

## EVALUACION DE UN MODELO MATEMATICO APLICADO A LAS SEPARACIONES IONICAS MONOVALENTES POR ELUCION CROMATOGRAFICA

A. Arbildo-López, J. Armijo-Carranza<sup>1</sup>

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química  
Departamento de Operaciones Unitarias,  
Av. Venezuela s/n - Lima - Perú

**Abstract :** In the present work is evaluated an applicable mathematical model to the separations by ion-exchange chromatography of ions monovalents in aqueous solutions, being determined the parameters of the model as of gathered experimental data of the bibliography and data simulated with mean zero and standard deviation of 0.05.

It has been found that for ions monovalents such as sodium, potassium, chloride, iodur and bromide the percentual variations of the parameters are  $< \pm 5\%$ ,  $< \pm 35\%$  and  $< \pm 147\%$  for the reduced speed of the fluid, the coefficient of reduced axial dispersion and that of deviation with respect to a linear isothermal respectively; they with 97.5 percent certainty.

**Key words :** seapartions, chromatography, ions, mathematical model, parameters.

**Resumen :** En el presente trabajo se evalúa un modelo matemático aplicable a las separaciones por cromatografía iónica de iones monovalentes en soluciones acuosas, se han determinado los parámetros del modelo a partir de datos experimentales recopilados de la bibliografía y datos simulados con media cero y desviación estándar de 0.05.

Se ha encontrado que para iones monovalentes tal como sodio, potasio, cloruro, yoduro y bromuro las variaciones porcentuales de los parámetros son  $< \pm 5\%$ ,  $< \pm 35\%$  y  $< \pm 147\%$  para la velocidad reducida del fluido, el coeficiente de dispersión axial reducido y el de desviación respecto a una isoterma lineal respectivamente; todos ellos con un grado de confianza del 97.5 por ciento.

**Palabras clave:** separaciones, cromatografía, iones, modelo matemático, parámetros.

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los intercambiadores de iones son materiales sólidos insolubles en medios acuosos, los cuales portan cationes o aniones intercambiables. Estos iones se intercambian por otros del mismo signo en cantidades exactamente estequiométricas cuando se ponen en contacto con una solución acuosa de otros iones. El intercambiador puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica, natural o sintético y se considera formado por una malla tridimensional que porta cargas positivas o negativas. Estas cargas eléctricas son compensadas por iones de carga opuesta que pueden moverse libremente en el espacio vacío del intercambiador y son estos iones los que pueden ser intercambiables[1,3,6,7,15].

El fenómeno de intercambio de iones es un proceso puramente difusional [3,7]. Si el sólido intercambiador conteniendo iones A se pone en contacto con una solución acuosa de iones B del mismo signo que A, los iones A se difunden desde el interior del sólido hacia la superficie de este y posteriormente hacia el seno del líquido. Así mismo, los iones B se difunden desde la fase líquida hacia el interior del sólido siguiendo una dirección opuesta al seguido por los iones A.

Si el tiempo de contacto entre el sólido y el líquido es lo suficientemente largo se logra alcanzar una situación de equilibrio en donde no existe una transferencia neta de iones; finalmente los iones A y B se encuentran distribuidos entre el sólido y el líquido en cantidades fijas.

<sup>1</sup> E-mail : d160008@unmsm.edu.pe



En la práctica muchas veces el tiempo de contacto es corto, por lo que la velocidad de intercambio iónico está determinado por él más lento de los procesos difusionales ya sea en la fase sólida o en la fase líquida.

Muchas operaciones de intercambio iónico se llevan a cabo en columnas. Los gránulos del sólido intercambiador se empacan en una columna a través del cuál fluye en forma descendente una solución líquida que contiene los iones a intercambiar. Existen dos técnicas [6,7,15,16] para separar iones en columnas empacadas:

1-Desplazamiento ("break-through"), el intercambiador inicialmente se encuentra saturado con iones B y los iones A transportados por el líquido desplazan a los iones B de la fase sólida. Si hay suficiente intercambiador en la columna y después de cierto tiempo de iniciada la operación, el líquido efluente de la columna contendrá solamente iones B y el intercambiador estará saturado con iones A.

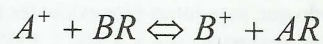
2-Elución cromatográfica, en esta operación el tope de la columna empacada con el intercambiador es saturado con iones A, el resto de la columna se encuentra saturada con iones B. Por acción de un eluyente libre de iones A, estos son transportados hacia el fondo de la columna para salir con el efluente líquido.

La composición del efluente y su cambio con el tiempo depende de las propiedades del intercambiador iónico, la composición de la alimentación, velocidad de flujo, longitud de la columna, entre otras variables [7].

Por otro lado, las operaciones en columna han tratado de ser modelado matemáticamente con el fin de predecir su comportamiento [3,9,12,13,17].

