

Estudio cinético del sistema cadmio-hidrógeno sobre resinas sintéticas bajo control de la fase sólida

*Erika Prieto, Idelfonso Arrieta, Arelis López, Carmen Sarmiento y César García**

*Ciclo Básico de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química
y División de Postgrado de Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia,
Apartado 526. Maracaibo, Venezuela.*

Recibido: 15-09-99 Aceptado: 27-08-01

Resumen

En esta investigación se propuso ajustar la cinética experimental del sistema iónico $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+\text{-Cl}^-$ bajo diferentes condiciones operacionales en función de la Segunda Ley de Fick con un coeficiente de difusividad efectivo expresado por los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Gilliland. La data experimental incluye ensayos por carga en un rango de concentraciones de Cd^{++} entre 2 y 20 ppm, temperaturas entre 25°C y 45°C y las resinas Amberlite IR-120 de 8% DVB tamaño -30+40, Amberlite IR-122 de 10% DVB tamaño -30+40, Dowex 50W de 8% DVB tamaño -50+60 y -100+200, Chelex 100 tamaño -50+60 e IRC-718 tamaño-40+50. La metodología numérica combina el método de colocación ortogonal para la resolución de las ecuaciones en derivadas parciales y el método de Nelder y Mead para la optimización de los parámetros de transferencia α_i y β_i . Los resultados demuestran que los modelos de Langmuir, Gilliland y Freundlich interpretan adecuadamente la cinética del sistema $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+\text{-Cl}^-$ en un rango de errores entre 10^{-7} y 10^{-4} .

Palabras clave: Adsorción; cinética iónica; coeficiente de difusión; intercambio iónico.

Ion-exchange kinetics of Cadmium-Hydrogen with synthetic resins under solid phase control

Abstract

The main purpose of this research work is to fit the experimental kinetics of $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+\text{-Cl}^-$ system under different operational conditions in function of second law of Fick with an effective diffusion coefficient given by the models of Langmuir, Freundlich, Temkin and Gilliland. The experimental data includes runs by batch, with a range of solution concentrations between 2 and 20 ppm, temperatures between 25°C and 45°C, and the resins Amberlite IR-120 of 8% DVB mesh -30+40, Amberlite IR-122 of 10% DVB mesh -30+40, Dowex 50W of 8% DVB mesh -50+60 and -100+200, Chelex 100 mesh -50+60 and IRC-718 mesh -40+50. The numeric methodology combines the method of orthogonal collocation for the resolution of partial differential equations and the method of Nelder and Mead for the optimization of α_i and β_i parameters. The results show that the models of Langmuir, Gilliland and Freundlich fit quite well the kinetics of $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+\text{-Cl}^-$ system over a range of errors between 10^{-7} and 10^{-4} .

Key words: Adsorption; diffusion coefficient; ion-exchange; ionic kinetics.

*Autor para la correspondencia. E-mail: cgarcia@luz.ve

Introducción

La cinética de intercambio iónico de diferente movilidad iniciada por un gradiente de concentración puede ser interpretado cualitativa y cuantitativamente por uno o más mecanismos de transferencia de masa; en ausencia de convección ocurre por los efectos simultáneos de difusión y migración iónica. Así puede ser controlada por difusión-migración entre la solución acuosa y la superficie del intercambiador, por difusión-migración dentro de la resina misma o por una combinación de ambas resistencias (1-6).

En general, la difusión-migración dentro de la partícula será el proceso controlante cuando la transferencia de iones a la superficie del intercambiador tiene lugar más rápidamente que dentro de la fase sólida, en caso contrario controla la fase líquida. En la práctica operacional, las siguientes variables favorecen el control de la fase sólida: 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 de las resinas sintéticas o contenido de DVB; v) Grandes tamaños de iones o iones multivalentes. Entre otros criterios predictivos del control del mecanismo de transferencia, Boyd et al. (7) concluyeron que la cinética de intercambio iónico para soluciones de concentración mayor a 0,10 M es controlada por la fase sólida mientras para soluciones de concentración menor a 0,0030 M es controlada por la fase líquida circundante a las partículas de resina.

El intercambio de dos especies cargadas tiende a generar un campo electrostático alterando los flujos puramente difusionales. En la medida que el ion más rápido tiende a migrar a mayor velocidad, la acumulación de cargas produce el campo eléctrico que reduce la velocidad del ion más rápido y acelera el ion más lento, estableciéndose la equivalencia de los flujos iónicos requeridos para mantener la condición de electroneu-

tralidad. Tal proceso puede describirse por las ecuaciones de transporte de Nernst-Planck (8, 9) que toma en consideración el efecto de las fuerzas eléctricas dentro del sistema iónico; el balance diferencial de materiales para la distribución iónica en geometría esférica en una partícula de intercambio binario controlado por interdifusión y migración y bajo las limitaciones del modelo de Helfferich y Plesset (1), puede escribirse así:

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_{AB} \frac{\partial X_A}{\partial r} \right) \right] \quad [1]$$

donde X_A es la fracción iónica equivalente del ion entrante a la resina, D_{AB} es el coeficiente de difusividad efectiva del sistema $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ la fase sólida, con la expresión tipo Langmuir:

$$D_{AB} = D_A \frac{(1 + \beta X_A)}{(1 + \alpha X_A)} \quad [2]$$

donde D_A es el coeficiente de difusividad del ion Cadmio en la resina y α, β son los parámetros de transferencia de masa.

