

**Universidad Mayor de San Andrés
Facultad de Ingeniería
Ingeniería Química, Petroquímica, Ambiental y
Alimentos**



PROYECTO DE GRADO:

**“EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE INTERCAMBIO CATIONICO DEL
POLIESTIRENO SULFONADO”: CASO PRETENZA**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

POSTULANTE: PABLO ALBERT QUISPE CAPQUIQUE

TUTOR: ING. CRISTHIAN CARRASCO VILLANUEVA Ph. D.

La Paz – Bolivia

2019



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERIA**



LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.

LICENCIA DE USO

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.

DEDICATORIA

A Dios por ser la piedra fundamental.

A mi familia por todo su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por su compañía y constantes bendiciones.

A mis docentes, por sus enseñanzas en aula y experiencias de vida.

A mi tutor y tribunales: Ing. Jorge Vásquez e Ing. Jorge Velasco Ph. D.

que colaboraron con sus conocimientos para la presente obra.

A la empresa PRETENSA y al Ing. Humberto Marca,
por toda la colaboración brindada para la realización de este proyecto

A mi prometida y futura esposa Grecia Gonzales,

por su confianza, apoyo incondicional y la motivación que me da.

A mis amig@s, por compartir tantos momentos en esta etapa de mi vida.

RESUMEN

En el presente proyecto se estudia la reacción de sulfonación en polímeros, concretamente en poliestireno expandible, esta reacción química tiene como consecuencia que la matriz polimérica adquiera una capacidad de intercambio catiónico al adherir a la estructura polimérica del poliestireno (PS) el grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$). El hidrogeno de este grupo sulfónico tiene la capacidad de intercambiarse por uno o más cationes sin alterar el balance de cargas eléctricas. A esto se denomina un proceso de intercambio catiónico.

La empresa Pretensa Industria & Ingeniería de la construcción, sintetiza poliestireno expandible (agente expansor: pentano, este escapa de la estructura polimérica con el pasar del tiempo desactivándose lentamente), esta empresa propone obtener poliestireno sulfonado con propiedades de intercambio catiónico, sulfonando el poliestireno expandible parcialmente desactivado y coagulado de poliestireno expandible que resulta de una reacción de obtención de poliestireno expandible fallida.

Se obtuvieron las capacidades de intercambio catiónico de 1,08 y 1,10 meq/g en los PS expandible y PS coagulado respectivamente. Estos son sometidos evaluados en un equipo de intercambio iónico, hallando así las capacidades de intercambio catiónico efectiva, capacidades de intercambio catiónico en una zona no efectiva y una capacidad de intercambio total. Estos resultados se someten a comparación con la resina comercial catiónica LEWATIT S 1567. Esta resina cuenta con especificaciones como capacidad de intercambio, condiciones recomendadas de operación, entre otros. El porcentaje de semejanza en el proceso de intercambio catiónico en las columnas de desionización entre el PS expandible, PS coagulado y la resina comercial LEWATIT S 1567 fueron de 61,08 y 61,13% respectivamente. Estos porcentajes son significativos debido a que los poliestirenos no se encuentran totalmente desactivados.

ABSTRACT

In this project, the sulfonation reaction in polymers, specifically in expandable polystyrene, is studied. This chemical reaction has the consequence that the polymer matrix acquires a cation exchange capacity by adhering the sulfonic group (-) to the polymer structure of polystyrene (PS). SO₃H). The hydrogen in this sulfonic group has the ability to exchange for one or more cations without altering the balance of electric charges. This is called a cation exchange process. The company Pretensa Industria & Ingeniería de la Construcción, synthesizes expandable polystyrene (expanding agent: pentane, it escapes from the polymer structure over time slowly deactivating), this company proposes to obtain sulfonated polystyrene with cation exchange properties, sulfonating the expandable polystyrene partially deactivated and coagulated with expandable polystyrene resulting from a reaction to obtain failed expandable polystyrene. Cation exchange capacities of 1.08 and 1.10 meq / g were obtained in the expandable PS and coagulated PS respectively. These are evaluated in an ion exchange team, thus finding the effective cation exchange capabilities, cation exchange capabilities in an ineffective zone and a total exchange capacity. These results are subject to comparison with the commercial cationic resin LEWATIT S 1567. This resin has specifications such as exchange capacity, recommended operating conditions, among others. The percentage of similarity in the cation exchange process in the deionization columns between the expandable PS, coagulated PS and the LEWATIT S 1567 commercial resin were 61.08 and 61.13% respectively. These percentages are significant because polystyrenes are not completely deactivated

Contenido

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Resumen	III
Abstract	IV
Figuras	XI
Tablas	XIII
Graficas	XVI
Glosario	XVII
1. Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1. Antecedentes y planteamiento de problema	2
1.2. Objetivos	5
1.2.1. Objetivo General	5
1.2.2. Objetivos Específicos	5
1.3. Justificación	5
1.4. Alcance de la investigación	5
1.5. Impacto de la investigación	6
2. Marco Teórico	7
2.1. Poliestireno	8

2.1.1.	Tipos de poliestireno	8
2.1.2.	Poliestireno expandible.....	9
2.2.	Fundamentos de sulfonación	12
2.2.1.	Sustitución aromática electrofílica.....	13
2.2.2.	Sulfonación aromática.....	14
2.2.3.	Sulfonación de matrices poliméricas.	14
2.2.4.	Sulfonación del poliestireno.....	15
2.2.5.	Ácido sulfúrico como agente de sulfonación	16
2.2.6.	Algunas variables relevantes del proceso de sulfonación.....	17
2.3.	Fundamentos de intercambio iónico	18
2.3.1.	Resinas intercambiadoras de iones.....	19
2.3.2.	Clasificación de resinas intercambiadoras de iones.....	19
2.3.3.	Propiedades de resinas intercambiadoras de iones sintéticos	22
2.3.4.	Aplicaciones de intercambio iónico	27
2.3.5.	Capacidad de intercambio.....	33
2.4.	Intercambio Catiónico	38
2.4.1.	Selectividad de intercambio catiónico	39
2.5.	Regeneración de resinas de intercambio iónico	40
2.5.1.	Regeneración co – corriente	41
2.5.2.	Regeneración en contra – corriente.....	41
2.5.3.	Tipos de regenerantes.....	41
2.6.	Parámetros de calidad de agua.....	42
2.6.1.	Agua potable en Bolivia.....	42
3.	METODOLOGIA	45
3.1.	Selección de materia prima.....	46
3.1.1.	Selección de perlas de Poliestireno expandible	46
3.1.2.	Selección de poliestireno coagulado.....	46
3.2.	Procedimiento para obtener experimentalmente las condiciones de operación que maximicen el rendimiento de reacción del proceso de Sulfonación de Poliestireno	50
3.2.1.	Determinación de sitios activos teóricos y capacidad total de intercambio catiónico de la resina comercial LEWATIT S 1567	50
3.2.2.	Materiales y dispositivo experimental para la sulfonación de poliestireno	52
3.2.3.	Procedimiento de sulfonación de poliestireno	53
3.2.4.	Procedimiento para el acondicionamiento del poliestireno sulfonado	56
3.2.5.	Determinación de la retención de agua del poliestireno sulfonado.....	59
3.2.6.	Determinación de capacidad total de intercambio catiónico del poliestireno sulfonado	60

