

INTERCAMBIO IÓNICO

- Introducción. Cambiadores de ión
- Equilibrio. Isotermas. Potencial de Donnan
- Cinética de intercambio
- Métodos de contacto
- Adsorción en lecho fijo. TMS

Bibliografía:

HELFFERICH, F. Ion Exchange. Mc Graw Hill, NY (1962)

WANKAT Rate controlled separations

COULSON-RICHARDSON Chemical Engineering

McCABE-SMITH-HARRIOT Operaciones básicas de Ingeniería Química. McGraw Hill

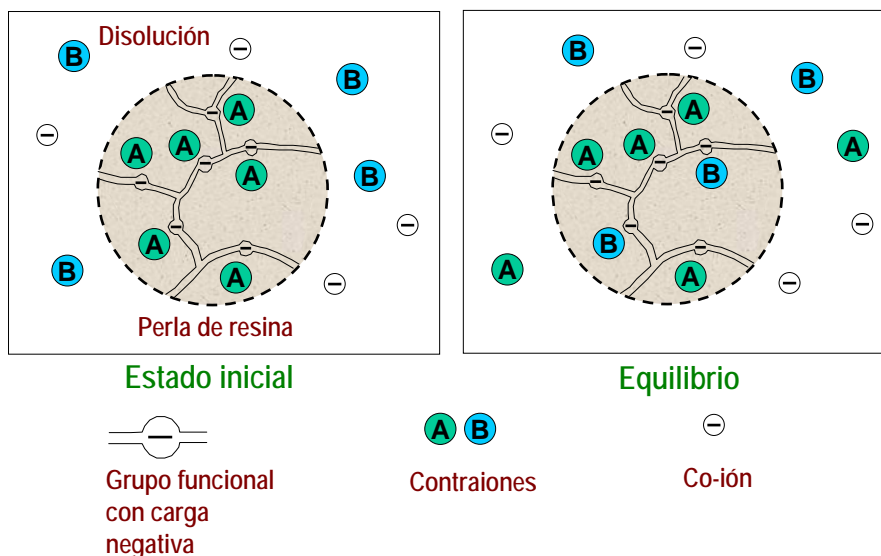
1. Introducción

- El intercambio iónico es una operación de separación de los iones presentes en una disolución por retención de alguno de ellos en un sólido
- El intercambio iónico puede tener diferentes objetivos:
 - Purificación de una disolución
 - Recuperación de iones
 - Transformación de los iones presentes en la disolución
 - Separación de especies cargadas eléctricamente de especies neutras
- La diferencia entre la adsorción y el intercambio iónico estriba en que el segundo es un proceso estequiométrico

1. Introducción

- Los intercambiadores iónicos que más se utilizan son resinas poliméricas
- Entre las aplicaciones típicas más importantes del intercambio iónico, cabe citar:
 - Ablandamiento de aguas (eliminación de Ca^{2+})
 - Purificación de aguas (eliminación de NO_3^- y NH_4^+)
 - Desalinización total o parcial de agua
 - Control del pH de disoluciones acuosas
 - Eliminación de isótopos radioactivos en efluentes acuosos

Esquema de un proceso de intercambio iónico

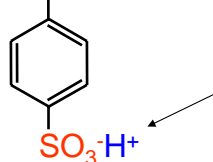
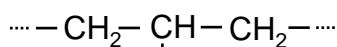


Intercambiadores iónicos

- Los intercambiadores iónicos más importantes a escala industrial son las resinas constituidas por una red polimérica de naturaleza orgánica con grupos funcionales
- Según el grado de ionización de estos grupos se distinguen dos tipos:
 - *Resinas completamente ionizadas (fuertes)*: Todos los grupos pueden intercambiar (\bar{C} constante)
 - *Resinas parcialmente ionizadas (débiles)*: La capacidad de intercambio depende del pH
- Otro criterio atiende al signo del contraión:
 - *Resinas catiónicas o ácidas*: intercambian cationes
 - *Resinas aniónicas o básicas*: intercambian aniones

Intercambiadores iónicos

- La estructura más común de resinas ácidas fuertes es la que incluye el **grupo benceno-sulfónico** unido a copolímeros de poliestireno-divinilbenceno (DVB)

