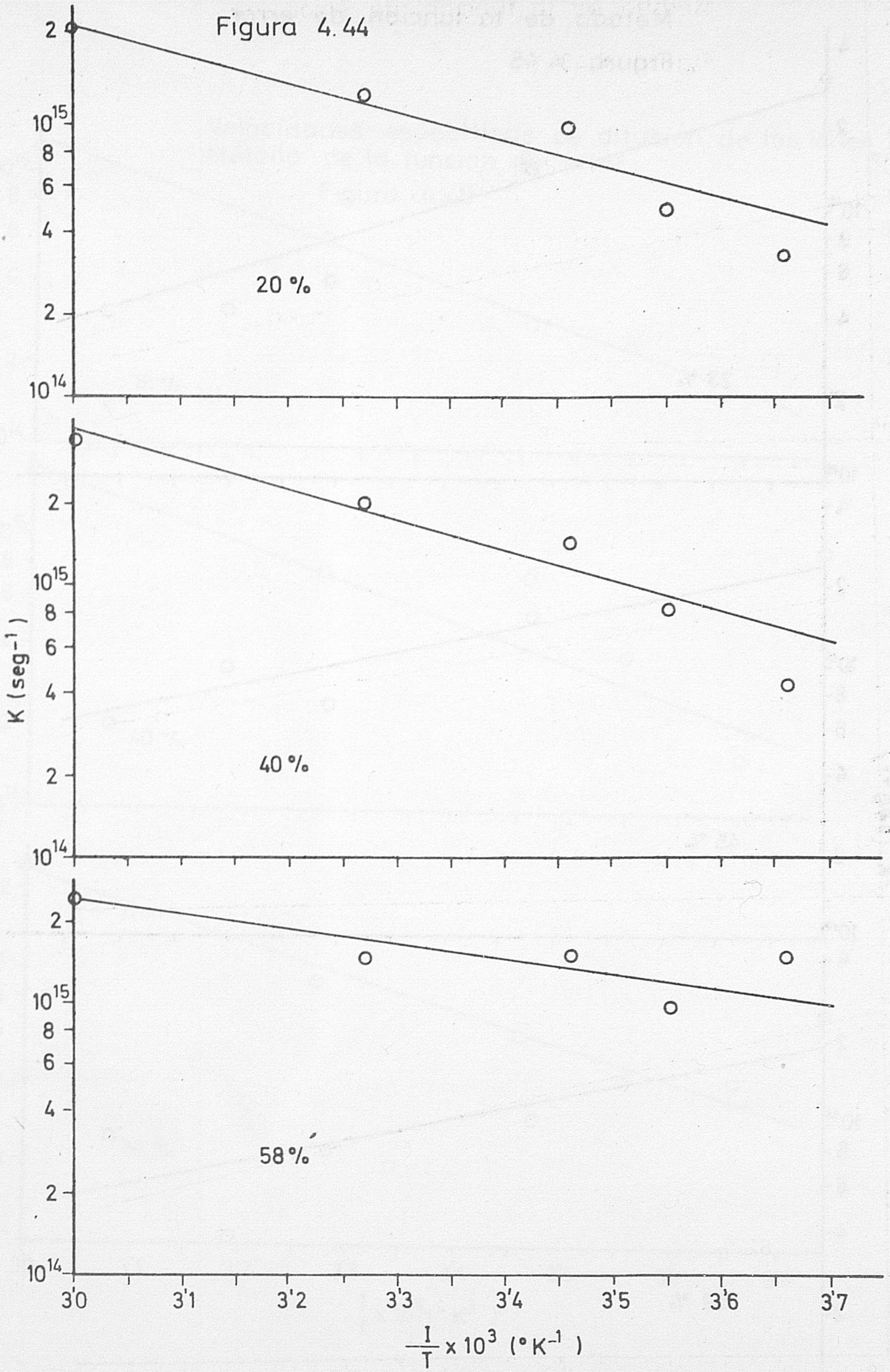
Velocidades especificas de difusión de los iones F^-
Método de la función de error.

Figura 4.43



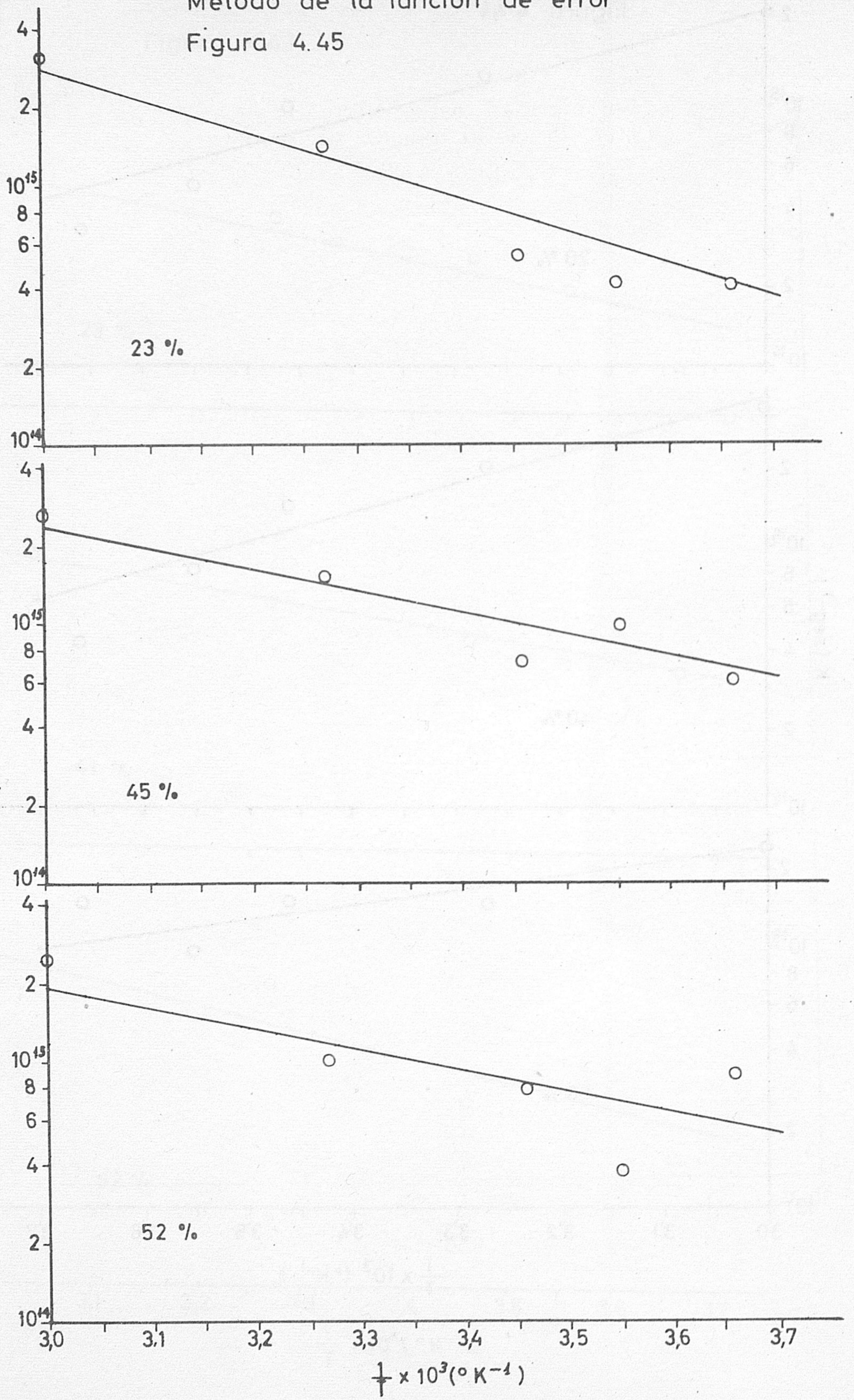
Velocidades específicas de difusión de iones Cl^-
Método de la función de error

