

Ion Exchange Kinetics of Cadmium under liquid phase control

Arélis Arrieta, Karina Martínez, Idelfonso Arrieta, Carmen Cárdenas, Suher Yabroudi y César García

Escuela de Ingeniería Química y División de Postgrado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo -Venezuela. Fax N° 0261-7598807. Telf. (061)7598809. Email: cgarcia@luz.ve

Abstract

The main goal of this research work was: to develop a general kinetics model of ionic exchange that includes diffusion and ionic migration fluxes in a mass transfer process controlled by a liquid phase, and to validate it with a set of experimental data obtained with a batch reactor for the Cadmium-Hydrogen system on a polystyrene synthetic resin. The results show that the proposed model can predict the ion-exchange kinetics under operating variables that favors the liquid phase control such as: Cd^{++} concentrations in liquid phase lower than 10 ppm, higher temperatures, pH in the acid range, co-ion from strong electrolyte and Dowex resin 50W-X8 of lower size.

Key words: Ion exchange, Ionic migration, System $Cd^{++}-H^{+}$

Cinética de Intercambio Iónico del Cadmio bajo control de la fase líquida

Resumen

El objetivo principal de esta investigación fue desarrollar un modelo cinético de intercambio iónico que incorpora simultáneamente los flujos de difusión y migración al proceso de transferencia de masa controlado por la fase líquida y su validación con un conjunto de datos experimentales obtenidos en un reactor por carga para el sistema iónico $Cd^{++}-H^{+}$ sobre resinas sintéticas a base de poliestireno. Los resultados demuestran que el modelo aproxima la cinética experimental en la medida que las variables operacionales, tales como, concentraciones de Cd^{++} en fase acuosa menor a 10 ppm, incremento de la temperatura, pH en el rango ácido, co-ion derivado de electrolito fuerte y resina Dowex 50W-X8 de menor tamaño, favorecen el control de la fase líquida sobre el intercambio iónico $Cd^{++}-H^{+}$.

Palabras clave: Intercambio Iónico, Migración Iónica, Sistema $Cd^{++}-H^{+}$.

Introducción

El Cadmio es un metal muy tóxico para la mayoría de los organismos vivos aún a nivel de trazas. Se halla ampliamente distribuido en el ambiente (agua, aire y suelos) y sus niveles se vienen incrementando progresivamente. El intercambio iónico aparece como un posible proceso de separación para la remoción y pre-concentración del Cadmio presente en cuerpos de agua y efluentes industriales [1].

El intercambio iónico como proceso de transferencia de masa aparece controlado por la fase líquida, por la fase sólida o por una combinación de ambas resistencias [2]. En la práctica los siguientes factores contribuyen al control de la fase líquida: soluciones diluidas de concentración menor a 0.0030 M, equilibrio favorable, bajos caudales y tamaño pequeño de partículas [3].

La ecuación de transferencia de masa suele ser expresada como un estado cuasi-estacionario a través de un gradiente de concentración lineal

entre la solución acuosa y la superficie de la partícula, sin consideración de los efectos de migración iónica. La predicción del coeficiente de transferencia de masa por medio de las correlaciones teóricas y experimentales del factor de Chilton-Colburn para el intercambio de iones de diferente movilidad resulta no satisfactoria, debido a la exclusión del campo eléctrico generado por la acumulación de cargas que se origina inicialmente por el gradiente de concentración [4]. El objetivo del presente trabajo de investigación fue desarrollar un modelo cinético que incorpora los efectos de difusión y migración iónica de manera general al proceso de transferencia de masa controlado por la fase líquida y validarlo con datos experimentales obtenidos en un reactor por carga para el sistema iónico $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ sobre resinas sintéticas a base de poliestireno.

Metodología Experimental

Para los ensayos cinéticos del sistema iónico $\text{Cd}^{++}\text{-H}^+$ se activaron las siguientes resinas en la forma del ion H^+ con ácido clorhídrico 2M por un período de 6 horas bajo agitación moderada: Dowex 50W rango de tamaño 50-100 mesh, Dowex 50W rango de tamaño 200-400 mesh, Amberlite IR-120 rango de tamaño 16-50 mesh y Amberlite IR-122 rango de tamaño 16-50; los valores de capacidad de intercambio y densidad de las resinas activadas se presentan en la Tabla 1.

