

## APLICACIÓN DE LOS MODELOS DE DIFUSIÓN CUASI HOMOGÉNEO Y DE DIFUSIÓN EN LA PELÍCULA A LA CINÉTICA DE INTERCAMBIO IÓNICO DE CROMO HEXAVALENTE EN SISTEMAS AGITADOS

Javier Armijo C., Dolores Rivera C., Dora Delmás R.

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

**Resumen:** Se han llevado a cabo experimentos para la reacción de intercambio iónico entre soluciones de iones  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y resina DOWEX 1X4. Se reporta la concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  en función del tiempo para pesos de resina que varían entre 0.1 a 0.8 gramos, y para concentraciones iniciales de 50, 100 y 200 ppm. Los datos experimentales son correlacionados con los modelos de difusión cuasi homogéneo y de difusión controlada por la resistencia en la película. Los resultados experimentales indican que se requiere como mínimo un peso de resina igual a 0.75 gramos para reducir la concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  a 1 ppm en un tiempo aproximado de 1 hora.

**Palabras claves:** Cinética, intercambio iónico, bicromato, modelos, difusión

**Abstract:** Experiments were carried out for exchange reaction between ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  solution and resin type DOWEX 1X4. It is reported the concentration of  $\text{Cr}^{6+}$  versus reaction time for resin weights between 0.1 to 0.8 grams and for initial concentrations of 50, 100 and 200 ppm. The experimental data are correlations with the models of homogeneous quasi diffusion and diffusion controlled by the liquid film resistance. The experiments show that is required a weight of resin equal to 0.75 grams to reduce the  $\text{Cr}^{6+}$  concentration to 1 ppm in 1 hours.

**Key word:** Kinetic, ion exchange, chromium, models, diffusion.

### INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua con iones de metales pesados, tales como el cromo, constituye un problema serio de contaminación ambiental. En los sistemas acuosos, el cromo se presenta en su forma trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) y hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ), este último de gran toxicidad. El  $\text{Cr}^{6+}$  no se encuentra libre, forma parte del anión cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$  o anión bicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

El intercambio de iones es una operación unitaria que permite intercambiar iones en solución acuosa por otros iones que se encuentran fijos sobre la superficie externa e interna de un sólido. Comercialmente los sólidos con propiedades de intercambiar iones, más frecuentemente, usados son las resinas sintéticas de origen orgánico<sup>5</sup>.

El presente trabajo es un estudio experimental de la cinética de intercambio iónico del ion bicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en sistemas agitados. Los resultados experimentales son comparados con los calculados por los modelos de difusión isotópica cuasi homogéneo y de difusión controlada por la película de líquido circundando el sólido.

### DESARROLLO TEÓRICO

El fenómeno de intercambio iónico se describe a través de las siguientes etapas<sup>4</sup>:

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 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 las cinco etapas descritas, 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.

Una característica importante del intercambio iónico es que éste 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).

Las operaciones de intercambio iónico se pueden llevar a cabo en sistemas agitados, que consisten de un recipiente de base circular donde el sólido se pone en contacto con una solución acuosa conteniendo los iones a intercambiar. La mezcla sólido-líquido es agitada para acelerar la difusión de las especies químicas. Consideremos el siguiente sistema: una masa ( $W$ ) de partículas esféricas de resina de radio uniforme ( $R$ ) conteniendo al ion B es sumergida en un volumen de solución ( $V$ ) acuosa de un electrolito AY de concentración inicial,  $C_0$ . Los iones A y B tienen el mismo signo y se van a intercambiar. La mezcla líquido-sólido es agitada 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.

Ambas fases, líquida y sólida, ofrecen resistencia al transporte de iones. La fase que ofrece mayor resistencia es la que controla la cinética de intercambio iónico. Una agitación vigorosa del medio fluido reduce la resistencia a la difusión en la película del líquido que rodea el sólido y es la difusión en la fase sólida quien controla el proceso global de intercambio.

