

Afinidad

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA

EDITADA POR LA ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

Equilibrio de intercambio iónico en el ablandamiento de agua con resinas sulfónicas en forma sódica

por Salvador Cervera March y Francesc Pujol Urban. Departamento de Química Técnica.
Facultad de Química. Universidad de Barcelona.

Equilibrio de intercambio iónico en el ablandamiento de agua con resinas sulfónicas en forma sódica

por Salvador Cervera March y Francesc Pujol Urban. Departamento de Química Técnica. Facultad de Química. Universidad de Barcelona.

Ionic exchange equilibrium in water softening by means of sodium sulfonic resins.

Equilibri d'intercanvi iònic a la suavització de l'aigua amb resines sulfòniques en forma sòdica.

Recibido: 18-VIII-1980
Versión definitiva: 5-II-1981

RESUMEN

Se ha estudiado el equilibrio de intercambio iónico $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ con resina sulfónica (IMAC C-12) y en disoluciones de salinidad (0,010 N de Ca^{2+} y 0,019 N total) análoga a la del agua potabilizada de Barcelona procedente del río Llobregat, cuyo análisis se efectuó diariamente a lo largo del año 1978.

Los resultados se discuten mediante análisis no lineal con diversos modelos de equilibrio, siendo la isoterma empírica de Rothmund-Kornfeld y el modelo de Donnan los que mejor se ajustan, en contraste con lo inadecuado de la isoterma empírica de Freundlich y, sobre todo, del modelo de Langmuir, lo que permite explicar el equilibrio de intercambio a la luz de las hipótesis del modelo de membrana y no como fenómeno de adsorción superficial.

SUMMARY

The ionic exchange $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ equilibrium has been studied by means of a sulfonic resin (IMAC C-12) and in solutions of a salinity (0.010 N Ca^{2+} and 0.019 N total) similar to that of potabilized Barcelona water from the Llobregat river, the analysis of which was made daily during the whole of 1978.

The results are discussed through non-linear analysis in diverse equilibrium models, the empiric Rothmund-Kornfeld isotherm and Donnan's model being the ones that show best adjustment, contrasting with the inadequacy of the empiric Freundlich isotherm and, above all, of the Langmuir's model; this permits to explain the exchange equilibrium in terms of the membrane model, and not as phenomenon of surface adsorption.

RESUM

S'ha estudiat l'equilibri d'intercanvi iònic $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ amb resina sulfònica (IMAC C-12) i a dissolucions de salinitat (0,010N de Ca^{2+} i 0,019N total) semblant

a la de l'aigua potable de Barcelona procedent del riu Llobregat; aquesta anàlisi es feu diàriament durant l'any 1978.

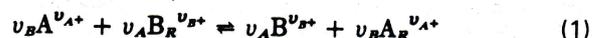
Els resultats es discuteixen per anàlisi no lineal amb diferents models d'equilibri; la isoterma empírica de Rothmund-Kornfeld i el model de Donnan són els que millor s'ajusten, en contrast amb la poca adequació de la isoterma empírica de Freundlich i sobre tot, del model de Langmuir; això permet d'explicar l'equilibri d'intercanvi a la llum de les hipòtesis del model de membrana i no com a fenomen d'adsorció superficial.

INTRODUCCION

A pesar del abanico de posibilidades que ofrece el intercambio iónico, la principal aplicación industrial continua siendo el ablandamiento y la desmineralización del agua. La operación se lleva a cabo normalmente con columnas rellenas del agente intercambiador, a cuyo través fluye el agua a ablandar. La representación gráfica de la concentración en el efluente de un ión intercambiado, frente al volumen tratado del mismo, es una típica curva en forma de S que representa la evolución del proceso. El análisis de tales curvas, junto con la medida de otras variables, permite obtener una serie de parámetros a partir de los cuales pueden diseñarse las unidades de intercambio iónico¹. Puesto que el intercambio que tiene lugar entre los iones que están en disolución y los iones libres de la matriz de una resina sintética es un proceso reversible, dicho diseño implica, además, un estudio previo del equilibrio del proceso, que puede ir desde la mera determinación de un valor del llamado factor de separación, hasta una interpretación del equilibrio a la luz de modelos explicativos.

