

EFFECTOS DEL CAMPO ELECTRICO AUTO-INDUCIDO SOBRE LA CINETICA DE INTERCAMBIO IONICO

C. García, A. Larreal e I. Arrieta
Departamento de Ingeniería Química Básica
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo - Venezuela

RESUMEN

La cinética de intercambio iónico binario interpretado mediante las Leyes de Nernst-Planck incluyen el potencial electrostático autoinducido alterando el gradiente puramente interpretado por la Ley de Fick. La ecuación de continuidad bajo control de la fase sólida, conduce a una expresión diferencial en derivadas parciales no-lineales y se presenta como esquema de solución un método integral-numérico (colocación ortogonal) complementado con el método de Runge-Kutta de 4to. orden o método de Euler para resolver el sistema de ecuaciones ordinarias no-lineales.

Para un amplio rango de parámetros iónicos y difusionales se analiza la distribución iónica equivalente sobre N posiciones radiales en función del número de Fourier, factor de convergencia y desarrollo simétrico o asimétrico del perfil. Los resultados demuestran que el efecto del campo eléctrico autoinducido tiene importancia en el siguiente orden de sistemas iónicos: monovalente-divalente, trivalente-divalente y divalente-monovalente.

ABSTRACT

The binary ion-exchange kinetics controlled by diffusion inside the exchanger expressed by The Nernst-Planck Model, which take into account the effect of the electric forces inside the system, has been analyzed in combination to the orthogonal collocation method. The results show good agreement between the theoretical calculations (Nernst-Planck Model) and the literature data; the electric field effects are more important in the following order: monovalent-divalent exchange, trivalent-divalent exchange and divalent-monovalent exchange.

INTRODUCCION

La tasa de intercambio iónico es controlada por procesos difusionales. Así, la tasa de transferencia de masa puede ser controlada por difusión entre la solución acuosa y la superficie del intercambiador, por difusión dentro de la resina misma o por una combinación de ambas resistencias. Difusión

dentro de la partícula será el proceso controlante cuando la transferencia de iones a la superficie tiene lugar más rápidamente que dentro de la fase sólida. En la práctica los siguientes factores contribuyen a esto: i) alta concentración del ión en solución a ser intercambiado, ii) fuerte agitación o alto caudal de la solución, iii) grandes tamaños de partículas, iv) alto grado de entrecruzamiento, contenido en DVB, v) grandes tamaños de iones o iones multivalentes. Las tasas de transferencia de intercambio iónico controladas por difusión dentro del intercambiador son usualmente expresadas por la segunda Ley de Fick con un valor de difusividad interna constante para un determinado sistema iónico (1, 2, 3). Sin embargo, esto es válido para intercambio isotrópico o intercambio de iones de igual movilidad particularmente, la interdifusión de dos especies cargadas, iniciada por un gradiente de concentración, tiende a generar un campo eléctrico que altera los flujos iónicos. A medida que el ión más rápido tiende a migrar a una tasa mayor, la acumulación de cargas muy rápidamente forma un gradiente electrostático que a su vez retarda el ión más rápido y acelera al más lento. De esta manera, el no balance de los flujos puramente difusionales de las dos especies cargadas, es automáticamente corregido por una transferencia eléctrica sobrepuesta en el proceso de transporte, forzando de ese modo la propia equivalencia de los flujos iónicos requerida para preservar la electro-neutralidad (4, 5, 6). Tal proceso puede describirse por las ecuaciones de transporte de Nernst-Planck, que tomen en cuenta el efecto de las fuerzas eléctricas (potencial electrostático de difusión o migración iónica) dentro del sistema iónico (7).

La cinética de intercambio iónico binario controlado por la interdifusión conduce a una expresión diferencial en derivadas parciales no lineales, requiriendo para soluciones aproximadas de métodos numéricos como diferencias finitas o residuos pesados. Helfferich y Plesset (8) suponiendo: i) auto-coeficientes de difusión de los iones independientes de la composición iónica, ii) despreciables los cambios en los coeficientes de actividad iónica, iii) despreciables los efectos de hinchamiento, iv) la resina inicialmente saturada con el ión intercambiante, sin cambios en la concentración de la solución a lo largo del proceso. Bajo estas consideraciones y usando un esquema de diferencias finitas, la solución sugerida por Plesset et. al. (9)

para la fracción iónica promedio es:

$$X_A(\tau) = \{1 - \exp[\pi\tau^2(F_1\tau + F_2\tau^2 + F_3\tau^3)]\}^{1/2} \quad \dots(1)$$

donde F_1, F_2, F_3 son funciones de la relación de auto-coeficientes de difusión y de la relación de valencias iónicas, τ es el número de Fourier para transferencia de masa definido por $D_A\tau/r^2p$. Para valores de $\tau \ll 1$, Rao (10) sugiere usar la aproximación para intercambio bivalente-monovalente

$$X_A = \{1 - \exp(\pi^2 F_1 \tau)\}^{1/2}$$

donde F_1 está dado por $1/F_1 = -0.64 - 0.36\alpha^{0.668}$

para $1 \leq \alpha \leq 20$, con $\alpha = D_A/D_B$.

Hering y Bliss (11) midieron las tasas de difusión de los sistemas iónicos Sodio-Zinc, Sodio-Plata, Plata-Aluminio, Zinc-Cobre, Zinc-Aluminio y Aluminio Cesio (trivalente) en resinas Dowex 50 W. Los datos experimentales fueron interpretados adecuadamente e igualmente bien por los modelos de Fick y de Nernst-Planck. Znamenski et al, (12) indica que la diferencia principal entre estas dos teorías radica en el hecho que el modelo de Nernst-Planck hace posible el uso de datos de auto-coeficientes de difusión de ambos iones para calcular los coeficientes efectivos de interdifusión para ambas direcciones de intercambio, mientras que no es posible para la teoría basada en la Ley de Fick. De acuerdo a los resultados de Znamenski et al., el coeficiente de interdifusión efectivo como función de la composición promedio del ión intercambiante, varía muy poco durante el intercambio, de tal manera que los datos experimentales fueron correctamente interpretados por el modelo de Fick con un coeficiente de difusión constante. Turner et al. (4) estudiaron el sistema iónico $Na^+ - H^+$ en resinas tipo Zeo-karb 225 con 8% DVB; sus resultados demuestran que el coeficiente de interdifusión varía fuertemente con la composición iónica de la resina y coinciden con el modelo teórico de Nernst-Planck. Helfferich (13) confirmó experimentalmente la presencia del gradiente electrostático durante el intercambio $Na^+ - N^+$ controlado por interdifusión en la resina de base sulfonada. Sus resultados experimentales coincidieron con las predicciones teóricas del modelo de Nernst-Planck. Morig (14) estudió el sistema iónico $Sr^{+2} - Na^+ - Cl^-$ en resinas tipo Dowex 50W - X8 para ambas direcciones de intercambio controladas por interdifusión en la partícula; los resultados experimentales no se ajustaron a las predicciones del modelo de Nernst-Planck. Dos posibles explicaciones son: la presencia de colonas en el intercambiador y los auto-coeficientes de difusión son asumidos constante a través del intercambiador e independientes de la dirección del intercambio.