### Modelo de difusión cuasi homogéneo

Este modelo de difusión considera que el sólido y el líquido inmerso en él se comportan como una pseudo fase homogénea. Los iones que llegan a la superficie externa del sólido son intercambiados instantáneamente y luego éstos se difunden hacia el interior del sólido.

Las ecuaciones matemáticas del balance de materia para el ion A tanto en las fases sólida y líquida, que describen a un sistema agitado son:

**Fase sólida**, sin considerar efectos convectivos:

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

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

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

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

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

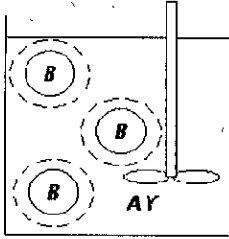
La ecuación (2a) indica que inicialmente el sólido no contiene iones A. La condición (2b) considera que la concentración del ion en el centro de la partícula debe tener algún valor pero por el momento es desconocida. La ecuación (2c) se obtiene de un balance de materia en la película de líquido que rodea la partícula suponiendo que no hay acumulación, donde  $k_f$  es el coeficiente de película de transferencia de masa.

En la interfase sólido-líquido suponemos que el ion A se distribuye entre las fases bajo condiciones de equilibrio. La distribución del ion está determinada por la pseudo constante K de la ecuación (2d) cuando las concentraciones de los iones es pequeña (isoterma de equilibrio lineal):

Distribución lineal en la interfase(i):

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

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



**Figura 1:** Intercambio iónico entre resinas con iones B y una solución agitada de electrolito AY. La película líquida adherida a la partícula se muestra como líneas punteadas.

**Fase líquida,** suponiendo partículas esféricas de radio R y densidad  $\rho_s$ :

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

El número de partículas es  $W/(4/3)\pi R^3 \rho_s$

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

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

Detalles de la solución del sistema de ecuaciones 1, 2, 3 y 4 se presentan en la bibliografía<sup>1,6</sup>. Desde el punto de vista práctico, es conveniente trabajar con la solución que se obtiene para la concentración del ion en la fase líquida,  $C_L$ . En este caso, la solución matemática es:

$$\frac{C_L(\tau)}{C_0} = \frac{1}{1+L} + 6LN \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp(-b_j^2 \tau)}{G(b_j)} \quad (5a)$$

$$G(b_j) = \frac{b_j^4}{N} - (1+6L-N)b_j^2 + 9LN(1+L) \quad (5b)$$

$$L = \frac{WK}{V\rho_s} \quad (5c)$$

$$N = \frac{Rk_f}{DK} \quad (5d)$$

$$\tau = \frac{D}{R^2} t \quad (5e)$$

En estas ecuaciones  $b_j$  son las raíces que se obtienen de la solución de la ecuación:

$$\frac{\tan(b_j)}{b_j} = \frac{b_j^2 - 3LN}{b_j^2(1-N) - 3LN} \quad (6)$$

Para tiempos de contacto infinitamente largos obtenemos de la ecuación 5a:

$$\tau \Rightarrow \infty \quad \frac{C_L(\infty)}{C_0} = \frac{1}{1+L} \quad (7)$$

El parámetro N definido en la ecuación (5d) representa la relación entre la resistencia a la difusión en el sólido a la resistencia a la difusión en la película de líquido circundando el sólido. Valores pequeños de N indican que la cinética de intercambio iónico es controlado por la resistencia de la película de líquido, mientras que valores de N grandes indican que la resistencia en la partícula del sólido controla el proceso. La velocidad de agitación del medio fluido afecta al valor de N.

**Modelo de difusión controlada por la resistencia de la película líquida**

Si las partículas de sólido son muy pequeñas, puede suponerse que los iones intercambiados en la superficie se difunden instantáneamente hacia el interior del sólido, es decir la resistencia en el sólido es cero y el proceso global es controlado por la resistencia de la película que rodea la partícula de sólido. Este caso corresponde a N=0 en el modelo cuasi homogéneo, condición que no puede aplicarse a la ecuación 5a por lo que es necesario replantear las ecuaciones diferenciales de balance de materia.