Figura 4.44



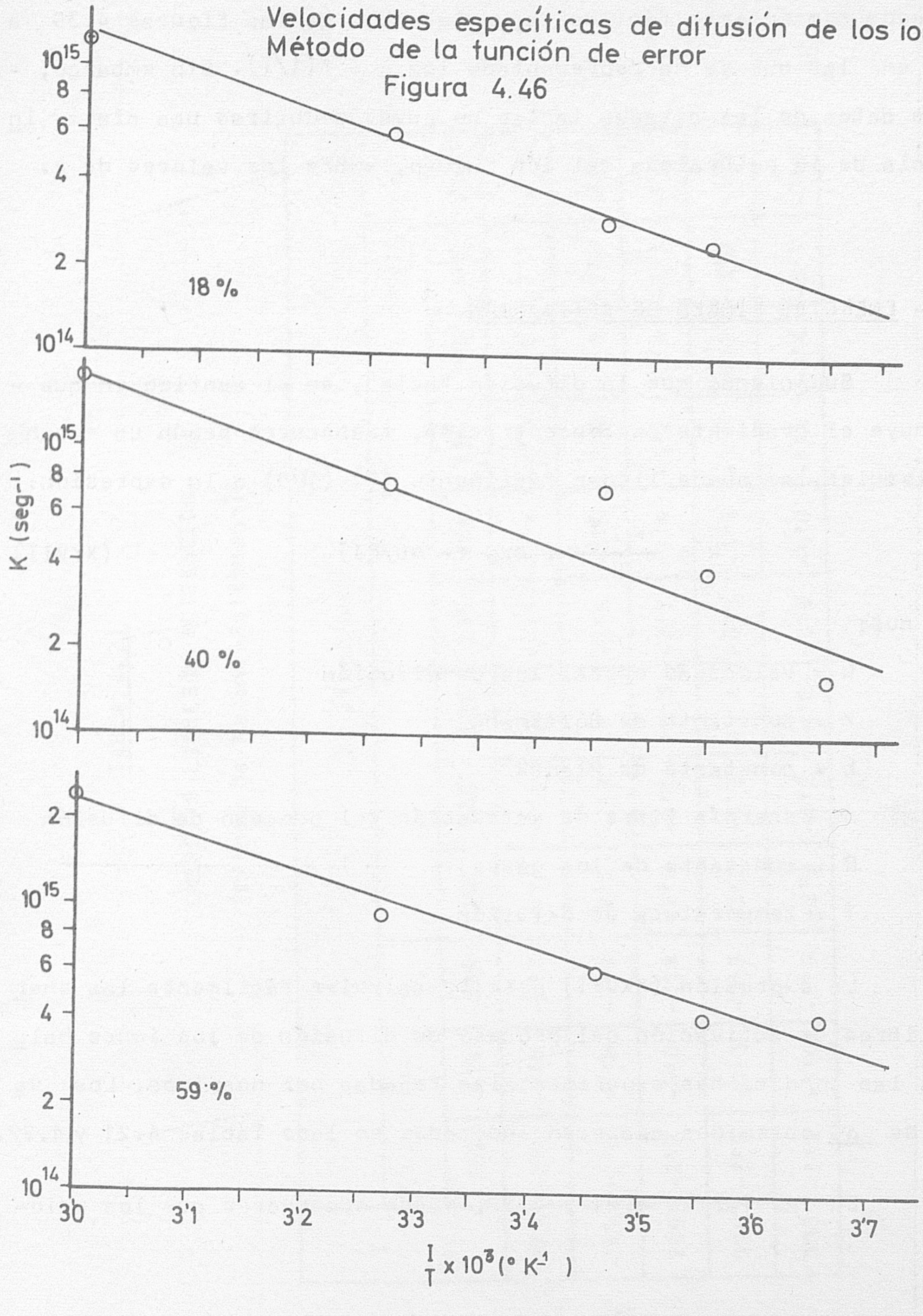
Velocidades específicas de difusión de los iones Br^-
Método de la función de error

Figura 4.45



Velocidades específicas de difusión de los iones I^-
Método de la función de error

Figura 4.46



gún puede comprobarse fácilmente, a la vista de las Figuras 4.39 a 4.46, en las que se ha representado log k = f(1/T). Sin embargo, - de los datos de las citadas tablas no puede deducirse una clara influencia de la naturaleza del ión haluro, sobre los valores de k.

4.12.- ENERGIAS LIBRES DE ACTIVACION

Suponiendo que la difusión "neta", en el sentido en que - disminuye el gradiente de concentración, transcurre según un mecanismo molecular, se puede llegar fácilmente (9) (109) a la expresión:

$$k = \frac{K \cdot T}{h} \cdot \exp\ (-\Delta G/RT) \qquad \text{(XXVII)}$$

en la que:

k = velocidad específica de difusión

K = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

ΔG = energía libre de activación del proceso de difusión

R = constante de los gases

T = temperatura de difusión.

La expresión (XXVII) permite calcular fácilmente las energías libres de activación del proceso de difusión de los iones haluro, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros. Los valores de ΔG obtenidos aparecen indicados en lass Tablas 4.21 y 4.22.

En las Tablas 4.21 y 4.22, puede observarse que los valo-

TABLA 4.21

ENERGIAS LIBRES DE ACTIVACION

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	ΔG (Kcal/mol)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	-2'1	-2'7	-2'7	-2'4	-2'6	-3'3	-2'4	-2'8	-2'9	-2'0	-2'2	-2'4
281	-2'5	-2'8	-2'8	-2'7	-2'9	-3'1	-2'6	-3'0	-2'5	-2'2	-2'6	-2'7
289	-2'7	-3'0	-2'9	-2'9	-3'1	-3'3	-2'7	-2'9	-3'0	-2'4	-2'9	-2'8
305	-2'8	-3'3	-3'5	-3'3	-3'5	-3'4	-3'3	-3'5	-3'3	-2'9	-3'0	-3'2
333	-3'4	-3'6	-3'9	-3'9	-4'2	-4'0	-3'9	-4'0	-4'1	-3'4	-3'7	-3'9

TABLA 4.22

ENERGIAS LIBRES DE ACTIVACION

(Método de la función de error)

T (ºK)	ΔG (Kcal/mol)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	-1'8	-2'4	-2'2	-2'2	-2'4	-3'0	-2'3	-2'5	-2'7	-1'5	-1'8	-2'0
281	-2'2	-2'5	-2'6	-2'5	-2'8	-2'9	-2'4	-2'9	-2'3	-2'1	-2'3	-2'4
289	-2'4	-2'7	-2'6	-2'9	-3'1	-3'1	-2'6	-2'8	-2'8	-2'3	-2'8	-2'6
305	-2'7	-3'0	-3'3	-3'2	-3'5	-3'3	-3'3	-3'3	-3'1	-2'8	-2'9	-3'0
333	-3'1	-3'5	-3'6	-3'8	-4'1	-3'9	-4'0	-3'9	-3'9	-3'4	-3'7	-3'9

res de $\underline{\Delta G}$ calculados por nosotros varían entre -1,8Kcal/mol y -4,2 Kcal/mol, siendo, en general, los valores de $\underline{k}$ calculados de acuerdo con Matano-Boltzmann algo inferiores a los correspondientes valores de $\underline{k}$ calculados siguiendo el criterio de la función de error.

De los datos indicados en las citadas Tablas 4.21 y 4.22, se deduce que $\underline{\Delta G}$ aumenta en el orden: $Cl^- < Br^- < F^- < I^-$ aun - cuando en el caso de los iones F^-, los valores de $\underline{\Delta G}$ fluctúan apreciablemente.

El orden de variación de $\underline{\Delta G}$ puede interpretarse en el - sentido de que la facilidad de formación del complejo activado -- $(R^+ - X^-)^*$ a través del cual transcurriría la difusión, aumenta en el sentido:

$$I^- < F^- < Br^- < Cl^-$$

debiendo ser la difusión en todos los casos un proceso espontáneo , en el sentido en que disminuye el gradiente de concentración, en las condiciones de trabajo fijadas por nosotros.

Por otra parte, en las Tablas 4.21 y 4.22, se observa que $\underline{\Delta G}$ disminuye a medida que aumentan el grado de saturación y la temperatura; es decir, que la formación del complejo activado $(R^+-X^-)^*$ y en consecuencia el procdso de difusión de los iones haluro retenidos se hace tanto más fácil cuanto mayor es la temperatura y cuanto mayor es el grado de saturación en iones haluro de las membranas - constituyentes de la semicolumna inicialmente en dicho ciclo, ya - que, dado que la energía de los enlaces $R^+ - X^-$ estará distribuída - estadísticamente, cuanto mayor sea el número de $R^+ - X^-$ formados -

(mayor grado de saturación) mayor será el número de éstos que posean una energía menor. Estos enlaces serán más fácilmente excitables, para formar el "complejo activado", que aquellos con mayor energía de enlace, los cuales predominarán para muy bajos grados de saturación.

Por último, hemos de señalar que las energías libres de activación del proceso de difusión de los iones haluro son del mismo - orden de magnitud de las encontradas en la difusión de iones fosfato (9).

4.13.- ENTROPIAS DE ACTIVACION

Como es bien sabido, las variaciones de energía,libre, ΔG, de entalpía, ΔH, y de entropía, ΔS, están relacionadas entre sí en la forma siguiente:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \qquad \text{(XXVIII)}$$

Dado que, en nuestro caso, se conocen las energías libres de activación, ΔG, y las entalpías de activación, ΔH, es posible determinar mediante la expresión (XXVIII), los correspondientes valores de las entropías de activación del proceso de difusión.

Los valores de ΔS obtenidos aparecen indicados en las Tablas 4.23 y 4.24.

En las Tablas 4.23 y 4.24 puede observarse que para los iones haluro retenidos, ΔS toma valores comprendidos entre $2,4 \times 10^{-2}$ Kcal/ºK.mol y $3,5 \times 10^{-2}$ Kcal/ºK.mol; es decir, entre unas 24cal/ºK.mol

TABLA 4.23

ENTROPIAS DE ACTIVACION

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	$\Delta S \times 10^2$ (Kcal/ºK mol)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	2'9	2'6	2'6	3'0	2'9	3'1	3'1	3'0	3'1	2'9	2'8	2'9
281	2'9	2'6	2'6	3'0	2'9	2'9	3'0	3'0	2'8	2'9	2'9	2'9
289	2'9	2'6	2'6	3'0	2'9	2'9	3'0	2'9	2'9	2'9	2'9	2'8
305	2'8	2'6	2'6	3'0	2'9	2'8	3'0	2'9	2'8	2'9	2'8	2'8
333	2'7	2'4	2'5	2'9	2'8	2'7	2'9	2'8	2'8	2'8	2'8	2'8

TABLA 4.24

ENTROPIAS DE ACTIVACION

(Método de la función de error)

T (ºK)	$\Delta S \times 10^2$ (Kcal/ºK.mol)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	3'0	3'0	2'8	3'3	3'0	3'2	3'5	3'2	3'1	3'4	3'4	3'4
281	3'1	2'9	2'9	3'3	3'1	3'1	3'5	3'2	2'9	3'5	3'5	3'4
289	3'1	2'9	2'8	3'3	3'1	3'1	3'4	3'1	3'0	3'5	3'5	3'4
305	3'0	2'8	2'9	3'2	3'1	2'9	3'5	3'1	2'9	3'4	3'4	3'4
333	2'8	2'7	2'7	3'1	3'0	2'9	3'4	3'0	2'9	3'3	3'3	3'3

y unas 35 cal/ºK.mol, valores que aún siendo bajos están de acuerdo_ con lo que cabía esperar, tratándose de un proceso de difusión de io nes monovalentes (X^-) a través de membranas cuyo anión de cambio era tambien monovalente (NO_3^-). Asimismo, los valores de $\underline{\Delta S}$ obtenidos - por nosotros son del mismo orden de magnitud que los que correspon-- den al proceso de difusión de los iones fosfato en las membranas "Per maplex A-20"; valores que están comprendidos entre unas 20 cal/ºK.mol y 31 cal/ºK.mol.