Otros autores (10-16) han propuesto expresiones para la difusividad efectiva en analogía a las relaciones de equilibrio derivadas de los mecanismos de los procesos de sorción (adsorción e intercambio iónico):

$$\text{Ecuación tipo Freundlich, } D_{AB} = D_A \alpha X_A^{1/\beta} \quad [3]$$

$$\text{Ecuación tipo Temkin, } D_{AB} = D_A \alpha \ln(\beta X_A) \quad [4]$$

$$\text{Ecuación tipo Gilliland, } D_{AB} = D_A \alpha e^{\beta X_A} \quad [5]$$

El objetivo de esta investigación es desarrollar un modelo diferencial de transferencia de masa bajo control de la fase sólida, según las expresiones de la Difusividad efectiva de Langmuir, Freundlich, Temkin o Gilliland, por optimización de los parámetros α y β a partir de datos experimentales de la cinética del sistema iónico $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ sobre las resinas sintéticas Amberlite IR-120, Amber-

lite IR-122, Dowex 50W-x8, Chelex 100 e IR-C-718 para un amplio rango de condiciones operacionales. El sistema iónico seleccionado, ha sido objeto de investigaciones por los autores (17) debido al interés y preocupación mundial ante el creciente contenido de Cadmio en la atmósfera y cuerpos de aguas por la acción combinada del hombre y la naturaleza. En el Lago de Maracaibo hacia la Bahía de El Tablazo los niveles de Cadmio disuelto se han incrementado significativamente desde 10,1 µg/L en 1978 a 325 µg/L en 1991 (18).

Fundamentos teóricos

En el modelo de transferencia de masa bajo control de la fase sólida par, el sistema iónico $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ se asume: i) Volumen de solución infinito tal que la concentración del ion entrante no varía apreciablemente con el tiempo de contacto solución-resina; ii) La resistencia a la transferencia alrededor de las partículas es despreciable, tal que la concentración a la superficie es constante y en equilibrio con la fase líquida; iii) La cinética de sorción en sólidos de geometría esférica, despreciando la difusión en las direcciones angulares y con un coeficiente de difusividad efectiva para el sistema iónico, puede expresarse por la Ecuación 1; y v) Distribución simétrica del perfil de concentración a través del volumen de la partícula, con valores finitos de la concentración del ion intercambiable hacia el centro de la partícula.

Al sustituir las expresiones de difusividad efectiva según las ecuaciones de Langmuir, Freundlich, Temkin y Gilliland en la ecuación número 1 se obtienen respectivamente:

$$\frac{\partial X_A}{\partial t^*} = \frac{1 + \beta_1 X_A}{1 + \alpha_1 X_A} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{-2} \frac{\partial X_A}{\partial r} \right) + \frac{\beta_1 - \alpha_1}{(1 + \alpha_1 X_A)^2} \left(\frac{\partial X_A}{\partial r} \right)^2 \quad [6]$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial t^*} = \alpha_2 X_A^{1/\beta_2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{-2} \frac{\partial X_A}{\partial r} \right) + \frac{X_A^{1-\beta_2/\beta_2}}{\beta_2} \left(\frac{\partial X_A}{\partial r} \right)^2 \quad [7]$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial t^*} = \alpha_3 \ln \beta_3 X_A \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{-2} \frac{\partial X_A}{\partial r} \right) + \frac{\alpha_3}{X_A} \left(\frac{\partial X_A}{\partial r} \right)^2 \quad [8]$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial t^*} = \alpha_4 e^{\beta_4 X_A} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{-2} \frac{\partial X_A}{\partial r} \right) + \alpha_4 \beta_4 e^{\beta_4 X_A} \left(\frac{\partial X_A}{\partial r} \right)^2 \quad [9]$$

donde t^* representa el Número de Fourier de transferencia de masa dado por $t^* = D_A t / R^2$, D_A es la difusividad del Cadmio en la resina, t el tiempo de contacto solución-resina, R el radio promedio de la partícula, \bar{r} posición adimensional en la dirección radial = r/R , α_i y β_i los parámetros característicos de las ecuaciones 2-5.

