

Tesis de Posgrado

Resinas de intercambio iónico: preparación de una resina sulfónica a partir de la resina de aldehído

Benyacar, Isaac

1952

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Benyacar, Isaac. (1952). Resinas de intercambio iónico: preparación de una resina sulfónica a partir de la resina de aldehído. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0718_Benyacar.pdf

Cita tipo Chicago:

Benyacar, Isaac. "Resinas de intercambio iónico: preparación de una resina sulfónica a partir de la resina de aldehído". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0718_Benyacar.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO

PREPARACION DE UNA RESINA SULFONICA
A PARTIR DE LA RESINA DE ALDEHIDO

Trabajo presentado por
ISAAC HERNANDEZ
para optar al título de Doctor en Química.

Folio: 718

Cátedra de Química Industrial II curso.
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
Universidad de Buenos Aires

-1962-

218

Padrino de tesis
Profesor Dr. CARLOS GENI LACORTE

Al elevar a la consideración de los Sres. Profesores el presente trabajo, con el que aspiro completar el plan de estudios del Doctorado en Química, deseo expresar mi sincero reconocimiento al Dr. Gini Lacorte y a todo el personal de su cátedra por el constante apoyo moral y material que en ellos he encontrado.

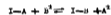
LOS INTERCAMBIADORES IONICOS

Los intercambiadores iónicos son sustancias sólidas, insolubles en las soluciones acuosas y en los solventes orgánicos comúnmente usados en el laboratorio, que en medios polares dan lugar a la formación de cationes o aniones, susceptibles de ser reemplazados por otros iones de la solución.

Un intercambiador de iones está caracterizado por estas dos propiedades:

- 1) Alta insolubilidad: debida esencialmente a la presencia de un compuesto que por su estructura química posee esta característica.
- 2) Cargas eléctricas: distribuidas en el compuesto base no soluble, conferidas por ciertos grupos funcionales capaces de formar cationes o aniones en medios dieléctricos.

Puesto un intercambiador de iones en contacto con una solución de un electrolito, la reacción general de intercambio puede ser expresada por la siguiente ecuación:



en la que I es el intercambiador y A^{\pm} y B^{\pm} dos iones que ocupan las posiciones activas. Para intercambiadores catiónicos I es el macroanión (posee cargas negativas) mientras que A^{+} y B^{+} son cationes. Para intercambiadores aniónicos I es el macrocatión (posee cargas positivas) mientras que A^{-} y B^{-} son aniones.

Por lo tanto estos productos se comportan químicamente como las sustancias iónicas familiares con la propiedad distintiva de ser extraordinariamente insolubles.

DEFINICIONES

A continuación se presenta una serie de definiciones aplicadas específicamente a la tecnología del intercambio iónico.

ABRASION: el rozamiento de una partícula contra otra que desgasta y afecta el tamaño, pudiendo llegar a producir partículas muy pequeñas.

ABSORBENTE: resina sintética que tiene la cualidad de atraer y retener partículas cargadas.

ABSORCION: fenómeno exclusivamente electrostático por el cual las partículas cargadas se adosan a los grupos activos de la superficie de un intercambiador de iones.

CANALIZACIONES: venas líquidas que se forman en las columnas, índice de un proceso defectuoso pues la solución con la que se opera fluye por canales de menor resistencia, impidiendo el contacto con otros puntos activos del lecho intercambiador.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO: mide la actividad que poseen los intercambiadores iónicos y representa la cantidad de sustancia que puede fijar una determinada masa de intercambiador. Puede ser expresada en:

miliequivalentegrano por grano meq./gr.

miliequivalentegrano por mililitro meq./ml.

kilogramos de CO_3Ca por metro cúbico Kgr $\text{CO}_3\text{Ca}/\text{m}^3$

kilogramos de CO_3Ca por pie cúbico Kg $\text{CO}_3\text{Ca}/\text{Pie}^3$

etc., donde los numeradores de estas relaciones representan el peso de los iones adsorbidos y los denominadores el peso o el volumen del adsorbente.

CAPACIDAD DE ELIMINACION (BREAKTHROUGH CAPACITY): es la capacidad de intercambio del material considerado hasta el instante en que comienza a haber escape de iones. (Depende del nivel de regeneración)

CAPACIDAD HASTA SATURACION: es la capacidad de intercambio del material considerado hasta el instante en que comienza a ser la concentración del efluente igual a la del influente. (depende del nivel de regeneración)

CAPACIDAD TOTAL: es la capacidad de intercambio del material considerado cuando trabajando en ciclo se usa la cantidad de regenerante necesaria para activar todos los grupos funcionales. Puede ser capacidad total de eliminación o capacidad total hasta saturación.

CATALISIS CON INTERCAMBIADORES IONICOS: procesos en los que el uso de intercambiadores iónicos modifica la velocidad de reacción; por ej. esterificaciones, formación de acetales, alcoholisis, inversión de azúcares, etc.,

CICLO: curso completo de una operación de intercambio. Por ejemplo el ciclo completo de un intercambiador sería (en columna):

1. Regeneración de la resina
2. Lavado para eliminar el exceso de regenerante.
3. Agotamiento o intercambio.
4. Lavado a contracorriente.
1. etc., etc.

CICLO DE HIDRÓGENO: curso completo de una operación de intercambio de cationes en la que el material intercambiador se emplea en la forma ácida. (Los grupos activos están saturados con hidrógeno).

CICLO DE SODIO: curso completo de una operación de intercambio de cationes en la que el material intercambiador se emplea en la forma sódica. (Los grupos activos están saturados con sodio).

CLASIFICACION HIDRAULICA: acondicionamiento de las partículas de resina en una unidad intercambiadora producida por el agua de lavado a contracorriente; las partículas adquieren movilidad por la cual las más grandes se ubican en el fondo de la columna, mientras que las más pequeñas suben a ocupar el tope del lecho.

WASHER, ELIMINACION DE: lavado de tramas de sustancias orgánicas en intermediarias de los intersticios de las resinas.

COLUMNA INTERCAMBIADORA: método de intercambio dinámico, que consiste en tratar una solución con una resina intercambiadora, que se halla dispuesta en un lecho por el que pasa al través, desde arriba hacia abajo. Con este método la parte superior de la columna está siempre en contacto con la solución en su concentración inicial.

DEMINERALIZACION: eliminación de los aniones de una solución por sustitución por OH^- con una resina básica.

DECATIONIZACION: eliminación de los cationes de una solución por sustitución por H^+ con una resina ácida.

DEIONIZACION: involucra la eliminación de todas las sales ionizables (ya sean inorgánicas u orgánicas) de la solución, usando resinas catiónicas y aniónicas.

DEMINERALIZACIÓN: eliminación de todas las sales inorgánicas de la solución.

DENSIDAD APARENTE: peso de un volumen dado de material intercambiador puesto en una columna, lavado a contracorriente y asentado.

DENSIDAD REAL: es la densidad absoluta de un intercambiador, o sea la masa de la unidad de volumen. Se mide con un piónómetro.

DUREZA: dícese de las aguas ricas en iones calcio y magnesio, caracterizadas por la formación de incrustaciones y por inhibir la formación de espuma del jabón.

DUREZA TEMPORARIA: dureza causada por la presencia de bicarbonatos de calcio y magnesio, así llamada porque puede ser eliminada hirviendo el agua para convertir los bicarbonatos en carbonatos insolubles.

DUREZA PERMANENTE: Dureza causada por la presencia de cloruros y sulfatos de estos iones, que no puede ser eliminada por ebullición.

DUREZA COMO CARBONATO DE CALCIO: método convencional para reducir todas las sales que dan dureza a una base común de comparación. Expresión atribuida al valor obtenido cuando todas las sales están calculadas en cantidades equivalentes al carbonato de calcio.

EFICIENCIA: mide el desempeño útil de un intercambiador; se expresa por la cantidad de regenerante requerida para eliminar una unidad de peso de material adsorbido.

EFLUENTE: solución que luego de estar en contacto con el lecho intercambiador sale de la columna.

ELUCIÓN: eliminación de los iones adsorbidos por el material intercambiador, por el uso de soluciones que contienen otros iones en ma-

por concentración que los que van a ser recuperados.

ELUYENTE: solución que provoca la elución.

ESPACIO VACIO: zona libre comprendida entre las partículas, ocupada por el líquido que fluye, Depende del tamaño de las partículas y del empacamiento que éstas tienen. Se dá un valor % que se calcula así:

$$\text{Espacio vacío \%} = 100 \left[1 - \frac{\text{densidad aparente}}{\text{densidad real}} \right]$$

ESTABILIDAD FISICA: cualidad que una resina intercambiadora debe poseer para soportar los cambios que pueden provocar las altas temperaturas, presiones excesivas, frotamiento y otras condiciones físicas.

ESTABILIDAD QUIMICA: resistencia a modificaciones químicas que las resinas de intercambio deben poseer a pesar de ponerlas en contacto con soluciones agresivas.

ESCAUSTA: cuando una columna deja de tener actividad intercambiadora por haber quedado saturada.

EXPANSION DEL LECHO: efecto que se produce en el lavado a contracorriente; las partículas se separan y suben por la columna. La expansión del lecho debida al incremento inter-partícula puede ser controlada por la velocidad del líquido que las arrastra.

HINCHAMIENTO: es el aumento de volumen de una partícula intercambiadora que ocurre cuando pasa del estado seco al húmedo o cuando los grupos reactivos intercambian un ión por otro, produciendo en algunos casos notable expansión de la columna.

REFUNDIR: solución que entra a una unidad intercambiadora para ser tratada.

INTERCAMBIADOR: ver pag. 1.

INTERCAMBIADOR ANIÓNICO: intercambiador constituido por un anión insoluble que en condiciones adecuadas puede permutar los anión con los que está saturado.

INTERCAMBIADOR CARBONOSO: materiales intercambiadores preparados por sulfonación u oxidación de la turba, lignite y otros carbones de dás tinas edades geológicas.

INTERCAMBIADOR CATIONICO: intercambiador constituido por un macro-anión insoluble que en condiciones adecuadas puede permutar los cationes con que está saturado.

INTERCAMBIADOR SELICICO: intercambiador inorgánico. Silicato complejo de sodio y aluminio o hierro, naturales o sintéticos, que tienen la propiedad de intercambiar su contenido en sodio por otros iones metálicos.

INTERCAMBIO DE ANIONES: reemplazo de una partícula negativamente cargada (anión) por otra, en un intercambiador aniónico.

INTERCAMBIO DE CATIONES: reemplazo de una partícula positivamente cargada (catión) por otra, en un intercambiador cationico.

LAVADO: operación que precede y sigue a la regeneración, realizada con agua, con el objeto de eliminar el exceso del influente y del regenerante.

LAVADO A CONTRACORRIENTE: agua de limpieza que se introduce por la parte inferior de la columna con el objeto de ordenar las partículas según tamaño (clasificar) y de eliminar las pequeñas que pudieran haberse formado por resacientos, y otras impurezas.

LECHO: conjunto de las partículas de la resina intercambiadora que se hallan contenidas en una columna.

MILIEQUIVALENTE GRAMO: el peso equivalente en gramos dividido por mil.

OPERACION MATCH: método de intercambio estético que consiste en tratar una solución con una resina intercambiadora en un recipiente con agitación y luego decantación. Todas las partículas de la resina se ponen en contacto con el líquido cuya concentración disminuye con el tiempo homogéneamente.

PARTICULA: pequeña cantidad de intercambiador cuyo conjunto tiene gran superficie. Las partículas de resinas comerciales se presentan en dos formas: a) Completamente irregulares. b) Esféricas.

PROFUNDIDAD DEL LECHO: la altura del material intercambiador contenido en una columna. Se mide, en general, en el estado regenerado de la resina, previamente lavada a contracorriente y asentada. Frecuentemente la altura varía con el catión o anión que la satura.

PUNTO DE ESCAPE O ELIMINACION (Breakthrough): instante en el cual comienza a aparecer en el líquido que fluye de una unidad de intercambio de iones, iones que forman parte del influente similares a aquellos que están agotando la actividad de la resina. Este escape debe ser considerado como indicación de la necesidad de regenerar el lecho.

REGENERACION: restauración de la actividad de un intercambiador por el reemplazo de los iones adsorbidos de la solución tratada.

por los que inicialmente saturaban la resina.

REGENERANTE: solución usada para restaurar la actividad de un intercambiador iónico. Para volver una resina a su forma ácida se usan ácidos, para hacerla a su forma alcalina se usa solución de cloruro de sodio. Para volver una resina amónica a su forma básica se trata con soluciones alcalinas.

RESINA INTERCAMBIADORA: intercambiador iónico cuya base insoluble está dada por una resina orgánica del tipo fenol-formaldehído, poliestireno, etc. y que debe su poder de intercambio a ciertos grupos funcionales: $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-NH_2$, $-NH-Cl$, etc.

SISTEMA DINAMICO: operación de intercambio iónico en la que la solución a tratar atraviesa un lecho intercambiador.

SISTEMA ESTÁTICO: operación de intercambio iónico que consiste en poner en contacto la solución a tratar con el intercambiador en un recipiente con agitación.

TAMANO DE LA PARTICULA: las partículas que constituyen los intercambiadores se miden por la malla del tamis que pasan o por el que son retenidas. En general los intercambiadores comerciales pasan por el tamis No. 20 y son retenidas por el No. 60. Se dan siempre los 5 retenidos por las mallas intermedias.

VELOCIDAD: volumen de solución que pasa a través de una dada cantidad de resina por unidad de tiempo. Se expresa generalmente en: mililitros por minuto por mililitro de resina.
galones por minuto por pie cúbico de resina.

EVOLUCION HISTORICA DE LOS INTERCAMBIOS IONICOS

El intercambio iónico es un fenómeno que ha sido interpretado hace poco más de un siglo. Sin embargo sus numerosas aplicaciones así como el desarrollo de sus complejos aspectos teóricos datan desde hace pocas décadas. Con los conocimientos que se tienen hoy en día, muchos datos, tan antiguos que se remontan a épocas bíblicas, se consideran encuadrados dentro de este proceso.

Dice el antiguo testamento que durante el exodo del pueblo Judío al través del desierto, Moisés transformó las aguas amargas del "Marah" en potables, cuando les arrojó las maderas de un árbol. Se ha sugerido que la celulosa oxidada actuó sobre los electrolitos amargos del agua produciendo una reacción de intercambio. También de la antigua Grecia, en la época de Aristóteles, se tienen noticias (1) del uso de filtros de arena con los que se estabilizaban aguas impuras y marinas.

El descubrimiento y la correcta interpretación de los fenómenos de intercambio de iones ha sido adjudicado a H.J. Thompson (2) y a J.T. Hay (3). Estos dos científicos ingleses, especialistas en suelos, trabajando con fertilizantes solubles en agua, tales como el sulfato de amonio y el cloruro de potasio, observaron el curioso hecho por el cual estas sales son difícilmente eliminadas del terreno por acción del agua de lluvia. He aquí algunas de las más importantes conclusiones informadas por Hay a la Sociedad Real de Agricultura de Londres:

- 1) El intercambio de iones calcio y amonio observados por Tompeon en los suelos fué verificado.
- 2) El intercambio de iones en los suelos se afecta cumpliendo la ley de las cantidades equivalentes.
- 3) Ciertos iones fueron más fácilmente intercambiados que otros.
- 4) El grado de intercambio aumentó con la concentración, alcanzándose un nivel máximo.
- 5) El coeficiente de temperatura resultó menor que el de una verdadera reacción química.
- 6) Los silíceos presentes en el suelo fueron los responsables del intercambio.
- 7) El calor destruyó el intercambio.
- 8) Los materiales intercambiadores podrían ser sintetizados de sílices solubles y alumbre.
- 9) El intercambio de iones resultó ser distinto de una verdadera asociación física.

Durante el resto del siglo XIX este primer trabajo sistemático fué continuado, aunque sin mayores progresos por varios investigadores: Moederker, Peters (4), Wolf, Frank (5), Bestini (6), Eichorn (7) y Lember. Este último encontró que el mineral LEUCITE ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) podía ser transformado en AMALCITE ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) bajo la acción de una solución de $CaCl_2$, y que esta reacción era reversible.

Los trabajos de Lemberg ilustran claramente la característica

estequimétrica y reversible del proceso de intercambio.

