

CINÉTICA DE INTERCAMBIO IÓNICO EN SISTEMAS AGITADOS PARTE I: MODELO DE DIFUSIÓN CUASI HOMOGÉNEO

Javier Armijo C.

Departamento Académico de Operaciones Unitarias, Facultad de Química e Ingeniería Química
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Resumen: El modelo de difusión cuasi homogéneo se utiliza para simular la cinética de intercambio iónico en sistemas agitados. La ecuación teórica predice que la velocidad de intercambio está controlada por la relación peso del sólido intercambiador a volumen de solución, así como de las resistencias a la transferencia de masa en la partícula y en el líquido.

Palabras claves: intercambio iónico, cinética, simulación, difusión, cuasi homogéneo,

Abstract: The quasi homogeneous diffusion model is used to simulate the ion exchange kinetics in batch systems. The theoretical equation predicts that rate exchange is controlled by the ratio weight of the ion exchanger to volume of solution and the resistances to mass transfer in the particle and in the liquid.

Key word: ion exchange, kinetic, simulation, diffusion, quasi homogeneous

INTRODUCCIÓN

La operación unitaria de intercambio iónico permite intercambiar iones en solución acuosa por otros iones que se encuentran fijos sobre la superficie de un sólido. Los sólidos con propiedades de intercambiar iones pueden ser de origen natural (zeolitas) o sintéticas (resinas orgánicas). Los sólidos que intercambian iones positivos se les conoce como intercambiadores catiónicos y a los sólidos que intercambian iones negativos como intercambiadores aniónicos.

Una resina sintética consiste en una red de radicales hidrocarburoados a los cuales están unidos grupos funcionales iónicos solubles. Las moléculas de hidrocarburos están unidos transversalmente formando una matriz tridimensional que imparte insolubilidad y tenacidad global a la resina. La extensión, o grado de reticulado (entrecruzado) determina la estructura porosa interna de la resina, y ésta no debe ser tan gran-

de que restrinja el movimiento libre de los iones cambiables. Como los iones deben difundirse dentro y fuera de la resina para que ocurra el intercambio, los iones de tamaño superior a uno dado pueden ser excluidos de la reacción mediante una selección adecuada del grado de reticulado.

MECANISMO DE INTERCAMBIO IÓNICO

El fenómeno de intercambio iónico se explica a través de las siguientes etapas:

1. Transporte de los iones cambiables desde la fase líquida hacia la superficie del sólido.
2. Transporte de los iones, a través de los poros internos del intercambiador, hacia los lugares activos en donde se realizará el intercambio de iones.
3. Proceso de intercambio iónico.
4. Los iones intercambiados se transportan hacia la superficie del sólido.

5. Los iones intercambiados se transportan desde la superficie del sólido hacia el seno del líquido.

De éstas, las etapas 1, 2, 4 y 5 son las que normalmente controlan el proceso debido a su lentitud; la etapa 3 es tan rápida que no influye en el proceso de intercambio iónico.

La velocidad de intercambio iónico está determinada por los fenómenos de difusión, es decir por la velocidad con que migran los iones desde la fase líquida hacia la fase sólida, y viceversa. Una característica importante del intercambio iónico es que este es estequiométrico. Es decir, cada ion que sale del sólido es reemplazado en una cantidad equivalente por otro ion para preservar la condición de neutralidad eléctrica, tanto en el sólido como en el líquido.

La migración de iones debido a los gradientes de concentración (difusión ordinaria) crea un campo eléctrico el cual desacelera a un ion y acelera al otro. Por lo tanto, la transferencia neta de iones es producto de la difusión ordinaria y de la difusión debido al potencial eléctrico. La difusión generada por el campo eléctrico puede despreciarse solo en el caso de que la concentración de los iones sea pequeña (trazas).

En el presente trabajo aplicamos el modelo cuasi homogéneo para simular la cinética de intercambio iónico en sistemas agitados, suponiendo que la concentración de iones es pequeña.

DESARROLLO TEÓRICO

Considere el sistema de la figura 1: una masa (W) de partículas de resina de tamaño uniforme (R), que contiene al ion B, es sumergida en un volumen (V) de solución acuosa de un electrolito AY de concentración inicial C_0 . A y B son iones del mismo signo que se van a intercambiar. La mezcla líquido-sólido es agitado manteniendo la temperatura del medio constante. Se supone que la concentración de los iones es pequeña y que el ion Y no afecta al proceso de difusión.

