

Tesis de Posgrado

Determinación de sulfatos en aguas de consumo mediante resinas de intercambio iónico

Herrera, Edgardo

1955

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Herrera, Edgardo. (1955). Determinación de sulfatos en aguas de consumo mediante resinas de intercambio iónico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0817_Herrera.pdf

Cita tipo Chicago:

Herrera, Edgardo. "Determinación de sulfatos en aguas de consumo mediante resinas de intercambio iónico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0817_Herrera.pdf

FOFBA.

I. 19. 3

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION DE SULFATOS EN AGUAS DE CONSUMO MEDIANTE

RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

TESIS para optar al título de DOCTOR EN QUÍMICA

Edgardo Herrera

-1955-

RESUMEN

Se estudió la posibilidad de aplicar los intercambiadores iónicos, Resina PL9, carbón sulfonado, de Lockwood & cia, y Resina Ionac C-200 de American Cyanamid Company, a la determinación cuantitativa de sulfatos en aguas de consumo.


Previamente se estudió, en forma somera, la adsorción de soluciones salinas y agua por la resina PL9, comprobándose que seguía una curva con una cierta similitud a la isoterma de adsorción de FREUNDLICH.

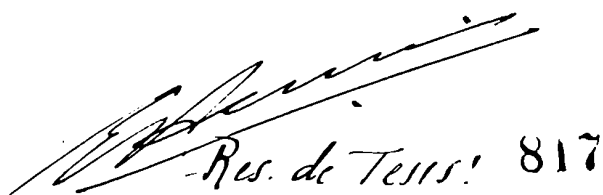
Se determinó posteriormente la capacidad de intercambio cuantitativo para estas resinas, usando columnas intercambiadoras de diferente tamaño.

Se estudió el efecto que produce una gran variación de velocidades de pasaje de soluciones salinas sobre el intercambio.

Se estudió la determinación de sulfatos en aguas de consumo mediante resinas intercambiadoras, arriba citadas, empleando diversos tamaños de columna.

Finalmente, se propone una técnica para la determinación de sulfatos en aguas de consumo, mediante resinas de intercambio iónico.




Res. de Tesis! 817

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION DE SULFATOS EN AGUAS DE CONSUMO MEDIANTE

RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

Tesis 817

TESIS para optar al título de DOCTOR EN QUIMICA

EDUARDO HERRERA

Tesis 817

Al iniciar la redacción del presente trabajo, quiero expresar mi agradecimiento al Dr. José BACH, Profesor Adjunto de Química Analítica Cuantitativa, padrino de esta tesis, por su eficaz ayuda y valiosos consejos; al Dr. Rogelio TRILLES, Director del Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación, quién puso a mi disposición los medios necesarios para la realización de este trabajo; al Dr. Daniel GOMEZ CRESPO, de Lockwood & Cia, por haberme facilitado la resina intercambiadora PL9 (Carbón sulfonado) y por sus eficaces indicaciones, y a todo el personal del Laboratorio de Obras Sanitarias de la Nación, que directa e indirectamente han facilitado mi labor en la realización de esta tesis...

A LA MEMORIA DE MI PADRE

A LA MEMORIA DE MI PADRE

INTRODUCCION (1,2,3,4)

El fenómeno del intercambio iónico es conocido desde hace más de un siglo, pero tanto sus numerosas aplicaciones, como el conocimiento de sus aspectos teóricos tienen pocos años.

Las propiedades adsorbente de tierras y arcillas fueron estudiadas por MACON y posteriormente por DAVIS y otros.

En 1819 GAZZARI observó que algunas arcillas deceleraban abonos líquidos y adsorbían sustancias solubles⁽⁵⁾. LIZARD⁽⁶⁾ encontró que algunas arcillas tienen la propiedad de adsorber amoníaco. FUCHS estableció en 1833 que ciertas arcillas dejan en libertad iones potasio y sodio cuando son tratadas con cal.

Los primeros trabajos de importancia fueron presentados por WAY⁽⁷⁾ y THOMPSON⁽⁸⁾, quienes observaron que fertilizantes solubles en agua, tales como sulfato de amonio y cloruro de potasio eran difícilmente eliminados del suelo por el agua de lluvia, a pesar de su solubilidad. Estudiando este fenómeno, WAY verificó el intercambio de iones calcio y amonio notados por THOMPSON, determinó que el intercambio de iones en suelos correspondía al intercambio de cantidades equivalentes, que ciertos iones se intercambian con más facilidad que otros, que el intercambio aumenta con la concentración, que éste difiere de la verdadera adsorción física, que el coeficiente de temperatura para la velocidad del intercambio es menor que el que hubiera correspondido para una reacción química, que los responsables del intercambio son los silicatos de aluminio presentes en el suelo, y que éstos pueden ser sintetizados de silicatos solubles y alúmina.

Algunos años más tarde GRANAD estableció que el carbón puede adsorber iones plata del nitrato de plata.

A los trabajos de THOMPSON y WAY siguieron los del químico alemán GANS, orientados a la utilización industrial del fenómeno

no del intercambio iónico, empleando silicatos de aluminio naturales y sintéticos para el ablandamiento de las aguas, y, también, para el tratamiento de soluciones azucaradas.

Las limitaciones de los intercambiadores silíceos se hicieron cada vez más evidentes para fines comerciales. El 1935 se lograron preparar materiales orgánicos de intercambio iónico que podían ser usados para intercambiar hidrógeno. LISBENECHT, en Alemania, y SMIT, en Holanda, sulfonaron carbones de diferentes eras geológicas y llegaron a obtener materiales orgánicos de alta capacidad intercambiadora y de buenas propiedades físicas.

ADAMS y HOLMES⁽⁹⁾ condensaron ácidos fenol sulfónicos con formaldehído, obteniendo resinas de muy buenas características intercambiadoras. Posteriormente se condensó poliaminas con formaldehído, y usando sucesivamente ambos tipos de resinas se pudo obtener agua deionizada⁽¹⁰⁾, a una fracción de costo del agua destilada.

En estos últimos diez años el principio del intercambio iónico se ha sido aplicado en casi todos los campos de la química, no quedándose éstos limitados a los problemas de tratamientos de aguas, sino que han sido llevados al campo de la química analítica, donde se ha logrado, entre otras cosas, la separación completa de todas las tierras raras, y a la industria, en especial la azucarera, y en la recuperación de alcaloides, metales preciosos, etc.

TEORÍA Y MECANISMO DEL INTERCAMBIO IÓNICO (2,3)

Desde el trabajo de J. Thomas RAY en 1850 sobre intercambio de cationes, que se reproducen cuando silicatos son tratados por soluciones de electrolitos, muchos otros investigadores demostraron la existencia de fenómenos similares en otros sistemas, tales como fosfatos, gomas, celulosa, algodón, proteínas, sarbón, alúmina, resinas, lignina, sulfato de bario, etc.

Aunque hay muchas similitudes en la naturaleza del intercambio iónico en estos sistemas, las explicaciones presentadas han sido muy divergentes.

Estas explicaciones propuestas pueden agruparse en tres teorías: la teoría del intercambio debido al enrejado cristalino, la teoría de la doble capa y la teoría de la membrana de DONNAN.

Los trabajos de PAULING (11,12) y BRAUN (13) sobre la estructura cristalina de silicatos que exhibían el fenómeno del intercambio iónico, a la luz del concepto moderno de la naturaleza de los sólidos iónicos, han aumentado considerablemente el conocimiento del intercambio iónico.

Los conceptos recientes de la naturaleza de los sólidos iónicos consideran que los cristales están constituidos por enrejados de iones en lugar de moléculas. Así, el cristal de cloruro de sodio está formado por iones sodio e iones cloro. Cada uno de estos iones está rodeado de un número fijo de iones de carga opuesta, determinado por el número de coordinación del ión, y sujetos a ciertas fuerzas de atracción, dependientes de las cargas relativas y de las distancias entre los iones. Cuando el cristal es colocado en un medio altamente polar, como el agua, las fuerzas netas atractivas del ión al cristal disminuyen en tal grado que es posible el intercambio e la reacción del ión del cristal con otro ión de la solución. La facilidad con que

los iones superficiales pueden ser reemplazados por otro ión de
penden de la naturaleza de las fuerzas del ión al cristal, de
la concentración del ion intercambiante, de la carga del mismo,
del tamaño de los dos iones y de sus solubilidades. El inter-
cambio de estos iones en el enrejado cristalino es análogo a la
mezcla de los electrolitos solubles.

KELLY, JENNY, BROWN y otros (14,15,16) encontraron que, aunque
es difícil el intercambio de iones del enrejado de silicatos,
tales como mica y feldespato, los cationes de estos silicatos
pueden ser intercambiados después de una prolongada pulveriza-
ción de estos materiales. Sin embargo, las zeolitas y algunas
arcillas tienen estructuras de las cuales pueden ser reempla-
zados cationes por electrolitos en solución, sin necesidad de mo-
lerlas. Es decir, que mientras estructuras densas como las de
feldespatos y micas, permiten el intercambio estando sólo en un
fino estado de subdivisión, estructuras menos densas, como zeol-
itas (Cabasita: $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; heulandita: $\text{CaAl}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot$

$5\text{H}_2\text{O}$; analcita: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; sodalita: $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}_2)$)

y ultramarinas permiten el intercambio iónico sin necesidad de
una molienda a un fino estado de subdivisión, dada su alta poro-
sidad. Iones suficientemente pequeños pueden entonces, difundir
a través de los poros e intercambiarse con iones sodio y calcio
del cristal, y en algunos casos ha sido posible el intercambio
reversible de los iones sodio y calcio de estos minerales.

Es posible, así mismo, el intercambio de aniones y cationes
del enrejado cristalino en un mismo cristal, ocurriendo este fe-
nómeno en sustancias llamadas intercambiadores anfotéricos.

El mecanismo del intercambio iónico es muy similar en las resi-
nas de intercambio iónico, aún faltando en estas la estructura

crystalina, con el intercambio de los iones del enrejado cristalino.

Las resinas intercambiadoras de anión y catión pueden ser consideradas como electrolitos poliméricos insolubles de alto peso molecular. Es muy interesante hacer notar que la capacidad de intercambio de resinas intercambiadoras de catión que contienen el grupo sulfónico, muestra mucha relación con los contenidos de azufre de los grupos sulfónicos (17)

| Resina | SH | Capacidad total de intercambio | |
|------------------|------|--------------------------------|------------------|
| | | Teórico meq/gr. | Práctico meq/gr. |
| Amberlite IR-100 | 5.4 | 1.73 | 1.70 |
| Amberlite IR-105 | 8.1 | 2.60 | 2.55 |
| Amberlite IR-120 | 14.4 | 4.62 | 4.58 |

Como en el caso de las resinas intercambiadoras de catión, prácticamente todo el contenido de amídógenos de las resinas intercambiadoras de aniones es el responsable de la capacidad de intercambio (17)

| Resina | SH | Capacidad total de intercambio | |
|-------------------|------|--------------------------------|------------------|
| | | Teórico meq/gr. | Práctico meq/gr. |
| Amberlite IRA-4B | 14.2 | 10.1 | 10.0 |
| Amberlite IRA-400 | 4.0 | 2.85 | 2.81 |

La teoría de la doble capa fue propuesta por HELMHOLTZ (18), y modificada por GOUY (19) y BERN (20), como una explicación de las propiedades electro-cinéticas de los coloides, y ha sido considerada por muchos autores como una explicación de ciertos fenómenos asociados con el intercambio iónico. Aunque las mediciones electro-cinéticas de varios coloides, que han sido estudiadas después del clásico trabajo de QUINCKE (18) en 1856, han sido consideradas por muchos autores como una prueba de la existencia de una doble capa en la mayoría de los coloides, el origen y la estructura de esta capa son aún problemas fundamentales en química coloidal.

La doble capa de HELMHOLTZ consiste en dos capas eléctricas

rígidas, análogas a las armaduras de un condensador. Este modelo clásico ha sido modificado por trabajos posteriores de GOUY y STERN, cuyos modelos consisten en una capa fija interior con una capa exterior de cargas, difusa y móvil. Esta capa debe su existencia a la adsorción de iones que pueden ser muy diferentes de los iones presentes en la capa interior, y determina en gran parte las propiedades electrocinéticas del coluido. Los iones presentes en la capa difusa exterior del coluido se extienden al medio líquido externo.

La concentración de los iones constituyentes de la capa difusa varía con la concentración y el pH de la solución externa, hasta llegar al equilibrio. Si se varía la concentración de los iones en la solución externa, entrarán algunos de éstos en la capa difusa exterior, reemplazando a algunos iones que previamente estaban en esta capa, pero, desde que debe mantenerse la ley de la electroneutralidad, el intercambio debe ser estequiométrico.

El intercambio iónico tienen lugar en gran extensión en la superficie externa del intercambiador y los iones intercambiables son retenidos en parte como una doble capa difusa, eliminándose gradualmente de la solución. En este caso es difícil decidirse a fijar el límite entre el intercambiador y la solución, y si el intercambiador es separado para analizar, es imposible lavarlo de la solución adherente sin alterar la doble capa difusa. Esto hace que la investigación del equilibrio en arcillas y tierras coloidales sea más difícil, teórica y prácticamente, que en intercambiadores granulares (21).

Aunque hay alguna similitud entre el intercambio en el enrejado cristalino y en la doble capa, fundamentalmente los dos intercambios son diferentes. Aparte de que no se produce reorientación, la relación entre la capacidad total de intercambio teórica y el pH o la concentración, son muy diferentes para los

dos sistemas. El intercambio en el enrejado cristalino supone un número fijo de sitios de intercambio, los cuales deben ser llenados independientemente de cambios de concentración y pH, mientras que en el intercambio de la doble capa, la capacidad de la capa difusa depende de ambos, concentración y pH.

La tercera teoría del intercambio iónico es un caso especial de la teoría de la membrana de DONNAN, la cual se refiere a la distribución desigual de iones en ambos lados de una membrana, de uno de cuyos lados hay un electrolito con un ión que no puede difundir a través de la membrana.

Extendiendo esta teoría del equilibrio de membrana al fenómeno del intercambio iónico, se hace la suposición de que la micela coloidal, a la cual está unida el ión intercambiable, es considerada el ión no difusible, y no existiendo membrana en el equilibrio del intercambio iónico, el papel de ésta está desempeñado por la interfase sólido-líquido.

Se ha visto que el intercambio en células vivas y a través de membranas de celofán y pergamino sigue la teoría de DONNAN.

Se han publicado trabajos por MATSOE^(22,23) y DAVIS⁽²⁴⁾⁽²¹⁾, quienes encontraron que esta teoría es muy útil para explicar el fenómeno del intercambio en silicatos, fosfatos, mantillos y resinas.

Esencialmente todas las teorías del intercambio iónico son similares en el sentido de que el intercambio de iones debe satisfacer la ley de la electroneutralidad. Las únicas diferencias son la posición y el origen de los sitios de intercambio. En todos los casos este sitio es esencialmente un grupo iónico capaz de formar un enlace electrostático con un ión de carga opuesta.

La facilidad con que este último puede ser reemplazado depende de la intensidad del enlace, el cual varía de una manera simi-

las a la disociación de electrolitos débiles y fuertes. Las leyes que gobiernan el intercambio de iones en estos sistemas heterogéneos son análogas a las de las soluciones de electrolitos.

FORMULACION DEL EQUILIBRIO DEL INTERCAMBIO IONICO

Las relaciones cuantitativas entre la concentración de la solución y el intercambio producido ha dado lugar a una gran cantidad de ecuaciones.

Los intentos de resolver estas relaciones entran en dos categorías: una que supone un simple proceso de adsorción y la otra que aplica la ley de acción de masas.

RELACIONES DE ADSORCION

Al poco tiempo que WAY demostró la existencia del fenómeno del intercambio iónico, BOEDKER⁽²⁵⁾ sugirió que el intercambio pud de ser descrito por medio de la ecuación:

$$X = k \cdot a^m$$

X: Cantidad adsorbida; a: cantidad inicial de electrolito agregado; k y m: constantes.

Aproximadamente en la misma época WOLFF⁽²⁵⁾ consideró la siguiente ecuación:

$$X = k_1 \frac{k_2 \cdot C}{C + k_3}$$

X: Cantidad adsorbida; k₁, k₂, k₃: constantes; C: Concentración de equilibrio del electrolito añadido.

En 1892 KROEGER⁽²⁵⁾ sugirió la ecuación:

$$\log \frac{a}{e} = km$$

a: Cantidad de electrolito añadido; e: Cantidad de electrolito añadido presente en solución en el equilibrio; m: Masa adsorbente; k: Constante.

El primero en aplicar la isoterma de FRENDELICH al intercambio iónico fue WIGNER^(26,27) usando la relación:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{1/n}$$

x/m : Cantidad adsorbida por gramo de adsorbente;
 c : concentración de equilibrio; k y n : constantes.

Posteriormente WIGNER y JENNY⁽²⁸⁾ verificaron que la isoterma de FRENDELICH no indica una capacidad finita, y modificaron la ecuación como sigue:

$$\frac{x}{m} = k \left(\frac{c}{a + c} \right)^{1/n}$$

siendo a : concentración inicial.

Otra ecuación empírica que encontró popularidad, que relaciona el grado de intercambio con la concentración, es la de VAGLER^(29,30), en la cual

$$x = \frac{S \cdot a}{a + c}$$

x : Cantidad ad intercambiada; a : electrolito agregado;
 S y c : constantes.

En un intento de evaluar estas relaciones empíricas de adsorción para el intercambio de cationes mono y bivalentes sobre permutitas, Lorenz WEIß⁽²⁵⁾ verificó que ninguna de ellas era suficientemente satisfactoria en un margen amplio de condiciones encontrando entre todas ellas la de VAGLER como la más útil.

Comparando el fenómeno del intercambio iónico con la adsorción gaseosa del tipo LANGMUIR se han llegado a resultados satisfactorios.

Para la adsorción química de oxígeno por tungsteno, la ecuación de LANGMUIR puede ser escrita como

$$v = \frac{v \cdot n \cdot b \cdot p}{1 + bp}$$

v: volumen de gas adsorbido; p: presión de equilibrio

vm: volumen de gas necesario para formar una monolamina

b: constante.

Por analogía formal con esta ecuación, BOYD, SCHUBERT y ADAMSON (31) llegaron a la ecuación de adsorción de uno de los iones, A', de una solución electrolítica:

$$\left(\frac{X}{m}\right)_{A'} = \frac{kb_1 C_{A'}}{1 + b_1 C_{A'} + b_2 C_{B'}}$$

$\left(\frac{X}{m}\right)_{A'}$: Cantidad de ión A' adsorbido por unidad de peso de intercambiador

$C_{A'}$ y $C_{B'}$: Actividades de los cationes en la solución en equilibrio

k: Constante identificada como la capacidad total de intercambio

b_1 y b_2 : Constantes relacionadas con la energía de adsorción de los cationes.

Y, si consideramos el término $(b_1 C_{A'} + b_2 C_{B'})$ mucho mayor que la unidad podemos poner:

$$\left(\frac{X}{m}\right)_{A'} = \frac{kb_1 C_{A'}}{b_1 C_{A'} + b_2 C_{B'}}$$

que puede ser pasado a forma lineal:

$$\frac{C_{A'} / C_{B'}}{\left(\frac{X}{m}\right)_{A'}} = \frac{b_2}{b_1 k} + \frac{1}{k} \frac{C_{A'}}{C_{B'}}$$

JENNY (32) ha llegado a la siguiente ecuación, aplicable a iones de igual valencia:

$$w = \frac{s + n \pm \sqrt{(s + n)^2 - 4sn \left(1 - \frac{vw}{vb}\right)}}{2 \left(1 - \frac{vw}{vb}\right)}$$

w: número de cationes intercambiados en el equilibrio.

N: número de cationes agregados inicialmente.

S: capacidad de saturación.

vw y vb: constantes para cada ión.

RELACIONES DE ACCION DE MASAS

La reversibilidad y la equivalencia del fenómeno del intercambio iónico ha indicado la posibilidad de aplicar la ley de acción de masas.

Uno de los primeros intentos en este sentido fué el de GANSSSEN (33), quién considera que el equilibrio en el intercambio iónico está representado por

$$\frac{X}{U - X} = \frac{C}{X} k$$

U: Capacidad de intercambio

X: Cantidad de intercambio

C: Concentración del ión intercambiante en el equilibrio.

k: Constante.

ROTHMUND (34) y KORNFIELD (34, 35) establecieron:

$$\frac{X}{U - X} = k \left(\frac{C}{X} \right)^p$$

p: constante.

Sin embargo, corresponde a KERR (36) el honor de haber hecho el primer análisis verdadero de la aplicabilidad de la ley de acción de masas a los sistemas de intercambio iónico, demostrando que no puede considerarse el equilibrio en el intercambio iónico ni aplanar al equilibrio



el cual puede ser expresado por

$$K = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{SO_4^{2-}}}$$

siendo las actividades de los sólidos puros SO_4Ba y CO_3Ba iguales a uno. KERR supone que las fases sólidas se comportan como si estuviesen disueltas en la solución y que los coeficientes de actividad son iguales para las especies solubles e insolubles.

Para el equilibrio del intercambio



$$K = \frac{C_{\text{ZK}} C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{ZNa}} C_{\text{K}^+}}$$

VASENLOW (37) no supone que las dos fases sólidas se comportan como si estuviesen totalmente disueltas, sino que los dos sólidos forman una serie continua de soluciones sólidas y que la actividad de cada componente no es la unidad, sino que es igual a su fracción molar en el sólido. Así, para este último equilibrio

$$a_{\text{ZNa}} = \frac{\text{ZNa}}{\text{ZNa} + \text{ZK}} \quad a_{\text{ZK}} = \frac{\text{ZK}}{\text{ZNa} + \text{ZK}}$$

Si suponemos que las actividades de las fases en solución son iguales a sus concentraciones, las ecuaciones de KERR y VASENLOW se hacen iguales para iones de la misma valencia. Sin embargo, para iones de valencias distintas representados por el equilibrio:



según KERR

$$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+}^2 \cdot a_{\text{Z}_2\text{Ca}}}{a_{\text{ZNH}_4}^2 \cdot a_{\text{Ca}^{++}}}$$

y según VASENLOW

$$K = \frac{a_{\text{NH}_4^+}^2 \cdot C_{\text{Z}_2\text{Ca}} \cdot C_{(\text{Z}_2\text{Ca} + \text{ZNH}_4)}}{a_{\text{Ca}^{++}} \cdot C_{\text{ZNH}_4}^2}$$

Recientemente BOYD y colaboradores (31) han intentado una aplicación más rigurosa de la ley de acción de masas, siendo en escen-

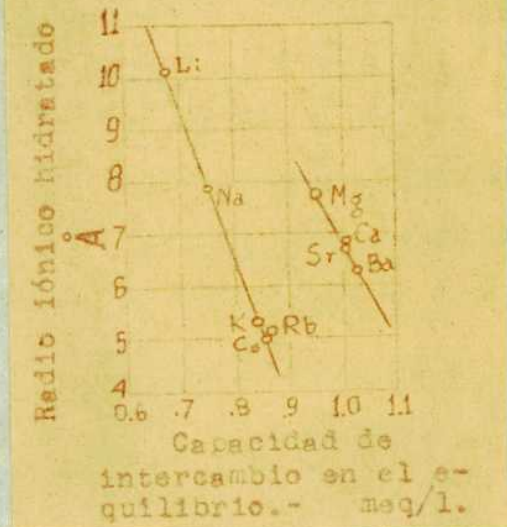
cia una aproximación de la solución sólida de VASELOW.

La aplicación de la ley de masas al intercambio iónico ha sido muy difícil, ya que no se han podido obtener datos adecuados, y muchos de los sólidos estudiados son heterogéneos. Una de las principales dificultades es la determinación de las actividades de las varias especies iónicas, tanto en solución como en la fase sólida, y esta dificultad es inherente, no sólo al fenómeno del intercambio iónico, sino a casi todas las reacciones iónicas, incluyendo sistemas homogéneos. Los trabajos de MARSHALL y colaboradores (38,39,40) en el sentido de la determinación experimental de actividades iónicas usando membranas de arcilla, representa un paso de gran importancia para vencer uno de los últimos obstáculos del equilibrio del intercambio iónico.