Factor de separación y selectividad

Considérese la siguiente reacción de intercambio catiónico:



Dado que la resina puede retener a cualquiera de los dos iones, debe especificarse la tendencia de la misma a retener a cada ión en particular. Para ello, se define un coeficiente de distribución (λ) para cada ión como el cociente entre la con-

centración de dicho ión en la resina, por unidad de masa, y su concentración en la disolución, por unidad de volumen. La razón entre ambos coeficientes se denomina factor de separación:

$$\alpha_{AB} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \frac{|A^{\nu_{A^+}}| |B^{\nu_{B^+}}|}{|A^{\nu_{A^+}}| |B^{\nu_{B^+}}|} \quad (2)$$

Las fracciones equivalentes de un ión dado, por ej., $A^{\nu_{A^+}}$, en la resina y en la disolución se definen, respectivamente, según:

$$y = \frac{|A^{\nu_{A^+}}|}{Q_0} \quad (3) \quad x = \frac{|A^{\nu_{A^+}}|}{C} \quad (4)$$

y teniendo en cuenta la neutralidad eléctrica de la disolución y de la resina, es inmediato que

$$a = \frac{y(1-x)}{x(1-y)} \quad (5)$$

El valor del factor de separación depende de la naturaleza de la resina y de los iones que se intercambian, de la razón de estos iones en la resina, y de la composición y concentración de la disolución que está en contacto con la misma.

Otro parámetro del equilibrio de intercambio es la selectividad o factor de Helfferich², que se define como

$$K_B^A = \frac{y^{\nu_B} (1-x)^{\nu_A}}{x^{\nu_B} (1-y)^{\nu_A}} \quad (6)$$

y cuya significación se verá a continuación a partir de los modelos de equilibrio.

Modelos de equilibrio

La descripción del equilibrio puede realizarse de distintas formas; comúnmente se explica mediante tres tipos de analogías:

a) El intercambio iónico como reacción química. De acuerdo con la ley de acción de masas, la constante termodinámica de equilibrio es:

$$K = \frac{(B^{\nu_{B^+}})^{\nu_A} (A^{\nu_{A^+}})^{\nu_B}}{(A^{\nu_{A^+}})^{\nu_B} (B^{\nu_{B^+}})^{\nu_A}} \quad (7)$$

La estimación de las actividades de los iones existentes en la resina lleva consigo dificultades de diversa índole³. Para soslayar este inconveniente se define una pseudoconstante de equilibrio sustituyendo las actividades por concentraciones molares. El detrimento en la generalidad del tratamiento reunda en beneficio de su utilidad práctica.

b) El intercambio iónico como equilibrio de membrana. La teoría de Donnan del equilibrio de membrana permite explicar la desigual distribución de iones a ambos lados de una membrana. Si se aplica al equilibrio de intercambio iónico, los grupos iónicos que forman parte de la estructura de la resina serán los iones no difusibles, mientras que los correspondientes contra-iones de la resina serán los que pueden cambiarse con iones existentes en la disolución. Aunque en este caso no existe de hecho una membrana, la interfaz sólido-líquido puede considerarse como tal al aplicar este modelo. De acuerdo con el mismo, se define como coeficiente de selectividad la relación:

$$K_{AB} = \frac{|A^{\nu_{A^+}}|^{\nu_B} |B^{\nu_{B^+}}|^{\nu_A}}{|A^{\nu_{A^+}}|^{\nu_B} |B^{\nu_{B^+}}|^{\nu_A}} \quad (8)$$

que es formalmente análoga a la ley de acción de masas. El coeficiente de selectividad es igual a la pseudoconstante de equilibrio, habiéndose utilizado por primera vez por Bauman y Eichhorn para expresar el equilibrio de intercambio⁴. La relación anterior se expresa normalmente en función de las fracciones equivalentes:

$$K_{AB} \left[\frac{Q_0}{C} \right]^{\nu_A \nu_B} = \frac{y^{\nu_B} (1-x)^{\nu_A}}{x^{\nu_B} (1-y)^{\nu_A}} \quad (9)$$

Como puede observarse, el coeficiente de selectividad y el factor de Helfferich son proporcionales entre sí:

$$K_B^A = K_{AB} \left[\frac{Q_0}{C} \right]^{\nu_A \nu_B} \quad (10)$$

lo cual confiere a este último una significación en base a la ley de acción de masas y a la teoría de Donnan.