Se programaron una serie de ensayos por carga utilizando soluciones acuosas de Cloruro de Cadmio (CdCl_2), Acetato de Cadmio

($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$) y Sulfato de Cadmio (CdSO_4), de concentraciones 2, 5, 10, 20, 50 y 100 ppm, con la relación masa de resina-volumen de solución de 2g/L bajo las condiciones operacionales: i) Agitación moderada aproximadamente 90 RPM en un matríz rotatorio marca Heidolph, ii) Temperaturas de 25°C, 35°C y 45°C controladas mediante un baño de aceite, iii) Diferentes pH de la solución de Cd^{++} , usándose solución buffer de Acetato de Amonio 1M para el rango ácido y solución buffer de Hidróxido de Amonio 1M para el rango básico, pH ácido = 4, 6 y pH básico = 10. El seguimiento de la reacción de intercambio $\text{Cd}^{++} + 2\text{RH} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{R}_2\text{Cd}$ se acopla con la toma de muestras a intervalos de 5 minutos hasta un tiempo total de transferencia de 70 minutos; los resultados se expresan en términos de la concentración del ion Cd^{++} en la fase líquida y en la fase sólida respectivamente, en función del tiempo de transferencia. La medición del ion Cadmio se llevó a cabo mediante espectrofotometría de absorción atómica sin llama, en un modelo Varian Techtron AA-20 con registrador digital y bajo las siguientes condiciones instrumentales: Longitud de Onda 253.7 nm; Intensidad de la Lámpara 5.0 mA, Banda Espectral (rendija) 0.2 nm y Velocidad del Registrador 3 nm/min [5].

Discusión de Resultados

Para el análisis comparativo de la cinética de intercambio entre iones de Cadmio presentes en la solución acuosa y los iones de Hidrógeno inicialmente ubicados en la resina sintética se

Tabla 1
Identificación de Resinas

Símbolo	Nombre	Matriz	Grupo Funcional	Ion de Intercambio	X* Entrecruza miento	Tam. Partícula (mesh)	Capacidad (meqH ⁺ /g)	Densidad (g/mL)
A1	Amberlite IR-120	Copolimero E-DVB*	- SO ₃ ⁻	H ⁺	8	-30+40	3.55	1.26
A2	Amberlite IR-122	Copolimero E-DVB*	- SO ₃ ⁻	H ⁺	10	-30+40	3.20	1.25
DW1	Dowex 50W-X8	Copolimero E-DVB*	- SO ₃ ⁻	H ⁺	8	-50+60	3.66	1.12
DW2	Dowex 50W-X8	Copolimero E-DVB*	- SO ₃ ⁻	H ⁺	8	-100+200	3.66	1.02

*DVB Divinil - Benceno ; X - porcentaje.

contemplaron tres acciones: i) El desarrollo del modelo teórico basado en las ecuaciones de transferencia de Nernst-Planck, considerando que el proceso cinético es controlado por la fase líquida. Tal modelo deducido por los autores [6] es representado por la ecuación diferencial:

$$\frac{dy_1}{dt} = \frac{3D_1\alpha C_3^0 Z_1}{a\delta r p} \left\{ \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) \left(-\frac{Z_3}{Z_1} \right) x_1^* + \left(1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right) \right] \right. \\ \left. \left[\frac{B - A \left(-\frac{Z_3}{Z_1} \right) x_1^0}{B - A \left(-\frac{Z_3}{Z_1} \right) x_1^*} \right]^{\left(\frac{Z_1 - Z_3}{A - Z_3} \right)} \right. \\ \left. - \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) \left(-\frac{Z_3}{Z_1} \right) x_1^0 + \left(1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

ii) La programación del modelo teórico acoplado a los ensayos experimentales por carga (batch), en función de los parámetros de equilibrio, coeficientes de difusión y la cinética de intercambio, se generó en lenguaje del simulador Matlab y se presenta en la referencia 6; y iii) La simulación de la cinética de intercambio basada en el método de mínimos cuadrados para las diferentes condiciones operacionales, temperatura de la solución acuosa, concentración del ion Cadmio en solución, pH de la solución acuosa, efecto de las sales de Cadmio para las resinas Amberlite (A-1 y A-2) y las resinas Dowex (DW-1 y DW-2).