Debido a que la concentración de los iones es pequeña podemos formular un modelo para

la cinética de intercambio iónico considerando solo los procesos de difusión ordinaria. Dos son las etapas de difusión. La primera etapa es la difusión del ion desde el seno del líquido hacia la superficie del sólido. Suponemos que alrededor de la partícula del sólido existe una película de líquido que ofrece cierta resistencia al transporte de los iones, resistencia que puede reducirse mediante una agitación vigorosa del medio fluido. La segunda etapa consiste en la difusión del ion a través del sólido. Los modelos que explican la difusión en la fase sólida son dos. El primero, denominado modelo cuasi homogéneo, supone al sólido y al líquido como una sola seudofase. Los iones son intercambiados en la superficie del sólido y luego se difunden hacia el interior del mismo. El segundo modelo, denominado de difusión en los poros, considera que los iones se difunden a través del líquido que ha penetrado en los poros del sólido hasta que encuentren puntos activos en donde procede el intercambio.

Ambas fases, líquido y sólido, ofrecen resistencia al transporte de los iones, cualquiera de ellos puede controlar el proceso global de intercambio iónico.

MODELO DE DIFUSIÓN CUASI HOMOGÉNEO

El balance de materia para el ion A en la fase sólida, sin considerar efectos convectivos, da como resultado la ecuación (1):

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \quad (1)$$

Donde D es un coeficiente efectivo de difusión del ion A. Las condiciones inicial y de frontera son:

$$t = 0 \quad C_s(0, r) = 0 \quad (2a)$$

$$r = 0 \quad C_s(t, 0) = \text{finito} \quad (2b)$$

$$r = R \quad -D \left. \frac{\partial C_s}{\partial r} \right|_{r=R} = -k_f (C_L - C_{Li}) \quad (2c)$$

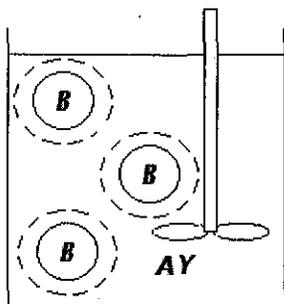


Figura N.º 1: Intercambio iónico entre partículas de forma B y una solución agitada de AY. La película líquida adherida a la partícula se muestra como líneas punteadas.

Distribución lineal en la interfase(i) :

$$C_{si} = K C_{Li} \quad (2d)$$

donde $C_{si} = C_s(t, R)$

La ecuación (2a) indica que inicialmente el sólido no contiene iones A. La condición (2b) considera que la concentración del ion en el centro de la partícula debe tener algún valor pero por el momento es desconocida. La ecuación (2c) se obtiene de un balance de materia en la película de líquido que rodea la partícula, suponiendo que no hay acumulación, es decir, la cantidad de iones que atraviesa la película es igual a la cantidad de iones que cruzan la superficie de la partícula por unidad de tiempo y de área interfacial. Sobre la interfase sólido-líquido, suponemos que el ion A se distribuye entre las fases bajo condiciones de equilibrio. La distribución del ion está determinado por la pseudo constante K de la ecuación (2d) cuando las concentraciones de los iones es pequeña (isoterma de equilibrio lineal).

Por otro lado, el balance de materia para el ion A en el líquido considera que la cantidad de iones que pierde el líquido es igual a la cantidad transferida sobre la superficie de todas las partículas. Si las partículas se toman como esféricas el área es $4\pi R^2$ y el número de partículas es $W/(4/3)\pi R^3 \rho_s$ multiplicando estas cantidades por la cantidad de iones transferidas por unidad de tiempo y por unidad de área interfacial obtenemos:

$$V \frac{dC_L}{dt} = - \left[D \frac{\partial C_s}{\partial r} \Big|_{r=R} \right] \left(\frac{3W}{R \rho_s} \right) \quad (3)$$

La condición inicial está dada por la ecuación (4):

$$t = 0 \quad C_L(0) = C_0 \quad (4)$$

SOLUCIÓN DEL SISTEMA DE ECUACIONES

El sistema de ecuaciones (1) a (4) son expresadas en función de dos nuevas variables sin dimensiones: $y = r/R$ y $\tau = Dt/R^2$. El resultado del cambio es:

La ecuación (2c') se obtiene combinando las

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} = \frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} y^2 \frac{\partial C_s}{\partial y} \quad (1')$$

$$\tau = 0 \quad C_s(0, y) = 0 \quad (2a')$$

$$y = 0 \quad C_s(\tau, 0) = \text{finito} \quad (2b')$$

$$y = 1 - D \frac{\partial C_s}{\partial y} \Big|_{y=1} = -Rk_f \left(C_L(\tau) - \frac{C_s(\tau, 1)}{K} \right) \quad (2c')$$

$$\frac{dC_L}{d\tau} = - \frac{3W}{VD\rho_s} \left[D \frac{\partial C_s}{\partial y} \Big|_{y=1} \right] \quad (3')$$

$$\tau = 0 \quad C_L(0) = C_0 \quad (4')$$

ecuaciones (2c) y (2d).