c) El intercambio iónico como adsorción. El intercambio iónico puede interpretarse como una adsorción en fase líquida³, y cabe describir el equilibrio existente en la distribución de un ión entre la fase resina y la disolución mediante el modelo de adsorción de Langmuir. La isoterma característica de este modelo es:

$$y = \frac{K_A C x}{1 + K_A C x} = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (11)$$

Además de los modelos de equilibrio basados en estas tres interpretaciones teóricas, y caracterizados por un sólo parámetro, se emplean relaciones de carácter marcadamente empírico, con dos parámetros, de las que cabe destacar las dos siguientes:

Isoterma de Freundlich:

$$y = K_F x^f \quad (12)$$

Isoterma de Rothmund-Kornfeld (5):

$$\frac{(1-x)^{\nu_A}}{x^{\nu_B}} = K_R \left[\frac{(1-y)^{\nu_A}}{y^{\nu_B}} \right]^r \quad (13)$$

Para todos los modelos anteriores se pueden obtener relaciones entre el factor de separación, o la selectividad, y los parámetros de cada modelo. Dada la importancia industrial del ablandamiento de aguas, se consideró interesante el estudio del equilibrio de intercambio iónico Ca^{2+}/Na^+ , con resinas sulfónicas, y disoluciones de salinidad análoga a la del agua potabilizada de Barcelona procedente del río Llobregat, a la luz de los citados modelos de equilibrio, y como análisis previo al diseño de unidades de ablandamiento de agua.

MATERIALES Y METODOS

Materiales

Resina: La resina utilizada es un copolímero de estireno y divinilbenceno sulfonado, de nombre comercial IMAC C-12. Las características de la misma⁶ fueron comprobadas en este estudio.

Agua: Se utilizó una disolución acuosa estándar de las siguientes características: 0,010 N en Ca^{2+} ; 0,009 N en Na^+ ; y 0,019 N en salinidad total. Tales características son semejantes a las del agua potabilizada de Barcelona procedente del río Llobregat.

Programa y procedimientos experimentales

A) Determinación de las características químicas del agua a ablandar. El método seguido se basó en:

a) Toma de muestra diaria, a lo largo de un año, del agua que alimenta la Facultad de Química, que procede del río

Llobregat y ha sido tratada en la Central de Aguas Superficiales de la Compañía de Aguas de Barcelona.

b) Análisis de su contenido en sales cálcicas, sales magnésicas, bicarbonatos, cloruros y sulfatos.

B) Discriminación de modelos y estimación de parámetros. La obtención de los datos experimentales se adecuó al procedimiento siguiente:

a) En un matraz erlenmeyer de 250 ml se introducían 100 ml de la disolución estándar preparada y la cantidad de resina seca correspondiente al experimento en cuestión, que osciló entre 140 y 350 mg.

b) Se mantenía el sistema en agitación durante 20 min, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio⁷.

c) Se filtraba el contenido del matraz y se analizaba la dureza total del líquido filtrado.

Dicho análisis permitía determinar las concentraciones de Ca^{2+} , en la fase líquida y en la resina, en equilibrio, que se expresaban adimensionalmente como fracciones equivalentes. Se realizaron 3 series de 6 experimentos cada una.

Método analítico

El análisis cuantitativo del agua se realizó de la forma siguiente:

- Dureza total: Complexometría con AEDT.
- Bicarbonatos: Volumetría ácido-base.
- Cloruros: Argentometría, con diclorofluoresceína como indicador.
- Sulfatos: Volumetría de precipitación con $BaCl_2$, y rodizonato como indicador.

El análisis de las disoluciones puestas en contacto con la resina se realizó por complexometría con AEDT.

RESULTADOS Y DISCUSION

Características del agua a ablandar

En la fig. 1 se representan los valores máximos y mínimos del contenido en $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ de cada mes, y el valor medio de todos los valores diarios. El contenido medio en sales a lo largo del año 1978 fue el siguiente:

TH ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) :	9,35 meq/l
Cl^- :	10,07 meq/l
SO_4^{2-} :	4,40 meq/l
HCO_3^- :	3,56 meq/l

Modelos y parámetros de equilibrio

Los valores experimentales obtenidos de las fracciones equivalentes de equilibrio se recogen en la tabla 1. La congruencia de los mismos con otros datos análogos de la bibliografía es manifiesta⁸. Las dos parejas de valores señalados con asterisco se han considerado anómalas, habiéndose rechazado en el ajuste de modelos y la estimación de parámetros.