De acuerdo a las consideraciones previas y por el diseño de experimentos para la cinética $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ se establece que la resina inicialmente no contiene iones Cd^{++} y se encuentra saturada del ion H^+ , hacia la superficie se mantiene el valor de equilibrio con la solución externa y la distribución simétrica del perfil de concentración es simétrica. Esto permite establecer las siguientes condiciones:

$$x_A(\bar{r}, 0) = 0, \quad 0 \leq \bar{r} < 1, \quad [10]$$

$$x_A(1, t^*) = \lambda, \quad 0 < \lambda < 1 \quad [11]$$

$$\frac{\partial X_A}{\partial r} = 0, \quad \bar{r} = 0, \quad t^* > 0, \quad [12]$$

Aplicando el método de colocación ortogonal (19) para distribución simétrica de la fracción iónica equivalente del Cadmio, las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales no lineales, 2 a 5 se transforman

en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dX_{Aj}}{dt^*} = \frac{1 + \beta_1 X_{Aj}}{1 + \alpha_1 X_{Aj}} \sum_{i=1}^{N-1} \beta_{ji} X_{Ai} + \frac{\beta_1 - \alpha_1}{(1 + \alpha_1 X_{Aj})^2} \left(\sum_{i=1}^{N-1} A_{ji} X_{Ai} \right)^2 \quad [13]$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt^*} = \alpha_2 \ln(\beta_2 X_{Aj}) \sum_{i=1}^{N-1} B_{ji} X_{Ai} + \frac{\alpha_2}{X_{Aj}} \left(\sum_{i=1}^{N-1} A_{ji} X_{Ai} \right)^2 \quad [14]$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt^*} = \alpha_3 X_{Aj}^{1/\beta_3} \sum_{i=1}^{N-1} B_{ji} X_{Ai} + \frac{\alpha_3 X_{Aj}^{1-\beta_3/\beta_3}}{\beta_3} \left(\sum_{i=1}^{N-1} A_{ji} X_{Ai} \right)^2 \quad [15]$$

$$\frac{dX_{Aj}}{dt^*} = \alpha_4 e^{\beta_4 X_{Aj}} \sum_{i=1}^{N-1} B_{ji} X_{Ai} + \alpha_4 \beta_4 e^{\beta_4 X_{Aj}} \left(\sum_{i=1}^{N-1} A_{ji} X_{Ai} \right)^2 \quad [16]$$

$$j = 1, \dots, N.$$

donde X_{Aj} corresponde a la fracción iónica equivalente del ion Cd^{++} en el punto de colocación ortogonal r_j para el tiempo adimensional de Fourier t^* . Las condiciones inicial y de borde a la superficie de la partícula a $r = R$, pueden escribirse así:

$$X_{Aj} = 0, \quad j = 1, \dots, N \quad \text{a} \quad t^* = 0 \quad [17]$$

$$X_{AN+1} = \lambda, \quad t^* > 0, \quad 0 < \lambda < 1 \quad [18]$$

La fracción iónica promedio del ion Cadmio en la partícula de geometría esférica puede aproximarse por la fórmula de cuadratura, así:

$$\bar{X}_A(t^*) = \int_0^R X_A(r, t) r^2 dr \bigg| \int_0^R dr = \frac{\sum_{j=1}^{N-1} W_j X_{Aj}}{\sum_{j=1}^{N-1} W_j} \quad [19]$$

Los parámetros α_i y β_i son estimados por el método de Nelder y Mead, usando el criterio de la minimización de una función objetivo definida como la suma de los cuadrados mínimos de las diferencias entre los valores experimentales y los valores calculados por el método de colocación ortogonal

$$\text{Función objetivo} = \delta_T^2 = \sum_{i=1}^n (X_{\text{exp}} - \bar{X}_{\text{calc}})^2 \quad [20]$$

Materiales y Métodos

Los datos experimentales de la cinética de intercambio iónico del sistema $\text{Cd}^{++}-\text{H}^+$ a ser interpretados por los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Gilliland, se realizaron por carga bajo control de pH, temperatura y agitación entre soluciones acuosas de CdCl_2 y las resinas sulfónicas Amberlite IR-120 de tamaño -30+40, Amberlite IR-122 de tamaño -30+40, Dowex 50W-X8 de tamaño -50+60 y Dowex 50W-X8 de tamaño -100+200 y las resinas quelatantes: Chelex 100 de tamaño -50+60 e IRC-718 de tamaño -40+50; rango de concentración de la solución acuosa entre 2 y 20 mg/L, temperaturas entre 25 y 45°C.

Resultados y Discusión

La Tabla 1 presenta los valores de difusividades del ion Cadmio a través de las resinas sulfónicas y quelatantes para una concentración externa de 2 ppm y temperaturas de 25°C, 35°C y 45°C; otros valores de difusividades para concentraciones de 10 y 20 ppm fueron reportados por Alvarez (19). De manera complementaria se indican las características físicas y de intercambio de las resinas, porcentaje de entrecruzamiento o porcentaje de Divinil-Benceno (DVB), densidad de partícula y capacidad de la resina en la forma iónica del Hidrógeno.