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los ajustes de la cinética experimental de intercambio iónico del sistema $\text{Cd}^{2+}\text{-H}^+$ con el modelo cinético programado en Matlab.

i) Efecto de la concentración del ion Cadmio (Cd^{2+})

En la Tabla 2 se presenta la cinética del intercambio $\text{Cd}^{2+}\text{-H}^+\text{-Cl}^-$ sobre la resina Amberlite IR-120 de tamaño -30+40, para concentraciones iniciales del ion Cd^{2+} de 2, 10, 20, 50 y 100 ppm, a temperatura ambiental de 25°C y bajo las condiciones operacionales señaladas anteriormente. Del análisis de la referida tabla se destaca: 1) La cinética de intercambio es rápida ya que a los 15 minutos de contacto se ha transferido más de 50% del Cd^{2+} a la resina. Sin embargo, el proceso de intercambio se hace luego lento hasta a aproximarse a valores asintóticos o valores de equilibrio pasados los 60 minutos de contacto; 2) La cantidad de Cd^{2+} inter-

cambiado desde la fase acuosa a la resina es proporcionalmente mayor en el rango diluido de concentración de Cd^{2+} en solución. Así, para el tiempo de contacto de 60 minutos, el porcentaje de Cd^{2+} transferido desde la solución acuosa de 2 ppm alcanza el 90% comparado con el 78% para la solución acuosa de 100 ppm. Desde el punto de vista del modelo de transferencia de masa de doble resistencias propuesto [7], al incrementar la concentración del ion Cd^{2+} en la fase líquida se presenta un cambio entre los mecanismos de transporte de los iones intercambiantes: a bajas concentraciones (rango diluido) controla la fase acuosa, mientras que a altas concentraciones (rango concentrado) controla la fase sólida. Esto es, al aumentar la concentración del ion Cd^{2+} en la fase acuosa el proceso de intercambio $\text{Cd}^{2+}\text{-H}^+$ se hace más lento por la disminución del coeficiente de difusión del ion Cd^{2+} en la resina [1], 3) La predicción de la cinética de intercambio por el modelo diferencial de la ecuación (1), expresado por la concentración del ion Cd^{2+} en la resina como función del tiempo de contacto, reporta valores del error cuadrático total ($\sum E^2$) que se incrementan con el aumento de la concentración del ion Cd^{2+} en solución. Así, para la concentración de 2 ppm el error cuadrático total es de 0.074 comparado con 0.41 para 10 ppm, 4.74 para 20 ppm, 50.99 para 50 ppm y 75.31 para 100 ppm. Esto significa que el modelo teórico de predicción genera aproximaciones de la cinética de intercambio $\text{Cd}^{2+}\text{-H}^+$ con errores (raíz del error cuadrático total ponderado para el número de valores experimentales) de 0.20 (mg Cd^{2+} / g-resina) hasta concentraciones de 10 ppm y de 2.8 (mg Cd^{2+} / g-resina) hasta concentraciones de 100 ppm, tal como se aprecia en las figuras 1 y 2 a las concentraciones indicadas. Podría afirmarse que el modelo diferencial propuesto permite predecir la cinética de intercambio iónico en el rango diluido del Cd^{2+} , es decir para concentraciones menores de 10 ppm. Para valores altos de la concentración de Cd^{2+} aparecen resistencias en el proceso de intercambio iónico por difusión a través de la fase sólida (resina), mientras que el modelo propuesto considera que el flujo de transferencia de masa es controlado por el flujo a través de la capa límite acuosa.

ii) Efecto de la temperatura y el pH de la solución, naturaleza de la resina y del ion común

1. Con el incremento de la temperatura se manifiesta un aumento de los coeficientes de

Tabla 2
Cinética de Intercambio del Sistema Cadmio (II): Resina A-1 con variación de la Concentración del ion Cd^{+2} a la temperatura, $T= 25^{\circ}C$