El objetivo de esta investigación es estudiar la cinética de intercambio iónico binario como un proceso difusional controlado por la fase sólida incluido el efecto electrostático auto-inducido por el gradiente de concentración entre la solución y superficie del intercambiador, usando como método numérico de integración el método de Colocación

Ortogonal en combinación con los métodos de Runge-Kutta de 4to. orden y de Euler. Se analiza un amplio rango de variables tales como: relación de valencia iónica, relación de auto-coeficientes de difusividades, factor pesante de convergencia, simetría y asimetría de distribución iónica en diferentes puntos de colocación ortogonal.

FUNDAMENTOS TEORICOS

El balance diferencial de materiales para la distribución iónica en una partícula de intercambio iónico controlado por interdifusión y bajo las consideraciones de Helfferich y Plesset (8), puede escribirse así:

$$\frac{\partial \bar{X}_A}{\partial \tau} = \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left[\bar{r}^2 \left(\frac{1 + \beta \bar{X}_A}{1 + \alpha X_A} \right) \frac{\partial \bar{X}_A}{\partial \bar{r}} \right] \quad \dots(3)$$

donde $\bar{X}_A(\bar{r}, \tau)$ es la fracción iónica equivalente del ión A sobre la resina a cualquier posición y tiempo, \bar{r} representa la posición adimensional $\bar{r} = r/R$, τ representa el parámetro de tiempo adimensional o número de Fourier para transferencia de masa $\tau = \bar{D}_A t/R^2$, β la relación de valencias iónicas $\beta = (Z_A/Z_B) - 1$ y α la relación de auto-coeficientes de difusión $= (Z_A \bar{D}_A/Z_B \bar{D}_B) - 1$. Como condición práctica se considera la resina inicialmente saturada con el ión intercambiante A, sin cambios en la concentración de la solución a lo largo del proceso.

$$X_A(\bar{r}, 0) = 1.0 \quad 0 \leq \bar{r} < 1$$

$$X_A(1, \tau) = \lambda \quad 0 < \lambda < 1 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial \bar{r}} = 0, \bar{r} = 0, \tau > 0, \text{ condición simétrica}$$

1) Aplicando el método de colocación ortogonal (15) para distribución simétrica de la fracción iónica equivalente, la Ec. (3) se transforma en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales:

$$\frac{d\bar{X}_J}{d\tau} = \frac{1 + \beta \bar{X}_J}{1 + \alpha \bar{X}_J} \sum_{i=1}^{N+1} B_{Ji} \bar{X}_i + \frac{\beta - \alpha}{(1 + \alpha X_J)^2} \left(\sum_{i=1}^{N+1} A_{Ji} \bar{X}_i \right)^2; J = 1, \dots, N \quad \dots\dots\dots(5)$$

donde \bar{X}_J corresponde a la fracción iónica equivalente de A en el punto de colocación ortogonal \bar{r}_J al tiempo adimensional τ . Las condiciones inicial y de borde a la posición radial $r = R$, pueden escribirse así:

$$\bar{X}_J = 1.0, J = 1, 2, \dots, N \text{ a } \tau = 0$$

$$X_{N+1} = \lambda, \quad \tau = 0, \quad 0 < \lambda < 1 \quad \dots\dots\dots(4')$$

Los puntos de colocación ortogonal resultan de las raíces de los polinomios ortogonales definidos así:

$$\int_0^1 w(r^2) P_n(r^2) P_n(r^2) r^{a-1} dr = 0, \quad n = 1, 2, \dots, N-1$$

$$P_k(r^2) = \sum_{J=0}^k C_J r^{2J} \quad \dots\dots\dots(5)$$

donde $a = 1, 2, 3$ para geometrías planar, cilíndrica y esférica respectivamente, $w(r^2)$ representa la función pesante dada por $w(r^2) = 1.0$ y $w(r^2) = 1 - r^2$. Si se requiere que la solución sea simétrica alrededor de $r = 0$, entonces la solución puede ser expandida en términos de potencia de r^2 ,

$$X_A(r, \tau) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i(\tau) r^{2i-2} \quad \dots\dots\dots(6)$$

evaluada en el punto de colocación ortogonal r_j ,

$$X_A(r_j, \tau) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i(\tau) r_j^{2i-2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

en forma matricial $\bar{X} = \bar{Q} \times \bar{d}$ donde $Q_{ji} = r_j^{2i-2}$

$$\dots\dots\dots(8)$$

la primera derivada de la Ec. (6):

$$\frac{d\bar{X}}{d\tau} = \bar{C} \times \bar{d} \quad \text{donde } C_{ji} = (2i-2) r_j^{2i-3} \quad \dots\dots\dots(9)$$