Tabla 1
Propiedades físicas y de transporte del sistema iónico $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$

Resina	% de Entrecruz.	Tamaño	Densidad g/mL	Capacidad meqH ⁺ /L	Difusividad del Cd ⁺⁺ en la resina @25°C	Difusividad @35°C	Difusividad @45°C
Amberlite IR-120	8	-30+40	1,26	3,55	$8,88 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$13,00 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$16,00 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s
Amberlite IR-122	10	-30+40	1,25	3,20	$6,26 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$7,14 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$10,10 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s
Dowex 50W	8	-50+60	1,12	3,66	$2,85 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$3,86 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$4,96 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s
Dowex 50W	8	-100+200	1,02	3,66	$2,56 \cdot 10^{-9}$ cm ² /s	$3,18 \cdot 10^{-9}$ cm ² /s	$4,42 \cdot 10^{-9}$ cm ² /s
Chelex 100	-	-50+60	0,85	2,00	$2,35 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$2,93 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$3,04 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s
IRC-718	-	-40+50	0,90	1,88	$5,22 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$5,48 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s	$5,61 \cdot 10^{-8}$ cm ² /s

Tabla 2
Ajuste de la cinética $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ sobre la resina Amberlite IR-120 de 8% DVB

Número de Fourier	Cinética experim.	Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich	Modelo de Temkin	Modelo de Gilliland
0,0000	0	0	0	0	0
0,0624	0,0127	0,0128	0,0129	0,0028	0,0127
0,1248	0,0157	0,0163	0,0162	0,0045	0,0162
0,1873	0,0183	0,0183	0,0183	0,0062	0,0182
0,2497	0,0202	0,0195	0,0195	0,0080	0,0195
0,3121	0,0207	0,0202	0,0203	0,0100	0,0203
0,3745	0,0209	0,0207	0,0208	0,0123	0,0207
0,4370	0,0209	0,0210	0,0211	0,0148	0,0211
0,4994	0,0211	0,0212	0,0213	0,0176	0,0213
0,7491	0,0211	0,0215	0,0216	0,0321	0,0215
0,8739	0,0216	0,0215	0,0216	0,0300	0,0216
Parámetro α_i		17,9265	1,7248	0,0015	0,7250
Parámetro β_i		-2,7611	4,7587	0,6693	1,0562
Error Cuadrático total		$1,3641 \cdot 10^{-6}$	$1,2809 \cdot 10^{-6}$	$9,5087 \cdot 10^{-6}$	$1,2406 \cdot 10^{-6}$

El ajuste entre la cinética experimental del sistema iónico $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ y la cinética calculada a través de un programa de computación en lenguaje C, que combina el método de colocación ortogonal para la resolución numérica de las ecuaciones en derivadas parciales y el método de Nelder y Mead para la optimización de los parámetros de transferencia α_i y β_i , en función del error cuadrático total δ_T^2 con variaciones entre 10^{-4} y 10^{-7} se presenta de manera ilustrativa en las Tablas 2-4 para las resinas Amberlite IR-120 de 8% DVB, Dowex 50W-x8 de tamaño -50+60 y Chelex 100 y bajo las condiciones de concentración externa 20 ppm y temperatura de 35°C.

De acuerdo a los resultados mostrados en las Tablas 2-4 el ajuste de la cinética $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ según el modelo de Langmuir

$D_{\text{Cd-H}} = D_{\text{Cd}} \left(\frac{1 + \beta x}{1 + \alpha x} \right)$ arrojó los siguientes valores de la relación $D_{\text{Cd}^{++}\text{-H}^+} / D_{\text{Cd}^{++}}$:

$$\frac{D_{\text{Cd}^{++}\text{-H}^+}}{D_{\text{Cd}^{++}}} = \frac{1 - 2,7611x}{1 + 17,9265x}, \text{ con}$$

$$\delta_T^2 = 1,3641x10^{-6}, \quad \text{Resina Amberlite}$$

$$\frac{D_{\text{Cd}^{++}\text{-H}^+}}{D_{\text{Cd}^{++}}} = \frac{1 - 9,4050x}{1 + 9,4050x}, \text{ con}$$

$$\delta_T^2 = 4,1572x10^{-7} \quad \text{Resina Dowex}$$

$$\frac{D_{\text{Cd}^{++}\text{-H}^+}}{D_{\text{Cd}^{++}}} = \frac{1 - 1,7118x}{1 + 3,0192x}, \text{ con}$$

$$\delta_T^2 = 2,4761x10^{-6} \quad \text{Resina Chelex}$$

Este modelo de Langmuir inicialmente propuesto para interpretar mecanismos de

Tabla 3
Ajuste de la cinética $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ sobre la resina Dowex 50W-x8, mesh -50+60