### Balance macroscópico en el sólido:

$$V_p \frac{dC_s}{dt} = A_p k_f (C_L - C_{Li}) \quad (8a)$$

Aquí  $C_s$  es una concentración promedio en el sólido

### Balance macroscópico en el líquido:

$$V \frac{dC_L}{dt} = -A_p N_p k_f (C_L - C_{Li}) \quad (8b)$$

Donde  $N_p$ ,  $A_p$  y  $V_p$  representan el número de partículas, el área y el volumen de una partícula de forma esférica, respectivamente. En la interfase sólido-líquido se supone un estado de equilibrio:

$$C_s(t) = K C_{Li}(t) \quad (8c)$$

Las condiciones iniciales son:

$$t=0 \quad C_s(0) = 0 \\ C_L(0) = C_0 \quad (8d)$$

Aplicando la técnica de la Transformada de Laplace<sup>7</sup> al sistema de ecuaciones obtenemos después de arreglar y reemplazar las condiciones iniciales:

$$\left(s + \frac{\alpha}{K}\right) \bar{C}_s = \alpha \bar{C}_L \\ (s + \beta) \bar{C}_L = C_0 + \frac{\beta}{K} \bar{C}_s$$

$\bar{C}_s$  y  $\bar{C}_L$  son variables en el plano de Laplace

Donde  $\alpha = 3 k_f / R$  y  $\beta = \alpha L / K$  y,  $L$  es el

mismo de la ecuación 5c. Combinando las dos últimas ecuaciones, obtenemos la solución en el plano de Laplace:

$$\bar{C}_s = \frac{\alpha K C_0}{Ks^2 + (\alpha + K\beta)s} \\ \bar{C}_L = \frac{C_0}{s + \beta} + \frac{\beta}{s + \beta} \left( \frac{\alpha C_0}{Ks^2 + (\alpha + K\beta)s} \right)$$

La solución final se obtiene aplicando la fórmula de expansión de Heaviside<sup>7</sup>. La concentración en la fase líquida es:

$$\frac{C_L}{C_0} = \frac{1}{1+L} + \frac{L}{1+L} e^{-\frac{3(1+L)k_f L}{K\alpha} t} \quad (9)$$

Para tiempos muy largos obtenemos el mismo resultado que el modelo cuasi homogéneo, ecuación 7.

## PARTE EXPERIMENTAL

La cinética de intercambio iónico es seguida en función del tiempo para el ion bicromato  $Cr_2O_7^{2-}$  cuya concentración es reportada en cantidades equivalentes de  $Cr^{6+}$  y que se han determinado mediante técnicas espectrofotométricas. La resina aniónica utilizada es del tipo DOWEX 1X4 con una capacidad de 1.1 meq/mL en la forma de cloruro y tamaño de partícula mesh -50 = 1%. El procedimiento y la técnica de análisis son similares a las que se detallan en un trabajo anterior<sup>2</sup>.

La tabla N.º 1 resume las condiciones de operación para las 8 pruebas realizadas. Las tablas N.º 2, 3 y 4 presentan la concentración del ion en el líquido como una fracción de la concentración inicial en función del tiempo.