AFINIDAD DEL INTERCAMBIO IONICO

Se han hecho muchos intentos para explicar la diferencia en el comportamiento, en el intercambio iónico, de varios cationes y aniones. La explicación más plausible y satisfactoria, involucra la teoría de la hidratación iónica. Desde que el intercambio iónico es controlado por fuerzas electrostáticas, presumiblemente coulombicas, la capacidad de adsorción de un ión dependerá de las cargas relativas y de los radios iónicos de los dos iones que entran en el intercambio. De acuerdo con esta teoría, se supo

Efecto del radio iónico en el intercambio iónico en una zeolita carbonosa. (41)



ne que los iones en solución acuosa están hidratados y que el grado de hidratación para los cationes aumenta con el incremento de la carga y con el decrecimiento del radio cristalográfico.

Aunque los radios iónicos hidratados no están bien definidos, una comparación del comportamiento del intercambio iónico de varios iones con su radio asignado, muestra buena relación ⁽⁴¹⁾.

El orden de afinidades de intercambio para los varios iones, no es exclusivo del intercambio iónico, sino que es común para la mayoría de los sistemas iónicos, siguiendo en soluciones diluidas la serie liotrófica o de HOFMEISTER: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$, $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, $\text{Al} < \text{Sc} < \text{Y} < \text{Eu} < \text{Sm} < \text{Nd} < \text{Pr} < \text{Ce} < \text{La}$, $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Esta serie no es seguida en medio no acuoso, a temperaturas elevadas y con concentraciones altas. Estos hechos han llevado a algunos autores a la conclusión de que las afinidades de intercambio pueden reflejar las actividades de los iones.

Finalmente, puede llegar a establecerse las siguientes reglas empíricas:

Con concentraciones acuosas bajas y a temperaturas ordinarias, el intercambio aumenta con la mayor valencia del ión intercambiante ($\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Th}^{4+}$)

A concentraciones acuosas bajas, temperatura ordinaria e igual valencia, el intercambio aumenta con el aumento del número atómico del ión intercambiable ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$; $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$)

A altas concentraciones las diferencias de los "potenciales" de intercambio de los iones de diferente valencia disminuye y en algunos casos el ión de menor valencia puede tener un mayor "potencial" de intercambio.

A altas temperaturas, en medio no acuoso o a altas concentraciones, los "potenciales" de intercambio de iones de igual valencia no aumentan con el aumento del número atómico, sino que permanecen iguales o aún decrecen.

Los "potenciales" relativos de intercambio de varios iones

pueden aproximarse a sus actividades.

El "potencial" de intercambio para los iones oxádrilo e hidrógeno varía considerablemente con la naturaleza de los grupos funcionales, y dependen de la fuerza del ácido e de la base formados entre el grupo funcional y los iones oxádrilo e hidrógeno. Cuanto mayor es la fuerza del ácido e de la base, menor es el "potencial" de intercambio.

CARACTERÍSTICAS DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO DE CATION

La caracterización de las propiedades del intercambio han sido acrecentadas en los últimos años con la obtención de intercambiadores resinosos de gran estabilidad, estructura simple y alta capacidad de intercambio.

Las resinas de intercambio de catión son estructuras poliméricas, de enlaces altamente entrecruzados, conteniendo grupos aniónicos polares, cuyas cargas negativas están balanceadas por cationes. Se puede considerar, en esencia, estas resinas de intercambio de catión como electrolitos altamente insolubles, consistiendo en un enorme anión no difusible y un catión simple difusible, y desde que el carácter iónico de estas resinas está determinado en primera instancia por los grupos polares, (sulfónico, fenólico, carboxílico, fosfónico), y es independiente de la parte no polar de la estructura resinosa, excepción de sus propiedades físicas, ésta puede ser ignorada y considerar el intercambio iónico como una propiedad de los grupos polares.

En la caracterización de los varios equilibrios de intercambio, es de mucho interés examinar la característica de los grupos intercambiadores, lo cual puede ser hecho por titulación del intercambiador, cuando todos sus grupos están en la forma

hidrógeno. Las características de los varios grupos intercambiadores se muestran en la figura. Las curvas de titulación son similares a las correspondientes a los ácidos análogos solubles.

La constante aparente de ionización, pK , calculada de estas curvas de la ecuación:

$$pH = pK + \log \frac{C_{\text{sal}}}{C_{\text{ácido}}}$$

es aproximadamente 2 para resinas sulfónicas, 5 a 6 para carboxílicas y 10 para las fenólicas.

La reacción que se produce no es una simple neutralización, sino la combinación de dos reacciones:



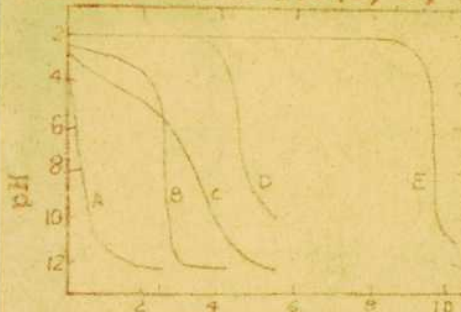
En las resinas con grupos sulfónicos el hidrógeno es un ión de pequeño poder reemplazante, similar a l litio, mientras que en resinas carboxílicas ofrece un mayor poder intercambiante.

Los inones intercambiables sodio de una resina con grupo ácido sulfónico son más difícilmente reemplazables por inones calcio o magnesio que los de una resina carboxílica.

Las demás características que rigen el intercambio han sido ya enunciadas.

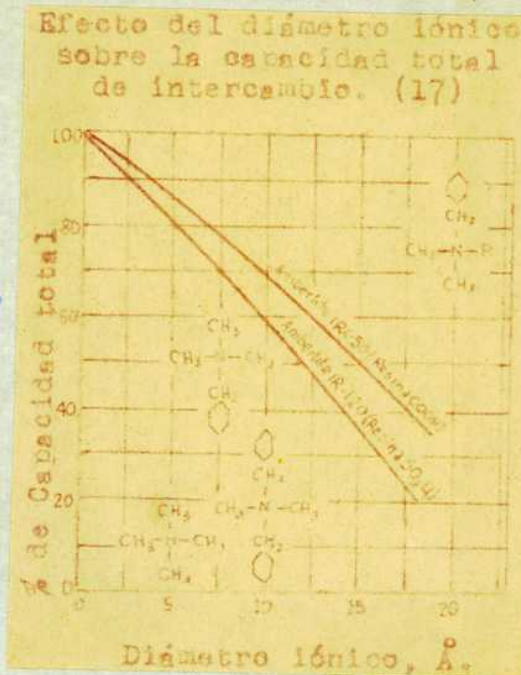
Aunque el intercambio es influenciado predominantemente por la naturaleza del grupo intercambiador polar y por el catión a ser intercambiado, hay ejemplos en los cuales la estructura física del intercambiador tiene gran importancia, dependiendo el equi-

Curvas de titulación de resinas intercambiadoras. (1, 2, 42, 43)



ml. $HO\text{Na}$ 0.2 N agregados a 5 gr. de resina
 A: Grupo activo: fenólico
 B: " " : metilensulfónico.
 C: " " : carboxílico
 D y E: Grupo activo: nuclear-sulfónico

librio de intercambio para iones orgánicos complejos de la capacidad de la estructura del intercambiador para poder acomodarlos. En aquellas sustancias en las cuales el intercambio está limitado a la superficie de las partículas, la estructura tiene poca importancia, pero en sustancias intercambiadoras de catión, como zeolitas y resinas, poseen grupos intercambiadores que son accesibles a través de poros de diámetro variable, y que entonces son capaces de bloquear iones con un diámetro efectivo mayor que el tamaño de los poros. Así GERNESCU⁽¹⁴⁾ encontró que la capacidad de intercambio de la cabazita, una zeolita natural, decrece marcadamente hasta que el tamaño del catión se aproxima al del ion monometilamonio. KUNIN⁽¹⁷⁾ encontró que las capacidades de varias resinas intercambiadoras de catión disminuye hasta que el tamaño iónico del catión llega a un valor umbral, que disminuye con el aumento del grado de entrecruzamiento de las uniones.



CINETICA DEL INTERCAMBIO DE CATIONES

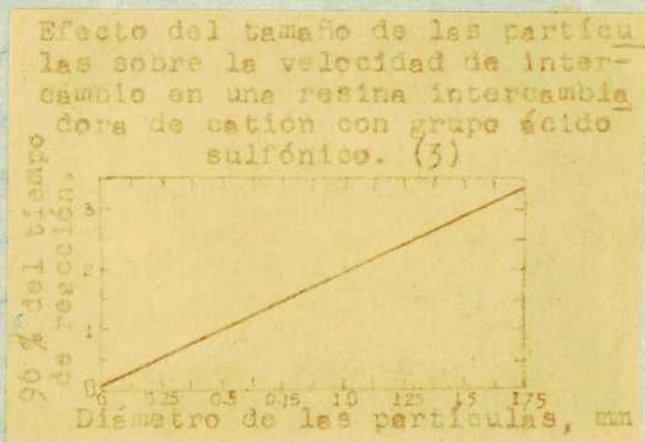
Los estudios de la cinética del intercambio iónico vienen del tiempo de J. T. WAY⁽⁷⁾, quién consideró que la velocidad de intercambio, era, a la vez, muy rápida pero muy poco afectada por la temperatura. WIEGNER consideró que la velocidad de intercambio de silicatos dependía de la posición de los grupos in

tercambiadores. Así, la cabaxita, zeolita intercambiadora de cationes, tiene los sitios de intercambio accesibles sólo a través de pequeños poros, y ofrece una pequeña velocidad de intercambio, mientras que en la caolinita, un mineral arcilloso, tiene los sitios de intercambio en la superficie y en los bordes de placas, similares a láminas, se llega al equilibrio casi instantáneamente.

Desde que se ha mostrado que las resinas de intercambio pueden ser consideradas como partículas similares a geles cuyos grupos intercambiadores están dispersos al azar a través de cada partícula, el proceso total de intercambio puede ser dividido en cinco pasos: 1) difusión de los iones a través de la solución, a la superficie de las partículas intercambiadoras, 2) difusión de los iones a través del gel, 3) intercambio de esos iones con los iones del intercambiador, 4) difusión de los iones desplazados a través del intercambiador, 5) difusión de esta última capa de iones a través de la solución.

NACHOD y WOOD⁽⁴¹⁾, entre otros autores, consideran el intercambio de cationes en resinas, gobernado por una ecuación de velocidad bimolecular, mientras que BOYD y colaboradores⁽³¹⁾, BAUMAN y EICHORN⁽⁴⁵⁾, y KUNIN y MYERS⁽⁴⁶⁾, entre otros, afirman que la velocidad de intercambio de cationes en resinas intercambiadoras de cationes es una difusión controlada.

BOYD distingue dos procesos de difusión: en el primero, en soluciones de concentración menor de 0.003M, la velocidad del proceso está determinada por la difusión de iones a través de un film de solución, mientras que en el segundo, con concentraciones mayores de 0.1M la difusión de los iones a través de la partícula



las del gel determina la velocidad del proceso.

La velocidad de intercambio en resinas intercambiadoras de catión aumenta con la disminución del tamaño de las partículas e incrementa con la temperatura ⁽⁴⁶⁾ en la forma que lo requiere la ley de difusión, lo cual es considerado por los partidarios de la teoría de la reacción de difusión controlada como una gran evidencia de lo que sustentan.

SÍNTESIS DE RESINAS INTERCAMBIADORAS DE CATIONES

Las resinas de intercambio deben reunir ciertas condiciones básicas: ser de enlaces lo suficientemente cruzados para tener una pequeña solubilidad, y ser lo suficientemente hidrofílicas, como para permitir la difusión de iones a través de su estructura a velocidades prácticas. Además deben contener un número suficiente de grupos intercambiadores iónicos, que sean accesibles, y deben ser químicamente estables para no sufrir degradaciones durante el uso.

Antes de las primeras síntesis de resinas de intercambio, por HOLMES y ADAMS ⁽⁹⁾ en 1955, se estudiaron las propiedades intercambiadoras de sustancias orgánicas, y lana, celulosa, seda, humus carbonosos y otras sustancias proteínicas mostraron la presencia de grupos libres amina y carboxílicos. Sin embargo el adelanto más importante, anterior al trabajo de ADAMS y HOLMES, ha sido indudablemente la sulfonación de sustancias como hulla, lignito y turba, obteniéndose intercambiadores con grupos ácido sulfónico conocidos como carbones sulfonados o zeolitas carbonosas ⁽⁴⁷⁾.

La síntesis de estos materiales ha sido de extraordinaria importancia, y aunque se han obtenido posteriormente resinas con

capacidad de intercambio muy superior, se sigue produciendo una considerable cantidad de material sulfonado en Estados Unidos y Europa.

BRIDGEMAN y HOWARD⁽¹¹⁷⁾, revisando los métodos de preparación de carbón sulfonado, establecieron que la sulfonación con ácido sulfúrico está sujeta a algunas limitaciones: temperatura de reacción menor de 100°C, carbón granulado hinchado y aglutinado y además, la capacidad de intercambio es limitada. Sin embargo, estas limitaciones no las tiene la sulfonación con anhídrido sulfúrico, y así, tratando carbones bituminosos con anhídrido sulfúrico a 150°C se obtienen productos satisfactorios, con una capacidad de operación de nueve a diez kilogramos por pie cúbico, y capacidades totales de 1,5 a 1,6 miliequivalentes por gramo.

En 1935 ADAMS y HOLMES^(9,48) examinaron las propiedades adsorptivas de resinas sintéticas y encontraron posteriormente que el intercambio podía producirse en los grupos fenólicos de resinas obtenidas por reacción de fenoles polihídricos con formaldehído.

Posteriormente otros autores demostraron que tanto las resinas fenólicas mono y polihídricas exhibían propiedades de intercambio.

De posteriores estudios resultó la síntesis de resinas de intercambio de catión conteniendo fuertes grupos ácido sulfónico, condensando fenoles y formaldehído en presencia de sulfito sódico.

Los métodos de síntesis de resinas intercambiadoras, en esencia, son dos: en uno el grupo iónico es un constituyente integral del monómero antes de la polimerización, y en el otro, primero se forma el polímero y luego se introducen los grupos iónicos.

Con el primer método la resina obtenida es una masa verdaderamente homogénea de alta resistencia mecánica.

DETERMINACION DE SULFATOS MEDIANTE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

El primer método en este sentido fue desarrollado por BARRDT⁽⁴⁹⁾ quien propuso un método simple y rápido para determinación de sulfatos en aguas naturales. En ausencia de iones calcio y magnesio, un buen método consiste en el agregado de un volumen conocido de solución de cloruro de bario y titulación del exceso de bario mediante palmitato de potasio, con fenolftaleína como indicador. Como todas las aguas naturales contienen estos iones interferentes, BARRDT los elimina, antes de la adición de la solución de cloruro de bario, intercambiándolos por iones sodio de Permutita.

En varios análisis de aguas naturales, con contenidos de sulfatos variables entre 60 y 600 mgr SO_3 /litro, la diferencia media entre el procedimiento gravimétrico y el aquí recomendado fue de ± 2 mgr SO_3 /litro.

Este trabajo, no sólo es el primero para la determinación de sulfatos en aguas, sino la primera aplicación de intercambio iónico al análisis inorgánico cuantitativo.

Posteriormente KEHREN y STODDEL⁽⁵⁰⁾ introdujeron modificaciones al método de BARRDT reduciendo el error a ± 0.4 mgr SO_3 /litro.

SAMUELSON^(51,52) sugirió que la determinación gravimétrica de sulfatos podría ser mejorada eliminando de la solución cationes que generalmente coprecipitan, haciéndola pasar por un intercambiador de ión hidrógeno antes de la precipitación como sulfato de bario.

FEDEROVA⁽⁵³⁾ publicó un trabajo en 1946, en el cual se indica que se puede determinar la concentración total salina fija haciendo pasar la solución neutra a través de carbón sulfonado, en forma hidrógeno, conteniendo el filtrado la cantidad de ácido g

quivalente al contenido total de sales. FEDEROVA regenera el intercambiador con ácido clorhídrico al 5%, y posteriormente lava con agua hasta eliminación de cloruros, lo cual requiere unos 300 ml. para 70 ml. de ácido. Al filtrar el agua descarta los primeros 150-200 ml. de filtrado y títula porciones alícuotas de 100 ml. En este trabajo se fija que la intensidad iónica del agua desconocida no debe exceder de 10 a 15 meq/l.

Un trabajo similar fue presentado en la misma época por KOTRISKIN y YANKOVSKII (54)

PREY (55) estudia las condiciones más ventajosas para la determinación cuantitativa de sulfatos, llegando a la conclusión de que el método gravimétrico del sulfato de bario es bueno si se observan las precauciones usuales, pudiéndose eliminar los iones extraños por medio de resinas sintéticas intercambiadoras de iones.

KRAUS, NELSON, y BAXTER (56) separaron ácido sulfúrico de sulfatos metálicos por intercambiadores de anión, usando resina Dewex-1, de grupos iónicos fuertemente básicos, sulfato de la amina cuaternaria de poliestireno divinil benceno. Esta resina puede ser usada para separar ácido sulfúrico de sulfatos metálicos no adsorbibles o debilmente adsorbibles, como el sulfato de cobre.

Ms. NEVIN, RILEY y SEXT (57) determinaron sulfatos en soluciones de sulfato ferroso y sulfato amónico, empleando resina Dewex 50, de la Dew Chemical, de tipo nuclear sulfónico. Haplean unos 8 gramos de resina a la cual cubren con agua una noche, y luego de empaquetar la columna y lavar con agua en contracorriente regeneran con 400 ml. de ácido clorhídrico 1:10. Luego lavan con agua hasta pH mayor de 5, lo cual requiere unos 500 ml. de agua. Cuando la columna está preparada se hace pasar un volumen de 15 a 20 ml. de la solución problema, de una concentración de 5 meq/l., continuando lavando la columna con agua destilada has

ta pH mayor de 5. Se titula el total.

Una columna de 15 al. de diámetro y 15 cm. de alto, con unos 8 gr. de material intercambiador Dewex-50 permite una velocidad de paso de unos 15 al./ minuto.

D'ANS, BLAEIUS, GUKATIS y WACHTEL⁽⁵⁸⁾ determinaron que es posible el intercambio iónico usando solventes no acuosos en tal cantidad que sea posible una suficiente ionización. Usaron alcohol metílico, etílico, propílico, acetona, piridina, nitrobenzeno, obteniendo buenos resultados para halógenos con nitrobenzeno, metanol y etanol, y dejaron establecida la posibilidad de microanálisis de ioduros y sulfatos con resinas de anión.

Usando Amberlite IR-120, intercambiador nuclear sulfónico, fabricado por Rehn y Haas, los japoneses NAKANISHI y NAGAO⁽⁵⁹⁾ determinaron sulfatos en soluciones del refinado electrolítico de cobre, obteniendo valores comparables con el método gravimétrica del sulfato de bario.

KAKIYAMA⁽⁶⁰⁾ determinó sulfatos en solución de sulfato de cobre usando Amberlite IR-120 (tipo H), titulando ácidos totales, y determinó sulfúrico libre en una mezcla de ácido sulfúrico y sulfato de cobre, titulando ácidos en el efluente y cobre en la solución original iodométricamente.

Mediante el intercambiador de catión "Diaion K", FUNASAKA, NAWARA y MASHINO⁽⁶¹⁾ convirtieron cuantitativamente sulfatos en ácido sulfúrico, no necesitando ser removidos los metales trivalentes.

HONDA; YOSHINO y WABIKO⁽⁶²⁾ comprobaron que si se agrega una mezcla de intercambiadores de anión y catión a una suspensión de sulfato de bario, este último es completamente disuelto.

Esto se debe a la adsorción de iones bario y sulfato presentes en la solución.

El fenómeno se produce de acuerdo a la reacción:



Basado en este trabajo, YOSHINO⁽⁶⁵⁾ desarrolló un método de de terminación de sulfatos. El sulfato presente es precipitado como sulfato de bario y digerido durante una hora en un baño de a gua hirviente. El precipitado es filtrado sobre filtro de vidrio con succión moderada y lavado cuatro a cinco veces con agua fría. En el mismo cubete de filtro de vidrio, que tiene llave, agitador y camisa para agua caliente, luego de cerrar la llave se agrega una mezcla de resina Amberlite IRA6410, intercambiador de anión muy básico, que está en forma cloro por tratamiento con solución de cloruro de sodio y lavado con agua libre de anhídrido carbónico, y Amberlite IR-120, intercambiador de catión de grupo ácido sulfónico, de muy alta capacidad, convertido completamente a la forma sodio, por tratamiento con solución de cloruro de sodio 2 N. Las resinas se agregan en mezcla acuosa. La mezcla de resinas, sulfato de bario y agua es calentada a 80-90°C y agitada. El cloruro liberado, equivalente al sulfato original, se ti tula con solución patrón de nitrato de plata. Las resinas usadas en este procedimiento son producidas por Rohm y Haas (The Resinous Products and Chemical Co.)

HONDA y TADANO⁽⁶⁴⁾ desarrollan dos métodos para determinación volumétrica de sulfatos. En el primero, la solución de la muestra de concentración iónica total 0.1 N es levemente acidificada, pasada por columnas de intercambio de anión, donde sulfatos y cloruros quedan fijados. La columna es regenerada con HONa pasando de H_2SO_4 y HCl a iones Cl^- y SO_4^{2-} . La solución es pasada a una columna de tipo RH y el efluente titulado con hidróxido de sodio. Los cloruros son determinados por el método de MOHR. El sulfato es determinado por cálculo. Interfieren otros io-

nes bivalentes que no sean sulfatos.

En el segundo método, en el que se pueden determinar trazas de sulfatos en ácido clorhídrico, la muestra es disuelta en metanol pasado a través de Amberlite IR-120 hasta convertir las sales en ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. El efluente es evaporado en baño de vapor para eliminar el ácido clorhídrico, y se titula el ácido sulfúrico.

PART II EXPERIMENTAL

MATERIAL EMPLEADO

En el presente trabajo se emplearon dos interconectores: Resi-
na PL9, de Lockwood & Cia, y Resina Ionas C-200, de la American
Cyanaid Company. A continuación se dan a conocer algunas de
sus características.

Resina PL9

Introducción: Lockwood & Cia, Av. Correo 750, Buenos Aires.

Estructura: Carbón sulfonado.

Densidad: Resina seca (aproximadamente 5-6 % de humedad):
830 gr/l.

Análisis granulométrico: (U.S. Standard Testing Screen)

Pass entre tamices 16 y 50.

RESINA IONAC G-200

Productor: American Cyanamid Company, 30 Rockefeller Plaza, New York 20, N.Y., U.S.A.

Estructura: Condensación de fenol y formaldehído en presencia de sulfites: fenol formaldehído sulfonado.

Grupo intercambiador: fenólico metilensulfónico.

Densidad: Resina seca (aproximadamente 4% de humedad): 385 gr/l.

Resina húmeda (aproximadamente 40-52% de humedad) :
720 gr/l.

Temperatura máxima de operación para desionización de aguas: 76°.

pH apropiado para desmineralización de aguas: cualquiera.

Análisis granulométrico: (U.S. Standard Testing Screen)

| | |
|----------------------------------|-------|
| malla 14 (abertura: 1.41 mm.): | 15 % |
| " 20 (" : 0.84 mm.): | 35 % |
| " 30 (" : 0.59 mm.): | 40 % |
| " 40 (" : 0.42 mm.): | 8 % |
| (a través 40) más 40 | : 2 % |

Expansión del lecho: (durante el lavado en contracorriente)

| | | |
|----------|--------------------------------------|--------|
| T: 15°C. | : 1.4 litros/segundo/metro cuadrado: | 20 % |
| " | : 2.0 " " " " | : 28 % |
| " | : 2.7 " " " " | : 36 % |
| " | : 3.7 " " " " | : 44 % |

CURVAS DE ADSORCION E INTERCAMBIO

Se emplearon tubos cilíndricos de vidrio de 15 cm. de diámetro interior y de 40 cm. de altura, en uno de cuyos extremos se colocó un tapón de goma horadado, atravesado por un pequeño tubo de vidrio, el cual estaba unido a un tubo de goma, cerrado por una llave de HOFFMAN. El otro extremo del tubo grande de vidrio quedaba abierto.