En 1906, Fawcett (8), botánico ruso, encontró que pigmentos de origen biológico podían ser fraccionados por el uso del procedimiento de columna. Este método, hoy vastamente conocido y ampliado en sus aplicaciones (Schub, en 1937 lo aplicó por primera vez al análisis cualitativo de mezclas salinas) fue llamado cromatografía.

Con la llegada del siglo XX se hacen cada vez más frecuentes las contribuciones que tienden a aclarar y expandir el fenómeno de intercambio iónico de materiales inorgánicos tales como arcillas, tierras y otros silicatos.

Los clásicos estudios de Gans (9, 10 y 11) son probablemente los primeros intentos meritorios que se han hecho con propósitos industriales. En el año 1910, este químico alemán que se dedicaba al estudio de la química coloidal de los aluminosilicatos llegó a la conclusión de que estos productos podían ser aplicados al ablandamiento de aguas duras. Desde entonces muchos intercambiadores inorgánicos fueron sintetizados por fusión de cuarzo, carbonato de sodio y arcilla (12, 13) pero que al probarlos resultaron menos satisfactorios que los obtenidos de fuentes naturales.

A partir del año 1926, de los estudios de Matzen y otros (14, 15, 16, 17, 18) acerca de varios aluminosilicatos sintetizados con aluminato de sodio y silicato de sodio se llegó al desarrollo de las "zeolitas sintéticas", superiores a los materiales naturales.

Sin embargo, hasta entonces, ninguno de estos intercambiadores se prestaba al intercambio de iones hidrógeno. En efecto, las zeolitas no pueden ser usadas con soluciones de una cierta acidez así como tampoco con soluciones alcalinas. Solamente son estables a pH cercanos a la neutralidad.

Tentativas para evitar este inconveniente fueron realizadas por Hepburn (19) y Borroman (20), quienes introdujeron materiales de origen orgánico tales como la turba, el lignito y otros carbones de diferentes edades geológicas, pero sin resultados trascendentales. (año 1931).

Una consecuencia de real importancia, tanto teórica como práctica, fué cuando se encontró que la capacidad de intercambio de estos carbones era incrementada por el aumento de funciones ácidas, ya sean carboxílicas ($-\text{COOH}$) (21, 22, 23), obtenidas por oxidación bajo ciertas condiciones, o sulfónicas ($-\text{SO}_3\text{H}$) (24, 25), por sulfonación. Desde el punto de vista práctico estos carbones tratados constituyen una ventaja sobre los intercambiadores más eficientes conocidos hasta entonces (las zeolitas) tanto por su mayor capacidad como por su estabilidad en medios ácidos. Desde el punto de vista teórico la importancia es tal vez mayor, puesto que se pudo comprobar que los intercambiadores orgánicos debían su acción a ciertos grupos funcionales que el químico podía elegir y que también podía elegirse el compuesto base sobre el cual estos grupos funcionales están distribuidos.

Es así como en el año 1936, dos químicos ingleses, Adams y Holmes (26, 27) introducen por primera vez en la historia de los intercambiadores las resinas sintéticas del tipo fenol-formaldehído, obtenidas por condensación de resinas catélicas, que poseen núcleos polifenólicos, con formaldehído.

Otro adelanto más alcanzado por estos autores fue la preparación de resinas intercambiadoras de aniones, haciendo reaccionar formaldehído con sales aromáticas.

Es interesante hacer notar que desde este momento estaba en manos de los químicos un nuevo proceso, distinto al de la destilación, capaz de eliminar por completo todos los electrolitos del agua, si ambos tipos de resinas se usaban sucesivamente.

A partir de este jalón inicial marcado por Adams y Holmes han sido muchos los que se han interesado por temas relacionados con el intercambio iónico, sobre todo en otras causas, por la vasta difusión que ha tenido en muchas actividades, resolviendo con éxito, numerosos problemas.

La importancia adquirida por este proceso, considerado hoy día como una operación unitaria más, al lado de las ya clásicas conocidas, puede ser observada desde distintos puntos de vista.

Kamin (28) expresa que aunque la importancia de una operación unitaria puede ser medida en términos de toneladas de productos químicos, valor monetario de la producción, tamaño de las instala-

ciencia involucradas, etc, otra medida significativa del interés e importancia, radica en número de publicaciones sobre el tema, así como en la distribución de estas publicaciones en las distintas industrias. El autor publica un gráfico en el que las suscribe año por año, desde 1907, y en el que, hace notar, se observa el extraordinario incremento habido desde hace pocos años, que coincide más o menos con la terminación de la segunda guerra mundial, así como las variadas aplicaciones que el fenómeno de intercambio iónico ha tenido fuera del campo de acondicionamiento de aguas.

Con respecto a los intercambiadores en sí, las mejoras que han experimentado son tan notables, tanto desde el punto de vista de la capacidad de intercambio como del de la estabilidad, que las primeras resinas de Adams y Holmes hoy sólo tienen valor histórico.

Por último debe decirse, que esta gradual superación aún continúa en forma tal, que es posible anticipar, que, para un futuro próximo, las resinas de intercambio ya sean catiónicas o aniónicas podrán ser sintetizadas con cualquier grupo iónico deseado, con altos de estabilidad a cualquier valor de pH y temperaturas mayores que 100°C.

ESTRUCTURA DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

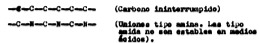
ESQUELETO BASE DE LOS INTERCAMBIADORES ORGÁNICOS

Ya se ha dicho que es requisito primordial de las resinas de intercambio su completa insolubilidad en agua, alcohol y otros disolventes de uso común.

A.C. Beuman (29) da un ejemplo muy claro con el que se tiene idea de la severidad que esta insolubilidad significa: normalmente se considera que el carbonato de calcio es insoluble en agua, sin embargo si se construye una columna con gránulos de este material y se hace pasar agua a la velocidad generalmente usada en los procesos de intercambio, al cabo de más o menos un año estarán completamente disueltos. queda esclarecido este requisito si se recuerda que la industria adquiere los intercambiadores iónicos con el propósito de usarlos durante un período de 25-50 años, en constante contacto con el disolvente, sin pérdidas de peso y sin que sufran modificaciones físicas o químicas.

En sustancias orgánicas, la insolubilidad se logra construyendo largas cadenas de átomos de carbono con enlaces entrecruzados, es decir edificando una molécula semejante a una red empalizada. Con las resinas termoendurecidas, caracterizadas por su estabilidad al calor y su solubilidad nula, las que poseen este tipo de estructura y las que han sido adoptadas para formar la base de los modernos intercambiadores iónicos.

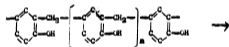
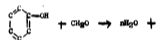
Por distintas causas el amplio campo de las resinas sintéticas queda reducido a estos dos tipos de cadenas:



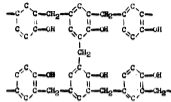
De estos dos tipos el primero muestra en general mayor estabilidad a elevadas temperaturas.

La síntesis de las resinas de intercambio está gobernada por los mismos principios, bien conocidos que rigen la preparación de las resinas comunes.

El método de polimerización-condensación en el cual se forma junto con la resina agua, es el que ocurre por ejemplo, en la reacción con el formaldehído y fenol:

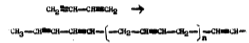


luego aparecen los enlaces entrecruzados:

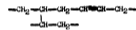


Otro tipo de polimerización, en el cual no se forma ningún subproducto, es el tipo de polimerización vinílica.

Ocurre por ejemplo en la resinsificación del buta-dieno:

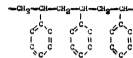


y



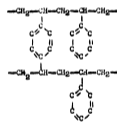
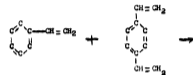
o en la polimerización del estireno:





para formar poliestireno.

También pertenece a este tipo el copolímero de estireno-divinilbenzeno:



que posee enlaces entrecruzados.

La mayoría de las propiedades físicas de las resinas y frecuentemente su estabilidad química, dependen estrechamente de la naturaleza del entrecruzamiento de las cadenas en el esqueleto resinoso.

Puesta la resina en contacto con un disolvente se produce un fenómeno que se denomina "hinchamiento", por el cual aumenta su volumen. La extensión del hinchamiento por acción de un disolvente depende del tamaño de la malla de la red. Una resina con un entrecruzamiento cada cien átomos de la cadena se hincha, al pasar del estado seco al húmedo, diez veces. Una resina con un entrecruzamiento cada diez átomos de la cadena sufre un hinchamiento del veinte por ciento con respecto a su tamaño en el estado seco. Cuando una resina posee menos entrecruzamientos su hinchamiento es mayor pasando ya hacia la solubilización. En las resinas del tipo fenol-formaldehído las distintas etapas: estado A, B, C no tienen otro significado que distintos grados de entrecruzamiento.

Un hecho de extrema importancia, pues incide directamente sobre la eficacia de la resina intercambiadora, depende también de la frecuencia de los entrecruzamientos:

"La resina de intercambio debe ser lo suficientemente hidrofílica como para permitir la difusión de los iones al través de su estructura a una velocidad conveniente".

Es decir los entrecruzamientos no deben pesar (no ser tan frecuentes) un cierto límite superior, por encima del cual, si

bien la resina tiene un hinchamiento nulo, su eficacia está muy disminuida, pues solo son activos los grupos de la superficie en contacto directo con la fase líquida. De la misma manera existe un límite inferior por debajo del cual si bien la difusión de los iones es óptima, el hinchamiento es tal que por sus inconvenientes no es deseable.

GRUPOS FUNCIONALES IONICOS DE LOS INTERCAMBIADORES ORGANICOS

Para obtener una resina de intercambio es necesario fijar, a este esqueleto base en forma de red, grupos iónicos. Así los intercambiadores catiónicos anteriormente definidos poseen grupos funcionales tales como el $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{PO}_3\text{H}$, entre dos últimos recientemente aparecidos en comercio (30), y los intercambiadores aniónicos los grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, etc.

Las propiedades de intercambio dependen exclusivamente del tipo de grupo iónico. En efecto, el carácter iónico (mayor o menor grado de disociación) de los grupos funcionales es comparable en los intercambiadores resinosos, de la misma forma que lo son en los compuestos orgánicos simples. Así las resinas sulfónicas son más fuertemente ácidas comparadas con las resinas carboxílicas, por la misma causa que el ácido fenolsulfónico es más fuertemente ácido que el ácido salicílico. Entre las resinas aniónicas las que posean grupos aminos aromáticos son más débilmente básicas que las resinas de grupos aminos alifáticos al igual que la anilina es menos básica

que la metilación.

Esta diferencia de comportamiento de los grupos funcionales hace que para cada uso particular sea necesaria una selección.

"Ningún grupo funcional es el mejor para cada tipo de aplicación".

Por ejemplo, para convertir al $ClNa$ o el CO_2Na_2 en ClH o CO_2H_2 respectivamente, la mejor resina será la que contenga grupos fuertemente ácidos, como lo son los grupos $-SO_3H$. Dada una mezcla $ClNa$ y CO_2Na_2 si se desea transformarla en ClH y CO_2H la resina más eficiente será aquella que contenga los grupos $-COOH$. Por otra parte si se desea eliminar el exceso de alcalinidad de un agua sin que por ello se produzca la formación de agua corrosiva, la mejor manera de lograrlo será trabajando con una resina que tenga grupos $-OH$ fenólicos. Similarmente si se quiere eliminar iones de Ca^{++} de una solución concentrada de $ClNa$ debe usarse una resina carboxílica por poseer este grupo una alta selectividad por el ión Ca^{++} respecto del sodio.

SÍNTESIS DE LOS INTERCAMBIADORES IÓNICOS

Los métodos usados para la preparación de resinas sintéticas de intercambio iónico son dos:

- 1) La síntesis del intercambiador se realiza en dos etapas, que consisten en:
 - a) preparación del alto polímero.

b) introducción de grupos iónicos activos.

2) La síntesis del intercambiador se realiza en una sola etapa.

En efecto, al realizarse la polimerización de las materias primas utilizadas, se elige una de ellas de manera que ya posea los grupos iónicos. De esta forma la resina que se produce tiene actividad intercambiadora gracias a esos grupos activos.

Veamos a continuación, la estructura de algunas de las resinas intercambiadoras comerciales:

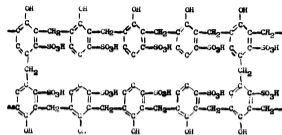
Resinas sulfónicas:

Los primeros intercambiadores sulfónicos fueron obtenidos por acción de agentes sulfonantes tales como el H_2SO_4 , SO_3 , ácidos clorosulfónicos, etc. sobre el lignito, la turba y otros carbones. (31).

Luego de Adams y Holmes, los intercambiadores orgánicos se orientaron hacia las resinas del fenol-formaldehído. Como en general se conocían perfectamente los derivados sulfonados del fenol, la síntesis de este tipo de intercambiadores prefirió hacerse de acuerdo al método No. 2, antes que la introducción de los grupos sulfónicos.

Así por ejemplo, la resina comercial Wafatit K (32) se prepara a partir del ácido 2-4 benzaldehído disulfónico, resorcina y formaldehído. Otra resina de este tipo sintetizada por Wessingger y Jaeger (33), a partir del ácido fenilsulfónico y formaldehído, es la Dowex 30 (o Nalcite MX).

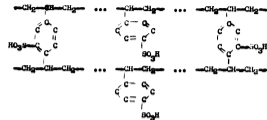
Su estructura sería:



Esta es en el fondo la estructura de todos los intercambiadores sulfónicos del tipo fenol-formaldehído. Es interesante observar la forma en que están unidos los grupos $-SO_3H$ a la estructura resinosa (nuclear sulfónico). La literatura cita también que otra manera de unirse es la siguiente: $-CH_2SO_3H$ (metilsulfónico).

Posteriormente D'Alalio (34) introdujo el copolímero de estireno-divinilbenceno, a partir del cual preparó, siguiendo el método No. 1, una de las mejores resinas de intercambio hasta ahora conocidas: la Dowax 50 (o Malcite HMA). Los grupos sulfónicos los introdujo haciendo actuar, sobre la estructura base, SO_3H_2 concentrado.

La estructura sería:



Una representación gráfica muy clara de esta resina ha sido publicada por Glueckauf (35).

Resinas Carboxílicas

Productos intercambiables con este grupo activo fueron preparados por oxidación de carbonos con ácido nítrico. (36).

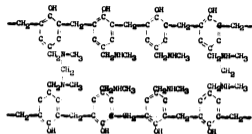
La resina alomana "efatit C", sobre la base del fenol-formaldehído se prepara resinificando el ácido 1-3-5 resorvílico en sustitución del fenol.

Resinas aniónicas

Los intercambiables aniónicos pueden ser preparados haciendo reaccionar una amina aromática y formaldehído, o una poliamina, fenol y formaldehído. Por ejemplo la resina descrita por Cheetham y Myers (37) se prepara con $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2\text{CH}_3$ y formaldehído

de.

su estructura sería:



D'Alelio (34) preparó una resina aniónica nitrando el copolímero de estireno-divinilbenzeno y luego reduciendo con Cl_2/Zn .

Surge intuitivamente que podría obtenerse una resina de alta capacidad de intercambio si se consiguiera adosar un gran número de grupos activos a la estructura base. Sin embargo un producto de tales condiciones adquiere propiedades que deben tenerse en cuenta:

En efecto, el hincharse de la estructura por disolventes, si bien depende de la frecuencia de los entrecruzamientos, también es consecuencia de estos grupos funcionales. Resúmdese que en las sustancias orgánicas simples este mismo hecho las hace más solubles.

"Todo grupo iónico activo tiende a solubilizar la estructura, mientras que el entrecruzamiento a prevenir esta disolución".

Vale decir entonces: si una resina tiene una alta concentración de grupos activos a lo largo de cada una debe poseer muy frecuentes los entrecruzamientos para tener cualidades convenientes.

No obstante, si bien una red con gran número de entrecruzamientos salva los inconvenientes de la acción de los disolventes sobre las resinas, surge de inmediato otro problema de no menor importancia: a medida que se hace más estrecha la estructura, para compensar el aumento de los grupos iónicos activos, la velocidad de difusión de los iones dentro de la partícula resinosa disminuye, incidiendo directamente sobre la velocidad de intercambio.