El modelo matemático que se presenta se refiere a las separaciones por elución cromatográfica ya sea por intercambio iónico o por adsorción en columnas empacadas con las siguientes suposiciones:

- la velocidad del fluido interpartícula es constante,
- el flujo es lento que podemos suponer la existencia de equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida. La operación se considera isotérmica,
- no se considera difusión radial en fase líquida,
- no se considera difusión en la partícula del sólido,
- el coeficiente de dispersión axial se considera constante e independiente de la concentración del ion,
- el proceso de intercambio iónico o de adsorción de un ion o soluto entre las fases líquida y sólida, puede representarse como una reacción química de segundo orden. Por ejemplo para el intercambio iónico entre los iones  $A^+$  y  $B^+$ :



Donde  $A^+$  y  $B^+$  son los iones a intercambiar y R es la fase sólida o la resina de intercambio iónico. Para condiciones de equilibrio, la ley de acción de masas [1,7] permite establecer la relación de equilibrio entre las concentraciones de la fase líquida y de la fase sólida suponiendo que las actividades de los iones valen 1.

Las ecuaciones que gobiernan el proceso son:

ecuación de continuidad [10]

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

condición de equilibrio [1,7]

$$q = q^* = \frac{q_m KC}{C_i + (K - 1)C} \quad (2)$$

Para las separaciones por elución cromatográfica las ecuaciones (1) y (2) se resuelven con las siguientes condiciones:

Para  $t=0$

$$\left. \begin{array}{l} 0.5L_0 < z < 0.5L_0 \\ |z| > 0.5L_0 \\ y \quad z \rightarrow \alpha \end{array} \right\} \begin{array}{l} C = C_0 \\ C = 0 \\ C = 0 \end{array} \quad (3)$$

Houghton G.[9], ha resuelto la ecuación de continuidad en el caso de una elución cromatográfica para el intercambio de un soluto entre una fase fluida y un lecho fijo de partículas sólidas adsorbentes. Para describir la isoterma de adsorción, Houghton utiliza un polinomio de segundo grado en la concentración de la fase fluida.

Para cuando  $K=1$ , isoterma de tipo lineal

$$\theta = 0.5 [ \operatorname{erf}(a) - \operatorname{erf}(b) ] \quad (4)$$

Para cuando  $K$  es diferente de 1

$$\theta = \frac{\exp(B) [ \operatorname{erf}(a+h) - \operatorname{erf}(b+h) ]}{1 - \operatorname{erf}(a) + \exp(B)[ \operatorname{erf}(a+h) - \operatorname{erf}(b+h) ] + \exp(M)[ 1 + \operatorname{erf}(b) ]} \quad (5)$$

Donde :  $\operatorname{erf}(x)$  significa la función error evaluado en  $x$

$$\theta = \frac{C}{C_0} \quad (5a)$$

$$\xi = z - v_c t \quad (5b)$$

$$a = \frac{\xi + 0.5L_0}{2\sqrt{D_c t}} \quad (5c)$$

$$b = \frac{\xi - 0.5L_0}{2\sqrt{D_c t}} \quad (5d)$$

$$h = \frac{\lambda C_0 v_c t}{2\sqrt{D_c t}} \quad (5e)$$

$$B = \frac{\lambda C_0 v_c}{2D_c} \left( \frac{\lambda C_0 v_c t}{2} + \xi + 0.5L_0 \right) \quad (5f)$$

$$M = \frac{\lambda C_0 v_c L_0}{2D_c} \quad (5g)$$

$$D_c = \frac{D}{1 + \frac{\rho_b q_m K}{C_i \varepsilon}} \quad (3.5h)$$

$$v_c = \frac{v}{1 + \frac{\rho_b q_m K}{C_i \varepsilon}} \quad (5i)$$

Aquí se presenta la solución dada por Houghton G., pero aplicado a las separaciones cromatográficas de intercambio iónico y cuando se aplica la ley de acción de masas, ecuación 2, para describir la isoterma de equilibrio.

Cuando la concentración del ion a separar se encuentra en el rango de mezclas diluidas, se obtiene después de resolver las ecuaciones (1), (2) y (3):



$$\lambda = -2 \frac{\frac{\rho_b q_m K}{C_i \varepsilon} \left( \frac{K-1}{C_i} \right)}{1 + \frac{\rho_b q_m K}{C_i \varepsilon}} \quad (5j)$$

Note que cuando la pseudo-constante de equilibrio  $K$ , es 1 (el caso de una isoterma lineal) el valor de  $\lambda$  es 0.

### DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS

Los parámetros del modelo son: el coeficiente de dispersión axial reducido ( $D_c$ ), la velocidad del fluido reducida ( $v_c$ ) y el de desviación respecto a una isoterma lineal ( $\lambda C_0$ ).

Para realizar los cálculos, hemos elaborado dos programas por computadora en lenguaje Q-Basic. Se utiliza el método de regresión no-lineal Gauss-Siedel[8] para realizar el ajuste de los datos experimentales a los valores calculados por el modelo matemático.