Se cargó la columna con material intercambiador, previamente de jado en contacto con agua durante 24 horas, se lavó en contracorriente para eliminar burbujas de aire y partículas demasiado finas, que podrían taponar la columna. Se regeneró con 150 ml. de HCl 0.2 N, se lavó con agua hasta viraje del rojo de metilo y se dejó con solución de sulfato de potasio, durante tiempos variables, abriéndose la llave de la columna y sacándose muestras periódicamente hasta llegar a la estabilización del intercambio.

La resina fue la misma en todas las experiencias, y no se hizo regeneración alguna, salvo la inicial. La capacidad de intercambio de la resina es superior a la cantidad total de solución pasada. Las velocidades de pasaje se expresan en mililitros cada 10 minutos, concordando con la mayoría de los autores de trabajos similares, que las expresan del mismo modo.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado).

Peso: 30.00 gr.

Altura del intercambiador: 25 cm.

Diámetro de la columna (interior): 1.5 cm.

Regenerado con 150 ml. HCl 0.2N.- Velocidad de pasaje: 60 ml/10 min.

Lavado con 500 ml. de agua.- Velocidad de pasaje: 45 ml/10 min.

Solución de sulfato de potasio usada: 0.4416 gr SO_4K_2 /litro sol.

Experiencia 1.

(Antes de comenzar la experiencia se hizo pasar solución de sul-

(Rate de potasio para eliminar el agua de lavado.)

Tiempo de contacto: 24 hs.

Se extrajeron muestras de 10 ml. cada una.

Velocidad de pasaje: 13 ml. solución/ 10 minutos.

| Muestra N° | ml HONa N/100 | Muestra N° | ml HONa N/100 |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | 6.76 | 8 | 9.75 |
| 2 | 9.90 | 9 | |
| 3 | 9.78 | 10 | 4.93 |
| 4 | 7.29 | 11 | 4.89 |
| 5 | 5.49 | 12 | 5.04 |
| 6 | 4.99 | 13 | 4.89 |
| 7 | 4.94 | | |

Experiencia 2.

Tiempo de contacto: 96 horas.

Se extrajeron muestras de 5 ml. %.

Velocidad de pasaje: 12 ml/10 minutos.

| Muestra N° | ml HONa N/100 | Muestra N° | ml HONa N/100 |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | 3.34 | 11 | --- |
| 2 | 5.85 | 12 | 2.75 |
| 3 | 7.06 | 13 | 2.80 |
| 4 | 8.47 | 14 | 2.84 |
| 5 | 8.43 | 15 | 2.92 |
| 6 | 6.94 | 16 | 2.60 |
| 7 | 4.83 | 17 | 2.65 |
| 8 | 6.86 | 18 | 2.55 |
| 9 | | 19 | 2.02 |
| 10 | 2.94 | 20 | 2.26 |

Experiencia 3.

Tiempo de contacto: 24 hs.

Se extrajeran muestras de 5 ml. %.

Velocidad de pasaje: 19 ml./10 min.

| Muestra N° | ml. HONa N/100 | Muestra N° | ml HONa N/100 |
|------------|----------------|------------|---------------|
| 1 | 2.62 | 10 | 2.70 |
| 2 | 3.11 | 11 | |
| 3 | 3.32 | 12 | 2.53 |
| 4 | 3.60 | 13 | 2.58 |
| 5 | 3.54 | 14 | 2.49 |
| 6 | 3.28 | 15 | 2.61 |
| 7 | 2.82 | 16 | 2.50 |
| 8 | 2.73 | 17 | 2.58 |
| 9 | 2.57 | | |

Experiencia 4.

Tiempo de contacto: 2 horas 15 minutos.

Se extrajeran muestras de 5 ml. %.

| Muestra N° | ml HONa N/100 | Muestra N° | ml HONa N/100 |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | 2.52 | 8 | 2.57 |
| 2 | 2.62 | 9 | |
| 3 | 2.64 | 10 | 2.50 |
| 4 | 2.71 | 11 | 2.55 |
| 5 | 5.32 | 12 | 2.54 |
| 6 | | 13 | 2.49 |
| 7 | 2.58 | 14 | 2.52 |

Experiencia 5.

Se hizo pasar agua desmineralizada a través de resina PL9 (Carbón sulfonado) previamente regenerada.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Reso: 19.60 gr.

Altura del intercambiador: 17.5 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Regenerado con 100 ml. de HCl 0,2 N.

Lavado con 250 ml. de agua.

Se extrajeron muestras de 5 ml. %.

Tiempo de contacto: 8 días

| Muestra N° | ml HONa N/100 | Muestra N° | ml HONa N/100 |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | 81.54 | 6 | 1.75 |
| 2 | 101.22 | 7 | 1.02 |
| 3 | 52.56 | 8 | 0.55 |
| 4 | 10.22 | 9 | 0.55 |
| 5 | 3.37 | 10 | 0.50 |

CONCLUSIONES

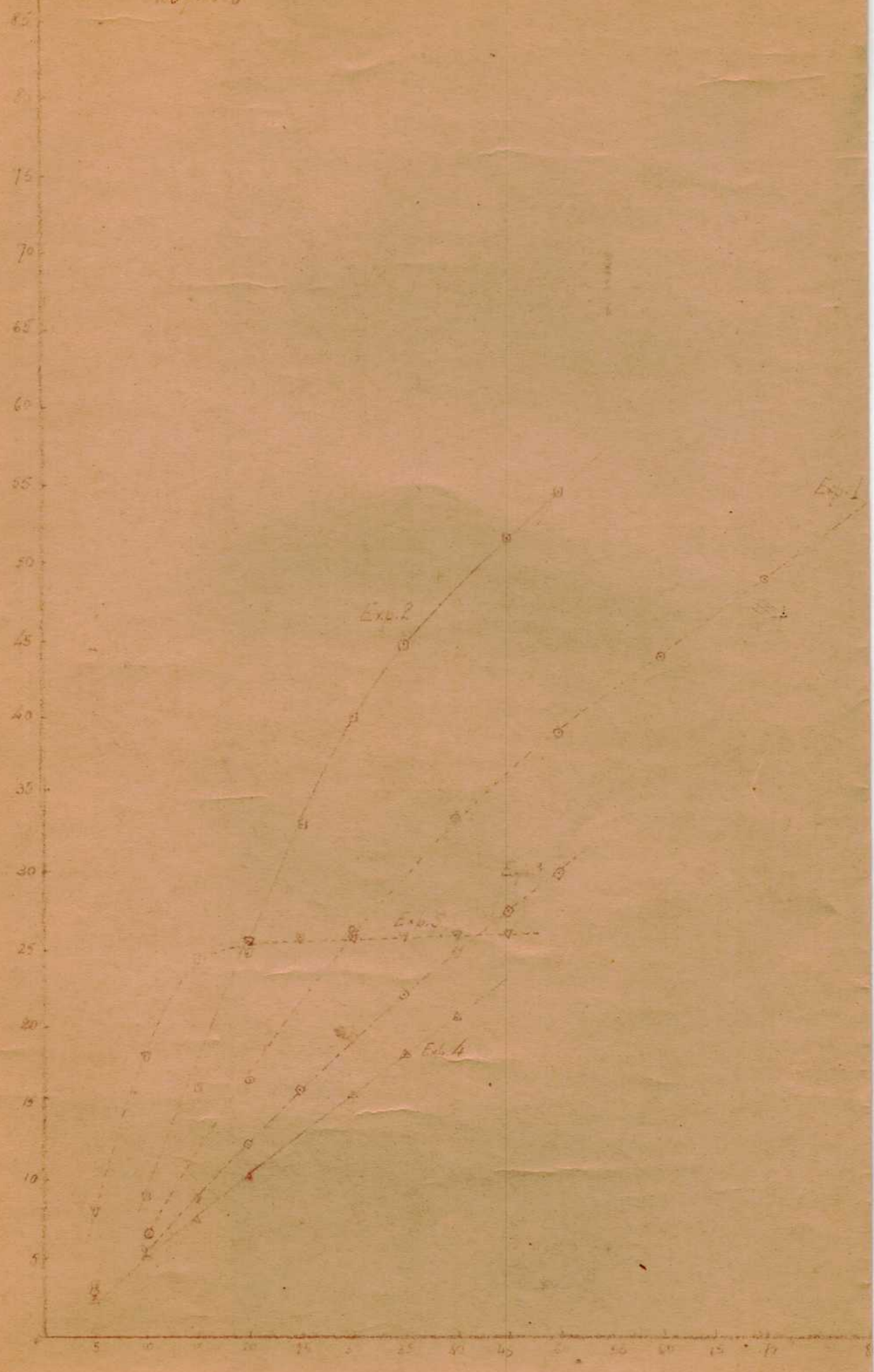
Se ha observado que dejando soluciones salinas en contacto con un intercambiador, en columna, la acidez del efluente al principio aumenta, para disminuir después hasta el valor que corresponde a la concentración salina, llegándose entonces al intercambio equivalente. Dejando en contacto agua con el intercambiador se obtienen curvas similares.

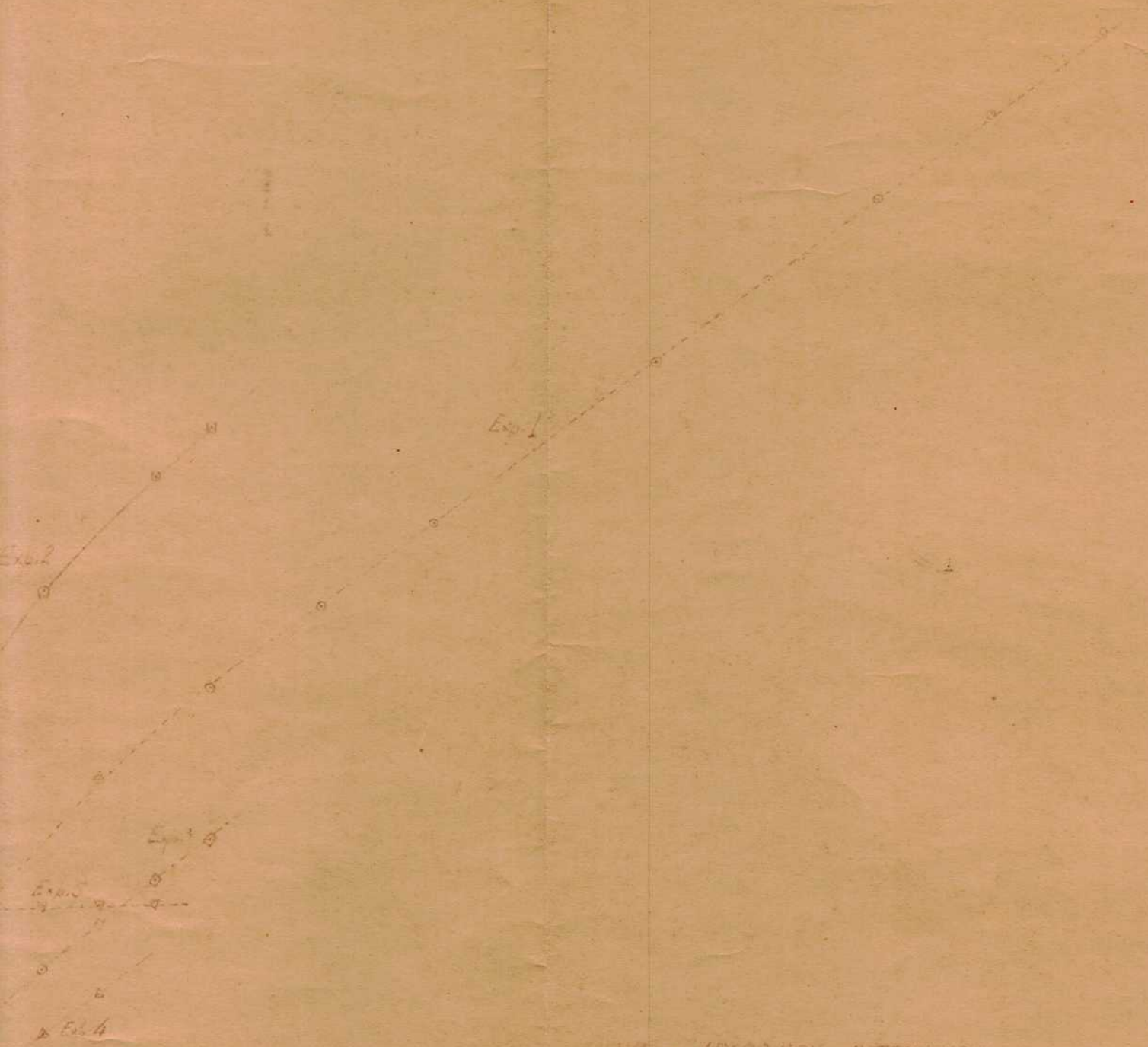
La altura de la curva de acidez en función del número de la muestra, para muestras de igual volumen, varía proporcionalmente con el tiempo de contacto de la solución con el intercambiador, usen-

de la misma solución.

Las curvas obtenidas colocando en ordenadas las medidas totales en función de los volúmenes son del tipo de la isoterma de adsorción de FREUNDLICH, notándose más esta semejanza cuando se coloca agua en contacto con el intercambiador, ya que en este caso no hay intercambio.

ml. H₂O 200 No. of 1000





CURVA de ADSORCIÓN e INTERCAMBIO

RESINA PL9 (CARBÓN SULFONADO)
 ALTURA: 20cm DIAM. EXTERIOR: 18cm
 DIAM. INTERIOR: 15cm PESO: 20.00 gr
 (Exp. 5 - Abscisas: ml HONa N/10)

Column Total (l)

25 40 45 50 55 60 65 70 80 90 100 110 120 130 140 150

CURVAS DE AGOTAMIENTO

Al hacer pasar una solución a través de una columna de intercambiador, en nuestro caso de cationes, se obtienen en el efluente líquidos ácidos. Se denomina capacidad total de intercambio a la cantidad total de sal que puede intercambiar un gramo de intercambiador. Para fines analíticos, interesa conocer la capacidad de intercambio analítica, es decir la cantidad de sal que es intercambiada por gramo de resina, dentro de ciertos límites de error, fijados por el experimentador, de acuerdo a la exactitud del método.

Mediante estas curvas de agotamiento puede observarse la forma en que varía la acidez del efluente en función de los volúmenes del mismo, y puede calcularse la capacidad del intercambiador para ser usado en fines analíticos. En nuestro caso interesa conocer la capacidad de intercambio cuantitativa y no la total.

Se han empleado en estas experiencias dos tipos de intercambiadores: Resina PL9 (Carbón sulfonado) y Resina Ionac C-200.

Con el carbón sulfonado se han usado dos columnas, similares en su tipo, pero diferentes en su tamaño.

Para calcular la capacidad de intercambio se ha empleado el método de integración por pesada, que a pesar de ser algo incómodo es el único aplicable.

Experiencia 1.

Resina: PL9 (Carbón sulfonado)

Peso de resina introducida en la columna: 20.08 gr.

Altura de la columna de intercambiador antes de la regeneración: 17.5 cm.

Altura de la columna de intercambiador después de la regeneración: 18.0 cm.

Diámetro interior de la columna: 1.5 cm.

Regenerado con 100 ml. HCl 0.2 N.

Lavado con 250 ml. de agua.

Pérdidas por lavado en contracorriente: 0.49 gr. = 2.4 %

Peso del intercambiador en la columna: 19.59 gr.

Volumen de las muestras extraídas: 50 ml. %.

Solución empleada: 0.4342 gr SO_4Na_2 /l. solución = 5 meq/l.

Cantidad de HONa N/10 correspondiente a muestras de 50 ml. de la solución de sulfato de potasio: 2.46 ml.

| Muestra N° | ml HONa N/10 | Muestra N° | ml HONa N/10 |
|------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| 1 | 2.27 | 22 | 2.35 |
| 2 | 2.23 | 23 | 2.45 |
| 3 | 2.20 | 24 | 2.37 |
| 4 | 2.28 | 25 | 2.43 |
| 5 | 2.27 | 26 | 2.37 |
| 6 | 2.37 | 27 | 2.38 |
| 7 | 2.31 | 28 | 2.41 |
| 8 | 2.33 | 29 | 2.40 |
| 9 | 2.31 | 30 | 2.37 |
| 10 | 2.29 | 31 | 2.37 |
| 11 | 2.31 | 32 | 2.33 |
| 12 | 2.33 | 33 | 2.38 |
| 13 | 2.31 | 34 | 2.38 |
| 14 | 2.35 | 35 | 2.39 |
| 15 | 2.43 | 36 | 2.38 |
| 16 | 2.37 | 37 | 2.33 |
| 17 | 2.33 | 38 | 2.33 |
| 18 | 2.36 | 39 | 2.36 |
| 19 | 2.33 | 40 | 2.27 |
| 20 | 2.32 | 41 | 2.27 |
| 21 | 2.35 | 42 | 2.19 |

| Muestra N° | ml HONa N/10 | Muestra N° | ml HONa N/10 |
|------------|--------------|------------|--------------|
| 43 | 2.25 | 51 | 1.15 |
| 44 | 2.05 | 52 | |
| 45 | 2.05 | 53 | 1.04 |
| 46 | 2.05 | 54 | 0.86 |
| 47 | 2.05 | 55 | 0.73 |
| 48 | 1.96 | 56 | 0.68 |
| 49 | 1.47 | 57 | 0.60 |
| 50 | 1.34 | | |

CALCULO DE LA CAPACIDAD DEL INTERCAMBIADOR:

Papel patrón: 37cm. x 26.5 cm. pesa 3.9720 gr.

En escala corresponde: Abscisa: 61.66 muestras de 50 ml. %.

Ordenadas: 2.65 ml. HONa N/10.

Papel experiencia pesa 2.3150 gr. (Se consideró entre muestras 1 y 42)

(Se dibuja la curva sobre papel milimetrado, se recorta tomando como límites de abscisa los que se consideran convenientes, y se pesa)

$$\frac{3.972}{61.666 \times 2.65} = \frac{2.315}{X}$$

$$\log 2.315 = .36455$$

$$" 2.65 = .42325$$

$$" 61.666 = \underline{1.78004}$$

$$2.56784$$

$$" 3.972 = \underline{.59901}$$

$$\log X = " 93.076 = 1.96883$$

$$" 8.7126 = .94015$$

$$" 0.001 = \underline{3.00000}$$

$$\log Y = " 0.8109 = \underline{1.90898}$$

$$\frac{1000 \text{ ml HONa N/10}}{8.7126 \text{ gr SO}_4\text{K}_2} = \frac{93.076}{Y}$$

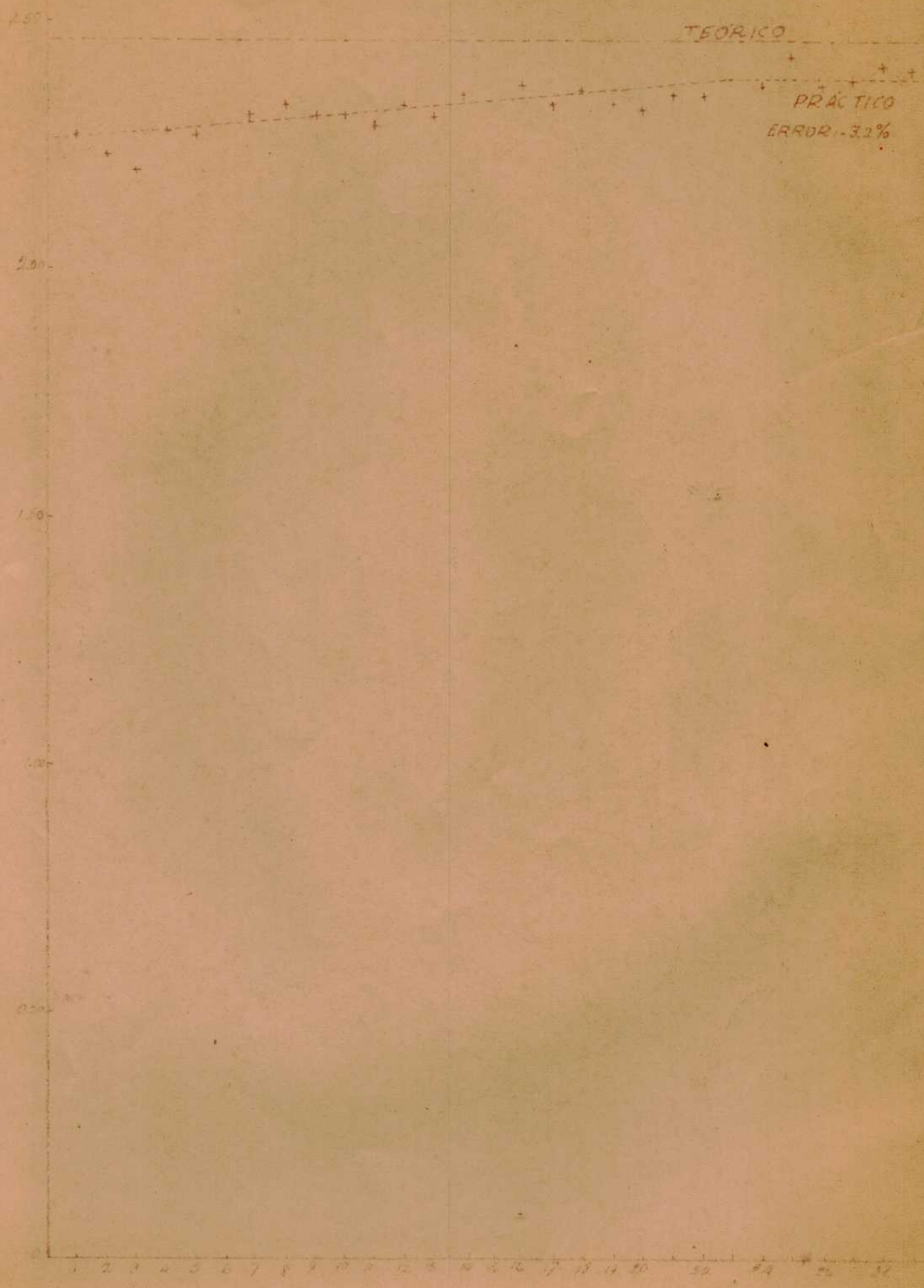
$$" 19.59 = \underline{1.29203}$$

$$\log Z = " 0.0414 = \underline{2.61695}$$

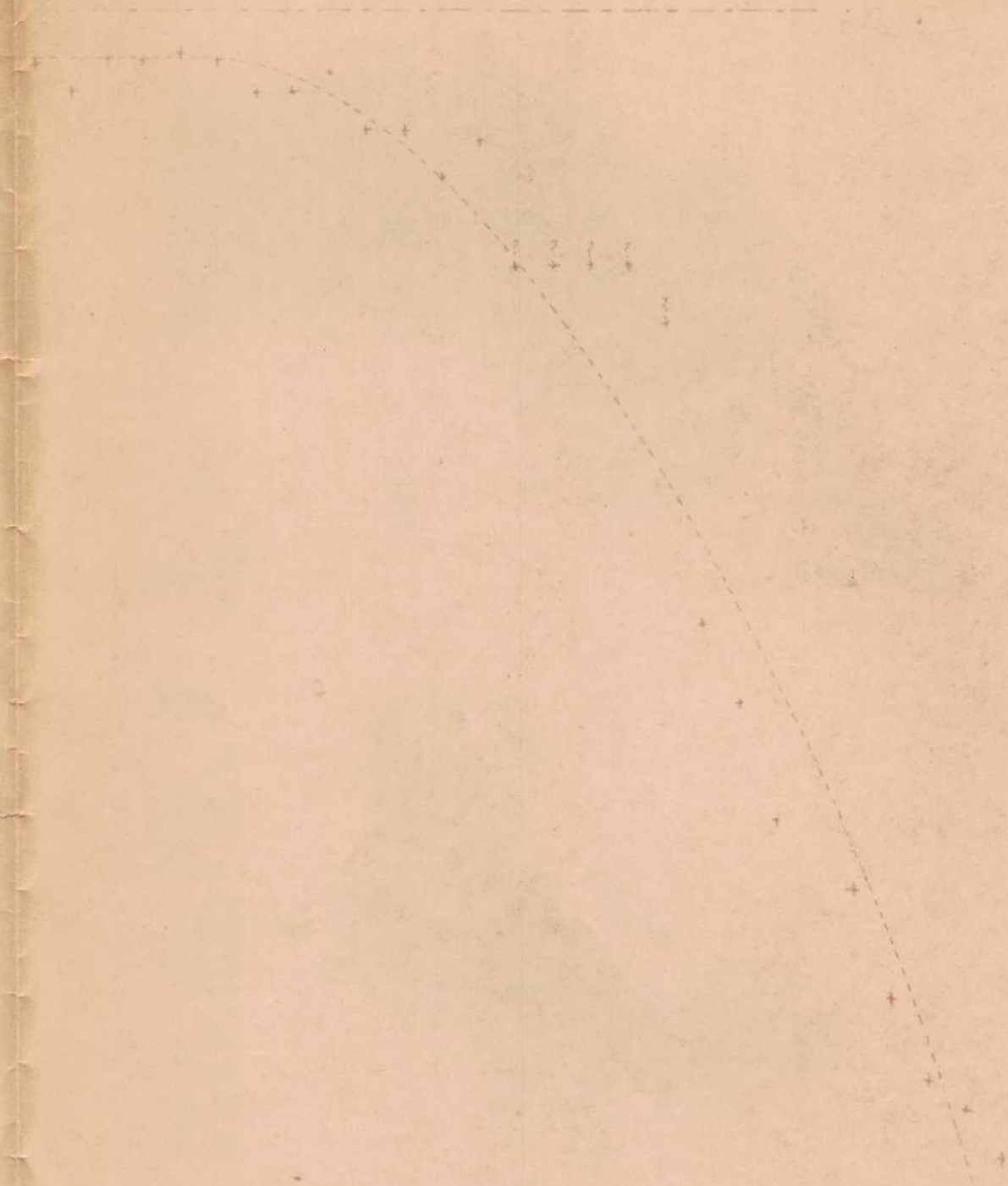
$$\frac{0.8109 \text{ gr SO}_4\text{K}_2}{19.59 \text{ gr. resina}} = \frac{Z}{1 \text{ gr. resina}}$$

Capacidad del intercambiador: 0.041 gr SO_4K_2 /gramo de resina.