La ecuación (1') es modificada introduciendo la variable $U = y C_s$, obtenemos:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \quad (1'')$$

Aplicando Transformada de Laplace (TL) a la ecuación (1'') sobre la variable temporal obtenemos la solución en el plano imaginario:

$$\bar{U} = A \cosh(y\sqrt{s}) + B \sinh(y\sqrt{s})$$

o

$$\bar{C}_s = \frac{A \cosh(y\sqrt{s})}{y} + \frac{B \sinh(y\sqrt{s})}{y}$$

La constante de integración A es cancelada para cumplir con la condición de frontera (2b'). Luego la solución en el plano de Laplace para la concentración en la partícula es:

$$\bar{C}_s = \frac{B \sinh(y\sqrt{s})}{y} \quad (5)$$

Por otro lado, aplicando TL a las ecuaciones (2c') y (3') obtenemos (6) y (7):

$$D \frac{d\bar{C}_s}{dy} \Big|_{y=1} = Rk_f \left(\bar{C}_L(s) - \frac{\bar{C}_s(\tau, 1)}{K} \right) \quad (6)$$

$$s\bar{C}_L - C_0 = -\frac{3W}{V\rho_s} \left[D \frac{d\bar{C}_s}{dy} \Big|_{y=1} \right] \quad (7)$$

Derivando la ecuación (5) respecto a "y", el resultado se reemplaza en las ecuaciones (6) y (7) las que se combinan para obtener la constante B, así como las concentraciones en fase sólida y fase líquida. El resultado es:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\bar{C}_s}{C_0} &= \frac{\frac{K}{y} \operatorname{senh}(y\sqrt{s})}{\sqrt{s} \cosh(\sqrt{s}) \left[\frac{s}{3N} + L - \left(\frac{s}{3N} + L - \frac{s}{3} \right) \frac{\tanh(\sqrt{s})}{\sqrt{s}} \right]} \\ \frac{\bar{C}_L}{C_0} &= \frac{1}{s} + L \frac{\frac{1}{s} \frac{\tanh(\sqrt{s})}{s^{3/2}}}{\left(\frac{s}{3N} + L - \frac{s}{3} \right) \frac{\tanh(\sqrt{s})}{\sqrt{s}} - \left(\frac{s}{3N} + L \right)} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Donde las variables L y N se definen como:

$$L = \frac{WK}{V\rho_s} \quad (9)$$

$$N = \frac{Rk_f}{KD} \quad (10)$$

Para lograr la solución en el plano original aplicamos la fórmula de expansión de Heaviside y obtenemos:

$$\frac{C_s(\tau, y)}{C_0} = \frac{NK}{y} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2 \operatorname{sen}(yb_j) \exp(-b_j^2 \tau)}{(N(2+3L) - (b_j^2 + 2) \operatorname{sen}(b_j) + (2+N)b_j \cos(b_j))} \quad (11)$$

$$\frac{C_L(\tau)}{C_0} = 1 - \frac{L}{1+L} + L \sum_{j=1}^{\infty} \frac{F(b_j) \exp(-b_j^2 \tau)}{G(b_j)} \quad (12a)$$

$$F(b_j) = \frac{1}{b_j^2} \left(\frac{\tan(b_j)}{b_j} - 1 \right) \quad (12b)$$

$$G(b_j) = -\frac{1}{3N} + \frac{1}{6} \left(\frac{1}{N} - 1 \right) \left(1 + \tan^2 b_j + \frac{\tan(b_j)}{b_j} \right) - \frac{L}{2b_j^2} \left(1 + \tan^2 b_j - \frac{\tan(b_j)}{b_j} \right) \quad (12c)$$

Donde b_j son las raíces que se obtienen de resolver la ecuación (13):

$$\frac{\tan(b_j)}{b_j} = \frac{b_j^2 - 3LN}{b_j^2(1-N) - 3LN} \quad (13)$$

Una raíz de la ecuación anterior es igual a cero. En la ecuación (12) dicha raíz ya no se cuenta a diferencia de la ecuación (11).