**Tabla N.º 1** Condiciones de operación para las pruebas de intercambio iónico en sistemas agitados. Resina DOWEX 1X4 mesh -50=1%

Prueba	Velocidad agitación rpm	Peso de resina (gramos)	Volumen de solución (mililitros)	Concentración inicial de Cr (ppm)	Temperatura (°C)	pH
1	250	0.1	250	50	20.9-22.5	3.3-3.1
2	250	0.2	250	50	21.7-23.1	3.5-2.4
3	250	0.3	250	50	22.1-24.8	3.5-2.4
4	250	0.4	250	50	22.5-24.3	3.7-2.7
5	250	0.5	250	50	20	no registrado
6	250	0.75	250	50	20	no registrado
7	250	0.8	250	100	20.8-22.7	3.6-2.8
8	250	0.8	250	200	21.7-23.4	3.4-3.3

**Tabla N.º 2.** Cinética de intercambio en sistema agitado. Fracción de concentración de Cr<sup>6+</sup> remanente en el líquido como función del tiempo.

Tiempo(s)	C / C <sub>0</sub>			
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
0	1.000	1.000	1.000	1.000
150	0.952	0.968	0.922	0.865
300	0.926	0.895	0.838	0.794
450	0.893	0.945	0.827	0.735
600	0.888	0.945	0.735	0.779
750	0.752	0.937	0.724	0.655
900	0.859	0.695	0.648	0.657
1050	0.859	0.737	0.625	0.512
1200	0.853	0.728	0.566	0.509
1500	0.829	0.625	0.602	0.486
1800	0.794	0.625	0.564	0.469
2100	0.741	0.596	0.413	0.343
2400	0.716	0.516	0.392	0.604
2700	0.672	0.491	0.314	0.246
3000	0.644	0.411	0.280	0.234
3300	0.625	0.385	0.221	0.215
3600	0.598	0.337	0.188	0.149
7200	0.522	0.158	0.109	0.006
10800	0.385	0.116	0.053	0.002
86400	0.358	0.114	0.044	

**Tabla N.º 3.** Cinética de intercambio en sistema agitado. Fracción de concentración de Cr<sup>6+</sup> remanente en el líquido como función del tiempo.

Tiempo(s)	C / C <sub>0</sub>	
	Prueba 5	Prueba 6
0	1.000	1.000
600	0.621	0.500
1200	0.437	0.281
1800	0.281	0.148
2400	0.206	0.071
3000	0.125	0.030
3600	0.092	0.020
4200	0.071	0.020
4800	0.061	0.020
5400	0.061	0.020
6000	0.050	

**Tratamiento numérico de los datos experimentales**

Ambas ecuaciones 5a y 9 de los modelos cuasi homogéneo y de difusión en la película líquida respectivamente revelan que la cinética

**Tabla N.º 4.** Cinética de intercambio en sistema agitado. Fracción de concentración de Cr<sup>6+</sup> remanente en el líquido como función del tiempo.

Tiempo(s)	C / C <sub>0</sub>	
	Prueba 7	Prueba 8
0	1.000	1.000
150	0.932	0.962
300	0.724	0.843
450	0.665	0.911
600	0.547	0.812
750	0.447	0.610
900	0.385	0.550
1050	0.332	0.435
1200	0.205	0.383
1500	0.180	0.220
1800	0.155	0.188
2100	0.034	0.125
2400	0.031	0.096
2700	0.037	0.096
3000	0.047	0.070
3300	0.006	0.067
3600	0.043	0.032
7200	0.043	0.029
10800	0.047	0.077

de intercambio iónico varía de forma exponencial cuando este es controlado por procesos de difusión ordinaria. La Figura N.º 2 muestra la fracción de concentración remanente en función del tiempo de acuerdo al modelo cuasi homogéneo para diferentes valores del parámetro N. Se nota que para valores de N cercanos a cero (resistencia en el sólido despreciable comparado a la del líquido) la fracción de concentración varía linealmente con el tiempo. Así mismo, el modelo de difusión controlado por la película de líquido, predice un comportamiento lineal cuando el coeficiente de transferencia de masa tiende a cero (pobre agitación del fluido). Esto se deduce al observar que  $e^{-x} \approx 1-x$  cuando el término exponencial de la ecuación 9 tiende a cero. De los dos modelos teóricos examinados, el modelo cuasi homogéneo es más realista por cuanto considera que ambas resistencias, fases sólida y líquida en proporción relativa, controlan la difusión de las especies químicas. Por otro lado, el modelo cuasi homogéneo es más difícil de tratar numéricamente ya que requiere el conocimiento previo de la relación  $D/R^2$  que afecta a la variable independiente como se muestra en la ecuación 5e.