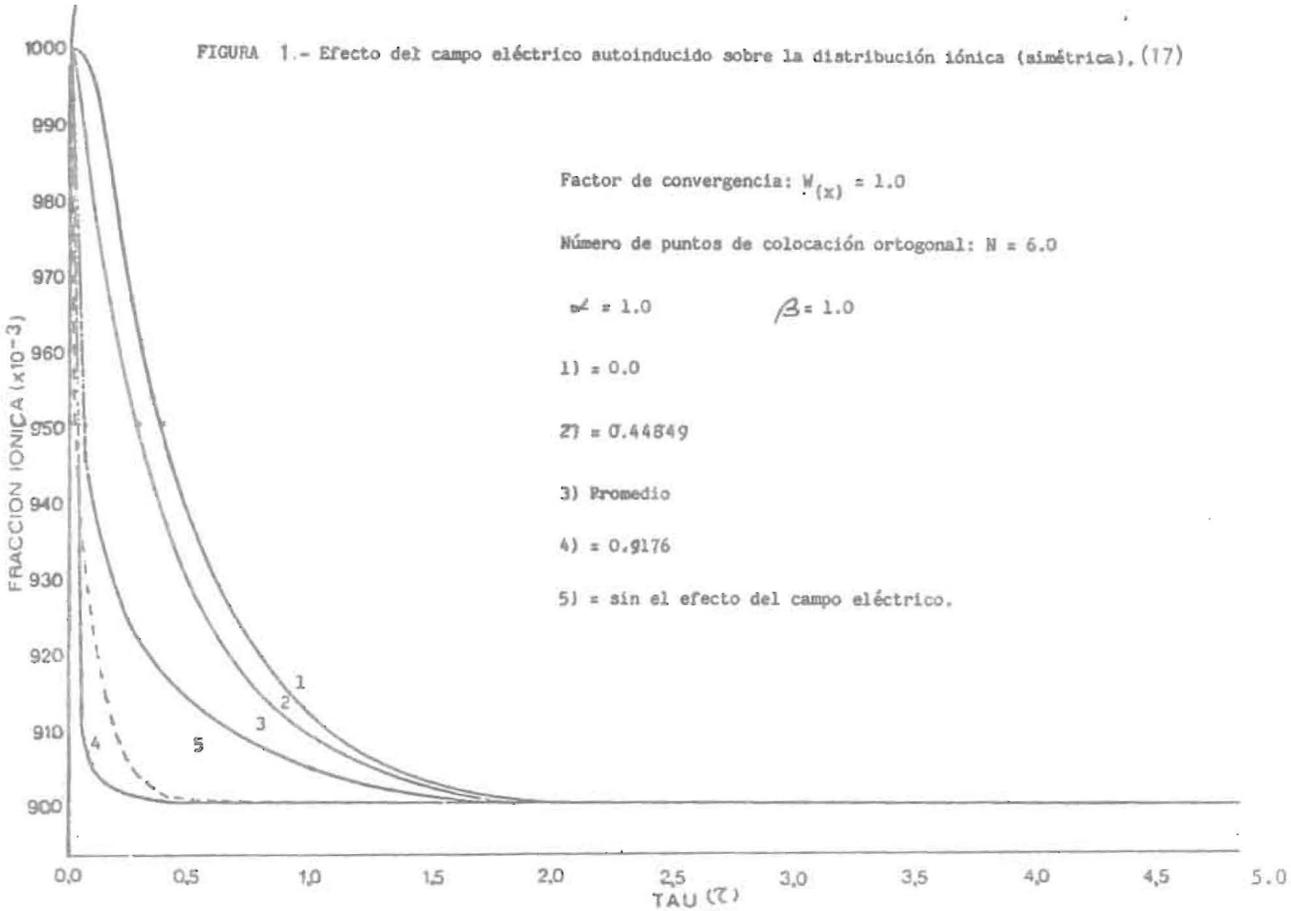
La segunda derivada de la Ec. (6):

$$\nabla^2 \bar{X} = \bar{D} \times \bar{d} \quad \text{donde } D_{ji} = (2i-2)(2i-3) r_j^{2i-4} \quad \dots\dots\dots(10)$$

De la Ec. (8), la matriz \bar{d} puede escribirse así:

$$\bar{d} = \bar{Q}^{-1} \times \bar{X} \quad \dots\dots\dots(11)$$

FIGURA 1.- Efecto del campo eléctrico autoinducido sobre la distribución iónica (simétrica). (17)



Sustituyendo en las Ecuaciones 9 y 10 resulta:

$$\frac{d\bar{X}}{d\bar{r}} = \bar{C} \times \bar{Q}^{-1} \times \bar{X} = \bar{A} \times \bar{X} \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$\bar{V}^2 \bar{X} = \bar{D} \times \bar{Q}^{-1} \times \bar{X} = \bar{B} \times \bar{X} \quad \dots\dots\dots(13)$$

Para evaluar integrales se usa la fórmula de cuadratura

$$\int_0^1 F(\bar{r}^2) \bar{r}^{a-1} d\bar{r} = \sum_{J=1}^{N+1} W_J F(\bar{r}_J^2) \quad \dots\dots\dots(14)$$

Sustituyendo $F(\bar{r}^2) = \bar{r}^{2i-2}$, resulta

$$F_i = \frac{1}{2i + a - 2} = \sum_{J=1}^{N+1} W_J \bar{r}_J^{2i-2} \quad \dots\dots\dots(15)$$

$$\text{o sea } \bar{F} = \bar{W} \times \bar{Q}^{-1} \Rightarrow \bar{W} = \bar{F} \times \bar{Q}^{-1} \quad \dots\dots\dots(16)$$

