

ARTICULO 45 DEL REGLAMENTO

La Academia no se hace solidaria de las opiniones científicas expuestas en sus publicaciones, especificándose esta norma en la contraportada de las mismas.

**Aplicaciones del intercambio
iónico a la hidrología**

DISCURSO DE INGRESO

por el Académico Numerario Electo

Ilmo. Prof. Dr. D. LUIS MIRAVITLLES MILLE

Barcelona, Junio 1972

Excmo. Sr. Presidente.
Muy Ilustres Sres. Académicos.
Señoras y Señores, amigos todos:

Mi vinculación con nuestra querida profesión farmacéutica, comienza cuando hace más de medio siglo, en 1916, me acerqué por vez primera a la Secretaría de la Facultad de Farmacia de Barcelona, para formalizar mi inscripción de alumno oficial, por vocación propia y sin antecedentes familiares.

Cultivaron mi espíritu, durante el transcurso de la carrera, los inolvidables Profesores de nuestra Facultad, Goizueta, Casamada y Soler y Batlle, así como Carracido, Castro, Folch y Obdulio Fernández, de la Universidad Central.

No debe pues producir extrañeza que rememore, en estos momentos solemnes, el recuerdo de los que fueron mis primeros maestros a los que debo indudablemente, todo lo que en las diversas modalidades de nuestra profesión he podido ejercer.

Es por tanto una gran satisfacción y un gran honor que los Académicos de esta Real de Farmacia, entre los que se encuentran maestros, compañeros y exalumnos, se hayan acordado de su antiguo alumno, compañero y maestro.

Más viva es todavía mi satisfacción, al considerar que no debo hacer el panegírico de ningún antecesor, trabajo siempre triste, que dejo en manos del que me suceda en mi sillón.

En mi discurso de ingreso en la Real Academia de Medicina de Barcelona, titulado «Intercambio de iones. Sus aplicaciones a las Ciencias Médicas y Farmacéuticas», se desarrollaba el estudio de los intercambiadores iónicos, inorgánicos y orgánicos, en su aspecto teórico, seguido de sus aplicaciones a la Biología, Terapéutica, Industrias Alimentarias y obtención de compuestos bioquímicos y productos químico-farmacéuticos.

Es tal el campo de acción de estos agentes que, a simple vista, se comprende la imposibilidad de haber tratado en el citado discurso de todos los modernos y apasionantes temas que el intercambio iónico presupone en nuestros días. Así ocurre con una serie de problemas que se presentan en Edafología y Biología vegetal, tratamiento de aguas, análisis químico, industria química, enriquecimiento de elementos radioactivos, etc.

En aquella ocasión y a raíz de haber recibido una comunicación, en la que se me notificaba el nombramiento de Académico correspondiente electo de la Sección de Barcelona de la Real Academia de Farmacia de Madrid, en el prólogo del citado discurso, se hacía notar la intención de escoger el tema «Tratamiento de Aguas por intercambio iónico» como base del discurso obligado, para hacer efectiva tal designación. Al ser creada en nuestra ciudad, la Real Academia de Farmacia de Barcelona, fui designado por

ésta, Académico Numerario Electo; es lógico pues que el contenido de mi discurso, se relacione con el ya anunciado anteriormente.

Aboga también en favor del tema escogido, mi continuada labor profesional, tanto en la disciplina de Hidrología de la Cátedra de Geología Aplicada, como la desarrollada en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas y en el Departamento de Hidrología del Laboratorio Municipal de Barcelona.

Sobre este mismo tema de Intercambio Iónico, se sigue trabajando en nuestro Departamento de Edafología del Consejo Superior de tal modo que uno de nuestros colaboradores, Profesor Cardús Aguilar, en su discurso de ingreso como Académico Correspondiente, disertó sobre el «Intercambio iónico en suelo y vegetales».

Siguiendo estas mismas directrices, nuestro equipo de la Sección de Fertilidad del Suelo estudia las propiedades físico-químicas de las raíces, considerando, dentro de esta línea de trabajo, el fenómeno de absorción radicular mediante el conocimiento del intercambio nutritivo de cationes, fenómenos de antagonismo, de intercambio de cationes entre la solución de suelo y la superficie radicular, etc.

I. — GENERALIDADES

El agua casi nunca se encuentra en estado puro en la Naturaleza. Generalmente es necesario su tratamiento, si debe usarse para la bebida o para determinados fines industriales. El tipo de tratamiento dependerá del fin a que vaya destinada.

El agua ha sido un gran factor en la distribución humana e industrial. Algunas industrias se han situado en regiones alejadas de la de su materia prima, a causa de especiales exigencias en el tipo de agua a emplear. El desarrollo y aplicaciones del intercambio iónico, ha reducido las limitaciones impuestas por la naturaleza de las aguas de algunas localidades, y ha hecho posible el desarrollo industrial de estas regiones, como ocurre en los Estados Unidos de América. En cualquier lugar del globo, su desarrollo industrial va acompañado del empleo de los intercambiadores de iones, desde los campos petrolíferos de Arabia a las nuevas ciudades de Siberia, o a las ciudades atómicas, como Hanford Plutonium, del Estado de Washington.

Desde la primera aplicación de los intercambiadores al tratamiento de agua, Gans en 1907, hasta el presente, ha transcurrido un largo período de más de sesenta años, para el que en los treinta primeros, los intercambiadores de cationes fueron del tipo *Zeolita Silíceo*, ya como productos naturales elaborados (1), ya como geles silíceos sintéticos, preparados con silicato sódico y compuestos de aluminio (2).

Estos intercambiadores silíceos eran de uso limitado, pues sólo

podían emplearse entre unos determinados límites de pH, porque peptizan en soluciones fuertemente básicas y se disuelven en ácidos de fuerza media.

Su empleo se limitaba a la eliminación del Ca^{2+} y Mg^{2+} , con regeneración mediante solución de ClNa .

Los primeros intercambiadores de cationes estables a cualquier valor de pH, fueron los carbonos sulfonados (3). Los últimos, las resinas fenólicas sulfonadas descritas en la memoria de Myers (4), basada en los trabajos de Adams y Holmes (5). Estos intercambiadores pueden usarse en ciclo Na^{1+} y en ciclo H^{1+} . La regeneración se efectúa con un ácido fuerte, SO_3H_2 ó ClH . En este último ciclo, no sólo es posible el intercambio de cationes metálicos por H^{1+} , sino también la eliminación de la alcalinidad del agua (6), mediante la conversión del CO_3H^{1-} en CO_2H_2 , que se elimina por degasificación. Entonces en esta agua, con alcalinidad bicarbonatada, se obtiene una reducción parcial en el conjunto de electrolitos contenidos, problema que fue estudiado con detalle, en nuestro discurso de Ingreso en la Real Academia de Medicina de Barcelona.

Conjuntamente con los intercambiadores de cationes, orgánicos y sintéticos, Adams y Holmes prepararon otros para aniones, que pueden absorber ácidos y ser regenerados con álcalis; estas substancias resuelven el problema de la eliminación de todos los electrolitos fuertes del agua por medio de intercambiadores iónicos, haciendo primero atravesar el agua por intercambiadores catiónicos, que convierten las sales en sus correspondientes ácidos, y después por intercambiadores aniónicos que eliminan los ácidos formados.

De todas formas no quedaba el problema totalmente resuelto, ya que no se conseguía la eliminación de la sílice por medio de este doble juego de resinas de intercambio.

El ácido silícico, originado al pasar el agua a través de un intercambiador catiónico en ciclo H^{1+} , no era absorbido por el aniónico, a causa de la poca basicidad de los usados hasta entonces. Pero al haber sido estudiadas y propagadas, a partir de 1945, resinas aniónicas de elevada basicidad, se ha hecho realidad la eliminación de la sílice directamente por intercambio iónico. Otra solución de este problema, es la conversión de la sílice en anión fluosilícico (7), que como ácido fuerte es absorbido por los intercambiadores aniónicos corrientes. La introducción de estos métodos para la separación de la sílice, hace posible la eliminación de todos los electrolitos del agua por intercambio iónico.

2. — CAMBIADORES DE IONES EMPLEADOS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS

Los usados hasta el presente pueden ordenarse según el siguiente esquema:

CAMBIADORES DE CATIONES

- A. — *Geles inorgánicos silíceos*
1. — De productos naturales (arcillas y glauconitas).
2. — Geles sintéticos.
- B. — *Orgánicos sulfonados*
1. — Procedentes de productos naturales (derivados del carbón).
2. — Resinas sintéticas (polímeros fenólicos e hidrocarburos aromáticos).
- C. — *Resinas carboxiladas*
1. — Productos naturales oxidados (derivados del carbón).
2. — Productos de condensación y polimerización.

CAMBIADORES DE ANIONES

- A. — *Compuestos inorgánicos* (Hidroxiapatitos).
- B. — *Resinas orgánicas*.
1. — Productos de condensación tipo amino-formaldehído.
2. — Polímeros conteniendo nitrógeno cuaternario.

La selección del cambiador depende del tratamiento deseado, de las características del agua a tratar, del coste de la regeneración y de las condiciones generales de la operación.

CAMBIADORES DE CATIONES

- A. — 1 y 2. — *Cambiadores silíceos*
Son zeolitas naturales y glauconitas o bien geles sintéticos obtenidos por procesos artificiales de síntesis o por precipitación.
Durante más de treinta años el uso de estos productos, para el ablandamiento de aguas, ha proporcionado abundante información sobre sus aplicaciones (8). A pesar de la gran variedad y de la elevada capacidad de los de tipo orgánico, los silíceos se usan mucho todavía, actuando solamente en ciclo Na^{1+} , así como en la eliminación del Fe y Mn.
Los geles silíceos corrientes, se preparan con silicato sódico y sales de aluminio (9). Para desalinizar el agua del mar, en casos de emergencia, se prepara el gel silíceo especial (10) en el que Na^{1+} , se reemplaza por Ag^{1+} y Ba^{2+} .
A causa de la gran sensibilidad de estos geles sintéticos a las aguas agresivas, de pH inferior a 6.8, con poca sílice o de dureza inferior a 10 mg. de $\text{CO}_3\text{Ca}/\text{l}$, únicamente tienen aplicación para fines domésticos en los que el volumen de agua ablandada es pequeño.
- B. — 1. — *Derivados Sulfonados de Carbones*
Los primeros cambiadores comerciales aptos para actuar simultáneamente en ciclos Na^{1+} y H^{1+} , fueron los obtenidos por la acción del anhídrido sulfúrico gaseoso o disuelto en ácido sulfúrico sobre determinados tipos de carbones (11, 12). Estos

cambiadores, libres de silicio, son, con las resinas sulfonadas, los elegidos en el tratamiento de aguas destinadas a la alimentación de calderas.

- B. — 2. C. — 1 y C. — 2

Las resinas sulfonadas para el intercambio iónico son derivados del ácido fenolsulfónico, según los procedimientos de Bauman (13) y Wassenger (14) o de polímeros hidrocarburos aromáticos con núcleo sulfonado. Los nuevos cambiadores de este tipo, son excelentes para trabajar en condiciones extremas de temperatura y en presencia de agentes oxidantes.

En la bibliografía científica, son frecuentes las referencias a resinas de tipo ácido carboxílico empleadas para eliminar la alcalinidad. De aplicación aún limitada (15), creemos que con la aparición de productos más estables y de mayor capacidad, se extenderán sus aplicaciones.

CAMBIADORES DE ANIONES

- A. — *Compuestos inorgánicos*

Se utilizan los hidroxiapatitos para eliminar el F^{1-} (16) mediante el intercambio del hidroxilo y regeneración posterior con sosa cáustica.

- B. — *Resinas orgánicas*

Los cambiadores orgánicos de aniones, son generalmente poliaminderivados del polietileno (17, 18), guanidinas (19) o m-fenilendiamina (20), empleándose en Europa solas o combinadas con otras. Las resinas derivadas del polietileno y de la guanidina son de capacidad correlativa con el número de grupos básicos de su molécula. Recientemente han aparecido nuevas resinas de carácter fuertemente básico conteniendo grupos amonio cuaternario.

3. — SALES DE CALCIO Y MAGNESIO — DUREZA Y ABLANDAMIENTO

En las aguas naturales, el contenido en sales de calcio y magnesio (bicarbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos), predominando los primeros, varían enormemente desde menos de 10 a más de 1.800 mg/l. En nuestras aguas de abastecimiento oscila alrededor de los 500 mg/l. En tanto en los Congresos Internacionales no se han aceptado todavía límites máximos, en los Estados Unidos se señala el de 125 mg/l. para el magnesio, sin citar el calcio. La legislación vigente en España, Real Decreto de 22 de diciembre de 1908, modificado en 14 de noviembre de 1920, admite valores máximos de 150 mg/l. de OCa y 50 mg/l. de OMg .