Esta es la causa por la cual se presentan para una misma estructura base y grupo iónico dos tipos fundamentales de intercambiadores:

- a) Resinas de baja velocidad de intercambio y alta capacidad.
- b) Resinas de alta velocidad de intercambio y baja capacidad.

Las primeras han encontrado uso en el ablandamiento de aguas (concentraciones salinas no muy altas); las segundas son usadas en procesos de alta concentración (del orden del 6%), por ejemplo en la demineralización de soluciones sacaras en la industria del azúcar.

Resumiendo entonces, vemos cuales son los requerimientos básicos que deben cumplir las resinas de intercambio iónico:

- 1) La resina de intercambio debe ser de solubilidad despreciable.
- 2) La resina de intercambio debe ser lo suficientemente hidrofílica.

ca como para permitir la difusión de los iones al través de su estructura a velocidad conveniente.

3) La resina de intercambio debe poseer un número suficiente de grupos activos fácilmente accesibles.

4) La estructura resinosa debe ser químicamente estable como para no sufrir alteraciones durante su uso.

5) La resina de intercambio debe poder soportar condiciones físicas adversas: temperaturas, presiones excesivas, etc.

COMPORTAMIENTO DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Métodos usados:

Los métodos que se usan para efectuar una operación de intercambio iónico son dos:

- 1) "Operación Batch" o método estático.
- 2) "Operación en Columna" o método dinámico.

1) "Operación Batch" o método estático.

Si bien este método, por ser el menos eficiente, no es el más usado, su discusión es de interés.

En esencia este método consiste en poner en contacto, con agitación, toda la solución electrolítica a ser tratada con el intercambiador, y luego en la separación de ambas fases ya sea por decantación, filtración, centrifugación, etc.

Desde que el proceso de intercambio es una reacción reversible:



de acuerdo con la ley de acción de masas, la constante de equilibrio es la que gobierna la extensión del intercambio. Es decir conociéndose las condiciones iniciales del sistema y la constante de equilibrio se puede calcular el estado final al que se arriba.

Es evidente que en este tipo de reacción para conseguir la traza formación completa, se hace necesaria más de una operación.

En este otro ejemplo:



la reacción marcha de izquierda a derecha en forma irreversible por ser la concentración del H^+ extremadamente pequeña. Es decir con un sólo contacto se completa la reacción.

La manera más eficiente de usar el método estático para el intercambio de iones, es idéntica al principio de contracorriente empleado con otros adsorbentes: carbón de huesos, carbones activados, tierras activadas, etc.

El método a contracorriente consiste en tratar la solución con una masa de intercambiador que ya sido usada una vez y luego entrar esta misma solución con otra masa fresca de intercambiador. Cuando el material deja de ser eficaz se regenera.

Puede comprobarse por cálculo que el método a contracorriente es más eficiente que el de un sólo contacto. La cantidad de resina intercambiadora para un cierto sistema, calculada en base al coeficiente de equilibrio resulta mucho menor.

El método estático de intercambio se utiliza solamente en casos particulares (estudios rápidos de orientación, estudios térmicos, etc.) y en los que la columna por distintas causas (p. ej. líquidos muy viscosos) no puede ser usada.

En el método a contracorriente el número de etapas que un intercambiador puede ser usado antes de regenerarlo varía con las condiciones de equilibrio.

2) "Operación en columna" a método dinámico.

Este método de intercambio consiste en tratar una solución electrolítica con una resina intercambiadora, que se halla dispuesta en un lecho, por el cual pasa al través, desde arriba hacia abajo. Como se ve en este método la parte superior de la columna se halla siempre en contacto con solución en su concentración inicial.

La técnica de la columna es en esencia un gran número de etapas de intercambio estático en la que la solución en su recorrido encuentra al intercambiador progresivamente menos exhausto al mismo tiempo que se empobrecen en los iones que está intercambiando.

Comportamiento de los intercambiadores en una columna.

El curso completo de una operación de intercambio en una columna (ciclo) comprende cuatro etapas, de las cuales solamente en una se realiza trabajo. Las otras etapas la preparan con el propósito de presentarla en óptimas condiciones.

Un ciclo completo sería entonces el siguiente (supongamos que la resina está completamente agotada):

1.- Lavado a contracorriente (Back-wash). En esta etapa la columna se afloja hacia arriba por efectos de una corriente de agua que se introduce desde la parte inferior. Además de clasificar por tamaño las partículas, mediante esta operación se consigue eliminar burbujas de aire y limpiar la parte superior de la columna de impure-

zas y partículas muy pequeñas que pudieran haberse acumulado.

2) Regeneración de la resina: Consiste en la restauración de la actividad de la resina con respecto a los iones que se quieren eliminar. Se consigue haciendo pasar por el lecho una cierta cantidad de solución regenerante que en general es mucho más concentrada que la solución a ser tratada.

3) Lavado: Esta etapa tiene por objeto eliminar el exceso de solución regenerante y con ella la columna queda lista para trabajar.

4) Agotamiento o intercambio: Es la etapa realmente útil de la resina. La solución a ser tratada entra por la parte superior de la columna, esfluendo por la parte inferior otra solución que tiene las características que se desean. Cuando en la solución que fluye aparecen iones similares a aquellos que están agotando la resina y su concentración sobrepasa un cierto nivel previamente establecido, la resina ha perdido su actividad, debiéndose reiniciar el ciclo.

Cuando una solución electrolítica se hace pasar al través de una columna de intercambio el curso de la reacción puede seguirse analizando éntinuosamente la solución esfluente.

Representemos por C_0 la concentración del influente, y por C la concentración en cada instante del esfluente.

La relación C/C_0 puede ser representada gráficamente en función del volumen de esfluente o lo que es lo mismo en función del tiempo (siempre que se conozca la velocidad de pasaje). Como la con-

concentración del afluente puede variar entre 0 (cero) y C_0 , la relación C/C_0 puede variar entre 0 y 1. Expresando este cociente en forma porcentual, es decir $C/C_0 \times 100$, es significado es hace más clara. En efecto, cuando $C = 0$ la relación $C/C_0 \times 100 = 0$, es decir todos los iones son retenidos o lo que es lo mismo el "escape de iones" es nulo (escape de iones = 0%). Por el contrario si $C = C_0$ la relación $C/C_0 \times 100 = 100$, es decir ningún ión es retenido por el intercambiador, o lo que es lo mismo el escape de iones es total (escape de iones = 100%).

Por supuesto estos dos casos $C = 0$, $C = C_0$ son los extremos, entre los cuales están todas las restantes condiciones que constituyen el curso de la reacción de intercambio y que como ya se ha dicho pueden representarse gráficamente tomando C/C_0 en función de V o de t .

Las formas de las curvas que se obtienen son estas:

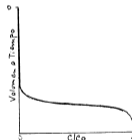


Figura No. 1

Otra forma de representar gráficamente el curso de una reacción de intercambio en una columna es trazar la concentración del efuyente en función del volumen recogido, o del tiempo para una determinada velocidad. Los gráficos tienen esta forma:

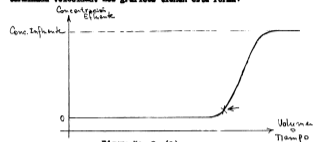


Figura No. 2 (*)

En este gráfico la parte horizontal representa concentración cero, en el efuyente, del ión que se intercambia. La recta punteada es la concentración del infinito, a la cual cuando la resina comienza a agotarse, la línea llena se acerca. En la parte de la curva que tiene forma de S al "escape de iones" (es decir los iones que atraviesan la columna sin ser retenidos) se hace brusco.

(*) El punto cero en el eje de las concentraciones se ha corrido hacia arriba para hacer más visible la parte horizontal de la curva.

En la práctica la operación se realiza cuando la concentración llega a un cierto valor determinado, como por ejemplo en el gráfico trazado, el punto marcado con una flecha. Este punto recibe el nombre de "punto de escape" o "punto de eliminación" (en inglés break-through point), y la capacidad de la columna "capacidad hasta punto de escape" o "capacidad de eliminación" (break-through capacity).

Muchas de las propiedades de un lecho intercambiador (punto de escape, capacidad, eficiencia, etc.) dependen de la forma en que es regenerado. En efecto, la reactivación que sufre el intercambiador por parte de la solución regenerante, es en esencia otro proceso de intercambio, que por razones económicas debe ser lo más satisfactorio posible (reactivación máxima), al menor consumo de regenerante posible.

Llámanse "extensión de la regeneración" o "nivel de regeneración" a la cantidad de regenerante usada por unidad de volumen de intercambiador. Si la cantidad de regenerante empleada reactiva, o satura completamente al intercambiador se la define como "nivel de saturación".

Estos valores como es fácil comprender, dependerán de la velocidad con que las soluciones pasan por la columna; puesto que si la velocidad es muy grande, habrá gran número de iones que pasan sin actuar.

Si se representase gráficamente la marcha de la regeneración (concentración de efluente en función del volumen o tiempo), la curva obtenida sería muy semejante a la de figura No. 3, presentándose el mismo problema que en aquel caso: en la parte de la curva en forma de S la solución regenerante pierde su poder (gran número número de iones pasan sin actuar), "en términos económicos: se desperdicia regenerante". Lo que se hace entonces es cortar la regeneración sin llegar a reactivar todos los grupos funcionales.

Es por esto que se habla de distintos niveles de regeneración

Es interesante representar gráficamente las distintas capacidades que se obtienen para distintos niveles de regeneración. El tipo de curvas que se trazan es el siguiente.

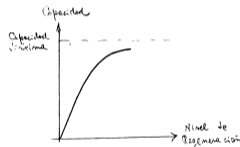


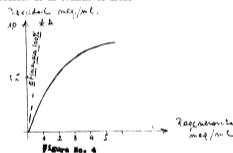
Figura No. 3

Obsérvese que la curva comienza en el punto cero y tiende ha-

es la horizontal que corresponde a la de máxima capacidad. Cuando se está cerca de este estado se hace cada vez mayor la cantidad de regenerante necesaria para conseguir aumentar la capacidad del intercambiador.

El nivel de regeneración más económico puede elegirse de esta curva.

Supongamos ahora que una columna es regenerada con una cierta cantidad \bar{X} de regenerante; si cuando se efectúa el agotamiento la cantidad de ión influente adsorbido \bar{Y} es igual, expresada en equivalentes-gramo a \bar{X} , también expresada en equivalentes-gramo, se dice que la eficiencia de la columna es 100%.



El gráfico No. 4 es del tipo del No. 3 en el que se ha trazado la recta que representa eficiencia 100% (30).

Esta recta pasa por el cero y por el punto A en el cual para

1 meq./ml. de regenerante corresponde 1 meq./ml. de capacidad.

Obsérvese que para niveles de regeneración menores, y por ende siguientes menores capacidades, la eficiencia de la columna se hace cada vez mayor.

Veamos, por ejemplo, el caso de ablandamiento de aguas.

La solución regenerante es ClNa , la cantidad usada se expresa en libras de ClNa por pié cúbico de resina $\frac{\text{libras ClNa}}{\text{pié}^3}$ (unidades inglesas) (*)

La solución a tratar es un agua dura (su dureza se especifica en CO_3Ca). El intercambiador adsorbe del agua los iones que le confiere dureza, los iones adsorbidos se expresan en kilogramos de CO_3Ca por pié cúbico de resina $\frac{\text{kg. CO}_3\text{Ca}}{\text{pié}^3}$.

Para que la eficiencia sea 100% debe cumplirse esta igualdad:

$$X \text{ equivalentes-gramo de ClNa} = Y \text{ equivalentes-gramo de CO}_3\text{Ca}$$

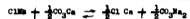
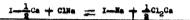
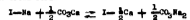
"Para un proceso de intercambio de eficiencia 100%, el papel del intercambiador es, entonces, el de un intermediario para la reacción:



que como toda reacción química se realiza equivalente a equivalente".

(*) Este cálculo se hace en unidades inglesas porque la mayoría de la bibliografía está escrita en este idioma.

La reacción total sería:



Vamos ahora, supongamos que se utiliza 1 libra de ClNa por pie cúbico de resina, para regenerarla.

Como 1 lb. de ClNa/pie³ = 0,274 eq.-gr./litro, si se trabaja al 100% de eficiencia la resina podrá adsorber 0,274 eq.-gr./litro de CO₂Ca.

Como 1 kilogramo CO₂Ca/pie³ = 0,0468 eq.-gr./litro

resulta que:

$$0,0468 \frac{\text{eq.-gr.}}{\text{lt.}} \times \frac{1 \text{ Kg. CO}_2\text{Ca}}{\text{pie}^3} \cdot x = 0,274 \frac{\text{Kg. CO}_2\text{Ca}}{\text{pie}^3}$$

$$0,274 = x$$

o sea:

$$1 \text{ libra de ClNa} = 6 \text{ kilogramos de CO}_2\text{Ca}$$

o lo que es lo mismo:

$$1 \text{ kilogramo de CO}_2\text{Ca} = 0,168 \text{ libras de ClNa.}$$

La eficiencia se expresa en libras de ClNa por kilogramo de CO₂Ca

eliminado (lb. ClNa/ kilogramo CO₂Ca).

$$\text{Cuando la eficiencia es 100\%} \quad \frac{1 \text{ lb. ClNa}}{\text{Kg. CO}_2\text{Ca}} = 0,168.$$

El gráfico anterior con estas unidades sería el siguiente:

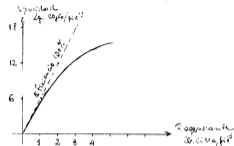


Figura No. 5

Aquí la recta eficiencia 100% pasa por el punto en el que para una libra de ClMn por pié cúbico, corresponde seis kilogramos de CO_2Ca por pié cúbico de capacidad (Desde que estas cantidades se corresponden equivalente a equivalente).

En las unidades comúnmente usadas en nuestro País, tanto la solución regenerante como la capacidad se expresan en: Kilogramos por metro cúbico ($Kgr./m^3$).

Ahora bien, como:

1 equivalente de ClMn = 55,5 gramos.

1 equivalente de CO_2Ca = 80 gramos.

estas dos cantidades se corresponden equivalente a equivalente.

Entonces el gráfico sería:

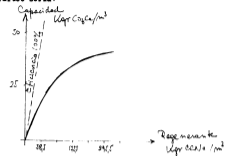


Figura No. 6

Veamos ahora, las condiciones en que queda una columna luego de las etapas de agotamiento y regeneración.

Después de la etapa de agotamiento: como la operación se realiza en el punto de escape, es decir sin haber sido retirada, quedan en la parte inferior de la columna, grupos funcionales que no han sido intercambiados, mientras que la parte superior, por ser la zona en contacto con la solución fresca, queda agotada. El estado de la columna al final del agotamiento puede ser representado gráficamente de esta manera:

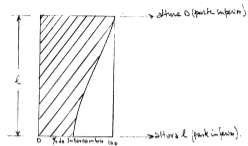


Figura No. 7

Si la operación de intercambio se llevase hasta saturación (concentración efluente = concentración influente) habría, en toda la extensión de la columna, 100% de intercambio. Quiere decir, por lo tanto, que la condición en que queda la columna luego de la etapa de agotamiento es consecuencia del punto en que se corta la operación, el cual, a su vez, depende de la calidad de la solución deseada.

b) Luego de la etapa de regeneración: en esta etapa la operación también se corta antes de regenerar completamente la resina. De igual forma, en este caso en la parte inferior de la columna quedan grupos funcionales sin intercambiar, mientras que la parte superior queda totalmente reactivada.

La representación gráfica sería:

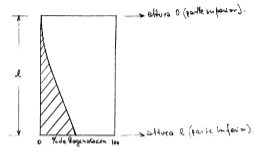


Figura No. 8

Si la operación de regeneración fuese total, quedara la extensión de la columna la regeneración sería 100%. En este caso la causa por la cual el lecho intercambiador queda en estas condiciones es exclusivamente económica, puesto que para conseguir regenerarlo totalmente, al final de la operación, la cantidad de regenerante usada es mucho mayor que la que realmente actúa.

Observando los gráficos Nos. 7 y 8 se llega a una conclusión importante, que se refiere a la profundidad del lecho intercambiador. En efecto, obsérvese que en la parte inferior de la columna los estados finales, ya sea después del agotamiento como después de

la regeneración, son muy semejantes, lo que equivale a decir que en este caso el intercambiador no trabaja.

