

Intercambio Iónico

1. Consideraciones Generales
 2. Resinas de Intercambio Iónico
 3. Equilibrio binario de intercambio iónico
 4. Intercambio en lecho fijo
 5. Aplicaciones
-

Consideraciones Generales

La operación de **intercambio iónico** comprende el intercambio entre los iones presentes en una disolución (contaminantes) y los iones de un sólido (resina).

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución

los mecanismos de estas reacciones son tan parecidos a las operaciones de adsorción que se considera como un tipo especial de adsorción.

Consideraciones Generales

Tipos de resinas de intercambio:

CATIÓNICAS: Intercambia iones positivos (cationes)
Estructura con grupos funcionales ácidos
(resina ácido fuerte/ácido débil)
Ej. Fuerte: Ac. Sulfónica

ANIÓNICAS: Intercambia iones negativos (aniones)
Estructura con grupos funcionales básicos
(resina base fuerte/base débil)

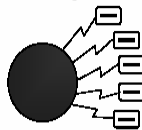
Nº total grupos funcionales/ud. peso o volumen resina determina la CAPACIDAD DE CAMBIO

Tipo de grupo funcional determina la SELECTIVIDAD y POSICIÓN DEL EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO

Consideraciones Generales

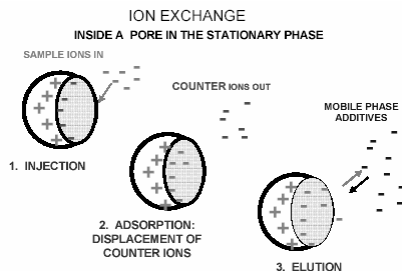
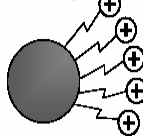
Cation Exchange vs Anion Exchange

Cation Exchange

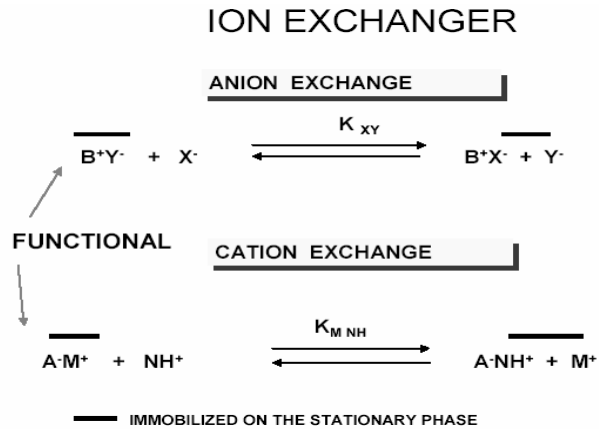


Cation exchange columns have a negative charge to attract cations.
Anion exchange columns have a positive charge to attract anions

Anion Exchange

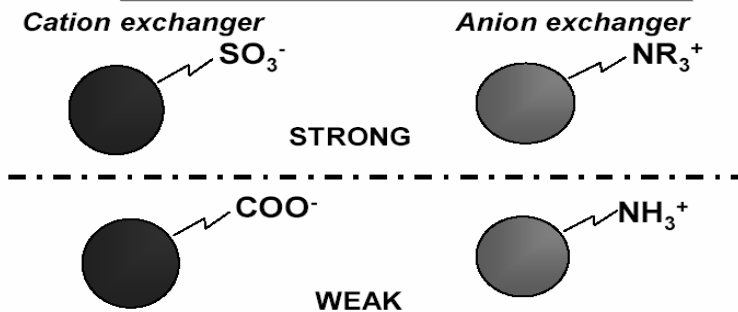


Consideraciones Generales



Consideraciones Generales

Ion Exchange Theory Strong vs. Weak Exchange Materials



Strong Exchangers stay ionized as pH varies between 2 and 12.
Weak exchangers can lose ionization as a function of pH.

Consideraciones Generales

Ion Exchange - Bonded Functionalities

	Cation	Anion
WEAK	$\sim\sim\sim \text{COO}^- \text{Na}^+$ Carboxylic Acid	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \sim\sim\sim \text{N}^+ - \text{R} \text{Cl}^- \\ \\ \text{H} \end{array}$ Primary, Secondary or Tertiary Amine
STRONG	$\sim\sim\sim \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ Sulfonic Acid	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \sim\sim\sim \text{N}^+ - \text{R} \text{Cl}^- \\ \\ \text{R} \end{array}$ Quaternary Amine

Typical chemical functionalities used for commercial exchangers.