Min	2mg/L				10mg/L				20mg/L			
	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error
0	2.0	0.00	0.00	0.00	10.00	0.00	0.00	0.00	20.00	0.00	0.00	0.00
5	1.01	0.50	0.40	0.10	5.36	2.32	1.86	0.46	11.51	4.07	2.94	1.13
10	0.70	0.65	0.56	0.09	4.18	2.91	2.70	0.21	9.61	5.19	4.40	0.79
15	0.55	0.73	0.66	0.07	3.36	3.32	3.28	0.04	7.84	6.08	5.43	0.65
20	0.40	0.80	0.73	0.07	2.53	3.73	3.65	0.08	6.30	6.85	6.10	0.75
25	0.29	0.86	0.76	0.10	2.06	3.97	3.86	0.11	6.42	6.27	6.56	-0.29
30	0.25	0.88	0.78	0.10	1.71	4.14	3.98	0.16	4.77	7.61	6.85	0.76
35	0.23	0.89	0.80	0.09	1.59	4.20	4.05	0.15	4.65	7.67	7.07	0.60
40	0.21	0.89	0.81	0.09	1.47	4.26	4.10	0.16	4.18	7.91	7.24	0.67
60	0.20	0.90	0.83	0.07	1.35	4.33	4.15	0.18	4.06	7.97	7.55	0.42
70	0.19	0.90	0.83	0.07	1.35	4.33	4.17	0.16	3.71	8.15	7.69	0.46
	* $\sum E^2 = 0.074$				* $\sum E^2 = 0.41$				* $\sum E^2 = 4.74$			

Min	50mg/L				100mg/L			
	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error
0	50.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
5	29.95	10.02	6.52	3.50	65.04	17.34	11.21	6.13
10	25.24	12.38	10.04	2.34	57.88	21.06	17.87	3.19
15	21.00	14.50	12.77	1.73	49.76	25.12	23.22	1.90
20	17.20	16.40	14.77	1.63	42.68	28.66	27.20	1.46
25	14.85	17.57	16.19	1.38	36.82	31.59	30.18	1.41
30	12.07	18.96	17.23	1.73	31.85	34.07	32.37	1.70
35	9.65	20.17	18.35	1.82	27.10	36.45	33.88	2.57
40	6.85	20.64	18.60	2.04	25.23	37.38	34.94	2.36
60	6.35	21.64	18.60	3.04	22.40	38.80	37.82	0.98
70	5.90	21.35	18.90	2.45	19.10	40.50	38.46	2.04
	* $\sum E^2 = 50.99$				* $\sum E^2 = 75.31$			

$\sum E^2 =$ suma de los errores cuadráticos entre la concentración experimental y la calculada en la fase sólida para el ion Cd^{++} , $-\sum_{i=1}^N (q_{exp} - q_{cal})^2$.

difusión de los iones intercambiantes, reducción del tamaño de los iones por la disminución en la solvatación, aumento en la capacidad expansiva o de hinchamiento de

la resina; todo esto favorece el control de la capa límite acuosa sobre la transferencia de iones Cd^{++} desde la fase acuosa a la resina. En efecto, el modelo teórico se aproxima a la