Construyendo varias columnas de alturas distintas, iguales cantidades de resina y a igualdad de otras condiciones (velocidad de trabajo, nivel de regeneración, punto de escape etc.), se comprueba que la capacidad de eliminación aumenta con la altura.

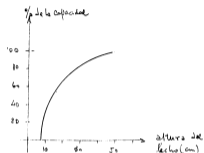


Figura No. 9

Debe ocurrir que cuando comienza la etapa de agotamiento aparecen en el efluente iones que tendrían que haber sido adsorbidos. Es decir, se produce un escape de iones justamente en el instante en el que la resina está en óptimas condiciones.

Este hecho es consecuencia del estado final en que queda la columna luego de la regeneración. En efecto la solución influyente al tomar contacto con la zona superior, que está activada al máximo deja pasar hacia la zona inferior, una solución completamente íntegra cambiada, pero en ella encuentra a la resina con un gran porcentaje de grupos funcionales sin reactivar. Se produce entonces este proceso de intercambio, por el cual aparecen en el efluente iones del influente, que en realidad formaron parte del ciclo anterior. La representación gráfica sería:

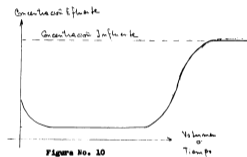


Figura No. 10

Veamos por último como se comportan los intercambiadores de iones bajo los efectos de otras variables:

Velocidad de operación: este es un factor sumamente importante. Por supuesto es de interés económico trabajar a la mayor velocidad po-

sible con el propósito de rendir , en el menor tiempo, mayor cantidad de efluente. Sin embargo al aumentar la velocidad de operación, la calidad del efluente disminuye, apareciendo en general tempranamente el punto de escape. Las curvas de las figuras Nos. 1 y 2 toman estas formas, para velocidades excesivas:

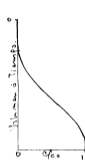


Figura No. 11

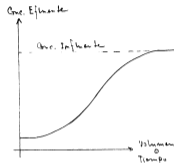


Figura No. 12

Como se comprende la causa de este hecho reside en el menor tiempo de contacto entre las partículas y la solución, desde que el intercambio de iones es una reacción de equilibrio, con su correspondiente velocidad de reacción.

En caso de trabajarse en las condiciones óptimas de equilibrio las curvas tomarían estas formas:

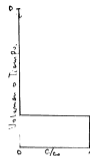


Figure No. 13

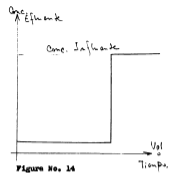


Figure No. 14

Tamaño de las partículas: Más o menos tiene el mismo efecto que la velocidad de trabajo, puesto que en esencia el tamaño de las partículas también afecta la velocidad de reacción. En efecto, los grupos funcionales que están en la superficie de la partícula, se encuentran privilegiados con respecto a los internos, desde que además de la velocidad de intercambio interviene la velocidad de difusión.

Quiera decir entonces que para una misma masa de intercambiador, cuanto mayor sea el tamaño de las partículas, menor será el número de grupos activos sobre los cuales no se suman factores, extraños a la velocidad de intercambio, como la velocidad de difusión

En el caso de difusiones muy lentas la capacidad de intercambio se vería disminuida.

Si bien estas consideraciones indican que los menores tamaños son los favorables, no debe olvidarse que se suman otros factores empaquetamiento, dificultades al paso de las soluciones, etc., que en general no son deseadas.

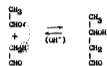
LA RESINA DE INTERCAMBIO OBTENIDA

En el presente trabajo se ha preparado una resina de intercambio catiónica, cuya estructura base está dada por la resina de aldehído etílico y cuyos grupos funcionales activos están dados por los grupos sulfónicos.

Es de hacer notar que este intercambiador fue primero imaginado, y luego obtenido. El producto correspondió a lo esperado.

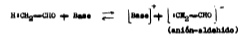
LA RESINA DE ALMIDÓN

Las soluciones alcalinas provocan sobre el acetaldehído una reacción simultánea de ácido-reducción intermolecular. El hidrógeno α de una molécula reduce al grupo carbonilo de otra formando-se una unión carbono-carbono.

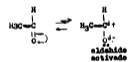


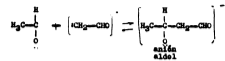
Esta reacción es reversible. El producto que se forma es el butanol-3-al-1, acetaldeol o simplemente aldol (ALDOLIZACION).

Esta reacción se interpreta de la siguiente manera:

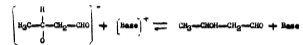


Es decir la base o disocia adquiriendo un protón, quedando el aldehído con una carga negativa libre (anión), el que a su vez reacciona con otra molécula de aldehído activado.

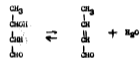




formándose el anión aldol, quien retomaría el protón, regenerando el catalizador.



Cuando la acción de las soluciones alcalinas continúa, se produce la deshidratación del aldol:



formándose el aldehído crotonico (CONDENSACION).

Estas reacciones pueden continuar indefinidamente condensándose numerosas moléculas de aldehído hasta que, cuando la molécula adquiere magnitud considerable, se forma un producto insoluble con características de resina (RESINIFICACION).

Las primeras observaciones de la resinificación del acetaldehído fueron hechas por Liebig (39) y Deberner (40).

Liebig comprobó que soluciones acuosas de acetaldehído colan-

tadas con KOH tomaban un color amarillante que rápidamente obscurcía, separándose luego una sustancia roja, que podía ser estirada en largos hilos. El producto formado poseía un olor penetrante y fué bautizado por el mismo Liebig "Resina de Aldehído".

Doberiner observó lo mismo en soluciones alcohólicas.

El análisis elemental de la resina de aldehído fué realizado por Liebig, Wiedenbush () y Kekulé (), quienes encontraron los siguientes porcentajes de C, H, O:

	Liebig	Wiedenbush	Kekulé
C	73,34	70,40	70,07
H	7,76	7,97	7,83
O	18,90	21,63	22,1

La resina de aldehído es soluble en muchos disolventes orgánicos. Kekulé encontró que el producto podía ser separado en dos componentes, usando benceno como disolvente. Llamó -resina a la parte soluble, y -resina a la poco soluble. Dió para ambas fracciones la siguiente fórmula: $C_{24}H_{36}O_6$ & $12(CH_2=CHO)-6H_2O$, que correspondería a un peso molecular de 430.

Hammarsten (46) encuentra para la resina de aldehído un peso molecular de 396-418. El mismo autor indica que el producto funde entre 120°-130°C y que a 200°C descompone. Sin embargo Kekulé dice que el producto se ablanda y pagota a 108°C y que entre 130°-140°C funde inhiéndose.

Esta inseguridad en las constantes físicas, peso molecular,

etc., indican que su estructura química no es en todos los casos la misma.

Dicen Herrman y Deutsch (44) que en general, aumentando el tiempo y la intensidad del tratamiento con los ácidos, la resina de aldehído se hace cada vez más dura. De esta manera el P.F. puede ser elevado hasta 200°C.

También calentando durante varias horas sobre baño de agua se modifican las propiedades de esta sustancia: aumenta el punto de ablandamiento, se incrementa su dureza, su lustre se hace más brillante, etc.

Estos hechos podrían ser explicados por un incremento de la molécula resinosa producido por posteriores condensaciones.

La estructura exacta de la resina de aldehído es desconocida, sin embargo se han identificado productos de menor condensación, obtenidos por acción catalítica de agentes alcalinos suaves y deshidratantes. Por ejemplo, Kekulé por acción del Cl_2Zn obtuvo al mismo tiempo que aldehído crotonico, dos aldehídos no saturados de 6 y 8 átomos de carbono:



Por otra parte, Smedley (45) condensó aldehído con Cu_2Cl_2/HO y obtuvo $C_{12}H_{12}O_2$ que aparte del grupo aldehídico tendría un grupo alcohólico secundario; la cadena resultó ser normal pues usando el método de reducción universal de Berthelot con P y III, previo tra-

teniente con Ag_2O , dió ácido n-octanoico.

También Zeisel y Bitte (4) usando AcOH como catalizador Adalaron un producto de fórmula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

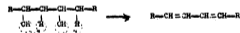
La estructura de los productos de mayor condensación, ya de carácter resinoso, podrían semejarse a la de estas sustancias. Por lo pronto el número de átomos de carbono es mayor y seguramente el número de dobles ligaduras también. Observemos por ejemplo la fórmula dada por Macrants: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6$ ó $12(\text{CH}_2=\text{CHO})-\text{OH}_2\text{O}$.

Tiene 6 oxígenos.

Uno de ellos tendría que corresponder a un grupo aldehídico, los 5 restantes serían grupos alcohólicos secundarios, seguramente conjugados dado el mecanismo por el cual se forman los productos de menor condensación:



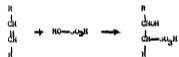
Ahora bien, como cada molécula de agua se forma a partir de un CH^- y desde que cada doble ligadura se forma como consecuencia inmediata:



de acuerdo a la fórmula dada habría 6 dobles ligaduras.

Se pensó que este producto podría ser utilizado para obtener una resina de intercambio iónico. Para ello bastaría introducir en su molécula grupos iónicos activos, como por ejemplo el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. Pero como la resina de aldehído es de bajo peso molecular, la presencia de estos grupos tendería a conferirle propiedades físicas no convenientes (entre ellas la solubilidad).

Sin embargo sabiendo que algunos autores habían preparado la resina de aldehído en medio ácido: por ejemplo Wurtz (47) observó que el acetaldehído resinificaba por acción del ClH ; Herrman y Deutsch usando SO_3H_2 al 20% lo obtuvieron llegando a patentar el método (48), se pensó que, además de la introducción de los grupos sulfónicos según la ecuación:



la resina de aldehído (preparada en medio alcalino) bajo la acción del SO_3H_2 concentrado adquiriría magnitud pudiendo llegar a ofrecer propiedades favorables.

Según se podrá observar más adelante, estos resultados fueron confirmados, dado que una de las características mejores de la resina

de intercambio obtenida es usualmente su estabilidad física (superior aún que algunas comerciales), aunque debe reconocerse, bien pudo ser consecuencia casual de otros factores desconocidos, desde que su estructura íntima también lo es.

PREPARACION DE LA RESINA DE ALDEHIDO

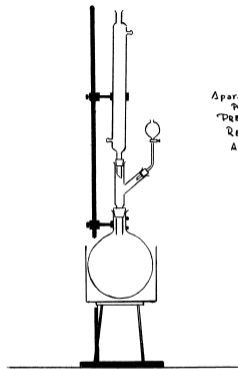
En un balón de dos litros de capacidad provisto, por intermedio de un tubo en Y, de un refrigerante a espiral en posición de rg flaje y de una ampolla de decantación, se colocan 500ml. de solución de NaOH al 10%.

La solución alcalina se mantiene fría en un baño de agua y hielo; por el refrigerante se hace circular agua helada. Por la ampolla de decantación, que tiene unos 50 ml. de capacidad, se introduce gota a gota el acetaldehído recientemente despolimerizado. Conviene que al comenzar la operación la solución alcalina tenga la temperatura más próxima a cero (0° C) que sea posible. El agregado de acetaldehído continúa hasta completar los 500 ml.

La reacción, que es exotérmica, se controla por la velocidad con que se introduce el aldehído. En ningún momento debe permitirse que la temperatura suba a más de 10° C, para evitar que las gotas se evaporen al tomar contacto con el álcali. (P. eb. del acetaldehído: 21°C).

Es conveniente que en el transcurso de la reacción, se agite la masa del balón de cuando en cuando. (Para mayores cantidades sería necesario proveer al aparato de agitación mecánica).

Cuando ya se ha agregado una buena cantidad de acetaldehído se observa que la solución que está en el balón, se hace turbia al mismo tiempo que toma un intenso color amarillo claro, que luego se va oscureciendo, pasando por el amarillo-rojizo, hasta el rojo.



Aparato
para
PREPARAR la
RESINA de
ALDEHIDO
Σ

Terminado el agregado de acetaldehído se quita el baño frío, substituyéndole por un mechero. Por el refrigerante se puede hacer circular agua corriente. Es interesante hacer notar que la temperatura debe controlarse únicamente en el momento en que el acetaldehído toma contacto con la solución alcalina; cuando el producto ya se ha disuelto deja de ser volátil por comenzar a condensarse según los pasos ya conocidos: aldolización, acetilización y resinificación.

La masa reaccionante se lleva a ebullición, que se mantiene por dos horas. Conviene agregar pequeños trocitos de loza porosa para que la solución alcalina hierva suavemente.

El líquido se oscurece cada vez más, pudiéndose observar que su viscosidad aumenta, especialmente en una de las dos capas que se han formado. A las dos horas se para la ebullición y se deja enfriar lentamente por sí solo.

Al día siguiente se observan las dos capas igualmente rojas, la superior líquida, la inferior sólida, dura, que ha tomado la forma perfecta de un casquete esférico.

PREPARACION DE LA RESINA PARA LA SULFONACION

Para sulfonar la resina de alquihido conviene que ésta esté lo más seca que sea posible.

Para sacar el producto resinoso que está en el balón formando una masa dura, se lo coloca sobre un baño de agua hirviendo. La resina se ablanda, pudiéndosele pasar a una cápsula de tamaño adecuado, la cual se pone a baño maría.

Se ha pedido comprobar que si el producto se disuelve previamente en alcohol y luego se concentra éste, la resina seca es más brillante, y sobre todo más frágil, propiedad ésta muy importante.

Cuando el material está en condiciones se deja enfriar y se pulveriza en un mortero. Las partículas se tamizan, recogándose las que pasan por el tamiz No. 80 y son retenidas por el tamiz No. 100.

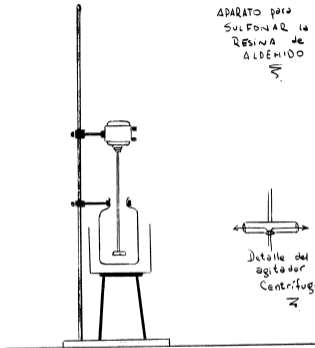
SULFONACION DE LA RESINA

En un frasco de vidrio de boca ancha provisto de un agitador y de un termómetro, se colocan 500 ml. de SO_3H_2 concentrado. La resina pulverizada se introduce por porciones, cuidando que la temperatura no pase los 40°C .

Si se observase que la reacción tiende a elevar la temperatura por encima de la indicada, se suspende el agregado del material y se enfría por medio de un baño de agua.

Se ha pedido comprobar que trabajando con resina no bien seca

APARATO para
SULFONAR la
RESINA de
ALDEHIDO
S.



Detalle del
agitador
Centrifugo
Z

y especialmente cuando más se la ha obtenido concentrando su solución alcohólica, el control de la temperatura se hace difícil, ya que en realidad lo que se está haciendo es agregar agua a SO_2H_2 concentrado, que como bien se sabe desprende gran cantidad de calor. Si se permite que la temperatura suba por encima de la fijada, se comprueba que ésta se hace insoportable, incrementándose por sí sola rápidamente, al mismo tiempo que se produce la carbonización en masa del material y se forma apreciablemente SO_2 .

La introducción de la resina al frasco reaccionante se hace más o menos en porciones de un gramo, hasta que se observa ya no admite más. (Por ser muy difícil de suspenderse en un medio tan viscoso).

La agitación debe ser en todo momento enérgica.

Aproximadamente con los 500 ml. de SO_2H_2 indicados se pueden tratar unos 50 gramos de resina.

terminada la introducción del material, que se hace en unos 30 minutos, se deja continuar la reacción, con continua agitación, otra media hora.

La resina ni bien se suspende en el ácido sulfúrico, toma un color obscuro, casi negro, produciéndose un pequeño aumento de volumen pero conservando la forma. El aspecto general es completamente distinto al que adquiere en el caso en el que, por elevarse demasiado la temperatura, el producto decididamente carboniza. Aquí el color es sin duda negro, el producto se hincha varias veces, al mismo tiempo que se aglomera, tomando toda la masa un aspecto esponjoso.

Joes.