El Código Alimentario Español (C. A. E.), aprobado por Decreto de 21 de septiembre de 1967, aunque sin haber entrado todavía en vigor, establece dos tipos de límites: convenientes y

tolerables. Los valores dados son, respectivamente, 100 y 200 mg/l. de Ca^{2+} y 50 y 100 mg/l. de Mg^{2+} . Las normas internacionales dictadas por la OMS en 1958, citan como límites admisibles y excesivos los de 75 y 200 mg/l. de Ca^{2+} y 50 y 150 mg/l. de Mg^{2+} .

En los límites internacionales se observa una mayor tolerancia para el Mg^{2+} . Mientras que una concentración en calcio superior a 300 mg/l. puede suponer graves inconvenientes, parece que la existencia de magnesio en cantidad superior a las señaladas, no es perjudicial y aún puede resultar beneficioso según las teorías que relacionan la frecuencia del cáncer con la carencia del elemento, razón por la que se concede interés al existente en alimentos vegetales y, por ende, en los suelos en que viven.

Las aguas con exceso de sales de calcio y magnesio se llaman corrientemente aguas *duras* por originar películas y costras duras al precipitar en tuberías y depósitos, a las que contribuyen aunque en menor proporción el aluminio, el hierro y el manganeso. La eliminación de estos cationes constituye el proceso de suavización o *ablandamiento*. La *seudodureza* de las salmueras se debe al elevado contenido en sodio, que causa el sangrado del jabón.

El conjunto de las sales mencionadas constituye la *dureza total*.

Por ebullición, el anhídrido carbónico semicombinado se desprende precipitando en su mayor parte los carbonatos resultantes; el resto constituido por sulfatos, cloruros y nitratos confieren al agua su *dureza permanente* o sulfatada. La diferencia entre ambos valores se denomina *dureza temporal* o bicarbonatada. Antiguamente se expresaba en *grados* hidrotimétricos con valores distintos en Francia, Inglaterra o Europa Central, hoy se hace en mg/l. o ppm. de CO_2Ca , aunque para fines industriales se siguen empleando los grados hidrotimétricos.

En las legislaciones para aguas potables no se indican límites para la dureza total, aunque para efectos industriales puede agruparse en:

Muy finas	<	50	mg. de $\text{CO}_2\text{Ca/l.}$
Moderadamente finas ..	50 a 100	»	»
Ligeramente duras ...	100 a 150	»	»
Duras	150 a 300	»	»
Muy duras	>	300	»

Debe tenerse en cuenta que las sales de calcio constituyen el principal elemento mineralizador de las aguas potables, contribuyendo a la alimentación calcárea de nuestro organismo; en cambio, desde el punto de vista higiénico, su exceso afecta a la calidad de ciertos alimentos envasados (21).

En las potables de baja dureza, de lluvia, glaciares, etc., la falta de estas sales debe compensarse, logrando un contenido mínimo de 40 mg. de $\text{CO}_2\text{Ca/l.}$, cifra excesivamente baja que a veces comporta un exceso de CO_2 , que las convierte en ácidas o *agresivas* atacando conducciones y aparatos.

Antiguamente se ablandaban, eliminando la dureza temporal con lechada de cal y la sulfatada con carbonato sódico, mezclando ambos productos. Se añadían desincrustantes a base de materias tánicas que precipitaban las sales insolubles al estado coloidal, sobre todo a temperaturas altas, y los lodos formados quedaban sueltos, pudiéndose eliminar por los grifos de descarga. También se han empleado exolato amónico, sulfato de alúmina, silicato sódico y, hoy todavía muy generalizados, los polifosfatos.

El método más simple para disminuir o eliminar la dureza, es el fundado en el empleo de intercambiadores catiónicos en columna de presión. Los más usados son las zeolitas silíceas, del tipo de las glauconitas, poco porosas, resistentes a las aguas agresivas y aptas para aguas muy duras, límpidas y no ferruginosas (Zeo-Dur); y las zeolitas carbonadas, de naturaleza orgánica, útiles en amplias zonas de pH, incluso en presencia de hierro y manganeso (Zeo-Carb, Lewatit P, KS, KSB, etc.).

La regeneración se verifica con salmuera, variando su concentración con el tipo de instalación y del intercambiador usado. En ciertas plantas próximas al mar, se ha podido emplear directamente el agua marina como regenerador, Ingleson (22) y Turner (23); así se realiza en Hollywood y Fernandina (Florida), compensando su instalación el coste de la conducción, de fibrocemento para prevenir fenómenos de corrosión.

La composición y concentración electrolítica del influente, afectan tanto a la calidad del efluente como a la capacidad del lecho. Ya hemos indicado el efecto de una concentración alta en Na^{1+} ; desde el punto de vista práctico, se puede considerar como causa de una *dureza adicional* (seudodureza), calculándose la capacidad de los intercambiadores a base de una *dureza compensada* por la relación empírica:

$$\text{Dureza compensada} = \text{Dureza total} \cdot \frac{390 \cdot \text{Na}^{1+}}{400}$$

Walton ha aplicado la relación Rothmund-Kornfeld, para estudiar la distribución iónica entre el intercambiador y la solución al final del ablandamiento.

Du Domaine (24) estudia el intercambio Ca^{2+} a través del intercambiador silíceo Na^{1+} y del Na^{1+} a través del de Ca^{2+} , deduciendo una relación matemática para evaluar la función de un intercambiador silíceo sintético en condiciones variables.

Actualmente se emplean intercambiadores de polietileno sulfonado en forma de esferillas, cuya capacidad útil alcanza a un total de sales de calcio y magnesio equivalente a 50-60 gramos de CO_2Ca por litro de resina (forma en que se miden), volumen regenerable por 220-300 gramos de sal común.

Regenerando con ácido fuerte, ClH ó SO_4H_2 , si el agua lo permite, la misma resina transforma todas las sales en los ácidos correspondientes, sustituyéndose el ión Na^{1+} por el H^{1+} . Los carbonatos y bicarbonatos originan ácido carbónico que puede eliminarse por insuflación de aire en frío.

Si el agua ácida se mezcla, a la salida de la columna, con agua dura en proporciones determinadas, los bicarbonatos de ésta desprenden CO_2 eliminándose, por lo tanto, en la cuantía deseada, la dureza temporal. Si en lugar de agua dura se emplea la procedente de un permutador ácido, la mezcla quedará libre de bicarbonatos, método de interés en la fabricación de bebidas carbonícas y cervezas.

4. -- ELIMINACION DE HIERRO Y MANGANESO

El hierro va acompañado frecuentemente por trazas de manganeso de los terrenos atravesados por aguas profundas, pobres en oxígeno. En éstas, ambos metales presentan su valencia mínima, Fe^{2+} , Mn^{2+} , generalmente como bicarbonatos solubles e incoloros y en ocasiones como sulfatos. Tales aguas elevadas sin contacto con el aire, continúan transparentes, pero en presencia de oxígeno u otros oxidantes, el hierro produce compuestos hidratados de Fe^{3+} , que enturbian el líquido produciendo sedimentos gelatinosos amarillentos o pardo rojizos. El manganeso, menos frecuente, produce depósitos más oscuros.

Ambos elementos se encuentran en las aguas superficiales secuestrados por ácidos grasos y húmicos (crénico y apocrénico) solubles y relativamente estables, que exigen la previa mineralización del problema cuando interesa su determinación analítica.

La mayor parte de las aguas de pozo contienen menos de 5 mg/l., alcanzando algunas aguas ácidas procedentes de terrenos ferríferos hasta 80 mg/l. El manganeso raramente excede los 3 mg l. aunque, excepcionalmente, como en el caso histórico, de la «calamidad de Breslau» se hallaron no menos de 220 mg/l. Ambos elementos comunican a las aguas sabor astringente desagradable.

Bajo la influencia de oxígeno bastan 0,3 mg/l. para producir manchas en los tejidos lavados, inconveniente grave en ciertas industrias, como tenerías, papeleras y químico-textiles. La presencia de los metales citados favorece al desarrollo excesivo de algunas algas (*Cladotrix*, *Salionella* y *Crenothrix*) capaces de obstruir las conducciones.

En la legislación vigente, Real Decreto 1908, no se cita límite alguno para estos elementos. En el C. A. E. se da 0,2 mg/l. como límite conveniente y 0,3 mg/l. como tolerado, para ambos elementos en conjunto. Las Normas Internacionales de la O. M. S. dan un límite de 0,3 mg/l. como admisible y 1,0 mg/l. como excesivo para el Fe^{2+} ; para el Mn^{2+} dichos límites son, respectivamente, de 0,1 y 0,5 mg/l. La tolerancia es menor para las aguas industriales; los molinos papeleros, por ejemplo, admiten un máximo de 0,1 mg/l. de hierro y 0,05 mg/l. de manganeso.

Las aguas que superan los máximos tolerables, deben ser desferrizadas y desmanganizadas por aireación en columnas eventual-

mente rellenas de coque (Oesten, Piefke) separándose los hidróxidos por sedimentación o filtración por arena. Sin embargo el proceso no es satisfactorio cuando los metales se hallan exclusivamente como sales de aniones orgánicos, problema que se resuelve fácilmente por intercambio catiónico con Na^{1+} , eliminándose al mismo tiempo, las sales causa de dureza total. Naturalmente es esencial que el intercambiador esté en contacto con el aire, quedando siempre un remanente de 0,1 mg/l. de Fe^{2+} .

Entre los más adecuados figuran las zeolitas silíceas naturales (25), los carbones sulfonados (Zeo-Karb) y algunas resinas como las Iron Remover y Permutit O.

Myers (26) elimina el hierro con un intercambiador cálcico, obtenido con ácido fenol-2,4-disulfónico, resoreina y formaldehído, que una vez saturado, se regenera con solución de cloruro cálcico. Si las cantidades de hierro y manganeso son inferiores a 1 mg/l. es útil una zeolita - Mn^{2+} especial preparada por tratamiento de glauconita Na^{1+} con sales manganosas (27) para formar un intercambiador manganoso que oxidado con permanganato da óxidos superiores de manganeso insolubles, que se eliminan por fuertes lavados periódicos. Cuando la capacidad oxidante del lecho baja, se regeneran con solución de MnO_4K al 0,5 %.

5. -- CORRECCION DE LA ALCALINIDAD

La alcalinidad de las aguas naturales se debe a su contenido en sales de anión débil, silicatos, boratos, fosfatos y principalmente bicarbonatos alcalinos y alcalino-térreos, fácilmente hidrolizables y cuyo conjunto se expresa de ordinario, como la dureza, en mg. de CO_3Ca /l. Entre ambos conceptos hay ciertas relaciones de interés práctico:

La dureza total es mayor cuando las aguas contienen sulfatos que no influyen en la alcalinidad; en este caso la dureza carbonatada es igual a la alcalinidad y la sulfatada es la diferencia entre la dureza total y la alcalinidad. Cuando la dureza es exclusivamente carbonatada su valor equivale a la alcalinidad y si ésta es superior a la dureza total, se deriva la presencia, además de carbonatos solubles (alcalinidad a la fenolftaleína, $\text{pH} > 8,3$) o bicarbonatos (alcalinidad al anaranjado de metilo, pH entre 4,3 y 8,3).

Para la alimentación de calderas se requieren aguas de baja alcalinidad bicarbonatada, ya que ésta, por el calor, da lugar a hidróxidos alcalinos y anhídrido carbónico que actúa en la atmósfera de vapor como poderoso agente de corrosión. En las bebidas carbonícas la neutralización de la alcalinidad por el CO_2 engendra sabor desagradable; en las fábricas de hielo, la congelación rápida de aguas alcalinas da un producto opaco y quebradizo.

Un fenómeno interesante, observado en intercambiadores orgánicos de cationes, es la variación de la alcalinidad durante el proceso de ablandamiento (28), cuyo valor, dependiente del contenido en CO_2 del agua influente, fue dado a conocer por King y Smith (29).

Con los intercambiadores H^{1+} es posible eliminar la alcalinidad pasando una porción de agua a través de una columna de uno de ellos y el resto por otra de Na^{1+} , mezclando los efluentes de modo que la acidez mineral producida en la primera sea neutralizado por la basicidad del efluente de la segunda. Se eliminan así la dureza total y parte del Na^{1+} , con reducción parcial del contenido en electrolitos, si el de bicarbonatión excede al de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Una fórmula para determinar las proporciones de agua tratada por cada uno de los intercambiadores fue dada por Applebaum (30).