* ml H₂O en 0.1 N / 0.020



PRÁCTICO
ERROR - 3.2%



CURVA de AGOTAMIENTO

RESINA PL9 (CARBON SULFONADO)

ALZURA 17.5 cm DIAM. EXT. 1.8 cm
DIAM. INT. 1.5 cm PESO 120.08 g
EXPL.

g de agua (50 ml %)

26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40

Experiencia 2.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón Sulfonado)

Peso de la resina introducida en la columna: 19.59 gr.

Diámetro interior de la columna: 1.5 cm.

Altura de la columna de intercambiador: 16 cm.

Regenerado con 100 ml. HCl aproximadamente 0.2 N.

Lavado con 250 ml. de agua.

Pérdidas por lavado en contracorriente: 0.35 gr. a 1.8 %

Peso de la resina en la columna: 19.27 gr.

Volumen de las muestras extraídas: 50 ml. %

Velocidad de pasaje: 100 ml/10 minutos.

Solución empleada: 0.4345 gr SO_4K_2 / litro solución, aproximadamente 5 meq/l.

Cantidad de HONa 0.02 N, correspondiente a muestras de 50 ml. de la solución empleada: 12.29 ml.

(El intercambiador, carbón sulfonado, usado en esta experiencia es el mismo usado en la experiencia anterior, previamente regenerado).

| Muestra N° | ml HONa 0.02 N | Muestra N° | ml HONa 0.02 N |
|------------|----------------|------------|----------------|
| 1 | 8.08 | 10 | 11.74 |
| 2 | 9.74 | 11 | 11.77 |
| 3 | 11.37 | 12 | 11.73 |
| 4 | 11.70 | 13 | 11.85 |
| 5 | 11.77 | 14 | 11.84 |
| 6 | 11.73 | 15 | 11.79 |
| 7 | 11.90 | 16 | 11.80 |
| 8 | 11.85 | 17 | 11.79 |
| 9 | 11.76 | 18 | 11.81 |

| Muestra N° | ml HONa 0.02N | Muestra N° | ml HONa 0.02 N |
|------------|---------------|------------|----------------|
| 19 | 11.80 | 35 | 11.79 |
| 20 | | 36 | |
| 21 | | 37 | |
| 22 | 11.87 | 38 | 11.79 |
| 23 | 11.80 | 39 | 11.70 |
| 24 | 11.87 | 40 | 11.85 |
| 25 | 11.78 | 41 | 11.52 |
| 26 | 11.78 | 42 | 11.48 |
| 27 | 11.87 | 43 | 11.20 |
| 28 | 11.78 | 44 | 10.85 |
| 29 | 11.80 | 45 | 10.55 |
| 30 | 11.85 | 46 | 10.06 |
| 31 | 11.58 | 47 | 9.60 |
| 32 | 11.58 | 48 | 8.97 |
| 33 | 11.66 | 49 | 8.48 |
| 34 | 11.76 | | |

CALCULO DE LA CAPACIDAD DEL INTERCAMBIADOR

Papel patrón: 5.9720 gr.

En escala corresponde: abscisas: 37 muestras de 50 ml. %.

ordenadas: 2.65 ml. HONa 0.02N

Peso papel experiencia 2: 5.0116 gr. (Comienza a partir de 8.40 ml. HONa 0.02N, con un ancho de 37 muestras)

$$\frac{3.9720}{37 \times 2.65} = \frac{5.0116}{X_1}$$

$$\log 5.0116 = 0.69997$$

$$" 37 = 1.56820$$

$$" 2.65 = \underline{0.42325}$$

$$2.69142$$

$$" 3.9720 = \underline{0.59901}$$

$$\log X_1 = " 123.71 = 2.09241$$

$$X_2 = 37 \times 2.65 = 310.80$$

$$X = X_1 + X_2 = 434.51$$

$$\frac{1000 \text{ ml } H_2O \text{ } 0.02N}{1.74252 \text{ gr } SO_4K_2} = \frac{434.51}{Y}$$

$$\log 434.51 = 2.63800$$

$$" 1.74252 = 0.24118$$

$$" 0.001 = \underline{3.00000}$$

$$\log Y = " 0.75715 = 1.87918$$

$$" 19.22 = \underline{1.28375}$$

$$\log Z = " 0.0394 = 2.59543$$

$$\frac{0.75715 \text{ gr } SO_4K_2}{19.22 \text{ gr resina}} = \frac{Z}{1 \text{ gr resina}}$$

Capacidad del intercambiador: 0.039 gr SO_4K_2 /grano.

Experiencia 3.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Peso de intercambiador introducido en la columna: 19.22 gr.

Altura de la columna de intercambiador: 16 cm.

Diámetro interior de la columna: 1.5 cm.

Regenerado con 100 ml. HCl aproximadamente 0.2N.

Lavado con 250ml de agua.

Velocidad de pasaje de agua de lavado: 85 ml./10 minutos.

Pérdidas por lavado en contracorriente: 0.26 gr. aproximadamente
1.5 %.

Peso de intercambiador en la columna: 18.94 gr.

Volumen de muestras extraídas: 50 ml %.

Velocidad de pasaje de la solución: 118 ml/10 minutos.

Solución empleada: 0.4351 gr $SO_4 K_2$ /litro solución, aproximadamente
5 meq/l.

Cantidad de $HONa$ 0.02N correspondiente a muestras de 50 ml. de
la solución de sulfato de potasio empleada: 12.34 ml.

(El intercambiador usado en esta experiencia es el mismo usado
en la experiencia anterior, previamente regenerado.)

| Muestra N° | ml $HONa$ 0.02N | Muestra N° | ml $HONa$ 0.02N |
|------------|-----------------|------------|-----------------|
| 1 | 11.86 | 9 | 11.09 |
| 2 | 11.12 | 10 | 11.10 |
| 3 | 11.00 | 11 | 11.17 |
| 4 | 11.00 | 12 | 11.12 |
| 5 | 10.86 | 13 | |
| 6 | 10.86 | 14 | 11.22 |
| 7 | | 15 | 11.25 |
| 8 | 10.99 | 16 | 11.30 |

| Muestra N° | ml HONa 0.02N | Muestra N° | ml HONa 0.02N |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 17 | 11.33 | 34 | 11.71 |
| 18 | 11.38 | 35 | 11.64 |
| 19 | 11.40 | 36 | 11.51 |
| 20 | 11.45 | 37 | 11.66 |
| 21 | 11.36 | 38 | 11.65 |
| 22 | 11.45 | 39 | 11.57 |
| 23 | 11.48 | 40 | 11.63 |
| 24 | 11.48 | 41 | 11.58 |
| 25 | 11.61 | 42 | 11.54 |
| 26 | 11.61 | 43 | 11.43 |
| 27 | 11.61 | 44 | 11.34 |
| 28 | 11.64 | 45 | 11.15 |
| 29 | 11.64 | 46 | 10.87 |
| 30 | 11.68 | 47 | 10.72 |
| 31 | 11.64 | 48 | 10.52 |
| 32 | 11.68 | 49 | 10.35 |
| 33 | 11.67 | | |

Los elevados valores iniciales y la posterior disminución de la acidez son debidos a que el intercambiador, después de regenerado y lavado, fué dejado 24 horas con agua, comenzando la experiencia sin eliminar previamente esta agua, en contacto con el intercambiador.

Experiencia 4.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Peso del intercambiador: 18.94 gr.

Altura de la columna de intercambiador: 16 cm.

Díámetro interior de la columna: 1.5 cm.

Regenerado con 100 ml. GNH aproximadamente 0.1N

Lavado con 250 ml. de agua.

No se lavó en contracorriente.

Volumen de muestras extraídas: 50 ml %.

Velocidad de pasaje de la solución: 55 ml/10 minutos.

Solución empleada: 0.4350 gr SO_4K_2 /litro solución, aproximadamente 5 meq/l.

Cantidad de HONa 0.02N equivalente a muestras de 50 ml. de la

solución de sulfato de potasio empleada: 12.56 ml.

(El intercambiador usado en la experiencia es el mismo usado en la experiencia anterior, previamente regenerado).

| Muestra N° | ml HONa 0.02N | Muestra N° | ml HONa 0.02N |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | 2.91 | 13 | 9.20 |
| 2 | 5.40 | 14 | 9.27 |
| 3 | 5.90 | 15 | 9.42 |
| 4 | 6.10 | 16 | 9.63 |
| 5 | 6.82 | 17 | 9.67 |
| 6 | 6.82 | 18 | 9.81 |
| 7 | 7.26 | 19 | 9.85 |
| 8 | 7.26 | 20 | |
| 9 | 8.31 | 21 | 10.05 |
| 10 | 8.43 | 22 | 10.09 |
| 11 | 8.66 | 23 | 10.09 |
| 12 | 8.87 | 24 | 10.15 |

| Muestra N° | ml HONa 0.02N | Muestra N° | ml HONa 0.02N |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 25 | 10.15 | 29 | 10.27 |
| 26 | 10.15 | 30 | |
| 27 | 10.21 | 31 | 10.31 |
| 28 | 10.33 | | |

Se observa en esta experiencia, que ni aún aproximadamente se llega a un grado aceptable de uniformidad en los valores de las acideces, y que éstas varían continuamente, estando siempre muy por debajo de los valores cuantitativos. Por lo demás, esto queda muy de manifiesto en las curvas de equilibrio (ver más adelante).

Esta anomalía es debida a que en la regeneración del intercambiador se ha usado 100 ml. de ácido clorhídrico, aproximadamente décimo normal, en lugar de 100 ml. del ácido 0.2N, como se había usado en experiencias precedentes, cantidad insuficiente para intercambiar las cationes K^+ por H^+ .

Experiencia 5.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Peso de intercambiador introducido en la columna: 18.94 gr.

Altura de la columna de intercambiador: 1.5 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Regenerado con 100 ml HCl 0.2N. Velocidad de pasaje: 70ml/10 min

Lavado con 250 ml. de agua. Velocidad de pasaje: 55 ml/10 min.

Pérdidas por lavado en contracorriente: 0.34 gr., aproximadamente 1.8 %.

Peso real de resina en la columna: 18.60 gr.

Volumen de muestras extraídas: 50 ml %.

Velocidad de pasaje de la solución salina: 140 ml/10 min.

Solución empleada: 0.4343 gr. SO_4K_2 /litro solución, aproximadamente 5 meq/l.

Cantidad de HONa 0.02N equivalente a muestras de 50 ml. de la solución de sulfato de potasio usada: 12.32 ml.

(El intercambiador usado en esta experiencia es el mismo usado en la experiencia anterior, previamente regenerado.)

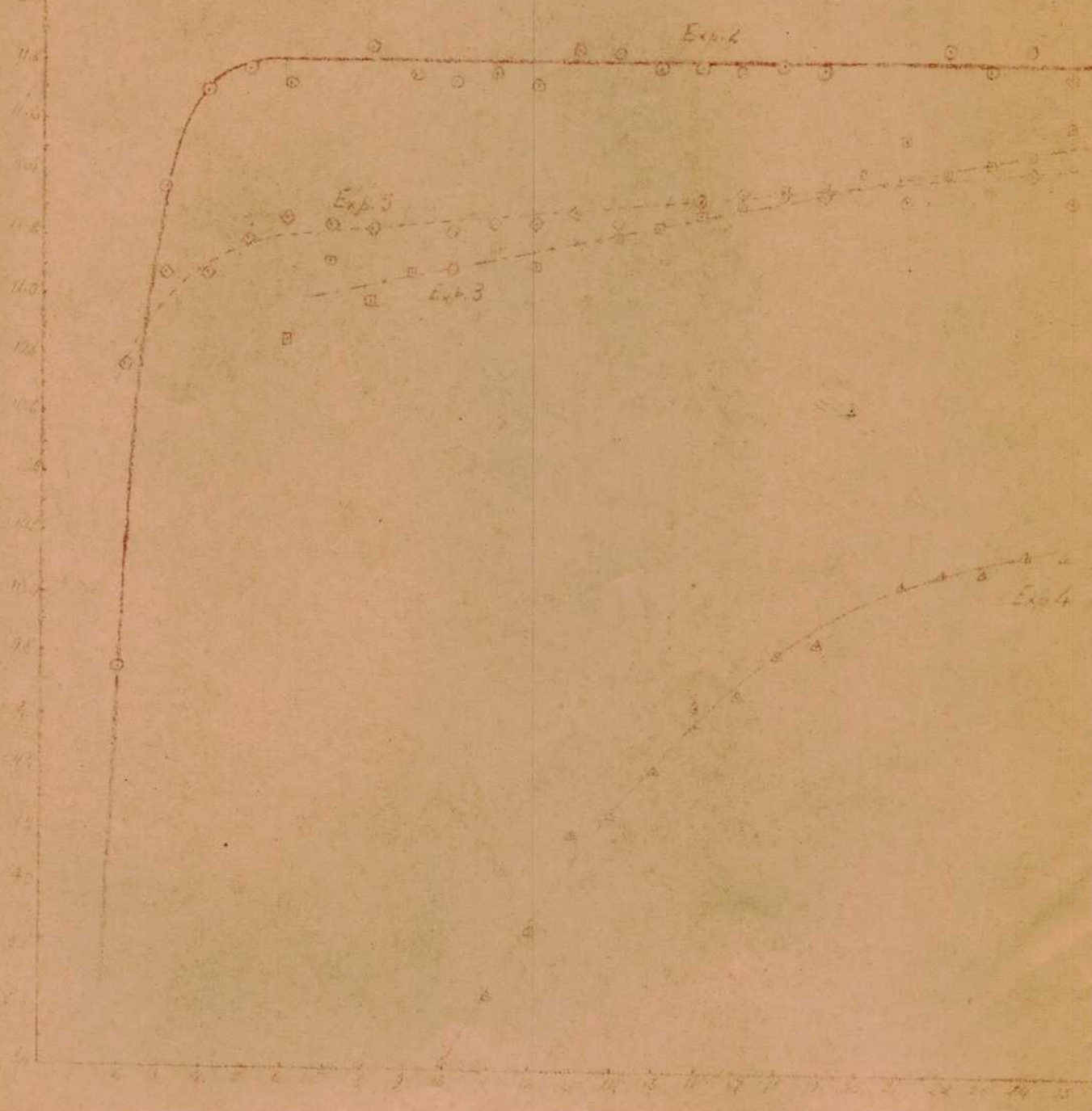
| Muestra N° | ml HONa 0.02N | Muestra N° | ml HONa 0.02N |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | 6.67 | 10 | 11.23 |
| 2 | 10.76 | 11 | 11.26 |
| 3 | 11.08 | 12 | 11.26 |
| 4 | 11.08 | 13 | 11.30 |
| 5 | 11.20 | 14 | 11.27 |
| 6 | 11.27 | 15 | |
| 7 | 11.25 | 16 | 11.34 |
| 8 | 11.24 | 17 | 11.37 |
| 9 | | 18 | 11.37 |

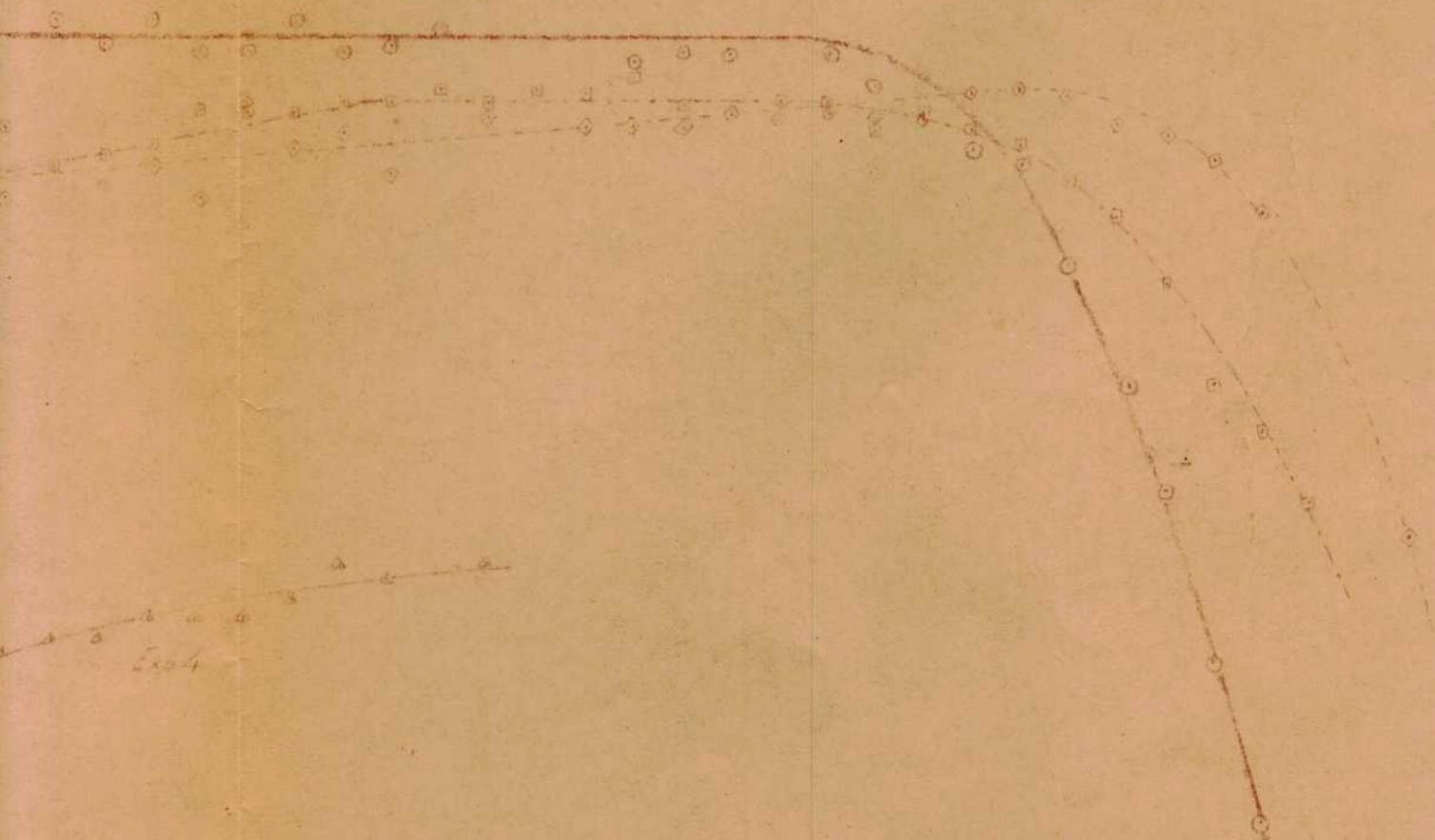
| Muestra N° | ml HONa 0.02N | Muestra N° | ml HONa 0.02N |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 19 | 11.37 | 38 | 11.62 |
| 20 | | 39 | 11.61 |
| 21 | 11.57 | 40 | 11.61 |
| 22 | 11.26 | 41 | 11.68 |
| 23 | 11.40 | 42 | 11.70 |
| 24 | 11.45 | 43 | 11.68 |
| 25 | 11.36 | 44 | 11.60 |
| 26 | 11.63 | 45 | 11.57 |
| 27 | 11.50 | 46 | 11.51 |
| 28 | 11.55 | 47 | 11.36 |
| 29 | 11.43 | 48 | |
| 30 | 11.68 | 49 | 10.43 |
| 31 | 11.60 | 50 | 10.21 |
| 32 | 11.50 | 51 | 9.77 |
| 33 | 11.58 | 52 | 9.13 |
| 34 | 11.58 | 53 | 8.84 |
| 35 | 11.58 | 54 | 7.50 |
| 36 | 11.62 | 55 | 6.86 |
| 37 | 11.60 | | |

ml 110.00 0.024

11.0
11.2
11.4
11.6
11.8
12.0
12.2
12.4
12.6
12.8
13.0

Table
Exp. 2 Error 0.5%
Exp. 3 Error 0.9%





CURVAS DE ADSORCIÓN

RESINA PL9 (carbón Sulfonado)

Altura: 16 m. Diam. Est: 1.8 m.

Diam. Sit: 1.5 m. Pasa: 32-39

Exp. 2 - 1ª Regeneración: 100 m³ HCl = 0.2 N

Exp. 3 - 2ª " " 100 m³ HCl = 0.2 N

Exp. 4 - 3ª " " 100 m³ HCl = 0.1 N

Exp. 5 - 4ª " " 100 m³ HCl = 0.2 N

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200

Experiencia 6.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Peso del intercambiador: 54.145 gr.

Altura de la columna del intercambiador: 40 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Regenerado con 100 ml HCl aproximadamente 1 N.

Lavado con 500 ml de agua.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml. %.

Solución empleada: 0.9366 gr ClNa/litro solución. Por titulación corresponde a 565 ppm. de Cl⁻.

Cantidad de HONa 0.01 N correspondiente a muestras de 25 ml. de la solución usada: 39.83 ml.