Los datos experimentales recopilados para el presente estudio son:

Caso	Ion	Referencia
A	Sodio	2
B	Sodio	2
C	Potasio	2
D	Potasio	2
E	Cloruro	4
F	Yoduro	4
G	Bromuro	4
H	Calcio	11
I	Estroncio	11
J	Bario	11

Los resultados se presentan en la **Tabla N°1**, donde muestra la variación porcentual del intervalo de confianza con respecto al valor óptimo del parámetro ( $k_j$ ).

Se espera que el valor verdadero de un parámetro se encuentre entre  $k_j \pm$  (variación porcentual) con un 97.5% de confianza.

**Tabla N° 1:** Cuadro de intervalos de parámetros:  $k_j \pm$  (variación porcentual) con 97.5% confianza

Caso	Ion	Función Objetivo ( $\phi$ )	$\lambda C_0$ , adimensional	$10^4 D_c$ , cm <sup>2</sup> /s	$10^3 v_c$ , cm/s
A	Sodio	0.002	0.0138 $\pm$ (54%)	1.41 $\pm$ (13%)	5.12(---)
C	Potasio	0.002	0.00021 $\pm$ (5200%)	0.87 $\pm$ (7%)	3.62(---)
F	Yoduro	0.003	-0.212 $\pm$ (15%)	0.95 $\pm$ (6%)	1.70 $\pm$ (2%)
E	Cloruro	0.005	0.86 $\pm$ (6%)	12.6 $\pm$ (14%)	14.8 $\pm$ (5%)
J	Bario	0.009	-0.202 $\pm$ (35%)	3.97 $\pm$ (10%)	1.76 $\pm$ (5%)
B	Sodio	0.02	0.023 $\pm$ (147%)	0.92 $\pm$ (35%)	2.70 $\pm$ (2%)
D	Potasio	0.02	-0.0519 $\pm$ (36%)	0.50 $\pm$ (5%)	1.88 $\pm$ (2%)
G	Bromuro	0.36	-0.08(---)	0.1(---)	4.85(---)
I	Estroncio	0.38	0.346 $\pm$ (221%)	10.7 $\pm$ (318%)	5.99 $\pm$ (47%)
H	Calcio	0.87	-0.114 $\pm$ (1500%)	21.8 $\pm$ (165%)	7.08 $\pm$ (108%)

(---) significa que su variación es menor al 1 por ciento.

La función objetivo( $\phi$ ) que es minimizada durante la búsqueda de los valores óptimos de los parámetros, se define como sigue:

$$\phi = \sum_1^n \left[ \left( \frac{C}{C_0} \right)_{i_{exp}} - \left( \frac{C}{C_0} \right)_{i_{model}} \right]^2$$

De la **Tabla 1** se observa que para valores de la función objetivo  $\leq 0.02$ , la variación porcentual de los parámetros es del orden siguiente:

Parámetro  $D_c$ :  $< \pm 35\%$ ,

Parámetro  $v_c$ :  $< \pm 5\%$ , y

Parámetro  $\lambda C_0$ :  $< \pm 147\%$

Así es para los casos A, B, D, E, F y J. El caso C, ion potasio, tiene un valor de la función objetivo  $< 0.02$  (buen ajuste) pero la variación porcentual del parámetro  $\lambda C_0$  es de 5200%; este valor tan elevado y el valor tan pequeño del parámetro (0.00021) indicarían que

debemos cambiar de modelo. Es decir, en lugar de la ecuación 5 se debe utilizar la ecuación 4, dado que para esta última el valor de  $\lambda$  es igual a 0 de acuerdo a la ecuación 5j.

Para los casos G, H, I de los iones bromuro, calcio y estroncio el ajuste es malo dado que la función objetivo es  $> 0.3$ , la variación porcentual de los parámetros es del orden siguiente:

Parámetro  $D_c$ :  $> \pm 165\%$ ,

Parámetro  $v_c$ :  $> \pm 47\%$ , y

Parámetro  $\lambda C_0$ :  $> \pm 221\%$

El caso del ion bromuro es la excepción, las variaciones porcentuales de los parámetros son  $<$  al 1%.

Los residuales en el caso del ion bromuro son menores a  $/0.1/$  y su distribución es aleatoria en comparación a los residuales de los iones calcio y estroncio.

Las **Figuras** numeradas desde **1** al **8** muestran las curvas que se obtienen del modelo matemático frente a los datos experimentales. Se utilizan los parámetros de la **Tabla 1** para trazar la ecuación 5.