Regeneración ácido-sal

Algunos de los intercambiadores catiónicos con grupos ácido débil pueden servir para obtener el efecto denominado «split treatment» en una planta única, regenerando el intercambiador con una solución de $\text{ClH} \cdot \text{ClNa}$, o por tratamientos consecutivos con ácido y sal o al revés. Por emplearse la cantidad mínima y suficiente para pasar a la forma ácida el grupo carboxílico u otros de acidez débil del intercambiador, se usa el término «starvation regeneration» (31).

El grupo carboxílico —acidez débil— reacciona con el CO_3H^{1-} por ser el carbónico aún menos fuerte. Entonces la porción Na^{1+} del intercambiador (grupo $\text{SO}_3\text{Na}^{1-}$) intercambiará con Ca^{2+} y Mg^{2+} y el H^{1+} del $-\text{COOH}$, con el bicarbonato para dar carbónico. En consecuencia, el efluente final queda libre de alcalinidad y dureza. Estos intercambiadores se aplican a las aguas alcalinas con pequeño contenido en Cl^{1-} y SO_4^{2-} ; si estos últimos se hallan a concentraciones altas, pueden resultar alcalinidades no uniformes o aún efluentes ácidos.

Los intercambiadores catiónicos especiales (32) permiten ablandar y descarbonatar aguas regenerándolos con ácidos y sal común. En estas resinas de tipo carboxílico suele aparecer algo de sal neutra, por lo que se agrega a la planta intercambiadora H^{1+} un filtro amortiguador conteniendo resina tipo ácido fuerte, regenerable por $\text{ClH} \cdot \text{ClNa}$. El H^{1+} que pudiere efluir del lecho principal se intercambia por Na^{1+} en el segundo, resultando agua neutra y blanda. Schoemaker (33) ha descrito un sistema de doble lecho filtrante, cuya primera columna es de intercambiador «standard», funcionando en ciclo H^{1+} , regenerable por el método ordinario y otra con intercambiador ácido débil denominado «acumulador de Hidrógeno».

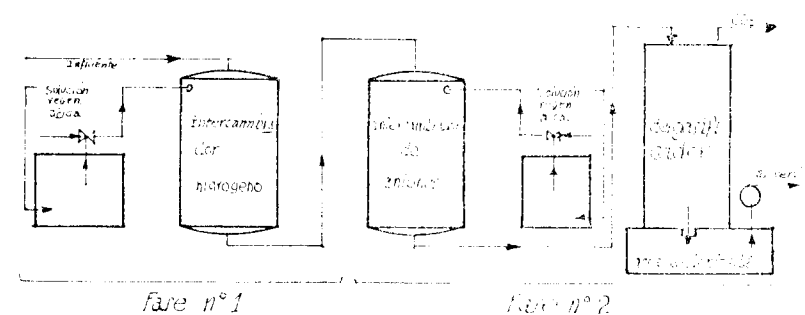
6.-- DESIONIZACION

En el supuesto de que la concentración iónica se halle comprendida entre ciertos límites, la desmineralización o desionización de aguas en columnas intercambiadoras, supone un coste que es tan sólo una fracción del de destilación o de electrosmosis que sirvieron hasta 1937.

Estos métodos resultan hoy muy caros en razón del consumo de combustible o de energía eléctrica y han sido ampliamente superados por los de intercambio, que constituyen, después del ablandamiento, el mayor campo de aplicación al tratamiento de aguas.

Para dar una idea del papel que juega la desionización diremos que, entre otras muchas, se aplica en las industrias metalúrgicas, electrónica, de fabricación de productos químicos, drogas, cosméticos, alimentación, plásticos, petroquímica, caucho sintético, disolventes, dieléctricos, textiles, esmaltes, vidrio, pinturas, materiales fotográficos, productos argénticos, derivados celulósicos, fermentación, cervecerías, etc.

Principio del proceso de desionización



La figura adjunta muestra el esquema de las dos fases de que consta el proceso de desmineralización:

El influente pasa a través del lecho de intercambiador H^{1+} , en el que los cationes metálicos son cambiados por H^{1+} . El CO_3H^{1-} se convierte en CO_2H_2 y los Cl^{1-} y SO_4^{2-} pasan a ClH y SO_4H_2 , respectivamente. El efluente ácido, procedente del intercambiador H^{1+} , en su segunda fase es percolado a través del intercambiador aniónico o ácido absorbente, donde el ácido es eliminado; el CO_2H_2 es separado por desgasificación; la eliminación del ácido silícico, que es también un ácido débil, será considerada aparte.

La regeneración del intercambiador H^{1+} se realiza añadiendo una solución de ClH ó SO_4H_2 , mientras el intercambiador aniónico puede ser regenerado con CO_3Na , CO_3HNa , HONa ó HONH_2 .

Primera fase. — Ciclo H^{1+}

En esta fase se usan solamente los intercambiadores orgánicos de cationes. Su eficacia depende de las especies iónicas y de su concentración en el agua a tratar, así como del tipo y cantidad de regenerador. La estructura química del intercambiador, sus características físicas, el tamaño de las partículas, espesor del lecho filtrante y la relación entre la concentración de bicarbonatos respecto a la de cloruros y sulfatos, afectan al funcionamiento y eficiencia del intercambiador.

El CO_3H^{1+} reacciona con el intercambiador formando CO_3H_2 , ácido débil, hasta agotamiento del CO_3H^{1+} ; en cambio, con Cl^{1-} y SO_4^{2-} se forman ácidos fuertes que quedan en equilibrio con el intercambiador, en el que la conversión es siempre incompleta, dependiendo del grado de mineralización del influente. Así, en las aguas con un contenido en electrolitos de 100 a 1.000 mg/l., se obtienen efluentes con 1 a 40 mg/l.

En la regeneración con ClH , se observan pequeñas diferencias en la permuta de Ca^{2+} y Mg^{2+} , mucho mayores si se usa SO_4H_2 , más económico. Para regenerar intercambiadores de baja capacidad se recomiendan soluciones al 2 % ó menos cuando la relación entre Ca^{2+} y el total catiónico del influente es alta. El ácido se agrega al lecho filtrante en 10-15 minutos siguiendo un lavado con agua. Para los intercambiadores catiónicos de baja capacidad, se recomiendan soluciones más concentradas, del 10 al 20 %, de ClH ó, siguiendo técnicas especiales, de SO_4H_2 . En este caso el SO_4H_2 puede separarse como SO_4Ca , poco soluble, o en forma de sulfatos alcalinos y magnésico con algo de cálcico.

El intercambiador H^{1+} debe regenerarse una vez saturado, lo que se reconoce por una cierta acidez mineral libre en el efluente. La primera porción de éste contiene Na^{1+} en cantidad equivalente a la de alcalino-térreos reemplazados. Inicialmente los tres sustituyen al H , pero al progresar la depuración, el Na^{1+} es empujado fácilmente a la última porción del lecho.

Bell (34) propone la adición de Hexametáfosfato sódico, según el grado de sobresaturación de sulfato cálcico, para evitar su precipitación sobre el intercambiador. Sin embargo, Simon (35) indica que con ácido de alta concentración se requiere un exceso antieconómico de hexametáfosfato.

El uso de $ClNa$ ha sido frecuentemente citado en la bibliografía, pero la doble regeneración que implica lo hace poco práctico.

Segunda fase. — Ciclo intercambiador de aniones

Como se ha indicado, el regenerador de mayor empleo para los intercambiadores de aniones es el CO_3Na_2 , pudiendo también servir el $HONa$ y la solución amoniacal. La concentración es de 2 a 5 % y el período de adición del regenerador de 10 a 15 minutos, seguido de un lavado para eliminar sales y exceso de álcali.

Parte del efluente, que contiene pocos electrolitos, puede guardarse para ser reciclado. Se emplean técnicas especiales como la recirculación cuando la cantidad de clorión y sulfatión excede de los 500 mg/l.

Se comprueba el proceso demineralizador midiendo la conductividad hasta el valor deseado; por otra parte, es necesario que la sustitución de los cationes sea completa en el intercambiador H^{1+} ya que el aniónico no los elimina. Entonces la presencia de algo de bicarbonato en el agua desmineralizada se debe a la reacción, en el intercambiador aniónico, entre el ácido carbónico y las sales neutras que puedan proceder del intercambiador catiónico.

La capacidad de los intercambiadores aniónicos, depende, para una cantidad dada de regenerador, de la relación entre cloruros y sulfatos y de su concentración, principalmente de estos últimos; por esta razón, se considera ventajosa la eliminación como SO_4H^{1-} en lugar de hacerlo como SO_4^{2-} .

Métodos especiales. — Reciclación parcial y desionización múltiple

Se aplican al tratamiento de aguas con contenido relativamente alto de cloruros y sulfatos y para aquellas en las que se desea un bajo contenido de electrolitos (36).

La reciclación parcial se verifica por retorno de una parte del efluente, en el supuesto de baja mineralización, al agua cruda de entrada, obteniéndose, en general, un efluente de mejor calidad. Es de aplicación más extendida que la desionización múltiple. Esta se efectúa pasando el agua a través de dos o más columnas dispuestas en serie, o recogiendo el efluente del primer tratamiento en un depósito de almacenamiento y reciclándola de nuevo; se recomiendan cuatro lechos filtrantes, alternándose los intercambiadores catiónicos con los aniónicos (37). El método es fundamentalmente aplicable a aguas de alta conductibilidad.

Los intercambiadores catiónicos más empleados actualmente son los mismos que los usados en el ablandamiento en ciclo H^{1+} (Permutit $Q-H^{1+}$ ó Zeo-Karb- H^{1+}) y los aniónicos tipo de base débil (De Acidite) y de ácido fuerte (Permutit- S_2) de mayor estabilidad.

Resumiendo: en la actualidad, la desmineralización se efectúa generalmente mediante dos columnas, una eliminadora de cationes, con resina de poliestireno, fuertemente ácida, regenerable con ClH ó SO_4H_2 , y otra con resina aniónica más o menos básica. Las últimas, de tipo epoxi, fijan los aniones fuertes que proceden de la columna eliminadora de cationes, dejando sin absorber los débiles (carbónico y silíceo). Las muy básicas absorben todos los ácidos sea cual sea su fuerza.

Las resinas aniónicas son macro e iso-porosas, con escala de aplicación muy amplia, dependiendo el tipo y marca a emplear del contenido en materia orgánica del agua.

Las de poliestireno, medianamente básicas, tienen la ventaja de servir para el tratamiento de líquidos calientes y ser regenerables también a temperaturas relativamente altas. En cambio, las de tipo epoxi sirven exclusivamente para líquidos fríos.

El poder de cambio oscila entre los 30 y 50 gramos de cationes expresados en CO_2Ca , y consumen para su regeneración de 60 a 80 gramos de sosa cáustica por cada litro de resina.

Hoy, en las columnas de lechos mezclados, se consigue un cambio iónico más completo que en sistemas de dos columnas independientes; sin embargo el poder de absorción es menor, requiriéndose, en consecuencia, mayor volumen de resina y más reactivos para conseguir el mismo rendimiento que con una instalación clásica, aunque con la ventaja de obtener un efluente de mejor calidad. Se deduce que el sistema ideal comprende: columna catiónica, la aniónica y una tercera de lecho mezclado.

La regeneración de la última se verifica por separación previa, aprovechando la diferencia de densidades, por lavado inverso, quedando en la parte superior la resina aniónica y la catiónica en la inferior, lo que se reconoce por la coloración distinta de cada una de las capas; después se pasa el reactivo regenerante. La mezcla de las resinas se hace insuflando aire en volumen y a presión tal que se obtenga un lecho de color uniforme.

Desionización de agua destinada a trabajos analíticos y de laboratorio

En los laboratorios se puede emplear para muchas aplicaciones agua desionizada en lugar de destilada (37, 38), de coste más elevado. Por otro lado, trabajando en condiciones óptimas, se consiguen aguas de conductividad de hasta 10^{-7} $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, muy inferior a la del agua destilada corriente (39, 40). Conviene recordar, no obstante, que por desionización, no se eliminan los no electrolitos ni los iones coloidales. Esta es la razón del interés limitado del agua desionizada para su empleo en análisis.

Con frecuencia la calidad del agua destilada comercial deja bastante que desear pues contiene impurezas corrientes como trazas de amoníaco, cobre, plomo, cinc, cantidades importantes de gas carbónico y muchas veces, ácidos orgánicos volátiles. Para fines analíticos el agua destilada se depura por medio de resinas intercambiadoras. Liebig (39) señala que el Cu se reduce de 0,2 a 0,0035 mg/l. después de pasarla por una columna de Amberlite-IR-100, y hasta menos de 10^{-4} mg/l. si el proceso se repite cinco veces.