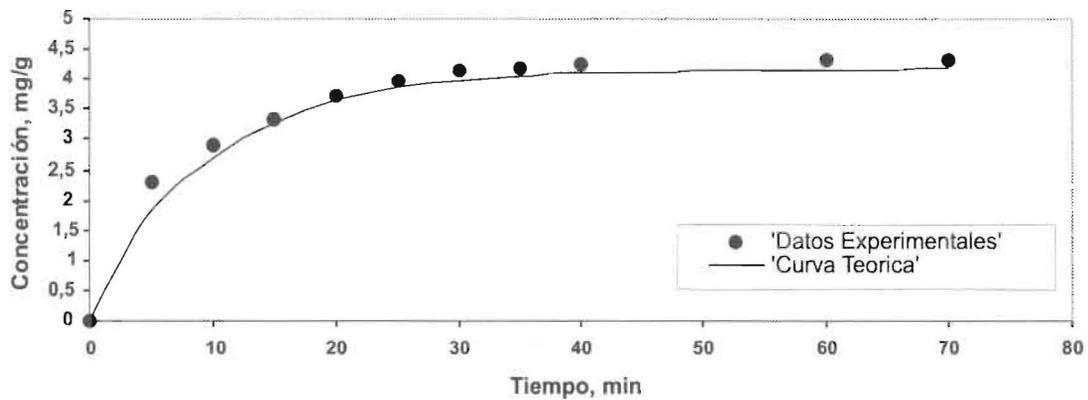


Figura 1. Concentración del ion Cd^{2+} en la resina A-1 como función del tiempo de contacto a 25°C y solución externa $\text{Co}=10\text{mg/L}$.

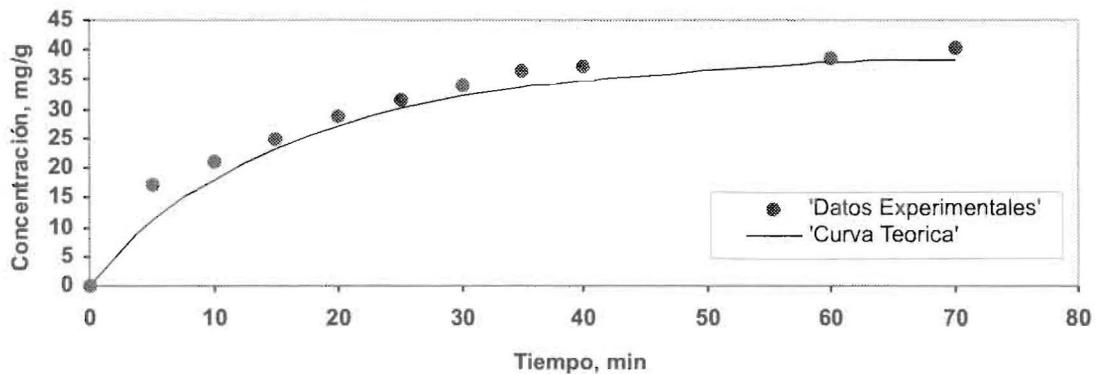


Figura 2. Concentración del ion Cd^{2+} en la resina A-1 como función del tiempo de contacto a 25°C y solución externa $\text{Co}=100\text{mg/L}$.

cinética experimental en la medida que se incrementa la temperatura con disminución en el error cuadrático total. Así para la resina A-2 a 25°C el error cuadrático total resulta $\delta_T^2 = 0.17$ comparado con $\delta_T^2 = 0.072$ a 45°C , tal como se muestra en la Tabla 3.

- El incremento del pH o disminución de la acidez del medio acuoso produce un aumento en el intercambio $\text{Cd}^{2+}-\text{H}^+$. En el proceso de transferencia para el rango alcalino, hay menor concentración de iones H^+ en la fase líquida, aumenta la fuerza impulsora desde la fase sólida a la fase líquida y por inducción del flujo de migración iónica se inicia la transferencia de iones Cd^{2+} hacia la fase sólida. El incremento del pH en la fase líquida, favorece el control de la fase sólida; en consecuencia, el modelo teórico de predicción aproxima con menor error cuadrático total la cinética de intercambio $\text{Cd}^{2+}-\text{H}^+$ en el rango ácido, tal como se muestra en la

Tabla 4 para la resina Dowex 50W-X8 de tamaño $-100+200$.