Según puede observarse (Tablas 4.23 y 4.24), los valores - $\underline{\Delta S}$ (Matano-Boltzmann) son algo inferiores a los correspondientes valores de $\underline{\Delta S}$ (Función de error). En este último caso, $\underline{\Delta S}$ parece aumentar, en general, en el orden:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

lo que está de acuerdo con lo que cabía esperar a la vista del orden de variación de los valores encontrados para la constante b de la - ecuación de Langmuir y para las energías de activación del proceso - de difusión. En el caso de $\underline{\Delta S}$ (Matano-Boltzmann), la variación de - esta magnitud en función de la naturaleza del ión haluro no aparece_ definida en forma tan clara.

En general, parece ser que $\underline{\Delta S}$ disminuye a medida que aumenta el grado de saturación de las membranas inicialmente en ciclo haluro. Tal disminución se observa al pasar de un grado de saturación_ de aproximadamente el 20% a otro del orden del 40%, mientras que permanece prácticamente constante, al pasar del 40% al 60%.

Por último, en lo que respecta a la influencia de la temperatura, puede considerarse que, dentro del intervalo estudiado - por nosotros, $\underline{\Delta S}$ permanece prácticamente constante para cada ión y para cada grado de saturación.

4.14.- FACTORES DE FRECUENCIA

De acuerdo con lo indicado anteriormente (Apartado 4.7) , el coeficiente de difusión, $\underline{D}$, está relacionado con la energía de - activación, $\underline{E}$, y con el factor de frecuencia, $\underline{A}$, mediante la expresión (122):

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

Por tanto, el valor de la ordenada en el origen de la recta que resulta al representar $\log D = f(1/T)$, dentro de un intervalo de temperaturas tal que $\underline{E}$ permanezca constante, permite obtener el correspondiente valor del factor de frecuencia $\underline{A}$.

El factor de frecuencia puede considerarse como una medida del valor límite que tomaría el coeficiente de difusión para una temperatura $T = \infty$.

Como ya se ha indicado anteriormente (Apartado 4.7), en - nuestro caso podemos considerar que $\underline{E}$ permanece constante dentro del intervalo de temperaturas y en las condiciones experimentales fijadas por nosotros. Por tanto, a partir de las ordenadas en el origen de las rectas de las Figuras 4.31 a 4.38, -obtenidas analíticamente,

utilizando el método de los mínimos cuadrados- se han determinado_ los correspondientes valores de A; los cuales aparecen indicados en la Tabla 4.25.

En la Tabla 4.25 se observa que los valores de A obtenidos por nosotros vienen a ser del orden de 10^{-2} cm^2/seg, es decir, del mismo orden de magnitud que los correspondientes a los iones monovalentes $PO_4H_2^-$, y unas cien veces superiores a los que corresponden a los iones divalentes $PO_4H^=$ (9).

Asimismo, en la Tabla 4.25, se puede observar que los valores A (Matano-Boltzmann) son, en todos los casos, inferiores a - los correspondientes valores de A (función de error), variación que es de signo contrario a la observada para los coeficientes de difusión calculados por uno y otro método.

De forma análoga a lo indicado al referirnos a los coeficientes de difusión, de los datos de la Tabla 4.25 se deduce que los valores de A (Matano-Boltzmann) presentan mayor coherencia que los correspondientes valores de A(función de error), lo que, por otra - parte, no debe extrañar, tratándose de un proceso de difusión en el que D = f (C).

Los valores de A (Matano-Boltzmann) parecen decrecer, en general, en el orden:

$$Cl^- > Br^- > I^-$$

En cuanto a los iones F^-, para ellos, A toma valores que parecen es

TABLA 4.25

FACTORES DE FRECUENCIA

Ión	Grado de Saturación %	A x 10^2 (cm^2/seg)	
		Matano-Boltzmann	Función de error
F^-	23	4,2	8,6
	41	0,5	2,0
	62	0,4	1,3
Cl^-	20	5,1	16,7
	40	1,7	4,1
	58	1,0	2,1
Br^-	23	4,2	41,6
	45	1,3	3,9
	52	1,2	1,6
I^-	18	1,5	29,0
	40	0,8	12,5
	59	0,4	7,5

tar comprendidos entre los correspondientes a los iones Br^- y I^-.

Al igual que se indicó para los coeficientes de difusión, A decrece a medida que el grado de saturación de las membranas inicialmente en ciclo haluro aumenta. Las posibles causas de esta variación son las mismas que fueron expuestas en el Apartado 4.6.

4.15.- Parámetro σ

Como es bien sabido, el factor de frecuencia, A, está relacionado con la distancia media, d, entre las posiciones de equilibrio de los iones durante el proceso de difusión mediante la expresión (9) (129):

$$A = e \cdot d^2 \cdot \frac{K \cdot T}{h} \cdot \exp(\Delta S/R) \qquad \text{(XXIX)}$$

donde el significado de todas las magnitudes es bien conocido.

La expresión (XXIX) podría permitirnos calcular los correspondientes valores de d. Ahora bien, la propia naturaleza del sistema experimental y de los métodos utilizados para el cálculo de A y de ΔS, hace que no se obtengan valores de d con el grado de coherencia deseado. Por ello, de acuerdo con otros autores (9)(121)(129) hemos creído de interés determinar, en lugar de d, el valor de un parámetro σ, relacionado con él mediante la expresión:

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

TABLA 4.26

Parámetro σ

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	$\sigma \times 10^8$ (cm)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	5'2	1'8	1'6	5'8	3'3	2'6	5'2	2'9	2'8	3'1	2'3	1'8
281	5'1	1'8	1'5	5'7	3'3	2'6	5'2	2'9	2'7	3'1	2'2	1'7
289	5'0	1'8	1'5	5'6	3'2	2'6	5'1	2'9	2'7	3'1	2'2	1'7
305	4'9	1'7	1'5	5'4	3'2	2'5	4'9	2'8	2'6	3'0	2'2	1'7
333	4'7	1'6	1'4	5'2	3'0	2'4	4'7	2'7	2'5	2'9	2'1	1'6

TABLA 4.27

PARAMETRO σ

(Método de la función de error)

T (ºK)	$\sigma \times 10^8$ (cm)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	7'4	3'6	2'9	10'4	5'1	3'7	16'4	5'0	3'2	13'7	9'0	6'9
281	7'3	3'5	2'9	10'3	5'1	3'7	16'2	4'9	3'1	13'5	8'9	6'8
289	7'2	3'5	2'9	10'1	5'0	3'6	15'9	4'9	3'1	13'3	8'7	6'8
305	7'0	3'4	2'8	9'8	4'9	3'5	15'5	4'7	3'0	13'0	8'5	6'6
333	6'7	3'2	2'7	9'4	4'7	3'4	14'9	4'5	2'9	12'4	8'1	6'3

Los valores de σ así obtenidos aparecen indicados en las Tablas 4.26 y 4.27. En la primera de las citadas tablas los datos - presentan mayor regularidad y coherencia, como corresponde a un proceso de difusión en el que D = f(C). Por ello, cuanto digamos en este apartado estará referido a dicha tabla 4.26. Así pues, los valores de σ (Matano-Boltzmann) varían entre $1,6 \times 10^{-8}$ cm. y 5.8×10^{-8} cm, y son del mismo orden de magnitud que los encontrados para la difusión de aniones monovalentes (9) y de cationes (121) en membranas - cambiadoras, así como para la autodifusión de cationes en resinas - cambiadoras (129).

Por otra parte, en la Tabla 4.26 se observa que σ toma valores, en general, decrecientes en el orden:

$$Cl^- > Br^- > F^- > I^-$$

Asimismo, se observa que σ decrece, en general, a medida que aumenta el grado de saturación de las membranas constituyentes de la semicolumna de difusión inicialmente en ciclo haluro.

Por último, en la Tabla 4.26, se observa que σ toma valores que, en general, decrecen ligeramente a medida que la temperatura de difusión aumenta.