3.2.7.	Determinación de las condiciones selectas de operación en la sulfonación de poliestireno sulfonado.	60
3.2.8.	Sulfonación de PS expandible y PS coagulado en las condiciones selectas de operación y determinación de sus capacidades de intercambio.....	61
3.3.	Procedimiento para estimar el grado de sulfonación teórico (DS) del poliestireno sulfonado.....	63
3.4.	Procedimiento para determinar el comportamiento de intercambio catiónico del poliestireno sulfonado y compararlas la resina comercial LEWATIT S 1567	65
3.4.1.	Construcción de la curva de calibración de Dureza del agua vs. Conductividad	65
3.4.2.	Regeneración y/o activación de resinas comerciales	67
3.4.3.	Montado de equipo y puesta en marcha de pruebas y determinaciones de intercambio catiónico para el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina de intercambio catiónico comercial LEWATIT S 1567	69
3.4.4.	Determinación de diferencias entre las capacidades efectivas, capacidades en zona de cambio y capacidades totales de operación entre el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567 en el equipo de desionización.	73
Capítulo 4	76
4. RESULTADOS	76
4.1. Determinación de las condiciones de operación que maximicen el rendimiento de reacción del proceso de Sulfonación de Poliestireno.....		77
4.1.1.	Determinación de los sitios activos y capacidad teórica de intercambio catiónico en la resina comercial LEWATIT S 1567	77
4.1.2.	Cálculo de la concentración de sitios activos (H^+) en la mezcla de resina comercial en agua sometida a titulación con NaOH.....	77
4.1.3.	Determinación del volumen teórico de titulación (V_2) de NaOH.....	78
4.1.4.	Determinación experimental de la capacidad de intercambio catiónico total por gramo de resina LEWATIT S 1567	78
4.1.5.	Determinación de capacidad total de intercambio catiónico y de las condiciones selectas de operación para obtener poliestireno sulfonado	79
4.1.6.	Sulfonación de poliestireno expandible y poliestireno coagulado en las condiciones selectas de operación para la reacción química	83
4.2. Determinación de características estructurales del poliestireno sulfonado	87
4.3. Determinación del comportamiento de intercambio catiónico del poliestireno sulfonado y compararlas con perlas de intercambio catiónico existentes en el mercado.....		89
4.3.1.	Construcción de la curva de calibración de la dureza del agua	89
4.3.2.	Cálculos de determinación de la capacidades efectivas y totales de operación entre el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567 en el equipo de desionización	91

4.3.3.	Comparación de la curva de calibración de dureza del agua vs. conductividad.....	99
4.3.4.	Diferencias entre las capacidades efectivas, en zonas de cambio y totales de operación entre el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567 en el equipo de desionización.....	103
5.	Conclusiones y Recomendaciones	108
5.1.	Conclusiones.....	108
5.2.	Recomendaciones	111
	Bibliografía.....	113
6.	Anexos.....	115

Figuras

Figura 1.1 Polimerización Convencional de Resinas de Intercambio.....	3
Figura 2.1 Estructura Química del Poliestireno.....	8
Figura 2.2 Perlas Poliestireno Expandible	9
Figura 2.3 Mecanismo de Sustitución Aromática Electrofílica.....	13
Figura 2.4 Sulfonación de Estructuras Aromáticas.	14
Figura 2.5 Sulfonación de Polímeros (Estireno Di Vinil Benceno).....	15
Figura 2.6 Reacción de Sulfonación en Presencia de Trióxido de Azufre	17
Figura 2.7 Resina de Intercambio Catiónico en Contacto con Iones en Solución.....	19
Figura 2.8 Columnas de Intercambio Iónico	28
Figura 2.9 Flujos en la columna. Izquierda: Flujo no Compacto. Der: Flujo Compacto	29
Figura 2.10 La Onda de Adsorción	31
Figura 2.11 (A) Zona de Cambio. (B) Perfil de Concentración de la Corriente Fluida	34
Figura 2.12 Volumen del Fluido Tratado en las Condiciones de Ruptura y Saturación	35
Figura 2.13 Valores del Factor de Relación “i”	38
Figura 2.14 Reacción de Intercambio Iónico de Calcio – Sodio.....	38
Figura 2.15 Resina de Intercambio Iónico en Ciclo Sodio, en Proceso de Suavización del Agua y Durante el Paso de Regeneración de la Capacidad de Intercambio de la Resina.....	39
<i>Figura 3.1</i> Tamices ASTM 18, 20, 25 y Colector	46
<i>Figura 3.2</i> Poliestireno Coagulado	47
<i>Figura 3.3</i> Mortero Metálico con Poliestireno Coagulado.....	47
<i>Figura 3.4</i> Maquina chancadora del IIMM.....	48
<i>Figura 3.5</i> Vista superior de la máquina de chancado	48
<i>Figura 3.6</i> Colector de Maquina Chancadora	49
<i>Figura 3.7</i> Tamices ASTM	49
<i>Figura 3.8</i> Masas de Poliestireno Coagulado Tamizadas	50
<i>Figura 3.9</i> Equipo de Titulación Acido – Base	52
<i>Figura 3.10</i> Equipo de Sulfonación.....	53
<i>Figura 3.11</i> Poliestireno Expandible Parcialmente Expandido	54
<i>Figura 3.12</i> Balón de Vidrio con Poliestireno Antes de la Sulfonación	55
<i>Figura 3.13</i> Balón de Vidrio con Poliestireno Sulfonado.....	56
<i>Figura 3.14</i> Baño Termostatizado, Dos pruebas Simultáneas	56
<i>Figura 3.15</i> Equipo de Filtración	57
<i>Figura 3.16</i> Lavado del PS Sulfonado en Embudo de Acero Inoxidable.....	57
<i>Figura 3.17</i> PS sulfonado con Agua Desionizada	58
<i>Figura 3.18</i> Lavado del PS Sulfonado en Recipiente de Plástico.....	58
<i>Figura 3.19</i> PS Sulfonado Separado y Adecuado en Recipiente de Plástico	59
<i>Figura 3.20</i> Vasos de Precipitado, Izq.: Agua Desionizada, Der.: Agua del Ultimo Lavado.....	59
<i>Figura 3.21</i> Disoluciones Consecutivas de CaCl ₂	66
<i>Figura 3.22</i> Lectura de Conductividad de Solución Inicial	66
<i>Figura 3.23</i> Lectura de Conductividad de una Dilución	66
<i>Figura 3.24</i> Kit de Determinación de Dureza del Agua	67