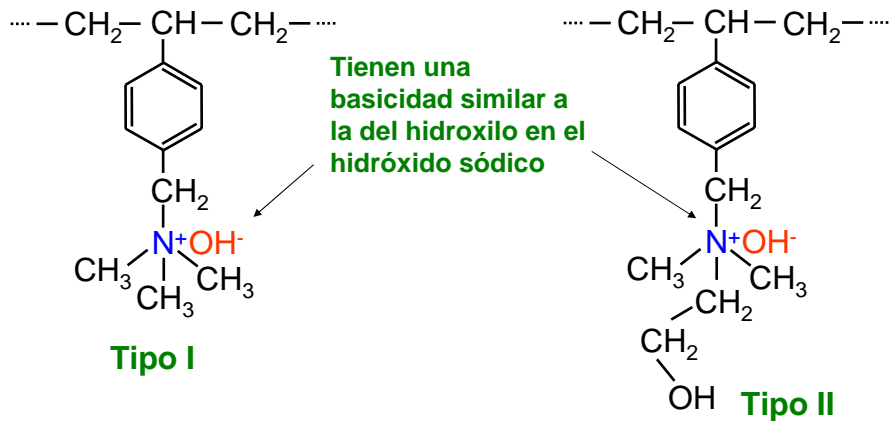


Tiene una acidez similar a la del primer protón del ácido sulfúrico

- Tienen capacidades del orden de 2 eq/l, aunque depende del grado de hinchamiento
- Son muy resistentes y pueden durar hasta 20 años

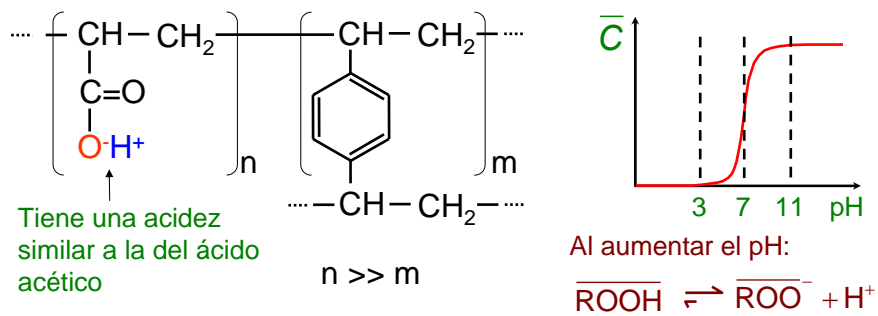
Intercambiadores iónicos

- Las resinas básicas fuertes más típicas también están constituidas por copolímeros de poliestireno-divinilbenceno (DVB)



Intercambiadores iónicos

- Las resinas ácidas débiles son normalmente copolímeros de divinilbenceno y ácidos acrílico y meta-acrílico. Una unidad estructural típica es:

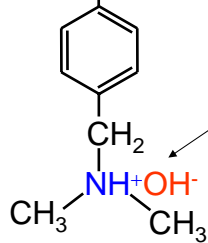
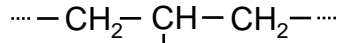


- Presentan desventajas con respecto a las resinas fuertes:

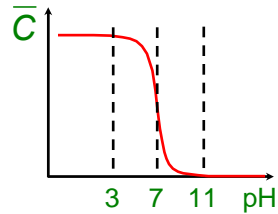
- ✓ Se hinchan y encogen mucho con el intercambio (puede llegar al 90%)
- ✓ Ofrecen mucha resistencia al transporte interno

Intercambiadores iónicos

- Las resinas básicas débiles están basadas en aminas terciarias :



Tiene una basicidad similar a la del amoniaco



Al aumentar el pH:



- Son débiles frente a la oxidación y a el ensuciamiento por compuestos orgánicos
- En la bibliografía se puede encontrar más información sobre intercambiadores

Intercambiadores iónicos

Tipos:

- Gel
- Macroporosa
- UPS (Uniform Particle Size)
- También en forma de membrana

Tamaño:

Perlas de 0,1 a 1 mm

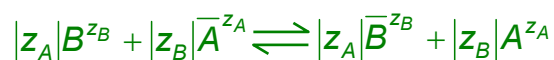
Fabricantes:

DOWEX (Dow Chemicals)
LEWATIT (Bayer, hoy Lenxess)
DUOLITE (Chemical Processes)
AMBERLITE (Room & Haas)

Otros: Zeolitas naturales y sintéticas

2. Equilibrio de intercambio iónico

- El equilibrio del intercambio iónico se describe con la ley de acción de masas
- En este tema, se consideran disoluciones ideales (coeficientes de actividad = 1 para todos los iones)
- Para un intercambio entre A^{z_A} y B^{z_B} ,