Velocidad de pasaje de la solución: 100 ml/ 10 minutos.

| Muestra N° | ml HONa 0.01N | Muestra N° | ml HONa 0.01N |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 1 | 1.87 | 14 | 40.55 |
| 2 | 5.28 | 15 | 40.55 |
| 3 | 33.10 | 16 | 40.55 |
| 4 | 34.10 | 17 | 40.55 |
| 5 | 37.82 | 18 | 40.50 |
| 6 | 40.03 | 19 | 40.55 |
| 7 | 40.19 | 20 | 40.52 |
| 8 | 40.31 | 21 | 40.55 |
| 9 | 40.40 | 22 | |
| 10 | 40.42 | 23 | 40.55 |
| 11 | 40.55 | 24 | |
| 12 | 40.50 | 25 | |
| 13 | 40.53 | 26 | 40.55 |

| Muestra N° | ml HONa 0.01 N | Muestra N° | ml HONa 0.01 N |
|------------|----------------|------------|----------------|
| 27 | 40.51 | 54 | 40.55 |
| 28 | 40.55 | 55 | |
| 29 | 40.58 | 56 | |
| 30 | 40.55 | 57 | |
| 31 | 40.56 | 58 | 40.54 |
| 32 | 40.62 | 59 | 40.56 |
| 33 | 40.49 | 60 | 40.56 |
| 34 | 40.55 | 61 | 40.46 |
| 35 | 40.60 | 62 | |
| 36 | 40.56 | 63 | |
| 37 | 40.56 | 64 | |
| 38 | 40.56 | 65 | |
| 39 | 40.59 | 66 | |
| 40 | 40.53 | 67 | 40.56 |
| 41 | 40.53 | 68 | 40.18 |
| 42 | | 69 | 40.08 |
| 43 | | 70 | 39.94 |
| 44 | | 71 | 39.79 |
| 45 | | 72 | 39.93 |
| 46 | 40.56 | 73 | 39.81 |
| 47 | 40.56 | 74 | 39.66 |
| 48 | 40.52 | 75 | 39.66 |
| 49 | 40.64 | 76 | 39.40 |
| 50 | 40.53 | 77 | 39.40 |
| 51 | 40.55 | 78 | 39.14 |
| 52 | 40.52 | 79. | 39.01 |
| 53 | 40.55 | 80 | 38.88 |

| Muestra N° | ml HONa 0.01N | Muestra N° | ml HONa 0.01N |
|------------|---------------|------------|---------------|
| 81 | 38.64 | 84 | |
| 82 | 38.58 | 85 | 37.84 |
| 83 | | | |

CALCULO DE LA CAPACIDAD

Papel patrón: 3.9720 gr.

En escala corresponde: abscisas: 74 muestras de 25 ml. %.

ordenadas: 2.65 ml HONa 0.01N

Papel experiencia 6 pesa: 1.796 gr. Comienza en 39.20 ml HONa 0.01N, con un ancho de 71 muestras.

$$\frac{3.972}{74 \times 2.65} = \frac{1.796}{X_1}$$

$$\log 1.796 = 0.25431$$

$$" 74 = 1.86923$$

$$" 2.65 = \underline{0.42325}$$

$$2.54679$$

$$" 3.972 = \underline{0.59901}$$

$$\log X_1 = " 88.67 = 1.94778$$

$$X_2 = 71 \times 39.20 = 2783.20$$

$$X = X_1 + X_2 = 2871.87$$

$$\frac{1000 \text{ ml HONa } 0.01 \text{ N}}{0.87126 \text{ gr } SO_4K_2} = \frac{2871.87}{Y}$$

$$\log 2871.87 = 3.45816$$

$$" 0.87126 = 1.94015$$

$$" 0.001 = \underline{3.00000}$$

$$\log Y = " 2.5021 = 0.39831$$

$$" 54.145 = \underline{1.73356}$$

$$\frac{2.5021 \text{ gr } SO_4K_2}{55.145 \text{ gr resina}} = \frac{Z}{1 \text{ gr. resina}}$$

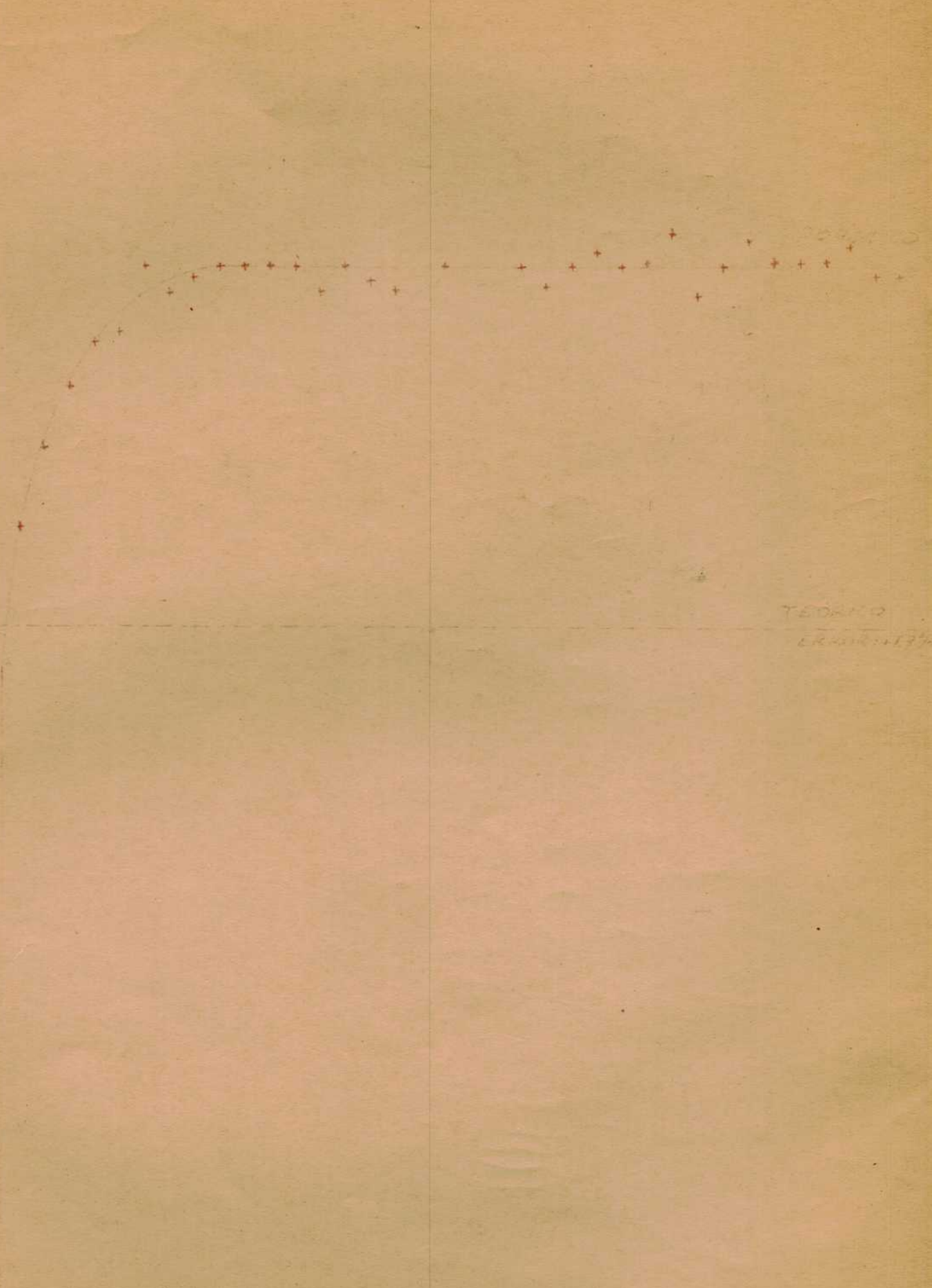
$$\log Z = " 0.0462 = 2.66475$$

La capacidad del intercambiador es de 0.046 gr SO_4K_2 /gramo.

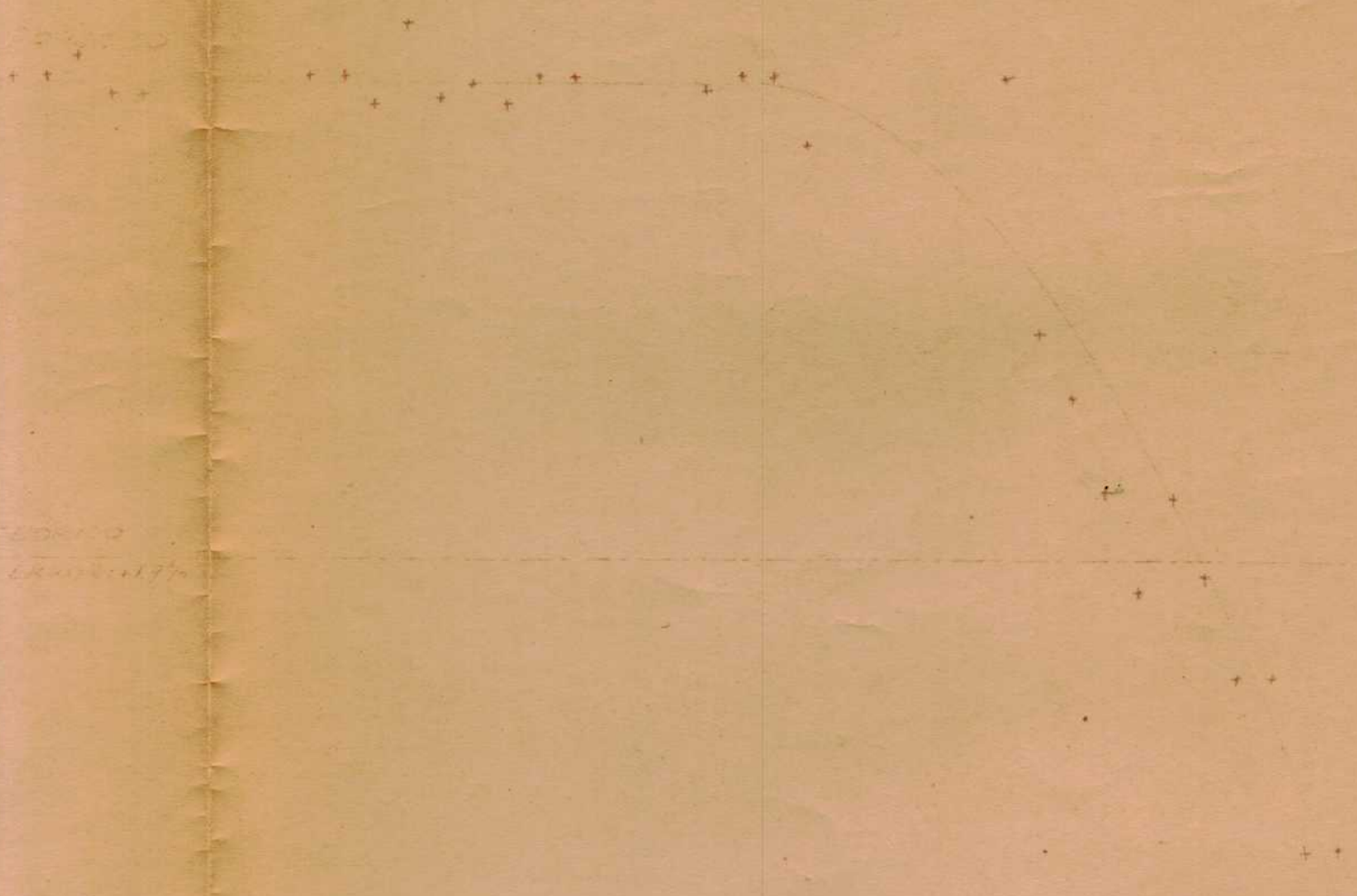
ml H₂O / 100g

41.00
40.50
40.00
39.50
39.00
38.50

5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50



TEORNO
L. 1917



CURVA DE AGOTAMENTO

RESINA PL3 (CABEN 3000000)
 ALTURA: 40 cm. DIAM. EXT.: 2 cm.
 DIAM. INT.: 1 cm. PESO: 25 g.

20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42° 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78

Experiencia 7.

Intercambiador: Resina Ionac C-200 (Catión)

Peso del intercambiador: 23.62 gr.

Altura de la columna del intercambiador: 40 cm.

Diámetro de la columna (Interior): 1.7 cm.

Regenerado con 120 ml HCl aproximadamente 1N.

Lavado con 500 ml de agua.

Volumen de las muestras extraídas: 50 ml. %.

Velocidad de pasaje de la solución: 150 ml/10 minutos.

Solución de cloruro de sodio empleada: Hasta muestra 11, según titulación: 565 ppm Cl'; desde muestra 12, según titulación: 570 ppm Cl'.

Cantidad de HONa 0.1N correspondiente a la solución de cloruro de sodio usada: hasta muestra 11: 7.96 ml.; desde muestra 12: 8.03 ml.

| muestra N° | ml HONa 0.1N | muestra N° | ml HONa 0.1N |
|------------|--------------|------------|--------------|
| 1 | | 13 | 8.19 |
| 2 | | 14 | 8.11 |
| 3 | 8.02 | 15 | 8.09 |
| 4 | 8.02 | 16 | 8.10 |
| 5 | 7.88 | 17 | 8.09 |
| 6 | 8.12 | 18 | 8.08 |
| 7 | 7.96 | 19 | 8.13 |
| 8 | 8.12 | 20 | 8.07 |
| 9 | 8.06 | 21 | 8.11 |
| 10 | 8.02 | 22 | 8.11 |
| 11 | 8.02 | 23 | 8.11 |
| 12 | 8.17 | 24 | 8.09 |

| Muestra N° | ml HONa 0.1N | Muestra N° | ml HONa 0.1N |
|------------|--------------|------------|--------------|
| 25 | 8.13 | 38 | 8.14 |
| 26 | 8.10 | 39 | 8.14 |
| 27 | 8.12 | 40 | 8.09 |
| 28 | 8.13 | 41 | 8.13 |
| 29 | 8.10 | 42 | 8.06 |
| 30 | 8.10 | 43 | 8.13 |
| 31 | 8.12 | 44 | 8.06 |
| 32 | 8.09 | 45 | 7.97 |
| 33 | 8.10 | 46 | |
| 34 | 8.10 | 47 | 7.99 |
| 35 | 8.10 | 48 | 7.92 |
| 36 | 8.10 | 49 | 7.88 |
| 37 | 8.08 | 50 | 7.80 |

CALCULO DE LA CAPACIDAD

Papel patrón: 3.972 gr.

En escala corresponde: abscisas: 53 muestras de 50 ml. X.

ordenadas: 2.65 ml. HONa 0.1N

Papel experiencia 7: 2.700 gr.

Comienza en 6.00 ml HONa 0.1N, con un ancho de 46 muestras.

$$\frac{3.972}{53 \times 2.65} = \frac{2.700}{X_1}$$

$$\begin{aligned} \log 2.700 &= 0.43136 \\ " 53 &= 1.72428 \\ " 2.65 &= \underline{0.42325} \\ &2.57889 \\ " 3.972 &= \underline{0.59901} \\ \log X_1 &= " 95.472 = 1.97988 \end{aligned}$$

$$X_2 = 46 \times 6.00 = 276.00$$

$$X = X_1 + X_2 = 95.47 + 276.00 = 371.47$$

$$\frac{1000 \text{ ml HONa } 0.1N}{8.7126 \text{ gr SO}_4\text{K}_2} = \frac{371.47}{Y}$$

$$\begin{aligned} \log 371.47 &= 2.56992 \\ " 8.7126 &= 0.94015 \\ " 0.001 &= \underline{3.00000} \end{aligned}$$

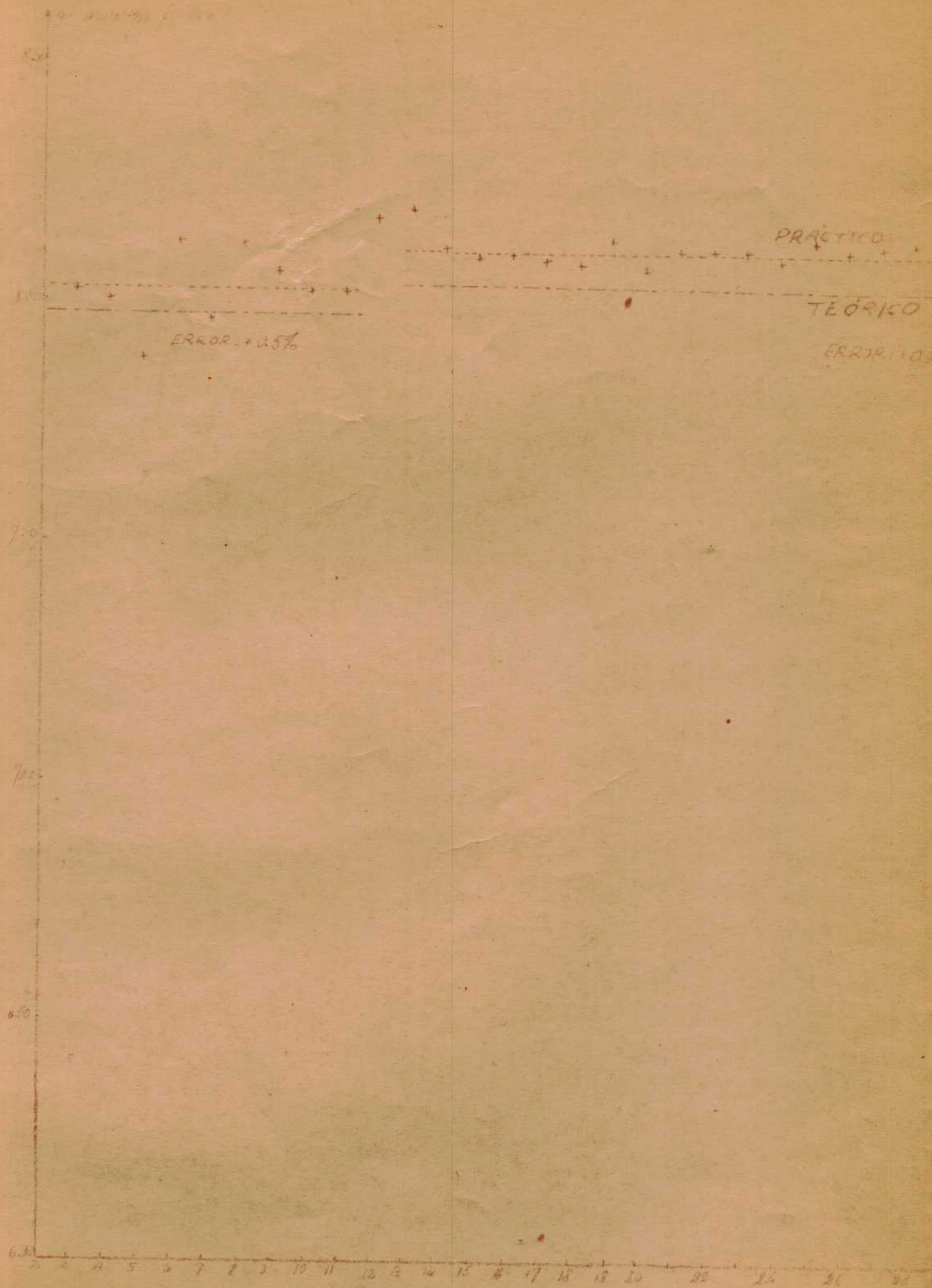
$$\log Y = " 3.2365 = 0.51007$$

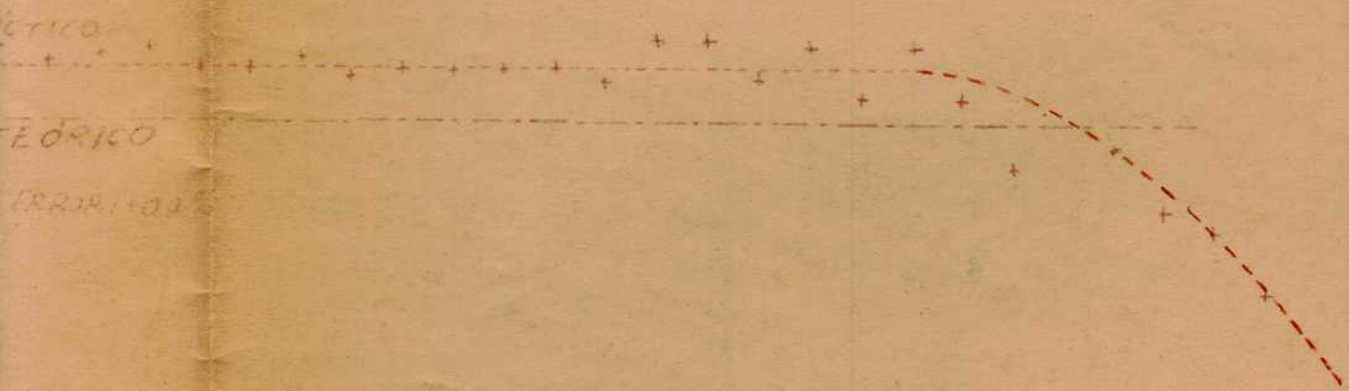
$$\frac{3.2365 \text{ gr SO}_4\text{K}_2}{23.62 \text{ gr resina}} = \frac{Z}{1 \text{ gr resina}}$$

$$" 23.62 = \underline{1.37328}$$

$$\log Z = " 0.1371 = 1.13679$$

Capacidad del intercambiador: 0.137 gr SO₄K₂/gramo.





CURVA DE AGOTAMIENTO

RESINA IONAC 6200
(KATION)

ALTURA: 40 cm DIAM. EXT. 2 cm

DIAM. INT.: 1.7 cm PESO: 23.62 g

26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50

CONCLUSIONES

Se ha observado que la capacidad del intercambiador carbón sulfonado, es aproximadamente 0.045 gr de sulfato de potasio por gramo, para ser usado en fines analíticos. Los límites tomados fueron, en la experiencia 2 del 95 % (la meseta de la curva da un error por defecto de 3.9 %), y en la experiencia 6 del 98 % del valor teórico. Este último límite es aceptable desde el punto de vista analítico.

Las pérdidas por lavado en contracorriente son muy significativas, pues sobre 20.08 gr. de resina, después de haberla agotado cuatro veces y de haberla lavado cuatro veces en contracorriente, llegaron a 1.48 gr., lo que representa aproximadamente 7.5 % del peso de la resina original, debiendo hacerse notar, que, por supuesto, las pérdidas son mayores en los primeros lavados.

En la primera serie de determinaciones, con columnas pequeñas se han observado valores por defecto, aumentando la diferencia en función del número de regeneraciones. En algunos casos no fué posible obtener una meseta. Empleando resina PL9 (Carbón sulfonado) en cantidad cerca de tres veces mayor que la usada en la serie de experiencias anteriores, los valores obtenidos tenían un pequeño exceso con respecto al teórico.

Empleando resina Ionac C-200, tomando como límites de error el 98.5 % del valor teórico, se observó, como era lógico suponer, una capacidad de intercambio netamente superior, que es de aproximadamente 0.14 gr. SO_4K_2 /gramo, es decir, más de tres veces mayor que para el carbón sulfonado.

En cuanto a los valores de intercambio observados, éstos han sido superiores a los teóricos, pero en cantidad muy pequeña, siendo el error menor de un uno por ciento.

VARIACION DE VELOCIDADES DE PASAJE

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura del intercambiador en la columna: 54 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Solución empleada: 0.9366 gr ClNa/litro solución.

Cl⁻ calculado: 568 ppm.

Cl⁻ titulado : 566 ppm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Experiencia 1.

Velocidad de pasaje: 50 ml/10 minutos.

| Muestra N° | ml HClNa 0.01N f: 1.244 |
|------------|-------------------------|
| 4 | 31.99 |
| 5 | 32.41 |
| 6 | 32.51 |
| 7 | 32.50 |
| 8 | 32.60 |
| 9 | 32.60 |
| 10 | 32.60 |

Cl⁻ hallado: 576 ppm.

Error: + 1.8 %

Experiencia 2.

Velocidad de pasaje: 375 ml/10 minutos

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.244 |
|------------|------------------------|
| 6 | 32.20 |
| 7 | 32.28 |
| 8 | 32.32 |
| 9 | 32.40 |
| 10 | 32.30 |
| 11 | 32.20 |

Cl⁻ hallado: 572 ppm.

Error: + 1.1 %

Experiencia 3.

Velocidad de pasaje: 71 ml/10 minutos

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.244 |
|------------|------------------------|
| 4 | 32.50 |
| 5 | 32.47 |
| 6 | 32.48 |
| 7 | 32.44 |
| 8 | 32.47 |
| 9 | 32.40 |
| 10 | 32.43 |

Cl⁻ hallado: 573 ppm.

Error: + 1.2 %

Intercambiador: Resina Iones C-200

Altura del intercambiador en la columna: 40 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Solución empleada: 0.9366 gr ClNa/litro solución.

Cl^o calculado: 568 ppm.

Cl^o titulado: 566 ppm.

Volumen de muestras extraídas: 25 ml. %.

Experiencia 1.

Velocidad de pasaje: 60 ml/10 minutos

Muestra N^o ml HONa 0.01N f: 1.244

| | |
|---|-------|
| 5 | 31.82 |
| 6 | 31.99 |
| 7 | 32.00 |
| 8 | 32.02 |
| 9 | 32.01 |

Cl^o hallado: 568 ppm.

Error: 0.3%

Experiencia 2.