Consideraciones Generales

Functional groups

CATION EXCHANGERS		ANION EXCHANGERS	
TYPE	FUNCTIONAL GROUP	TYPE	FUNCTIONAL GROUP
Sulfonic acid	$-\text{SO}_3^- \text{H}^+$	Quaternary amine	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$
Carboxylic acid	$-\text{COO}^- \text{H}^+$	Quaternary amine	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{EtOH})^+ \text{OH}^-$
Phosphonic acid	$-\text{PO}_3^- \text{H}^+$	Tertiary amine	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$
phosphinic acid	$-\text{HPO}_2^- \text{H}^+$	Secondary amine	$-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$
Phenolic	$-\text{O}^- \text{H}^+$	Primary amine	$-\text{NH}_3^+ \text{OH}^-$
Arsonic	$-\text{HAsO}_3^- \text{H}^+$		
Selenonic	$-\text{SeO}_3^- \text{H}^+$		

Consideraciones Generales

IONIZATION and RETENTION

WEAK ACIDS



pKa ~ 4-5

At pH > 4-5 the main species is A⁻

WEAK BASES



pKa ~ 7-8

At pH < 7-8 the main species is BH⁺

Consideraciones Generales

The Equilibrium Constant



pH and pK_a

$$(\text{H}^+) = K_a \frac{(\text{HAc})}{(\text{Ac})} \quad \text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{(\text{HAc})}{(\text{Ac}^-)}$$

A general understanding of ionization constants, pH, and pK_a are useful in understanding ion exchange and buffer phenomena.

Consideraciones Generales

INTERCAMBIO MONOVALENTE (Cambiador catiónico):



R⁻ matriz formada por grupos iónicos negativos fijados a la resina

A⁺ y B⁺ iones que se intercambian (CONTRAIONES)

X⁻ CO-IÓN

Concentración iónica total en la solución: $C_T = C_A + C_B$

Concentración total de contraiones en la resina: $C_{RT} = C_{RA} + C_{RB}$

C_{RT} está fijada por su estructura (concentración de cargas negativas)

Principio de electroneutralidad, intercambio iónico estequiométrico

Fracciones equivalentes de iones en solución o en la resina:

$$x_i = C_i / C_T ; y_i = C_{Ri} / C_{RT} \quad (c \text{ expresadas eq/l})$$

Consideraciones Generales

INTERCAMBIO DIVALENTE-MONOVALENTE:



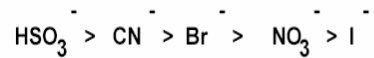
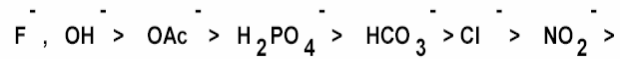
Ión divalente D⁺⁺ ocupa dos centros sobre la resina

Ecuaciones análogas a las de intercambio monovalente.

Consideraciones Generales

ANIONS

RETENTION & ELUTION STRENGTH

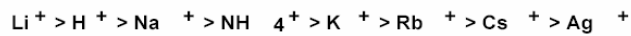


Consideraciones Generales

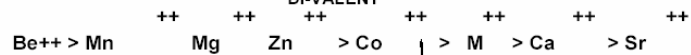
CATIONS

RETENTION & ELUTION STRENGTH

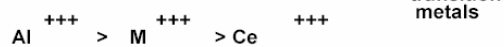
MONO-VALENT



DI-VALENT



TRI-VALENT



transition
metals

Transition
metals

Resinas de Intercambio Iónico

RESINAS ÁCIDAS FUERTES:

- ✓ Esqueleto sólido: Poliestireno entrecruzado con divinilbenceno (DVB)
 - ✓ Resinas Comerciales con 2-12% DVB
 - ✓ Matriz polimérica retiene los grupos funcionales negativos (carga fija) e intercambia cationes
 - ✓ Grupo funcional más característico resinas ácido fuerte es el grupo benceno-sulfónico
 - ✓ Operan a cualquier pH
 - ✓ Son las preferidas para suavización y es la primera unidad en un desmineralizador de dos lechos
-