Figura N° 1: Cromatograma de elución ion Sodio-Caso A

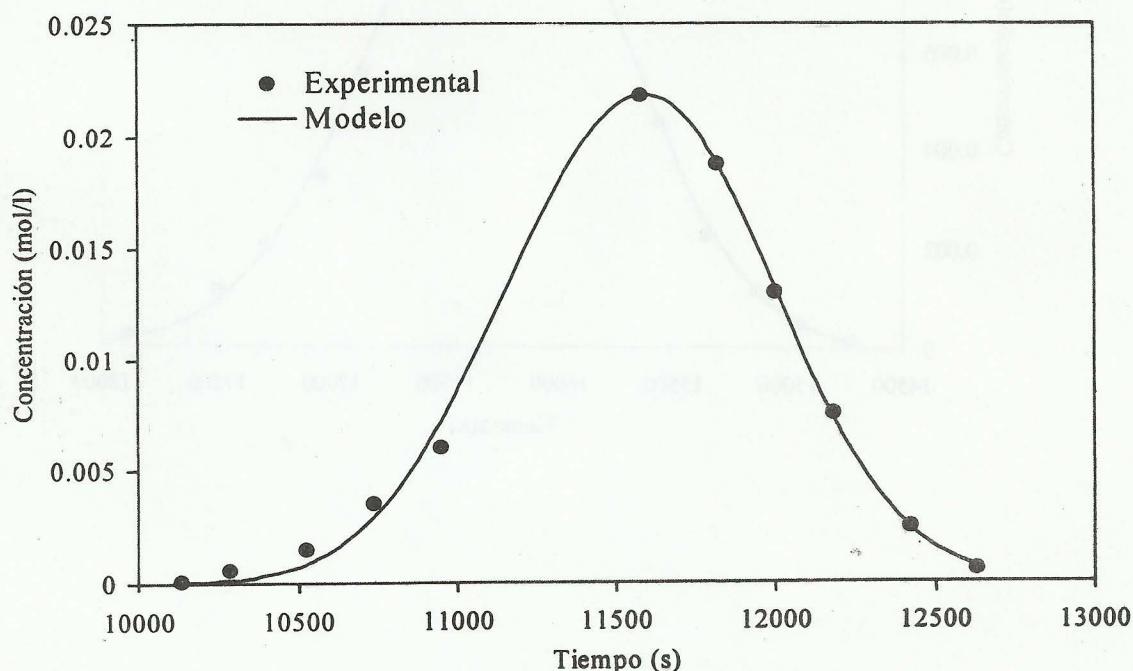




Figura N°2: Cromatograma de elución ion Potasio-Caso B

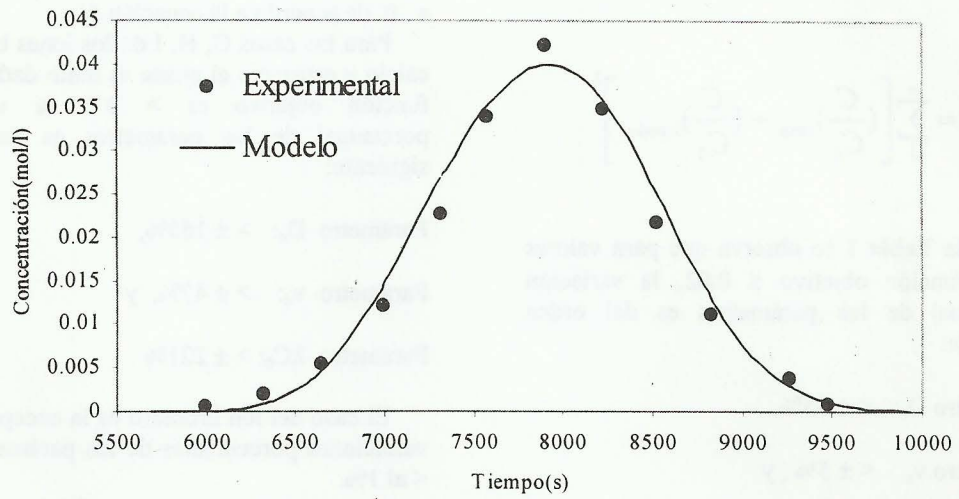


Figura N°3: Cromatograma de elución ion Potasio-Caso C

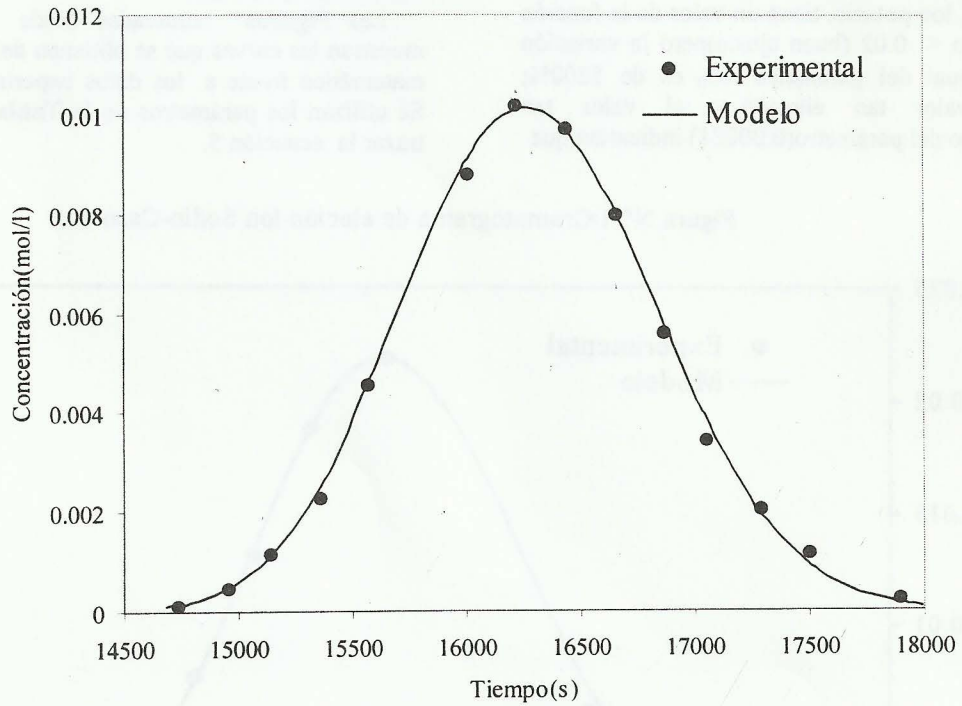


Figura N° 4: Cromatograma de elución ion Potasio-Caso D