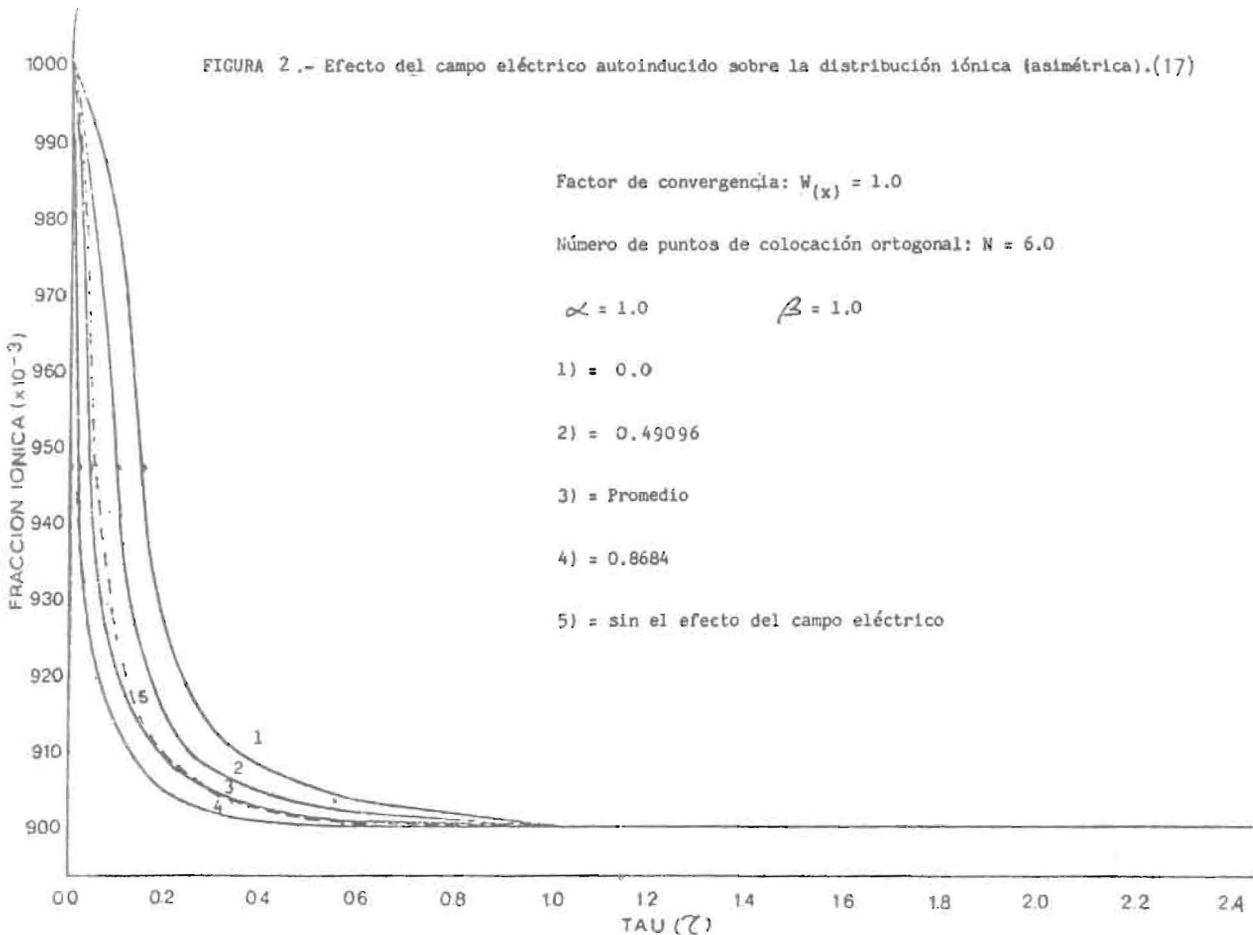
Para evaluar la fracción iónica equivalente X_A en el centro de la partícula bastará usar

$$X_A(0, \tau) = \sum_{i=1}^{N+1} Q_{1i} X_A(\bar{r}_i, \tau) \quad \dots\dots\dots(17)$$

La fracción iónica promedio X_A para una partícula de geometría esférica usando la fórmula de cuadratura:

$$X_A = \frac{\sum_{i=1}^{N+1} W_i X_A(\bar{r}_i, \tau)}{\sum_{i=1}^{N+1} W_i} \quad \dots\dots\dots(18)$$

La Tabla N° 2 (16,17) muestra las raíces para geometrías planar, cilíndrica y esférica para los factores pesantes $w = 1$ y $w = 1 - x^2$ respectivamente. En el apéndice II (16) se encuentra el listado del programa de computación para el cálculo de todas las matrices mencionadas anteriormente. En el apéndice VIII (16) se muestran las matrices para geometría esférica y distribución simétrica.



2) Aplicando el método de colocación ortogonal (15) para distribución asimétrica de la fracción iónica equivalente, la Ec. (3) se transforma así:

$$\frac{dX_J}{d\tau} = \frac{2}{\bar{r}_J} \frac{1 + \beta X_J}{1 + \alpha X_J} \sum_{i=1}^{N+2} A_{Ji} X_i + \frac{1 + \beta X_J}{1 + \alpha X_J} \sum_{i=1}^{N+2} B_{Ji} X_i + \frac{\beta - \alpha}{|1 + \alpha X_J|^2} \left| \sum_{i=1}^{N+2} A_{Ji} X_i \right|^2 \dots\dots\dots(19)$$

para $J = 2, \dots, N+1$, donde $\bar{r}_1 = 0, \bar{r}_{N+2} = 1.0, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_{N+1}$ son raíces de los polinomios en geometría esférica y distribución asimétrica. La fracción iónica equivalente en el centro de la partícula puede escribirse así, $\bar{r}_1 = 0; X(0, \tau) = X_1$

$$\frac{dX(0, \tau)}{d\tau} = 3 \left(\frac{1 + \beta X(0, \tau)}{1 + \alpha X(0, \tau)} \right) \sum_{i=1}^{N+2} B_{1i} X_i + \frac{\beta - \alpha}{|1 + \alpha X(0, \tau)|^2} \left| \sum_{i=1}^{N+2} A_{1i} X_i \right|^2 \dots\dots\dots(20)$$

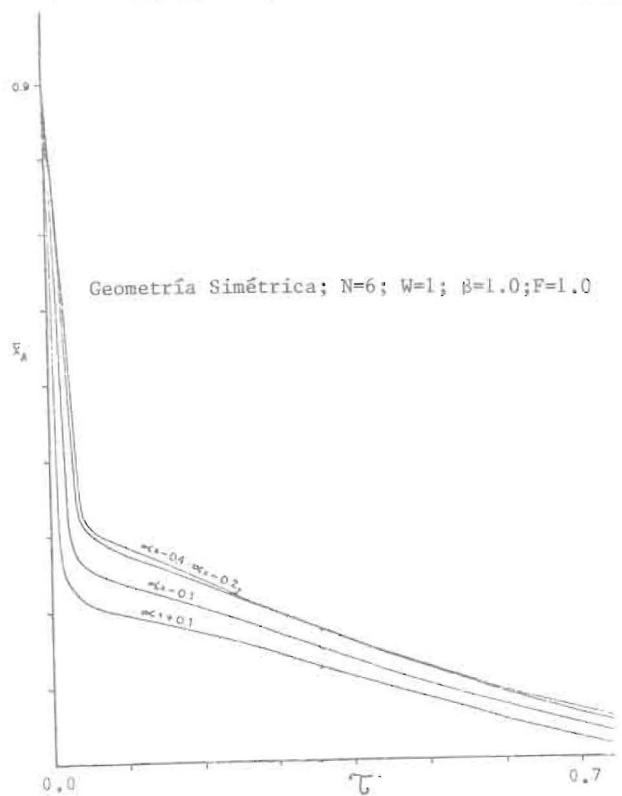


Fig. 4 - Efectos del parámetro α sobre la variación de \bar{X}_A con τ a la interfase de la resina ($\bar{r}=1.0$). (16)