Se realizó un análisis no lineal de las ecs. 5, 6, 11, 12 y 13, minimizando la función criterio por el método de Gauss-Seidel^{9,10}. La tabla 2 recoge, para cada modelo, los estimados de los parámetros y de sus varianzas, el mínimo de la función criterio y el estimado de la varianza residual. Como puede apreciarse, el modelo que mejor se ajusta (menor ϕ_{min}) es el 5, la isoterma de Rothmund-Kornfeld. Además, el ensayo de F ($s_e^2 = 5 \cdot 10^{-6}$; $\nu = 3$), para una probabilidad de 0,95, indica que los modelos 1-4 son rechazables; e incluso, para una probabilidad de 0,99, los modelos 1 y 3 deben descartarse.

En las figs. 2 y 3 se representan los valores experimentales (tabla 1) y las ecuaciones ajustadas (tabla 2). No se ha representado la ecuación del factor de separación por ser el modelo estadísticamente más rechazable de todos, cosa que cabía esperar teniendo en cuenta que el parámetro α no tiene porqué ser constante en el intervalo de composición estudiado. En la fig. 2 en particular se representan las curvas ajustadas de la ecuación de la selectividad (modelo de Donnan) (ec. 6) y la isoterma de Langmuir (ec. 11), que son los únicos modelos con carácter explicativo. Como puede apreciarse, la fig. 2 revela a simple vista lo que ya había constatado el análisis estadístico, es decir, que el modelo de Donnan se adecua mucho mejor a los hechos experimentales que el modelo de

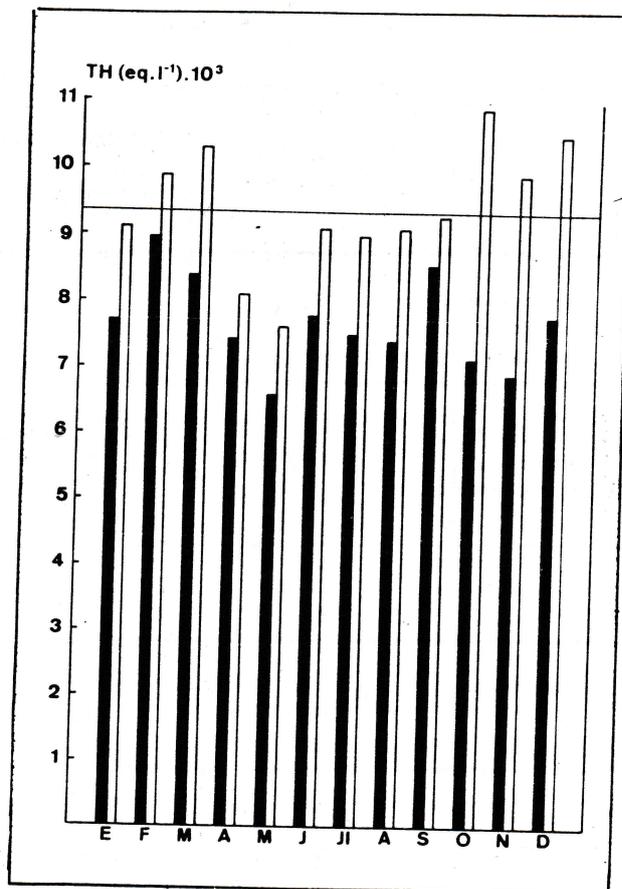


Fig. 1. Dureza total mensual máxima y mínima del agua potabilizada de Barcelona procedente del río Llobregat. Año 1978.