Muchas veces, basta la separación de impurezas catiónicas con resinas de tipo ácido sulfónico en forma ácida. Una aplicación moderna de gran interés para el analista, es la eliminación de trazas de elementos radiactivos.

7. — ELIMINACION DE LA SILICE

Se halla en estado coloidal, dando cierta opalescencia que la pone de manifiesto, más raramente en forma iónica o eventualmente como compuestos orgánicos de estabilidad variable.

En aguas profundas muy alcalinas puede hallarse disuelta hasta 110 mg/l. al estado de aniones orto y metasilíceos.

Su concentración depende de las condiciones locales, pero en principio, se acepta como uno de los componentes constantes de las aguas naturales útiles para abastecimiento público.

En las superficiales la concentración varía desde menos de 2 hasta más de 60 mg/l., expresada en SiO_2 .

Mientras que cantidades de hasta 50 mg/l. de SiO_2 no ofrecen inconveniente alguno para el organismo humano, razón por la que ni la USPH ni las Conferencias Internacionales de Hidrología señalan límite, no se tolera su presencia en aguas para uso industrial o alimentación de calderas en las que forma costras muy adherentes, difíciles de eliminar y que por su baja conductividad térmica son capaces de ocasionar averías graves. La forma en que se deposita en calderas y conducciones depende de los demás componentes del agua de alimentación: si existe Ca^{2+} la costra es del silicato correspondiente y en presencia de Al^{3+} , el depósito es de Si_2O_5 , AlNa_2 , H_2O (analcima), estos inconvenientes adquieren significación particular en las calderas de alta presión, en las que se ha demostrado la posibilidad del paso de la sílice con el vapor, en ciertas condiciones críticas de temperatura y presión, depositándose en los álabes de las turbinas, formando incrustaciones que disminuyen el rendimiento. La eliminación de tales costras, duras y adherentes, es difícil (42), debiéndose recurrir a procedimientos drásticos como la limpieza con chorros de arena, muy costosos y entretenidos.

En las aguas de abastecimiento la sílice coloidal insoluble se elimina fácilmente con óxidos metálicos de magnesio (43), aluminio (44) o hierro (45) también coloidales, con las subsiguientes sedimentación y filtración, proceso que puede simultanearse con el tratamiento por cal y sosa Solvay o bien independientemente.

Estos procedimientos dejan un residuo de 1 a 3 mg/l. de SiO_2 , que sólo disminuye por paso a través de lechos filtrantes, de regeneración deficiente, por lo que el proceso suele ser excesivamente costoso, limitándose su aplicación a los casos en que las trazas de sílice constituyan un inconveniente.

La sílice soluble es poco afectada por estos procedimientos, disminuyendo su concentración por uno de los siguientes procesos:

- a) con magnesita o dolomita calcinadas en un proceso cal-sosa en frío o en caliente,
- b) coagulándola con sulfato férrico,
- c) por filtración a través de un intercambiador aniónico, fuertemente básico, en el proceso de desmineralización, y
- d) por el método del fluosilicato.

Los dos primeros se apartan de nuestro estudio por lo que nos referimos únicamente a los últimos. Por desionización se consiguen aguas con sólo 0,1 mg/., después de su paso por el intercambia-

dor catiónico, en forma de ácido silíceo disuelto, muy débil y no absorbible por los intercambiadores aniónicos que suelen ser de tipo básico débil.

Gilwood (46) propuso en 1947, un procedimiento práctico para la eliminación directa de la sílice con intercambiadores aniónicos fuertemente básicos.

Bauman (47) sugirió un método indirecto, añadiendo un fluoruro al agua cruda antes de su paso por el intercambiador catiónico; el ácido fluosilíceo formado es fuerte y, por lo tanto, absorbido por todos los intercambiadores aniónicos corrientes.

Método directo mediante un intercambiador fuertemente básico.—

En la primera fase del proceso, el agua que contiene los cationes alcalinos, alcalino-térreos y magnesio, y los aniones bicarbonato, sulfato, cloruro y silicato, pasa a través de un intercambiador H^{1+} ; el Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^{1+} se sustituyen por H^{1+} , dando cantidades equivalentes de los ácidos que, en una segunda fase, son separados por una columna de resina tipo básico fuerte. Sin embargo, si la concentración de ácidos fuertes es alta, éstos son fijados preferentemente por la resina intercambiadora cuya capacidad disminuye respecto a los ácidos débiles, carbónico y silíceo. El primero se separa ventajosamente por desgasificación antes de pasar por la segunda columna. En cuanto a la sílice depende la capacidad de absorción del intercambiador de su concentración en el influente.

El método, que puede emplearse aún en aguas ricas en silicio, presenta la ventaja de no requerir regeneradores especiales (se emplea sosa) ni FNa y parece actualmente el más práctico.

Puede realizarse la desionización en columnas de lecho mixto con mezcla homogénea de ambos intercambiadores; anulada su capacidad se separan ambas mecánicamente, basándose en la diferencia de densidad, y se procede a la regeneración. Se consigue por este método un effluente de excelente calidad.

Método de fluosilicato.—

Consiste en un sistema de lechos filtrantes, con intercambiadores H^{1+} y aniónicos. Al influente se le agrega fluoruro sódico en exceso respecto al equivalente estequiométrico de sílice; la sílice y el fluoruro reaccionan con el intercambiador H^{1+} para formar ión fluosilicato. El effluente pasa al intercambiador aniónico en el que se fija el ión F_6Si^{2-} . El contenido final de sílice en el effluente varía con el grado de perfección conseguido al regenerar el intercambiador, el exceso de fluor agregado y aún de otros factores.

3. — ELIMINACION DEL FLUOR

Las aguas que proceden o discurren por terrenos más o menos ricos en rocas fosfatadas o minerales fluorados, turmalina, criolita,

biotita, etc., de origen granítico o volcánico, contienen F^{1-} a concentraciones variables que carecen de importancia, en general, para usos industriales.

Sin embargo, una concentración superior a 1 mg/l. (límite señalado por el U. S. P. H.) puede producir la fluorosis dentaria (48) que constituye hoy un problema de gran extensión, en particular en los Estados Unidos (49, 50). La distribución y frecuencia de esta afección es un índice de la existencia de fluoruros en el agua de bebida y de su concentración.

El C. A. E. cita un límite máximo tolerado de hasta 1,5 mg/l. de F^{1-} . Las Normas Internacionales de la O. M. S. citan unos límites de 1 a 1,5 mg/l. de F^{1-} , según la cantidad de fluor de la dieta alimenticia y las condiciones climáticas del lugar. En todos los casos se recomienda un contenido en F^{1-} no inferior a 0,5 mg/l. para prevenir la caries dental.

Los niños son especialmente susceptibles en la época de la segunda dentición (51), no afectándose los dientes de leche por no pasar el F^{1-} a través de la conexión placentaria materna. La enfermedad, evitable y permanente, produce la pérdida del brillo característico en las piezas dentarias que adquieren aspecto yesoso, desarrollándose manchas amarillas, pardas y oscuras, picándose y ennegreciéndose.

Smith (52) y McGeorge recomiendan el empleo de huesos u otras formas de apatitos carbonatados, para la remoción de fluoruros. La regeneración se realiza con álcalis y lavados subsiguientes con ácidos.

Adler (53) ha preparado hidroxiapatitos sintéticos que se prestan para la eliminación del F^{1-} por intercambio aniónico. El apatito se regenera con $HONa$, cuyo exceso, se neutraliza mediante un ácido que, inconveniente del procedimiento, origina pérdidas del intercambiador.

Myers y Herr (54) eliminan los fluoruros con un intercambiador aniónico, previamente impregnado con una sal de aluminio, después de tratarlo con ácido diluido para evitar la precipitación del hidróxido metálico. La regeneración se verifica por un tratamiento de álcali hasta desplazamiento completo del F^{1-} , seguido por otros con ácido y sal de aluminio, respectivamente. El sistema de intercambiador mixto H^{1+} y aniónico es muy efectivo en la reducción de fluoruros hasta el límite que convenga, aunque su coste es elevado.

Berhman y Gustavson (55) han sugerido la posibilidad de eliminar el fluor pasando el agua a través de un intercambiador H^{1+} , recogiendo el ácido fluorhídrico formado mediante un lecho de óxido y carbonato de magnesio regenerable con óxido de calcio.

9. — DESALINIZACIÓN DEL AGUA DE MAR

Hasta hoy la desmineralización del agua por intercambio iónico no es aplicable a soluciones que, como el agua de mar, contienen de 3 a 3.5 por ciento de sales, en su mayor parte cloruro sódico, razón por la que han sido estudiados y propuestos diversos métodos físicos y químicos.

Habida cuenta de la actual insuficiencia de las aguas telúricas, superficiales y subterráneas, es natural que se intente, con el mayor interés posible, aprovechar para el abastecimiento de poblaciones y el riego agrícola, el que creemos inagotable depósito de agua marina.

Esta cuestión, ha sido tratada en todas las reuniones y congresos, incluido el de Barcelona, celebrados por la «International Water Supply Association», importante entidad que reúne a las empresas dedicadas a análisis, tratamiento y distribución de aguas. En el V Congreso de 1961 (Berlín) los Dres. V. S. Gillan, de los Estados Unidos e I. Vilentchuk, de Israel, informaron sobre esta cuestión, que fue objeto de unas sesiones especiales a cargo de Y. Peter (Etiopía) en el VI Congreso de Estocolmo. En la VII reunión (Barcelona, octubre 1966) informó sobre el estado actual del problema F. C. Di Lucio, Director del Departamento de Aguas Saladas del Ministerio de Interior Norteamericano.

Es tal interés y preocupación que suscita la desalinización que en el I Symposium Internacional de Washington (1965) se organizó ya una exposición de procedimientos, materiales y equipos para el tratamiento del agua de mar, y que del 17 al 22 de mayo del mismo año, la Federación Europea de Ingeniería Química celebró en Atenas, el II Symposium Europeo de Potabilización del Agua de Mar, en el que también tuvimos la oportunidad de participar activamente. A partir de estas fechas son numerosísimas las reuniones internacionales en las que se ha discutido este acuciante problema, entre las cuales puede citarse la celebrada en Madrid, en la que se discutieron proyectos de plantas para islas y regiones desérticas de nuestro país, algunas de las cuales están ya en funcionamiento y otras en construcción.

Conocidos los diversos estudios y trabajos discutidos en estas reuniones, creemos poder agrupar los distintos procedimientos propuestos para la desalinización en los seis tipos siguientes:

a) *Por evaporación solar.* — No parece que las tentativas realizadas para obtener agua dulce a partir de la salada, aprovechando el calor solar, hayan dado resultados favorables; el procedimiento es aplicable únicamente en circunstancias climatológicas favorables y siempre en muy reducida escala. De todos modos hemos tenido ocasión de asistir a la inauguración de una planta de esta naturaleza en la histórica isla helénica de Patmos, capaz de potabilizar 250 m.³ de agua marina diarios, para los 1.000 habitantes de esta desolada isla del mar Egeo.

b) *Por destilación.* — Ha sido el método más generalizado y antiguo, aplicado en numerosas instalaciones de destilación en

buques, plantas industriales y para la bebida. Se emplean evaporadores múltiples a presiones cada vez menores, o mejor, a termocompresión consistente en la compresión adiabática del vapor producido en la destilación, con lo que se eleva su temperatura, que sirve para continuar la calefacción del líquido primeramente considerado hasta ebullición. Es de notar que sólo se requiere la energía necesaria para mover el compresor, cuyo total no llega al 10 % de la necesaria para destilar el agua. El inconveniente práctico de este sistema industrial es la necesidad de una gran superficie de calefacción por ser pequeño el salto térmico entre la temperatura de ebullición del agua en el evaporador a baja presión y la del vapor comprimido. Sin embargo el coste del agua desmineralizada así conseguida, es inferior al de las instalaciones intercambiadoras. Según los datos comunicados por el Ingeniero don Luis Thió, expuestos en el I Symposium Internacional de Washington, el coste a partir del agua de mar es de unas 15 pesetas por m.³ para instalaciones de efecto múltiple de una capacidad de 1.000 a 50.000 m.³ diarios, en las que la recuperación del calor debe ser muy próximo al 99 %. Aunque se sigue investigando sobre estas técnicas, el margen que queda por ganar es tan reducido que creemos muy difícil se consiga una mejora sustancial.