LAVADO DE LA RESINA SULFONADA

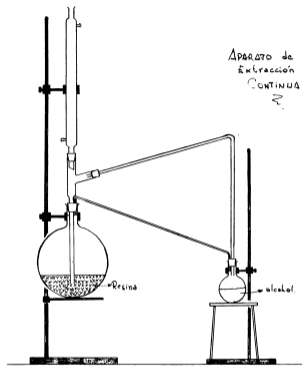
Terminada la sulfonación de la resina de aldehído se procede a lavar el producto formado, no olvidando que se trata de una suspensión en ácido sulfúrico concentrado.

Todo el contenido del frasco en el que se produjo la reacción se arroje a un recipiente con gran cantidad de agua. Se deja reposar unos minutos y se decanta la solución ácida sobrenadante, que tiene un intenso color oscuro, debido a gran número de partículas muy pequeñas en suspensión, que se han formado por frotamiento.

Se continúa el lavado con agua por decantación, hasta que la capa sobrenadante sea completamente incolora y muestra al tornasol. Por lo general las partículas se depositan en un minuto.

En este estado el material aún no está en condiciones de ser usado, pues generalmente al cabo de unos días da color al agua sobrenadante. De la misma manera si se ensaya su solubilidad en alcohol se comprueba que ésta no es mala, pues rápidamente toma un color rojo, como si se tratase de una solución de la resina de aldehído. Continuando los lavados con alcohol repetidas veces se observa que el color se hace cada vez menos intenso, hasta que por fin no se percibe más.

La cantidad disuelta por el alcohol es muy pequeña ya que no se aprecia disminución del material insoluble.



PURIFICACION DE LA RESINA SULFONADA

Dadas las características del producto que colorea al alcohol, no quedan dudas de que se trata de restos de resina de aldehído sin sulfonar.

La purificación de la resina sulfonada se realiza en un aparato de extracción continua, usando alcohol como solvente. La operación se da por terminada cuando el producto no comunica color al líquido.

SECCO DE LA RESINA SULFONADA

Para secar la resina preparada se la filtra primero por embudo Buchner, sobre el cual se la deja escurrir bien, y luego se deja pasar aire, el cual, tratándose de alcohol la seca parcialmente.

Se extiende luego el producto sobre un papel y se deja al aire. Para secarla completamente se usa una estufa a 80°C.

Esta operación no presenta dificultad alguna, a la vez que es rápida dada la volatilidad del alcohol.

ANÁLISIS ELEMENTAL DE LA RESINA SULFONADA

Se determinó la composición centesimal de la resina interesulfonada preparada, habiéndose encontrado los siguientes resultados:

S = 8,0%

C = 72,2%

H = 7,8%

O = 15,3%

100,0%

De acuerdo con este análisis la resina tiene 80 mgr. de azufre por gramo.

Ahora bien, según se verá más adelante, este producto tiene 1,1 meq./gr de capacidad, que corresponde a 32x1,1 = 35,2 mgr. de azufre por gramo (pues 1 meqgr. de grupo sulfónico tiene 32 mgr. de azufre).

Vale decir entonces que de los 80 mgr. de azufre solamente 35,2 mgr. corresponden a la parte activa. El resto tiene que estar en la molécula en otra forma.

RESUMEN DE LA PREPARACION

A partir de 411 gramos (886 ml.) de acetaldéhidó se obtuvieron 391 gramos de resina.

Con 100 gramos de resina de aldehído se prepararon 73 gramos del producto intercambiable. O sea:

411 gr. — 391	100 gr. — 73
1000 " — X = 961 gr.	961 " — X = 700 gr.

"Por lo tanto, de 1 kgr. de acetaldéhidó se pueden obtener 700 gr. de resina intercambiable."

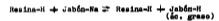
PRUEBAS RAPIDAS DE INTERCAMBIO

Para comprobar si el material preparado tiene las propiedades de los intercambiadores de iones, se han ideado algunos ensayos rápidos que pueden efectuarse en un tubo común:

1) Con solución hidrolabélica de jabón

En un tubo de ensayo se toma más o menos un gramo de resina y unos cinco mililitros de solución de jabón. En caso de tratarse de una resina de intercambio, luego de agitar unos minutos la solución la solución se tornará turbia, por precipitación del ácido graso. Por supuesto los grupos activos del intercambiador tienen que estar saturados con H^+ .

La reacción que se produce es la siguiente:



2) Con sales de Fe^{++}

En un tubo de ensayo se toma más o menos un gramo de resina y unos cinco mililitros de una solución diluida de $(SCN)_2Fe$. Se prepara también un testigo sin resina. Se agita el tubo, si se observa que la solución se aclara con respecto al testigo, el producto tiene propiedades de intercambio.

Esta reacción es mucho más lenta que la anterior, pero con ella se puede observar las características reversibles del intercambio iónico.

Para esto se decanta la solución y se lava perfectamente con agua, hasta que el líquido de lavado no dé más reacción de ión Fe^{+++} al SCN⁻. Se trata luego el producto con una solución de ácido clorhídrico al 5%, se deja unos minutos agitando a veces, y se prueba si en el líquido hay Fe^{+++} .

Las reacciones son estas:



En esta reacción no tienen porque estar los grupos activos saturados con H únicamente.

LA RESINA PURIFICADA EN ESTE TRABAJO DIÓ POSITIVA ESTAS REACCIONES

PROPIEDADES FÍSICAS DE LA RESINA DE INTERCAMBIO PREPARADA

Aspecto: El producto terminado se presenta en forma de pequeñas partículas irregulares, aunque se observa una leve tendencia hacia la esfericidad. En algunas preparaciones esta tendencia resultó muy marcada. Su obtención fue casual y se debió al tratamiento que sufre la resina de aldehído en la sulfonación: intensa acción abrasiva de las partículas entre sí, en un medio muy viscoso.

Por otra parte se intentó obtener por varios métodos las partículas, antes de sulfonarlas, en forma de pequeñas esferitas, como las modernas resinas comerciales se presentan. Uno de los métodos consistió en fundir la resina de aldehído y fraccionarla en pequeñas porciones, dejando que por efectos de la tensión superficial toman esa forma y luego enfriarlas rápidamente. Este método fue el más satisfactorio de los probados, pero las bolitas obtenidas resultaron ser grandes: más de un milímetro de diámetro. Si bien este método podría ser perfeccionado fué dejado de lado.

Color: La resina de intercambio tiene un color negro pardusco. En general se observa que éste es más claro cuanto más impuro está con resina sin sulfonar. También se observó que cuando el producto se pulveriza ^{se vuelve} pierde ^{se vuelve} pardo rojizo.

Brillo: El producto tiene un brillo característico.

Tamaño de las partículas: El análisis del tamaño de las partículas se realiza usando un juego de tamices. Puede ser efectuado con las partículas secas o húmedas. Este último es el más significativo cuando el producto sufre aumentos apreciables de volumen al pasar del estado seco al húmedo, que es en el que las partículas se encuentran cuando trabajan.

En el caso presente este inconveniente no se presenta, razón por la cual el análisis del tamaño se ha efectuado con las partículas secas.

Los datos obtenidos se interpretan en base a dos constantes: tamaño efectivo y coeficiente de uniformidad.

Tamaño efectivo: se define como el tamaño de la malla del tamis que retiene el 90% de las partículas.

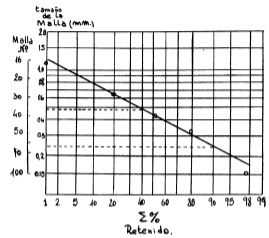
Coefficiente de uniformidad: se define como la relación de los tamaños de las mallas de los tamices que retienen el 40% y el 90% de las partículas.

Para estos cálculos se han seguido las indicaciones que dan Kunin y Myres (4).

Se usaron los tamices Nos. 16; 28; 40; 48 y 100.

Cantidad de resina usada: 10,378 gr.

Tamis No.	Retenido	Retenido	%
16	0,078	0,8	0,8
28	2,028	19,5	20,3
40	3,348	31,2	31,8
48	2,880	27,8	29,3
100	1,892	18,3	17,6
pasan al 100	0,254	2,4	2,4



Para calcular las constantes tamaño efectivo y coeficiente de uniformidad, hay que averiguar el tamaño de las mallas que retienen el 40% y 90% de la muestra.

Para ello se procede de la siguiente manera: se construye un gráfico en el que la abscisa es una escala de probabilidades donde se representan las sumatorias de los por cientos. La ordenada es una escala logarítmica y en ella se representa el tamaño de las mallas y el número de malla a que corresponden.

Se buscan los puntos experimentales y se traza la mejor recta que por ellos pase. Con esta recta se encuentran los valores deseados. Según el gráfico adjunto, trazado con los valores experimentales de la resina estudiada, las constantes tienen los siguientes valores:

Tamaño efectivo: 0,26 mm.

Coefficiente de uniformidad: $\frac{0,48}{0,26} = 1,84$

(0,26 = 90% retenido y 0,48 = 40% retenido)

Densidad real: La determinación de la densidad real de la resina de intercambio obtenida se realizó utilizando el conocido método del picnómetro:

Pesadas:

Pic. = 13,6640 gr.

Pic. + R = 18,5135 gr.

Pic. + H₂O = 39,0120 gr.

Pic. + H₂O + R = 40,3360 gr.

Cálculos:

Pic + R = 18,5135

Pic. + H₂O = 39,0120

Pic 13,6640

R = 4,8495

Resina 4,8495

(Pic. + H₂O) + R = 43,8615

(Pic. + H₂O) + R = 43,8615

(Pic. + H₂O) + R = 40,3360

H₂O desplazada = 3,5255

$$\text{Densidad real} = \frac{\text{Peso de la resina}}{\text{peso del H}_2\text{O desplazada}} = \frac{4,8495}{3,5255} = 1,375$$

*. Densidad real = 1,375 gr./ml.

Humedad: Para la determinación de la humedad de la resina de intercambio obtenida se ha procedido de la siguiente manera:

El producto purificado y seco se dejó al aire durante 15 días y luego se pusieron unas muestras en estufa y otras en desecador hasta constancia de peso:

Determinaciones:

En estufa = 13,7%

En desecador = 14,0%

Temperatura de ensayo: Para la determinación de la humedad de la resina en estufa se ha usado 100°C.

Sin embargo en las determinaciones hechas con las primeras resinas obtenidas, antes de haber puesto a punto el método tal como fué descrito anteriormente, se observó que esta temperatura no era conveniente pues el producto desprendía un olor intenso, sospechándose una parcial descomposición. Más adelante se comprobó que este hecho se debió a los restos de la resina de aldehído sin sulfonar que impurificaban la resina con poder de intercambio.

Acción del calor: Si se toma una pequeña cantidad de la resina de intercambio en un tubo de ensayos y se calienta con un mechero se observa lo siguiente:

Primero se desprende un líquido que condensa en las paredes frías del tubo: es agua de humedad. Luego comienza a desprenderse un vapor pesado y blanco, de franca reacción ácida. Se comprobó, con una gotita de cloruro de calcio suspendida de una varilla, que los vapores contenían H_2O . Continuando el calentamiento los humos se hacen pardos, comenzándose a hinchar el producto, hasta que por fin cesa el desprendimiento. Queda un residuo carbonoso. En ningún momento la resina funde.

Resistencia al desgaste: Esta es una condición sumamente importante que deben cumplir las resinas de intercambio. Todo producto de baja resistencia a la abrasión supone pérdidas de material, que en el transcurso del tiempo son de consideración.

Con respecto a la resina estudiada, en ningún momento se ob-

serví desgaste, a pesar, en algunos casos, de haberle hecho trabajar muchos ciclos durante algunos meses (2 ó 3).

Hinchamiento: Se ha comprobado que esta resina no experimenta aumentos de volumen al pasar del estado seco al húmedo, así como al cambiar de catión. De esta manera no sufre los inconvenientes que muchas resinas deben soportar, evitándose así los frecuentes empaquetamientos que apristan las partículas unas contra otras, efecto que a veces las quiebra.

Secado y rehumedecimiento: Algunas resinas comerciales al ser secadas y humedecidas alternativamente se fracturan. Las partículas parecen explotar, produciendo una perceptible desrepitación.

Con el producto preparado no se ha observado este efecto.

Densidad aparente: Es el peso del material intercambiador por unidad de volumen, puesto en una columna, lavado a contracorriente y asentado. No es una constante pues depende del tamaño de las partículas.

Por ejemplo, se preparó una columna con la resina cuyas partículas tenían el tamaño consignado en la página No. 71. El valor obtenido es el siguiente:

Peso de la resina: 15,5 gr.

Volumen ocupado: 55 ml.

$$\therefore \text{Densidad aparente} = \frac{15,5}{55} = 0,282 \text{ gr./ml.}$$

Con este dato se puede conocer la cantidad en peso de resina que podría ser una unidad industrial:

$$282 \text{ Kgr./m}^3$$

Espacio vacío: Es el espacio libre que dejan las partículas entre sí, en la columna y que es ocupado por las soluciones que fluyen. Se calcula conociendo las densidades aparente y real del producto, con la siguiente fórmula:

$$\%V. = 100 \left[1 - \frac{\text{densidad aparente}}{\text{densidad real}} \right]$$

O sea:

$$\%V. = 100 \left[1 - \frac{0,282}{1,375} \right] = 79,5\%$$

Este valor significa que dada una columna de las características expresadas, solamente el 20,5% del volumen está ocupado por la resina.

CARACTERÍSTICAS ÚNICAS

Acción de los disolventes: se ha probado la solubilidad de la resina preparada con una serie de disolventes orgánicos, con la siguiente conclusión: insoluble.

Disolventes usados:

- 1) Alcohol etílico.
- 2) Alcohol metílico.
- 3) Alcohol butílico.
- 4) Alcohol amílico.
- 5) Acetona.
- 6) Eter etílico.
- 7) Acetato de etilo.
- 8) n-Heptano.
- 9) Benceno.
- 10) Tolueno.
- 11) Xilol.
- 12) Dicloroetileno.
- 13) Tricloroetileno.
- 14) Tetracloruro de carbono.
- 15) Sulfuro de carbono.

Acción de agentes agresivos: se ha puesto la resina en contacto con soluciones de distintas sustancias, algunas de ellas oxidantes orgánicas, con los siguientes resultados:

- 1) ClH 5%: inatacada tanto en frío como a ebullición.
- 2) NaOH 5%: inatacada tanto en frío como a ebullición.
- 3) ClNa 5%: inatacada tanto en frío como a ebullición.
- 4) NO_2H 0,1 N: inatacada tanto en frío como a ebullición.
- 5) $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{O}$, 1 N: inatacada tanto en frío como a ebullición.
- 6) MnO_4K 0,1 N: inatacada tanto en frío como a ebullición.
- 7) NO_2H conc.: inatacada en frío. En caliente ataca con despreñamiento de vapores nitrosos.

Rango de pH: la resina intercambiadora preparada ha mostrado comportamiento satisfactorio en todo el rango de pH.

Estabilidad a elevadas temperaturas: la resina fué probada con excelente estabilidad, hasta 100°C .

Color: el producto, cuando se lo dispone en forma de columna, no comunica color a las soluciones que pasan al través; de la misma manera no dá color luego de más de cuatro meses de contacto.

CARACTERÍSTICAS OPERATIVAS

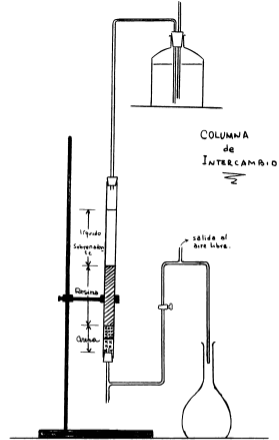
Los resultados más eficientes son obtenidos cuando el producto es usado para tratar soluciones libres de materias suspendidas.

Columna de intercambio: el aparato usado para determinar el comportamiento de la resina de intercambio preparada y sus características puede observarse en el gráfico adjunto.

Consta de un tubo de unos 20mm. de diámetro y un metro de largo. Este tubo se cierra en ambos extremos con tapones de goma crecidos. La resina descansa sobre dos lechos de arena ligada, previamente seleccionada y lavada con ácido clorhídrico, de unos 8-10 cm. de altura total (tamices que correspondan a los tamaños de la arena: No. 4-6 y No. 8-14).