Resinas de Intercambio Iónico

RESINAS ÁCIDAS DÉBILES:

- ✓ Esqueleto sólido: Copolímeros de DVB y Ac. Acrílico o metacrilato
 - ✓ Tienen grupos carboxílicos como los sitios de intercambio
 - ✓ Son altamente eficientes en su regeneración
 - ✓ Son sometidas a una capacidad reducida de un incremento en el flujo volumétrico, bajas temperaturas y una relación de dureza a alcalinidad por debajo de uno
 - ✓ Parcialmente ionizadas (menor capacidad de cambio)
 - ✓ No se pueden utilizar a pH bajos
 - ✓ Elevado hinchamiento (o contracción) hace aumentar ΔP , provoca roturas en el lecho, mayores MTZ (estructura más compacta, lenta difusión de los iones)
 - ✓ La resina de ácido débil es regenerada con el ácido de desecho de la unidad de ácido fuerte
-

Resinas de Intercambio Iónico

RESINAS BÁSICAS FUERTES:

- ✓ Esqueleto sólido: Poliestireno entrecruzado con divinilbenceno
 - ✓ Grupo funcionales amonio cuaternario constituyen las cargas fijas positivas
 - ✓ Resinas equivalentes a NaOH aunque pueden degradarse a $T > 60^{\circ}\text{C}$, particularmente a altos pH
 - ✓ Los dos principales grupos son Tipo I y Tipo II
 - ✓ Las de tipo I tienen 3 grupos metilo
 - ✓ Las de Tipo II un grupo etanol reemplaza uno de los grupos metilo
-

Resinas de Intercambio Iónico

RESINAS ÁCIDAS DÉBILES:

- ✓ Amplia variedad
 - ✓ Ej. Estructura polimérica de poliestireno-DVB pero con grupos amina ternaria
 - ✓ No se utilizan a alto pH
 - ✓ Pueden sufrir problemas de oxidación y ensuciamiento
-

Resinas de Intercambio Iónico

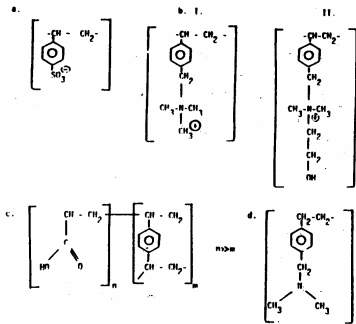


Figure 1 Ion exchange monomers. a. Strong acid. Benzene sulfonic acid. b. Strong base. Quaternary ammonium structures. c. Weak acid. Polyacrylic acid with DVB crosslink. d. Weak base. Tertiary amine on polystyrene.

(a) RESINA ÁCIDA FUERTE

Acido Benceno sulfónico

(b) RESINA BASE FUERTE

Estructuras de amonio cuaternario

(c) RESINA ÁCIDA DÉBIL

Acido poliacrílico entrecruzado con DVB

(d) RESINA BASE DÉBIL

Amina ternaria sobre poliestireno

Resinas de Intercambio Iónico

Packing Supports

Resin

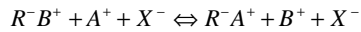
Silica-Based

- Capacity
- Swelling
- Mass Transfer
- Size Separation
- Reverse Phase
- Efficiency
- pH Range
- Equilibration
- Literature

Both resin and silica based ion exchangers have advantages and disadvantages which are summarized here.

Equilibrio Binario de Intercambio

EQUILIBRIO MONOVALENTE



$$K = \frac{a_{RA}a_Ba_X}{a_Aa_{RB}a_X}$$

$$a_i = \gamma_i c_i$$

$$K_{AB} = \frac{c_{RA}c_B}{c_Ac_{RB}} = \frac{\gamma_{RA}\gamma_B}{\gamma_{RA}\gamma_B} K \quad (K_{AB} = \text{cte} \quad \text{Sistemas diluidos})$$

$$K_{AB} = \frac{y_A x_B}{x_A y_B} = \frac{y_A(1-x_A)}{x_A(1-y_A)} \quad \text{Coeficiente de Selectividad}$$