En instalaciones para 100.000 m.³ diarios, el consumo de energía eléctrica es del orden de 10 Kw/h.³ (VI Congreso Internacional de distribuidores de agua). Costando 0,30 pesetas Kw/h., un plazo de amortización de 20 años, e interés del capital al 4 %, el metro cúbico de agua desalinizada resultaría a unas 6 pesetas. En este sistema concebido como complementario de las centrales termoeléctricas, el consumo de energía representa solamente la mitad de los gastos.

En una gran central termonuclear, con la doble finalidad de combinar la desalinización con la producción de energía, para un volumen diario de 560.000 m.³, consumo medio de una ciudad de un millón de habitantes, se ha calculado el coste del agua entre 3 y 4 pesetas m.³.

c) *Por congelación.* — Este procedimiento utiliza los mismos principios de contracorriente y de variaciones de presión que el anterior; como agente de congelación se emplea un hidrocarburo no miscible. La mayor dificultad técnica tal vez sea la separación de los cristales de sal común, quedando en solución las demás sales. Aunque teóricamente este método consume menos energía que el de destilación, se halla en la práctica muy atrasado respecto al primero.

d) *Por membranas de permeabilidad selectiva.* — Son de aplicación la electrodiálisis y la ósmosis inversa. En la primera se provoca la circulación mediante una corriente eléctrica, disponiéndose compartimientos separados por membranas de permeabilidad selectiva, de las que unas dejan pasar los cationes, en tanto que otras permiten el paso de los aniones; se purifica así la solución

salina, en algunos de los compartimientos, aumentando la concentración iónica en los restantes.

En la ósmosis inversa se hace circular el agua por presión mecánica, superior a la osmótica, entre los compartimientos separados por una membrana, quedando agua depurada en uno de ellos y salina en el otro.

Este sistema resulta relativamente caro por el deterioro progresivo de las membranas y el coste de la energía requerida, proporcional a la cantidad de sales eliminadas. Actualmente se practica ya la electrodialisis, aunque sólo pueden competir económicamente con el método de destilación en el aprovechamiento de aguas salobres (2.000 - 3.000 mg/litro).

e) *Mediante formación de hidratos sólidos.* — Se funda en la propiedad de ciertos gases de unirse al agua con formación de hidratos sólidos, cristalinos, en los que el agua pura y el gas se unen por enlaces moleculares débiles. Los cristales se pueden lavar y fundir separándose agua pura y recuperándose el agente gaseoso. Como gas se ha propuesto el propano que da un hidrato cristalino con 17 moléculas de agua, fusible a 10° C. El procedimiento no ha salido aún del campo experimental.

f) *Por intercambio iónico.* — Método propuesto por Gans, en 1909 (56) aunque sin referirse especialmente a las aguas salobres, mediante el uso de Zeolita argéntica, aluminosilicato de plata, sugiriendo Jean Prots (57) su aplicación a la desalinización de las aguas marinas.

Según Parker (58) y una patente británica de 1943 (59), el proceso de desmineralización con mezcla de intercambiadores catiónicos y aniónicos se presta a la desmineralización del agua de mar. Para ello se ha aprovechado el desarrollo de la fabricación de sales argénticas de resinas sintéticas (60) o, por ser más económicas, de plomo. Austerweil y Jean Prots (61), cuyo uso parece arriesgado por la toxicidad del catión, cuyo cloruro es bastante soluble.

Se ha propuesto completar la adición de los intercambiadores por precipitación química; Austerweil (62) trata el agua sucesivamente por una Zeolita-Cu y blanco de plomo, procedimiento que, a nuestro juicio, adolece del inconveniente mencionado.

Más recientemente Meincke (63) ha patentado un proceso desalinizador, con un intercambiador catiónico, regenerable por un ácido junto con hidroxifenilmercurio. La cantidad necesaria de reactivos y la dificultad de mantener constante la dosificación en relación con las variaciones de salinidad y el pequeño volumen de agua potabilizada, son los inconvenientes principales del procedimiento.

El problema de la potabilización del agua de mar se hizo extraordinariamente urgente al extenderse la última guerra mundial a la totalidad de los mares; se desecharon las investigaciones exclusivamente químicas reconsiderándose, en cambio, las soluciones

basadas en el intercambio iónico con la Zeolita argéntica; la mayor parte de documentación y bibliografía procede de los trabajos de los técnicos de la empresa Permutit de Nueva York y de Londres, en cooperación con varios servicios de los Gobiernos de los Estados Unidos y Gran Bretaña.

El tratamiento de agua de mar con una Zeolita argéntica, asegura la eliminación total de los cloruros, con formación de la sal de plata insoluble. Si se añade Zeolita bárica (64) mezclada con los desalinizadores químicos, pueden eliminarse simultáneamente los sulfatos en forma de la sal bárica. El principio general de la combinación intercambio iónico-precipitación química constituye la base de los aparatos adoptados por las Fuerzas Navales de los Estados Unidos para desalinizar el agua de mar. En este caso se agrega óxido argéntico, cuya gran densidad y bajo peso equivalente permite el tratamiento químico de un gran volumen de agua. El límite evidente en el uso del OAg_2 es su fuerte basicidad, pero el magnesio, presente siempre, reacciona con los hidroxiliones, consiguiendo la reducción del pH y la disminución de sólidos disueltos por formación de hidróxido magnésico, muy poco soluble.

En los casos en que se requiera disminuir los sulfatos, se añade $(\text{HO})_2\text{Ba}$ a la mezcla desalinizadora, precipitándose en un doble efecto, $(\text{HO})_2\text{Mg}$ y SO_4Ba . Sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que aunque las Zeolitas-Ba son efectivas para rebajar la concentración en sulfatos, resultan poco eficientes por la posible retención de los iones pesados Ba_2^+ en las posiciones de intercambio de la estructura del aluminosilicato.

De la limitada reactividad de los compuestos báricos resulta un equilibrio en el que cabe prever la aparición de bariones tóxicos en el agua tratada; sin embargo, las experiencias realizadas con mezclas variables de agua destilada y de mar y con tiempos de contacto de 1 a 52 horas, no dieron lugar a la aparición de cantidades apreciables de bario en el líquido.

La preparación de la Zeolita argéntica se realiza como la de los aluminosilicatos sódicos de tipo gel-sintético; el gel recogido por filtraciones se seca cuidadosamente, controlando la temperatura y humedad para asegurar su estructura porosa.

La conversión del aluminosilicato sódico en el correspondiente compuesto argéntico, se efectúa por sencillo tratamiento del compuesto sódico granular con una solución de NO_3Ag .

El intercambio iónico por resinas, permite obtener, en teoría, agua totalmente libre de sales, cualquiera que sea la concentración del agua cruda; pero hasta el presente, y por razones de orden económico, se emplea únicamente en casos de emergencia y para el tratamiento de aguas potables con residuo inferior a 1.000 mg/l., destinadas a la alimentación de calderas y otras aplicaciones industriales que exigen aguas de gran pureza. El intercambio iónico se considera hoy, gracias a las técnicas mejoradas de regeneración de resinas, un procedimiento más de desalinización, comparable económicamente a otros para la depuración de aguas salobres con hasta 2.000 mg/l. de residuo salino.

En alguno de los procedimientos de desalinización por destilación, se procede a un intercambio iónico previo para evitar las incrustaciones.

10. — MISCELANEA DE APLICACIONES

Los intercambiadores se prestan, además de las anteriores, a otras aplicaciones que vamos a resumir brevemente:

Esterilización

Barnes y Ham (65) preconizan el uso de intercambiadores aniónicos impregnados con plata u otros metales oligodinámicos para la esterilización del agua; es reconocido que un intercambiador aniónico es mejor y más seguro para la eliminación de bacterias que una resina intercambiadora catiónica en tratamiento similar. La resina puede ser comprimida en pastillas o esferas e introducida en el agua, o ésta puede filtrarse a través del intercambiador. Sin embargo la posibilidad de que pase algo de plata al efluente durante el tratamiento, reduce la aplicabilidad del proceso.

Depuración de aguas polucionadas

Los metales pesados, tóxicos, presentes a gran dilución en aguas superficiales polucionadas por residuos industriales, pueden ser eliminados mediante intercambiadores iónicos (66). En algunos casos la recuperación de estos productos residuales puede compensar el coste de la operación (67).

Eliminación de fenoles

Las aguas que contienen fenoles pasan a través de columnas intercambiadoras, catiónicas, de tipo ácido carboxílico o aniónicas que retienen el fenol.

Decloración y producción de cloramina

Se ha propuesto el empleo de intercambiadores aniónicos para la formación de cloramina (68) y para la eliminación del exceso de cloro (69).

Eliminación de amoníaco

Es conveniente eliminar el NH_3 de las aguas para inhibir el crecimiento orgánico en las conducciones y evitar la corrosión del cobre y aleaciones, para lo que se prestan los intercambiadores iónicos. Según Buswell y Suter (70) un intercambiador tipo carbón sulfonado en forma H^{1+} es capaz de retener casi todo el amoníaco del agua que lo contenga a 2,7 mg/l.

Prevención de depósitos silíceos

Algunos investigadores han dado a conocer la posibilidad de prevenir la formación de costras de sílice y su deposición en los álabes de turbina, sustituyendo el Na^{1+} por K^{1+} mediante intercambiadores.

Decoloración de aguas y eliminación de materias orgánicas

Para la decoloración se utilizan ciertas resinas de tipo básico fuerte, muy porosas, que se muestran muy activas en determinadas condiciones de acidez. La regeneración se efectúa con sosa cáustica seguida de la neutralización o acidificación convenientes. Algunas son regenerables con sal común, más adecuadas para separar la materia orgánica. Cuando es necesario desmineralizar y eliminar la materia orgánica, en algunos casos, como en la fabricación de espejos por ejemplo, estas columnas se utilizan previamente a las de desmineralización.

Desoxigenación del agua

Se está estudiando actualmente y ya funcionan algunas instalaciones experimentales de intercambiadores iónicos para la eliminación del oxígeno en aguas destinadas a la alimentación de calderas. Las resinas especiales para esta aplicación se regeneran con sulfito sódico y son relativamente económicas en el tratamiento de aguas de condensación poco cargadas de oxígeno. Es así posible evitar las instalaciones de desgasificación de tipo térmico, siempre voluminosas y de control costoso.

11. — APLICACIONES ANALITICAS

Varios autores (71 a 73) se valen de métodos de intercambio iónico para al determinación de la salinidad total en aguas naturales.

El agua percola a través de una columna catiónica, con resinas tipo ácido sulfónico en forma H^{1+} ; después de eliminar el CO_2 por burbujeo de aire exento del mismo por ebullición, el ácido liberado se valora con solución alcalina. Cuando las aguas contienen cloruros y sulfatos se calculan por diferencia.

Laurie (72) se vale de las resinas de tipo ácido sulfónico para concentrar Ca^{2+} y Mg^{2+} , eluyendo con ácido clorhídrico; este principio lo utiliza también Nydahl (74) extendiéndolo a los metales alcalinos, después de separarlos por resinas aniónicas de tipo básico débil. Aplicado a aguas naturales son fijados y recuperados cuantitativamente los cationes alcalinos, alcalinotérreos y manganeso; quedando parcialmente retenidos en forma de complejos húmicos, pasando otro tanto con el fosfórico que se halla como complejo no intercambiable. El humus pasa al efluente de modo prácticamente total.

Señores Académicos: cumpliendo el honroso cargo que me hicisteis al designarme como miembro Numerario de esta Real Corporación, he procurado hacerme digno de esta distinción redactando unas cuartillas en las que, con la mayor buena voluntad y conciencia de la misión encomendada, he resumido hasta el momento actual, los problemas a que se refiere el título del discurso que acabáis de oír. A pesar de las dificultades que entraña condensar tema tan amplio y variado, espero haberlo conseguido.