En la parte inferior hay un tubo en T, una de cuyas ramas se prolonga con un tubo que primero sube y luego baja; en el codo, ubicada un poco más arriba del nivel al cual llega la resina, hay una salida al aire libre. Por este dispositivo, que actúa como vaso comunicante y que también lleva una llave de vidrio, se recogen los líquidos que atraviesan la columna de arriba hacia abajo. El vaso comunicante para automáticamente la circulación de los líquidos en caso de no proporcionarse la solución fresca. La otra rama del tubo en T se usa para introducir las aguas de lavado a contracorriente, que previamente la canilla.

La parte superior de la columna se comunica a los frascos que



contienen la solución a tratar o la solución regenerante. Cuando se efectúa el lavado de arriba hacia abajo, también se usa la canilla. En los lavados a contracorriente se coloca un tubo de goma que lleva el agua a la pileta.

Los líquidos se mueven por el principio del sifón y su velocidad se regula únicamente por la llave de vidrio.

El producto queda siempre bajo una capa de líquido sobrenadante. De no proceder así entraría aire al lecho resinoso disminuyendo de la superficie de contacto e impidiendo el paso de las soluciones.

Soluciones usadas:

1) Ciclo Hidrógeno:

En este ciclo se ha estudiado las características del intercambio H^+ - Na^+ .

a) Solución de ácido clorhídrico. Es la solución regenerante. Fue usada al 5%, obtenida por dilución del ácido concentrado puro, especialmente libre de hierro. La resina muestra, como ya se ha dicho excelente estabilidad.

b) Solución de cloruro de sodio. Es la solución agotadora. Fue usada al 5%, obtenida disolviendo en agua la sal pura.

2) Ciclo Sodio:

En este ciclo se ha estudiado las características del intercambio Na^+ - Ca^{++} .

- a) Solución de cloruro de sodio. Es en este caso la solución regenerante y es idéntica a la solución usada en el ciclo Hidrógeno.
- b) Solución de cloruro de calcio. Es la solución agotadora, su concentración corresponde a la de un agua dura: 280 ppm. (280 mgr./l), expresada en CO_2Ca . Se obtiene disolviendo 2,600 gr. de carbonato de calcio puro en una solución diluida de ácido clorhídrico, llevando a sequedad varias veces hasta eliminar el exceso del ácido y diluyendo a 10 litros exactos.

Métodos analíticos para determinar la marcha del intercambio:

1) Ciclo Hidrógeno:

En este ciclo la reacción de intercambio que se produce es la siguiente:



es decir, de la columna fluye una solución ácida que se titula con NaOH 0,1 N y fenoftaleína como indicador.

2) Ciclo sodio:

En este ciclo la reacción de intercambio que se produce es la siguiente:



es decir de la columna fluye una solución saponificada, en ión calcio, que se determina por el método del jabón (50).

Lavado: tanto antes como luego de la etapa de intercambio o agotamiento, la resina debe lavarse. Antes de la regeneración el lavado se efectúa con agua de la cañilla, y tiene por objeto la eliminación del exceso de solución agotadora que la impregna. En este caso se da por terminado el lavado cuando el líquido no da más reacción de cloruros, tanto para el ciclo hidrógeno como para el sodio.

Inmediatamente se hace pasar agua a contracorriente, que agita las partículas, elimina burbujas de aire y limpia la parte superior de la columna de impurezas que pudieran haber llegado en forma de suspensión.

Luego de la regeneración el lavado se efectúa con agua destilada, para asegurar la ausencia de iones, y tiene por objeto la eliminación del exceso de solución regenerante. En este caso se da por terminado el lavado cuando el líquido no da más reacción de cloruros, para ambos ciclos; también puede tomarse punto final para el ciclo hidrógeno cuando el líquido no da más reacción con la heliantina.

Velocidad operativa: la velocidad de pasaje de las soluciones por la columna osciló en la mayoría de los casos entre 0,20 V/min. y 0,30 V/min., siendo V el volumen ocupado por la resina en la columna.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE LA RESINA PREPARADA

A continuación se presentan los valores encontrados de la capacidad de intercambio de la resina preparada.

1) Cielo Mueérgo-

Para determinar las características de intercambio en este ciclo, se hace pasar por la resina la solución de ClM₂ al 5%. Se recoge el efluente en un matras aferado de capacidad conocida.

Se titula una parte alícuota con NaOH 0,1 N y se calcula el número de ml. que corresponde a todo el volumen recogido.

Para conocer el número de miliequivalentes de ácido producido, o sea el número de miliequivalentes intercambiados, se divide por 10.

En efecto, un litro de solución de NaOH 0,1 N tiene 0,1 equivalentes, es decir que en un mililitro habrá 0,1 miliequivalentes (0,1 meq./ml.), por lo tanto, habiéndose gastado X ml. del álcali, X . 0,1 será el número de meq. intercambiados.

La resina se regenera con ácido clorhídrico antes de cada determinación. Para determinar la capacidad total de la resina el regenerante debe usarse en exceso; si se quiere observar las distintas capacidades que se obtienen con distinta cantidad de regenerante (niveles de regeneración) se mide la cantidad de ácido agregada, que activan solamente en parte los grupos funcionales.

2) Cielo Medio:

Para determinar las características de intercambio de la resina en este ciclo se hace pasar por el lecho la solución de cloruro de calcio. Se recoge el efluente en matraces aferados que se numeran. De esta manera puede seguirse la marcha de la reacción.

Los distintos valores de la concentración del efluente se hallan titulando 50 ml. con solución de jabón.

Para conocer el número de miliequivalentes que han sido adsorbidos por la resina, o sea el número de miliequivalentes intercambiados, se divide por 50, que es el peso equivalente del CaCl_2 .

Supóngase que la resina ha adsorbido 100 mgr. de CaCl_2 , por lo dicho:

$$\frac{100}{50} = 2 \text{ meq.}$$

o sea la resina ha adsorbido 2 meq.

La resina se regenera con solución de CaCl_2 al 5% antes de cada determinación. Para determinar la capacidad total del producto debe regenerarse cuando escasee la solución. Si se quiere observar las distintas capacidades que se obtienen con distintas cantidades de regenerante (niveles de regeneración) se miden las cantidades de la solución salina, que activa solamente en parte los grupos funcionales.

Expresión de los resultados:

La capacidad de intercambio puede expresarse en dos formas:

1) Por unidad de peso de resina

$$\frac{\text{meq.}}{\text{gr.}}, \frac{\text{eq.}}{\text{kgr.}}, \frac{\text{kgr. CO}_2\text{Ca}}{\text{kgr.}}, \text{ etc.}$$

2) Por unidad de volumen de resina

$$\frac{\text{meq.}}{\text{ml.}}, \frac{\text{kgr. CO}_2\text{Ca}}{\text{m}^3}, \frac{\text{Kilogramos CO}_2\text{Ca}}{\text{pl}^3}, \text{ etc.}$$

En el presente trabajo la capacidad de intercambio se expresa en:

$$\frac{\text{meq}}{\text{gr.}} \text{ y } \frac{\text{meq}}{\text{ml.}} .$$

CICLO R-8a

Se recogen 500 ml. de efluente de los cuales se titulan
100 ml.

Peso de la resina: 2,408 gr.

Ciclo No.	ml. NaOH 0,1N (f = 0,96)	ml. NaOH : f	ml. NaOH para los 500	meq. intercambiada
1	5,80	5,67	27,85	2,70
2	5,60	5,38	26,90	2,69
3	5,10	4,90	24,60	2,46
4	5,60	5,29	26,45	2,65
5	5,60	5,38	26,90	2,69
6	5,90	5,67	28,38	2,84
7	5,70	5,48	27,40	2,74
8	5,70	5,48	27,40	2,74

Promedio : 2,70

$$\frac{2,70}{2,41} = 1,12 \text{ meq./gr.}$$

*. CAPACIDAD TOTAL : 1,12 meq./gr.

CICLO B-14

Se pesan 500 ml. de efizante de los cuales se titulan
100 ml.

Peso de la resina: 5,105 gr.

Ciclo No.	ml. NaOH 0.1N (f: 0,80)	ml. NaOH - f	ml. NaOH para los 500	meq. intercambiadas
1	14,00	11,20	56,00	5,60
2	14,10	11,28	56,40	5,64
3	13,95	11,16	55,80	5,58
4	14,20	11,36	56,80	5,68
5	14,15	11,32	56,60	5,66
6	14,10	11,28	56,40	5,64
7	14,25	11,40	57,00	5,70
8	14,10	11,28	56,40	5,64
9	14,10	11,28	56,40	5,64
10	14,15	11,32	56,60	5,66

Promedio 5,64 meq.

5,64

----- : 1,11 meq./gr.

5,11

.. CAPACIDAD TOTAL 1,11 meq./gr.

CICLO Na-Ca

Peso de la resina: 5,105 gr.

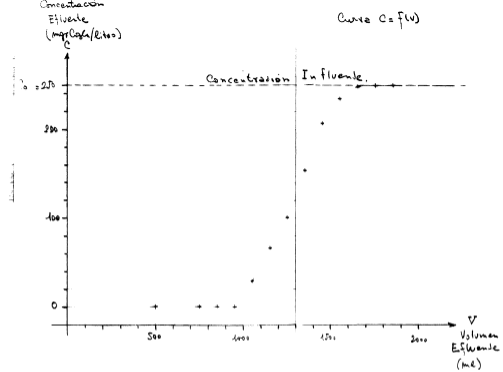
Influyente: solución de Cl_2Ca (250 mgr. CO_2Ca /litro).

Título del influyente: 5,15 ml. de jabón.

factor espuma: 0,15 ml. de jabón.

No.	V, ml. recog gides.	ml. de jabón	Dureza mgr. CO_2Ca /l	mgr. CO_2Ca no abs./V	mgr. CO_2Ca absorbidos
1	500	0,15	0	0,0	125,0
2	250	0,15	0	0,0	62,5
3	100	0,15	0	0,0	25,0
4	100	0,15	0	0,0	0,0
5	100	0,73	29	2,9	23,1
6	100	1,46	66	6,6	18,4
7	100	2,17	101	10,1	14,9
8	100	3,23	154	15,4	9,6
9	100	4,30	207	20,7	4,3
10	100	4,86	236	23,6	1,5
11	100	5,10	248	24,8	0,2
12	100	5,15	250	25,0	0,0
13	100	5,15	250	25,0	0,0
					<u>308,5</u>

Total absorbido: 308,5 mgr. de CO_2Ca



CICLO Na-Ca

Peso de la resina: 5,105 gr.

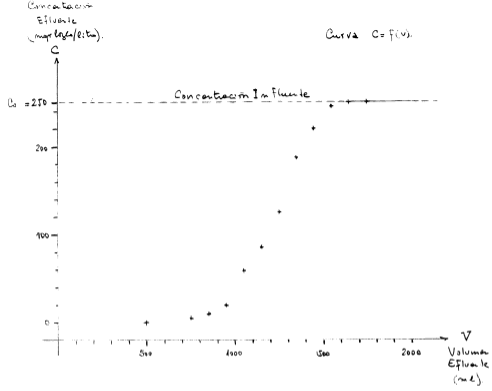
Influente: solución de Cl_2Ca (280 mgr./litro)

Título del influente: 5,15 ml. de jabón.

factor espuma: 0,15 ml. de jabón.

No.	V, ml. recogidos	ml. de jabón	Dureza mgr. CO_2Ca/l	mgr. CO_2Ca no abs./V	mgr. CO_2Ca absorbidos
1	500	0,15	0	0,0	128,0
2	250	0,34	4,5	1,1	61,4
3	100	0,33	9	0,9	24,1
4	100	0,53	19	1,9	9,1
5	100	1,31	58	5,8	9,2
6	100	1,85	85	8,5	16,5
7	100	2,65	125	12,5	12,5
8	100	3,59	187	18,7	6,3
9	100	4,55	220	22,0	3,0
10	100	5,03	244	24,4	0,5
11	100	5,15	250	25,0	0,0
12	100	5,15	250	25,0	0,0
					291,7

Total absorbido: 291,7 mgr. de CO_2Ca



CICLO No.-Ca

Peso de la resina: 8,106

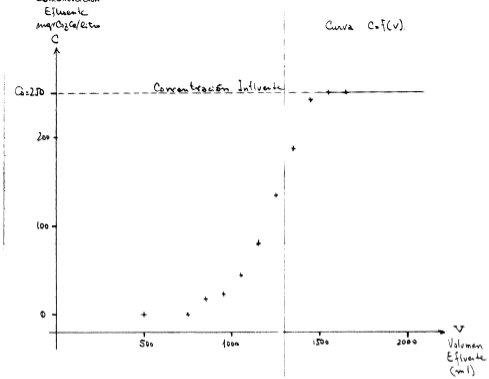
Influyente: solución de Cl_2Ca (280 mgr. CO_2Ca /litro)

Título del influyente: 5,15 ml. de jabón.

factor espuma: 0,15 ml. de jabón.

No.	V, ml. recogidos	ml. de jabón	Dureza mgr. CO_2Ca /l	mgr. CO_2Ca no abs./V	mgr. CO_2Ca absorbidos
1	600	0,15	0	0,0	128,0
2	250	0,15	0	0,0	62,6
3	100	0,50	17	-1,7	23,3
4	100	0,61	23	2,3	7,7
5	100	1,08	44	4,4	20,6
6	100	1,76	80	8,0	17,0
7	100	2,90	134	13,4	11,6
8	100	3,90	187	18,7	6,3
9	100	5,00	242	24,2	0,8
10	100	5,15	260	26,0	0,0
11	100	5,15	260	26,0	0,0
					298,8

Total absorbido: 298,8 mgr. de CO_2Ca



CICLO No--Ca

Peso de la resina: 5,105 gr.

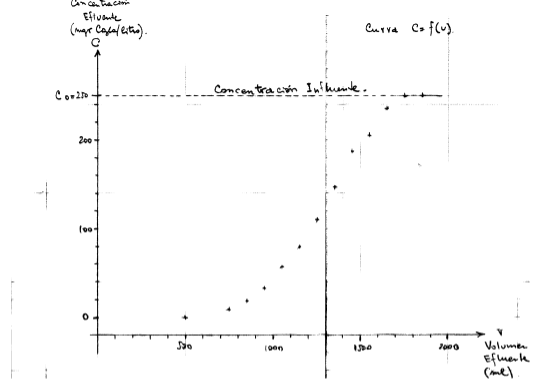
Influente: solución de Cl_2Ca (250 mgr. CO_2Ca /litro)

Título del influente: 5,15 ml. de jabón.

Factor espuma: 0,15 ml. de jabón

No.	V. ml. reog gidos	ml. de jabón	Dureza mgr. CO_2Ca /l	mgr. CO_2Ca no abs./V	mgr. CO_2Ca absorbidos
1	800	0,15	0	0,0	125,0
2	280	0,33	9	2,3	60,2
3	100	0,63	19	4,9	23,1
4	100	0,81	33	3,3	11,7
5	100	1,29	57	5,7	9,3
6	100	1,75	80	8,0	17,0
7	100	2,35	110	11,0	14,0
8	100	3,10	147	14,7	10,3
9	100	3,90	187	18,7	6,3
10	100	4,25	205	20,5	4,5
11	100	4,85	235	23,5	1,5
12	100	5,15	250	25,0	0,0
13	100	5,15	250	25,0	0,0
					302,9

Total absorbido: 302,9 mgr. de CO_2Ca



Cl₂Ca

Peso de la resina: 5,105 gr.

Influyente: solución de Cl₂Ca (250 mgr. CO₂Ca/litro).

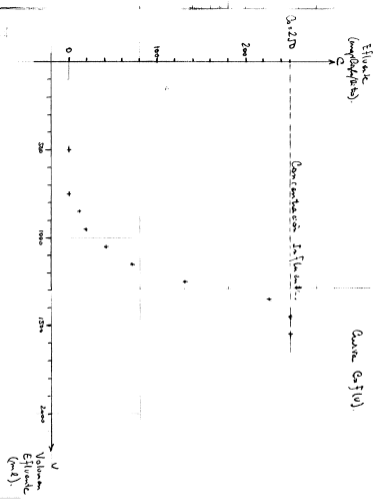
Título del influyente: 5,15 ml. de jabón.

factor espuma: 0,15 ml. de jabón.