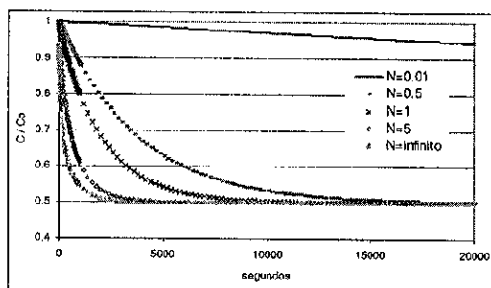


Figura N.º 2. Fracción de concentración remanente en el líquido, en función del tiempo según el modelo cuasi homogéneo suponiendo  $L=1$  y  $D/R^2 = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

### Modelo de difusión controlada por la película de líquido circundando la partícula de sólido

Los datos experimentales de las pruebas 1 al 8 que aparecen en las Tablas N.º 2, N.º 3 y N.º 4 son ajustados mediante un análisis de regresión no lineal al modelo:

$$\frac{C_L}{C_0} = \frac{C_L(\infty)}{C_0} + \left(1 - \frac{C_L(\infty)}{C_0}\right) e^{-Bt}$$

donde:

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

$$\text{y } B = \frac{3(1+L)k_f}{KR} \quad (10)$$

La relación  $\frac{C_L(\infty)}{C_0}$  se determina experimentalmente y el parámetro  $L$  se calcula de la ecuación 7. El coeficiente  $B$  se determina por regresión no lineal. La constante de distribu-

ción  $K$  se calcula de la ecuación 5c y el coeficiente de transferencia de masa  $k_f$  de la ecuación 10. Los resultados se muestran en la Tabla N.º 5. Así mismo, se han calculado del modelo el tiempo ( $t_{0.5}$ ) necesario para alcanzar una fracción de aproximación al equilibrio ( $F$ ) igual al 50%. La fracción  $F$  se define como:

$$F(t) = \frac{\frac{C_L(t)}{C_0} - \frac{C_L(\infty)}{C_0}}{1 - \frac{C_L(\infty)}{C_0}} \quad (11)$$

### Modelo de difusión cuasi homogéneo

Para el análisis de los datos experimentales con el modelo de difusión cuasi homogéneo se requiere el conocimiento previo del coeficiente difusión  $D$ , debido a que este acompaña a la variable independiente como se observa de la ecuación 5e. El coeficiente de difusión en el sólido debe determinarse experimentalmente para condiciones de agitación lo suficientemente grande para eliminar la resistencia a la difusión en el líquido. Utilizando el modelo cuasi homogéneo para  $N \Rightarrow \infty$  un análisis de regresión nos permitiría determinar el coeficiente de difusión. Debido a que no contamos con el equipo para alcanzar velocidades de agitación del orden de 2000 rpm ( $N \Rightarrow \infty$ ) hemos desarrollado el siguiente procedimiento de cálculo para estimar un orden de magnitud de la relación  $D/R^2$  para cada prueba experimental de parámetro  $L$  conocido:

1. Estimar  $t_{0.5}$  haciendo  $F=0.5$  de los datos experimentales
2. Para  $N$  de 0.01 hasta 1.0 calculamos del modelo cuasi homogéneo  $\tau_{0.5}$ .
3. De la ecuación 12 calculamos  $D/R^2$ :

Tabla N.º 5. Parámetros calculados con el modelo de difusión en la película.