Número de Fourier	Cinética experim.	Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich	Modelo de Temkin	Modelo de Gilliland
0,0000	0	0	0	0	0
0,0624	0,0120	0,0116	0,0116	0,0018	0,0115
0,1248	0,0143	0,0146	0,0146	0,0028	0,0146
0,1871	0,0166	0,0164	0,0164	0,0038	0,0164
0,2495	0,0172	0,0174	0,0174	0,0048	0,0174
0,3119	0,0180	0,0180	0,0181	0,0066	0,0181
0,3743	0,0184	0,0184	0,0185	0,0073	0,0185
0,4367	0,0188	0,0187	0,0188	0,0088	0,0188
0,4990	0,0190	0,0188	0,0190	0,0105	0,0189
0,7485	0,0190	0,0191	0,0192	0,0198	0,0191
0,8733	0,0192	0,0192	0,0192	0,0264	0,0192
Parámetro α_i		9,4050	1,7617	$70125 \cdot 10^{-4}$	0,7526
Parámetro β_i		-9,4050	4,9578	0,0128	1,1687
Error Cuadrático total		$4,1572 \cdot 10^{-7}$	$4,0106 \cdot 10^{-7}$	0,0018	$5,3253 \cdot 10^{-7}$

adsorción coincide con el modelo de Helfferich desarrollado para mecanismos de intercambio iónico donde el parámetro β identifica relaciones de valencias iónicas $\beta = \left(\frac{Z_1}{Z_2} - 1\right)$ y el parámetro α vincula los coeficientes de autodifusividades de los iones intercambiantes $\alpha = \frac{z_1 D_1}{z_2 D_2} - 1$. En teoría

los parámetros de Helfferich (β , α) para las resinas señaladas a las condiciones de transferencia serían respectivamente (1, -0,9764), (1, -0,9937), (1, -0,9945); esta evidente desviación entre el modelo teórico y el modelo real radica en las consideraciones mismas de tal derivación, entre otras: i) Despreciar las interacciones del ion común; ii) Asumir los coeficientes de autodifusividad de los iones intercambiantes independientes de la composición iónica; iii) Despreciar los efectos del gradiente de concentración sobre los coeficientes de actividad iónica; iv) Asumir total ionización de los electrolitos en

solución. En general, los parámetros de transferencia α_i y β_i exhiben variabilidad con la concentración y temperatura del sistema iónico tal como se observa en las Figuras 1 y 2. Así, el parámetro α aumenta con el incremento de la temperatura hasta un valor máximo y comienza a disminuir manteniendo relativa estabilidad próxima a la unidad a pesar del aumento de la concentración externa del ion Cd^{++} en la solución; obviamente se destaca la mayor variabilidad del parámetro en el rango diluido y su dependencia con la temperatura. Por su parte, el parámetro β disminuye con incremento de temperatura en el rango diluido y se mantiene en valores cercanos a la unidad con el incremento de concentración y temperatura.

En las Figuras 3 y 4 se presentan los parámetros α y β respectivamente producto del ajuste de la cinética $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ sobre la resina quelatante Chelex 100. El parámetro α para concentraciones menores a 10 ppm varía sensiblemente con la temperatura entre

Tabla 4
Ajuste de la cinética $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ sobre la resina quelatante Chelex 100

Número de Fourier	Cinética experim.	Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich	Modelo de Temkin	Modelo de Gilliland
0,0000	0	0	0	0	0
0,0473	0,0129	0,0424	0,0126	0,0022	0,0123
0,0947	0,0155	0,0159	0,0159	0,0034	0,0158
0,1420	0,0167	0,0179	0,0179	0,0047	0,0178
0,1894	0,0196	0,0192	0,0192	0,0060	0,0192
0,2367	0,0205	0,0200	0,0200	0,0075	0,0200
0,2841	0,0210	0,0205	0,0205	0,0092	0,0205
0,3314	0,0210	0,0208	0,0209	0,0111	0,0208
0,3788	0,0212	0,0211	0,0211	0,0132	0,0211
0,5682	0,0215	0,0214	0,0214	0,0248	0,0214
0,6629	0,0215	0,0215	0,0215	0,0328	0,0215
Parámetro α_i		3,0192	1,8032	0,0012	0,9000
Parámetro β_i		-7118	5,9318	0,0500	1,0250
Error Cuadrático total		$2,4761 \cdot 10^{-6}$	$2,3425 \cdot 10^{-6}$	0,0012	$2,4447 \cdot 10^{-6}$

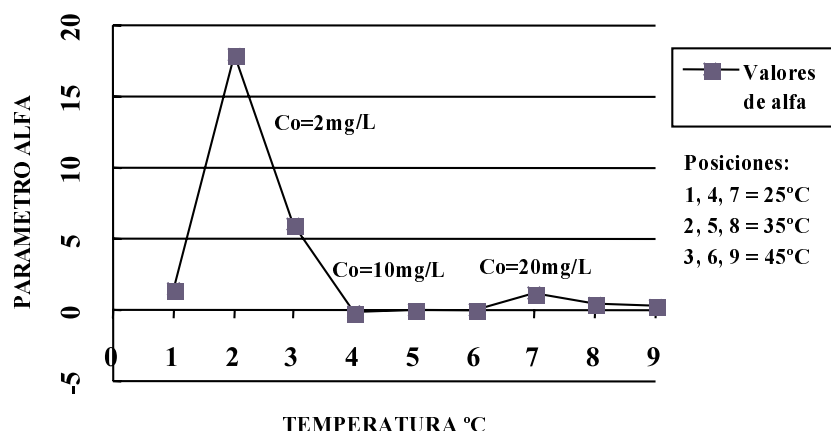


Figura 1. Variación del parámetro α del modelo de Langmuir y resina Amberlite IR-120, 8%DVB.

valores de 4 y -4, hasta estabilizarse en el entorno de 0 con el incremento de la concentración de Cd^{++} en solución. De igual manera, el parámetro β exhibe los mayores valores en el rango diluido y tiende a estabilizarse en valores cercanos a 2 con el aumento de concentración.