No.	V, ml. recogidos.	ml. de jabón	Dureza mgr. CO ₂ Ca/l	mgr. CO ₂ Ca no abs.,/V	mgr. CO ₂ Ca absorbidos
1	500	0,15	0	0,0	125,0
2	250	0,15	0	0,0	62,5
3	100	0,39	12	1,2	2,8
4	100	0,53	19	1,9	2,8
5	100	0,99	42	4,2	20,8
6	100	1,59	71	7,1	17,9
7	100	2,77	131	13,1	11,9
8	100	4,67	226	22,6	2,4
9	100	5,15	250	25,0	0,0
10	100	5,15	250	25,0	0,0

287,4

Total absorbido: 287,4 mgr de CO₂Ca.



Resumen

Determinaciones hechas con 5,105 gramos de resina:

Ciclo H=Na Capacidad Total: 1,11 meq./gr.

Ciclo Na=Ca Capacidad Total: 1,16 meq./gr.

308,5 mgr. de CO ₂ Ca	
291,7 " " "	
298,8 " " "	$\frac{1489,3}{5} = 297,8$ mgr.
302,9 " " "	
287,4 " " "	Promedio: 297,8 mgr. de CO ₂ Ca
<u>1489,3</u> mgr. de CO ₂ Ca	

$$\frac{147,8}{50} = 2,96 \text{ meq. (50 peso equivalente del CO}_2\text{Ca)}$$

$$\frac{5,96}{5,11} = 1,16 \text{ meq./gr.}$$

CICLO N=24

se recogen 500 ml. de efluente de los cuales se titulan
100 ml.

peso de la resina: 7,680 gr.

Ciclo No.	ml. NaOH 0,1N (f = 0,96)	ml. NaOH, f	ml. NaOH para los 500	meq. intercambiados
1	17,95	17,05	85,3	8,53
2	18,15	17,34	86,2	8,62
3	17,95	17,05	85,3	8,53
4	17,85	17,00	85,0	8,50
5	18,20	17,29	86,5	8,65
6	18,05	17,14	85,7	8,57
7	18,10	17,20	86,0	8,60
8	18,00	17,10	85,5	8,55
9	17,95	17,05	85,3	8,53
10	18,05	17,14	85,7	<u>8,57</u>
				85,65

Promedio: 8,57 meq.

$$\frac{8,57}{7,680} = 1,12 \text{ meq./gr.}$$

*. CAPACIDAD TOTAL 1,12 meq./gr.

CICLO Na-Ca

Peso de la resina: 7,600 gr.

Influyente: selenián de Cl_2Ca (280 mgr. CO_2Ca /litro).

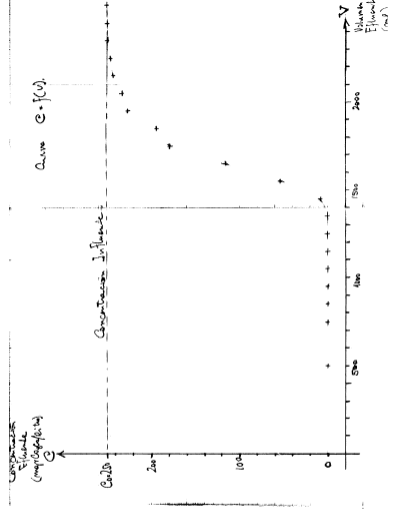
Título del influyente: 8,15 ml. de jabón.

factor espuma: 0,15 ml. de jabón.

No.	V. ml. recogidos	ml. de jabón	Dureza mgr. CO_2Ca /l	mgr. CO_2Ca no abs./V	mgr. CO_2Ca absorbidos
1	500	0,15	0	0,0	125,0
2	250	0,15	0	0,0	62,5
3	100	0,15	0	0,0	25,0
4	100	0,15	0	0,0	25,0
5	100	0,15	0	0,0	25,0
6	100	0,15	0	0,0	25,0
7	100	0,15	0	0,0	25,0
8	100	0,15	0	0,0	25,0
9	100	0,31	8	0,8	24,2
10	100	1,23	54	5,4	19,6
11	100	2,47	116	11,6	13,4
12	100	3,73	179	17,9	7,1
13	100	4,03	194	19,4	5,6
14	100	4,68	227	22,7	3,3
					<u>409,7</u>

15	100	4,82	233	23,3	409,7	1,7
16	100	5,03	243	24,3		0,7
17	100	5,07	246	24,6		0,4
18	100	5,17	250	25,0		0,0
19	100	5,15	250	25,0		0,0
20	100	5,16	250	25,0		0,0
					<u>412,5</u>	

total absorbido: 412,5 mgr. de CO_2Ca .



CICLO Na-Ca

Peso de la resina: 7,600 gr.

Influyente: solución de Cl_2Ca (agr. CO_2Ca /litro).

Título del influyente: 5,15 ml. de jabón.

factor espuma: 0,15 ml de jabón.

No.	V. ml. recogidos	ml. de jabón	Dureza agr. CO_2Ca /l	agr. CO_2Ca no abs./V	agr. CO_2Ca absorbidos
1	500	0,15	0	0,0	125,0
2	250	0,15	0	0,0	62,5
3	100	0,15	0	0,0	25,0
4	100	0,15	0	0,0	25,0
5	100	0,15	0	0,0	25,0
6	100	0,15	0	0,0	25,0
7	100	0,15	0	0,0	25,0
8	100	0,39	12	1,2	23,8
9	100	0,53	19	1,9	23,1
10	100	1,05	45	4,5	20,6
11	100	1,27	86	8,6	16,4
12	100	3,17	151	15,1	9,9

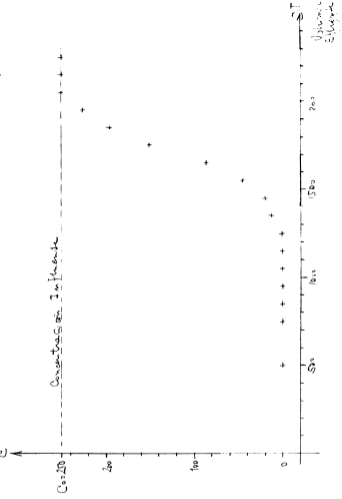
406,2

13	100	4,05	195	19,5	406,2
14	100	4,68	226	22,4	5,5
15	100	5,15	250	25,0	2,4
16	100	5,15	250	25,0	0,0
					414,1

Total absorbido: 414,1 mgr. de CO_2Ca .

Concentration
Effluente
(mg/l) $C_2(t)$

Concentration
Influent
(mg/l) $C_1(t)$



CIGLO No--Ca

Peso de la resina: 7,600 gr.

Influyente: solución de Cl_2Ca (250 mgr. CO_2Ca /litro)

Título del influyente: 5,15 ml. de jabón.

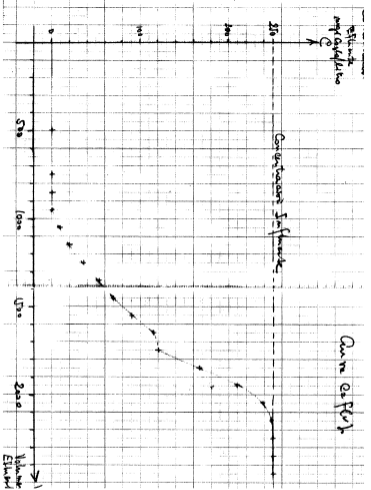
factor espuma: 0,15 ml. de jabón.

No.	V, ml. reeq gidos	ml. de jabón	Dureza mgr. CO_2Ca	mgr CO_2Ca no abs./V	mgr. CO_2Ca absorbidos
1	500	0,15	0	0,0	125,0
2	250	0,15	0	0,0	62,5
3	100	0,15	0	0,0	25,0
4	100	0,15	0	0,0	25,0
5	100	0,33	9	0,9	24,1
6	100	0,66	20	2,0	23,0
7	100	0,87	36	3,6	21,4
8	100	1,21	53	5,3	19,7
9	100	1,53	69	6,9	18,1
10	100	1,95	90	9,0	16,0
11	100	2,45	115	11,5	12,5
12 (*)	100	2,55	120	12,0	12,0
					386,3

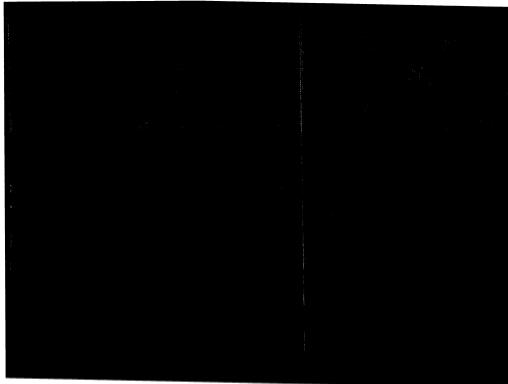
					386,9
13	100	3,49	167	16,7	8,3
14	100	4,36	210	21,0	4,0
15	100	4,93	239	23,9	2,1
16	100	5,10	248	24,8	0,2
17	100	5,15	250	25,0	0,0
18	100	5,17	250	25,0	0,0
19	100	5,15	250	25,0	0,0
					<hr/> 400,9

Total absorbido: 400,9 mgr. de CO₂Ca

(*) El proceso de intercambio se paró durante una semana.



Curve of force



Ensayos

Determinaciones hechas con 7,600 gramos de resina:

Ciclo H-Na Capacidad Total: 1,12 meq./gr.]

Ciclo Na-Ca Capacidad Total: 1,08 meq./gr.]

412,5 mgr. de CO ₂ Ca	
414,1 " " "	$\frac{1227,5}{3}$ 409,1 mgr.
400,9 " " "	
<u>1227,5 mgr. de CO₂Ca</u>	Promedio: 409,1 mgr. de CO ₂ Ca

$$\frac{409,1}{50} = 8,18 \text{ meq. (50- peso equivalente del CO}_2\text{Ca)}$$

$$\frac{8,18}{7,60} = 1,08 \text{ meq./gr.}$$

CICLO N-1a

Se recogen 500 ml. de efluente y se titulan 50 ml. con

NaOH 0,1 N.

Peso de la resina: 15,507 gr.

Volumen del leche resinosa: 55 ml.

Altura del leche resinosa: 16 cm.

Ciclo No.	ml. NaOH 0,1N (f = 1,05)	ml. NaOH f	ml. NaOH para los 500	meq. intercambiables
1	16,60	17,43	174,3	17,43
2	16,30	17,12	171,2	17,12
3	16,70	17,54	175,4	17,54
4	16,70	17,54	175,4	17,54
5	16,60	17,43	174,3	17,43

87,16

Promedio: $\frac{87,16}{5} = 17,43$ meq.

$\frac{17,43}{15,51} = 1,12$ meq./gr.

$\frac{17,43}{55} = 0,32$ meq./ml.

∴ CAPACIDAD TOTAL $\left\{ \begin{array}{l} 1,12 \text{ meq./gr.} \\ 0,32 \text{ meq./ml.} \end{array} \right.$

SIGMA 84-24

Peso de la resina: 15,500 gr.

Influyente: solución de Cl_2Ca (250 mgr. CO_2Ca /litro).

Título del influyente: 415 ml. de jabón.

factor espuma: 0,15 ml. de jabón.

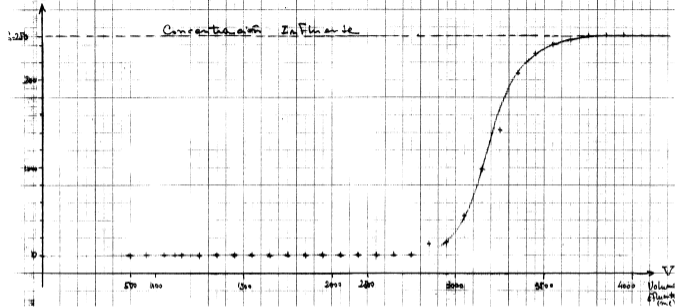
No.	V. ml. reog gidos	ml. de jabón	Dureza mgr. CO_2Ca /l	mgr. Cl_2Ca no abs./V	mgr. CO_2Ca absorbidos
1	500	0,15	0	0,0	125,0
2	250	0,15	0	0,0	62,5
3	100	0,15	0	0,0	25,0
4	100	0,15	0	0,0	25,0
5	100	0,15	0	0,0	25,0
6	100	0,15	0	0,0	25,0
7	100	0,15	0	0,0	25,0
8	100	0,15	0	0,0	25,0
9	100	0,15	0	0,0	25,0
10	100	0,15	0	0,0	25,0
11	100	0,15	0	0,0	25,0
12	100	0,15	0	0,0	25,0
13	100	0,15	0	0,0	25,0
14	100	0,15	0	0,0	25,0
15	100	0,15	0	0,0	25,0
					315,2

16	100	0,15	0	0,0	515,2
17	100	0,15	0	0,0	25,0
18	100	0,15	0	0,0	25,0
19	100	0,15	0	0,0	25,0
20	100	0,15	0	0,0	25,0
21	100	0,15	0	0,0	25,0
22	100	0,15	0	0,0	25,0
23	100	0,40	13	1,3	23,7
24	100	0,45	15	1,5	23,5
25	100	1,05	45	4,5	20,5
26	100	2,10	98	9,8	15,3
27	100	3,00	143	14,3	10,7
28	100	4,32	207	20,7	4,3
29	100	4,75	230	23,0	2,0
30	100	4,95	240	24,0	1,0
31	100	5,05	245	24,5	0,5
32	100	5,15	250	25,0	0,0
33	100	5,15	250	25,0	0,0
34	100	5,15	250	25,0	0,0
					788,9

Total absorvido: 788,9 mgr. de CO_2Ca .

Concentration
Fluoride
(mg/L)

Curve $c=f(V)$.



Resumen

Determinaciones hechas con 15,507 gramos de resina:

Ciclo H-Na Capacidad Total: 1,12 meq./gr.

Ciclo Na-Ca Capacidad Total: 1,02 meq./gr.

788,9 mgr. de CO_2Ca .

$$\frac{788,9}{50} = 15,78 \text{ meq.}$$

$$\frac{15,78}{15,51} = 1,02 \text{ meq./gr.}$$

CICLO E-2a

Se recogen 1000 ml. de efluente y se titulan 50 ml. con NaOH 0,1 N.
 Peso de la resina: 31,367 gr.
 Volumen del lecho resinoso: 93 ml.
 Altura del lecho resinoso: 29,6 mm.

Ciclo No.	ml. NaOH 0,1N (f = 1,06)	ml. NaOH, f	ml. NaOH para los 1000	meq. intercambiados
1	16,90	16,70	394	33,4
2	16,90	17,00	340	34,0
3	16,29	17,10	342	34,2
4	16,34	17,15	343	34,3
5	16,20	17,08	340	34,0
				169,9

Promedio: $\frac{169,9}{5} = 34$ meq.

$\frac{34}{31,36} = 1,08$ meq./gr.

$\frac{34}{93} = 0,365$ meq./ml.

$\left. \begin{array}{l} \text{CAPACIDAD} \\ \text{TOTAL} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,08 \text{ meq./gr.} \\ 0,365 \text{ meq./ml.} \end{array}$

CICLO Na-Ca

Peso de la resina: 31,357 gr.

Influente: solución de Cl_2Ca (250 mgr. CO_2Ca /litro)

Título del influente: 5,15 ml. de jabón.

factor espuma: 0,15 ml de jabón.