- Los resultados indican mayor intercambio del ion Cd^{2+} en asociación con el co-ion acetato, seguido del co-ion sulfato y finalmente del co-ion cloruro. Esto es, la resina prefiere al ion Cd^{2+} en presencia del co-ion $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ sobre los otros co-iones SO_4^{2-} y Cl^- . La rápida formación de ácido acético no permite acumulación del ion H^+ en la solución y se favorece el intercambio del ion Cd^{2+} . La resistencia al proceso de intercambio iónico $\text{Cd}^{2+}-\text{H}^+$ reside en la fase líquida en la medida que el Cd^{2+} se encuentre en la forma de electrolito fuerte. El modelo teórico introduce en el balance diferencial la carga iónica del co-ion y la variación de la concentración con el campo electrostático del sistema. De esta manera, el modelo teórico reproduce la cinética experimental con menores errores para el sistema iónico $\text{Cd}^{2+}-\text{H}^+-\text{Cl}^-$, luego

Tabla 3
Cinética de Intercambio del Sistema Cadmio (II): Resina A-2. Efecto de la temperatura sobre la concentración del ion Cd^{+2} a $Co= 2mg/L$

Min	25°C				45°C			
	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error
0	2.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00
5	1.09	0.46	0.34	0.12	0.93	0.54	0.37	0.17
10	0.74	0.63	0.48	0.15	0.65	0.68	0.56	0.12
15	0.62	0.69	0.57	0.12	0.46	0.77	0.69	0.08
20	0.50	0.75	0.64	0.11	0.34	0.84	0.75	0.09
25	0.39	0.81	0.69	0.12	0.27	0.87	0.80	0.07
30	0.28	0.86	0.71	0.15	0.24	0.88	0.82	0.06
35	0.25	0.88	0.73	0.15	0.21	0.88	0.84	0.06
40	0.23	0.89	0.74	0.15	0.21	0.90	0.86	0.04
60	0.22	0.89	0.77	0.12	0.19	0.91	0.90	0.01
70	0.20	0.90	0.78	0.12	0.17	0.92	0.91	0.01
	* $\sum E^2 = 0.17$				* $\sum E^2 = 0.072$			

Tabla 4
Cinética de Intercambio del Sistema Cadmio (II): Resina DW-2. Influencia del pH sobre la concentración del ion Cd^{+2} a $Co=2mg/L$

Min	4.3				6.0				9.2			
	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error
0	2.0	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00
5	1.10	0.45	0.30	0.15	1.06	0.47	0.29	0.18	0.99	0.51	0.32	0.19
10	0.90	0.55	0.45	0.10	0.83	0.59	0.46	0.13	0.72	0.64	0.50	0.14
15	0.77	0.62	0.56	0.06	0.68	0.66	0.59	0.07	0.61	0.70	0.63	0.07
20	0.64	0.68	0.65	0.03	0.55	0.73	0.69	0.04	0.46	0.77	0.73	0.04
25	0.53	0.74	0.71	0.03	0.44	0.78	0.75	0.03	0.35	0.83	0.79	0.04
30	0.43	0.79	0.75	0.04	0.35	0.83	0.80	0.03	0.24	0.88	0.83	0.05
35	0.34	0.83	0.78	0.05	0.27	0.87	0.82	0.05	0.20	0.90	0.85	0.04
40	0.26	0.87	0.79	0.08	0.24	0.88	0.84	0.04	0.17	0.92	0.86	0.06
60	0.24	0.88	0.80	0.08	0.23	0.89	0.87	0.02	0.16	0.92	0.87	0.05
70	0.23	0.89	0.81	0.08	0.20	0.90	0.88	0.02	0.15	0.93	0.88	0.05
	* $\sum E^2 = 0.041$				* $\sum E^2 = 0.052$				* $\sum E^2 = 0.076$			

Tabla 5
Cinética de Intercambio del Sistema Cadmio (II): Resina A-2. Efecto de Sales de Cadmio sobre la concentración del ion Cd^{+2} a $25^{\circ}C$ y $Co=2mg/L$