<i>Figura 3.25</i> Diagrama de Balance de Masa.....	68
<i>Figura 3.26</i> Activación y/o Regeneración de Resinas Catiónica y Aniónica.....	68
<i>Figura 3.27</i> Equipo de Desionización	70
<i>Figura 4.1</i> Capacidad de Intercambio Catiónico	81
<i>Figura 4.2</i> Capacidad de Intercambio Catiónico a 70°C.....	82
<i>Figura 4.3</i> Curva de Calibración	90
<i>Figura 4.4</i> Curva de Operación de Resina Catiónica LEWATIT S 1567	93
<i>Figura 4.5</i> Curva de Operación del PS Expandible Sulfonado	95
<i>Figura 4.6</i> Curva de Operación del PS Coagulado Sulfonado.....	97
<i>Figura 4.7</i> Comparación de Curvas de Operación.....	98
<i>Figura 4.8</i> Comparación de Medidas de Dureza para LEWATIT S 1567	100
<i>Figura 4.9</i> Comparación de Medidas de Dureza para PS Expandible Sulfonado	101
<i>Figura 4.10</i> Comparación de Medidas de Dureza para PS Coagulado Sulfonado.....	102

Tablas

Tabla 2.1 Agentes de Sulfonación	16
Tabla 2.2 Algunas Definiciones de Capacidad de Intercambio Iónico.....	24
Tabla 2.3 Selectividad Decreciente de Iones en Resinas de Intercambio Iónico, a Igual Concentración de la Especie en Solución	40
Tabla 2.4 Parámetros de Control Mínimo.....	43
Tabla 2.5 Parámetros de Control Básico	43
Tabla 2.6 Conductividad.....	44
Tabla 4.1 Volúmenes de Titulación de NaOH.....	78
Tabla 4.2 Capacidades de Intercambio Catiónico a 40°C.....	79
Tabla 4.3 Capacidades de Intercambio Catiónico a 60°C.....	80
Tabla 4.4 Capacidades de Intercambio Catiónico a 70°C.....	80
Tabla 4.5 Capacidades de Intercambio Catiónico	82
Tabla 4.6 Porcentaje de Retención de Agua (Resina Comercial)	83
Tabla 4.7 Porcentaje de Retención de Agua (PS Expandible Sulfonado)	83
Tabla 4.8 Porcentaje de Retención de Agua (PS Coagulado Sulfonado).....	84
Tabla 4.9 Capacidad de Intercambio Catiónico del PS Expandible Sulfonado	85
Tabla 4.10 Capacidad de Intercambio Catiónico del PS Coagulado Sulfonado.....	85
Tabla 4.11 Porcentajes de Grado de Sulfonación	87
Tabla 4.12 Lecturas de Conductividad y Determinación de Dureza	89
Tabla 4.13 Datos de Dureza de CaCO ₃ y Volumen Tratado con Resina LEWATIT S 1567	92
Tabla 4.14 Datos de Dureza de CaCO ₃ y Volumen Tratado con el PS Expandible Sulfonado	94
Tabla 4.15 Datos de Dureza de CaCO ₃ y Volumen Tratado con el PS Coagulado Sulfonado.....	96
Tabla 4.16 Medidas de Dureza Indirectas en Operación de LEWATIT S 1567	100
Tabla 4.17 Medidas de Dureza Indirectas en Operación con PS Expandible Sulfonado.....	101
Tabla 4.18 Medidas de Dureza Indirectas en Operación con PS coagulado Sulfonado.....	102
Tabla 4.19 Resultados de la resina catiónica LEWATIT S 1567	104
Tabla 4.20 Resultados del PS expandible sulfonado	104
Tabla 4.21 Resultados del PS coagulado sulfonado	104
Tabla 4.22 Tabla resumen de capacidades de intercambio.....	105
Tabla 4.23 Porcentajes de Semejanza de Comportamientos	105
Tabla 4.24 Fracción de la Zona de Cambio.....	106

Lista de abreviaturas

Ag₂SO₄:	Sulfato de plata.
ASTM:	Organización de EE.UU. que significa American Society for testing and materials.
- Br⁻:	Grupo de sustitución Bromo.
Ca⁺:	Catión Calcio.
CO₃⁻²:	Anión carbonato.
CaCl₂:	Cloruro de calcio.
CaCO₃:	Carbonato de calcio.
- COOH:	Grupo acido carboxilo.
- COO⁻:	Grupo carboxilato.
- Cl⁻:	Grupo de sustitución Cloro.
°C:	Unidad de temperatura grados Celsius.
C₀:	Concentración inicial de la solución problema.
cm:	Unidad de longitud que se denomina centímetros.
DBO:	Demanda bioquímica de oxígeno.
DQO:	Demanda química de oxígeno.
DS:	Grado de sulfonación que significa degree of sulfonation
E⁺:	Electrófilo.
EPS:	Poliestireno expandible que significa expandable poly styrene.
ESPA:	Entidad Prestadora de Servicios de Agua Potable y Alcantarillado Sanitario.
F:	Flujo y/o cantidad de masa en gramos.
- F⁻:	Grupo de sustitución flúor.
g:	Unidad de masa que se denomina gramos.
g/ml:	Unidad de densidad de una sustancia, se denomina gramos por cada mililitro.
g/l:	Unidad de concentración, se denomina gramos de soluto disueltos por cada litro de solución.