- La constante de equilibrio (coeficiente de selectividad) es:

$$K_{BA} = \frac{\bar{C}_B^{|z_A|} C_A^{|z_B|}}{C_B^{|z_A|} \bar{C}_A^{|z_B|}}$$

2. Equilibrio de intercambio iónico

- En intercambio iónico se trabaja con normalidad en vez de concentración molar:

$$C_i \left(\frac{\text{eq}}{\text{l}} \right) = |z_i| \left(C_i, \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

- En la ecuación de equilibrio se puede trabajar con equivalentes o moles indistintamente

$$\begin{aligned} K_{AB} &= \left(\frac{\bar{C}_A, \text{mol/l}}{C_A, \text{mol/l}} \right)^{z_B} \left(\frac{C_B, \text{mol/l}}{\bar{C}_B, \text{mol/l}} \right)^{z_A} = \left(\frac{z_A \bar{C}_A}{z_A C_A} \right)^{z_B} \left(\frac{z_B C_B}{z_B \bar{C}_B} \right)^{z_A} \\ &= \left(\frac{\bar{C}_A, \text{eq/l}}{C_A, \text{eq/l}} \right)^{z_B} \left(\frac{C_B, \text{eq/l}}{\bar{C}_B, \text{eq/l}} \right)^{z_A} \end{aligned}$$

2. Equilibrio de intercambio iónico

- Se define la fracción de equivalentes del ión i como :

$$x_i = \frac{C_i(\text{eq}_i/\text{l})}{\left(\sum C_i\right)(\text{eq}_{\text{TOTAL}}/\text{l})} \quad \bar{x}_i = \frac{\bar{C}_i(\text{eq}_i/\text{l})}{\left(\sum \bar{C}_i\right)(\text{eq}_{\text{TOTAL}}/\text{l})}$$

Disolución Sólido intercambiador

- Introduciendo las fracciones de equivalentes en la ecuación de equilibrio:

$$K_{AB} = \left(\frac{\bar{x}_A}{x_A}\right)^{z_B} \left(\frac{x_B}{\bar{x}_B}\right)^{z_A} \left(\frac{\sum \bar{C}_i}{\sum C_i}\right)^{z_B - z_A}$$

Capacidad total del sólido

$$= \left(\frac{\bar{x}_A}{x_A}\right)^{z_B} \left(\frac{x_B}{\bar{x}_B}\right)^{z_A} \left(\frac{\bar{C}}{C}\right)^{z_B - z_A}$$

Concentración iónica de la disolución

2. Equilibrio de intercambio iónico

- Se cumple que:

$$\sum x_i = 1 \quad \sum \bar{x}_i = 1 \quad C_i = C \cdot x_i \quad \bar{C}_i = \bar{C} \cdot \bar{x}_i$$

- Se define el factor de separación como:

$$\alpha_{AB} = \left(\frac{\bar{C}_A}{C_A}\right) \left(\frac{C_B}{\bar{C}_B}\right)$$

- En el caso de que el producto de la reacción de intercambio iónico es una especie neutra, $K_{AB} \rightarrow \infty$



2. Equilibrio de intercambio iónico

Expresiones útiles para equilibrios de intercambio iónico entre pares de iones monovalente-monovalente y divalente-monovalente

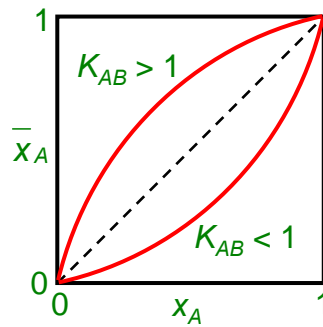
Par monovalente-monovalente



$$\bar{x}_A = \frac{K_{AB} x_A}{1 + (K_{AB} - 1)x_A}$$

$$x_A = \frac{\bar{x}_A}{K_{AB} + (1 - K_{AB})\bar{x}_A}$$

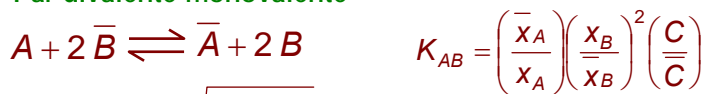
$$\frac{d\bar{x}_A}{dx_A} = \frac{K_{AB}}{[1 + (K_{AB} - 1)x_A]^2}$$