Min	Cloruro de Cadmio				Sulfato de Cadmio				Acetato de Cadmio			
	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error
0	2.0	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00
5	1.10	0.45	0.36	0.09	1.05	0.48	0.31	0.17	1.03	0.52	0.33	0.19
10	0.86	0.57	0.52	0.05	0.83	0.59	0.48	0.11	0.76	0.64	0.51	0.13
15	0.73	0.64	0.64	0.00	0.70	0.65	0.61	0.04	0.65	0.69	0.64	0.05
20	0.61	0.70	0.72	-0.05	0.57	0.71	0.70	0.01	0.46	0.75	0.73	0.02
25	0.48	0.76	0.78	-0.06	0.45	0.78	0.77	0.01	0.35	0.82	0.78	0.04
30	0.37	0.82	0.81	0.01	0.33	0.84	0.80	0.02	0.29	0.86	0.81	0.05
35	0.31	0.85	0.83	0.02	0.29	0.86	0.81	0.05	0.26	0.87	0.83	0.04
40	0.29	0.86	0.84	0.02	0.28	0.86	0.82	0.04	0.25	0.88	0.84	0.04
60	0.27	0.87	0.85	0.02	0.26	0.87	0.84	0.03	0.23	0.89	0.88	0.01
70	0.26	0.87	0.86	0.01	0.26	0.87	0.84	0.03	0.21	0.90	0.89	0.01
	$*\sum E^2 = 0.018$				$*\sum E^2 = 0.049$				$*\sum E^2 = 0.063$			

Tabla 6
Cinética de Intercambio del Sistema Cadmio (II): Resina DW-2.
Variación de la Concentración del ion Cd^{+2} a $T=25^{\circ}C$

Min	10mg/L				20mg/L			
	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error
0	10.00	0.00	0.00	0.00	20.00	0.00	0.00	0.00
5	5.71	2.14	1.46	0.68	12.56	3.72	2.73	0.99
10	4.65	2.60	2.16	0.44	9.04	5.08	4.10	0.98
15	3.95	3.03	2.71	0.32	8.54	5.73	5.10	0.63
20	3.71	3.15	3.14	0.01	7.72	6.14	5.87	0.27
25	3.24	3.38	3.50	-0.12	7.60	6.20	6.46	0.97
30	2.18	3.91	3.71	0.20	5.13	7.43	6.86	0.57
35	2.07	3.96	3.82	0.14	4.42	7.79	7.12	0.67
40	1.95	4.03	3.92	0.11	4.30	7.85	7.32	0.53
60	1.65	4.17	4.12	0.05	3.71	8.14	7.92	0.22
70	1.47	4.26	4.16	0.10	2.77	8.62	8.03	0.59
	$*\sum E^2 = 0.86$				$*\sum E^2 = 4.77$			

Tabla 7
Cinética de Intercambio del Sistema Cadmio (II): Resina DW-1

Variación de la Concentración del ion Cd ²⁺ a T=25°C									
Min	10mg/L				20mg/L				
	Cexp	qexp	qcal	Error	Cexp	qexp	qcal	Error	
0	10.00	0.00	0.00	0.00	20.00	0.00	0.00	0.00	
5	5.71	2.14	1.44	0.70	11.34	4.33	2.53	1.80	
10	4.65	2.60	2.14	0.46	10.02	4.99	3.85	1.14	
15	3.95	3.83	2.70	1.13	8.52	5.74	4.93	0.81	
20	3.71	3.15	3.07	0.08	6.85	6.57	5.67	0.89	
25	3.24	3.38	3.33	0.05	6.51	6.74	6.23	0.51	
30	2.18	3.91	3.50	0.41	6.02	6.99	6.73	0.26	
35	2.07	3.96	3.69	0.27	4.52	7.74	7.05	0.69	
40	1.95	4.03	3.86	0.17	4.36	7.02	7.24	-0.22	
60	1.65	4.17	3.89	0.28	4.02	7.99	7.90	0.09	
70	1.47	4.26	3.99	0.27	3.36	8.32	8.02	0.30	
				* $\sum E^2 = 141$					* $\sum E^2 = 7.74$

* $\sum E^2$ = Sumatoria de los errores cuadráticos.

Cd²⁺-H⁺-SO₄²⁻ y finalmente Cd²⁺-H⁺-CH₃COO⁻, tal cual se observa en la Tabla 5.