Velocidad de pasaje: 250 ml/10 minutos

Muestra N^o ml HONa 0.01N f: 1.244

| | |
|----|-------|
| 6 | 32.10 |
| 7 | 32.17 |
| 8 | 32.13 |
| 9 | 32.15 |
| 10 | 32.18 |
| 11 | 32.15 |

Cl^o hallado: 370 ppm.

Error: ± 0.7 %

CONCLUSIONES

Tanto para el intercambiador resina PL9 (Carbón sulfonado), como para la Resina Iona C-200, habiendo cantidad suficiente de intercambiador, el intercambio cuantitativo para soluciones de intensidad iónica de, por lo menos, hasta 16 meq/l., es independiente de la velocidad de pasaje, no excediendo ésta de 40 ml/minuto para el carbón sulfonado, y de 30 ml/minuto para la resina Iona C-200.

La superficie de intercambio fue de unos 200 cm².

CURVAS DE EQUILIBRIO

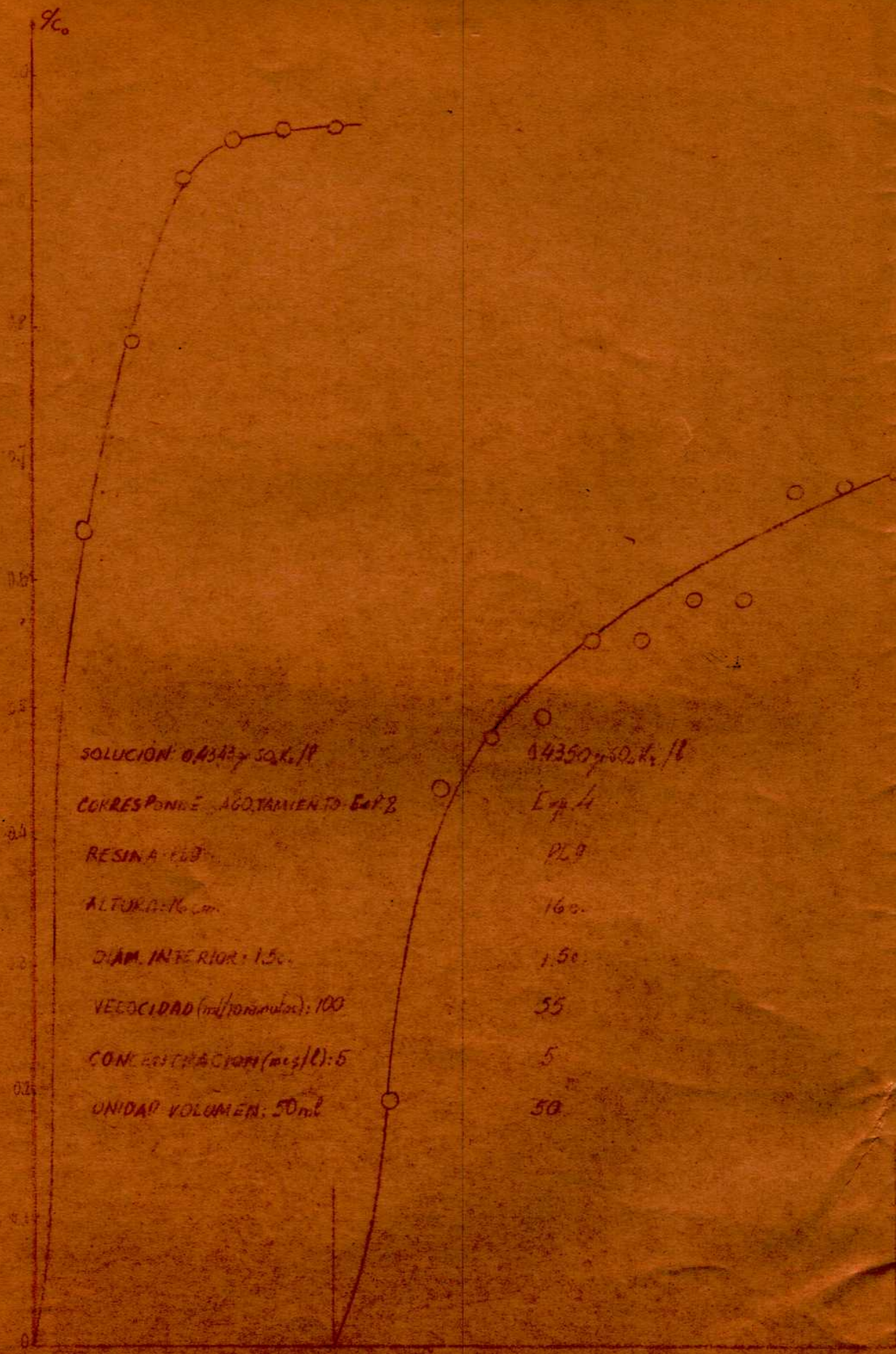
La eliminación del ión potasio (o ión sodio), en forma cuantitativa, en las experiencias precedentes, presente en el afluente y ausente en el efluente, se realizó haciendo pasar la solución a través de la columna de intercambiador, en su forma H, hasta que el catión K⁺ apareció en el efluente, según la técnica de "saturación" o "break-through".

Suponiendo que la afinidad de K⁺ por la resina sea mayor que la de H⁺,



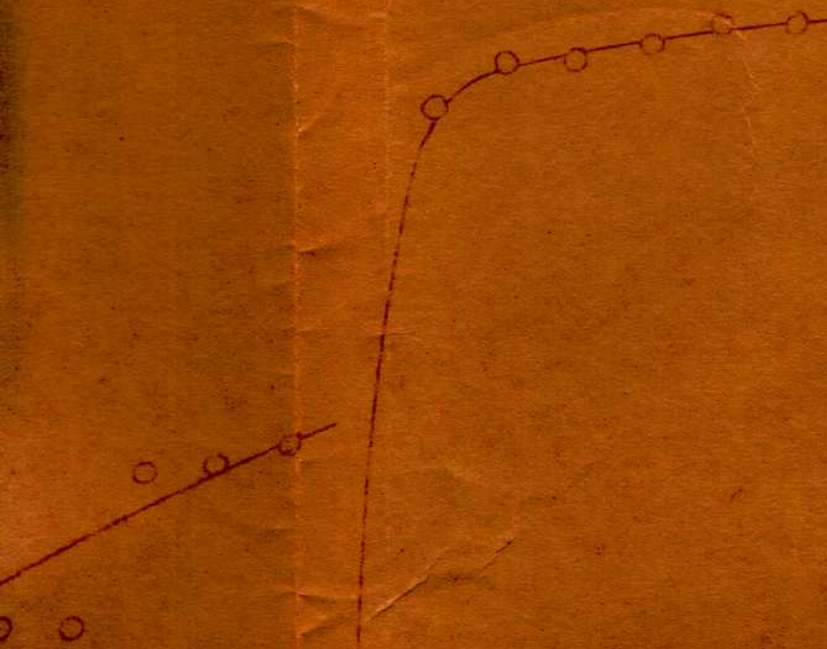
trabajando en condiciones de equilibrio, tendría lugar el intercambio iónico en todos los grupos iónicos del intercambiador, sucesivamente desde el nivel original hasta el fondo, y la concentración de K⁺ en el efluente sería cero hasta la total saturación de la resina, momento en el cual crecería instantáneamente hasta el valor que tiene la solución original.

Por diversas dificultades no han podido realizarse experiencias en este sentido, pero aprovechando datos de las experiencias anteriores y datos de determinación de sulfatos en aguas de consumo, se han dibujado curvas en las que figuran como abscisas los números de las muestras de efluente tomadas, y como ordenadas la relación entre la acidez hallada y la teórica (C/C₀).



SOLUCION: 0.4347 g SO₂/l
 CORRESPONDE AGOTAMIENTO Exp 2
 RESINA: E-8
 ALTURA: 16 cm.
 DIAM. INTERIOR: 1.50
 VELOCIDAD (ml/10 minutos): 100
 CONCENTRACION (mg/l): 5
 UNIDAD VOLUMEN: 50 ml

0.4350 g SO₂/l
 Exp 4
 PL 9
 160.
 1.50
 55
 5
 50



0.4363 gr. 50% H₂O

Exp. 5

PL9

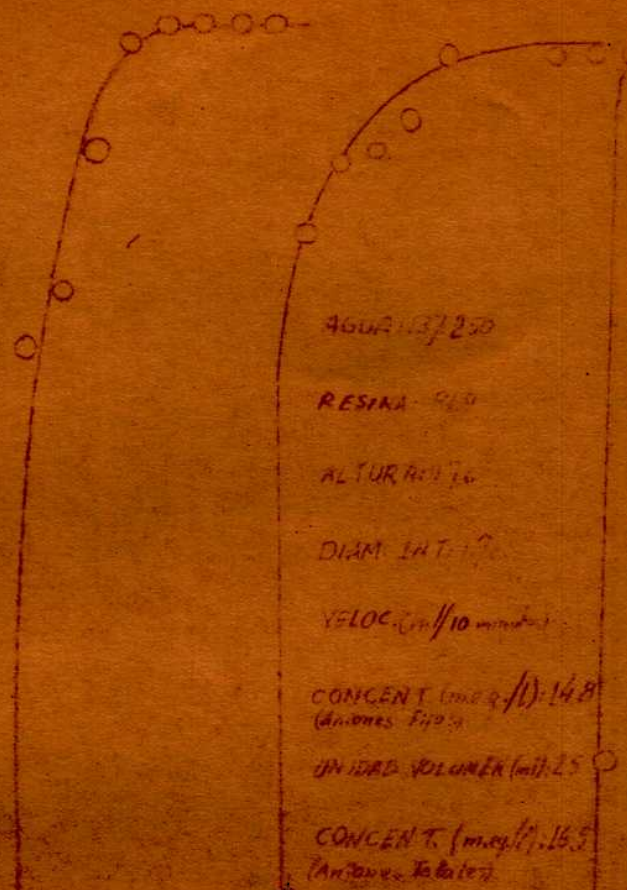
160

150

140

5

50



AGUA 13/250

RESINA PL9

ALTURA 16

DIAM. INT. 1.7

VELOC. (cm/10 minutos)

CONCENT. (mg/l) 14.8
(Aniones Fijos)

UNIDAD VOLUMEN (ml. 25)

CONCENT. (mg/l) 16.5
(Aniones Totales)

0.9366 gr. 50% H₂O

Exp. 6

PL9

400

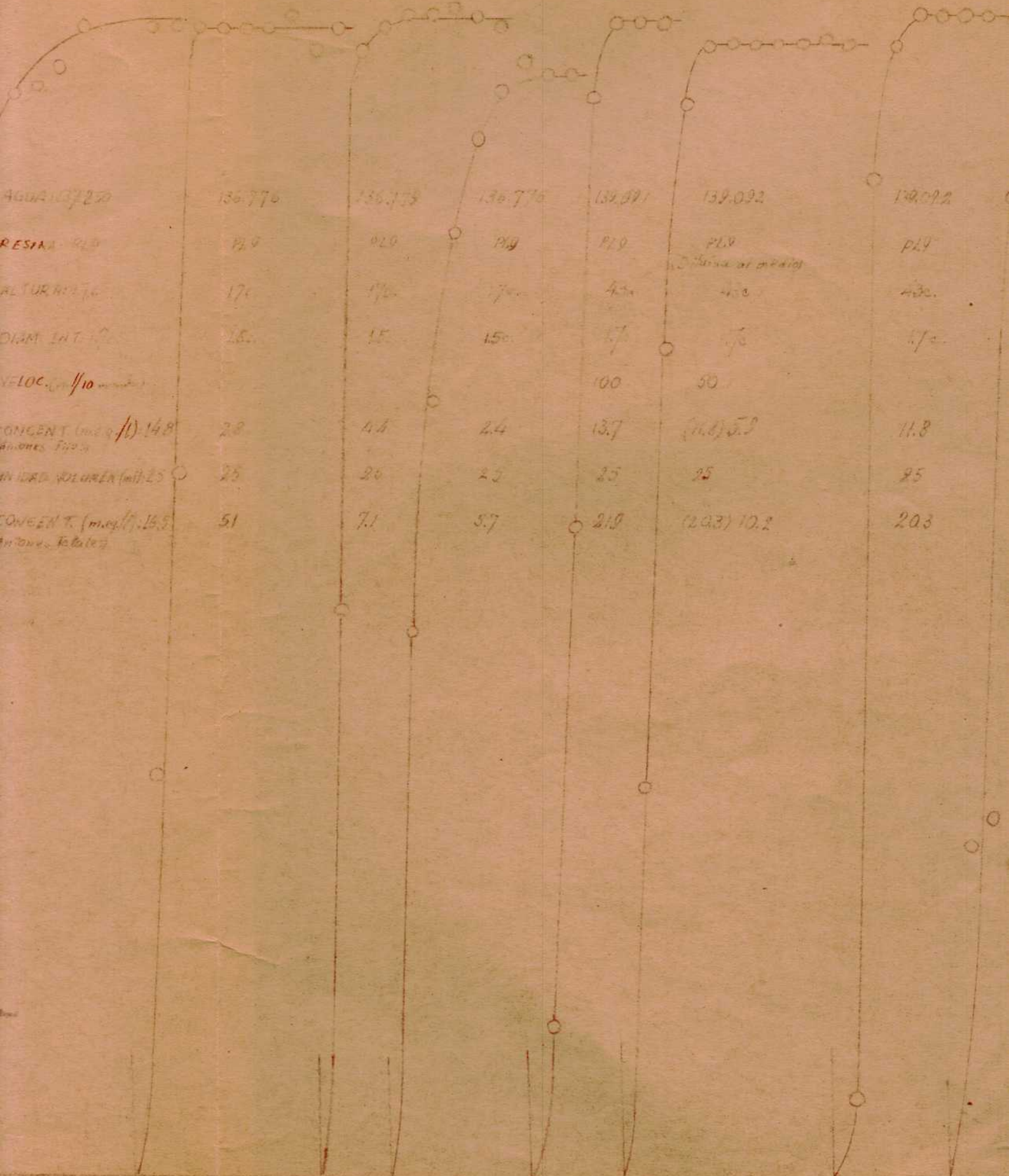
1.7

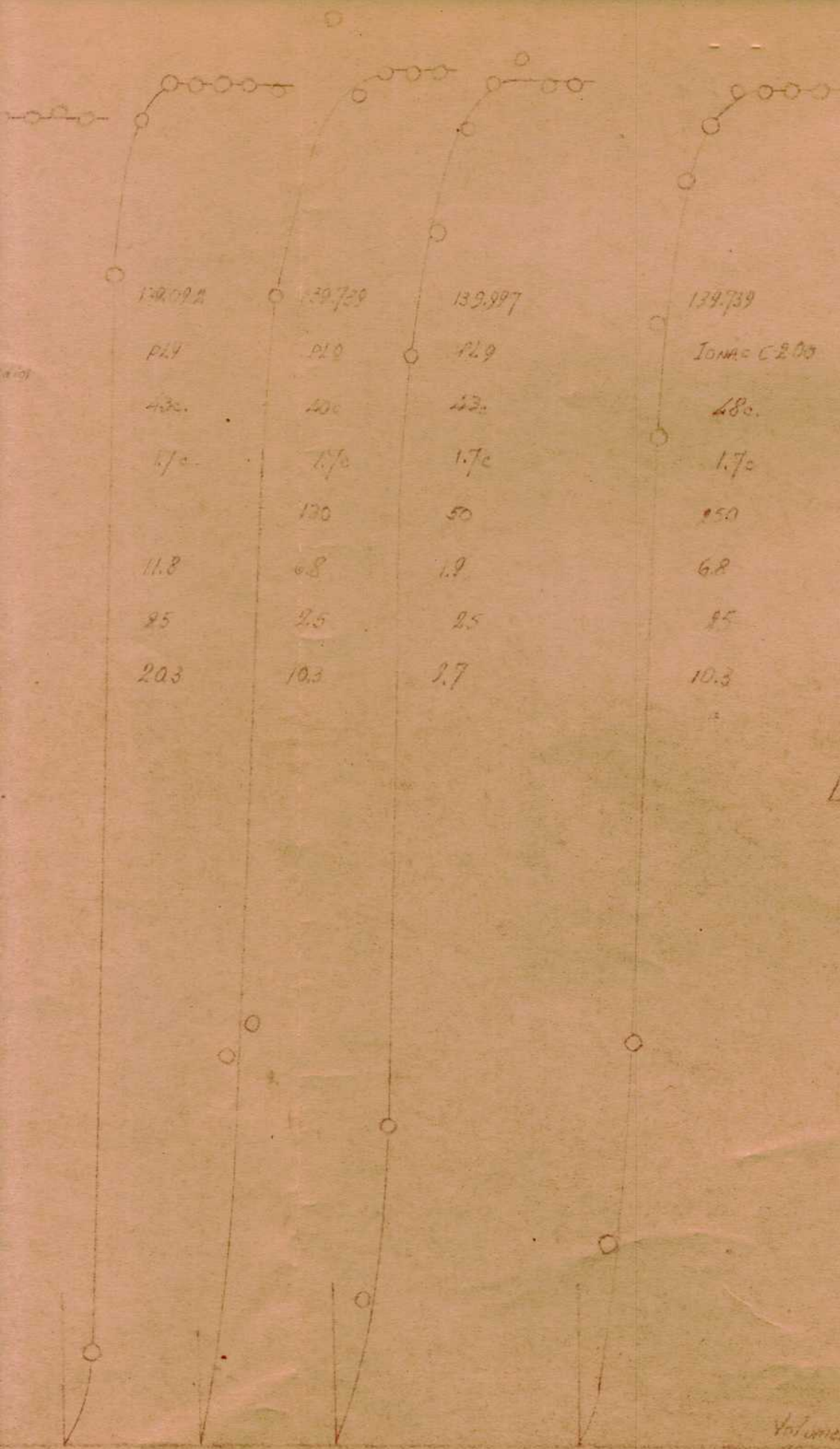
100

16

85

| | 136.776 | 136.778 | 136.776 | 139.091 | 139.092 | 139.092 |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|-------------|---------|
| AGUA 103720 | | | | | | |
| RESIAA 919 | 19.9 | 02.9 | 19.9 | 19.9 | 19.9 | 19.9 |
| AL TUR 1176 | 176 | 176 | 176 | 430 | 430 | 430 |
| DIAM INT 170 | 16 | 15 | 15 | 17 | 17 | 17 |
| VELOC. (m/10) | | | | 100 | 50 | |
| CONCENT (mg/l) 14.8 | 2.8 | 4.4 | 4.4 | 13.7 | (16.8) 5.2 | 11.8 |
| ANIONES FIP 25 | 25 | 26 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| TOWEN T. (mg/l) 19.5 | 51 | 7.1 | 5.7 | 21.9 | (20.3) 10.2 | 20.3 |





CURVAS
DE
EQUILIBRIO

Volumen
1cm. Ancha de 50ml

DETERMINACION DE SULFATOS EN AGUAS DE CONSUMO

La determinación de sulfatos en aguas, mediante resinas intercambiadoras de iones, se hace pasando el agua a través de la columna del intercambiador, titulando muestras alícuotas y tomando como valor de la acidez el promedio de tres o cuatro valores muy próximos entre sí. Del valor de la acidez hay que descontar el equivalente a cloruros, nitratos y fluoruros, determinados previamente, para obtener la acidez equivalente al sulfato presente, que puede expresarse en partes por millón de ión sulfato, como aparece corrientemente en análisis de aguas.

Los valores de cloruros, nitratos y fluoruros pueden ser indistintamente determinados en muestra aparte de agua, donde se hallan presentes como sales, o en muestras del efluente, cuando la acidez de éste se ha estabilizado, donde se hallan presentes como ácidos.

En este trabajo se han usado dos intercambiadores: Resina PL9, de Lockwood & Co, carbón sulfonado, y Resina Ionac C-200, de American Cyanamid Company, del tipo fenol metilensulfónico.

Con el primer intercambiador se han usado columnas de 40 cm. de largo por 1.5 cm de diámetro interno, con una altura de intercambiador de 15 a 20 cm., y columnas de 80 cm. de alto por 1.7 cm. de diámetro interno, con una altura de intercambiador de 35 a 40 cm. Con la resina Ionac C-200 se ha trabajado en forma similar a esta última.

En los lavados en contracorriente la altura del intercambiador ha sido llevada aproximadamente al doble.

Experiencia 1.

Análisis efectuado por la Sección Agua de Obras Sanitarias
de la Nación:

| | |
|--|--|
| Análisis N° | 137.248 |
| Fecha | 9/nov/1954 |
| Precedencia | Jchal. San Juan |
| | Agua decantada |
| Color | 2 |
| Turbiedad | 0.1 |
| Olor (Valor umbral en caliente) | ----- |
| pH | 7.8 |
| Residuo a 105°C (ppm) | 1115 |
| Dureza total (en CO_3Ca) (ppm) | 360 |
| Alcalinidad | { (en $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$) 104 |
| | { (en CO_3Ca) 0 |
| Anhídrido carbónico libre | ----- |
| Cloruros (Cl^-) ppm. | 330 |
| Sulfatos (SO_4^{--}) ppm. | 260 |
| Nitratos (NO_3^-) ppm. | 1 |
| Nitritos (NO_2^-) ppm. | 0 |
| Amoníaco (NH_4^+) ppm. | <0.05 |
| Sílice (SiO_2) ppm. | 17 |
| Calcio (Ca^{++}) ppm. | 125 |
| Magnesio (Mg^{++}) ppm. | 11 |
| Sodio (Na^+) ppm. | 220 |
| Potasio (K^+) ppm | ----- |
| Cloro residual ppm. | ----- |

| | |
|--|-------|
| Hierro total (Fe ⁺⁺⁺) ppa. | ----- |
| Manganeso (Mg ⁺⁺) ppa. | ----- |
| Plomo (Pb ⁺⁺) ppa. | ----- |
| Fluor ppa. | 0.7 |
| Vanadio | ----- |
| Arsénico | ----- |

-----000-----

Intercambiador: Resina P19 (Carbón sulfonado)
 Altura de la columna de intercambiador: 20 cm.
 Diámetro interior de la columna: 1.5 cm.
 Volumen de las muestras tomadas: 25 ml. %.

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.240 |
|------------|------------------------|
| 1 | 6.98 |
| 2 | ----- |
| 3 | 28.70 |
| 4 | 28.82 |
| 5 | 28.75 |
| 6 | 28.48 |
| 7 | 28.08 |

CALCULO: Valor tomado: 28.75 ml. HONa 0.01N f: 1.240
 Corresponde a 35.65 ml. HONa 0.01N f: 1.000

$$\frac{1000 \text{ ml solución}}{0.01 \text{ eq. HONa}} = \frac{35.65 \text{ ml}}{X} \quad X = 35.65 \times 10^{-5} \text{ eq. HONa}$$

$$\frac{25 \text{ ml. efluente}}{35.65 \times 10^{-5} \text{ eq. HONa}} = \frac{1000 \text{ ml.}}{Y} \quad Y = 1.426 \times 10^{-2} \text{ eq. HONa}$$

Equivalentes de cloruros:

$$\frac{35.457 \text{ gr. Cl}'}{1 \text{ eq. Cl}'} \cdot \frac{0.330 \text{ gr Cl}'}{X}$$

$$X = 0.93 \times 10^{-2} \text{ eq. Cl}'.$$

Equivalentes de nitratos:

$$\frac{62.008 \text{ gr. NO}_3'}{1 \text{ eq. NO}_3'} \cdot \frac{0.001 \text{ gr NO}_3'}{X}$$

$$X = 0.0016 \times 10^{-2} \text{ eq. NO}_3'.$$

Equivalentes de fluoruros:

$$\frac{19.000 \text{ gr. F}'}{1 \text{ eq. F}'} \cdot \frac{0.0007 \text{ gr F}'}{X}$$

$$X = 0.0046 \times 10^{-2} \text{ eq. F}'.$$

$$\text{Eq. Cl}' + \text{eq. NO}_3' + \text{eq. F}' = 0.936 \times 10^{-2}$$

Equivalentes de sulfatos: Equivalentes totales - (eq. Cl' +
+ eq. NO₃' + eq. F')

$$\text{Equivalentes de sulfatos: } 1.426 \times 10^{-2} - 0.936 \times 10^{-2} = 0.49 \times 10^{-2}$$

$$\text{Concentración de sulfatos: } 0.49 \times 10^{-2} \times 48 \text{ gr.} = 0.237 \text{ gr./l.}$$

$$= 237 \text{ ppm.}$$

Diferencia con el dato gravimétrico: - 25 ppm.