La data experimental del sistema iónico $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ bajo las diferentes condiciones operacionales de concentración externa y temperatura, resina sintética y quelatante, conduce a diferentes representaciones de transferencia solución acuosa-resina a través de los modelos analizados de Langmuir,

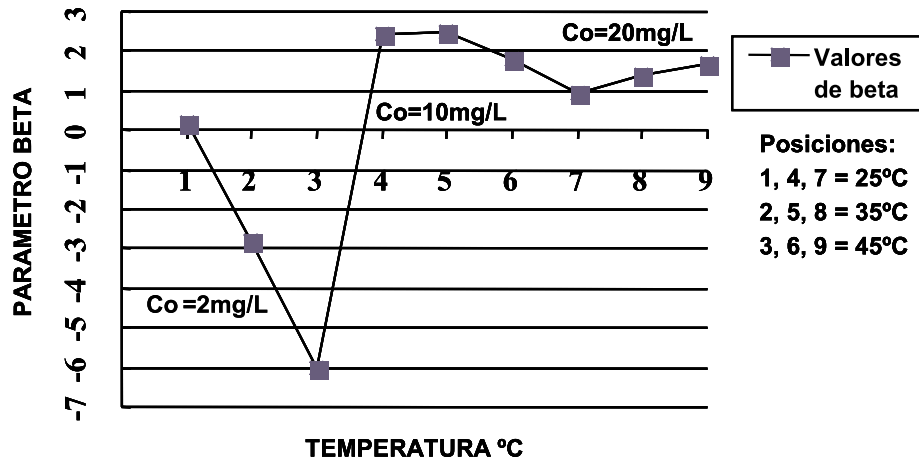


Figura 2. Variación del parámetro β del modelo de Langmuir y resina Amberlite IR-120, 8%DVB.

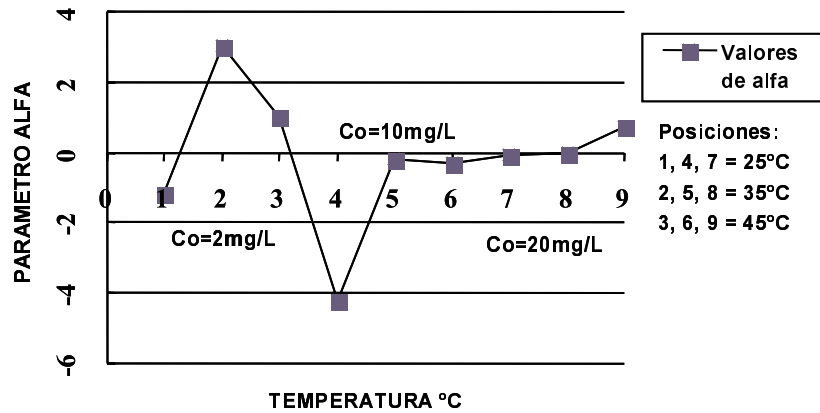


Figura 3. Variación del parámetro α del modelo de Langmuir y resina Chelex 100.

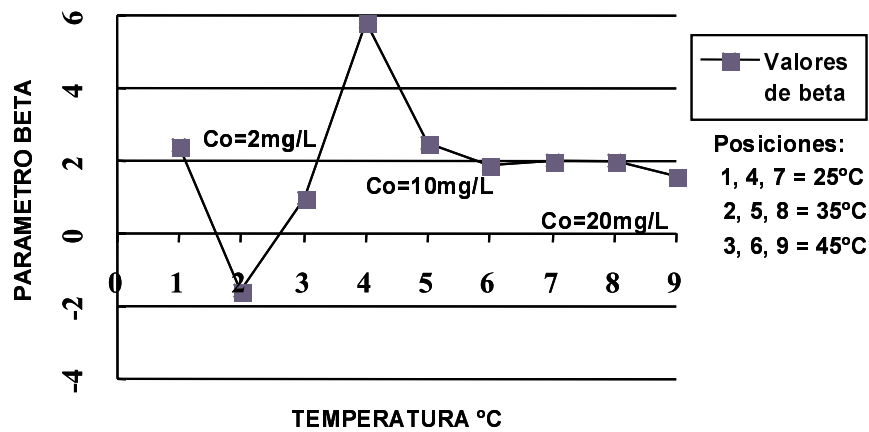


Figura 4. Variación del parámetro β del modelo de Langmuir y resina Chelex 100.

Freundlich, Temkin y Gilliland, en los cuales α y β variaron según los rangos que se muestran en las Tablas 5, 6, 7 y 8.