HE DICHO.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Hepler, J. Y. y Theroux, R. M. — Mich. State, Coll Bull, 61 (1931).
- (2) Collins, L. F. — J. Am. Water Works Assoc, 29, 1472 (1937).
- (3) Tiger, H. L. — Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 60, 315 (1938).
- (4) Myers, R. J. y Eastes, J. W. — Ind. Eng. Chem., 33, 1203 (1941).
- (5) Adams, B. A. y Holmes, E. L. — J. Soc. Chem. Ind., 54, 6T (1935).
- (6) Applebaum, S. B. — J. Am. Water Works Assoc. 30, 947 (1938).
- (7) Lourier, Y. Y. y Kliachko, V. A. — Compt. rend. acad. Sci. U.R.S., 49, 40 (1945).
- (8) Shreve, R. N. — Greensand Bibliography to 1930, U. S. Dept. Commerce, Bulletin n.º 328 (1930).
- (9) Bruce, W. M. — U. S. Patent 1906202 (25 abril 1933).
- (10) Calmon, C. — U. S. Patent Application.
- (11) Smith, P. — U. S. Patents 2171408 (29 agosto 1939).
- (12) United Water Softeners, Ltd. — British Patent 450574 (2 junio 1936).
- (13) Baumen, W. C. — Ind. Eng. Chem., 38, 46 (1946).
- (14) Wasseneger, H. y Jaeger, K. — U. S. Patents 2204539 (11 jul. 1940).
- (15) Shoemaker, M. J. — Proc. Ann. Water conf., Eng. Soc. West. Penna., 5 (1944).
- (16) Adler, H. — U. S. Patent 2417462 (18 marzo 1947).
- (17) Eastes, J. W. — U. S. Patent 2402384 (18 junio 1946).
- (18) Little, J. R. — U. S. Patent 2259769 (14 octubre 1941).
- (19) Swain, R. C. — U. S. Patent 2251234 (29 junio 1951).
- (20) United Water Softeners, Ltd. and Holmes, E. L. — British Patent 472304 (septiembre 1937).
- (21) Nachod, F. C. y Nordell, E. — The Chemistry and Technology of Food and Food Products Interscience Publishers, Inc. New York, Vol II (1944).
- (22) Inglesen, H. y Adams, B. A. — J. Soc. Chem. Ind., 50, 123, 4T (1931).
- (23) Turner, E. T. — U. S. Patent 1722603 (30 julio 1929).
- (24) Du Domaine, J., Swain, R. L. y Hougen, O. A. — Ind. Eng. Chem., 35, 546 (1943).
- (25) Davis, D. E. — Water Works Eng., 96, 1012 (1943).
- (26) Myers, F. J. — F. I. A. T. — P. B. Report, 42, 802 (1946).
- (27) Gans, R. — U. S. Patent 951641 (5 marzo 1910).
- (28) Behrman, A. S. y Gustavson, H. B. — Ind. Eng. Chem., 28, 1279 (1936).
- (29) King, R. E. y Smith, O. M. — Ind. Eng. Chem., 31, 727 (1939).
- (30) Applebaum, S. B. — J. Am. Water Works Assoc., 30, 947 (1945).
- (31) Riley, R. — U. S. Patent 2127320 (16 agosto 1938).
- (32) I. G. Farbenindustrie, A. G. — British Patent 289085 (29 septiembre 1927).
- (33) Shoemaker, M. J. — U. S. Patent 2368574 (30 enero 1945).
- (34) Bell, E. B. — U. S. Patent 2304791 (15 diciembre 1942).
- (35) Simon, G. P. — Permutit, Co., Unpublished Data (1943).
- (36) Adler, H. — U. S. Patent 2417462 (18 marzo 1947).
- (37) Manrig, W. D. — Proc. Amer. Water Conf. Eng. Soc. West. Penna., 6, 121 (1945).
- (38) Harrison, J. W. E., Myers, R. J. y Herr, D. S. — J. Am. Pharm. Assoc., 32, 121 (1943).
- (39) Liebig, E. F., Wanselow, A. P. y Chapman, H. D. — Soil Sci., 55, 371 (1943).
- (40) Kunin, R. y McGarvey, F. X. — Ind. Eng. Chem., 43, 734 (1951).
- (41) Reents, A. C. y Kahler, F. H. — Ind. Eng. Chem., 43, 730 (1951).
- (42) Forty, D. — Proc. Am. Water Conf. Eng. Soc. West Penna., 7, 79 (1947).
- (43) Tiger, H. L. — Trans. Am. Soc. Mech. Engrs., 64, 49 (1947).
- (44) Betz, L. D., Noll, C. A. y Maquiere, J. J. — Ind. Eng. Chem., 30, 1320 (1940).
- (45) Schwartz, M. C. — J. Am. Water Works Assoc., 34, 1214 (1942).
- (46) Gilwood, M. E. — Proc. Am. Water Conf. Eng. Soc. West Penna., 7, 94 (1947).

- (47) Bauman, W. C., Eichhorn, J. y Wirth, L. F. — Ind. Eng. Chem., 39, 1453 (1947).
- (48) Dean, H. T. y McKay, F. E. — Am. J. Pub. Health., 29, 590 (1939).
- (49) Churchill H. V. — Ind. Eng. Chem., 23, 996 (1931).
- (50) Dean, H. T. y Elvove, E. — Eng. News. Record 120, 591 (1938).
- (51) Deatherage, C. F. — Fluorine and Dental Healt. - Publication n.º 19, A.A.A.S., 89 (1942).
- (52) Smith, H. V. y Davey, W. B. — Ariz. Agr. Expt. Sta., Tech. Bull. 81, 1294 (1939).
- (53) Adler, H., Klein, G. y Lindsay, F. K. — Ind. Eng. Chem., 30, 163 (1938).
- (54) Myers, R. J. y Herr, D. S. — U. S. Patent 2373632 (10 abril 1945).
- (55) Behrman, A. S. y Gustavson, H. — U. S. Patent 23768971 (29 mayo 1945).
- (56) Gans, R. — Chem. Ind. Berlín, 32, 197 (1909).
- (57) Jean-Prost, C. — Bull. Assoc. Chim. suc. dist., 49, 206. 8 (1932).
- (58) Parker, A. — Nature, 149, 134, 6 (1942).
- (59) Permutit, Co. Ltd. — British Patent 553233 (13 mayo 1943).
- (60) Octroovien Maatschappy, N. V. — «Activit» - Trench Patent 1978443 (30 octubre 1934).
- (61) Austerweil, G. V. y Jeanprost, C. — U. S. Patent 1978443 (30 octubre 1934).
- (62) Austerweil, G. V. — Bull. Soc. Chem. (5), 3, 903 (1936).
- (63) Meincke, H. D., Jr. — U. S. Patent 2391258 (18 diciembre 1944).
- (64) Akroid, E. I., Holmes, E. L. y Klein, A. — Water and Water Eng., 48, 556, 60 (1945).
- (65) Barners, R. B. y Ham, S. P. — U. S. Patent 2434190 (6 enero 1948).
- (66) Grindley, J. J. — Soc. Chem. Ind., 64, 339 (1945).
- (67) Mindler, A. B. y Gilwood, M. E. — Proc. Am. Water conf. Eng. Soc. West. Penna., 7, 181 (1947).
- (68) Leighton, J. W. — U. S. Patent 2122476 (5 julio 1938).
- (69) Kriegsheim, H. — U. S. Patent 1197640 (12 septiembre 1916).
- (70) Buswell, A. M. y Suter, M. — Ind. Eng. Chem., 31, 1704 (1939).
- (71) Fedarova, G. V. — Izvest. VII, 15, n.º 2, 28 (1946).
- (72) Lurie, Yu. Yu. y Stetanovich, S. N. — Zardskaya Lab., 13, 660 (1947).
- (73) Hilfiger, J. P. — Chim. anal., 31, 226 (1949).
- (74) Nydahl, F. — Proc. Intern. Assoc. Of Theor. Applied. Limnology, 11, 276 (1951).

DISCURSO DE CONTESTACION

del Académico Numerario

Muy Ilre. Dr. D. FRANCISCO HERNANDEZ GUTIERREZ

Excmo. Sr. Presidente,
Muy Ilustres Sres. Académicos,
Señoras y Señores.

Designados por la Junta de Gobierno, confiriéndonos por segunda vez el honor de corresponder a un discurso de ingreso, en este caso del Profesor Miravittles, muy querido Maestro y compañero de trabajo con el que hemos tenido el privilegio de colaborar durante años, iniciamos el nuestro, muy retrasado por causas involuntarias, con un párrafo del desarrollado por el ilustre farmacéutico Profesor Lora Tamayo en ocasión parecida:

«Las Corporaciones de alta cultura tienen, sin duda, categoría por sí mismas, pero ésta ha de sostenerse y aun elevarse con el prestigio propio de cada uno de sus miembros que enriquecen la heráldica corporativa con sus propios cuarteles». Entra a formar parte de nuestra Academia como Numerario el Dr. Luis Miravittles Millé, cuyo prestigio en los campos científico y profesional, que llenan prácticamente la totalidad de su vida activa, fue explícitamente reconocido al solicitar su colaboración un grupo de Académicos que quisieron incorporar a un maestro tan destacado a las tareas corporativas.

A su personalidad, que tan notoriamente influyó en la decisión de la Academia, quiero referirme y, de modo especial aunque brevemente, a sus aspectos docente, científico y profesional.

Miravittles, nacido con el siglo en nuestra ciudad, a quien conocimos como Profesor que orientó nuestros primeros pasos en la Facultad, cursó sus estudios de Licenciatura, terminada con la máxima calificación, en 1921 y, más tarde, los del Doctorado, con Premio Extraordinario por oposición, en 1944. Se licenció, además, en Ciencias Químicas en 1925 y en Físicas, con Premio Extraordinario, en 1936, por lo que su nombre se halla inscrito, por méritos académicos, en el Libro de Honor de nuestra Universidad, desde el curso 1943-44.

Su incomparable labor docente, en la que ha puesto siempre la inquietud, entusiasmo y entrega que caracterizan su vocación pedagógica, se inicia en 1928 como Profesor de Clases Prácticas en la sección de Físicas de nuestra Facultad de Ciencias, en la que sigue de Profesor Auxiliar hasta 1933.

Pasa a la Facultad de Farmacia como Auxiliar de Mineralogía y Zoología de 1930 a 1944 y de Geología Aplicada desde 1944 a 1946. Es Profesor Encargado de Cátedra de Mineralogía y Zoología desde 1934 a 1940 y de Geología Aplicada en 1944-45, curso en el que obtuvo, por oposición, la Cátedra. En el mismo centro explica los cursos de doctorado de Análisis Agrícola, Hidrología y de Fertilidad del Suelo en los años 1947 a 1959. Ha dirigido numerosas tesis doctorales, creando Escuela en la que muchos de

sus discípulos han alcanzado los escalones superiores de la docencia universitaria y en el campo de la investigación.

La Sección de Cristalografía y Mineralogía del Centro de Investigación «Lucas Mallada» le recibe como investigador en 1943, trabajando en la de Hidrogeología en 1950. Ocupa la Jefatura de Hidrología de Barcelona y la del Departamento de Edafología y Fisiología Vegetal en 1951 y 1956, respectivamente. Es Profesor honorario del Instituto «Lucas Mallada», sección de Hidrología de Barcelona y Vocal del Comité Español de Cristalografía.

Inicia, con idéntico entusiasmo y acierto, su labor profesional como ayudante Técnico en la sección de Aguas del Laboratorio Municipal de Barcelona, en la misma época de su incorporación al profesorado. Ascende a Técnico numerario en 1930, a Jefe de Servicio en 1946. Encargado del Departamento de Geología, Hidrología y control sanitario químico y biológico de aguas en 1950 y Subdirector del Laboratorio en 1953. Su vocación docente se muestra también en esta institución, en cursos de perfeccionamiento médico (1944), de análisis bromatológico y general de aguas (1948) en el que pronunció la lección inaugural sobre un tema que habría de cobrar importancia insospechada en el tiempo: «La contaminación de las aguas». Dirigió el curso que sobre métodos prácticos de análisis químico y bacteriológico de aguas había organizado el Colegio Profesional de Lérida en 1958.

Pronto se distingue por sus conocimientos sobre un problema ya acuciante en los años treinta: el de suministro de aguas potables al área barcelonesa y el subsiguiente de depuración de residuales con vistas a su eventual aprovechamiento. Desde 1932 se integra, como vocal o delegado de la municipalidad, en numerosas comisiones y organismos como la CISALL, de inspección de la salinidad de las aguas del Llobregat, de la de vertidos de residuales industriales al cauce público, de proyecto de colector de las aguas salinas de la cuenca potásica que había de conducir las al mar, de la Confederación Hidrográfica del Pirineo Oriental, etc.

Colabora activamente en la Junta Administrativa del Nuevo Abastecimiento de Aguas de Barcelona, participando en el estudio de la polución y de los procesos autodepuradores del Ter y, con el que tiene el honor de dirigirse la palabra, en el estudio del saneamiento de las zonas afectadas por los desagües de la ciudad.

Entre los años 50 y 70 se familiariza sobre el terreno con numerosas instalaciones de captación, tratamiento y distribución de aguas en Londres, París — captaciones del Sena y del Marne — Berlín, Isernia, Luxemburgo, Amberes, Bruselas y, en nuestro país, las de Granad, Córdoba, Sevilla y Jerez de la Frontera. Profundiza en los procesos de tratamiento de residuales en el laboratorio especializado de Stevenage cerca de Londres, y en los de París, Estocolmo, Reinach, Attisholz, etc.