Error: 9.6 %

Experiencia 2.

Análisis efectuado por la Sección Aguas de Obras Sanitarias de la Nación.

| | | | |
|---|---------------------------------------|------------------|-----|
| Análisis N° | | 137.250 | |
| Fecha | | 9/nov/1954 | |
| Procedencia | | Jachal. San Juan | |
| | | Agua de consumo | |
| Color | | 2 | |
| Turbiedad | | 0.1 | |
| Olor (Valor umbral en caliente) | | ----- | |
| pH | | 7.8 | |
| Residuo a 105°C | ppm. | 1120 | |
| Dureza total (en CO_3Ca) | ppm. | 348 | |
| Alcalinidad | en $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$ | ppm. | 111 |
| | en CO_3Ca | ppm. | 0 |
| Anhídrido carbónico libre | | ----- | |
| Cloruros (Cl^-) | ppm. | 330 | |
| Sulfatos (SO_4^{--}) | ppm. | 260 | |
| Nitratos (NO_3^-) | ppm. | 8 | |
| Nitritos (NO_2^-) | ppm. | 0 | |
| Amoníaco (NH_4^+) | ppm. | 10.05 | |
| Sílice (SiO_2) | ppm. | 18 | |
| Calcio (Ca^{++}) | ppm. | 125 | |
| Magnesio (Mg^{++}) | ppm. | 9 | |
| Sodio (Na^+) | ppm. | 227 | |
| Potasio (K^+) | ppm. | ----- | |
| Cloro residual | | ----- | |
| Hierro total (Fe^{+++}) | ppm. | ----- | |

| | | |
|-------------------------|------|-------|
| Manganeso (Mn^{++}) | ppm. | ----- |
| Plomo (Pb^{++}) | ppm. | ----- |
| Flúor | ppm. | 0.7 |
| Vanadio | | ----- |
| Arsénico | | ----- |

-----000-----

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)
Altura de la columna de intercambiador: 20 cm.
Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.
Volumen de las muestras tomadas: 25 ml. %

| Muestra N° | ml HOKa 0.2N f: 0.982 | c/c. |
|------------|-----------------------|------|
| 1 | 7.90 | 0.42 |
| 2 | 16.87 | 0.89 |
| 3 | 17.63 | 0.94 |
| 4 | 17.73 | 0.94 |
| 5 | 17.92 | 0.96 |
| 6 | 18.64 | 0.99 |
| 7 | 19.28 | 1.03 |
| 8 | 19.30 | 1.03 |
| 9 | 18.60 | 0.99 |
| 10 | 18.64 | 0.99 |

Acidez teórica: 18.80 ml. HOKa 0.2N f: 0.982: 0.

Sulfato calculado: 266 ppm.

Diferencia: + 6 ppm.

Error: 2.3 %

Experiencia 3.

Agua 136.770.- Esperanza.

Cloruros: 43 ppm.

Nitratos: 26 ppm.

Fluoruros: 0.7 ppm.

Sulfatos: 39 ppm.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura del intercambiador en la columna: 12 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de muestras tomadas: 25 ml. %.

Muestra N° ml HOKa 0.02N f:0.982

| | |
|---|-------|
| 1 | 1.16 |
| 2 | 2.83 |
| 3 | 3.20† |
| 4 | 3.08 |
| 5 | 3.09 |
| 6 | 3.13 |
| 7 | |
| 8 | 3.06 |
| 9 | 3.00 |

Sulfato calculado: 37 ppm.

Diferencia: -2 ppm.

Error: 5 %

Experiencia 4.

Agua 136.771.- Esperanza.

Cloruros: 91 ppm.

Nitratos: 8 ppm.

Fluoruros: 0.9 ppm.

Sulfatos: 127 ppm.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 12 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de muestras tomadas: 25 ml. %

| Muestra N° | ml HONa 0.02N f: 0.982 |
|------------|------------------------|
| 1 | 2.80 |
| 2 | 5.31 |
| 3 | 6.99 |
| 4 | 7.16 |
| 5 | 7.18 |
| 6 | 7.22 |
| 7 | 7.21 |
| 8 | 7.20 |
| 9 | 7.23 |

Sulfato calculado: 141 ppm.

Diferencia: + 14 ppm.

Error: 11 %

Experiencia 5.

Agua 136.775.- Santiago del Estero.

Cloruros: 50 pp^a.

Nitratos: 41 pp^a.

Fluoruros: 0 pp^a.

Sulfatos: 64 pp^a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 17 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de las muestras tomadas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 200 ml/10 minutos.

Acidez teórica: C₀ : 6.53 ml. HONa 0.01N f: 1.056

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.056 | C/C ₀ |
|------------|------------------------|------------------|
| 1 | 3.08 | 0.47 |
| 2 | 4.34 | 0.67 |
| 3 | 5.28 | 0.82 |
| 4 | 5.80 | 0.90 |
| 5 | 6.03 | 0.93 |
| 6 | 6.25 | 0.95 |
| 7 | 6.24 | 0.95 |
| 8 | 6.22 | 0.95 |

Sulfato calculado: 59 pp^a.

Diferencia: - 5 pp^a.

Error: 7.8 %

Experiencia 6.

Agua 136.776.- Santiago del Estero.

Cloruros: 45 pp_a.

Nitratos: <1 pp_a.

Fluoruros: 0.6 pp_a.

Sulfatos: 58 pp_a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 12 cm.

Diámetro interior de la columna: 1.5 cm.

Volumen de muestras tomadas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 125 ml/10 minutos.

C₀: 3.18 ml HONa 0.2N f: 0.982

| Muestra N° | ml HONa 0.02N f: 0.982 | C/C ₀ |
|------------|------------------------|------------------|
| 1 | 1.10 | 0.35 |
| 2 | 2.93 | 0.60 |
| 3 | 3.14 | 0.99 |
| 4 | 3.14 | 0.99 |
| 5 | 3.15 | 0.99 |
| 6 | 3.15 | 0.99 |
| 7 | 3.15 | 0.99 |
| 8 | 3.18 | 1.00 |
| 9 | 3.10 | 0.97 |
| 10 | 3.16 | 0.99 |

Sulfato calculado: 57 pp_a.

Diferencia: -1 pp_a.

Error: 1.8 %

Experiencia 7.

Agua N° 136.777.- Santiago del Estero.

Cloruros: 46 pp^a.

Nitratos: <1 pp^a.

Fluoruros: 0.4 pp^a.

Sulfatos: 61 pp^a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbóns sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 20 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de las muestras tomadas: 25 ml. %.

muestra N° ml HONa 0.01N f: 1.240

| | |
|---|------|
| 2 | 4.50 |
| 3 | 5.30 |
| 4 | 5.39 |
| 5 | 5.36 |
| 6 | 5.35 |
| 7 | 5.38 |
| 8 | 5.35 |

Sulfato calculado: 64 pp^a.

Diferencia: + 3 pp^a.

Error: 5.0 %

Experiencia 8.

Agua 136.778.- Santiago del Estero.

Cloruros: 92 ppm.

Nitratos: 1 ppm.

Fluoruros: 0.6 ppm.

Sulfatos: 143 ppm.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 20 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de las muestras tomadas: 25 ml %.

Muestra N° al HOKa 0.01N f: 1.240

| | |
|---|-------|
| 3 | 11.90 |
| 4 | 12.13 |
| 5 | 12.06 |
| 6 | 12.17 |
| 7 | 12.09 |

Sulfato calculado: 161 ppm.

Diferencia: + 18 ppm.

Error: 11.7 %

Experiencia 9.

Agua 136.779.- Santiago del Estero.

Cloruros: 77 ppm.

Nitratos: 10 ppm.

Fluoruros: 0.6 ppm.

Sulfatos: 104 ppm.

Intercambiador: Resina P19 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 20 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de las muestras tomadas: 25 ml %.

C_0 : 9.21 ml HONa 0.01N f: 1.251

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.251 | C/C ₀ |
|------------|------------------------|------------------|
| 1 | 4.36 | 0.47 |
| 2 | 8.60 | 0.93 |
| 3 | 8.80 | 0.96 |
| 4 | 8.89 | 0.97 |
| 5 | 8.91 | 0.97 |
| 6 | | |
| 7 | 8.86 | 0.96 |
| 8 | 8.80 | 0.96 |

Sulfato calculado: 99 ppm.

Diferencia: -5 ppm.

Error: 4.8 %

Experiencia 10.

Agua 134.665.- San Isidro.

Cloruros: 15 ppm.

Nitratos: 30 ppm.

Fluoruros: 0 ppm.

Sulfatos: 8 ppm.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura del intercambiador en la columna: 17 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de las muestras tomadas: 25 ml %.

Muestra N° ml HONa 0.01N f: 1.240

| | |
|---|------|
| 1 | 0.76 |
| 2 | 1.58 |
| 3 | 1.72 |
| 4 | 1.72 |
| 5 | 1.75 |
| 6 | 1.75 |
| 7 | 1.84 |

Sulfato calculado: 10 ppm.

Diferencia: + 2 ppm.

Experiencia 11.

Agua 134.666.- San Isidro.

Cloruros: 13 pp^a.

Nitratos: 12 pp^a.

Fluoruros: 0 pp^a.

Sulfatos: 9 pp^a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 17 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de las muestras tomadas: 25 ml $\frac{1}{2}$.

Muestra N° ml HONs 0.01N f: 1.240

| | |
|---|------|
| 1 | 0.52 |
| 2 | 0.54 |
| 3 | 1.65 |
| 4 | 1.24 |
| 5 | 1.17 |
| 6 | 1.17 |
| 7 | 1.25 |

Sulfato calculado: 9 pp^a.

Diferencia: 0 pp^a.

Error: 0 %

Experiencia 12.

Agua 139.089.- Cañada de Gomez.-

Cloruros: 105 ppm.

Nitratos: 5 ppm.

Fluoruros: 0.8 ppm.

Sulfatos: 201 ppm.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado).

Altura de la columna de intercambiador: 20 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de las muestras tomadas: 25 ml. %.

Velocidad de pasaje: 100 ml/10 minutos.

Muestra N° al HCl 0.01N f: 1.056

| | |
|----|-------|
| 1 | 5.30 |
| 2 | 15.45 |
| 3 | 17.50 |
| 4 | 19.16 |
| 5 | 18.45 |
| 6 | 18.45 |
| 7 | 18.30 |
| 8 | 18.19 |
| 9 | 17.86 |
| 10 | 17.84 |
| 11 | 17.74 |

Sulfato calculado: 214 ppm.

Diferencia: + 13 ppm.

Error: 6.2 %.

Experiencia 13.

Agua 139.090.- Cañada de Gómez.

Cloruros: 259 pp^m.

Nitratos: 6 pp^m.

Fluoruros: 0.7 pp^m.

Sulfatos: 356 pp^m.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 20 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.5 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 50 ml/10 minutos.

Muestra N° ml HCl 0.01N f: 1.193

4 32.47

5 32.80

6 29.60

7 29.98

8 29.45

9 29.50

10 29.30

Sulfato calculado: 329 pp^m.

Diferencia: -27 pp^m.

Error: 7.6 %

Experiencia 14.

Agua 136.778.- Santiago del Estero.

Cloruros: 92 pp^a.

Nitratos: 1 pp^a.

Fluoruros: 0.6 pp^a.

Sulfatos: 143 pp^a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 34 cm.

Diámetro de la columna (interno): 1.7 cm.

• Volumen de las muestras extraídas: 25 ml. %

• Velocidad de pasaje: 190 ml/10 minutos.

Muestra N° ml HONa 0.01N f: 1.244

| | |
|----|-------|
| 4 | 11.10 |
| 5 | 11.40 |
| 6 | 11.34 |
| 7 | 11.37 |
| 8 | 11.24 |
| 9 | 11.37 |
| 10 | 11.37 |

Sulfatos calculado: 145 pp^a.

Diferencia: + 2 pp^a.

Error: 1.5 %

Experiencia 15.

Agua 134.662.- San Isidro.

Cloruros: 16 pp^a.

Nitratos: 23 pp^a.

Fluoruros: 0.5 pp^a.

Sulfatos: 8 pp^a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 34 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 140 ml/10 minutos.

Muestras N° ml HONa 0.01N F: 1.244

| | |
|---|-------|
| 5 | 2.02 |
| 6 | 2.08 |
| 7 | 2.317 |
| 8 | 2.08 |
| 9 | 2.03 |

Sulfato calculado: 9 pp^a.

Diferencia: + 1 pp^a.

Experiencia 16.

Agua 139.092.- Cañada de Gómes.

Cloruros: 202 pp_m.

Nitratos: 8 pp_m.

Fluoruros: 1.1 pp_m.

Sulfatos: 296 pp_m.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 43 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

C₀: 25.52 ml HONa 0.01N f: 1.193

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.193 | C/C ₀ |
|------------|------------------------|------------------|
| 1 | 1.70 | 0.07 |
| 2 | 21.90 | 0.86 |
| 3 | 24.80 | 0.98 |
| 4 | 25.50 | 1.00 |
| 5 | 25.50 | 1.00 |
| 6 | 25.50 | 1.00 |
| 7 | 25.52 | 1.00 |
| 8 | 25.47 | 0.99 |

Sulfato calculado: 294 pp_m.

Diferencia: - 2 pp_m.

Error: 0.7 %

Experiencia 17.

Agua 139.092.- Cañada de Gómez.

Cloruros: 202 pp^a.

Nitratos: 8 pp^a.

Fluoruros: 1.1 pp^a.

Sulfatos: 296 pp^a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna del intercambiador: 43 ca.

Diámetro de la columna (interno): 1.7 ca.

Volumen de las muestras tomadas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 50 ml/10 minutos.

C: 14.30 ml. NOMa 0.01N f: 1.056

Agua diluida al medio.

| Muestra N° | ml NOMa 0,01N f: 1.056 | c/o. |
|------------|------------------------|------|
| 1 | 4.82 | 0.34 |
| 2 | 10.48 | 0.72 |
| 3 | 13.26 | 0.93 |
| 4 | 13.90 | 0.97 |
| 5 | 13.97 | 0.97 |
| 6 | 13.97 | 0.97 |
| 7 | 13.97 | 0.97 |
| 8 | 13.99 | 0.97 |
| 9 | 14.06 | 0.98 |
| 10 | 13.97 | 0.97 |

Sulfato calculado: 285 pp^a.

Diferencia: -11 pp^a.

Error: 3.7 %

Experiencia 18.

Agua 139.091.- Cañada de Obanos.

Cloruros: 240 ppm.

Nitratos: 6 ppm.

Fluoruros: 0,8 ppm.

Sulfatos: 330 ppm.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 43 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 100 ml/10 minutos.

C.: 32.60 ml HONa 0.01N f: 1.056

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.056 | C/C. |
|------------|------------------------|------|
| 1 | 4.17 | 0.13 |
| 2 | 18.18 | 0.56 |
| 3 | 30.26 | 0.93 |
| 4 | 32.52 | 1.00 |
| 5 | 32.38 | 0.99 |
| 6 | 32.54 | 1.00 |
| 7 | 32.55 | 1.00 |

Sulfato calculado: 329 ppm.

Diferencia: 1 ppm.

Error: 0.3 %.

Experiencia 19.

Agua 139.091.- Cañada de Cobres.-

Cloruros: 240 pp^m.

Nitratos: 6 pp^m.

Fluoruros: 0.8 pp^m.

Sulfatos: 330 pp^m.

Intercambiador: Resina Ionas C-200

Altura de la columna de intercambiador: 47 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 180 ml/10 minutos.

Muestra N° ml HONa 0.01N f: 1.104

| | |
|---|-------|
| 3 | 27.88 |
| 4 | 30.96 |
| 5 | 31.46 |
| 6 | 31.51 |
| 7 | 31.61 |
| 8 | 31.65 |
| 9 | 31.63 |

Sulfato calculado: 338 pp^m.

Diferencia: +8 pp^m.

Error: 2.4 %.

Experiencia 20.

Agua 139.739.- Reconquista, Santa Fé.

Cloruros: 152 pp^a.

Nitratos: 8 pp.

Fluoruros: 0.2 pp^a.

Sulfatos: 115 pp^a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 43 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 130 ml/10 minutos.

C.: 13.52 ml HONa 0.01N f: 1.261

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.261 | C/C. |
|------------|------------------------|------|
| 1 | 3.90 | 0.29 |
| 2 | 4.08 | 0.31 |
| 3 | 11.16 | 0.83 |
| 4 | | |
| 5 | 14.21 | 1.05 |
| 6 | 13.47 | 0.99 |
| 7 | 13.57 | 1.01 |
| 8 | 13.58 | 1.01 |
| 9 | 13.59 | 1.01 |

Sulfatos calculado: 117 pp^a.

Diferencia: + 2 pp^a.

Error: 1.7 %

Experiencia 21.

Agua 139.739.- Reconquista, Santa Fé.

Cloruros: 152 pp^m.

Nitratos: 8 pp^m.

Fluoruros: 0.2 pp^m.

Sulfatos: 115 pp^m.

Intercambiador: Resina Jones G-200.

Altura de la columna de intercambiador: 48 cm.

Dímetro interno de los tubos: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de paso: 250 ml/10 minutos.

C.: 13.52 ml HONa 0.01N f: 1.261

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.261 | C/C. |
|------------|------------------------|------|
| 1 | 2.20 | 0.15 |
| 2 | 3.97 | 0.30 |
| 3 | 10.03 | 0.74 |
| 4 | 12.30 | 0.93 |
| 5 | 13.42 | 0.97 |
| 6 | 13.42 | 0.99 |
| 7 | 13.41 | 0.99 |
| 8 | 13.44 | 0.99 |
| 9 | 13.43 | 0.99 |

Sulfato calculado: 113 pp^m.

Diferencia: -2 pp^m.

Error: 1.7 %

Experiencia 22.

Agua 139.996.- Rufino, Santa Fé.

Cloruros: 54 pp^m.

Nitratos: 3 pp^m.

Fluoruros: 3.2 pp^m.

Sulfatos: 43 pp^m.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna del intercambiador: 43 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml. %.

Velocidad de pasaje: 140 ml/10 minutos.

Muestra N° ml HCl 0.01N f: 1.104

3 5.08

4 5.65

5 5.83

6 6.00

7 6.00

8 6.07

Sulfato calculado: 42 pp^m.

Diferencia: -1 pp^m.

Error: 2 %

Experiencia 23.

Agua 139.996.- Rufino, Santa Fé.

Cloruros: 54 pp_m.

Nitratos: 3.2 pp_m.

Fluoruros: 3.2 pp_m.

Sulfatos: 43 pp_m.

Intercambiador: Resina Ionac G-200.

Altura de la columna del intercambiador: 48 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 180 ml/10 minutos.

Muestra N° 1 HONa 0.01N f: 1.621

| | |
|---|------|
| 4 | 4.92 |
| 5 | 5.09 |
| 6 | 5.23 |
| 7 | 5.12 |
| 8 | 5.20 |
| 9 | 5.20 |

Sulfato calculado: 41 pp_m.

Diferencia: -2 pp_m.

Experiencia 24.

Agua 139.997.- Rufino, Santa Fé.

Cloruros: 29 ppm.

Nitratos: 1 ppm.

Fluoruros: 2.2 ppm.

Sulfatos: 46 ppm.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna de intercambiador: 43 cm.

Diámetro interno de los tubos: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 50 ml/10 minutos.

C₀: 4.32 ml HONa 0.01N f: 1.104

| Muestra N° | ml HONa 0.01N f: 1.104 | C/C ₀ |
|------------|------------------------|------------------|
| 1 | 0.45 | 0.11 |
| 2 | 1.00 | 0.23 |
| 3 | 3.43 | 0.80 |
| 4 | 3.75 | 0.89 |
| 5 | 4.18 | 0.97 |
| 6 | 4.32 | 1.00 |
| 7 | 4.40 | 1.02 |
| 8 | 4.31 | 1.00 |
| 9 | 4.32 | 1.00 |

Sulfato calculado: 46 ppm.

Diferencia: 0 ppm.

Error: 0 %.

Experiencia 25.

Agua 139.997.- Rufino, Santa Fé.

Cloruros: 29 ppm.

Nitratos: 1 ppm.

Fluoruros: 2.2 ppm.

Sulfatos: 47 ppm.

Intercambiador: Resina Ionas C-200

Altura de la columna de intercambiador: 48 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 100 ml/10 minutos.

muestra N° al NOMa 0.01N f: 1.104

| | |
|----|------|
| 4 | 4.16 |
| 5 | |
| 6 | 4.28 |
| 7 | 4.36 |
| 8 | 4.46 |
| 9 | 4.56 |
| 10 | 4.38 |
| 11 | 4.40 |
| 12 | 4.50 |

Sulfato calculado: 47 ppm.

Diferencia: 01 ppm.

Error: 2 %

Experiencia 26.

Agua 139.879.- Córdoba.

Cloruros: 45 pp^a.

Nitratos: 25 pp^a.

Fluoruros: 0.5 pp^a.

Sulfatos: 29 pp^a.

Intercambiador: Resina PL9 (Carbón sulfonado)

Altura de la columna intercambiadora: 45 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 180 ml/10 minutos.

Muestra N° ml HONa 0.01N f: 1.104

| | |
|----|------|
| 5 | 5.08 |
| 6 | 5.05 |
| 7 | 5.02 |
| 8 | |
| 9 | 5.02 |
| 10 | 5.05 |

Sulfato calculado: 29 pp^a.

Diferencia: 0 pp^a.

Error: 0 %.

Experiencia 27.

Agua 139.879.- Córdoba.

Cloruros: 45 pp^a.

Nitratos: 25 pp^a.

Fluoruros: 0.5 pp^a.

Sulfatos: 29 pp^a.

Intercambiador: Resina Ionex O-200

Altura de la columna de intercambiador: 48 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.

Velocidad de pasaje: 200 ml/10 minutos.

muestra N° ml HONa 0.01N f: 1.261

| | |
|---|------|
| 2 | 5.69 |
| 3 | |
| 4 | 4.52 |
| 5 | 4.42 |
| 6 | 4.30 |
| 7 | 4.38 |
| 8 | 4.42 |
| 9 | 4.42 |

Sulfato calculado: 27 pp^a.

Diferencia: -2 pp^a.

Experiencia 28.

Agua 139.946.- Salada, Corrientes.

Datos:

Cloruros: 10 pp^m.

Nitratos: 22 pp^m.

Fluoruros: 0.2 pp^m.

Sulfatos: 12 pp^m.

Intercambiador: Resina Ionac 0-200

Altura de la columna de intercambiador: 48 cm.

Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.

Volumen de las muestras extraídas: 75 ml %.

Velocidad de pasaje: 150 ml/10 minutos.

Muestra N° ml HONa 0.01N f: 1.261

1 0.50

2 1.30

3 1.35

4 1.69

5 1.84

6 1.86

7 1.81

8 1.90

9 1.91

Sulfatos calculado: 14 pp^m.

Diferencia: + 2 pp^m.

Experiencia 29.

Agua 139.920.- Tandil, Buenos Aires.

Cloruros: 89 pp^a.
Nitratos: 233 pp^a.
Fluoruros: 0.6 pp^a.
Sulfatos: 24 pp^a.

Intercambiador: Resina P19 (Carbón sulfonado)
Altura de la columna de intercambiador: 45 cm.
Diámetro interno de la columna: 1.7 cm.
Volumen de las muestras extraídas: 25 ml %.
Velocidad de pasaje: 115 ml/10 minutos.

Muestra N° al HONa 0.01N f: 1.370

| | |
|----|-------|
| 5 | 12.30 |
| 6 | 12.40 |
| 7 | 12.38 |
| 8 | 12.38 |
| 9 | 12.48 |
| 10 | 12.38 |

Sulfate calculado: 24 pp^a.
Diferencia: 0 pp^a.
Error: 0 %.