4.16.- DESPLAZAMIENTO IONICO MEDIO DESDE LA POSICION INICIAL

El desplazamiento iónico medio ($\bar{\delta}$) en veinte horas, de los iones que se difunden, medidos desde la posición inicial, está rela

TABLA 4.28

DESPLAZAMIENTO IONICO MEDIO DESDE LA POSICION INICIAL

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	$\bar{\delta}$ (cm)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	0'22	0'23	0'20	0'24	0'23	0'21	0'21	0'17	0'17	0'13	0'12	0'10
281	0'24	0'28	0'25	0'25	0'24	0'23	0'24	0'21	0'19	0'13	0'13	0'13
289	0'33	0'31	0'28	0'32	0'31	0'26	0'27	0'24	0'23	0'15	0'15	0'14
305	0'40	0'37	0'35	0'45	0'37	0'35	0'37	0'31	0'28	0'24	0'21	0'20
333	0'62	0'55	0'48	0'65	0'60	0'52	0'60	0'47	0'46	0'35	0'31	0'28

TABLA 4.29

DESPLAZAMIENTO IONICO MEDIO DESDE LA POSICION INICIAL

(Método de la función de error)

T (ºK)	$\bar{\delta}$ (cm)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	0'16	0'19	0'13	0'19	0'19	0'17	0'19	0'14	0'14	0'08	0'08	0'07
281	0'19	0'21	0'20	0'21	0'21	0'19	0'20	0'18	0'16	0'12	0'10	0'09
289	0'26	0'23	0'21	0'32	0'31	0'23	0'24	0'20	0'20	0'14	0'13	0'12
305	0'36	0'29	0'30	0'42	0'38	0'31	0'36	0'28	0'24	0'22	0'19	0'17
333	0'50	0'52	0'38	0'60	0'54	0'46	0'64	0'44	0'40	0'34	0'31	0'27

cionado con el coeficiente de difusión D, mediante la expresión - (109):

$$\bar{\delta}^2 = 2\,D\,.\,t \qquad \text{(XXXI)}$$

la cual nos ha permitido calcular los valores de $\bar{\delta}$ que aparecen indicados en las Tablas 4.28 y 4.29.

Los valores de $\bar{\delta}$ (función de error) son algo inferiores a los correspondientes valores de $\bar{\delta}$ (Matano-Boltzmann). En este último caso (Tabla 4.28), $\bar{\delta}$ toma valores comprendidos entre 0,10 cm y 0,65 cm; dependiendo de la naturaleza del ión que se difunde, del grado de saturación de las membranas inicialmente en ciclo haluro y de la temperatura de difusión.

En cuanto a la naturaleza del ión haluro se refiere, $\bar{\delta}$ - parece disminuir en el orden:

$$F^- \simeq Cl^- > Br^- > I^-$$

Al igual que ya ha sido observado para otras magnitudes calculadas anteriormente, $\bar{\delta}$ disminuye a medida que aumenta el grado de saturación de iones haluro de las membranas inicialmente en este ciclo. Asimismo, se ha podido apreciar que $\bar{\delta}$ aumenta con la temperatura.

4.17.- VELOCIDADES "MEDIAS" NETAS DE DIFUSION

En el apartado 4.9 de esta Memoria se ha indicado que la disposición de los grupos de cambio dentro de las membranas obliga

a los iones haluro que se difunden, a efectuar un recorrido labe-- ríntico, de acuerdo con el entramado de la membrana. Por ello, - aún cuando antes se han determinado los coeficientes de difusión , D, que, como es sabido miden el flujo neto de los iones haluro que se difunden, hemos creído que podría ser de interés determinar las velocidades "medias" netas, v, de los iones retenidos haluro que_ se difunden a través de las membranas "Permaplez A-20". A fin de - que los resultados obtenidos puedan ser comparables con otros de es te tipo obtenidos con anterioridad en el Departamento de Química - Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (9)(28)(123)(124)(125)(126), las velocidades "medias" netas de difu sión se han determinado -igual que los coeficientes de difusión - para una concentración relativa $(C_{(x,t)}/Co)$ igual a 0,25. Para ello, la distancia x de la interfase a la que, después de 20 horas de di fusión, se ha alcanzado una concentración relativa $\frac{C(x,t)}{Co} = 0,25$, se ha dividido por el tiempo de difusión, expresado en segundos.

Los valores de v así encontrados aparecen indicados en la Tabla 4.30, en la que, como se puede observar, v toma valores - comprendidos entre 68 Å/seg. y 603Å/seg, dependiendo de la natura leza del ión que se difunde, de la temperatura y del grado de satu ración de las membranas constituyentes de la semicolumna de difusión inicialmente en ciclo haluro.

Los máximos valores de v, se presentan en el caso de la difusión de los iones Cl^-, disminuyendo en el orden:

$$Cl^- > Br^- > F^- > I^-$$

TABLA 4.30

VELOCIDADES "MEDIAS" NETAS DE DIFUSION, REFERIDAS A UNA CONCENTRACION RELATIVA ARBITRARIA $\frac{C(x,t)}{Co} = 0,25$

T (ºK)	v (Å/seg)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	152	175	121	179	175	156	175	132	136	78	78	68
281	175	194	191	194	194	175	185	165	146	113	97	88
289	243	214	198	298	292	214	224	191	175	128	126	117
305	340	272	282	395	354	292	340	263	224	204	175	156
333	467	486	360	564	502	428	603	408	379	319	292	253

En la Tabla 4.30 puede observarse que en general, $\underline{v}$ disminuye a medida que aumenta el grado de saturación, y aumenta a medida que lo hace la temperatura a la que transcurre el proceso de difusión.

Por otra parte, hemos de señalar que la velocidad "media" neta con que se difunden los iones haluro a través de las membranas "Permaplex A-20", son muy superiores a las correspondientes velocidades "medias" netas con que lo hacen los iones fosfato, para el intervalo de temperaturas comprendido entre 0ºC y 60ºC (9).

Nos parece interesante volver a señalar que los valores de $\underline{v}$ han sido obtenidos a partir de los desplazamientos efectuados por los iones que se difunden, medidos a partir de la interfase. Ahora bien, para obtener valores más correctos de $\underline{v}$ habría que considerar los desplazamientos efectuados por los iones que se difunden, pero medidos a partir de su posición inicial; valores ($\bar{\delta}$) que ya han sido indicados en las Tablas 4.28 y 4.29. Dado que $\bar{\delta}$ varía entre 0,10 cm y 0,65 cm., los $\underline{v}$ calculados a partir de estos valores de $\underline{\bar{\delta}}$, están comprendidos entre: 139 $\mathring{A}$/seg y 903 $\mathring{A}$/seg, valores que, como cabía esperar, son algo superiores a los indicados en la Tabla 4.30, calculados directamente a partir de las curvas de difusión, y que se refieren al recorrido medio "neto" efectuado por los iones, medido a partir de la interfase inicial.

4.18.- MOVILIDADES IONICAS

Como es bien sabido, a partir del coeficiente de difusión D, es posible calcular el valor correspondiente a la difusividad - termodinámica o coeficiente termodinámico de difusión, D_T. Tal cálculo puede hacerse fácilmente utilizando para ello la siguiente expresión (109):

$$D = D_T \left(1 \pm \frac{d\ln \gamma}{d\ln C}\right) \qquad \text{(XXXII)}$$

en la que todas las magnitudes tienen el valor ya indicado anteriormente en esta Memoria.

A partir de D_T, y mediante la expresión (109):

$$U = \frac{D_T}{RT} \qquad \text{(XXXIII)}$$

se puede determinar facilmente la movilidad iónica U.

En nuestro caso, como ya fué indicado anteriormente (Véase apartado 4.2) nos encontramos con la dificultad de desconocer γ para las distintas concentraciones en iones haluro de las membra-- nas y para las distintas temperaturas estudiadas. Por tanto, no nos es posible llegar a conocer D_T y U, en forma absoluta.

Con el único objeto de obtener datos que, bajo un punto de vista comparativo, puedan orientarnos acerca de la forma en cómo varían las movilidades iónicas, se ha utilizado la expresión - (XXXIII), pero en la que, en lugar de los valores de D_T, éstos se han sustituído por los correspondientes valores de D. Los corres--

TABLA 4.31

MOVILIDADES IONICAS "RELATIVAS"

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	U x 10^{17} ($\frac{cm.\ mol.}{dina\ seg.}$)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	0'8	1'1	0'5	1'1	1'1	0'8	1'1	0'6	0'6	0'2	0'2	0'2
281	1'0	1'3	1'2	1'3	1'3	1'0	1'2	0'9	0'7	0'4	0'3	0'3
289	1'9	1'5	1'3	2'9	2'8	1'5	1'6	1'2	1'0	0'5	0'5	0'5
305	3'6	2'3	2'5	4'9	3'9	2'7	3'6	2'1	1'6	1'3	0'9	0'7
333	6'2	6'7	3'7	9'1	7'2	5'2	10'4	4'8	4'1	2'9	2'4	1'8

TABLA 4.32

MOVILIDADES IONICAS "RELATIVAS"

(Método de la función de error)

T (ºK)	U x 10^{17} ($\frac{cm.\ mol.}{dina\ seg.}$)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	1'5	1'6	1'5	1'7	1'7	1'3	1'3	0'9	0'9	0'5	0'4	0'3
281	1'8	2'3	1'9	1'9	1'7	1'6	1'7	1'3	1'0	0'5	0'5	0'5
289	3'1	2'8	2'3	2'9	2'7	2'0	2'2	1'6	1'5	0'6	0'7	0'6
305	4'4	3'8	3'3	5'6	3'7	3'4	3'8	2'7	2'1	1'5	1'2	1'1
333	9'6	7'7	5'8	10'5	9'0	6'8	8'9	5'6	5'4	3'0	2'5	1'9

pondientes valores de $\underline{U}$ obtenidos, a los que se les podría designar como movilidades iónicas "relativas" de los iones haluros, aparecen indicados en las Tablas 4.31 y 4.32; en las que se observan que $\underline{U}$ - varía entre $0,2 \times 10^{-17}$ $\frac{cm \times mol}{dina \times seg}$ y $10,4 \times 10^{-17}$ $\frac{cm \times mol}{dina \times seg}$.