$$y_A = \frac{K_{AB} x_A}{1 + (K_{AB} - 1)x_A}$$

Equilibrio Binario de Intercambio

EQUILIBRIO DIVALENTE-MONOVALENTE



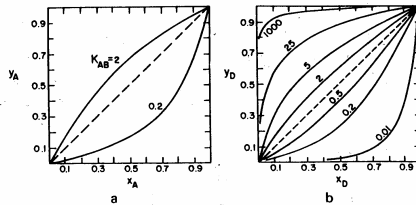
$$K_{DB} \left(\frac{c_{RT}}{c_T} \right) = \frac{y_D x_B^2}{x_D y_B^2}$$

$$\frac{y_D}{(1-y_D)^2} = \left[K_{DB} \frac{c_{RT}}{c_T} \right] \frac{x_D}{(1-x_D)^2}$$

$$\text{Equilibrio} = f \left[K_{DB} \frac{c_{RT}}{c_T} \right]$$

Equilibrio Binario de Intercambio

Curvas de Equilibrio



Equilibrium curves for ion exchange. a. Monovalent exchange.
b. Divalent-monovalent exchange
Parameter is $K_{DB} C_{RT}/C_T$

Constantes de Selectividad

Approximate Selectivity Constants (Anderson, 1979).

Strong Acid Resins. B = Li ⁺				Strong Base Resin. B = Cl ⁻			
8% DVB				Medium Moisture			
Ion A	K _{AB}	Ion D	K _{DB}	Ion A	K _{AB}	Ion D	K _{DB}
Li ⁺	1.0	VO ₃ ⁺	2.5	OH ⁻ (Type D)	0.65-0.67	SO ₄ ²⁻	0.15
H ⁺	1.3	Mg ²⁺	3.3	F ⁻	0.1	CO ₃ ²⁻	0.03
Na ⁺	2.0	Zn ²⁺	3.5	CH ₃ COO ⁻	0.2	HPO ₄ ²⁻	0.01
NH ₄ ⁺	2.6	Co ²⁺	3.7	HCO ₃ ⁻	0.4		
K ⁺	2.9	Cu ²⁺	3.8	OH ⁻ (Type II)	0.65		
Rb ⁺	3.2	Cd ²⁺	3.9	BiO ₃ ⁻	1.0		
Ca ²⁺	3.3	Ni ²⁺	3.9	Cl ⁻	1.0		
Ag ⁺	8.5	Mn ²⁺	4.1	CN ⁻	1.3		
		Ca ²⁺	5.2	NO ₂ ⁻	1.3		
		Sr ²⁺	6.5	HSO ₄ ⁻	1.6		
		Rb ⁺	9.9	Br ⁻	3		
		Ba ²⁺	11.5	NO ₃ ⁻	4		
				I ⁻	8		

ESTIMACIÓN SELECTIVIDADES:

$$K_{CA} = K_{CB}/K_{AB} \text{ (Int. 2 iones monov. A y C)}$$

$$K_{ED} = K_{EB}/K_{DB} \text{ (Int. 2 iones div. E y D)}$$

$$K_{DA} = K_{DB}/(K_{AB})^2 \text{ (Int. Monov. A y div. D)}$$

Intercambio en Lecho Fijo

Elementos típicos de una columna de intercambio en lecho fijo:

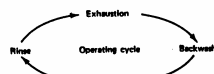
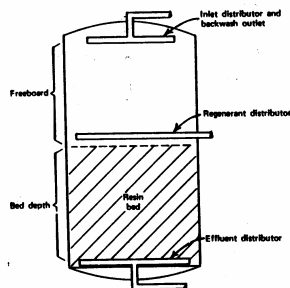


Figure 3 Fixed-bed column contactor.

Conceptos equivalentes a los establecidos en adsorción (MTZ, Capacidad...)

La MTZ avanza hacia abajo mientras que la parte superior alcanza el equilibrio con la solución a tratar (zona agotada).