Conclusiones y Recomendaciones

La transferencia de masa en sistemas iónicos sobre resinas sintéticas (sulfónicas y quelactantes) bajo control de la fase sólida, no puede ser interpretado por la Segunda Ley de Fick con un coeficiente de Difusividad independiente de la concentración del ion intercambiante. En efecto, los resultados del ajuste de la cinética $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ sobre la base de los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Gilliland, revela y confirma a la vez la variabilidad de la cinética del sistema iónico en referencia con cada condición operacional, concentrándose igualmente diferentes valores de los parámetros de transferencia (α, β) para cada cinética experimental en sus variaciones con la con-

centración externa, temperatura y tipo de resina.

Los parámetros α y β resultaron ampliamente dependiente del estado de transferencia del sistema iónico, con los mayores efectos con la temperatura en el rango diluido, esto es, para concentraciones menores a 10 ppm; mientras para concentraciones mayores a 10 ppm se observa una clara tendencia hacia valores estacionarios de α y β . En atención al error cuadrático total, los modelos de Langmuir, Gilliland y Freundlich expresan adecuadamente la cinética experimental del sistema $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ sobre las resinas Amberlite IR-120, Dowex 50W-X8, Chelex 100 e IRC-718, con un rango de errores entre 10^{-7} y 10^{-4} ; las estimaciones del modelo de Temkin se ubican en un rango de errores entre 10^{-4} y 10^{-2} y en consecuencia no reproducen la data experimental.

Tabla 5

Rangos de variación de los parámetros α , β y del error cuadrático total para las diferentes resinas según el modelo de Langmuir

Resina	α	β	Error cuadrático total
A-1	(-0,6448; 17,9265)	(-6,0883; 2,5017)	(9,6229*10 ⁻⁷ ; 5,8161*10 ⁻⁶)
A-2	(-7,6703; 1,7156)	(0,2375; 7,9470)	(5,4338*10 ⁻⁷ ; 2,2704*10 ⁻⁴)
DW-1	(-0,4082; 9,4050)	(-9,4050; 2,2196)	(4,1572*10 ⁻⁷ ; 1,9306*10 ⁻⁴)
DW-2	(12,2247; 0,4084)	(1,5745; 12,2947)	(3,6969*10 ⁻⁷ ; 1,10*10 ⁻³)
CH-100	(-4,1881; 3,0192)	(-1,7118; 5,5518)	(3,2240*10 ⁻⁷ ; 2,7021*10 ⁻⁴)
IRC	(-0.2035; 6.8055)	(-4.4990; 1.9948)	(6.9909*10 ⁻⁷ ; 3.1908*10 ⁻⁴)

Tabla 6

Rangos de variación de los parámetros α , β y del error cuadrático total para las diferentes resinas según el modelo de Freundlich

Resina	α	β	Error cuadrático total
A-1	(1,6658; 1,8645)	(3,8420; 7,2363)	(1,0296*10 ⁻⁶ ; 4,3899*10 ⁻⁴)
A-2	(1,2024; 2,1680)	(4,3675; 8,7591)	(2,3354*10 ⁻⁷ ; 3,5664*10 ⁻⁴)
DW-1	(1,5865; 2,1078)	(3,7920; 6,7111)	(4,0106*10 ⁻⁷ ; 1,7193*10 ⁻⁴)
DW-2	(1,7915; 6,6309)	(0,8573; 15,7498)	(4,2102*10 ⁻⁶ ; 0,0012)
CH-100	(1,6715; 2,6809)	(4,3177; 10,0574)	(5,0391*10 ⁻⁷ ; 3,0314*10 ⁻⁴)
IRC	(1,6143; 1,8946)	(2,4616; 6,2070)	(6,8806*10 ⁻⁷ ; 2,9636*10 ⁻⁴)

Tabla 7
Rangos de variación de los parámetros α , β y del error cuadrático total para las diferentes resinas según el modelo de Temkin

Resina	α	β	Error cuadrático total
A-1	(0,0015; 0,0023)	(0,0027; 4,2224)	(8,3505*10 ⁻⁴ ; 0,0942)
A-2	(0,0011; 0,0103)	(1,5214*10 ⁻⁴ ; 3,2251)	(0,0011; 0,0942)
DW-1	(2,8062*10 ⁻⁴ ; 0,0026)	(1,0407*10 ⁻⁶ ; 0,1391)	(9,1785*10 ⁻⁴ ; 0,0839)
DW-2	(0,0016; 0,0185)	(0,1319; 1,8047)	(0,0026; 0,1227)
CH-100	(4,1442*10 ⁻⁴ ; 0,0022)	(1,0088*10 ⁻⁶ ; 0,0500)	(0,0012; 0,1991)
IRC	(7,0279*10 ⁻⁴ ; 0,0017)	(1,2258*10 ⁻⁶ ; 0,0277)	(0,0013; 0,1098)

Tabla 8
Rangos de variación de los parámetros α , β y del error cuadrático total para las diferentes resinas según el modelo de Gilliland