h:	Unidad de tiempo que significa horas.
H:	Símbolo químico hidrogeno.
HCl:	Ácido clorhídrico.
H₂SO₄:	Ácido sulfúrico.
H₂O:	Agua.
i – pentano:	Compuesto orgánico que significa iso – pentano.
– I⁻:	Grupo de sustitución Yodo.
kg:	Unidad de masa que se denomina kilogramos.
L:	Unidad de volumen que se denomina litro.
m:	Masa de una sustancia o compuesto.
mg:	Unidad de medida que significa miligramos.
meq:	Unidad de medida que significa miliequivalentes.
meq/g:	Indica los miliequivalentes de intercambio por gramo de resina o sustancia sulfonada.
mL:	Unidad de volumen que se denomina mililitro.
mm:	Unidad de longitud que se denomina milímetros.
mL:	Unidad de volumen que se denomina mililitros.
mm:	Unidad de longitud que significa milímetros.
min:	Unidad de tiempo que significa minutos.
MR:	Zona de intercambio efectivo, se mide en mg o meq.
MC:	Zona de intercambio en la zona de cambio, se mide en mg o meq.
NB:	Norma Boliviana, se refiere a la normalización que existe por el Instituto Boliviano de Normalización y Calidad (IBNORCA).
– N₃H⁺:	Grupo amina primaria o secundaria.
– NO₂:	Grupo de sustitución nitro.
Na⁺:	Catión Sodio.
n – pentano:	Compuesto orgánico que significa normal – pentano.
pH:	Potencial de hidrogeniones.
PS:	Poliestireno.
ppm:	Unidad de concentración, que se denomina partes por millón.

- R⁻:	Grupo de sustitución alquilo.
s:	Unidad de tiempo que significa segundos.
- SO₃H:	Grupo sulfónico.
SO₃:	Trióxido de azufre.
t_R :	Tiempo de operación en la columna de intercambio iónico hasta el punto de ruptura.
t_T :	Tiempo de operación en la columna de intercambio iónico hasta el punto de saturación.
UNT:	Unidad Nefelométrica de Turbiedad.
V:	Volumen de una sustancia o compuesto.
V_R :	Volumen de solución tratada en la columna de intercambio iónico hasta el punto de ruptura.
V_T :	Volumen de solución tratada en la columna de intercambio iónico hasta el punto de saturación.
V_C :	Volumen de solución tratada en la columna de intercambio iónico en la zona de cambio.
z_c :	Altura de cambio en la columna de intercambio iónico.
z_T :	Altura total en la columna de intercambio iónico.

Capítulo 1

INTRODUCCION

1. Capítulo 1

Introducción

Resumen capítulo 1

En el diario vivir se puede evidenciar que la calidad del agua es importante para diversos tipos de procesos o para consumo en general, el agua en muchos casos como en la industria, por ejemplo, requieren características específicas de calidad. Algunos parámetros de la calidad del agua son, por ejemplo, características organolépticas, conductividad, resistividad, pH, dureza, alcalinidad, sólidos disueltos en suspensión o totales, DBO, DQO, entre otros. Una técnica para desmineralizar o desionizar el agua y así reducir la conductividad eléctrica del agua es el intercambio iónico, para esta técnica se usan resinas de origen natural (arcillas o zeolitas) o sintéticas (sólidos insolubles en agua). Las resinas de intercambio iónico sintéticas se tratan de matrices poliméricas sólidas con alta porosidad, estabilidad mecánica y térmica, estas matrices cuentan con sitios activos de intercambio, las cuales pueden intercambiar iones (cationes o aniones) cuando se encuentran en presencia de soluciones (generalmente acuosas) con sales parcial o totalmente disueltas.

1.1. Antecedentes y planteamiento de problema

Se sabe que el agua es un compuesto vital para el hombre y los demás seres vivos. Además, es la materia prima más utilizada en todo tipo de procesos e industrias. Dependiendo la finalidad que a este se le dé, es igualmente importante considerar la calidad de este, para obtener resultados adecuados y/o esperados.

Sin embargo, el agua pura no se encuentra en la naturaleza, ya que debido a su gran capacidad de disolver sustancias cuando se encuentra en contacto con diferentes tipos de minerales en el subsuelo (agua subterránea), estos son disueltos en el agua y cuando se extraen de los mantos acuíferos siempre llevan elementos disueltos en mayor o menor medida en función al tipo de minerales del suelo. El agua superficial (ríos, lagos, lagunas) es más susceptible a ser contaminada de forma natural y/o por el hombre (AguaSimple, s.f.).

Los procesos de remoción de impurezas realizados al agua obtenida de la naturaleza al potabilizarla para el consumo humano, en muchos casos no son necesariamente suficientes para obtener un agua lo suficientemente “pura” para otros fines. En laboratorio, existen equipos de muy alto costo que requieren de agua con un mínimo de impurezas para su adecuada conservación y operación. Algunos como, por ejemplo: cromatógrafos de gases, cromatógrafo de líquidos, espectrofotómetros de absorción y emisión atómica, entre otros. A nivel industrial para su uso en equipos más o igual de sofisticados que en laboratorio, también como reactivo y/o solvente en reacciones químicas, para la generación de vapor para un determinado proceso o reacción química.

Un método efectivo para la eliminación de iones contaminantes en el agua es el intercambio iónico, esta técnica hace uso de resinas de intercambio iónico, estas son estructuras con una matriz polimérica a la que se han unido gran cantidad de radicales polares (ácidos o bases).

Cuando el agua pasa a través de lechos de resina esta toma iones del agua (sodio, cloro, calcio, magnesio, carbonatos, etc.) y cede una cantidad equivalente en cuanto a protones u oxidrilos.

Si el ion migratorio (ion libre) es un catión, la resina es llamada catiónica, en contraste la resina con anión libre es llamada aniónica. En términos simples, la síntesis de resinas de intercambio iónico involucra polímeros lineales con enlaces cruzados para formar una matriz plástica, en la cual está situado el sitio activo de intercambio. El polímero más frecuentemente usado es el estireno, algunas veces acrilatos o el divinil benceno (DVB) actúa como enlace cruzado. (USON, 2016)

La mayoría de resinas de intercambio catiónico comerciales son sintetizadas a partir del copolímero estireno-divinilbenceno (S-DVB) (Montoya, 2013). Este copolímero es adicionado en la reacción de polimerización para que la matriz polimérica tenga mayor entrecruzamiento y en consecuencia pueda generar porosidad en la misma (Figura 1.1).