Tabla 1. Fracciones equivalentes de equilibrio

Exp. nº	mR mg/ml sol. estándar	x. 10 ²	y. 10 ²
1.1	3,423	2,02*	62,44*
1.2	2,896	2,65	72,89
1.3	2,554	4,63	79,33
1.4	2,318	6,61	83,78
1.5	1,862	13,24	89,33
1.6	1,492	19,87	92,67
2.1	3,327	2,17*	64,00*
2.2	2,921	2,50	72,44
2.3	2,653	3,89	77,55
2.4	2,364	6,10	83,11
2.5	2,041	10,29	87,56
2.6	1,488	20,05	92,44
3.1	3,073	2,00	69,55
3.2	2,905	2,48	72,89
3.3	2,554	4,50	79,55
3.4	2,086	9,68	86,89
3.5	1,762	14,80	90,67
3.6	1,539	19,09	92,00

Tabla 2. Ajuste de modelos y estimación de parámetros

MODELO	PARAMETROS ESTIMADOS	ESTIMADO DE LA VARIANZA DE LOS PARAMETROS	ϕ_{\min}	s_f^2
1) Ecuación del factor de separación	$\alpha = 90,1$	25,7	$1,492 \cdot 10^{-2}$	$9,94 \cdot 10^{-4}$
2) Ecuación de la selectividad (modelo de Donnan)	$K_B^A = 387$	103	$1,119 \cdot 10^{-3}$	$7,46 \cdot 10^{-5}$
3) Isoterma de Langmuir	$\beta = 93,6$	19,5	$1,065 \cdot 10^{-2}$	$7,10 \cdot 10^{-4}$
4) Isoterma de Freundlich	$K_F = 1,132$ $f = 0,1177$	$1,73 \cdot 10^{-4}$ $1,88 \cdot 10^{-5}$	$1,732 \cdot 10^{-3}$	$1,237 \cdot 10^{-4}$
5) Isoterma de Rothmund-Kornfeld	$K_R = 280$ $r = 0,887$	94,3 $1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,740 \cdot 10^{-4}$	$1,243 \cdot 10^{-5}$

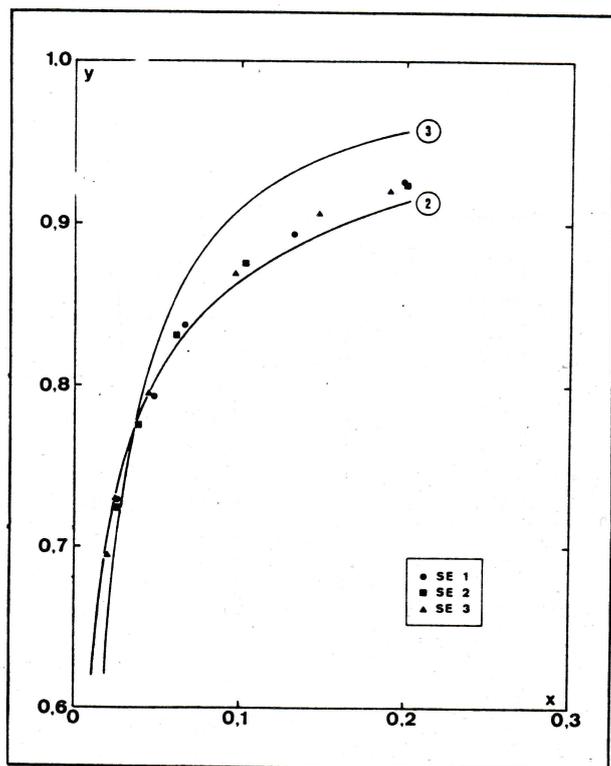


Fig. 2. Fracciones equivalentes experimentales y ecuaciones ajustadas del modelo de membrana de Donnan (2) y la isoterma de adsorción de Langmuir (3).