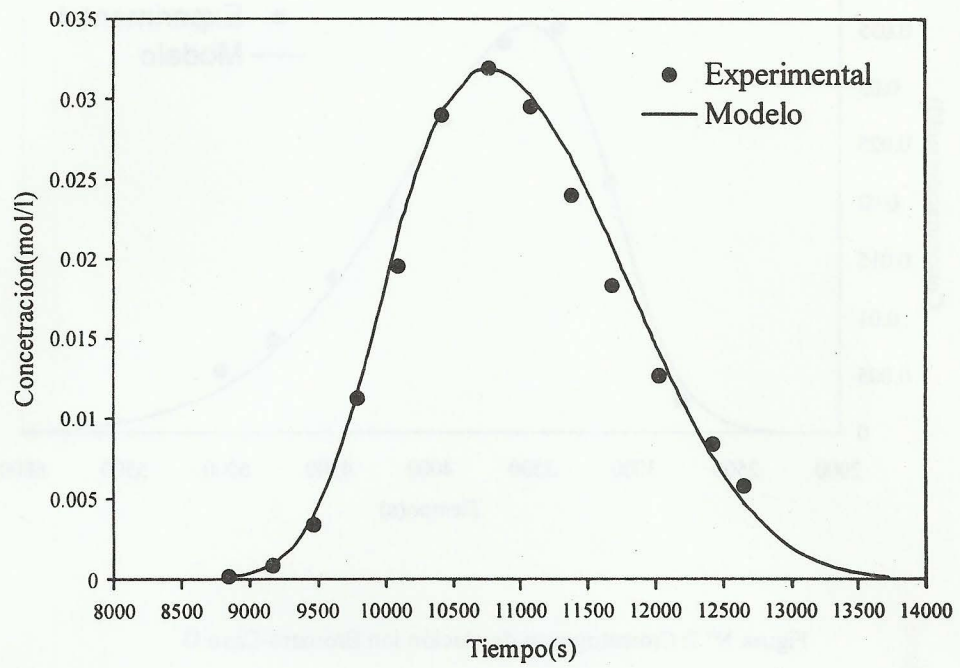


Figura N°5: Cromatograma de elución ion Cloruro-Caso E

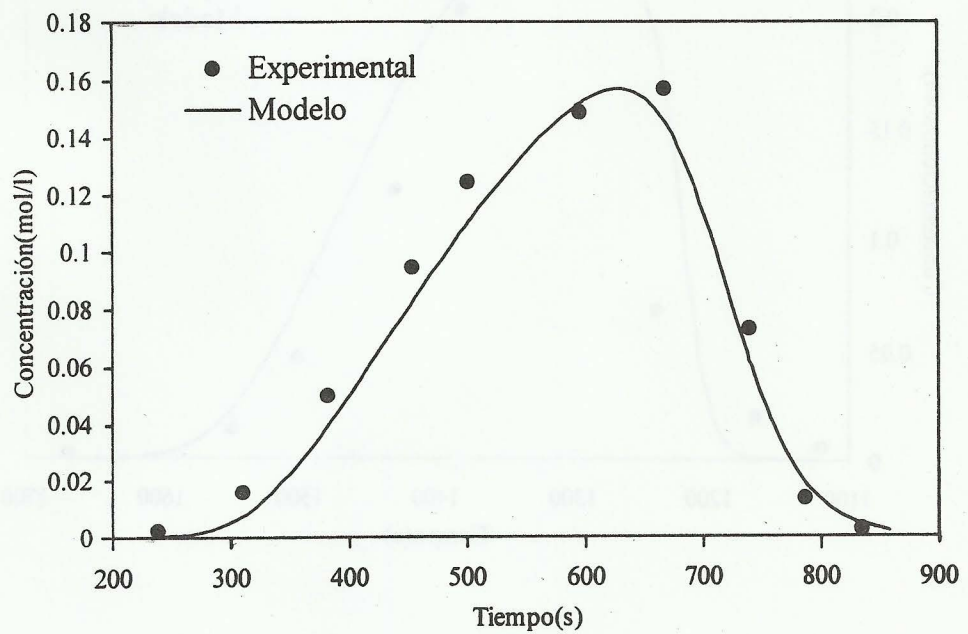


Figura N° 6: Cromatograma de elución ion Yoduro-Caso F

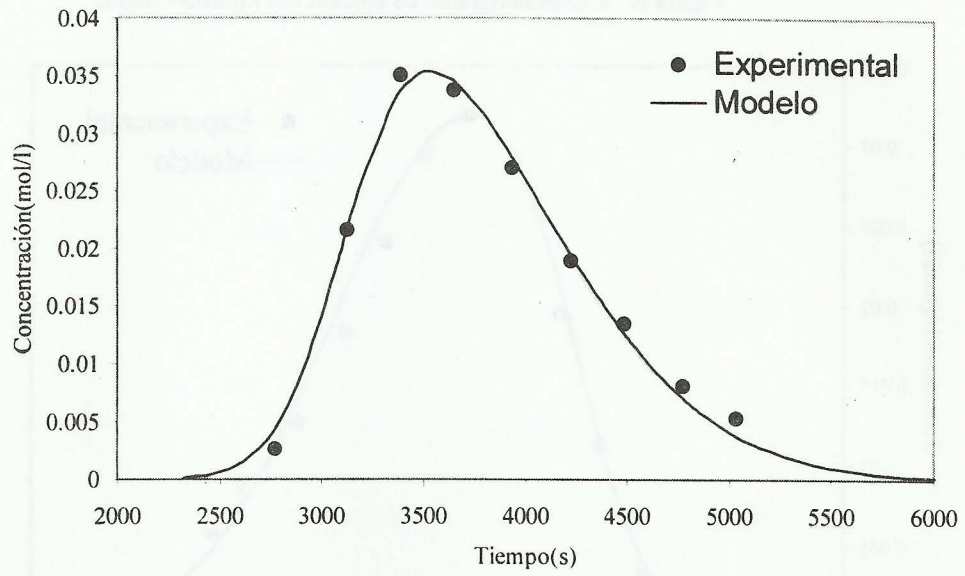


Figura N° 7: Cromatograma de elución ion Bromuro-Caso G

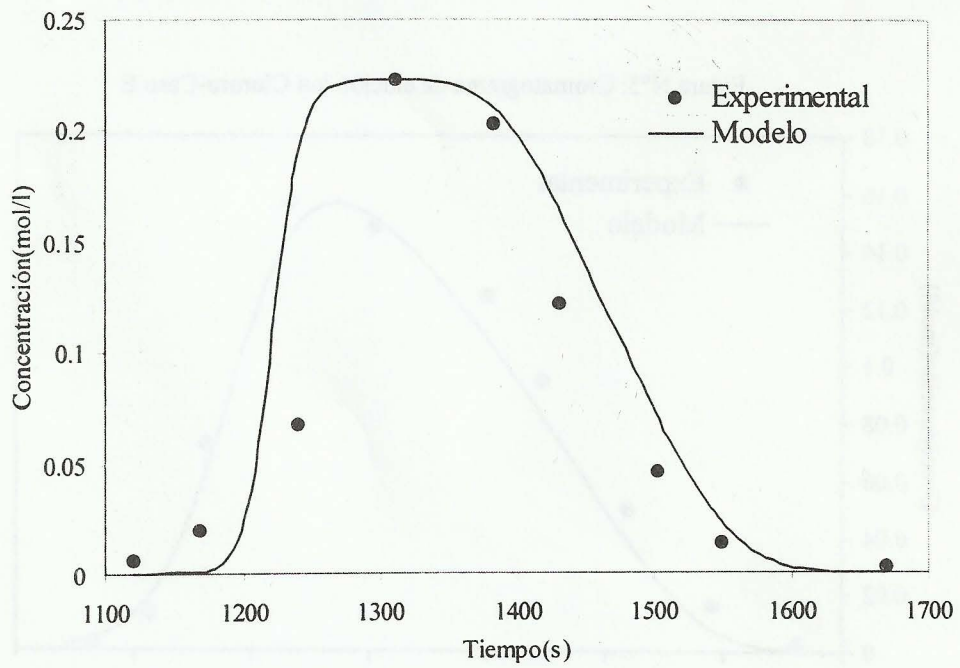