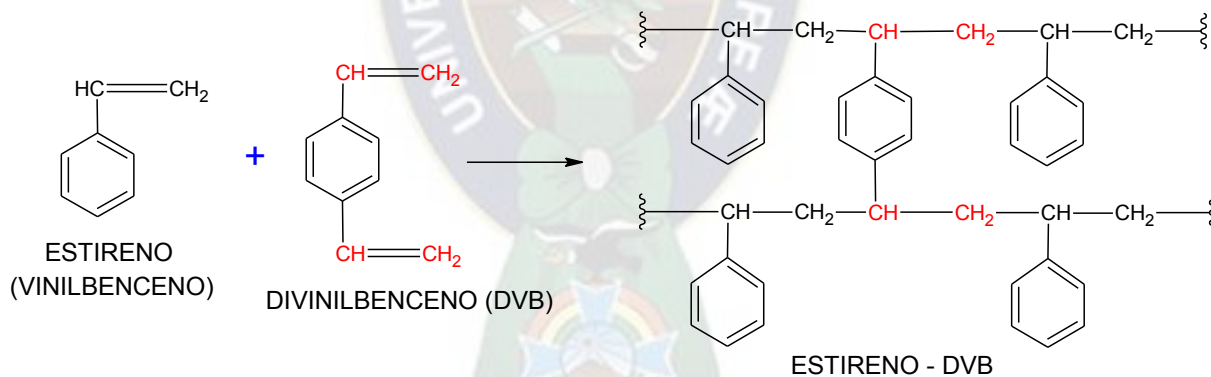


Figura 1.1 Polimerización Convencional de Resinas de Intercambio

Fuente: Biblioteca Digital USON MX Capítulo 1

El presente proyecto ve la posibilidad de obtener propiedades de intercambio catiónico con una matriz que está compuesta de solo poliestireno (PS). Esta matriz polimérica será “activada” para así contar con propiedades de intercambio catiónico al ser sometida a una reacción de sulfonación.

La materia prima (PS) es provista por la empresa PRETENSA, INDUSTRIA & INGENIERIA DE LA CONSTRUCCION. Esta empresa sintetiza el PS expandible a partir del monómero estireno en presencia de un agente expansor que es el pentano, utilizando un método de suspensión (el pentano no forma parte de la estructura del PS, solo se encuentra en el interior del mismo), el producto de esta reacción son esferas de PS expandible de entre 0.5 a 2 mm de diámetro. El PS expandible tiene la finalidad de liberar el pentano al entrar en contacto con vapor de agua a una temperatura aproximada de entre 80 y 110°C y así expandirse, el volumen del PS puede alcanzar hasta 5 veces el tamaño inicial de la esfera, este producto es posteriormente compactado hasta una densidad deseada, para su posterior corte y venta como material de construcción. En ocasiones la reacción química no se completa adecuadamente y el producto se desecha en forma de un líquido viscoso que con el tiempo se solidifica, formándose un coagulado que representa una pérdida económica a la empresa.

Este proyecto también ve la posibilidad de dar un uso al coagulado de poliestireno expandible, realizando la reacción química de sulfonación también en este producto.

El presente proyecto se enfocó en la posibilidad de obtener un poliestireno sulfonado con propiedades de intercambio catiónico (a partir de perlas de poliestireno expandible parcialmente desactivadas y coagulado de poliestireno expandible). Sin embargo, no se cuenta con una evaluación de las propiedades de intercambio catiónico tras la sulfonación del poliestireno con el que cuenta la Empresa Pretensa. El poliestireno sulfonado con sus propiedades de intercambio catiónico, debe ser sometido también a pruebas de operación en un equipo con columnas de desionización (catiónica y aniónica). De esta manera se podrá contar con información no existente hasta ahora sobre las propiedades de intercambio catiónico que adquiere el poliestireno de la empresa Pretensa al ser sulfonado y su comportamiento en un equipo de desionización.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Evaluar las propiedades de intercambio catiónico que adquiere el producto de la sulfonación de poliestireno.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Obtener experimentalmente las condiciones selectas de operación que maximicen el rendimiento de reacción del proceso de Sulfonación de Poliestireno.
- Estimar el grado de sulfonación teórico en el poliestireno sulfonado.
- Determinar el comportamiento de intercambio catiónico del poliestireno sulfonado y compararlas con perlas de intercambio catiónico existentes en el mercado.

1.3. Justificación

La obtención de propiedades de intercambio catiónico al sulfonar el poliestireno expandible y coagulado, nos da la posibilidad de tener una visión desde el punto de vista económico con la estimación de los costos de materias primas, costos en equipamiento y costos de operación para poder tomar en cuenta o no una réplica a mayor escala de las pruebas de sulfonación a la materia prima.

Este estudio, abre también la posibilidad de evaluar la capacidad de intercambio catiónico que adquiere el producto sulfonado y comparar estas capacidades con las de resinas comerciales.

1.4. Alcance de la investigación

El alcance de la investigación tiene un carácter correlacional. Identifica variables importantes como tiempo y temperatura de reacción de sulfonación en un polímero (poliestireno), para ver el grado de activación del mismo con la adición de sitios activos de intercambio catiónico en forma de grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$). Esta capacidad de intercambio lograda se pondrá a prueba en un equipo adecuado de intercambio iónico (a nivel laboratorio) donde se realizan las pruebas

de operación, las mismas que serán comparadas con una resina comercial de intercambio catiónica en las mismas condiciones de operación.

1.5. Impacto de la investigación

La obtención de buenas propiedades de intercambio catiónico en la reacción de sulfonación del poliestireno (capacidad de intercambio catiónico apreciable), proyecta para un futuro la posibilidad de instalar una nueva línea de producción de resinas de intercambio catiónico en la empresa PRETENZA, INDUSTRIA & INGENIERIA DE LA CONSTRUCCION. Esta empresa realiza actualmente la obtención de poliestireno con propiedades expandibles a partir de su monómero (estireno) en reactores de gran volumen. Se podría obtener lotes de poliestireno con el único fin de ser sometidos a un proceso de sulfonación para la obtención de resinas de intercambio catiónico en Bolivia. Debido a que Todas las empresas e instituciones que trabajan actualmente con resinas de intercambio iónico importan estos productos del exterior, la obtención de resina de intercambio catiónico en el país posiblemente lograría un precio competitivo y una mejor y rápida disponibilidad de este producto a nivel nacional.