2. Equilibrio de intercambio iónico

Expresiones útiles para equilibrios de intercambio iónico entre pares de iones monovalente-monovalente y divalente-monovalente

Par divalente-monovalente

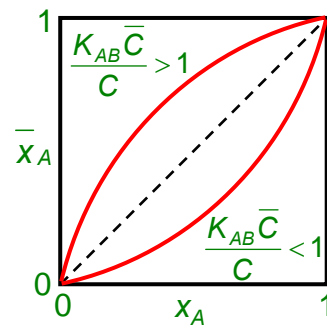


$$\bar{x}_A = 1 + \frac{1}{2a} - \sqrt{\frac{1}{a} + \frac{1}{4a^2}}$$

$$x_A = 1 + \frac{1}{2b} - \sqrt{\frac{1}{b} + \frac{1}{4b^2}}$$

$$a = \frac{K_{AB} \bar{C}}{C} \frac{x_A}{(1 - x_A)^2} \quad b = \frac{C}{K_{AB} \bar{C}} \frac{\bar{x}_A}{(1 - \bar{x}_A)^2}$$

$$\frac{d\bar{x}_A}{dx_A} = \left(\frac{K_{AB} \bar{C}}{C}\right) \left(\frac{1 + x_A}{1 - x_A}\right) \left(\frac{1 - \bar{x}_A}{1 - x_A}\right)^3$$



2. Equilibrio de intercambio iónico

Factores que influyen sobre la selectividad de un sólido intercambiador por un ión

- **Electroselectividad:** Se prefiere el ión de mayor valencia
 - **Solvatación iónica:** Se prefiere el ión con menor grado de solvatación
 - **Tamaño del ión:** Se excluyen los iones demasiado grandes
- En la bibliografía existen numerosos datos de selectividad de iones por los intercambiadores más típicos

2. Equilibrio de intercambio iónico

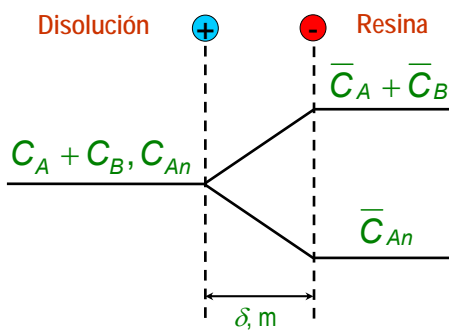
Constantes de equilibrio aproximadas (Anderson, 1979)

Resinas ácidas fuertes: B=Li ⁺ 8% DVB				Resinas básicas fuertes: B=Cl ⁻ Contenido medio de humedad			
Ión A	K _{AB}	Ión D	K _{DB}	Ión A	K _{AB}	Ión D	K _{DB}
Li ⁺	1,0	UO ₂ ⁺⁺	2,5	OH ⁻	0,05-0,07	SO ₄ ²⁻	0,15
H ⁺	1,3	Mg ⁺⁺	3,3	F ⁻	0,1	CO ₃ ²⁻	0,03
Na ⁺	2,0	Zn ⁺⁺	3,5	CH ₃ COO ⁻	0,2	HPO ₄ ²⁻	0,01
NH ₄ ⁺	2,6	Co ⁺⁺	3,7	HCO ₃ ⁻	0,4		
K ⁺	2,9	Cu ⁺⁺	3,8	OH ⁻ (Tipo II)	0,65		
Rb ⁺	3,2	Cd ⁺⁺	3,9	BrO ₃ ⁻	1,0		
Cs ⁺	3,3	Ni ⁺⁺	3,9	Cl ⁻	1,0		
Ag ⁺	8,5	Mn ⁺⁺	4,1	CN ⁻	1,3		
		Ca ⁺⁺	5,2	NO ₂ ⁻	1,3		
		Sr ⁺⁺	6,5	HSO ₄ ⁻	1,6		
		Rb ⁺⁺	9,9	Br ⁻	3		
		Ba ⁺⁺	11,5	NO ₃ ⁻	4		
				I ⁻	8		

2. Equilibrio de intercambio iónico

Potencial de exclusión de Donnan

- Consideramos un sistema intercambiador catiónico - disolución en equilibrio



$$C_A + C_B < \bar{C}_A + \bar{C}_B$$



Difusión de cationes crea un potencial eléctrico en la interfase:

Potencial de Donnan (ϕ)

- En equilibrio, se debe cumplir
 $(\text{flujo por difusión})_i = (\text{flujo por potencial eléctrico})_i$

2. Equilibrio de intercambio iónico

Potencial de exclusión de Donnan

- De acuerdo con la ley de Nernst-Planck, se cumple:

$$\underbrace{D_i \nabla C_i}_{\text{Flujo por difusión}} = \underbrace{D_i z_i C_i \frac{F}{RT} \nabla \phi}_{\text{Flujo por potencial eléctrico}}$$

- Aproximadamente:

$$\nabla C_i = \frac{\bar{C}_i - C_i}{\delta}$$

- Despejando:

$$\nabla \phi = \frac{RT}{F \delta z_i} \frac{\bar{C}_i - C_i}{C_i}$$

Este gradiente de potencial impide entrar al co-ión en el intercambiador (An en este caso). Sólo entra la cantidad que hace que se igualen los flujos por difusión y eléctricos para el co-ión

2. Equilibrio de intercambio iónico

Potencial de exclusión de Donnan

$$\nabla \varphi = \frac{RT}{F\delta z_i} \frac{\bar{C}_i - C_i}{C_i}$$

- De acuerdo con esta ecuación, los factores que influyen son:
 - Diferencia entre \bar{C}_i y C_i de los contraiones
 - Carga de los contraiones y co-ión
- Cuando el potencial es bajo, la concentración del co-ión dentro del intercambiador es elevada. Como la disolución debe permanecer neutra, el co-ión arrastra contraiones
- El resultado es que se introduce electrolito neutro en la resina

3. Cinética de intercambio iónico

- Las etapas de un proceso de intercambio iónico son:
 - 1) Transporte externo de los contraiones de la disol.
 - 2) Transporte interno de los contraiones de la disol.
 - 3) Intercambio iónico
 - 4) Transporte interno de los contraiones del intercamb.
 - 5) Transporte externo de los contraiones del intercamb.
- Por la condición de electroneutralidad, se puede considerar que en todo momento, sin necesidad de estar en equilibrio

$$\sum C_i = C = \text{cte.} \quad \sum \bar{C}_i = \bar{C} = \text{cte.}$$

3. Cinética de intercambio iónico

- Las leyes que definen la cinética del intercambio iónico son:

- 1) Electroneutralidad: para dos iones:

$$C_A + C_B = C \quad \bar{C}_A + \bar{C}_B = \bar{C}$$

- 2) Ausencia de corriente eléctrica:

$$z_A \left(J_A, \frac{\text{mol}_A}{\text{m}^2 \text{s}} \right) + z_B J_B = 0$$

- 3) Ecuación de velocidad

$$J_A = J_{\text{difusión}} + J_{\text{eléctrico}} = -\bar{D}_A \left(\nabla \bar{C}_A + z_A \bar{C}_A \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right)$$

3. Cinética de intercambio iónico

- Suponiendo disoluciones ideales, sin convección, y con exclusión de Donnan significativa, se llega a la siguiente expresión:

$$J_A = - \underbrace{\left[\frac{\bar{D}_A \bar{D}_B (z_A^2 \bar{C}_A + z_B^2 \bar{C}_B)}{z_A^2 \bar{C}_A \bar{D}_A + z_B^2 \bar{C}_B \bar{D}_B} \right]}_{\bar{D}_{AB}} \nabla \bar{C}_A$$

\bar{D}_{AB} : Coeficiente de interdifusión iónica

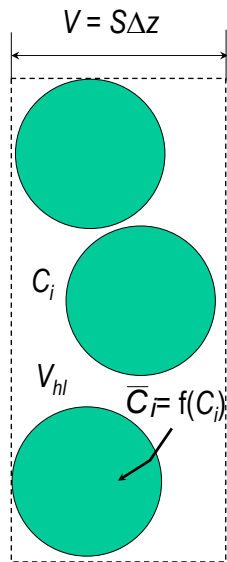
- Se observa que el coeficiente de interdifusión iónica no es constante. Ocurre que:

$$\text{Si } \bar{C}_A \ll \bar{C}_B \Rightarrow J_A = -\bar{D}_A \nabla \bar{C}_A$$

$$\text{Si } \bar{C}_A \gg \bar{C}_B \Rightarrow J_A = -\bar{D}_B \nabla \bar{C}_A$$