Prueba	$C_L(\infty)/C_0$ experimental	$L$ calculado	$B$ calculado	$t_{0.5}$ (seg) calculado	$K/\rho_s$ calculado	$k_f/\rho_s$ calculado
1	0.358	1.793	2.564E-04	2703	4483	2.74E-03
2	0.114	7.772	3.290E-04	2107	9715	2.43E-03
3	0.044	21.727	4.540E-04	1527	18106	2.41E-03
4	0.002	499	4.743E-04	1461	311875	1.97E-03
5	0.05	19	7.945E-04	872.4	9500	2.52E-03
6	0.02	49	1.160E-03	597.4	16333	2.53E-03
7	0.043	22.256	1.200E-03	577.5	6955	2.39E-03
8	0.029	33.483	1.163E-03	595.7	10463	2.35E-03

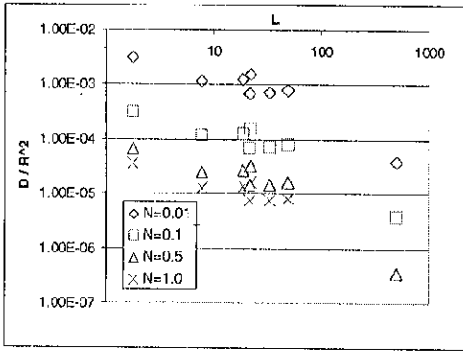


Figura N.º 3. Relación  $D/R^2$  en función de  $N$  y  $L$ , calculado del modelo cuasi homogéneo con datos experimentales de  $L$  y  $t_{0.5}$ .

$$\frac{D}{R^2} = \frac{\tau_{0.5}}{t_{0.5}} \quad (12)$$

Los resultados se muestran en la Figura N.º 3. La gráfica permite observar como los puntos se ubican en una banda de  $D/R^2 = 10^{-4}$  a  $10^{-5}$  independiente de  $L$  y  $N$ . Como el coeficiente de difusión debe ser independiente de la velocidad de agitación hemos calculado el promedio de los 15 puntos que se ubican en la banda de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ . No hemos tomado en cuenta los puntos correspondientes a  $N=0.01$  por cuanto esto implicaría aproximarnos al modelo de difusión controlado por la resistencia en la película de líquido. El valor promedio es  $D/R^2 = 3.6 \times 10^{-5}$ .

Finalmente, conocido el parámetro  $L$  que es el mismo que aparece en la Tabla N.º 5, procedemos a determinar el parámetro  $N$  que mejor correlacione los datos experimentales de  $C_L/C_0$  con los valores calculados de la ecuación 5a. Los resultados se dan en la Tabla N.º 6, donde se muestran valores gruesos de  $N$  ya que éstos no son determinados por un análisis de regresión debido a la incertidumbre introducida en la determinación del coeficiente de difusión.

La última columna de la tabla N.º 6 se calcula de la ecuación 5d arreglada como sigue:

$$\frac{k_f}{\rho_s} = N \left( \frac{K}{\rho_s} \right) \left( \frac{D}{R^2} \right) R$$

Tabla N.º 6. Parámetros calculados con el modelo de difusión cuasi homogéneo

Prueba	$D/R^2$ calculado	$L$ calculado	$N$ aproximado	$K/\rho_s$ calculado	$k_f/\rho_s$ calculado
1	3.6E-05	1.793	1	4483	3.23E-03
2	3.6E-05	7.772	0.5	9715	3.50E-03
3	3.6E-05	21.727	0.2	18106	2.61E-03
4	3.6E-05	499	0.01	311875	2.25E-03
5	3.6E-05	19	0.45	9500	3.03E-03
6	3.6E-05	49	0.25	16333	2.94E-03
7	3.6E-05	22.256	0.5	6955	2.50E-03
8	3.6E-05	33.463	0.25	10463	1.88E-03

Donde el radio de la partícula se toma igual a 0.02 cms que es el promedio entre las mallas 40 y 50.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 muestran la gráfica de la concentración experimental frente a la concentración calculada con las ecuaciones teóricas.