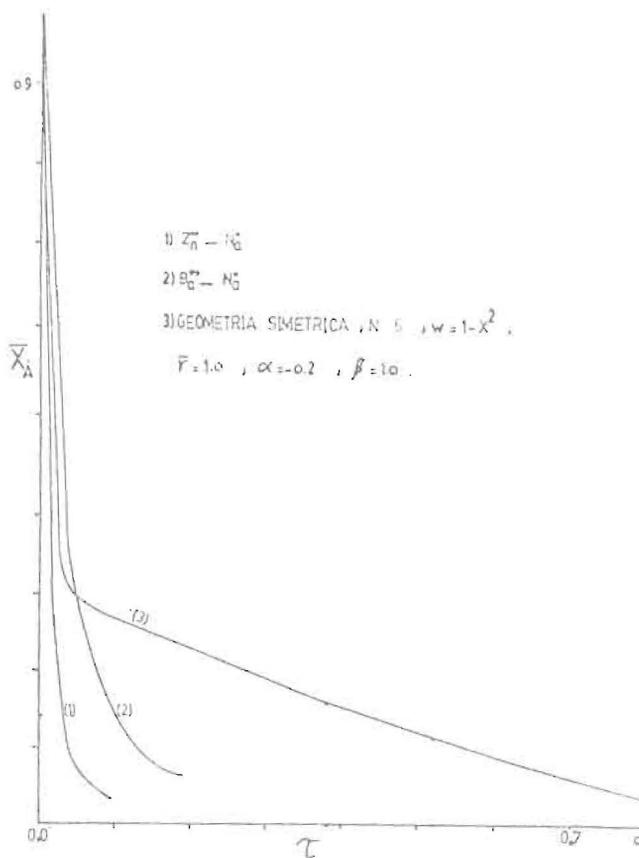


Fig. 3 - Variación de \bar{X}_A con τ a la interfase de la resina ($\bar{r}=1.0$). (1 y 2) son de datos experimentales de Kataoka de una resina tipo Diaion SK1B cuyo $\beta=1.0$ (3) es de un resultado teórico obtenido en este trabajo. (16)

Las condiciones inicial y de borde a la posición radial $r = R$, pueden escribirse así :
 $X_J = 1.0, J = 1, 2, \dots, N+1$ a $\tau = 0$
 $X_{N+2} = \lambda \tau > 0, 0 < \lambda < 1$ (4'')

Los puntos de colocación ortogonal resultan de las raíces de los polinomios ortogonales definidos así:

$$\int_0^1 w(\bar{r}) P_n(\bar{r}) P_n(\bar{r}) \bar{r}^{a-1} d\bar{r} = 0, n = 1, 2, \dots, N-1$$

$$P_k(\bar{r}) = \sum_{J=0}^k C_J \bar{r}^J \dots\dots\dots(5')$$

La Tabla N° 1 (16,17) contiene los polinomios para geometría esférica y distribución asimétrica con el factor pesante $w(\bar{r}) = 1.0$. En el apéndice I(16) se muestra el programa de computación para el cálculo de las raíces basado en el método de Newton - Raphson. Las Tablas N° 3-4 (17) contienen las raíces de los polinomios para los factores pesantes $w(\bar{r}) = 1.0$ y $w(\bar{r}) = 1 - \bar{r}^2$ respectivamente.



Fig. 5 - Efectos del parámetro α sobre la variación de \bar{X}_A con τ a la interfase de la resina. (16)

La solución de la Ec. (20) puede expresarse en la siguiente forma:

$$\bar{X}_A(\bar{r}, \tau) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i(\tau) \bar{r}^{i-1} \quad \dots\dots\dots(21)$$

evaluada en el punto de colocación \bar{r}_J ,

$$\bar{X}_A(\bar{r}_J, \tau) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i(\tau) \bar{r}_J^{i-1} \quad \dots\dots\dots(22)$$

De manera análoga puede escribirse:

La primera derivada de la Ec. (21)

$$\frac{d\bar{X}}{d\bar{r}} = \bar{A} \times \bar{X}; \quad \bar{A} = \bar{C} \times \bar{Q}^{-1} \quad \dots\dots\dots(23)$$

donde $Q_{Ji} = \frac{-i-1}{\bar{r}_J^{i-1}}$, $C_{Ji} = (i-1) \bar{r}_J^{i-2}$

El laplaciano de la Ec. (21)

$$\nabla^2 \bar{X} = \bar{B} \times \bar{X}; \quad \bar{B} = \bar{D} \times \bar{Q}^{-1} \quad \dots\dots\dots(24)$$

donde $D_{iJ} = (i-1)(i-2) \frac{-i-3}{\bar{r}_J^{i-3}}$

Para evaluar integrales se usa la fórmula de cuadratura

$$\int_0^1 F(\bar{r}) \bar{r}^{a-1} d\bar{r} = \sum_{J=1}^{N+2} W_J F(\bar{r}_J) \quad \dots\dots\dots(25)$$

Sustituyendo $F(\bar{r}) = \bar{r}^{i-1}$, resulta

$$F_i = \frac{1}{i+a-1} = \sum_{J=1}^{N+2} W_J \bar{r}_J^{i-1} \quad \dots\dots\dots(26)$$

o sea $\bar{F} = \bar{W} \times \bar{Q} \Rightarrow \bar{W} = \bar{F} \times \bar{Q}^{-1} \quad \dots\dots\dots(27)$

La función iónica promedio \bar{X}_A para una partícula esférica, usando la fórmula de cuadratura,