Figura N°8: Cromatograma de elución ion Bario-Caso J

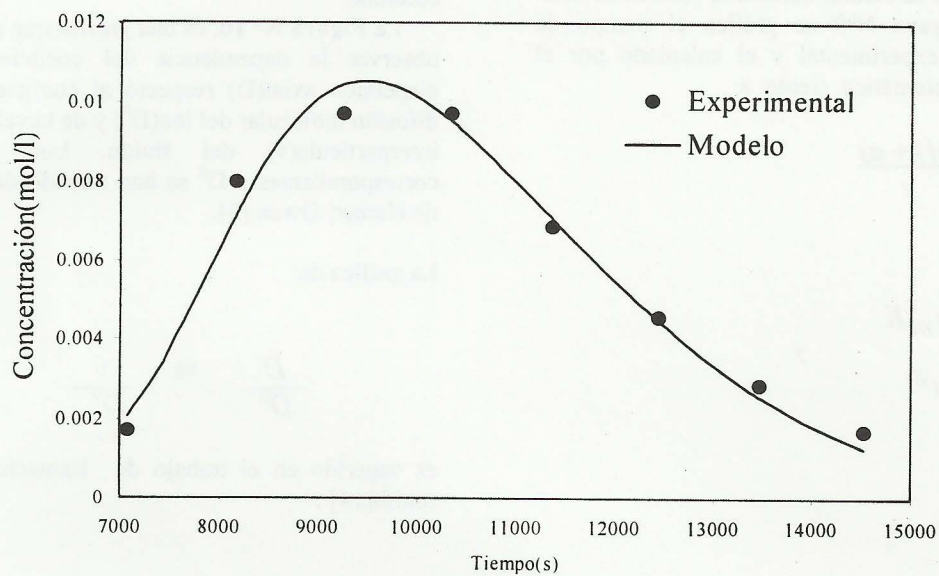
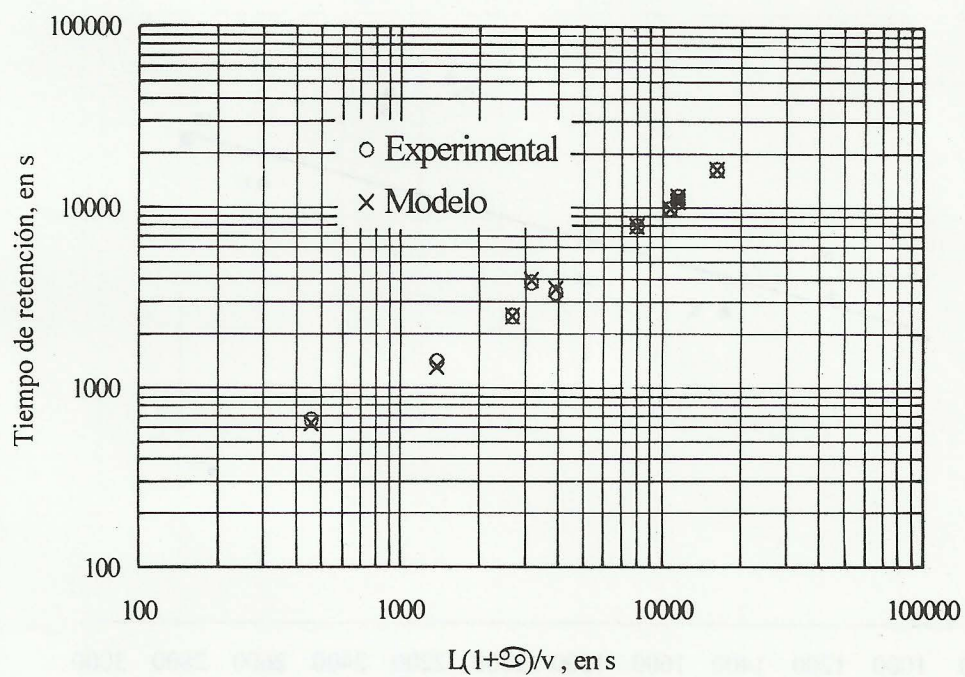


Figura N°9: El tiempo de retención frente a variables de operación



El tiempo de retención es el valor que corresponde a la máxima concentración del ion (pico de la banda) durante la elución de este. En la **Figura N°9** se gráfica el tiempo de retención experimental y el calculado por el modelo matemático frente a:

$$\frac{L(1+a)}{v}$$

Donde:

$$a = \frac{\rho_b q_m K}{C_t \varepsilon} \quad y$$

$$v = \frac{v''}{\varepsilon}$$

La velocidad del líquido "v", es calculada sobre la base de la sección transversal de la columna.