Desde el punto de vista experimental la ecuación (12) es más útil que la ecuación (11) porque es menos complicado seguir la variación con el tiempo de la concentración del ion en la fase líquida.

Nótese que para tiempos de contacto muy largos la ecuación (12a) permite estimar la pseudo constante de equilibrio K. Si $\tau \Rightarrow \infty$

$$\text{obtenemos: } \frac{C_L(\infty)}{C_0} = \frac{1}{1+L}$$

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS NUMÉRICOS

Para ejecutar los cálculos se preparó un programa por computadora que primero resuelve la ecuación (13) para determinar las raíces b_j para diferentes valores de L y N; las raíces calculadas son utilizadas posteriormente para resolver la ecuación (12a).

Para la simulación se tomaron los siguientes valores de los parámetros:

Parámetro	Valor
L	de 0.01 a 1
N	0.01, 1, 5
D/R ²	10 ⁻⁴

En ambas figuras 2 y 3 se nota que al aumentar L la concentración del ion desciende más rápidamente. Esto se explica porque L es proporcional a la relación peso(W) de resina a volumen(V) de solución. Por lo tanto, aumentar L implica aumentar la cantidad de partículas de resina en un mismo volumen de solución, favoreciéndose un mayor intercambio de iones de la solución.

Por otro lado, si el parámetro N se expresa como sigue:

$$N = \frac{k_f R}{KD} = \frac{R/D}{K/k_f} = \frac{\text{Re resistencia en la partícula}}{\text{Re resistencia en el líquido}}$$

Luego, disminuir la resistencia a la transferencia de masa en el líquido implica aumentar N. Las curvas para L=1, en ambas figuras 2 y 3, muestran que la concentración del ion en el líquido desciende más rápidamente para N=1 que para N=0.01, como lo indican las líneas punteadas para t=1000 s. Disminuir la resistencia en el líquido favorece el intercambio de iones.

Las figuras 4 y 5 muestran los mismos resultados observados pero desde otro punto de vista. Se han graficado la velocidad de transferencia de masa frente al tiempo para diferentes valores de L, cuando N=1 y N=5, en todos los casos $D/R^2=10^{-4}$. La velocidad de transferencia de masa está dado por el lado derecho de la siguiente ecuación:

$$\frac{d(C_L/C_0)}{dt} = -6LN \frac{D}{R^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\left(1 - \frac{\tan(b_j)}{b_j}\right) \exp(-b_j^2 \tau)}{2 + N + [N(2 + 3L) - (b_j^2 + 2)] \frac{\tan(b_j)}{b_j}}$$

Esta ecuación se obtiene después de derivar la ecuación (11) y reemplazar el resultado en (3').

La figura 4 muestra que la velocidad de transferencia de masa se incrementa a medida que se incrementa la relación peso de resina a volumen de solución, relación que es proporcional a L. Lo mismo se observa de la figura 5.

Las figuras 4 y 5 muestran que para un mismo valor de L, la velocidad de transferencia de masa es mayor en el caso de N=5 respecto a N=1. De ambas figuras 3 y 4, se observa que existe cierto periodo para el cual la velocidad de transferencia de masa varía muy poco, este periodo es mayor para N=1 comparado a N=5. Es decir, a medida que disminuye la resis-

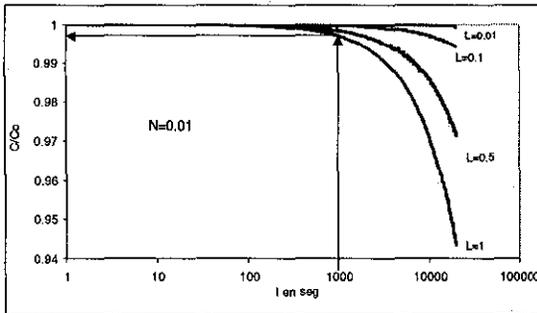


Figura N.º 2: Relación de concentraciones C/C_0 en el líquido para $N=0.01$ y diferentes valores de L. En todos los casos la relación $D/R^2=10^{-4}$ donde D es el coeficiente de difusión y R es el radio de la partícula.