Si los resultados en el poliestireno coagulado sulfonado son también adecuados, habría la posibilidad de aprovechar este producto actualmente desechado.

Capítulo 2

MARCO TEORICO



Capítulo 2

2. Marco Teórico

Resumen Capítulo 2

En este capítulo se trata de mostrar una secuencia para comprender las características de las resinas de intercambio catiónico que adquieren los poliestirenos expandible y coagulado al ser sulfonados. Mostrándose en un inicio al polímero como tal y su estructura, los tipos de poliestireno que existen, se hace referencia al poliestireno expandible que la empresa Pretensa sintetiza, expande, moldea y procesa en sus instalaciones. Seguidamente se presentan los fundamentos de sulfonación por sustitución electrofílica y la sustitución aromática, para luego centrarse en la sulfonación de polímeros concretamente en el poliestireno y presentar los agentes de sulfonación más frecuentes, entre ellos al ácido sulfúrico que es el agente sulfonante en este proyecto. También, se presentan los fundamentos de intercambio iónico y las resinas de intercambiadoras de iones con su respectiva clasificación y propiedades importantes como: Grado de entrecruzamiento, hinchamiento de resinas, capacidad de intercambio, selectividad, estabilidad, porosidad y tamaño de partícula, luego se mencionan las aplicaciones que tiene el intercambio iónico y los métodos de intercambio que existen. Se mencionan las capacidades de operación en columnas que tienen las resinas de intercambio, como capacidad útil o efectiva, capacidad disponible y capacidad total de las resinas. Seguidamente se hace mención a las características de intercambio catiónico y la selectividad existente en el proceso de intercambio catiónico, el proceso de regeneración de resinas, los tipos de regenerantes, y finalmente la clasificación de aguas por conductividad.

2.1. Poliestireno

El Poliestireno se designa con las siglas PS., estructuralmente, es una cadena larga de carbono e hidrógeno, con un grupo fenilo unido cada dos átomos de carbono. Es producido por una polimerización vinílica de radicales libres a partir del monómero de estireno. A temperatura ambiente, el poliestireno es un termoplástico sólido que puede ser derretido a altas temperaturas para moldearlo por extrusión y después resolidificarlo.

El monómero utilizado como base en la obtención del poliestireno es el estireno (vinilbenceno). (QuimiNet, s.f.) La fórmula del poliestireno se muestra en la Figura 2.1.

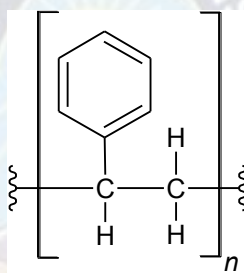


Figura 2.1 Estructura Química del Poliestireno

Fuente: Elaboración Propia

2.1.1. Tipos de poliestireno

Para ciertas aplicaciones, se le añaden algunos aditivos con el objeto de impartirle al poliestireno flexibilidad, tenacidad y resistencia al impacto. Dependiendo al proceso de fabricación y de los aditivos utilizados, se pueden encontrar diversos tipos de poliestireno (Quintero & Ruiz, 2006)

- Poliestireno de uso general.
- Poliestireno resistente al impacto:
 - Medio impacto.
 - Alto impacto.
- Poliestireno expandible.
- Mezclas de poliestireno.

El poliestireno de uso general o cristal se puede obtener por medio de tres procesos: polimerización en masa, suspensión y solución. El más utilizado es la polimerización en masa ya que presenta una aparente simplicidad y proporciona un polímero de alta calidad. A partir de este polímero se obtienen otras variedades de poliestireno, **como el expansible**, que es obtenido por polimerización en suspensión del estireno en presencia de agentes soplantes y a partir de él se obtienen las espumas aislantes.

El Poliestireno de alto impacto, es un poliestireno modificado con un elastómero, generalmente butadieno. Este se puede obtener por reacción o mezcla física entre poliestireno y polibutadieno. Es más fuerte, no quebradizo y capaz de soportar impactos más violentos sin romperse. El grado de resistencia al impacto está en función del contenido de polibutadieno. Puede ser procesado por los métodos de inyección, soplado y termoformado. (QuimiNet, s.f.)

2.1.2. Poliestireno expandible

El Poliestireno Expandible (EPS) es un plástico celular moldeable y ligero que se produce a partir del estireno. El EPS se usa comúnmente para empaque de productos sensibles al impacto, como electrónicos y línea blanca. El EPS también se usa en construcción como aislante térmico y para aligerar las estructuras de concreto (Figura 2.2.).



Figura 2.2 Perlas Poliestireno Expandible

Fuente: NOVA Chemicals.

Existen dos componentes principales del EPS: Polímero de estireno sólido (perlas de poliestireno) y un agente expansor. El agente expansor es el pentano (hidrocarburo líquido) que se puede encontrar como n – pentano, isopentano o ciclopentano (NOVA Chemicals, 2005).

El principal riesgo asociado con el transporte, almacenamiento, manejo y proceso del EPS es el fuego; el EPS es inflamable. El agente expansor, usualmente pentano (mezclas: normal, iso y/o ciclo) se evapora de las perlas durante el almacenamiento y proceso, y se evapora también de los productos moldeados, a distintas velocidades.

Las perlas de EPS y los artículos adecuadamente envejecidos, fabricados o procesados exclusivamente a partir de perlas de EPS (esto es, sin liberación de molde, lubricante, colorante, pintura o cualquier otro aditivo) no se consideran sólidos tóxicos, irritantes importantes de la piel o sensibilizadores fuertes de la piel. La exposición prolongada a poliestireno en espuma y a los vapores del agente expansor en laboratorios y plantas de proceso no ha provocado problemas importantes para la salud (NOVA Chemicals, 2005).

El proceso de expansión del poliestireno expandible sigue una serie de procesos teniendo como producto material liviano y con hasta 50 veces menos su densidad inicial.

2.1.2.1. Pre - expansión

La preexpansión de la resina de EPS implica la liberación de pentano de las perlas. Es necesaria una adecuada ventilación en el área de preexpansión debido a la cantidad de pentano liberada. Deben eliminarse las fuentes de ignición en el área de preexpansión.

La pre espuma/producto pre expandido reciente tiene un contenido más bajo de pentano que la resina no expandida, y puede tener un elevado contenido de humedad como resultado de la condensación del vapor que se produce en el proceso de preexpansión. Independientemente de esto, todos los equipos de preexpansión, incluyendo pre expansores, tolvas, dispositivos de

transferencia y tuberías deben estar adecuadamente conectados y puestos a tierra (NOVA Chemicals, 2005).