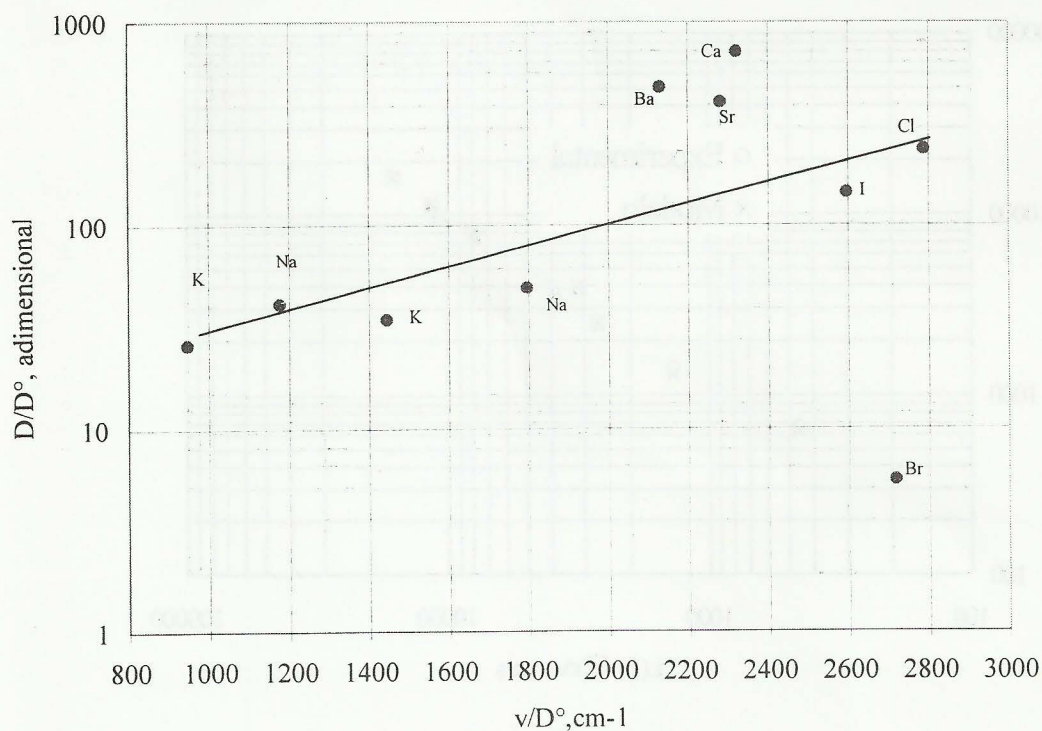
La **Figura N° 10**, es una gráfica que permite observar la dependencia del coeficiente de dispersión axial (D) respecto al coeficiente de difusión molecular del ion (D<sup>0</sup>) y de la velocidad interpartícula (v) del fluido. Los valores correspondientes a D<sup>0</sup> se han tomado del texto de Harned-Owen [5].

La gráfica de:

$$\frac{D}{D^0} \quad \text{vs} \quad \frac{v}{D^0}$$

es sugerido en el trabajo de Ramachandran-Smith [14].

Figura N°10: El coeficiente de dispersión axial frente al coeficiente de difusión molecular y la velocidad interpartícula





## LISTA DE SIMBOLOS

- C: concentración de un ion en fase líquida, mol/volumen de líquido.
- $C_0$ : concentración del ion en el tope de la columna empacada.
- $C_t$ : concentración total en fase líquida.
- D: coeficiente de dispersión axial en una columna empacada,  $\text{cm}^2/\text{s}$ .
- K: pseudo constante de equilibrio para una reacción de intercambio iónico, adimensional para iones monovalentes.
- $k_j$ : j-ésimo parámetro del modelo matemático.
- L: longitud de una columna empacada, cm.
- $L_0$ : longitud en el tope de la columna empacada el cual está saturada con el ion a la concentración  $C_0$ .
- q: concentración del ion en la fase sólida, mol/peso de sólido
- $q_m$ : máxima capacidad de intercambio de iones que tiene el sólido.
- t: tiempo, s
- v: velocidad del fluido interpartícula,  $\text{cm}/\text{s}$
- $v''$ : velocidad del fluido calculada en base a la sección transversal de la columna.
- z: coordenada axial, longitud de columna medido desde el tope, cm
- e: porosidad de la columna empacada
- $\rho_s$ : densidad de la columna empacada, g de sólido/ $\text{cm}^3$  de columna.

## REFERENCIAS

- [1] Bauman W. and Eichhorn J., J. Am. Chem. Soc., 69,2830(1947).
- [2] Beukenkamp J. and Rieman III W., Anal Chem., 22, 582(1950).
- [3] Boyd G., Myers L. Jr. and Adamson A., J. Am. Chem. Soc., 69,2849(1949).
- [4] DeGeiso R., Rieman W. III and Lindenbaum S., Anal. Chem., 26, 1840 (1954).
- [5] Harned H., Owen B., "The Physical Chemistry of electrolytic solutions", Reinhold Pub. Corp., p 252,255,700 (1958)
- [6] Heftmann E., "Chromatography", Reinhold Pub. Corp., p 56, 277 (1964)
- [7] Helfferich F., "Ion Exchange", McGraw Hill Co., p 250,421 (1962)
- [8] Himmelblau D., "Process Analysis by Statistical Methods", Edit. J. Wiley & Sons Inc, p 176
- [9] Houghton G., J. Phys. Chemistry, 67,84(1963).
- [10] Lapidus L. and Amundson N., J. Am. Chem. Soc., 56, 984(1952).
- [11] Lerner M. and Rieman III W., Anal. Chem., 26,610(1954)
- [12] Martin A. and Synge R., Biochem J., 35,1358(1941).
- [13] Mayer S. and Tompkins E., J. Am. Chem. Soc., 69,2866 (1947).
- [14] Ramachandran P. and Smith J., Ind. Eng. Chem. Fundam., 17,148(1978).
- [15] Rieman III W., "Treatise on Analytical Chemistry" Chp 35, part 1 Secc. C vol. 3, Interscience Pub, NY, p 1521 (1961)
- [16] Samuelson O., "Ion Exchange in Analytical Chemistry" Edit. J. Wiley, NY, p89 (1953)
- [17] Thomas H., J. Am. Chem. Soc., 66, 1644(1944).