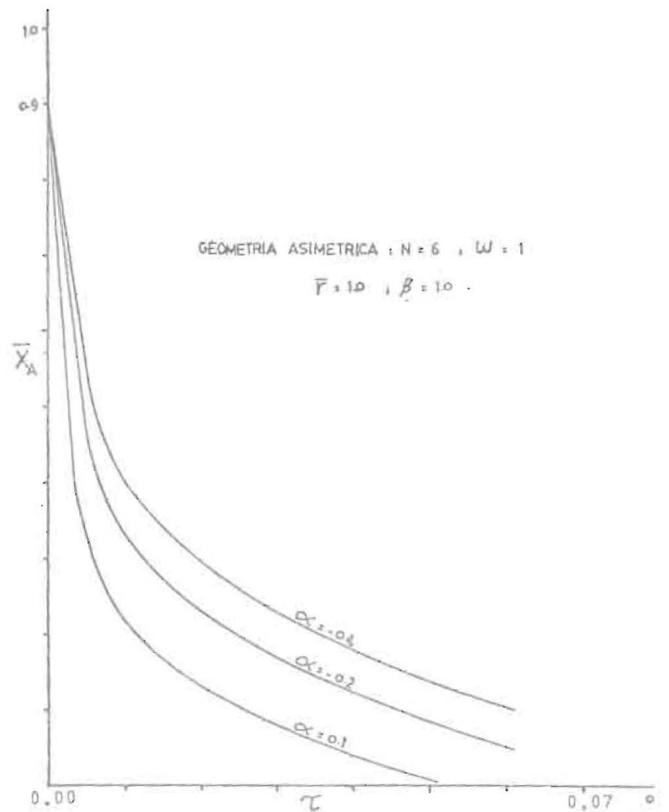


Fig. 6 - Efectos del parámetro α sobre la variación de \bar{X}_A con τ a la interfase de la resina ($\bar{r}=1.0$). (16)

$$X_A(\tau) = \frac{\sum_{J=1}^{N+2} W_J X_A(\bar{r}_J, \tau)}{\sum_{J=1}^{N+2} W_J} \dots\dots\dots(28)$$

En el apéndice III (16) se encuentra el listado del programa de computación para el cálculo de todas las matrices mencionadas anteriormente. En el apéndice IX (16) se muestran las matrices para geometría esférica y distribución asimétrica.

DISCUSION DE RESULTADOS

En el apéndice A (17) aparece el listado en FORTRAN IV del programa computacional para la solución de la Ec. (3), distribución simétrica, en conjunto con las condiciones (4'). El sistema de N ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes de la transformación por colocación ortogonal son resueltos por el método de Euler. Similarmente, para distribución iónica asimétrica, las Ecuaciones 19 y 20 en conjunto con las condiciones (4'') son resueltos mediante esquemas comparativos de Runge-Kutta de cuarto orden y por el método de Euler. El análisis desarrollado es general para iones multivalentes, cationes o aniones. Cada sistema iónico es identificado por las valencias iónicas (Z_A, Z_B) y los auto-coeficientes de difusividad dentro de la resina (D_A, D_B). De manera generalizada, según el modelo diferencial de difusión dado por:

$$\alpha = \frac{Z_A D_A}{Z_B D_B} - 1 \text{ y } \beta = \frac{Z_A}{Z_B} - 1$$

existe toda combinación probable de valores entre α y β, sin embargo, para sistemas iónicos de interés industrial como: i) Eliminación de durezas (iones Ca⁺⁺, Mg⁺⁺) de agua salina usando la resina en forma de H⁺ o Na⁺; ii) Remoción de sales con solubilidad invertida presentes en aguas para equipos de transferencia de calor, iones sulfatos, carbonatos (SO₄⁻, CO₃⁻) usando resina aniónica en forma de cloruros (Cl⁻) o iones hidróxilos (OH⁻); iii) Remoción de metales pesados presentes en efluentes de revestimiento (cromado, galvanizado, etc.), iones Cu⁺⁺, Zn⁺⁺, CrO₄⁻, etc. Para la regeneración de tales sistemas iónicos, el valor de β resulta 1.0 o sea intercambio mono-divalente, por ejemplo la regeneración de una columna catiónica saturada con iones Cu⁺⁺ (Z_A = 2) usando soluciones acuosas de NaCl (Z_B = 1); de igual manera la variación de α para tales sistemas iónicos oscila entre -0.2 < α < 1.50. En relación a la variación del parámetro adimensional τ = D_A t/R₀², considerando una partícula de intercambio iónico de radio promedio 10⁻² cm. contenido en un volumen infinito de solución alcanza el estado de equilibrio en un tiempo de 10² segundos, para un valor de

auto-difusividad dentro de la resina de 10⁻⁶ cm²/seg., resulta como valor de τ = 1.0; se estudió la variación de X_A(r, τ) dentro del rango 0 < τ < 5.0.

La incorporación del efecto electrostático autoinducido asociado al flujo difusional obedece a la ya mencionada ecuación diferencial

$$\frac{\partial \bar{X}_A}{\partial \tau} = \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r}^2 \frac{\partial \bar{X}_A}{\partial \bar{r}} \right) + \frac{1 + \beta \bar{X}_A}{1 + \alpha \bar{X}_A} \frac{\partial \bar{X}_A}{\partial \bar{r}} \dots\dots\dots(3)$$

La distribución debida al flujo puramente difusional, despreciando el campo electrostático autoinducido es:

$$\frac{\partial \bar{X}_A}{\partial \tau} = \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r}^2 \frac{\partial \bar{X}_A}{\partial \bar{r}} \right) \dots\dots\dots(29)$$

La segunda ecuación (29) resulta un caso especial de la ecuación (3) para α/β = 1.0 o α = β = 0. Para comparar los efectos del potencial electrostático sobre la cinética de intercambio iónico binario, las Figuras Nos. 1-2 muestran las soluciones para el modelo de Nernst-Planck y la solución analítica del modelo de Fick (trazado punteado) dada por

$$\frac{\hat{X}_A - \bar{X}_A(1, \tau)}{\bar{X}_A(\bar{r}, 0) - \bar{X}_A(1, \tau)} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \tau} \dots\dots\dots(30)$$

donde X_A[^] es la fracción iónica equivalente promedio, X_A(1, τ) representa la fracción iónica equivalente a la superficie de la partícula en un volumen infinito de solución, X_A(r, 0) represente la condición inicial para 0 < r < 1.0. Del análisis de ambas figuras puede concluirse que la cinética de intercambio iónico para Z_A ≠ Z_B, D_A ≠ D_B no puede expresarse por la distribución de Fick que resulta independiente del sistema iónico; sin embargo, la distribución de Fick permite evaluar la magnitud del campo electrostático, por ejemplo, definiendo la relación entre un coeficiente de transferencia de masa incluido el potencial electrostático y un coeficiente de transferencia de masa puramente difusional (solución de Fick) para la fase sólida.