2.1.2.2. Envejecimiento y almacenamiento de pre - expandido/pre - espuma

El envejecimiento y almacenamiento de pre - expandido/pre - espuma sirve para tres tareas principales:

- Permite que el pentano de la superficie se disperse, haciendo de esta forma que el pre expandido/pre espuma sea menos sensible al calor durante el moldeo.
- Permite que se evapore la humedad, produciendo un pre - expandido/pre - espuma seco.
- Proporciona tiempo para que penetre el aire en las células de pre expandido/pre espuma para desplazar el vacío que se ha creado durante la preexpansión.

Puesto que se libera una cantidad importante de pentano durante el envejecimiento y almacenamiento, es esencial disponer de una ventilación adecuada en estas áreas. Como sucede con todas las demás áreas de proceso de EPS, deben retirarse y mantenerse alejadas todas las fuentes de ignición de las áreas de envejecimiento y almacenamiento.

Existen dos tipos principales de recipientes de envejecimiento y almacenamiento de pre expandido/pre espuma: bolsas de malla o tela tejida y silos de metal. Independientemente del tipo de recipiente, es crítico disponer de una ventilación adecuada y de una disipación de las cargas eléctricas (NOVA Chemicals, 2005).

2.1.2.3. Moldeo de poliestireno expandido

Debido a las grandes cantidades de vapor liberadas por las prensas de moldeo, es importante disponer de una ventilación adecuada en las zonas de moldeo. Aunque la elevada humedad que suele encontrarse en las áreas de moldeo puede reducir la posibilidad de que se produzcan descargas electrostáticas descontroladas, una adecuada puesta a tierra de las prensas de moldeo es importante para reducir las posibilidades de descarga eléctrica. Una buena organización es

esencial para evitar acumulaciones de pre expandido/pre espuma o recortes por debajo y alrededor de las máquinas de moldeo (NOVA Chemicals, 2005).

2.1.2.4. Secado, moldeado y operaciones de acabado

Durante el secado de las piezas moldeadas, se continúa liberando pentano. Los dispositivos o sistemas de calefacción deben estar configurados para evitar la introducción de llamas y/o chispas en las salas de secado. Es necesaria una ventilación adecuada, con presión de aire positiva, para ayudar a evitar la acumulación de mezclas inflamables de pentano en aire.

Las operaciones de acabado pueden incluir el corte con alambre caliente, la estampación en caliente, laminación, pintura y recubrimiento. El equipo de acabado de EPS debe ser conectado a tierra adecuadamente, y el área de acabado debe ser ventilada adecuadamente.

La espuma de EPS que se vaya a cortar mediante alambre en caliente debe ser acondicionada adecuadamente (envejecida) para reducir los riesgos de incendio. Hay que tener en cuenta el tamaño del bloque, la densidad de la espuma, el tiempo de acondicionamiento y la temperatura de acondicionamiento para asegurar que las concentraciones de pentano en la cortadora de alambre en caliente no creen condiciones peligrosas (NOVA Chemicals, 2005).

2.2. Fundamentos de sulfonación

Se entiende por sulfonación la reacción de sustitución electrofílica aromática en la que un grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) se añade a una molécula de tipo orgánico, mediante su unión química a un átomo de carbono (Jancar, 1998).

La introducción directa del grupo sulfónico es una de las reacciones más importantes en la química orgánica industrial. Se han realizado sulfonaciones de numerosos compuestos, tales como hidrocarburos aromáticos, éteres, ácidos carboxílicos, cetonas, etc.

La sulfonación de compuestos de bajo peso molecular está ampliamente estudiada, especialmente para los compuestos aromáticos. En el caso de compuestos de alto peso molecular

(macromoléculas o polímeros), la sulfonación se lleva a cabo mediante el mismo mecanismo de reacción. Las primeras informaciones sobre la sulfonación de polímeros, tales como la del poliestireno, fueron publicadas antes de la segunda guerra mundial. Desde entonces, la utilización de polímeros sulfonados ha ido aumentando progresivamente, debido a que los productos obtenidos presentan interesantes propiedades químicas y mecánicas.

2.2.1. Sustitución aromática electrofílica.

La reacción más importante de los compuestos aromáticos es la sustitución electrofílica aromática (Figura 2.3). Esto es, un electrófilo (E^+) reacciona con un anillo aromático y sustituye uno de los hidrógenos.

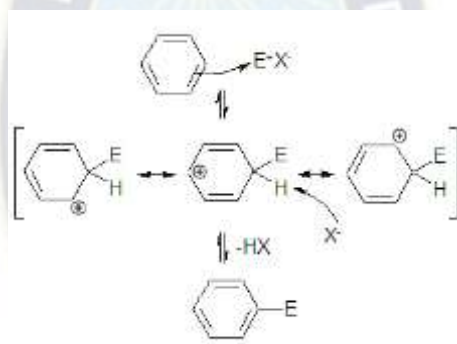


Figura 2.3 Mecanismo de Sustitución Aromática Electrofílica.

Fuente: Wikimedia Commons.

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EAS_mechanism.PNG

Mediante este tipo de reacción es posible anexas distintos sustituyentes al anillo aromático. Se le puede Halogenar (sustituir con halógeno: -F, -Cl, -I, -Br), Nitrar (sustituir por un grupo nitro: -NO₂), Sulfonar (sustituir por un grupo ácido sulfónico -SO₃H), Alquilar (sustituir por un grupo alquilo: -R), etc. Todas estas reacciones pueden ser llevadas a cabo seleccionando los reactivos y condiciones apropiadas. (TextosCientificos.com, 2006)

2.2.2. Sulfonación aromática

Los anillos aromáticos pueden sulfonarse por reacción con ácido sulfúrico o preferiblemente ácido sulfúrico fumante ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$). El electrófilo reactivo es HSO_3^+ o SO_3 , dependiendo de las condiciones de reacción (Figura 2.4).

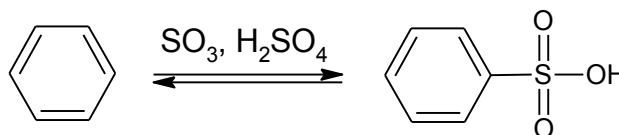


Figura 2.4 Sulfonación de Estructuras Aromáticas.