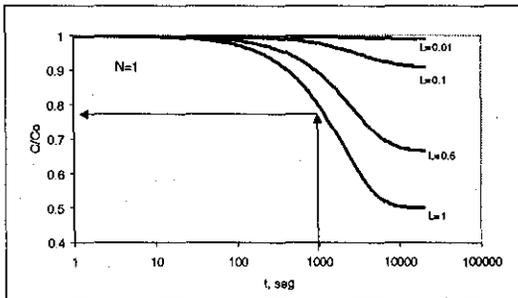


Figura N.º 3: Relación de concentraciones C/C_0 en el líquido para $N=1$ y diferentes valores de L. En todos los casos la relación $D/R^2=10^{-4}$ donde D es el coeficiente de difusión y R es el radio de la partícula.

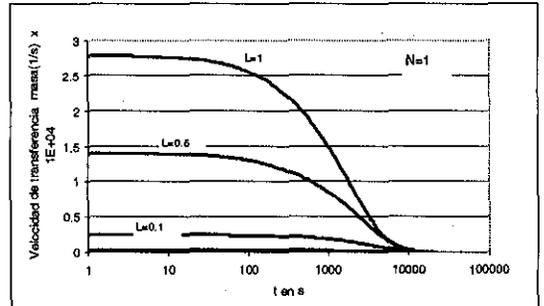


Figura N.º 4: Velocidad de transferencia de masa (s^{-1}) para $N=1$ y diferentes valores de L. En todos los casos la relación $D/R^2=10^{-4}$ donde D es el coeficiente de difusión y R es el radio de la partícula.

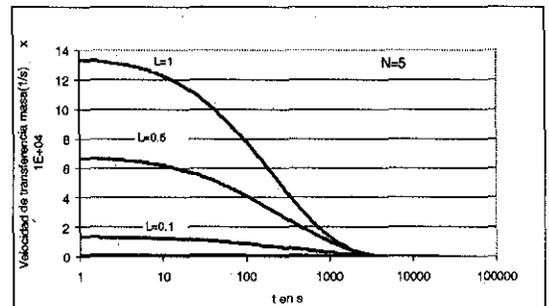


Figura N.º 5: Velocidad de transferencia de masa (s^{-1}) para $N=5$ y diferentes valores de L. En todos los casos la relación $D/R^2=10^{-4}$ donde D es el coeficiente de difusión y R es el radio de la partícula.

cia a la transferencia de masa en el líquido (aumenta N) nos aproximamos más rápidamente al estado de equilibrio (velocidad de transferencia de masa=0).

CONCLUSIONES

El modelo de difusión cuasi homogéneo establece que la cinética de intercambio iónico está controlado por la relación peso de resina a volumen de solución y por las resistencias tanto en la partícula como la de la película de líquido que rodea la partícula. La velocidad de intercambio se incrementa cuando la relación peso de resina a volumen de solución aumenta y, cuando la resistencia a la transferencia de masa en el líquido disminuye. La resistencia en fase líquida puede disminuirse por una agitación vigorosa del medio.

El modelo cuasi homogéneo postula que existe un periodo de tiempo para el cual la velocidad de intercambio de iones es constante. Dicho periodo ocurre en los primeros instantes y su duración depende de los parámetros L y N.

NOMENCLATURA

- C_s Concentración en el sólido, mol/cm³ de partícula
 C_L Concentración en el líquido, mol/cm³ de líquido
 D Coeficiente de difusión en la partícula, cm²/s

- K Seudo constante de equilibrio, sin dimensiones
 k_f Coeficiente de transferencia de masa en la película de líquido, mol/cm² s (mol/cm³)
 L Parámetro sin dimensiones, igual a $W K / p_s V$
 N Parámetro sin dimensiones, igual a $k_f R / K D$
 R Radio de una partícula esférica, cm
 r Coordenada radial en la partícula, cm
 t Variable temporal, s
 V Volumen de solución, cm³
 W Peso de resina, g
 κ_s Densidad de la partícula, g/cm³
 τ Variable sin dimensiones igual a $D t / R^2$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Bosinco S., Guibal E. Roussy J., Le Cloire P.**, "Adsorption of Hexavalent chromium on chitosan beads; Sorption isotherms and kinetics". Third International Conference on Minerals Bioprocessing and Biorecovery/ Bioremediation in Mining, Big Sky, Montana. August 25-30, 1996.
- [2] **Hefferich F.**, "Ion Exchange", pp. 250-287. McGraw Hill Book Co., 1962.
- [3] **Huang T. Ch. and Li K.Y.**, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12, 50, (1973).
- [4] **Seinfeld J. H. and Lapidus L.** "Mathematical Methods in Chemical Engineering", pp. 46. The Laplace Transform, Volumen 3, Prentice Hall Inc, 1974.