Resina	α	β	Error cuadrático total
A-1	(0,7250; 1,1303)	(0,9616; 1,2355)	(8,7089*10 ⁻⁷ ; 4,5075*10 ⁻⁴)
A-2	(0,8463; 1,2620)	(1,0125; 1,1680)	(2,1138*10 ⁻⁷ ; 3,5643*10 ⁻⁴)
DW-1	(0,6147; 1,1401)	(0,9689; 1,4534)	(5,3253*10 ⁻⁷ ; 1,1488*10 ⁻⁴)
DW-2	(0,3143; 2,6595)	(0,8352; 5,4327)	(4,5178*10 ⁻⁶ ; 5,1581*10 ⁻⁴)
CH-100	(0,9000; 1,8545)	(0,9619; 1,3638)	(3,7953*10 ⁻⁷ ; 3,0667*10 ⁻⁴)
IRC	(0,7641; 1,0656)	(0,9847; 1,2388)	(4,9911*10 ⁻⁷ ; 3,0946*10 ⁻⁴)

Las investigaciones en esta área deben profundizar el análisis teórico de la variabilidad de los parámetros α_i y β_i en función de los mecanismos de transferencia de adsorción e intercambio iónico, y a nivel experimental, estudiar los efectos de concentraciones altas para otros sistemas iónicos y condiciones operacionales.

Nomenclatura

A_{ji} : matriz de colocación ortogonal para la primera derivada.

B_{ji} : matriz de colocación ortogonal para la segunda derivada.

D_A : coeficiente de difusividad del ion Cadmio en la resina, cm²/s.

D_B : coeficiente de difusividad del ion Hidrógeno en la resina, cm²/s.

D_{AB} : coeficiente de difusividad efectiva del sistema Cd⁺⁺-H⁺ en la resina, cm²/s.

N : número de puntos de colocación ortogonal.

R : radio promedio de la partícula de intercambio iónico, cm.

r : distancia radial en la partícula esférica, 0 < r < R, cm.

\bar{r} : posición adimensional en la dirección radial, $\bar{r} = r/R$.

t : tiempo de contacto entre la solución y la resina, s.

t^* : número de Fourier de transferencia de masa, $t^* = D_A t / R^2$.

Z_A : valencia del ion Cadmio.

Z_B : valencia del ion Hidrógeno.

- X_A : fracción iónica equivalente del Cadmio en la resina como función de posición radial y tiempo.
- \bar{X}_A : fracción iónica promedio del Cadmio en la resina como función de tiempo.

Agradecimiento

Queremos expresar nuestro agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES), por la asistencia financiera de este trabajo de investigación.

Referencias Bibliográficas

- HELFFERICH F., PLESSET M.S. *The Journal of Chemical Physics* 28: 418-424, 1958.
- TURNER J.C.R., CHURCH M.R., JOHNSON A.S.W., SNOWDON C.B. *Chem Eng Sci* 21: 319-325, 1996.
- GARCÍA C., ARRIETA I., LARREAL A. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 5: 3-12, 1982.
- GARCÍA C., ARRIETA I., LARREAL A. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 8: 37-50, 1985.
- GARCÍA C., ARRIETA I., NUÑEZ G. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 15: 117-130, 1992.
- GARCÍA C., ARRIETA I., NUÑEZ G. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 15: 189-200, 1992.
- BOYD G.E., ADAMSON A.W., MYERS L.S. Jr. *J Amer Chem Soc* 69: 28-36, 1947.
- HELFFERICH F. *Ion Exchange*, McGraw-Hill Book Co., New York (USA), pp. 250-255, 1962.
- GARCÍA C., ARRIETA I., SARMIENTO C. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 18: 229-238, 1995.
- GILLILAND E.R., BADDOUR R.F., PERKINSON G.P., SLADEK K.J. *Ind Eng Chem Fund* 13: 100-105, 1974.
- NERETNIEKS I. *Chem Eng Sci* 31: 1029-1035, 1976.
- SUDO Y., MISIC D.M., SUZUKI M. *Chem Eng Sci* 33: 1287-1294, 1978.
- SUZUKI M., FUJII T. *Aiche J* 28: 380-385, 1982.
- AGUWA A., PATTERSON J.W., HAAS C.N., NOLL K.E. *Journal WPCF* 56: 442-448, 1984.
- GARCÍA C., CHOURIO E. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 10: 41-46, 1987.
- GARCÍA C., FERRER X., ARRIETA I., FERNANDEZ N., CHOURIO E., SARMIENTO C. *Rev Tec Ing Univ Zulia* 20: 245-255, 1997.
- GARCÍA C., FERNANDEZ N., SARMIENTO C., FERRER X., ALVAREZ S. *Ciencia* 4(2):125-140, 1996.
- ALVAREZ S. Preconcentración de trazas de Cadmio por intercambio iónico y extracción con solventes (M.Sc. Theses). La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 214, 1991.
- FINLAYSON B. *Nonlinear analysis in chemical engineering*, McGraw Hill Book Co., New York (USA), pp.60-104, 1980.