No.	V, ml, resp. gidos	ml. de jabón	Dureza mgr. CO_2Ca /l	mgr. CO_2Ca no abs./V	mgr. CO_2Ca absorbidas
1	2000	0,15	0	0,0	200,0
2	100	0,15	0	0,0	25,0
3	1000	0,15	0	0,0	250,0
4	100	0,15	0	0,0	25,0
5	1000	0,15	0	0,0	250,0
6	100	0,15	0	0,0	25,0
7	500	0,15	0	0,0	125,0
8	100	0,15	0	0,0	25,0
9	500	0,15	0	0,0	125,0
10	100	0,15	0	0,0	25,0
11	100	0,15	0	0,0	25,0
12	100	0,15	0	0,0	25,0
13	100	0,15	0	0,0	25,0
14	100	0,24	4.	0,4	24,6
15	100	0,31	8	0,8	24,2
16	100	0,46	20	0,0	23,0

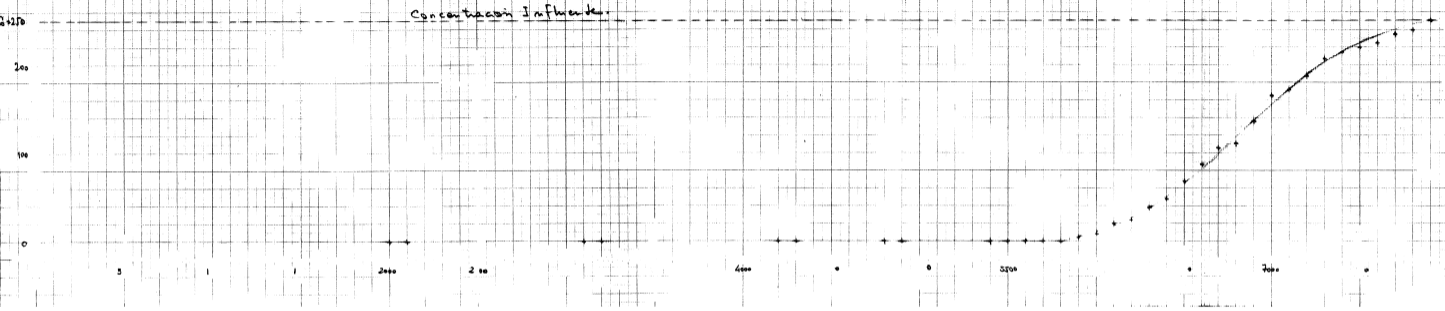
17	100	0,63	24	2,4	22,6
18	100	0,90	38	3,8	21,2
19	100	1,11	48	4,8	20,2
20	100	1,51	68	6,8	18,2
21	100	1,88	87	8,7	16,3
22	100	2,27	106	10,6	14,4
23	100	2,37	111	11,1	13,9
24	100	2,86	136	13,6	11,4
25	100	3,45	166	16,6	8,5
26	100	3,59	172	17,2	7,8
27	100	3,89	187	18,7	6,3
28	100	4,30	207	20,7	4,3
29	100	4,43	214	21,4	3,6
30	100	4,63	220	22,0	3,0
31	100	4,66	225	22,5	2,5
32	100	4,88	235	23,5	1,5
33	100	4,95	240	24,0	1,0
34	100	5,15	250	25,0	0,0
35	100	5,15	250	25,0	0,0
36	100	5,15	250	25,0	0,0

1708,5

Total absorbido: 1708,5 mgr de CO₂Ca.

Concentración
Efluente
(mg/l) C_2

Curva $C=f(V)$.



Resumen

Determinaciones hechas con 21,367 gramos de resina.

Ciclo H=Na Capacidad Total: 1,08 meq./gr.

Ciclo Na=Ca Capacidad Total: 1,08 meq./gr.

1703,5 mgr. de CO_2Ca .

$$\frac{1703,5}{50} = 34,1 \text{ meq.}$$

$$\frac{34,1}{21,36} = 1,08 \text{ meq./gr.}$$

RESUMEN

Peso de resina usada	Ciclo	Capacidad
2,405 gr.	H=Na	1,12 meq./gr.
5,105 gr.	H=Na	1,11 meq./gr.
	Na=Ca	1,16 meq./gr.
7,600 gr.	H=Na	1,12 meq./gr.
	Na=Ca	1,08 meq./gr.
16,607 gr.	H=Na	1,12 meq./gr.
	Na=Ca	1,08 meq./gr.
31,367 gr.	H=Na	1,08 meq./gr.
	Na=Ca	1,08 meq./gr.
		<u>9,89 meq./gr.</u>
$\frac{9,89}{9}$		1,10 meq./gr.
		<u>CAPACIDAD TOTAL 1,10 meq./gr.</u>

VARIACION DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CON EL NIVEL DE REGENERACION

A continuación se presentan los valores de la capacidad de intercambio obtenidos, en el ciclo hidrógeno, en función de la cantidad de regenerante usada.

Solución acetodora: la solución que utiliza para determinar el estado de regeneración que experimenta el lecho resinoso por parte del regenerante, es el cloruro de sodio al 5%.

Solución regenerante: se prepara diluyendo a un litro 145 ml. de ácido clorhídrico concentrado (densidad= 1,18). Esta solución tiene 434,4 gr de ácido por litro, vale decir:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ ml.} \text{-----} 434,4 \text{ gr} \\ 145 \text{ " } \text{-----} x = 61,5 \text{ gr.} \end{array}$$

∴ la solución tendrá 61,5 gr./litro, o lo que es lo mismo:

$$61,5 \text{ mgr./ ml.}$$

Vemos en que volumen de esta solución hay un miliequivalente de ClH: (1 meq. de ClH= 36,5 mgr.):

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ml.} \text{-----} 61,5 \text{ mgr.} \\ x \text{ " } \text{-----} 36,5 \text{ " } \end{array} \quad x = 0,59 \text{ ml.}$$

De esta manera se puede saber cuantos miliequivalentes de regenerante se usan para reactivar la resina.

"Tanto el valor de la capacidad obtenida, como la cantidad de regenerante usada se expresan en meq./ml."

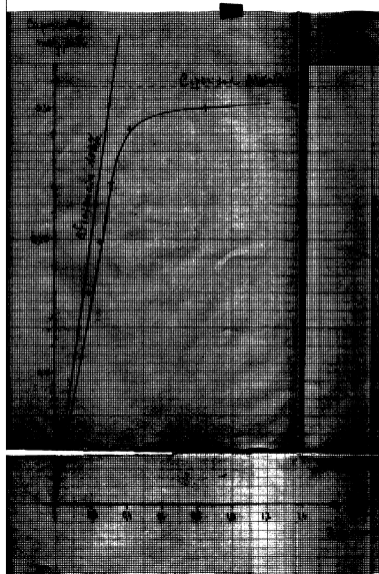
En los gráficos adjuntos, aparte de la curva experimental se ha trazado la recta correspondiente a la eficiencia 100%.

CICLO H-2a

Peso de resina: 15,800 gr.

Volumen del leche: 55 ml.

Ciclo No.	Seq. CH ml.	ml de CH	ml. NaOH (f 1,05)	Seq. totales	Seq. ml.
1	0,142	4,60	5,90	6,30	0,112
2	0,188	6,10	8,40	8,80	0,160
3	0,200	8,15	10,35	10,89	0,190
4	0,315	10,20	12,70	12,34	0,244
5	0,430	14,00	14,90	15,64	0,285
6	0,860	27,50	15,90	16,69	0,305
Capacidad hasta saturación					0,316



CICLO N=Na

Peso de resina: 31,367 gr.

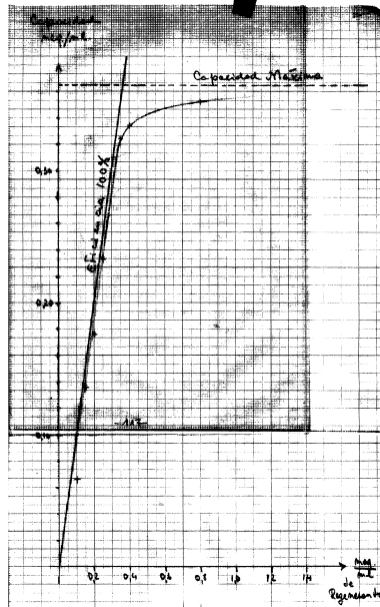
Volumen del lecho: 80 ml.

Ciclo No.	meq. ClH ml.	ml. de ClH	ml. NaOH (f 1,06)	meq. totales	meq. ml.
1	0,10	6,9	2,93	6,15	0,008
2	0,15	10,8	6,00	12,60	0,136
3	0,20	14,8	7,40	16,38	0,176
4	0,25	17,2	10,30	21,64	0,233
5	0,35	24,0	14,42	30,03	0,325
6	0,40	27,6	14,80	31,09	0,334
7	0,40	56,1	15,68	38,68	0,382
Capacidad hasta saturación					0,365

(*) La solución regenerante se ha preparado diluyendo a 1 litro,

118 ml. de ClH conc. (densidad 1,25) 424,4 gr./litro).

En 6,74 ml. de la solución diluida hay 1 meq. de ClH.



CONCLUSIONES

Se ha preparado una resina de intercambio de iones catiónica que reúne las siguientes características:

1) Su estructura base está dada por la resina de aldedido.

En este sentido es completamente original, desde que todos los intercambiadores orgánicos comerciales están construidos en base a los carbonos tratados, resinas del tipo fenol-formaldehído y el copolímero de estireno-divinilbenzeno.

2) Sus propiedades de intercambio están dadas por grupos sulfónicos.

3) Su estabilidad es excelente (insoluble en todos los disolventes probados, inatacada por agentes químicos agresivos, etc.)

4) Estable en todo el rango del pH.

5) Su capacidad de intercambio, si bien no está a la altura de las mejores resinas comerciales, es comparable a muchas de ellas: Amberlite MB-100, Amberlite MB-106, Amberlite MB-112, etc.

Dadas sus propiedades y la sencillez de su preparación (no se

cesita consumo de energía excesivos, materias primas asequibles,
aparatos no muy costosos, etc.), este producto podría reemplazar
con ventajas a los materiales intercambiadores de origen Nacional,
que son del tipo inorgánico.

IByR -



BIBLIOGRAFIA

- 1) Patten, H. E. y Waggoner, "U. S. Dept. Agr. Bur. of Soils Bull" 22 (1908).
- 2) Teapson, H. S., "J. Royal Agr. Soc. Engl.", 11, 68 (1880).
- 3) Way, J. T., "J. Roy. Agr. Soc. Engl.", 11, 313 (1880) y 13, 183 (1882).
- 4) Peters, C., "Landw. Vers-Stat" 2, 131 (1860).
- 5) Frank, A., "Landw. Vers-Stat.", 2 45 (1866).
- 6) Sestini, F., "Landw. Vers-Stat." 16, 409-411 (1873).
- 7) Lemberg, R., "Z. deut. geol. Ges.", 22, 519 (1876) y 22, 335 (1870).
- 8) Tawitt, M., "Ber. deut. Botan. Ges." 24, 334, 316, 384 (1906).
- 9) Gans, R., "Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt", 22, 179 (1906) y 27, 63 (1906).
- 10) Gans, R., "Centr. Mineral. Geol." 22, 728 (1913).
- 11) Gans, R., Patente Alemana 197.111 (1906); Patente Americana 914.405 (marzo 9 1909), 943.635 (dic. 14 1909), 1.131.803 (9 marzo 1915).
- 12) Günther-Schulze, "Z. Phys. Chem." 22, 168 (1914).
- 13) Bahrman, A. G., "Ind. Eng. Chem." 12, 445 (1927).
- 14) Matton, S., "J. Agr. Res." 23, 553-557 (1926).
Matton, S., "Soil Sci." 22, 179-220 (1929).
Matton, S., "Soil Sci." 22, 459-496 (1930).
Matton, S., "Soil Sci." 23, 57-77 (1931).

- Mattson, S., "Soil Sci.", 22, 41-72 (1932).
- Mattson, S., "Ann. Agr. Coll. Sweden", 2, 1-54 (1937).
- Mattson, S., "Ann. Agr. Coll. Sweden", 2, 261-276 (1938).
- Mattson, S., "Soil Sci." 42, 109-163 (1940).
- Mattson, S., "Ann. Agr. Coll. Sweden", 10, 56-73 (1942).
- Mattson, S., "Kgl. Lantbruks-Högskol. Ann.", 15, 308 (1948).
- Mattson, S., Gustafsson, Y., "Ann. Agr. Coll. Sweden", 2, 1-30 (1936).
- Mattson, S., Kantlar-Andersson, E., "Ann. Agr. Coll. Sweden", 11, 104-134 (1943).
- Mattson S., Larsson, K. G., "Soil Sci." 51, 313-330 (1946).
- Mattson, S., Wiklander, L., "Ann. Agr. Coll. Sweden", 2, 169-189 (1937).
- 6) Wagner, G., "J. Soc. Chem. Ind.", 52, 65 y 103T (1931).
- 6) Vanselow, A. P., "Soil Sci." 22, 95, (1932).
- 7) Jenny, H., "Kolloid. Zeitschrift", 22, 428 (1927).
- 8) Jenny, H., "J. Phys. Chem.", 25, 2219 (1932).
- 9) Hepburn, G., Patente Americana 1.426.638 (agosto 22 1922).
- 10) Borrmann, G., Patente Americana 1.793.670 (febr. 24 1931).
- 11) Urban, O. M. y Steman, W. R., Patentes Americana: 2.029.982-3 (feb. 24 1936); 2.009.754 (julio 30 1936); 2.187.807-10 (mayo 9 1939); 2.171.197 (ag. 29 1939); 2.208.173 (julio 16 1940); 2.210.966 (ag. 13 1940).
- Urban, O. M., Patente Americana 2.208.172 (julio 16 1940).
- 22) Austerweil, G., Patente Inglesa 497.708.

- 23) I. G. Farbenindustrie, Patente Almona 672.489.
- 24) Smit, Pieter, Patente Americana 2.191.063 (feb. 20 1940).
- 25) Liebkeest, O., Patente Americana 2.206.007 (jun. 23 1940).
- 26) Adams, B. A. y Holmes, E. L., "J. Soc. Chem. Ind." 55,
1 T (1936)
- 27) Adams, B. A. y Holmes, E. L., Patente Inglesa 450.308-9
(jun. 13 1936); 474.361 (nov. 25 1937); Patente Francesa
796.796-7 (abr. 15 1936); Patentes Americanas: 2.104,501
(enero 4 1938), 2.151.883 (mar. 28 1938), 2.191.883 (feb.
27 1940).
- 28) Kinn, H., "Ind. Eng. Chem." 43, 108 (1951).
- 29) Bauman, W.C., "Fundamental properties of exchange resins"
del libro: "Ion Exchange, Theory and Application" de Frederik C. Nashod. (pág. 46). 1940.
- 30) Hregman, F. I., Murata, Y., "Jour. Am. Chem. Soc." 74, 1987
(1952).
- 31) Broderick, S. J. y Begard, D. "U.S. Bureau of Mines Report
of Investigations", No. 3859 (1941).
- 32) B.I.O.S. Report 621, Item 22 (1946) "The manufacture of wo-
fatit Base-exchange Resins".
- 33) Wassonager, H. y Jaeger, K., Patente Americana 2,304.509
(jun. 11 1940).
- 34) D'Alasio, G. F., Patente Americana 2.366.007 (dic. 12 1948)
- 36) Glueckauf, K., "Zndeeavour" X, No. 37 enero 1951

- 36) Fuchs, W., "Fuel" 22, 113 (1943).
- 37) Chasthan-Myras, Patente Americana 2.341.907 (1944).
- 38) Gráfico trazado con los valores dados por la casa "Rehm-Neas Co." en una publicación de propaganda para la resina "Amberlite IR-106.
- 39) Liebig, J., "Ann." 14, 140 (1835). De L. Gmelin, "Handbook of Chemistry" traducido por H. Watts para la Sociedad Cavendish, Londres, 1866, 17, 456.
- 40) Deberáiner, J. W., "Ann." 1835, 140, 14; Gmelin, loc. cit.
- 41) Weidenbush, "Ann." 1848, 50, 163; Gmelin, loc. cit. 1866, 17, 456.
- 42) Kkocrants, T. "Arkiv. för Kemí" 3, 27, 1; Chem. Zentr." 1912 2, 1193.
- 43) Hammarsten, H., "Ann.", 1980, 421, 292; J.C.S. 1980, 112, (1), 618.
- 44) Hummel, W. O., Deutsch, H., Patente Americana 1.596,971 (ag. 24 1926); Chem. Abs. 20, 3354 (1926).
- 45) Smedley, I., "Proc. Chem. Soc.", 27, 308; "J. Chem. Soc." 22, 1627-33.
- 46) Zeisel, S. y Bitto, B. V., "Mamtsch." 22, 591-605.
- 47) Furtz, A., "Dictionnaire de Chemie", Supplement 1, 87; "Rev. gen. Chem." 10, 81 (1907).
- 48) Herymann y Deutsch, Patente Americana 1.600.113 (Sept. 14 1926); Chem. Abs. 20, 3561 (1926). Patente Inglesa 187.619 (1922); "J.S.C.I." 42, 730A (1923).

49) Kunin, R. y Ayres, R.J., del libro "Ion Exchange Resins"
1960, pág. 141.

50) Obras Sanitarias de la Nación, "Métodos para el examen de las
aguas y de los líquidos cloacales", 1942".