La movilidad de los iones haluro retenidos cabe esperar - que sea tanto más elevado cuanto mayor sea la temperatura y cuanto_ más elevado sea, asimismo, el número de posiciones de cambio que no estén saturadas por iones haluro. Por ello, no debe extrañar que $\underline{u}$ aumente, en general, con la temperatura y a medida que disminuye el grado de saturación de las membranas en ciclo haluro.

Por otra parte, en las Tablas 4.31 y 4.32 se observa que los valores máximos de las movilidades iónicas se presentan, en general, para los iones cloruro, disminuyendo en el orden:

$$Cl^- > Br^- > F^- > I^-$$

Por último, los valores de $\underline{u}$ obtenidos por nosotros (del orden de 10^{-17} $\frac{cm \times mol}{dina \times seg}$) son unas diez veces superiores a los encontrados por del Rey al estudiar, en condiciones análogas, la difusión de los iones fosfato (9).

4.19.- FUERZA QUE ACTUA SOBRE LOS IONES HALURO QUE SE DIFUNDEN

Como es bien sabido, para velocidades de difusión que no sean demasiado elevadas, puede considerarse que la velocidad "media"

neta de difusión es proporcional a la fuerza activa, f, que es causa de la difusión (9); relacionándose v y f mediante la expresión:

$$v = U \cdot f \qquad \text{(XXXIV)}$$

donde, U es la movilidad iónica.

En nuestro caso, se conocen los correspondientes valores de v, pero no los de la movilidad iónica; en su lugar se dispone de lo que hemos designado como movilidad iónica "relativa". La sustitución de la movilidad iónica "relativa" y de v en la expresión XXXIV nos permitirá obtener unos valores "relativos" de f que podrían orientarnos acerca del orden de magnitud y del valor relativo de la fuerza que actúa sobre los iones haluro que se difunden; aunque no nos da magnitud real de dicha fuerza.

Los valores "relativos" de f calculados por nosotros aparecen indicados en las Tablas 4.33 y 4.34, en las que puede observarse que los valores de f(Matano-Boltzmann) son algo inferiores a los de f(función de error), presentando, asimismo estos últimos, mayor coherencia y regularidad.

En la Tabla 4.33 se observa que los valores de f (Matano-Boltzmann) varían entre $0,5 \times 10^{-12}$ dinas/ión y $2,1 \times 10^{-12}$ dinas/ión, valores que son superiores a los correspondientes a las fuerzas "relativas" que actúan sobre los iones fosfato que se difunden (los cuales son del crden de 10^{-13} dinas/ión). Asimismo, en la Tabla 4.33 , se observa que f toma valores, en general, crecientes en el crden:

TABLA 4.33

FUERZA (RELATIVA) QUE ACTUA SOBRE LOS IONES HALURO QUE SE DIFUNDEN

(Método de Matano-Boltzmann)

T (ºK)	f x 10^{12} (dina/ión)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	1'0	1'1	1'0	1'0	1'1	1'2	1'3	1'4	1'5	1'5	1'9	2'1
281	1'0	0'8	1'0	1'0	1'1	1'1	1'1	1'3	1'4	2'1	1'8	1'8
289	0'8	0'8	0'9	1'0	1'1	1'1	1'0	1'2	1'2	2'0	1'9	1'9
305	0'8	0'7	0'8	0'7	1'0	0'9	0'9	1'0	1'1	1'3	1'4	1'4
333	0'5	0'6	0'6	0'5	0'6	0'6	0'7	0'7	0'7	1'1	1'2	1'3

TABLA 4.34

FUERZA (RELATIVA) QUE ACTUA SOBRE LOS IONES HALURO QUE SE DIFUNDEN

(Método de la función de error)

T (ºK)	$f \times 10^{12}$ (dina/ión)											
	F^-			Cl^-			Br^-			I^-		
	23%	41%	62%	20%	40%	58%	23%	45%	52%	18%	40%	59%
273	1'9	1'6	2'4	1'6	1'6	1'9	1'6	2'2	2'1	3'7	3'7	4'3
281	1'7	1'5	1'5	1'5	1'5	1'7	1'6	1'8	2'0	2'6	3'0	3'4
289	1'3	1'4	1'5	1'0	1'0	1'4	1'4	1'6	1'7	2'4	2'4	2'3
305	0'9	1'2	1'1	0'8	0'9	0'1	0'9	1'2	1'4	1'6	1'8	2'1
333	0'8	0'7	1'0	0'6	0'7	0'8	0'6	0'9	0'9	1'1	1'2	1'4

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

orden que coincide con el de aumento de la energía de activación, E, y de la constante b de la ecuación de Langmuir, constante relacionada con la energía de retención.

Por otra parte, en la Tabla 4.33, se observa que f aumenta, aunque muy ligeramente, a medida que lo hace el grado de saturación.

Por último, en la citada Tabla 4.33, se observa que f disminuye, en general, a medida que aumenta la temperatura a que transcurre el proceso de difusión.

4.20.- FACTOR LABERINTICO

Como se ha indicado en los apartados 4.9 y 4.17, los iones haluro, al difundirse a través de las membranas "Permaplex A-20", siguen una trayectoria de tipo laberíntico, debida a la colocación de los grupos activos de cambio.

Con el objeto de tener una idea, al menos de tipo comparativo respecto a otros sistemas de difusión estudiados anteriormente en nuestros laboratorios (9)(28)(124)(125)(126), hemos creído de interés calcular, en forma aproximada, el "factor laberíntico" del sistema experimental utilizado por nosotros. Para ello, se ha considerado como factor laberíntico del sistema experimental, la relación existente entre los coeficientes de difusión (determinados en idén-

ticas condiciones experimentales) de cada ión en el citado sistema experimental y en agua.

A la vista de los datos existentes en la bibliografía -- acerca de la difusión de iones haluro (114)(115)(77)(118), podría- mos considerar que los coeficientes de difusión de los iones haluro en agua son del orden de $10^{-5} cm^2/seg$. De acuerdo con ésto, y tenien do en cuenta los valores de D (Matano-Boltzmann) indicados en las - Tablas 4.11, se han calculado los correspondientes valores del "fac tor laberíntico". Dicho factor, dependiendo del ión, está comprendi do dentro del intervalo que a continuación se indica:

Ión	F^-	$1,2 \times 10^{-2}$	a	$1,9 \times 10^{-1}$
"	Cl^-	$1,9 \times$ "	a	2,5 "
"	Br^-	1,4 "	a	2,9 "
"	I^-	4×10^{-3}	a	$8,0 \times 10^{-2}$

De estos valores puede deducirse que, la "permeabilidad" de las membranas "Permaplex A-20" a los iones haluro que se difun-- den varía en forma apreciable de unos a otros, siendo mínima para - los iones I^- y aumentando en el orden:

$$I^- < F^- < Cl^- < Br^-$$

Asimismo, teniendo en cuenta que en el caso de la difusión de los iones fosfato (9) el factor laberíntico varía entre $2,5 \times 10^{-3}$ y $3,7 \times 10^{-2}$, cabe deducir que la citada "permeabilidad" de las mem- branas "Permaplex A-20" es, para los hiones haluro, superior a la - que presentan para los iones fosfato (9). Este hecho puede consti-- tuir la base de determinadas aplicaciones técnicas.

CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

Se han estudiado los procesos de retención y de difusión de los iones de los halógenos en membranas "Permaplex A-20", cam-- biadoras de aniones, a diversas temperaturas y concentraciones.

Las observaciones realizadas por nosotros y los resultados obtenidos, al ser coordinados con otros que, sobre procesos de este tipo, aparecen publicados en la bibliografía, se han podido - establecer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª.- Las isotermas de retención de los iones F^- por las_ membranas "Permaplex A-20" parecen ser del "Tipo L" de la Clasificación de Giles, mientras que las co-- rrespondientes isotermas de retención de los iones Cl^-, Br^- y I^- corresponden al "Tipo S" de dicha clasificación.

La concentración mínima en iones haluro de la disolución en equilibrio con la fase membrana, a la_ que puede considerarse alcanzado el equilibrio de - retención (saturación de la membrara) aumenta a medida que disminuye el radio del ión haluro anhidro.

La temperatura no parece afectar, en forma apreciable, al equilibrio de retención de los iones Cl^-, Br^- y I^-, en el intervalo estudiado por nosotros - (0ºC ≤ 60ºC).

2ª.- En las condiciones experimentales que hemos fijado, la facilidad con que los iones haluro retenidos por las membranas "Permaplex A-20" son extraídos -mediante disolución acuosa 0,5N de nitrato sódico- disminuye a medida que aumenta el radio del ión haluro - anhidro.

3ª.- Mediante los métodos de Giles y de Langmuir se han determinado las capacidades de cambio de las membranas "Permaplex A-20" para los iones haluro. Los valores medios obtenidos, claramente concordantes para ambos métodos, están comprendidos entre, aproximadamente, 1,00 mmol F^-/g. membrana húmeda y 1,38 - mmol Br^-/g. membrana húmeda, aumentando en el orden:

$$F^- < I^- < Cl^- < Br^-$$

Excepto en el caso de los iones F^-, la capacidad de cambio, se mantiene prácticamente constante en - el intervalo de temperaturas comprendido entre 0ºC y 60ºC.