Ha tomado parte activa en las reuniones del Instituto de Hidrología en que se trataba de la normalización de los métodos hidroanalíticos y de exposición de resultados, en el curso de Hi-

drología subterránea de Barcelona en 1966 y como ascor del que, con el mismo título, se desarrolló al año siguiente.

Entre las numerosas conferencias nacionales e internacionales dedicadas al examen de los problemas planteados por el abastecimiento hídrico en grandes aglomeraciones urbanas e industriales en que ha participado, destacan por su importancia, la II Reunión de Sanitarios Españoles (Barcelona, 1947), XXII Congreso Internacional de Química Industrial, en que presidió la sección III dedicada a las aguas (Barcelona, 1949), III Congreso Internacional de la IWSA (Londres, 1955); la III Reunión Internacional sobre reactividad de los sólidos (Madrid, 1956), el VI Congreso Internacional de la Ciencia del suelo (París, 1956); V Congreso Internacional para el estudio del Cuaternario, en el que presidió con el Prof. Albareda la Sección II, sobre sedimentos (Madrid - Barcelona, 1967); Simposio sobre estructura del suelo (Gante, 1958); Congreso sobre depuración de aguas (Basilea, 1958); XVI de Horticultura (Niza, 1958); XXXII Internacional de Química Industrial en que presidió la Sección de Edafología (Barcelona, 1960); V Jornadas de Cristalografía (Cambridge, 1960); XIII Jornadas Internacionales de Estudio de las aguas (Lieja, 1960); Reunión sobre Contaminación de las aguas (París, 1961); V Congreso de la IWSA (Berlín, 1961); Congreso de la Asociación Internacional de Hidrogeología (Roma, 1961); XVI Internacional de Horticultura (Bruselas, 1962); XLII Congreso de la Asociación General de Higienistas y Técnicos Municipales (Londres, 1962); XVI Conferencia sobre Polución de las aguas (Londres, 1962); III Reunión de Espectrografía (Madrid, 1963); VI Internacional de la Unión de Cristalografía (Roma, 1963); III Congreso Pro Aqua (Basilea, 1965); I Coloquio de Investigaciones sobre aguas potables, formando parte del Comité organizador (Barcelona); III Internacional sobre Polución de las aguas (Munich); VII Internacional de la IWSA de Barcelona, todos en 1965; II Simposio Europeo sobre desalación de aguas marinas (Atenas, 1966); II Coloquio de investigación sobre aguas (Pamplona, 1967); Simposio sobre Polución de aguas (Alicante) y de desalación nuclear (Madrid, 1968); III Coloquio sobre aguas (Sevilla, 1969); II Coloquio sobre aguas residuales (Palma de Mallorca, 1970).

Por su dedicación y estudios, ingresó en las Ordenes Civiles de Alfonso X el Sabio y de Sanidad, ambas en la categoría de Encomienda con placa.

En detallada exposición el Profesor Miravittles se ha referido al intercambio iónico y especialmente a una aplicación, hoy universal, cual es la de tratamiento de aguas para su potabilización o depurarlas de ciertos componentes para aplicaciones específicas, técnica en continua progresión, ya que la cantidad de agua de que disponemos es finita y la tendencia del consumo es ascendente con la demografía y la demanda «per capita». Sin embargo, la potabilización de las aguas no supone sino una parte del volumen tratado; las aplicaciones industriales, cada día más nume-

rosas y exigentes, requieren aguas de pureza suficiente para asegurar la calidad de muchos productos comerciales.

La desmineralización — preferimos este vocablo al de desionización ya que el agua pura contiene siempre cierta cantidad de óxido de hidrógeno ionizado — por intercambio iónico proporciona aguas comparables a la bidestilada y libres de ácido carbónico para aplicaciones analíticas, trabajos de investigación de ciertas soluciones medicamentosas, aunque frecuentemente se recurra a aguas previamente destiladas a fin de conseguir la separación de no-electrolitos o de coloideiones.

La industria química y la químico-farmacéutica sólo pueden servirse en muchos casos de agua prácticamente pura; es conocido el papel catalítico que ejercen indicios de elementos, generalmente de la zona central del sistema periódico (Período IV, grupos 1, 7 y 3) sobre la rápida coloración, debida a productos de oxidación, de numerosas especies orgánicas, incoloras si son puras, cuando el solvente acuoso contenga trazas de aquellos iones.

Las centrales térmicas, que utilizan vapor a grandes presiones y altas temperaturas, requieren volúmenes importantes de agua de pureza extraordinaria para asegurar largos períodos de servicio cuya eventual interrupción implica inconvenientes de diversos órdenes.

Además del tratamiento de agua, el campo de aplicación de las resinas intercambiadoras se ha extendido de modo espectacular en las últimas décadas contribuyendo, a veces decisivamente, a la solución de problemas como los de reutilización de aguas residuales con recuperación de pequeñas cantidades de elementos valiosos o los planteados en el campo analítico, de fuerte incidencia en la técnica industrial químico-farmacéutica, alimentaria o en algunas aplicaciones terapéuticas, campos todos cuyo estudio es del dominio específico de nuestra Academia.

Ha iniciado el Profesor Miravittles el estudio científico en nuestra corporación, del intercambio iónico, fenómeno conocido desde muy antiguo, ya que Aristóteles (S. IV a. de J. C.) sugería la filtración de las aguas a través de ciertas tierras para mejorar su calidad, sin que, sin embargo, llamase la atención de los químicos hasta hace poco más de un siglo, al observar los británicos Thompson y Way en 1850 el del calcio y magnesio por potasio y amonio. Poco después Eichorn descubría el papel que las zeolitas jugaban en los fenómenos observados en el suelo. El examen de los intercambiadores naturales condujo a Harms y Rümpler (1903) a la preparación del primero artificial, obteniendo Gans dos años más tarde la patente de preparación de la permutita sódica, para uso industrial.

La primera aplicación analítica se debe a Folin y Bell, que en 1917 consiguieron la separación de sales amónicas y aminoácidos en la orina. Whitehorn describió en 1923 la primera columna, como las empleadas actualmente, para análisis cuantitativos, realizando Bahrdt en 1927 la determinación de sulfatos en aguas, previa separación por intercambio de calcio y magnesio por

sodio; agregando sal de bario cuyo exceso retrovaloraba con palmitato sódico, establecía una variante del método de Boutron-Bordet para conocer la dureza de las aguas.

La sensibilidad a los ácidos de los primeros intercambiadores sintéticos y su reducida capacidad promovieron la exploración del espléndido campo que se atisbaba, preparando y ensayando diversos productos. Conocidas las propiedades intercambiadoras del mantillo, fueron obtenidos muchos productos de composición mal definida, por tratamiento de materias celulósicas por ácido sulfúrico concentrado. Estos, de estructura que recordaba la de la celulosa obtenida de la madera por el procedimiento al bisulfito a presión, absorbían cuantitativamente el calcio de las aguas residuales, descubrimiento debido al sueco Kullgren en 1931, que podía eluirse mediante ácidos diluïdos.

A partir de 1935 y durante los años de la segunda guerra mundial se industrializan los procesos de fabricación de intercambiadores descritos por Adams y Holmes; hacia la misma época Samuelson los aplicaba al análisis químico. Las resinas intercambiadoras polimerizadas fueron preparadas en 1944 por D'Alelio, iniciándose en 1948 la producción de diversos tipos de aplicación específica por el noruego Skodseid. Un año más tarde se describían los primeros intercambiadores redox.

Si las primeras resinas intercambiadoras se dedicaron casi exclusivamente al ablandamiento de aguas, muy pronto se ensanchó el ámbito de su aplicación a trabajos científicos y al análisis químico mediante procedimientos separativos — no siempre sencillos, ciertamente — de elementos raros e isótopos radiactivos al estado de cationes, con resinas ácidas fuertes capaces de retener, en un solo paso, hasta el noventa por ciento. Hoy es posible resolver problemas complejos, de extremada dificultad, en número creciente según afloran en la bibliografía analítica, química y bioquímica.

En principio, el campo de aplicación analítica más conocido es el de la química inorgánica cuantitativa. El tamaño iónico, la movilidad muy parecida de los iones y las distintas tendencias a la formación de iones complejos, hacen posible adoptar o escoger entre varios tipos de métodos: los fundados en el intercambio iónico total, los cromatográficos y otros.

En los primeros, el intercambio tiene efecto por desplazamiento, usándose resinas fuertemente ácidas o básicas, cuya actividad se muestra cuantitativamente sobre amplias zonas de pH. La columna, previamente saturada por iones débilmente absorbidos — sodión o hidrogenión en el caso de las catiónicas; hidroxiliones o clorión en las aniónicas — aseguran que el intercambio lo será por desplazamiento. Si el fenómeno ocurre cuantitativamente, el proceso permite la determinación volumétrica directa de sales, siempre y cuando el ácido liberado sea suficientemente estable. Sales de ácidos fácilmente degradables — nitritos, sulfitos, bicarbonatos, etc. — pueden determinarse empleando un intercambiador aniónico, si las bases resultantes son solubles.

Los cationes alcalinos, el magnesio, cinc, manganeso, cobalto y níquel, en forma de haluros o nitratos, son intercambiables cuantitativamente por hidrogeniones. Este intercambio catiónico total se presta para la recuperación de metales y la determinación total de iones en aguas, naturales o residuales, y para el análisis indirecto de mezclas de sales de sodio y potasio. McCoy publicó en 1952 una marcha analítica para la separación cuantitativa de iones en aguas residuales industriales, bastando una muestra de dos litros para resolver el problema, incluida la separación de aniones interferentes como fosfórico y orgánicos.

El intercambio total por hidrogeniones en columnas catiónicas permite *dissolver* y valorar sales de solubilidad tan reducida como los fosfatos alcalino-térreos o de los cationes de los grupos II-B, VII-B y VIII, agitando tales sales — incluso las de solubilidad mínima de las que son ejemplos el fluoruro de calcio o los sulfatos de estroncio y bario — con un exceso de resina catiónica en medio acuoso. La mezcla de resina y líquido se transfiere a una columna en la que se lava su contenido hasta desaparición de acidez del efluente, determinable por una sencilla volumetría. Una posibilidad curiosa de este tipo de intercambio es la preparación de soluciones patrones partiendo de otras salinas de concentración conocida; por ejemplo, de una de cloruro potásico, pasada por una columna aniónica en forma OH^- , se obtiene una solución de hidróxido potásico libre de carbonatos.

De modo parecido, el intercambio es utilizable para preparar ácidos o bases no accesibles, en tanto se disponga de alguna de sus sales: por ejemplo, ácido tiocianico a partir de la sal amónica o cobaltihexamina de su cloruro.

Es posible también intercambiar iones de difícil determinación por otros: pequeñas cantidades de ión sulfúrico se intercambian por iodhídrico, muy fácil de valorar con exactitud aun a escala micrométrica; la ventaja sobre el método gravimétrico ordinario es evidente.

La separación cromatográfica de elementos con cargas idénticas puede hacerse en columnas sobre la base de las diferencias entre sus respectivos coeficientes de distribución, por dos procedimientos: el de desplazamiento, de poca importancia en análisis ya que su aplicación práctica depende de una previa labor experimental y otro, de interés muy superior, llamado de elución cromatográfica.

En éste, las trazas de elementos a separar son eluidas por soluciones de iones de fácil diferenciación o, como veremos luego, de agentes complejantes sin efecto sobre algunos de ellos, consiguiéndose la separación por desorción o elución selectivas. En estas separaciones cromatográficas de iones minerales se requiere operar con resinas adecuadas, prestándose las de enlaces cruzados, con un décimo de divinilbenceno y de grano muy pequeño y uniforme.

La resolución de mezclas puede facilitarse mediante la aplicación de las técnicas de enriquecimiento. Cuando pasa una solución

a través de una columna intercambiadora catiónica, cargada con iones univalentes, fijados con menor energía que los multivalentes, éstos son absorbidos cuantitativamente. La selectividad para estos últimos aumenta inversamente a la concentración, lo que hace posible la recuperación de ciertos cationes a diluciones enormes. Si el volumen de eluyente es mucho menor que el de la solución problema, los iones a determinar se obtienen a concentración de 100 a 1.000 veces mayor, lo que facilita su rápida valoración fotométrica, polarográfica o espectrográfica. La gran ventaja de tales técnicas es la de eliminar grandes volúmenes de agua, lo que siempre suele exigir bastante tiempo. Por simple paso de diez o más litros (con 0.1 a 1 microgramos l.) de solución problema a través de la columna, quedan fijados los iones no siendo las soluciones no iónicas u orgánicas presentes, concentrándose los cationes en la columna. Como que el cambio iónico total tiene efecto por desplazamiento, las resinas a utilizar deben ser fuertemente básicas o ácidas y de enlaces cruzados.