OPERACIÓN CÍCLICA: Etapas

- Tratamiento (hasta agotamiento o punto de ruptura establecido)
- Lavado contracorriente (opcional): limpieza y uniformidad del lecho
- Regeneración (resina vuelve forma original)
- Lavado (eliminar exceso regenerante)

Intercambio en Lecho Fijo

Comportamiento de un intercambiador = f (parámetros de diseño)

- Capacidad de intercambio (limitada)
- Cantidad de regenerante necesario

El consumo de agua de lavado + 2 parámetros anteriores se determinan en ensayos de laboratorio.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO

- Expresada $\text{eq/l}_{\text{resina}}$, $\text{eq/m}^3_{\text{resina}}$, $\text{eq/kg}_{\text{resina}}$ (eq. lón separado)
 - Utilización resina = Cantidad de iones eliminados durante tratamiento/cantidad de iones que se eliminarían si la eficacia fuese 100%
-

Intercambio en Lecho Fijo

CONSUMO DE REGENERANTE

- Expresado $\text{kg}_{\text{regenerante}}/\text{m}^3_{\text{resina}}$
- Eficacia de un regenerante = Cantidad iones eliminados durante la regeneración / cantidad de iones presentes en el volumen de regenerante utilizado

Relación capacidad de intercambio \Leftrightarrow Consumo de regenerante

Capacidad \uparrow cuando Masa Regenerante \uparrow (Condición de regeneración se establece en base a una balance económico). Fabricante suele entregar curvas de funcionamiento de los regenerantes.

CONSUMO DE AGUA DE LAVADO

- Expresado en $\text{l}_{\text{agua}}/\text{l}_{\text{resina}}$ (intervalo normal: 10-30 $\text{l}_{\text{agua}}/\text{l}_{\text{resina}}$)
- Permite eliminar el exceso de regenerante residual (a veces indicado fabricante)

Intercambio en Lecho Fijo

FENOMENO ION LEAKAGE

(salida de iones):

Cantidad de iones de una solución que están siendo eliminados por una resina y que aparecen como efluente en el curso de la siguiente etapa de tratamiento.

Figura ⇒ Leakage menor con regeneración y lavado en flujo en contracorriente con alimentación.

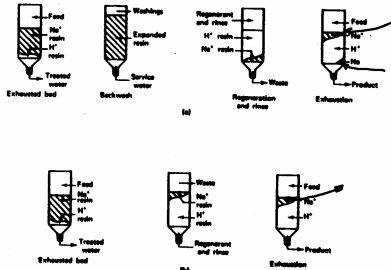


Figure 4 Ion leakage—(a) coflow and (b) counterflow regenerated fixed-bed column contactors (Fe³⁺ ferric sulfate resin; Ni²⁺ removed).

Intercambio en Lecho Fijo

C_{ion} en el efluente de salida vs Volumen de residuo tratado

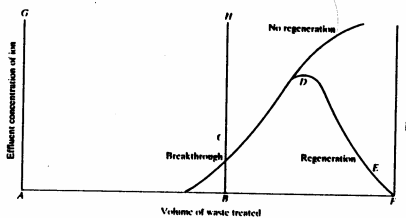


FIGURE 5 Treatment and regeneration cycles of an ion exchange resin.

$$UTILIZACIÓN = \text{Area (ACHG)} / U$$

$$U = \text{Capacidad a saturación}$$

$$EFICACIA \text{ REG.} = \text{Area (BCDEF)} / R$$

$$R = C_{regenerante} \cdot V_{regenerante}$$

Area ABHG

Cantidad de iones en el volumen de solución tratados antes del punto ruptura.

Area ABC

Cantidad de iones que salen a través de la columna como leakage

Area ACHG

Cantidad de iones eliminados en el intercambio

Area BCDEF

Cantidad de iones eliminados del lecho durante la regeneración

Intercambio en Lecho Fijo

Valores típicos de parámetros de diseño:

(aseguran un mínimo leakage y un buen contacto líquido resina)

Longitud mínima de lecho: 61-76 cm

Flujo de solución a tratar: 0.27-0.67 m³/(min·m³)

Flujo de regenerante: 0.13-0.27 m³/ (min·m³)

Lavado: 4-13.4 m³ (aplicado flujo 0.13-0.20 m³/(min·m³))

Aplicaciones

TRATAMIENTO DE AGUA

- Ablandamiento de agua (Ca⁺² o Mg⁺² por Na⁺)
- Desmineralización parcial (ablandamiento y eliminación de carbonatos)
- Desmineralización completa (sin o con eliminación de silicatos)

TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES

- Compuestos orgánicos (hidrocarburos halogenados, compuestos fenólicos, detergentes...)
 - Efluentes radioactivos
 - Efluentes de industrias de plateado (Ni, Cr, Zn...)
 - Efluentes de industrias textiles
-