Las gráficas de las figuras 5, 6, 7, 10 y 11 muestran una variación irregular de los datos experimentales. Esto puede deberse principalmente a errores en la toma de la muestra para su análisis en el espectro fotómetro. Durante la cinética de intercambio se ha detectado una disminución, máximo de una unidad, del pH en todas las pruebas, excepto en las pruebas 5 y 6 que no fueron registrados. Así mismo, se ha detectado un incremento de hasta 3 grados centígrados en la temperatura. La variación de la temperatura se considera insuficiente para afectar la cinética de intercambio iónico, pero es recomendable acondicionar el equipo experimental con baños controlados de temperatura fija.

La tabla N.º 7 muestra que el tiempo experimental  $t_{0.5}$  para alcanzar una fracción de aproximación al equilibrio igual al 50% ( $F=0.5$ ) depende del peso de la resina y de la concentración inicial equivalente de  $Cr^6$ . Para una misma concentración inicial, el aumento en el peso de resina disminuye el tiempo de aproximación al equilibrio (pruebas 1 al 6). Por otro lado, para un mismo peso de resina el aumento de la concentración inicial del ion a intercambiar aumenta el tiempo  $t_{0.5}$  (pruebas 8 y 9).

**Tabla N° 7** Cinética de intercambio para ion  $Cr_2O_7^-$  en función del peso de resina y de la concentración inicial equivalente de  $Cr^{+6}$

Prueba	Peso de resina gramos	Concentración inicial, ppm	$t_{0.5}$ (seg) experimental
1	0.10	50	2652
2	0.20	50	2246
3	0.30	50	1459
4	0.40	50	1200
5	0.50	50	913
6	0.75	50	588
7	0.80	100	639
8	0.80	200	947

La velocidad de agitación de trabajo es de 250 rpm y se puede considerar relativamente baja que es de esperar que la resistencia en la película líquida que rodea al sólido es de mayor importancia que la resistencia en el interior del sólido. Bajo estas condiciones, el modelo de difusión controlada por la resistencia en la película exterior puede representar a los datos experimentales. Los resultados del ajuste se observa en las figuras 4 al 11, y se considera aceptable. La tabla 5 presenta la relación  $k/\rho_s$  donde se muestra una aparente variación del coeficiente de transferencia de masa con el peso de resina a pesar de que la velocidad de agitación se mantuvo constante en 250 rpm. Esta variación puede deberse a la inexactitud en la determinación experimental de la relación de concentraciones.

$$C_L(\infty)/C_0$$

Aunque se observa una variación del 40% entre el menor y el mayor coeficiente, se establece un orden de magnitud de  $2 \times 10^{-3}$  para la relación  $k/\rho_s$ .

Si bien, el análisis de los datos experimentales con el modelo de difusión controlada por la película es bastante sencillo, este resulta ser poco realista, por cuanto no se debe despreciar *a priori* la resistencia en el sólido sin tener información experimental relevante. El modelo de difusión cuasi homogéneo considera que la cinética de intercambio está determinada por la relación entre la resistencia en la fase sólida a la resistencia en la fase líquida como se observa de la ecuación 5d arreglada:

$$N = \frac{w}{K_t} = \frac{\text{resistencia en el sólido}}{\text{resistencia en el líquido}}$$

Cuando  $N=0$ , la resistencia en el líquido es infinitamente grande y el modelo cuasi homogéneo y de difusión controlada por la película dan los mismos resultados.

La aplicación del modelo cuasi homogéneo a los datos experimentales obtenidos a una velocidad de agitación de 250 rpm presume un valor de  $N$  pequeño, pero no lo suficiente para despreciar la resistencia en la fase sólida. Para el ajuste, buscamos  $N$  en el rango  $0.01 \leq N \leq 1$ . Los resultados se dan en la tabla N° 6 y en las en las figuras 4 a 11. De las figuras se observa que el modelo cuasi homogéneo correlaciona los datos experimentales para valores de  $N$  que están lejos de despreciar la resistencia en el sólido ( $N=0$ ) a excepción de la prueba 4, figura 7.