El empleo de las técnicas de enriquecimiento facilita el análisis de problemas como aguas naturales, y de lluvia, cenizas de leche, jarabes, bebidas fermentadas y productos biológicos. Los cationes alcalinos, alcalino-térreos, hierro, aluminio, plomo, cobre, etcétera, pueden retenerse en una columna catiónica separándolos finalmente por elución selectiva. De modo parecido son concentrables el amonión y los oligo-elementos de las aguas: el método, muy versátil, se considera de elección para la investigación del radioestronio ^{90}Sr , de tanto interés actual por su peligrosidad, en aguas y cenizas de leche.

Los iones retenidos por una resina catiónica son eluidos selectivamente siempre que el factor de separación, tenga el valor mínimo requerido. Hasta el hidrogenión puede aislarse de otros por absorción en una columna Li^+ y elución selectiva con sulfato de litio, valorándose el efluente por una acidimetría. El procedimiento se presta para la determinación de la acidez libre de sales metálicas. En cuanto a los aniones fuertes pueden concentrarse en columnas aniónicas, eluyendo con soluciones de carácter básico, alcalinas o amoniacaes.

Un ejemplo típico de las posibilidades analíticas de los intercambiadores es el de separación de trazas de metales alcalinos a grandes diluciones, por elución cromatográfica: los cationes absorbidos en una resina catiónica H^+ eluidos con ácido clorhídrico son determinables directamente por fotometría de llama o conductimetría del efluente.

La elución por ácido clorhídrico es apropiada para el aislamiento de iones multivalentes, proceso en que debe escogerse la resina dado el papel jugado por su selectividad. Sobre las tablas de Strelow es posible programar la resolución de mezclas complicadas de cationes, valiéndose de soluciones ácidas de concentración controlada. Se aíslan así indicios de hierro, aluminio y titanio y resuelven mezclas con trazas de escandio, itrio, cerio y lantano. En algunos casos es ventajosa la sustitución del ácido clorhídrico por

otros también fuertes; el nítrico se presta especialmente para análisis en que convenga separar elementos de la zona central del sistema periódico, como en estudios de bioquímica vegetal y el sulfúrico se recomienda para la separación de los elementos del período IV-A.

A veces es posible abreviar el proceso por formación de complejos, cuya estabilidad, dependiente de la acidez, puede exigir la adición ocasional de amortiguadores. Mientras que la separación de cationes alcalinos a muy pequeña concentración por elución cromatográfica puede requerir hasta doce horas de labor, la adición de acetato de tetrametilamonio-uranilo, que acompleja sodio y litio a pH 9 y 7, respectivamente, sin actuar sobre el potasio, permite reducir el tiempo necesario a menos de la mitad por simple elución con solución del reactivo a pH creciente: los dos primeros son arrastrados selectivamente en tanto que el potasio lo es, a continuación, por ácido clorhídrico. La utilidad del procedimiento se extiende a la determinación de cationes del período I-A en análisis biológicos y del sodio en los reactivos potásicos.

La formación de complejos estables de elementos que pasan a formar el átomo central de un ión de carga opuesta a la inicial, es de interés analítico en muchas ocasiones. Trazas de silicio se concentran y separan adicionando previamente ácido fluorhídrico; los aniones fluosilícicos son fijados por el intercambiador aniónico del que son eluidos por soluciones de ácido bórico, determinándose el silicio en el efluente por colorimetría.

De la estabilidad de los complejos neutros o de carga negativa se deriva un incremento del coeficiente de distribución y de la energía de absorción, observándose en consecuencia que en la separación cromatográfica el orden de elución de los iones en presencia es inverso para las columnas aniónicas y catiónicas, de lo que se deduce la posibilidad de aplicación de ambos tipos que se complementan favorablemente, dependiendo el orden de separación de los iones sólo del problema y por lo tanto el de empleo de las columnas. Las resinas catiónicas son generalmente más resistentes y de menor coste que los intercambiadores aniónicos, pero el campo de aplicación y la efectividad de los últimos son superiores, con la ventaja de realizar la elución con agua o soluciones diluidas. Por otra parte, su menor sensibilidad a los cambios del índice de acidez constituye una ventaja, cuando éste influye en la estabilidad de los complejos.

Algunos cationes metálicos tienden a la formación de halógeno-complejos con hidrácidos, cuyo diverso comportamiento permite la separación cromatográfica en columna aniónica de la que se eluyen con un hidrácido cuya concentración óptima, para obtener coeficientes de reparto lo más altos posible, debe determinarse experimentalmente «a priori». Por ejemplo, soluciones de níquel, manganeso, cobre, hierro y cinc fuertemente clorhídricas (12 N), se pasan por una columna aniónica en forma Cl^- y se eluye sucesivamente con ácido clorhídrico de molaridad 12, 6, 4, 2,5, 0,5 y

0,005, cambiándose los colectores cada vez para obtener el cromatograma líquido.

Un ejemplo de elución cromatográfica de iones no metálicos es la de haluros en una columna intercambiadora aniónica, fuertemente básica; la elución puede hacerse con nitrato sódico de concentración creciente, determinándose la concentración en haluro por electrometría.

Con una columna del mismo tipo pueden separarse cromatográficamente los fosfatos condensados (orto—, piro—, meta—, tri— y tetrameta—) eluyendo con cloruro potásico de concentración creciente; el método se presta para la construcción de analizadores automáticos como los de Ludgren.

Idénticamente se pueden separar sulfatos, sulfitos, tiosulfatos y sulfuros, así como fluoruros, de otros aniones que interfieren en los procedimientos clásicos.

Los iones capaces de formar sistemas redox ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, por ejemplo) son susceptibles de ser oxidados o reducidos en la propia columna intercambiadora, sin otra condición de que ésta sea resistente a tales procesos, por ejemplo, de poliestireno fuertemente básicas. Desde nuestro punto de vista, el proceso es muy ventajoso porque, de una parte, el ión férrico puede separarse totalmente cuando hay clorión o aniones orgánicos interferentes con la oxidimetría del metal y, de otra, que la reducción previa a divalente se consigue fácilmente, mientras que la separación cuantitativa del ferrión en presencia de aniones fosfóricos no es posible en una columna corriente por impedirlo la formación de complejos. La reducción puede operarse eluyendo con yoduro potásico, valorándose luego el yodo efluente con tiosulfato. En conjunto el tiempo invertido es siempre inferior al necesario para eluir el Fe^{3+} por ácido clorhídrico como dijimos anteriormente.

Puede usarse sistemas redox orgánicos para preparar columnas intercambiadoras catiónicas reductoras con azul variamina —previamente reducido— que sirven para pasar el hierro a ferroso en problemas que sólo contengan trazas, determinándose el Fe^{2+} fotométricamente con o-fenantrolina. En condiciones parecidas se usa la leucobase del azul de metileno que sirve también para la determinación de oxígeno en el agua. Como que las reacciones redox que tienen efecto discurren con cambios de color sumamente intensos, de una simple colorimetría puede concluirse la concentración (Sansoni, 1954).

Ha sido objeto de atención en España una aplicación analítica para la separación y determinación del ionio (Th 230) a escala micrométrica en minerales de bajo contenido en uranio, basada en la absorción sobre resina y elución subsiguiente con ácido clorhídrico; técnicas que interesan en cuanto a la seguridad y protección en la industria nuclear por la peligrosidad del isótopo, derivada de su su larga vida media (8×10^4 años) y de su presencia en las aguas residuales de las plantas productoras de uranio. Por otra parte es un elemento útil como combustible en generadores para satélites y naves espaciales.

Las resinas intercambiadoras, particularmente las resistentes a las radiaciones (PSS, poliestirenos sulfonados), se prestan para la fijación de elementos radiactivos peligrosos, lo que se consigue con mínima intervención humana y en espacios reducidos de fácil protección. El alto rendimiento del intercambio permite su aplicación a la descontaminación radiactiva y la recuperación de radioelementos. En la extracción del uranio, el intercambio se utiliza para su concentración en forma de complejos uranilsulfúricos cambiables por cloruros, operándose con resinas aniónicas de amonio cuaternario.

La aplicación de las resinas intercambiadoras y de los métodos analíticos citados facilitan extraordinariamente la retención de sustancias nocivas residuales de minas y fábricas, impuesta por la ley de aguas de 1879 y disposiciones sucesivas entre las que sobresalen el Decreto de Policía de Aguas de 1958 y la Orden Reguladora del Vertido de Residuales de 1959.

En tanto que muchas impurezas de naturaleza orgánica son eliminables por los procesos biológicos de autodepuración, no ocurre lo mismo con las químicas inorgánicas, cuya separación es económicamente imposible por los procedimientos clásicos. Sin embargo, la marcha analítica de McCoy (1952), aprovechando el intercambio iónico, mostró un camino que en la mayoría de casos permite, no sólo separar determinados elementos, sino concentrarlos y recuperarlos finalmente por elución.

Así pueden aprovecharse y ser devueltas al ciclo industrial pequeñas cantidades de oro, plata, níquel, cobre, cobalto y cinc absorbiéndolas, en medio cianurado, por resinas fuertemente básicas, eluyendo selectivamente por reactivos adecuados como ácido clorhídrico diluido en presencia, o no, de acetona o con tiocianato alcalino.

Otro tanto puede decirse de la recuperación del cromo en los baños de cromado electrolítico, que se retiene sobre resinas catiónicas estables frente a los oxidantes. El aluminio de los baños de tratamiento anódico, el níquel de baños galvánicos y el cobre y cinc de las residuales de fábricas de seda artificial, al cobre o viscosa, respectivamente, pueden ser aprovechados del mismo modo; para ello se prestan las resinas fenol-formol con grupos sulfito, selectivo por las cupriaminas y las de amonio cuaternario que permiten la separación total de los metales mencionados por elución selectiva y sucesiva con soluciones clorhídricas de concentración decreciente, de modo parecido al expuesto en relación con las técnicas analíticas por intercambio.

Además de las aplicaciones analíticas expuestas, han ido apareciendo otras de interés en química orgánica — de medicamentos y alimentos — bioquímica y medicina, a medida que un progreso ininterrumpido aportaba nuevos tipos de resinas.

Como ejemplo bastará citar la actividad catalizadora de algunas resinas aniónicas que en su forma OH^- se manifiesta en reacciones de hidrólisis, esterificación o condensación, sin ser necesaria la separación de los productos resultantes; la única limita-

ción es la impuesta por el límite de termoestabilidad del intercambiador.

En la industria alimentaria facilitan la descalcificación parcial de productos lácteos para la infancia, desmineralización de azúcares y zumos vegetales, reducción de acidez en vinos y aceite, con recuperación de ácidos orgánicos y optimización simultánea de calidad en los productos comerciales de los que, del mismo modo, pueden separarse trazas de elementos metálicos en bebidas fermentadas.

En la producción farmacéutica juegan las resinas papel importante en la de hormonas, antibióticos, proteínas, aminoácidos, etc. En el laboratorio del profesional, la valoración de bases orgánicas en el opio, cornezuelo de centeno, etc., se reduce frecuentemente a una volumetría o una sencilla medición colorimétrica. Lo mismo puede decirse de los ácidos orgánicos — cítrico, málico, succínico, fumárico, ascórbico, etc. — con ventaja en cuanto a la simplicidad de ejecución y tiempo requerido.

Finalmente, no queremos dejar de mencionar el empleo de resinas para facilitar el diagnóstico médico: determinación de electrolitos — potasio, sodio, cloro, elementos radiactivos — o directamente, como coadyuvantes terapéuticos, sin otras exigencias que las de no ser absorbibles o tóxicas — cualidades inherentes a su estabilidad química e insolubilidad en el medio orgánico —, para el control de la acidez gástrica, de la alcalosis, del equilibrio ácido-base y la reducción de toxicidad de ciertos medicamentos. Creemos que es este un sector en el que caben aún muchos y espectaculares progresos.

Los temas, nuevos en la Academia, a que se ha referido el Profesor Miravilles son de interés actual excepcional para cuantos sanitarios tienen relación con ellos. Destacan hoy los llamados problemas ambientales — potabilización de aguas, depuración y recuperación de residuales — que son sencillamente apasionantes, entre otras razones por las dificultades del camino.

Ponemos término a nuestra intervención deseando al Dr. Miravilles que pueda dirigir, en beneficio de la sociedad, la continuación del estudio de los problemas asumidos por esta Corporación en cuyo nombre le damos la más cordial bienvenida.