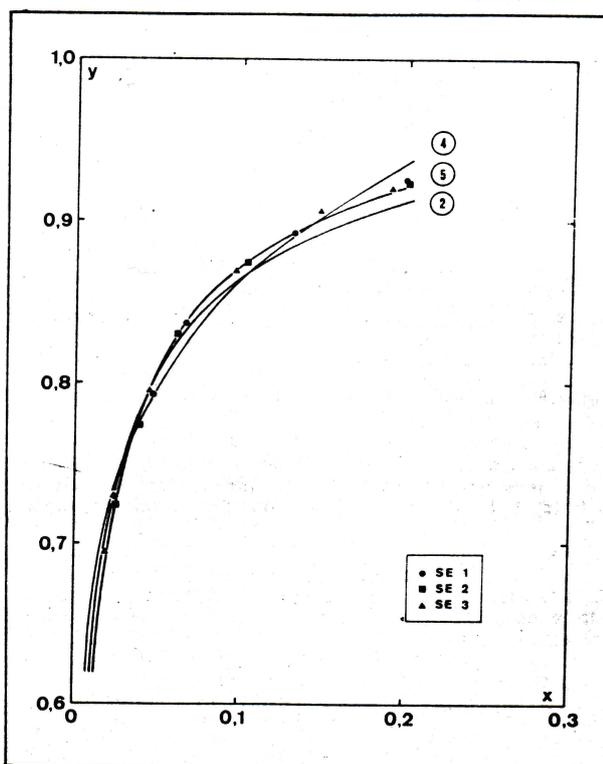


Fig. 3. Fracciones equivalentes experimentales y ecuaciones ajustadas del modelo de Donnan (2) y las isotermas empíricas de Freundlich (4) y Rothmund-Kornfeld (5).

Langmuir. Esto está de acuerdo con la suposición de que, cuando la resina está fuertemente solvatada, el intercambio iónico tiene lugar en el líquido de los poros de la resina y no en las paredes de los mismos^{11,12}, lo que implica que el equilibrio de intercambio se asemeja más al caso de una membrana que al de una adsorción superficial.

En la fig. 3 se representan las curvas ajustadas de la ecuación de la selectividad y de las dos isothermas empíricas de dos parámetros. También aquí puede distinguirse que el mejor ajuste corresponde a la isoterma de Rothmund-Kornfeld, como ya se había anticipado. La isoterma de Freundlich, a pesar de poseer dos parámetros, que confieren al modelo una mayor versatilidad, se ajusta peor que la ecuación de la selectividad. Otra vez se pone de manifiesto que una ecuación que ha dado buen resultado en fenómenos netamente superficiales no resulta adecuada en este estudio. Además, la isoterma de Freundlich tiene el inconveniente de no prever la saturación.

Es interesante resaltar que la isoterma de Rothmund-Kornfeld, si bien es de naturaleza empírica, posee un paralelismo formal con la ecuación de la selectividad. Nótese que, si $r = 1$, ambos modelos coinciden. Este hecho, por otra parte, se constata como resultado del ajuste no lineal realizado. En la fig. 4 se representa la región de confianza de los parámetros estimados del modelo de Rothmund-Kornfeld, K_R y r , para un nivel de significación de 0,05. Obsérvese que la prolongación del eje mayor de la elipse corta a la vertical $r = 1$ en $K_R = 337$, que es el valor estimado de la selectividad. Así pues, cabe interpretar la ecuación de Rothmund-Kornfeld como una corrección empírica de la ecuación del factor de Helfferich o de su homóloga la ecuación del coeficiente de selectividad (ec. 9), que tendría su razón de ser en el hecho de que en el modelo de Donnan, al definir el coeficiente de selectividad, se engloba en él a los coeficientes de actividad, que pueden variar ligeramente en el intervalo de concentración estudiado. De hecho, los resultados de diversos investigadores¹³⁻¹⁶ ponen de manifiesto que el coeficiente de selectividad puede variar con la fracción equivalente, la normalidad total y la porosidad de la resina.

A partir del valor estimado del factor de Helfferich y de la relación 10 se obtiene un coeficiente de selectividad de $1,485 \pm \pm 0,083$ que, teniendo en cuenta las variaciones mencionadas, es congruente con los valores obtenidos por Bauman y col., Mc Ilhenny¹⁶, y Bonner, O.D. y col.^{14,15}.

El factor de separación, aunque de poca entidad teórica, debido a la sencillez de la ecuación que lo define (ec. 5) tiene interés de cara al diseño de unidades de intercambio iónico. Pero, en el caso presente, debe hacerse hincapié en que el valor estimado depende del procedimiento matemático seguido (valor medio, ajuste lineal, ajuste no lineal) y varía muy considerablemente con la fracción equivalente. En este sentido, se recomienda el empleo del coeficiente de selectividad y, dados los actuales buenos medios de cálculo, de la isoterma de Rothmund-Kornfeld.