- Las resinas utilizadas Amberlite y Dowex son copolímeros de estireno con divinil benceno, poseen el grupo SO₃⁻ unido a la estructura del hidrocarburo y se clasifican como intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos. Los resultados demuestran los mayores valores de intercambio del ion Cd²⁺ para la resina Dowex 50W de menor tamaño de partícula -100+200, seguidamente la resina Dowex 50W de mayor tamaño -50+60, luego la resina Amberlite IR-120 con 8% DVB y finalmente la resina IR-122 con 10% DVB, ambas de tamaño -30+40. El intercambio del ion Cd²⁺ entre la solución y la resina se corresponde con los valores de capacidad de 3.66 meqH⁺/g para las resinas Dowex, 3.55 meqH⁺/g para la resina Amberlite IR-120 y 3.20 meqH⁺/g para la resina Amberlite IR-122. Entre los factores que facilitan el control de la fase líquida sobre el intercambio iónico destacan el menor tamaño de partícula de la resina, el menor porcentaje de entrecruzamiento o contenido de divi-

nilbenceno (DVB) y equilibrio favorable para el ion entrante. Por su parte, el modelo predictivo que propone control dominante de la fase líquida, aproxima la cinética de intercambio Cd²⁺-H⁺ con errores cuadráticos menores para la resina Dowex 50W-X8 de tamaño -100+200, que para la misma resina de tamaño -50+60, tal cual se muestra en las tablas 6 y 7 a las concentraciones iniciales de 10 y 20 ppm de Cd²⁺.

Conclusiones

Del análisis de los resultados experimentales del sistema iónico Cd²⁺-H⁺ y de la simulación de los mismos a través del modelo diferencial con inclusión de los mecanismos de transferencia de masa por difusión y por migración iónica, se derivan las siguientes conclusiones:

- El modelo teórico de predicción genera aproximaciones de la cinética de intercambio iónico del sistema Cd²⁺-H⁺ con errores de 0.20 (mg Cd²⁺/ g-resina) hasta concentraciones de 10 ppm y de 2.80 (mg Cd²⁺/ g-resina) hasta concentraciones de 100 ppm. Esto es, el modelo diferencial propuesto permite pre-

decir la cinética de intercambio iónico en el rango diluido del Cd^{++} , es decir para concentraciones acuosas menores a 10 ppm; por encima de éste valor, aparecen resistencias en el proceso de intercambio iónico que el modelo no considera.

2. El modelo diferencial de predicción se aproxima a la cinética experimental en la medida que las variables operacionales favorecen el control de la fase líquida sobre el intercambio iónico $Cd^{++}-H^+$ tales como incremento de la temperatura, pH en el rango ácido, co-ion derivado de electrolito fuerte y resina Dowex 50W-X8 de menor tamaño.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) por el financiamiento a ésta investigación.

Referencias Bibliográficas

1. García C., Sarmiento C., Ferrer X., Álvarez S. y Fernández N. "Análisis de la variables operacionales en la cinética de intercambio iónico del Cadmio con resinas sintéticas". *Ciencia*, Vol. 4, N° 2, (1996) 125-140.
2. García C., Arrieta I. y Prieto E. "Estudio Cinético del Sistema Cadmio-Hidrogeno sobre resinas sintéticas bajo control de la fase sólida". *Ciencia*, Vol. 9, N° 3, (2001) 405-416.
3. García C., Arrieta I. y Núñez M. "Efectos de dispersión axial en el diseño de lechos fijos para sistemas de intercambio iónico binario bajo control de la fase líquida". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 24, N° 1, (2001) 33-45.
4. García C., Sarmiento C. y Arrieta I. "Efectos límites de migración iónica en la cinética de intercambio iónico bajo control de la fase sólida". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, Vol. 18, N° 2, (1995) 229-238.
5. García C y Sarmiento C. "Cinética del Intercambio Iónico del Cadmio bajo control de la fase líquida", Informe Final- Proyecto CONDES N° 01459-98, LUZ, Maracaibo, 2000.
6. Arrieta A. "Cinética de Intercambio Iónico en trazas de Cadmio en medio acuoso", Tesis de Maestría, M.Sc. en Ciencias del ambiente, La Universidad del Zulia, Maracaibo, 147 paginas, 2001.
7. García C. "Fundamentos de Intercambio Iónico", Primera Edición, LUZ, Maracaibo 402 paginas, 1997.

Recibido el 22 de Julio de 2002

En forma revisada el 13 de Septiembre de 2004