La tabla 6 muestra que el coeficiente de transferencia de masa estimado por el modelo cuasi homogéneo es ligeramente mayor que el estimado por el modelo de difusión en la película, como es de esperar, por cuanto la velocidad de agitación no es cero ( $N=0$ ).

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los datos experimentales muestran que el tiempo ( $t_{0.5}$ ) necesario para alcanzar una fracción de aproximación al equilibrio igual a 0.5 disminuye con el aumento del peso del sólido intercambiador. Así mismo, la concentración inicial del ion a intercambiar afecta al tiempo ( $t_{0.5}$ ), a mayor concentración mayor es el tiempo de reacción. De acuerdo a los datos, el pH de la solución disminuye al final del proceso de intercambio iónico.

Para lograr una reducción en la concentración hasta 1 ppm partiendo de una solución inicial de concentración inicial igual a 50 ppm, se debe emplear un peso de resina mínimo de 0.75 gramos para que el tiempo de reacción sea de alrededor de 1 hora.

El modelo de difusión controlada por la resistencia en la película líquida circundando la partícula del sólido, puede utilizarse para ha-

cer predicciones inmediatas acerca de la cinética de intercambio iónico. Sin embargo, este modelo es poco realista y es preferible trabajar con el modelo cuasi homogéneo siempre que se conozca el coeficiente de difusión en el sólido a través de experimentos independientes.

Para estimar un coeficiente efectivo de difusión en el sólido se recomienda realizar experimentos a velocidad de agitación lo suficientemente grande (alrededor de 2000 rpm), siempre que el dispositivo mecánico usado para agitar no destruya las partículas de sólido, y luego a través de un análisis de regresión obtener el coeficiente de difusión con el modelo cuasi homogéneo para cuando  $N \Rightarrow \infty$ .

## NOMENCLATURA

- $C_s$  Concentración en el sólido, mol/cm<sup>3</sup> de partícula.
- $C_L$  Concentración en el líquido, mol/cm<sup>3</sup> de líquido.
- D Coeficiente de difusión en la partícula, cm<sup>2</sup>/s.
- K Pseudo constante de equilibrio, sin dimensiones.
- $k_f$  Coeficiente de transferencia de masa en la película de líquido, mol/cm<sup>2</sup> s (mol/cm<sup>3</sup>).
- L Parámetro sin dimensiones, igual a  $W / r_s V$
- 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 tiempo, s.
- V Volumen de solución, cm<sup>3</sup>.
- W Peso de resina, g.
- $r_s$  Densidad de la partícula, g/cm<sup>3</sup>.
- t Variable sin dimensiones igual a  $D t / R^2$

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Armijo J., *Rev. P. de Química e Ingeniería Química*, 5, 3, 2002.
- [2] Armijo J., D. Rivero, D. Delmás; *Rev. P. de Química e Ingeniería Química*, 6, 3, 2003.
- [3] Bosinco S., Guibal E. Roussy J, Le Cloire P, «Adsorption of Hexavalent chromium on chitosan beds; Sorption isotherms and kinetics» *Third International Conference on Minerals Bioprocessing and Biorecovery/Bioremediation in Mining*, Big Sky, Montana August 25-30, 1966.
- [4] Helfferich F., *Ion Exchange*, Mc Graw Hill Book Co., pp. 250-287, 1962.
- [5] Helfferich F., *Ion Exchange*, Mc Graw Hill Book Co., pp. 26-66, 1962.
- [6] Huang T. Ch. and Li K.Y., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12, 50, 1973.
- [7] Seinfeld J. H. and Lapidus L. *Mathematical Methods in Chemical Engineering, The Laplace Transform*, Vol. 3 Prentice Hall Inc., pp. 46, 1974.