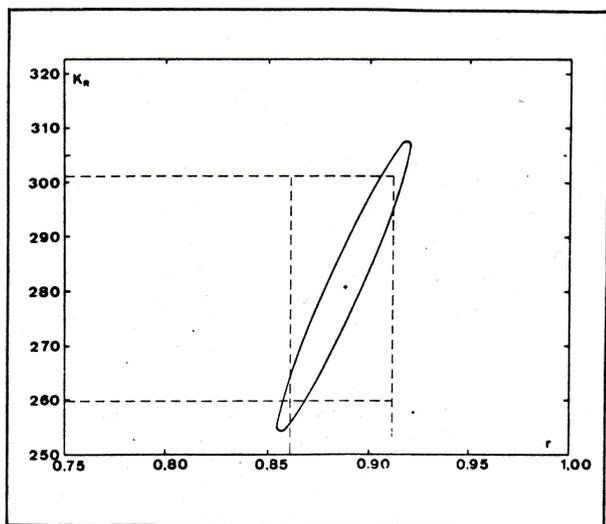


Fig. 4. Intervalos y región de confianza de los parámetros estimados de la isoterma de Rothmund-Kornfeld.

NOTACION

Las dimensiones de las magnitudes se denotan como M: masa, L: longitud, y T: tiempo.

C	normalidad total de la disolución, mol. L ⁻³
f	exponente de la isoterma de Freundlich, adimensional.
K	constante de equilibrio de reacción, adimensional.
K _A	constante de equilibrio de adsorción de A, mol ⁻¹ .L ³
K _{AB}	coeficiente de selectividad, (M. L ⁻³) ^ν A ^ν B
K _B ^A	selectividad o factor de Helfferich, adimensional.
K _F	factor preexponencial de la isoterma de Freundlich, adimensional.
K _R	factor preexponencial de la isoterma de Rothmund-Kornfeld, adimensional.
m _R	masa de resina seca por unidad de volumen de disolución estándar, M/L ³
Q ₀	capacidad total de intercambio de la resina, mol. M ⁻¹
r	exponente de la isoterma de Rothmund-Kornfeld, adimensional.
SE	serie experimental.
s _r ²	varianza residual, adimensional.
α _{AB} o α	factor de separación, adimensional.
β	parámetro de la isoterma de Langmuir, adimensional.
λ	coeficiente de distribución, L ³ .M ⁻¹
ν	grados de libertad.
ν	número de oxidación.
φ	función criterio de ajuste, adimensional.
φ _{min}	valor mínimo de la función criterio, adimensional.
()	actividad en la disolución, mol. L ⁻³
[]	actividad en la resina, mol. M ⁻¹
	concentración en la disolución, mol. L ⁻³
-	concentración en la resina, mol. M ⁻¹

Subíndices

A	ión que originalmente está en la fase líquida.
B	ión que originalmente está en la resina.
R	resina.

BIBLIOGRAFIA

1. Michaels, A.S. (1952), *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1922.
2. Helfferich, F. (1962), "Ion Exchange", Mc Graw-Hill, N.Y.
3. Boyd, G.E., Schubert, J. y Adamson, A.W. (1947), *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2818.
4. Bauman, W.C. y Eichhorn, J. (1947), *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2830.
5. Hogfeldt, E. (1955), *Acta. Chem. Scand.*, **9**, 151.
6. IMACTI (Holanda), Boletín informativo.
7. Kunin, R. y Barry, R.E. (1949), *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1269.
8. Bauman, W.C., Skidmore, J.R. y Osmun, R.H. (1948), *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1350.
9. Himmelblau, D.M. (1970), "Process Analysis by Statistical Methods", Wiley, N.Y.
10. Costa, J., Cervera, S. y Cunill, F. (1981), *Ingeniería Química*, en prensa.
11. Helfferich, F. (1954), *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5567.
12. Costa, J., Cervera, S. y Cunill, F. (1980), *Afinidad*, **37**, 217.
13. Myers, G.E. y Boyd, G.E. (1956), *J. Phys. Chem.*, **60**, 521.
14. Bonner, O.D. y Smith, L.L. (1957), *J. Phys. Chem.*, **61**, 326.
15. Bonner, O.D., Jumper, C.F. y Rogers, O.C. (1958), *J. Phys. Chem.*, **62**, 250.
16. Klein, G., Villena-Blanco, M. y Vermeulen, Th. (1964), *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Develop.*, **3**, 280.