4ª.- Se han determinado, en forma aproximada, los coeficientes de actividad, $\underline{\gamma_{(r)X^-B^+}}$, del ClNa y del - BrNa retenido en las membranas. Para bajas concentraciones en haluro sódico de la disolución en equilibrio con las membranas (del orden de 1,3 mol Cl^-/l. y de 1,5 mol Br^-/l), $\underline{\gamma_{(r)X^-B^+}}$ toma valores inferiores a los que para igual concentración toma $\underline{\gamma_{X^-B^+}}$;

mientras que para concentraciones de equilibrio superiores a las citadas, $\underline{\gamma_{(r)X^-B^+}}$ se hace superior a $\underline{\gamma_{X^-B^+}}$.

5ª.- Las isotermas de retención de los iones haluro por las membranas "Permaplex A-20" se adaptan, en forma satisfactoria, a la ecuación de adsorción de Langmuir.

La constante b de dicha ecuación, relacionada con la energía de retención, toma valores comprendidos entre 3,33 y 26,1, aumentando notablemente en el orden:

$$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

pareciendo aumentar, asimismo, con la temperatura. Ello podría interpretarse (únicamente a efectos comparativos) en el sentido de que la energía de retención de los iones haluro aumenta en el mismo sentido indicado para b.

6ª.- Suponiendo una distribución uniforme de los iones haluro retenidos por las membranas "Permaplex A-20", en el seno de las mismas saturadas al 100% de su capacidad de cambio, el volúmen medio que corresponde a cada uno de los iones haluro varía entre $1,03 \times 10^{-21}$ cm^3 para el ión Br^- y $1,27 \times 10^{-21}$ cm^3 para el ión F^-. En consecuencia, las distancias medias entre los iones retenidos varían entre 10,1 Å para los iones Br^- y 10,8 Å para los iones F^-.

7ª.- Se ha estudiado el proceso de hidrólisis y movilización a través de agúa de los iones haluro retenidos por las membranas "Permaplex A-20", observado que, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros, la cantidad de iones haluro que transfieren - por hidrólisis las membranas inicialmente en este ciclo, aumenta con la temperatura; no superando en ningún caso el valor del 12% de su contenido inicial. Asimismo se ha observado que la cantidad transferida por hidrólisis, expresada en tanto por ciento, - disminuye en el orden:

$$F^- > I^- > Cl^- > Br^-$$

La proción del total de los iones haluro que es retenida por las membranas inicialmente en ciclo nitrato, parece disminuir en el orden:

$$Cl^- > Br^- > I^- > F^-$$

no alcanzando en ningún caso, el valor del 10'5%.

8ª.- Como consecuencia de lo anterior, en las condiciones experimentales fijadas por nosotros para el estudio del proceso de difusión de los iones haluro a través de las membranas "Permaplex A-20", la hidrólisis de los iones haluro retenidos, su movilización a través del agua del baño en que se halla sumergido el sistema de difusión y su posteior retención por las membranas inicialmente en ciclo nitrato, no parece_

ser causa apreciable de error, ya que la fracción máxima del total de iones haluro presentes en el sistema que pueden llegar por este camino a las membranas inicialmente en ciclo nitrato, sería del orden del 0'04%.

9ª.- Los coeficientes de difusión (D) que hemos obtenido para los iones haluro son, en general, del orden de 10^{-7} cm^2/seg. El valor de D aumenta en el orden: $F^- \simeq Cl^- > Br^- > I^-$, aumentando asimismo al aumentar la temperatura y al disminuir el grado de saturación referido a los iones haluro de las membranas.

10ª.- Las energías de activación del proceso de difusión de los iones haluro a través de las membranas varían entre 5,1 Kcal/mol y 8,4 Kcal/mol, aumentando en el orden: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, así como a medida que disminuye el grado de saturación.

11ª.- Las entalpías de activación, ΔH, varian entre 4,4 Kcal/mol y 7,8 Kcal/mol. En general, ΔH aumenta en el orden: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, aumentando asimismo a medida que disminuye el grado de saturación de las membranas inicialmente en ciclo haluro.

En el intervalo de temperaturas comprendido entre 0ºC y 60ºC, podría considerarse que ΔH permanece prácticamente constante.

12ª.- Las distancias cuadráticas medias (λ) por salto iónico obtenidas por nosotros están comprendidas entre $1,13 \times 10^{-11}$ cm y $4,78 \times 10^{-11}$ cm, variando de forma que disminuyen en el orden: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, disminuyendo, asimismo, a medida que aumenta el grado de saturación (referida a iones haluro) y aumentando con la temperatura.

13ª.- El tiempo medio (τ), invertido por los iones haluro en cada salto, está comprendido entre 1×10^{-16} segundos. Los valores mínimos de τ parecen corresponder a los iones Cl^-, aumentando, en general, en el orden:

$$Cl^- < Br^- < F^- < I^-$$

Asimismo, τ disminuye, a medida que aumenta el grado de saturación inicial, en iones haluro, de las membranas, y aumenta con la temperatura.

14ª.- Las velocidades específicas "netas" de difusión de los iones haluro están comprendidas entre 1×10^{-16} seg^{-1} y $3,32 \times 10^{-15}$ seg^{-1}. Los valores de k aumentan con la temperatura de acuerdo con lo previsto, por la teoría de Arrhenius, para la variación de la velocidad específica o constante de velocidad de una reacción con la temperatura.

15ª.- Los valores encontrados por nosotros para las energías de activación de los iones haluro que se difun

den varían entre -1,8 Kcal/mol y -4,2 Kcal/mol.

La facilidad de formación del complejo activado $(R^{+} - X^{-})^{*}$ a través del cual transcurrirá la difu-- sión aumenta en el sentido: $I^{-} < F^{-} < Br^{-} < Cl^{-}$; asimismo aumenta a medida que aumenta el grado de_ saturación de las membranas constituyentes de la se micolumna de difusión inicialmente en ciclo haluro. Tambien aumenta con la temperatura.

16ª.- Las entropías de activación correspondiente a la - difusión de los iones haluro están comprendidas en tre 24 cal/ºK.mol y 35 cal/ºK mol. A medida que au menta el grado de saturación de las membranas, se_ observa una ligera disminución en los valores de $\underline{\Delta S}$, los cuales, a su vez parecen aumentar en el or den:

$$F^{-} < Cl^{-} < Br^{-} < I^{-}$$

$\underline{\Delta S}$ no varía con la temperatura, en el intervalo - estudiado por nosotros.

17ª.- Los factores de frecuencia (A), que, como es sabi- do, indican el valor que tomaría $\underline{D}$ para $T \rightarrow \infty$, toma valores del orden de 10^{-2} cm^2/seg, observándose - que, en general, $\underline{A}$ decrece a medida que aumenta el grado de saturación de las membranas. Los valores_ máximos de $\underline{A}$ se presentan para los iones Cl^{-} y los mínimos para los iones I^{-}. Para los iones F^{-}, $\underline{A}$ to

ma valores que vienen a estar comprendidos entre - los correspondientes a los iones Br^- y I^-.

18ª.- El parámetro σ -relacionado con la distancia media d entre las posiciones de cambio durante el proceso de difusión- toma, para los iones haluro, valores - del orden de 10^{-8} cm, decreciendo, en general, en el orden: $Cl^- > Br^- > F^- > I^-$, y a media que aumenta - el grado de saturación, en iones haluro, de las membranas inicialmente en este ciclo.

19ª.- Los desplazamientos iónicos medios ($\bar{\delta}$) que resultan al estudiar el proceso de difusión de los iones haluro a través de las membranas "Permaplex A-20", están comprendidos entre 0,10 cm y 0,65 cm, dependiendo - de la naturaleza del ión que se difunde, del grado de saturación de las membranas inicialmente en ciclo haluro y de la temperatura de difusión. En general, $\bar{\delta}$ toma valores decrecientes en el orden: $F^- \simeq Cl^- > Br^- > I^-$. Asimismo, se ha observado que $\bar{\delta}$ aumenta al disminuir el grado de saturación y al aumentar la temperatura.

20ª.- Las velocidades medias "netas" de difusión (v) de - los iones haluro encontradas por nosotros están comprendidas entre 68 Å/seg y 603 Å/seg, dependiendo de la naturaleza del ión, del grado de saturación y de la temperatura. Al aumentar la temperatura y al

disminuir el grado de saturación de las membranas - se observa que, ene general, $\underline{v}$ aumenta. Por otra - parte, dependiendo de la naturaleza del ión haluro, $\underline{v}$, disminuye en el orden: $Cl^- > Br^- > F^- > I^-$.

21ª.- Las movilidades iónicas relativas (U) encontrados - por nosotros para los iones haluro que se difunden, varian entre $0,2x10^{-17}$ cm.mol.dina^{-1}seg^{-1} y ---- $10,4 \times 10^{-17}$ cm.mol.dina^{-1}seg^{-1}. Los máximos valores de $\underline{U}$ corresponden a los iones Cl^-, decreciendo en - el orden: $Cl^- > Br^- > F^- > I^-$. El aumento de la tem peratura y la disminución del grado de saturación - dan lugar a que aumente el correspondiente valor ds $\underline{U}$.

22ª.- Los valores obtenidos por nosotros para la fuerza - relativa que, actuando sobre los iones haluro, es - causa de la difusión, son del orden de 10^{-12} dinas/ ión;tomando valores crecientes en el orden: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Asimismo, se ha podido observar que - $\underline{f}$ aumenta a medida que lo hace el grado de satura-- ción y a medida que disminuye la temperatura.