RESUMEN DE DE AGUAS DE CONSUMO

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|--------------------------|-----|---------|-------|---------------|-------|---------|-------|--------------------|-------|---------|-----|-----|-----|
| AGUA N° (Luz/CM) | 139.092 - 091 | | 139.739 | | 139.996 - 997 | | 139.879 | | 139.161 | | 139.997 | | | |
| LOCALIDAD | CAÑADA DE LOS RECONQUIST | | | | RUFINO | | | | CÓRDOBA ALTA TANDA | | | | | |
| INTERCAMBIADOR | PL9 | PL9 | PL9 | IC200 | PL9 | IC200 | PL9 | IC200 | PL9 | IC200 | IC200 | PL9 | | |
| ALTURA (cm) | 43 | 43 | 43 | 47 | 43 | 48 | 43 | 48 | 43 | 48 | 48 | 43 | | |
| DIAMETRO INTERNO (cm) | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | 17 | | |
| VELOCIDAD PASAJE (ml/10 minutos) | 50 | 100 | 180 | 130 | 200 | 140 | 180 | 50 | 100 | 180 | 200 | 150 | | |
| CLORUROS (ppm) | 202 | 240 | 152 | 54 | 29 | 45 | 10 | 89 | | | | | | |
| NITRATOS (ppm) | 8 | 6 | 8 | 3 | 1 | 25 | 22 | 233 | | | | | | |
| BICARBONATOS (ppm) | 520 | 500 | 213 | 549 | 472 | 150 | 54 | 215 | | | | | | |
| CARBONATOS (ppm) | — | — | — | 50 | — | — | — | — | | | | | | |
| NITRITOS (ppm) | — | — | — | — | — | — | — | — | | | | | | |
| CLORO (ppm) | — | — | — | — | — | — | — | — | | | | | | |
| FLUORUROS (ppm) | 11 | 08 | 0.2 | 3.2 | 2.2 | 0.5 | 0.2 | 0.6 | | | | | | |
| ARSENICO (ppm) | — | — | <0.04 | — | — | 0.04 | 0.04 | — | | | | | | |
| VANADIO (ppm) | — | — | <0.1 | — | — | 0.1 | 0.1 | — | | | | | | |
| pH | 7.9 | 7.9 | 7.7 | 8.8 | 8.2 | 8.0 | 7.2 | — | | | | | | |
| SULFATO CALCULADO (ppm) (L1) | 291 | 285 | 329 | 338 | 117 | 113 | 42 | 41 | 46 | 47 | 29 | 26 | 14 | 21 |
| SULFATO GRAVIMETRICO (ppm) | 296 | 296 | 330 | 330 | 115 | 115 | 43 | 43 | 46 | 46 | 29 | 29 | 12 | 21 |
| DIFERENCIA (ppm) | -5 | -11 | -1 | -8 | 2 | -2 | -1 | 2 | 0 | -1 | 0 | -3 | -2 | 0 |
| ERROR (%) | 17 | 3.7 | 0.3 | 2.4 | 1.7 | 1.7 | 2.3 | 4.6 | 0 | 1.1 | 0 | — | — | — |
| VOLUMEN TOTAL DE AGUA (ml) | 200 | 250 | 175 | 175 | 225 | 225 | 200 | 225 | 225 | 300 | 250 | 225 | 225 | 250 |
| OBSERVACIONES | AGUA DILUIDA AL MEDIO | | | | | | | | | | | | | |

CONCLUSIONES

Se ha establecido que empleando como intercambiador columnas de Resina PL9 (Carbón sulfonado), con menos de 20 cm. de altura de capa intercambiadora, y de 1.5 cm. de diámetro interno, el intercambio, para aguas de concentraciones salinas de hasta 15 meq/l., no es cuantitativo, sino que se han producido desviaciones de más de un 10 %, por lo cual no se considera el método, en estas condiciones de trabajo, aplicable a determinaciones analíticas.

Usando columnas mayores, de 34, 40 y 45 cm. de altura de intercambiador, por 1.7 cm. de diámetro interno, los valores obtenidos son buenos, habiéndose observado desviaciones, con respecto al método gravimétrico, de un 2 %, lo cual está en perfecto acuerdo, ya que es ese también el error que puede cometerse en una serie grande de determinaciones de sulfatos como sulfato de bario, en análisis de rutina de aguas.

Con el mismo tipo de columna se ensayó la Resina Ionac C-200, observándose diferencias similares.

Con estas resinas intercambiadoras, en estos tipos de columnas, se obtuvo buen intercambio para aguas con concentraciones salinas de 22 meq/l.

El método resultó apropiado para una variación grande de velocidades.

Altas concentraciones de Bicarbonatos, cloruros y nitratos han demostrado no afectar los resultados.

No se han hecho las interferencias del método, empleando soluciones patrones de fluoruros, arseniats o vanadatos, ya que las cantidades de flúor, vanadio o arsénico que determinan la potabilidad de un agua están por debajo del error del método,

siendo el dato de valor predominante las concentraciones de estos elementos, cuando exceden el valor límite, careciendo de significado en este caso unas pocas partes por millón más o menos en el valor exacto de sulfatos. Sin embargo, se ha comprobado, usando aguas con 3.2 y 2.2 ppm. de flúor, que la determinación de sulfatos es cuantitativa descontando el valor correspondiente al ácido fluorhídrico formado.

RESUMEN DE LAS CONCLUSIONES

1.- Se han determinadas curvas de adsorción de solución de sulfato de potasio y agua por el intercambiador Resina PL9 (Carbón sulfonado). El grado de adsorción es función del tiempo de contacto, y las curvas muestran similitud con la isoterma de adsorción de FREUNDLICH.

2.- Se han determinadas las capacidades de los intercambiadores Resina PL9 y Resina Ionas C-200, desde el punto de vista analítico.

Para el primero, usando columnas de 1.5 cm. de diámetro interno, con una altura de intercambiador de 17 cm., la capacidad es de 0.04 gr SO_4K_2 /gramo de intercambiador, tomando como límite el 95 % del intercambio teórico, y usando columnas de 1.7 cm de diámetro interno con una altura de intercambiador de 40 cm., la capacidad es de 0.045 gr SO_4K_2 /gramo de intercambiador, tomando como límite el 98 % del intercambio teórico. Con Resina Ionas C-200, empleando columnas similares a las últimas, la capacidad determinada fue de 0.14 gr SO_4K_2 / gramo intercambiador, en completo acuerdo con lo previsible.

3.- Empleando columnas de 1.5 cm. de diámetro con una capa de intercambiador de 1.7 cm. se han determinadas para la Resina PL9 pérdidas por contracorriente. Después de haber agotado cuatro veces la resina, y de haberla lavado otras tantas, éstas resultaron ser aproximadamente de 7.5 % con respecto a la resina original, disminuyendo las pérdidas en cada lavado.

4.- Los valores de intercambio obtenidos empleando columnas de 1.5 ca. de diámetro interno y de 17 ca. de altura de la capa intercambiadora, usando solución de sulfato de potasio de aproximadamente 5 meq/l, dieron errores por defecto, variando éstos entre 3.2 y 3.5 %.

En columnas de 1.7 ca. de diámetro, con 40 ca. de altura de la capa intercambiadora, usando soluciones de cloruro de sodio de 16 meq/l., los valores obtenidos fueron excesivos en un 2 %, siendo el intercambiador también, la resina PL9.

Con el mismo tipo de columna intercambiadora, y con la misma solución de cloruro de sodio, empleando Resina Ionac C-200, se obtuvieron valores con menos del 1 % de exceso.

5.- La técnica empleada para determinar sulfatos en aguas de consumo ha sido, en líneas generales, la propuesta por FEDEROVA y KOTRISKIN y YANKOVSKII.

6.- Se han determinado sulfatos en aguas naturales con intercambiadores Resina PL9 (Carbón sulfonado) e Ionac C-200, no registrándose nada alguna de que éste último hubiera sido empleado anteriormente con fines analíticos, en la determinación total de sales en aguas.

7.- El intercambio con columnas de 1.7 ca. de diámetro interno 35 a 50 ca. de altura del intercambiador, ha sido efectuado en una serie de aguas, usando Resinas PL9 e Ionac C-200, siendo las diferencias observadas con respecto a la determinación gravimétrica, en serie, de sulfatos como sulfato de bario, del orden del 2 %.

8.- Usando los mismos filtros se ha comprobado que el intercambio es cuantitativo para aguas de concentraciones sal-

nas de 22 meq/l., no habiéndose trabajado con aguas de mayor concentración iónica. FEDEROVA fijó, usando intercambiador carbón sulfonado, el máximo de intensidad iónica del agua a tratar en 10-15 meq/l.

- 9.- Para filtros mencionados en 7, se ha logrado el intercambio cuantitativo empleando velocidades de hasta 375 ml/10 minutos para la resina PL9, y de 300 ml/10 minutos para la resina Ionas C-200, con intensidades iónicas de 20 meq/l.
- 10.- La determinación de sulfatos se ha efectuado sobre muestras de 25 ml de efluente cada una, en lugar de muestras de 100 ml cada una propuesta por FEDEROVA, o de 50 ml, propuesta por KOPRISHIN y YAKOVSKII, con una cantidad total de muestra de hasta 250 ml.
- 11.- El método ha demostrado ser cuantitativo para una gran variación en la concentración de sales. Se han observado variaciones en la concentración de sulfatos de 8 ppm. a 350 ppm, en cloruros de 15 a 300 ppm, en nitratos de 1 a 230 ppm.
- 12.- No se han estudiado las interferencias del método. Ello se debió a que teniendo que haberlas estudiado con soluciones de fluoruros, vanadatos y arseniats, la cantidad límite de estos elementos, que determinan la potabilidad de un agua, están por debajo del error del método.
- 13.- El intercambio resultó cuantitativo para aguas con concentraciones de fluoruros variables entre 0 y 3.2 ppm.

14.- Teniendo el intercalador regenerado y lavado, la determinación de sulfatos en aguas, conociendo los valores de cloruros, nitratos y fluoruros, tarda aproximadamente de veinte a treinta minutos, siendo por lo tanto un método práctico, cuando no se requiere el valor exacto, como es el caso de aguas de consumo, tanto por el pequeño tiempo que lleva cada determinación, como por el escaso y simple material necesario.

El tiempo que lleva una determinación gravimétrica de sulfatos, como sulfato de bario, considerando un tiempo de digestión de cerca de dos horas, es de aproximadamente tres horas.

- TÉCNICA PROPUESTA -

Materiales necesarios:

Columna intercambiadora, de 1 m. de largo
... por 1.7 a 2 cm. diámetro interno.
Erlenmeyers de 250 ml.
Labudo de decantación, de 250 ml.
Vaso de precipitados, de 50 ml.
Bureta, de 25 ó 50 ml.

Reactivos necesarios:

Ácido clorhídrico 1:11, aproximadamente 1 N.
Hidróxido de sodio 0.01 N.
Rejo de nítulo.
Azul de metileno.

Técnica:

La columna está formada por un tubo de vidrio de cerca de un metro de largo, por 1.7 a 2 cm. de diámetro interno. Uno de sus extremos permanece libre, mientras que el otro está atravesado por un tapón de goma heradado, traspasado por un tubo de vidrio, el cual está unido a otro tubo de vidrio afinado en un extremo, mediante un tubo de goma, el cual puede ser estrangulado por una llave de HOFFMANN. Sobre el tapón de goma se coloca una capa de lana de vidrio, cuidando que deje pasar los líquidos, y que no obstruya el tubo fino.

El intercambiador se deja en agua una noche, y luego de decantar, se carga la columna. La altura de la capa de intercambiador debe ser de 35 a 50 cm, lo cual corresponde a un peso de 50 a 70 gr. para la resina PL9, y de 20 a 30 gr. para la resina Ionac C-200. Se procede a continuación a hacer un lavado en

contracorriente, el cual puede ser realizado conestando directamente la parte inferior de la columna a una canilla, ya que el contenido de sales en el agua de la Capital Federal es bajo, o mejor, a un cubo de decantación, que permite graduar mejor la presión del agua. La altura de la capa intercambiadora se lleva aproximadamente el doble, y el lavado se da por terminado cuando los líquidos de salida son límpidos. Se obtienen mejores resultados abriendo y cerrando sucesivamente la llave del cubo de decantación, que dejando ésta abierta permanentemente.

Cuando se ha completado el lavado en contracorriente, se deja decantar el intercambiador en la columna, se permite la salida del agua hasta que el nivel de ésta quede medio centímetro por encima de la columna de intercambiador, debiendo en todas las operaciones posteriores poner especial cuidado en no permitir que el nivel de los líquidos estén por debajo del tope de la columna intercambiadora. Si ello ocurriese, la superficie de contacto disminuiría considerablemente por formación de pequeños canales, y el intercambio no sería equivalente.

Se hace pasar HCl aproximadamente 1N, a una velocidad de cerca de 50 ml/10 minutos, para asegurar un buen contacto con el intercambiador, bastando unos 100 ml. de ácido. A continuación se lava la columna con agua deionizada, hasta pH mayor de 5.

El indicador usado es el rojo de metilo, que pasa entre pH 4.2 y 6.2 del rojo al amarillo. Usando como colorante de fondo el azul de metileno, se observa el pasaje del violeta al verde, el cual, siendo mucho más nítido, no afecta el pH de viraje.

Cómo el agua deionizada carece de efecto "buffer", al añadirse solo indicador, el color de éste no varía, dado que predomina su carácter ácido. Cuando se ha pasado cantidad suficiente de agua deionizada para lavar el intercambiador, una muestra del

agua efluente, añadida de indicador, es tratada con una gotita de solución de hidróxido de sodio 0.01N. Si se produce un viraje neta, se considera que el intercambiador está completamente lavado.

Se hace gotear, a continuación, sobre el intercambiador, el agua a analizar, que puede estar contenida en un cubile de decantación, cuidando siempre que el nivel del agua esté por arriba del topo de la columna del intercambiador.

Se extraen muestras del efluente, de 25 ml. cada una, en forma periódica y continua, desechándose los 100 ml. iniciales. Se titula con hidróxido de sodio 0,01N, con indicador rojo de metilo con azul de metileno, como colorante de fondo, hasta viraje a un tenue amarillo o al incoloro. Se calculan sales totales, y la determinación de sulfatos se efectúa como se ha indicado en la página 70.



REFERENCIAS

- 1.- MYERS, Robert J.- Advances in colloid science, 1, 317-351 (1942), Interscience Publish. N.Y., "Synthetic - resins ion exchangers".
- 2.- MACHOD, Frederick C.- Ion exchange. Theory and application. Academic Press Inc. N.Y., 1949
- 3.- KUNIN, Robert y MYERS, Robert.- Ion exchange resins. John Wiley & Sons. N.Y., 1952.
- 4.- COMIN, Jorge.- Ciencia e Investigación, 2, 99-116 (1953), "Las resinas intercambiadoras de iones y su aplicación".
- 5.- PATTEN, H. E. y WAGGAMAN.- U. S. Dept. Agr. Bur. of Soils Bull., 52 (1908)
- 6.- LIEBIG, J. van.- Am. Chem. Pharm., 24, 373 (1855)
- 7.- KAY, J. T.- J. Roy. Agr. Soc. Eng., 11, 313 (1850); 13, 123 (1852)
- 8.- THOMPSON, H. S.- J. Roy. Agr. Soc. Eng. 11, 68 (1850), "On the absorbent power of soils".
- 9.- ADAMS y HOLMES, E.L.- J. Soc. Chem. Ind., 54, 1-6T (1935)
- 10.- FISHER, H. L. y SUSSMAN, S.- Ind. Eng. Chem., 35, 186 (1943)
- 11.- PAULING, L.- J. Am. Chem. Soc., 49, 765-790 (1927). "The sizes of ions and structure of ionic crystals".
- 12.- PAULING, L.- Nat. Acad. Sci. Proc., 16, 123 (1930)
- 13.- BRAGG, W. L.- Atomic Structure of Minerals.- Cornell University Press, 1937.
- 14.- KELLY, W. F. y Cation Exchange in soils.- Reinhold Publishing. Corp., 1949.

- 15.- KELLY, W. P. y JENNY, H.- Soil Sci., 41, 367-382 (1936),
"The Relation of Crystal Structure to Base Exchange
and its Bearing on Base Exchange in Soils".
- 16.- KELLY, W. P., JENNY, H. y BROWN, S. A.- Soil Sci., 41, 259-
274 (1936), "Hydration of Minerals and Soil Collo
ids in Relation to Crystal Structure".
- 17.- KUNIN, R.- Analytical Chemistry, 51, 87 (1949)
- 18.- HELMHOLTZ, H. von.- Ann. Phys. Chem., 7, 357-382 (1879),
"Studien über elektrische Grenzschichten".
- 19.- SOUY, A.- J. Phys., 2, 457-468 (1910), "Sur la constitution
de la charge électrique à la surface d'un electro-
lyte".
- 20.- STERN, O.- Z. Elektrochemie, 30, 508-516 (1924), "Zur Theo
rie der elektrolytischen Doppelschicht".
- 21.- DAVIS, L. E.- Soil Sci., 52, 379-395 (1945), "Theories of
Base-Exchange Equilibria".
- 22.- MATTSON, S.- Soil Sci., 49, 109-153 (1940), "The laws of
Soil Colloidal Behavior: XXI: The Amphoteris Points,
the pH and the Donnan Equilibrium".
- 23.- MATTSON, S. y LARSON, K. O.- Soil Sci., 61, 313-330 (1946),
"The laws of Soil Colloidal Behavior: XXIV. Donnan
Equilibria in Soil Formation".
- 24.- DAVIS, L. E.- Soil Sci., 54, 199-219 (1942), "Significance
of Donnan Equilibria for Soil Colloidal Systems".
- 25.- WEISS, L.- Des Kationenaustausch an Permutiten und seine
Formulierung, Diss, Budapest, 1932.
- 26.- WISCHER, G.- J. Landw., 60, 111-150 y 197-222 (1912), "Zur
Basenaustausch in der Ackererde".
- 27.- WISCHER, G.- Kolloid Z., Special N°341 (1° April 1925)

- 28.- WIEGNER, G. y JENNY, H.- Colloid-Z., 43, 268 (1927)
- 29.- VAGELER, P.- Der Kationen- und Wasserhaushalt der Mineral-
boden, Berlin, 1932.
- 30.- VAGELER, P. y WOLTERSDORF, J.- Z. Pflanzenernähr., Düngung,
A15, 329 (1930)
- 31.- BOYD, G. E., SCHUBERT, J. y ADAMSON, A. W.- J. Am. Chem.
Soc. 69, 2818 (1947).
- 32.- JENNY, H.- J. Phys. Chem., 40, 501 (1936).
- 33.- GANSEHN, R.- Jahrb. Preuss. geol. Landesanstalt, 26, 179
(1905)
- 34.- ROTHMUND, V. y KORNFIELD, G.- Zt. anorg. u. allgem. Chemie,
103, 129-163 (1918), "Der Basenaustausch in Permutit
tit. I."
- 35.- KORNFIELD, G.- Z. Elektrochem., 21, 173-177 (1917), "Der Ba-
senaustausch in Permutit"
- 36.- KERR, H. W.- J. Am. Soc. Agron., 20, 309-335 (1928), "The
nature of Base Exchange and Soil Acidity".
- 37.- VASENLOW, A. P.- Soil Sci., 33, 95 (1932)
- 38.- MARSHALL, G. E.- Soil Sci., Soc. Am. Proc., 7, 182-186 (1942)
"The use of Membrane Electrodes in the Study of
Soils".
- 39.- MARSHALL, G. E.- J. Phys. Chem., 48, 67-75 (1944), "The Uses
and Limitations of Membrane Electrodes".
- 40.- MARSHALL, G. E. y BERGMAN, W. E.- J. Am. Chem. Soc., 63,
1911-1916 (1941), "The Electrochemical Properties
of Mineral Membranes. I. The Estimation of Potassi-
um Ion Activities".
- 41.- MACHOD, F. y WOOD, W.- J. Am. Chem. Soc., 66, 1380-1384 (1944)
- 42.- SAUMAN, W. C.- Ind. Eng. Chem., 38, 46 (1946).

- 43.- GRIESBACH, R.- *Beihfte Z. Ver. Deut. Chem.*, N° 31, (1939)
- 44.- CERNESCU, N.- *Anuar. Inst. geol. României*, 16, 777-859 (1931)
- 45.- BAUMAN, W. G. y RICHORN, J.- *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2830 (1947)
- 46.- KUNIN, R. y MYERS, R.- *J. Am. Chem. Soc.*, 2874 (1947), "The Anion Exchange Equilibria in an Anion Exchange Resin".
- 47.- BRODERICK, E. J. y BOGARD, D.- U.S. Bureau of Mines Report of Investigation, N° 3559 (1941)
- 48.- ADAMS, R. B.- *J. Am. Leather Assoc.*, 41, 12, 553-572 (Diciembre 1946), "The Use of Ion Exchange Resins in the Study of Chrome Liquors".
- 49.- BARNOT, A.- *Z. Anal. Chem.*, 70, 109 (1927)
- 50.- KEMEREN, M. y STOMERL, H.- *Chem. Ztg.*, 51, 913 (1927)
- 51.- SAMUELSON, O.- *Z. Anal. Chem.*, 116, 328 (1939)
- 52.- SAMUELSON, O.- *Svensk Kem. Tid.*, 54, 124 (1942); *Chem. Abst.* 38, 2896⁶ (1944), "On the Use of Base Exchange Substances in Analytical Chemistry. V."
- 53.- FEDEROVA, O. V.- *Izvest V.T.I.*, 15, N° 2, 28-29 (1946); *Chem. Abst.*, 40, 5509⁶ (1946), "Use de Carbón Sulfonado para Fines Analíticas".
- 54.- KOTRISLIN, Yu. A. y YANKOVSKII, A.- *Zavodskaya Lab.*, 12, 623-624 (1946); *Chem. Abst.* 41, 25121 (1947), "Determinación de Sulfatos en Aguas Hervidas, Naturales y de Alimentación por medio de Carbón Sulfonado".
- 55.- FRISY, H.- *Anal. Chem. Acta*, 6, 126-129 (1952), "Kritische Studie über die Quantitative Bestimmung von Sulfat".

- 56.- KRAUS, K. A., NELSON, F. y BAXTER, J. F.- J. Am. Chem. Soc. 75, N° 11, 2768-2770 (1953), "Anion Exchange Studies, VII. Separation of Sulfuric Acid from metals Sulfates by Anion Exchange".
- 57.- Mc. NEVIN, W. M., RILEY, M. G. y SWEET, T. R.- J. Chem. Ed. 28, 389-390 (1951), "An Experiment of Ion Exchange for Quantitative Analysis"
- 58.- D'AMB, J., BLASINS, GUZATIS y WAGHTEL.- Chem. Ztg., 76, 841-844 (1952); Chem. Abst. 47, 31691 (1953), "Uso de los Intercambiadores de Anión en Química Analítica y Preparativa".
- 59.- NAKAWASHI, H. y NAGAO, S.- Japan Analyst, 1, 86-87 (1952); Chem. Abst., 47, 1007a (1953), "Aplicación de Resinas de Intercambio Iónico a Análisis de Rutina. Determinación de Iones Sulfato y Fluosilicato".
- 60.- KAKIHANA, H.- Japan Analyst, 1, 85-86 (1952); Chem. Abst., 47, 1007b (1953), "Análisis Rápidos con Resinas de Intercambio Iónico. Determinación Volumétrica de Sulfatos en Sulfato de Cobre, y de Acido Sulfúrico libre en muestra de Sulfúrico y Sulfato de Cobre.
- 61.- FUJISAKA, W., KASARE, M. y HASHINA, T.- J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 54, 355-357 (1951); Chem. Abst., 47, 5308a (1953), "Un Método Rápido para Determinación de Sulfatos Mediante Intercambiadores Iónicos".
- 62.- HONDA, M., YOSHINO, Y. y WABIKO, T.- J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., 74, 375-378 (1953); Chem. Abst., 47, 2568d (1953), "Solución del Sulfato de Sodio por Resinas de Intercambio Iónico".

FOFNA

- 63.- YOSHINO, Y.- Sci. Papers Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 2,
19-23 (1953); Chem. Abst., 48, 57321 (1954), "Sul-
fatos por Resinas de Intercambio Iónico".
- 64.- HONDA, M. y TADANO, H.- Japan Analyst, 2, 451-455 (1953);
Chem. Abst. 48, 6321a (1954), "Resinas de Intercam-
bio Iónico en Química Analítica. Determinación de
Sulfatos".