Resulta crítico considerar una distribución homogénea a través del volumen de la partícula para estudios cinéticos donde el sistema solución acuosa-resina permanezca un tiempo finito de contacto comparable con un tiempo suficientemente grande para estudios de equilibrio donde es conveniente utilizar X_A

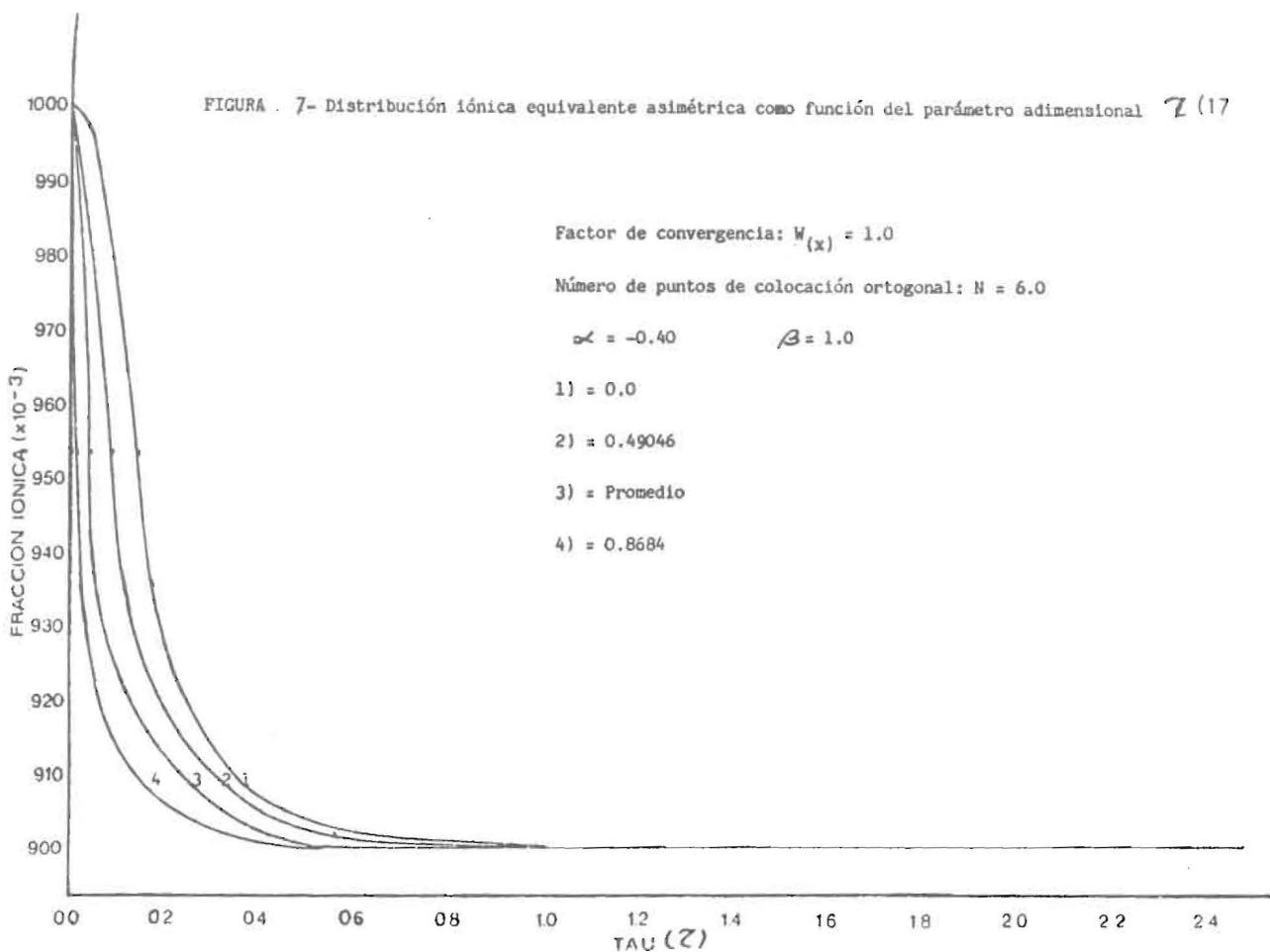
mientras para la cinética resulta conveniente el valor de la composición iónica equivalente a la interfase $\bar{X}_A(1, \tau)$. Los resultados experimentales de Kataoka (19) son mostrados en la Figura N°3, resina catiónica tipo Diaion SK-1-B en forma de Zn^{+2} regenerada con soluciones de $NaNO_3$ y resina en forma de Ba^{+2} regenerada con soluciones de $NaCl$; tales resultados son comparables con las Figs. Nos. 4-6 para $N = 6$ (puntos de colocación ortogonal). El análisis teórico-clásico de estudios cinéticos para sistemas iónicos conduce a la determinación de los mejores valores de los auto-coeficientes de difusión para los iones intercambiantes, ajustando la curva experimental con la curva teórica. Así comparando las Figs. Nos. 3 y 4, aproximadamente para $\alpha = 0.20$ coinciden ambas curvas o sea una relación de difusividades en la fase sólida Zinc/Sodio de 0.60 comparable al valor de 0.53 para la fase líquida (Valecillos, 1977) mientras para $\alpha = -0.20$ coinciden la curva experimental $Ba^{++} - Na^+$ con la curva teórica para una relación de difusividades Bario/Sodio de 0.40 comparable al valor de 0.635 para la fase líquida (Valecillos, 1977). Aparentemente, el mejor ajuste de los datos experimentales de Kataoka (19) resulta en la medida que se incrementa el número de puntos de colocación ortogonal y

$W(X) = 1.0$, como era de esperarse. Sin embargo, la literatura (6) advierte mayor convergencia para puntos de colocación ortogonal calculados usando como factor pesante $W(X) = 1 - X^2$.

La asimetría en el perfil de concentración está representado por la inclusión del término

$$\frac{\partial}{\partial r} \frac{1 + \alpha X}{1 + \beta X} \frac{\partial X}{\partial r} \quad \text{en la expresión diferencial de}$$

continuidad, siguiendo el criterio de ecuación diferencial homogénea. Sin embargo, la inclusión del término no-homogéneo sobre la expresión simétrica, representa el balance diferencial exacto, donde la solución aproximada contiene términos pares e impares. Resultados típicos son mostrados para $N = 6$ (puntos de colocación ortogonal) en las posiciones $r = 0$ (centro), 0.49096, 0.8684 y la fracción iónica equivalente promedio para valores de $\alpha = -0.40$, $\beta = 1.0$ y factor de convergencia $W(X) = 1.0$. La Figura N° 7 representa el intercambio divalente-monovalente ($\beta = 1.0$); tales resultados simulan procesos de regeneración, por ejemplo, resina en forma de iones Cu^{++} usando como solución regeneradora HCl , intercambio de iones $SO_4^{=}$ por iones Cl^- , etc.