La velocidad está controlada por el contraión que tiene menor concentración

4. Teoría del movimiento del ión



V_{hl} = Volumen de huecos en el lecho

$$\varepsilon_L = \frac{V_{hl}}{V}$$

• Los iones se distribuyen entre:

➤ Disolución:

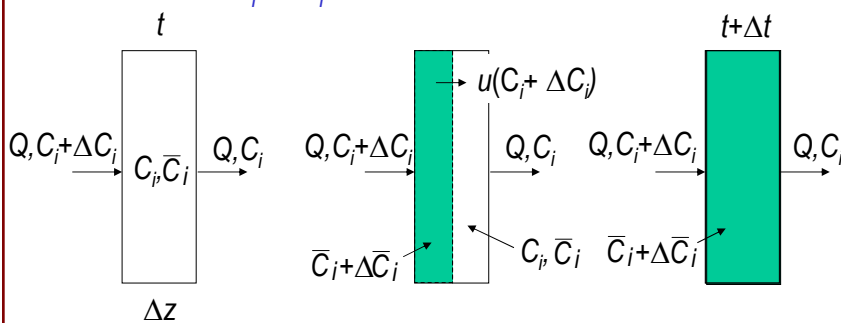
$S\Delta z \varepsilon_L C_i$ equivalentes

➤ Intercambiador:

$S\Delta z \bar{C}_i$ equivalentes

4. Teoría del movimiento del ión

Cálculo de la velocidad de avance de un plano con concentración $C_i + \Delta C_i$



Balance del ión i

$$Q\Delta C_i \Delta t = S\Delta z \varepsilon_L \Delta C_i + S\Delta z \Delta \bar{C}_i$$

$$u_{brusco} = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{d\bar{C}_i}{dC_i}}$$

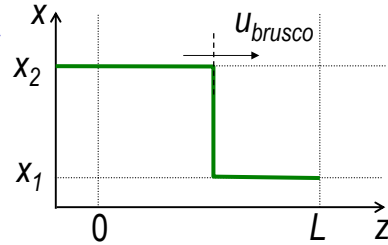
Velocidad de un plano con x_i

$$u(x_i) = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{d\bar{C}_i}{dC_i}}$$

4. Teoría del movimiento del ión

- Cuando la isoterma es favorable, y una disolución con x_2 desplaza a otra con x_1 , tal que $x_2 > x_1$, se forma un frente brusco

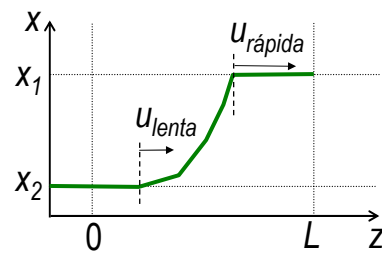
$$u_{brusco} = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\bar{C}}{C} \frac{x_2 - x_1}{x_1}}$$



- Cuando la isoterma es favorable, y $x_2 < x_1$, se forma un frente disperso

$$u_{rápida} = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\bar{C}}{C} \frac{dx}{dx} \Big|_{x_1}}$$

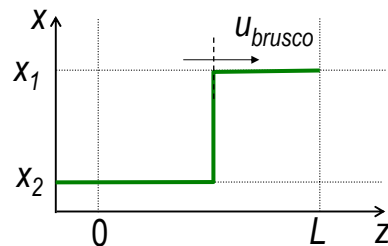
$$u_{lenta} = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\bar{C}}{C} \frac{dx}{dx} \Big|_{x_2}}$$



4. Teoría del movimiento del ión

- Cuando la isoterma es desfavorable, y $x_2 < x_1$, se forma un frente brusco

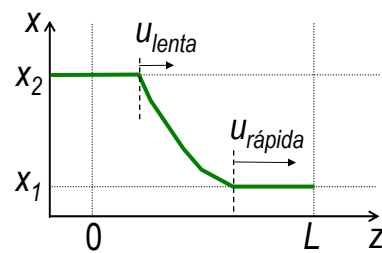
$$u_{brusco} = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\bar{C}}{C} \frac{x_2 - x_1}{x_1}}$$