23ª.- El factor laberíntico del sistema experimental de - difusión utilizado por nosotros varía en forma apre ciable de acuerdo con la naturaleza del ión que se difunde, aumentado en el orden: $I^- < F^- < Cl^- < Br^-$. Los correspondientes valores del factor laberíntico

están comprendidos entre 4×10^{-3} y $2,9 \times 10^{-1}$, que - son superiores a los encontrados para la difusión de los iones fosfato a través de membranas "Permaplex_ A-20" y para la difusión de los iones alcalinotérreos a través de membranas "Amberplex C-1", cambiadoras de cationes.

24ª.- En el proceso que hemos estudiado sobre la difusión de los iones de los halógenos, el conocimiento, tanto de las funciones termodinámicas como de los diversos parametros que han sido calculados, presenta en sí mismo y al compararlo con procesos de difusión análogos de otros aniones en resinas, membranas y - líquidos, no sólo un gran interés teórico, sinc que puede constituir la base de determinadas aplicaciones técnicas.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

(1).- SAVIDAN, L., "Resinas Cambiadoras de Iones". Ec.Alhambra,S.A. Madrid (1967).

(2).- BROTHERS, J.A., HART, R.G., y MATHERS, W.G.; J. Incrg. and - Nuclear Chem. 7, 85 (1958).

(3).- ELLENBURG, J.Y., LEDDICOTTE, G.W. y MOORE, F.L.; Anal. Chem. 26, 1045 (1954).

(4).- SCHINDEWOLF, U.; Z. Elektrochem., 62, 335, (1958).

(5).- GINDIN, L.M., BOBIKOV, P.I., KOUBA, E.F. y BUGAEVA, A.V. - Zhur, Neorg. Khim. 5, 1868 (1960).

(6).- IRVING, H. y EDGINGTON, D.N., Proc. Chem. Soc. 1959, 360.

(7).- LEWIS, C.J., Ind. Wastes. 2, 137 (1957).

(8).- CERRAI y TESTA, J. Chromatog. 8, 232, (1962).

(9).- REY BUENO, F. del; "Difusión de iones fosfato a través de membranas cambiadoras de aniones" Tesis - Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1970).

(10).- WAY, J.T.; Roy Agric. Soc., 11, 313 (1850).

(11).- ADAMS, G.A. y HOLMES, E.L., J. Soc. Chem. Ind. (London) 54 - 1T (1935).

(12).- British Patent 450, 308 (June 1936).

(13).- U.S. Patent, 2, 104,501 (Jan. 1938).

(14).- U.S. Patent, 2,195,853 (Feb. 27, 1940).

(15).- HELFFERICH, F.; "Ion exchange", Mac Graw-Hill, New York. (1962).

(16).- KRESSMAN, T.R.E. y KITCHENER, J.A.; J. Chem. Soc. 1190 - (1949).

(17).- KUWADA, T., MISONO, A., YOSHIKAWA, S. y OSAWA, Y.; J.Chem. Soc. Japan. Ind. Chem.Sect. 55,625 (1952).

(18).- Permutid Co. Ltd., HOLMES, E.L., HOLMES, L.E. Brit. Patent 588, 380, (1947).

(19).- STAUDINGER, H. y HUSEMANN, E., Ber. dtsch. Chem. Ges. 68 1618 (1935).

(20).- ABRAMS, I.M. Ind. Eng. Chem. 48, 1469 (1956).

(21).- D'ALELIO G.F. (Koppers, Co), U.S. Patent 2,631,127, (1953).

(22).- PEPPER, K.W., J. Appl. Chem. 1, 124 (1951).

(23).- ADAMS, B.A. y HOLMES, E.L. Brit. Patent. 450, 309 (1936).

(24).- KIRKPATRICK, W.H., U.S. Patent 2,106,486 (1938).

(25).- PHILIPS and PAIN, Etabl. F. Patent, 819, 433 (1937).

(26).- United Water Softener y HOLMES, E.L. Brit. Patent 472,404 (1937).

(27).- PEINADO, J.; "Algunos aspectos sobre la difusión de los iones Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} a través de membranas cambiadoras de cationes". Tesis Doctoral.Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. (1966).

(28).- Stamicarbon N.V. Holl. Patent, 75, 705 (1954).

(29).- De JONG, G.J. (Stamicarbon, N.V.) U.S. Patent, 2,713,038,_ (1955).

(30).- LINDENBAUM, S., BOYD, G.E. y MYERS, G.E., J. Phys. Chem. , 62, 995-9 (1958).

(31).- Staatsmijuen in Linburg, Directie van de, Holl. Patent 72. 245, , 73.798 (1953).

(32).- LAKSHMINARAYANAIAH, N. "Transport Phenomena in Membranes", Academic Press, New York (1969).

(33).- KRAUS, K.A. y MOORE, G.E.; J.Am.Chem.Soc., 75, 1457-60(1953).

(34).- ARGERSINGER, W.J, y DAVIDSON, A.W., J. Phys. Chem. 56, - 92-6 (1952).

(35).- FICK, A.; Ann. Phys. Lpz. 59, 170 (1855).

(36).- CRANK, J., "The Mathematic of difusion" Oxford (1956).

(37).- BOLTZMANN, L.; Ann. Physik, Leipzig, 53, 959 (1394).

(38).- MATANO, C.; Jap. H. Phis. 8, 109 (1932-33).

(39).- SCHWEIGGER, J.S.C., Schweigger's Journ. 3, 249 (1811).

(40).- BERZELIUS, J.J., Lehrbuch dev. Chemie, Dresden 1,226(1843).

(41).- CLARKE, F.W., The Data of Geochemistry, Washington 34(1916).

(42).- MELLOR, J.W. "Inorganic and Theoretical Chemistry". Vol. II. Longsmars, Green and Co. London (1946).

(43).- ATEN, A.H.W. Jr., "The Chemistry of Astatine" Advances in Incrganic Chemistry and Radiochemistry, 6 207, Academic Press. New York (1964).

(44).- CANTERFORD, J.H. y COLTON, R., "Halides of the transition elements", John Wiley and Sons Ltd. London (1968).

(45).- GUTMANN, V., "Halogen Chemistry" Academic Press, London - (1967).

(46).- SCHMEISSER, M. y BRÄNDLE, K. "Oxides an Oxifluorides of - the halogens". Advances in Inorganic Chem. and Radiochemistry. 5, 41, Academic Press New York (1963).

(47).- ANDREWS, L.J. y KEEFER, R.M.; "Molecular Complexes of halogens" Advances in Inorganic Chemistry - and Radiochemistry. 3, 91, Academic Press . New York (1961).

(48).- PEACH, M.E. y WADDINGTON, T.C.; "The higher hydrogen - halides as ionizing solvents", Non-Aqueous_ solvents systems. Academic Press. New York. (1965).

(49).- KRASNOV, Yu N., SMIRNOV, M.V., KOMAROV, V.E. y ALEKSEEV, V. N.; Tr. Inst. Elektrokhim Akad Nauk SSSR - Ural Filial, 9, 65-71 (1966).

(50).- TRICKLEBAUK, S.B.; NANIS, L. y BOCKRIS, J.O'M.; J. Phys. - Chem. 68(1), 58-63 (1964).

(51).- RYABUKHIN, Yu M., UKSHE, E.A. y BAIMAKOV, Yu V., Tr. Vses, Soveshch.po Fiz. Khim. Rasplaven, Solei, - 2nd, Kiev, 1963, 199-205 (Pub 1965).

(52).- ANDREASSON, D. y LUNDEN, A.; Z. Naturforschg 25a (5), 793-794 (1970).

(53).- LEONOVA L.S. y UKSHE, E.A., Elektrokhimiya 6 (6), 892-3, (1970).

(54).- UKSHE, E.A. y LEONOVA, L.S., Elektrokhimiya 6(9), 1423-5, (1970).

(55).- BEZVORITNII, V.A., DEVYATKIN, V.N. y BEZUKLADNIKOV, A.B. Zh. Fiz. Khim. 44 (8), 2105 (1970).

(56).- NICHKOV, IF., NOVIKOV, E.A., RASPOPIN, S.P., KORZH, A.N. y IVANOV, Yu M.; Elektrokhimiya 4(5), 584-6, (1968).

(57).- SJÖBLOM, C.A. y ANDERSSON, J.; Z. Naturfoschg 23A (2), 239-241 (1968).

(58).- BORUCKA, A.Z., BOCKRIS, J. O'M y KITCHENER, J.A., Proc. Roy Soc. (London) A241 , 554-67 (1957).

(59).- BOCKRIS, J. O'M. y HOOPER, G.W., Discussion Faraday Soc. 32, 218-36 (1961).

(60).- MÜLLER, W. y SCHMALZRIED, H.; Z. Physikal Chem. N:F. 57, - (3-6), 203-17 (1968).

(61).- LEVY, H.A., AGRON, P.A., BREDIG, M.A. y DANFORD, M.D.; Ann. N.Y. Acad. Sci. 79, 762 (1960).

(62).- STILLINGER, F.H., KIRKWOOD, J.G. y WOJJOWIEZ, P.M.; J.Chem. Phys., 32, 1837 (1960).

(63).- GRUEN, D.M.; J. Chem. Phys. 41, 2569 (1964).

(64).- MULLINS, L.J. and LEARY, J.A. Ind. Engng. Chem. 4, 394, - (1965).

(65).- BENNETT, M.R., CATHERS, G.I., MILFORD, R.P., PITT, W.W., y ULLMANN, J.W., Ind. Engng. Chem. 4, 387, - (1965).