Puede observarse que para valores de $\tau < 1.0$, la fracción iónica tiende al valor límite de la superficie o interfase sólido-solución infinita. La aproximación asimétrica parece representar la situación real de intercambio binario en un volumen infinito de solución. En el rango de $0 < \tau < 0.40$, los círculos de radios mayores exhiben mayores efectos del campo eléctrico autoinducido; a partir de $\tau > 0.40$, la generación del campo electrostático parece no tener mayor influencia sobre la distribución iónica.

CONCLUSIONES

La teoría clásica de difusión en sólidos con soluciones simétricas deben considerarse como condiciones extremas (máximo o mínimo), aún más cuando se asume un coeficiente de difusividad independiente de composición. La diferencia entre la solución simétrica y asimétrica aumenta en la medida que i) el coeficiente de difusividad del ión saliente aumenta; ii) la valencia del ión saliente de la resina disminuye para el mismo ión entrante (casos de activación o regeneración).

El esquema de solución, transformación de la ecuación diferencial en derivados parciales a ecuaciones ordinarias no-lineales mediante combinaciones de colocación ortogonal y método de Euler, no ofrece diferencias numéricas para la distribución iónica equivalente a partir de $N < 3$ con los factores de convergencia $W(X) = 1.0$ y $W(X) = 1 - X^2$.

Los efectos del campo eléctrico autoinducido resultan mayores en el siguiente orden de sistemas iónicos: monovalente-divalente ($\beta = -0.50$), trivalente-divalente ($\beta = 0.50$) y divalente-monovalente ($\beta = 1.0$). En la medida que el parámetro difusional α aumenta, la fracción iónica equivalente disminuye y la tasa de transferencia de iones A es mayor. Cuanto mayor es la movilidad iónica de A (ión saliente de la resina), el efecto de campo eléctrico autoinducido sobre la distribución iónica es más pronunciado.

NOMENCLATURA

$X_A(t)$:	fracción iónica equivalente promedio para el ión saliente de la resina.
τ :	número de Fourier de transferencia de masa o parámetro de tiempo adimensional, $= D_A t / r_p^2$
\bar{D}_A, D_A :	coeficiente de difusividad del ión A en la resina cm^2/seg
\bar{D}_B, D_B :	coeficiente de difusividad del ión B en la resina cm^2/seg
t :	tiempo de contacto entre la resina y solución acuosa seg
r_p :	radio promedio de la partícula de intercambio iónico cm
R :	radio promedio de la partícula de intercambio iónico cm
\bar{r} :	posición adimensional r/R
r :	distancia radial en la partícula esférica $0 < r < R$ cm
α :	relación difusional, $\alpha = (Z_A \bar{D}_A / Z_B \bar{D}_B) - 1$
β :	relación de valencias iónicas, $\beta = (Z_A / Z_B) - 1$
Z_A :	valencia iónica del ión entrante a la solución.
Z_B :	valencia iónica del ión entrante a la resina.
λ :	composición iónica equivalente sobre la superficie $0 < \lambda < 1.0$
A_{ji} :	matriz de colocación ortogonal para la primera derivada.
B_{ji} :	matriz de colocación ortogonal para la segunda derivada.
N :	número de puntos de colocación ortogonal $1 < N < 6$
$\bar{X}_A(\bar{r}, \tau), \bar{X}_j$:	fracción iónica equivalente de A en el punto de colocación ortogonal \bar{r}_j al tiempo adimensional τ

REFERENCIAS

- 1) BOYD, G.E., ADAMSON, A.W. and MYERS Jr., L. S. "J. Amer. Chem. Soc.", 69, 2836 (1974).
- 2) SELKE, W.A., BARD, Y., PASTERNAK, A.D. and ADITYA, S.K., "AIChE J.", 2, 468, (1956).
- 3) VERMEULEN, T., "Ind. Eng. Chem.", 45, 1664 (1953).
- 4) TURNER, J.C.R., CHURCH, M., JOHNSON, A. and SNOWDON, C., "Chem. Eng. Sci.", 21, 317 (1966).
- 5) TURNER, J.C.R. and SNOWDON, C., "Chem. Eng. Sci.", 23, 221 (1968).
- 6) HELFFERICH, F., "Ion Exchange", Mc Graw-Hill Book Co., New York (1962).
- 7) NEWMAN, J., "Ind. Eng. Chem. Fundamentals", 2, 525 (1966).
- 8) HELFFERICH, F. and PLESSET, M.S., "J. Chem. Phys.", 28, 418 (1958).
- 9) PLESSET, M.S., HELFFERICH, F. and FRANKLIN, J. N., "J. Chem. Phys.", 29, 1064 (1958).
- 10) RAO, G. and DAVID, M.M., "AIChE J.", 10, 213 (1964).

- 11) HERING, B. and BLISS, H., "AIChE J.", 9, 495 (1963).
- 12) ZNAMENSKII, Yu. P., KAEPEROVICH, A.I. and BYCHKOV, N.V., "Russ. J. Phys. Chem.", 42, 1060 (1968).
- 13) HELFFERICH, F., "J. Applied Chemistry", 66, 39 (1962).
- 14) MORIG, C.R. and GOPALA RAO, M., "Chem. Eng. Sci.", 20, 889 (1965).
- 15) BRUCE, FINLAYSON A., "The Method of Weighted Residuals and Variational Principles", Academic Press, New York-London (1972).
- 16) FAKER, W., GARCIA, C. (Asesor), "Estudio de la cinética de intercambio iónico binario para procesos difusionales controlados por la fase sólida", Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ing. Química, Univ. del Zulia, Maracaibo, Abril de 1978.
- 17) LARREAL, A., "Efectos del campo eléctrico autoinducido sobre la cinética de intercambio iónico", Trabajo de Ascenso, Escuela de Ingeniería Química, Univ. del Zulia, Maracaibo, (Noviembre 1978).
- 18) VALECILLOS, L, GARCIA, C. (Asesor), "Predicción de equilibrio para sistemas iones-resinas sintéticas", Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Univ. del Zulia, Maracaibo (Diciembre 1977).
- 19) KATAOKA, T. and YOSHIDA, T., "Journal of Chemical Engineering of Japan", Vol. 8, N°6 (1975)

Recibido el 30 de abril de 1982