- Cuando la isoterma es desfavorable, y $x_2 > x_1$, se forma un frente disperso

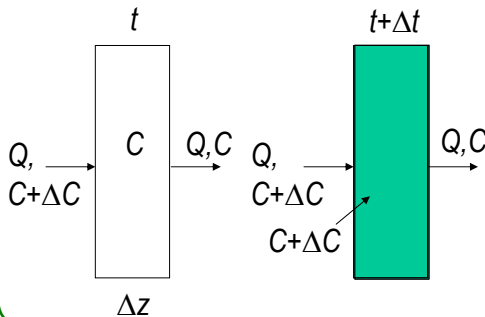
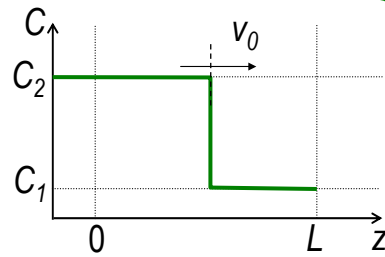
$$u_{rápida} = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\bar{C}}{C} \frac{dx}{dx} \Big|_{x_1}}$$

$$u_{lenta} = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\bar{C}}{C} \frac{dx}{dx} \Big|_{x_2}}$$



4. Teoría del movimiento del ión

- Cuando se introduce una disolución con C_2 en un lecho con C_1 , se forma un frente brusco de C con velocidad v_0
- Se deduce a partir de un balance de equivalentes totales en una porción de lecho:



$$Q\Delta C\Delta t = S\Delta z\varepsilon_L\Delta C + 0$$

$$\frac{\Delta z}{\Delta t} = v_0$$

La condición de electroneutralidad impone que no hay flujo neto de equivalentes al intercambiador

4.1 Efecto de un frente de concentración iónica total

- La zona dejada atrás por un frente de concentración se ve afectada en dos sentidos:

- Una variación de C afecta al equilibrio si el intercambio se realiza con contraiones de distinta valencia

$$K_{AB} = \left(\frac{\bar{X}_A}{X_A}\right)^{Z_B} \left(\frac{X_B}{\bar{X}_B}\right)^{Z_A} \left(\frac{\bar{C}}{C}\right)^{Z_B - Z_A}$$

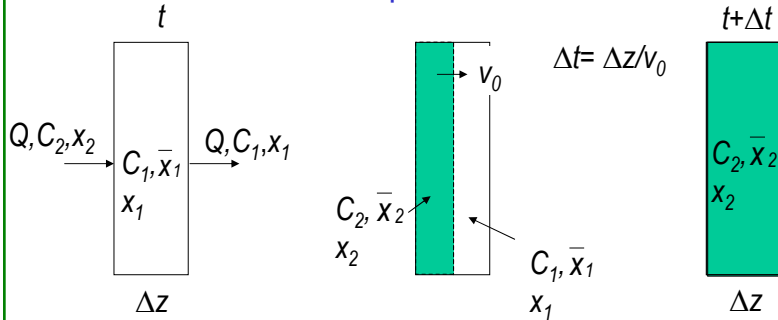
- Una variación de C afecta a la velocidad de un plano de fracción de equivalentes

$$u(x) = \frac{v_0}{1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{dC}{dx}}$$

- No obstante, el frente de concentración no afecta a la composición de la resina por la que pasa (X_i constantes)

4.1 Efecto de un frente de concentración iónica total

- Para demostrarlo, hacemos un balance de equivalentes del ión de referencia en una porción del lecho:



$$Q\Delta t(C_2x_2 - C_1x_1) = S\Delta z\varepsilon_L(C_2x_2 - C_1x_1) + S\Delta z\bar{C}(\bar{x}_2 - \bar{x}_1)$$

$$\times \frac{1}{S\Delta z\varepsilon_L(C_2x_2 - C_1x_1)} \Rightarrow \frac{Q}{S\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} = 1 + \frac{\bar{C}}{\varepsilon_L} \frac{(\bar{x}_2 - \bar{x}_1)}{(C_2x_2 - C_1x_1)} = 1 \rightarrow$$

$$\bar{x}_2 = \bar{x}_1$$

4.1 Efecto de un frente de concentración iónica total

- Lo que si puede cambiar es x_2 con respecto a x_1 , debido al paso del frente de concentración iónica total:

$$x_2 = f_{eq}(\bar{x}_1, C_2)$$

$$x_1 = f_{eq}(\bar{x}_1, C_1)$$

- Para equilibrio monovalente-monovalente:

$$x_2 = x_1$$

- Para equilibrio divalente-monovalente:

$$x_2 \neq x_1$$

ya que C sí afecta a la isoterma de equilibrio en este caso