(66).- MOORE, R.H., Inorg. Chem. 3, 1738 (1964).

(67).- GRIMLEY, T.B., Fundamental Mechanisms of Phot. Sensitivity. (Butterworths, Sc. Pubs. London) 46-52 - (1951).

(68).- BENIERE, F., BENIERE, M. y CHEMLA, M.; J. Chem. Phys. 56(1) 549-53, (1972).

(69).- HOODLESS, I.M., STRANGE, J.H., y WYLDE, L.E.; J.Phys. Chem. 4(17), 2737-41 (1971).

(70).- BENIERE, M., BENIERE, F. y CHEMLA, M., J. Chim. Phys. - Physicochim. biol. 67(7-8), 1312-21 (1970).

(71).- LAKATOS, E. y LIESER, K.H., Z. Physik Chem. (Franckfurt) - 48(3-4), 228-41, (1966).

(72).- LAKATOS, E. y LIESER, K.H.; Z.Physik Chem. (Franckfurt) - 48(3-4), 213-27 (1966).

(73).- GOTLIB, V.I., TROFIMOV, V.N. y SVARCS, K., Latv. P.S.R. - Zinat. Akadvestis Fiz. Teh. Zinat. Ser. 6, 121-2 (1970).

(74).- DAWSON, D.K. y BARR; L.W.; Phys. Rev. Lett. 19 (15), 844-5, (1967).

(75).- BERNARD, J. y CABARE, J.; Sintering Relat. Phenomena Proc. Inst. Conf. 2nd , 1965, 1-28 (Pub. 1967).

(76).- MILLS, R.; J. Phys. Chem. 61, 1631-4 (1957).

(77).- BERNE, E. y WEILL, M.J.; J. Phys. Chem. 64, 272-3(1960).

(78).- LESKOVSER, D.; Vestn. Solv. Kem. Drus. 17(1-4), 41-5(1970).

(79).- GONCHAROV, V.V., YASHKICHEV, V.I., MARKOVA, V.G. y ALEKSEEVA L;S.; Radiokhimiya 12(6), 905-6, (1970).

(80).- YASHKICHEV, V.I., GONCHAROV, V.V. y MARKOVA, V.G. Radio-khimiya 12 (4), 680-2 (1970).

(81).- ZIMEN, K.E., SCHMELING, P. y SVENSSON, F.; Proc. Interm. - Sympossium on Reactivity of Solids, Gothembury 93-6 (1952).

(82).- KOST, Ya M., Dakl. TSKhA (Timiryazevsk Sel'skokhoz Akad). 115. Pt.I, 265-6 (1965).

(83).- RUSTAMOV, S.M. y KOST, Ya M., Dokl. TSkhA (Tumiryasevsk - Sel'skokhoz Akad) 115 Pt. I, 261-4 (1965).

(84).- RACHINSKII, V.V. and RUSTAMOV, S.M.; Zh. Fiz. Khim. 40(10), 2436-9, (1966).

(85).- DOHNO, R., MORITA, S., AZUM , T. y TAKASINA, S.; Nippon - Kagaku Zasshi, 91(6), 521-5 (1970).

(86).- CHOPPIN, G.R., MARKOVITS, G.Y. y CLARK, M.E.; J. Phys. Chem. 76(5), 680-3, (1972).

(87).- EPSTEIN, E.; Selective ion transport in plants and its genetic controls, Rep. from Desalination - Desearch Conference. National Academy of - Sciencies. National Research Council. Publi. 942 (1963).

(88).- GREENWAY, H.; J. Biol. Sci. 15, 16-38 (1962).

(89).- EPSTEIN, E., Muttnol effects of ions their absorption by - plants. Dep. Soils Plants Nutrit Univ. Calif. Davis Calif. USA.

(90).- HOAGLAND, D.R., DAVIS, A.R., y HIBBARD, P.L. Plant Physiol. 3, 437, (1928).

(91).- YAMAMURA, S.S., WADE, M.A. y SIKES, J.H., Anal. Chem. 34, - 1308, (1962).

(92).- RINGBOM, A. Z. Anal. Chem. 115, 332, (1939).

(93).- ROBERTS, I.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 365, (1936).

(94),- DUBSKY, J.V. y TRTILEK, J., Mikrochemie, 12, 315 (1933).

(95).- TRTILEK, J.; Collection Czechoslov. Chem. Commum. 10, 97, (1938).

(96).- DUBSKY, J.V. y TRTILEK, J.,; Mikrochemie, 15, 95 (1934).

(97).- JILEK, A. y KONDELA, G.; Collection Czechoslov, Chem. Commuh. 9, 265 (1937).

(98).- KOLTHOFF, I.M. y STENGER, V.A., "Volumetric Analysis". Vol. II. Interscience Publishers, Inc. New York, (1947).

(99).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y PEINADO, J.; Anales de Química 50(2), 93-108 (1969).

(100).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y PEINADO, J.; Anales de Química 65(4), 319-327 (1969).

(101).- GAITAN PERABAD, M.; "Estudio de la retención de simazina sobre algunos minerales homoiónicos de la arcilla". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias.Universidad de Granada. (1970).

(102).- GILES, C.H.; MacEVANS, T.H., NAKHWA, S.W. y SMITH, D.; J. Chem. Soc. 3.973 (1960).

(103).- GILES, C.H. y McKAY, R.B.; J. Chem. Soc. 58 (1961).

(104).- YANOVKCH, I.B., GLEIM, I.F. y SOLDATOV, V.S.; Vestsi. Akad.

Navuk Belarus SSR Ser. Khim. Navuk. 1, 112 -116 (1969).

(105).- STAROBINETS, G.L. y DUBOVIK, T.I., Vestsi Akad. Navuk - Belarusk SSR Ser. Fiz. Téklum Navuk 48-50, 1963(2).

(106).- YANOVICH, I.B., GLEIM, I.F. y SOLDATOV, V.S.; Vestsi Akad. Navuk Belarus SSR Ser. Khim. Navuk, 114-16 (1967).(1).

(107).- NAVARRETE GUIJOSA, A.; "Estudio de la retención de DDT y DDE sobre gel de sílice, bentonita y vermiculita". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada (1970).

(108).- WEAST, R.C. "Handbook of Chemistry and Physics". The -- Chemical Rubber Co. - 50th. Edition, Cleveland (Ohio) (1969-70).

(109).- TWINER, S.B.; "Diffusion and Membrane Technologgy". -- Reinhold Publishing Co., New York (1962).

(110).- GREGOR, H.P. y GOTTLIEB, M.H., J. Am. Chem. Soc. 75, -- 3539-43 (1953).

(111).- HARARI, D., LANTELME, F. y CHEMLA, M.; J. Chim. Phys. -- Physicochim. Biol. 66 (7-8),1286-91(1969).

(112).- PETERSON, M.A. y GREGOR, H.P.; J. Electrochem. Soc. 106 , 1051-61 (1959).

(113).- CARAMAZZA, R., DORST, W., HOEVE, A.J.C. y STAVERMAN, A.J. Trans. Faraday Soc. 59(490), 2415-17(1963).

(114).- WANG, J.H.; J. Am. Chem. Soc. 74, 1612-14 (1952).

(115).- WANG, J.H.; J. Am. Chem. Soc. 75, 1769-70 (1953).

(116).- MURIN, A.N., KAZAKOVA, G.N. y LUR'E, B.G.; Doklady Akad. Nauk SSSR, 99, 529-31, (1954).

(117).- MURIN, A.N., Radioisotopes Sci. Research Proc. Intern. - Conf. 1957, Nº1, 549-76 (1958).

(118).- WILLIAMS, T., y MONK, C.B., Trans. Faraday Soc. 57, 447-451, (1961).

(119).- NÖLTING, J.; Z. Physik Chem (Frankfurt) 19, 118-20(1959).

(120).- SALDANO, B.A. y BOYD, G.E.; J. Am. Chem. Soc. 75, 6107, - (1953).

(121).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y JENNY, H.; J. Col. Scien. 14 , 533-42 (1959).

(122).- JOST, W.; "Diffusion in solids, liquids, gases". Academic Press, New York (1952).

(123).- MARTINEZ-BECERRA, M.A. "Estudio de la difusión de 2,4-D en agua". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. (1968).

(124).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y VALENZUELA, C., Anales de Química, 64(2), 139-46 (1968).

(125).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y VALENZUELA, C., Anales de Química, 64(4), 359-64 (1968).

(126).- LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y VALENZUELA, C.; Anales de Química, 64(7,8), 713-21 (1968).

(127).- NEAL, L.L., Phys. Rev. 120, 57-62, (1960).

(128).- CHEMLA, M.; Compt. Rend. 234, 2601-2 (1952).

(129).- BOYD, G.E. y SOLDANO, B.H.; J. Am. Chem. Soc. 75, 6091 - (1953).

DILIGENCIA:

Reunido el Tribunal examinador en el día de la fecha, constituido por:

D. Juan de Dios Lopez Gonzalez.
D. Adolfo Rancaño Rodriguez
D. Enrique Gutierrez Rios
D. Miguel Gayoso Andrade
D. Gerardo Pardo Sánchez

para juzgar la Tesis Doctoral del Licenciado Don Antonio Porcia Rodriguez

se acordó por unanimidad otorgar la calificación de Sobresaliente "Cum Laude"

y para que conste, se extiende firmada por los componentes del Tribunal, la presente diligencia.

Granada, a 30 de Septiembre de 1972.

El Secretario,

El Presidente,

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

Biblioteca Universitaria de Granada
01052353