Fuente: Elaboración Propia.

2.2.3. Sulfonación de matrices poliméricas.

Con el termino sulfonación, se designa la fijación química del grupo bisulfito $-\text{SO}_3\text{H}$ a un átomo de carbono de una molécula orgánica. El uso de compuestos orgánicos sulfonados está ligado a la presencia del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por su carácter hidrofílico muy polar. Cuando el grupo sulfónico se combina con una fracción orgánica liposoluble los compuestos resultantes, pueden ser utilizados como detergentes, emulsificantes y agentes dispersantes. Si se combina con una cadena orgánica tipo polisacárido le confiere propiedades anticoagulantes muy interesantes en el campo de los biomateriales.

La presencia del grupo sulfónico en tintes, compuestos antiparásitos y agentes curtidores sintéticos, los hace solubles en agua y los fija después a la fibra o la piel que se quiera tratar.

Los grupos sulfónicos están presentes en algunas resinas intercambiadoras de iones en las que funcionan como ácidos fuertes frente a otras resinas que llevan grupos carboxilo de carácter menos ácido. (Cordova, 2013)

2.2.4. Sulfonación del poliestireno

En este caso, la reacción de sulfonación se ha llevado a cabo sobre un compuesto aromático de tipo polimérico. La reacción que tiene lugar se corresponde con el esquema mostrado en la Figura 2.5, particularizado para ácido sulfúrico que es el agente de sulfonación utilizado en este trabajo (Toro, 2008).

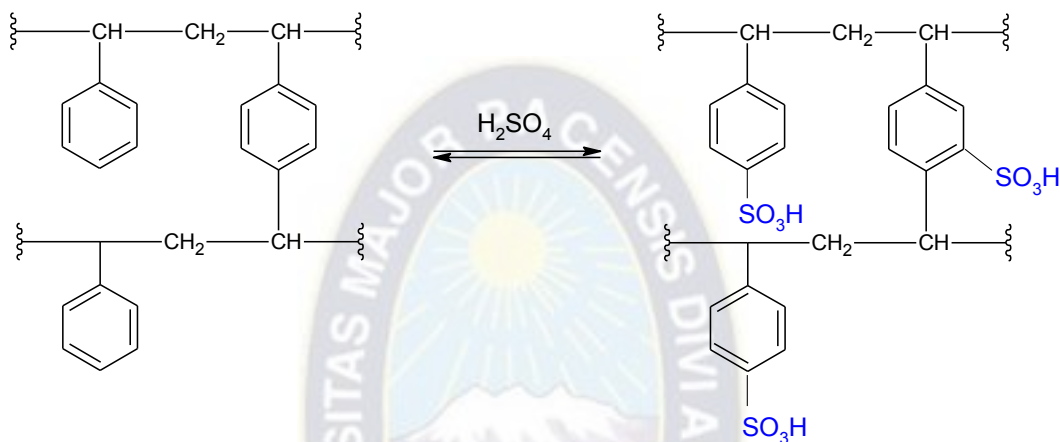


Figura 2.5 Sulfonación de Polímeros (Estireno Di Vinil Benceno)

Fuente: Elaboración Propia, a partir de: Toro, Síntesis de Resinas Intercambiadoras de Cationes de Poli(Estireno – co – Divinilbenceno), 2008

El Óleum (mezcla de ácido sulfúrico y trióxido de azufre) y ácido sulfúrico concentrado corresponden a los reactivos más ampliamente utilizados en los procesos de sulfonación directa. En este caso, la reacción de sulfonación es una reacción de equilibrio en la que se forma agua como producto. Es importante mencionar que la sulfonación se detiene cuando la concentración del ácido sulfúrico cae a un 90% aproximadamente (Foster, 1997).

El ácido sulfúrico es un ácido fuerte con características higroscópicas, oxidantes y al igual que el ion sulfato, es química y térmicamente estable. Su actividad como agente de sulfonación depende de la concentración. Cuando se utiliza en la sulfonación de polímeros se obtienen productos coloreados, insolubles e hinchables en agua (Montoya, 2013).

En la Tabla 2.1, se presentan algunas propiedades para los principales agentes de sulfonación. Como puede observarse el ácido sulfúrico tiene propiedades realmente opuestas al trióxido de azufre, mientras el óleum tiene propiedades intermedias entre estos dos (Montoya, 2013).

Tabla 2.1 Agentes de Sulfonación

Factor	H ₂ SO ₄	SO ₃	Óleum
Velocidad de reacción	Baja	Instantánea	Alta
Calor de reacción	Requiere calor para completar la reacción	Fuertemente exotérmica	Altamente exotérmica
Extensión de la reacción	Parcial	Completa	Completa
Disponibilidad	Universal	---	---
Reactivo sin reaccionar	Substancial	Ninguno	Ninguno
Formación de subproductos	Baja	Extensiva en algunos casos	---
Viscosidad de la mezcla de la reacción	Baja	Alta en algunos casos	Alta en algunos casos

Fuente: Montoya. Síntesis, caracterización y evaluación de una resina de intercambio catiónico con forma de empaque para una columna de destilación reactiva, 2013

2.2.5. Ácido sulfúrico como agente de sulfonación

Es un agente oxidante y deshidratante más débil que el óleum y se le considera como un sistema SO₃-H₂O. Su concentración en la reacción de sulfonación varía entre el 75 y el 100 %. En esta reacción se forma agua que diluye el ácido sulfúrico, lo cual empeora la velocidad de reacción y posibilita la desulfonación. Para evitar este inconveniente se utiliza un exceso de ácido sulfúrico como agente deshidratante.

La utilización de uno u otro agente de sulfonación dependerá del compuesto que se desea sulfonar. Así como para la sulfonación del benceno se suele utilizar SO₃ o el ácido sulfúrico fumante. Para compuestos muy reactivos se utiliza ácido sulfúrico concentrado acompañado de un compuesto de plata que favorezca la formación del agente electrófilo (Toro, 2008).

2.2.6. Algunas variables relevantes del proceso de sulfonación

En el proceso de sulfonación son variables importantes: la temperatura a la que se realiza la sulfonación, el tiempo de sulfonación, la concentración del agente sulfonante y la relación entre el agente sulfonante y la cantidad de compuesto que se desee sulfonar. La reacción de sulfonación da como reacción secundaria indeseable el entrecruzamiento entre cadenas largas de poliestireno (Figura 2.6).

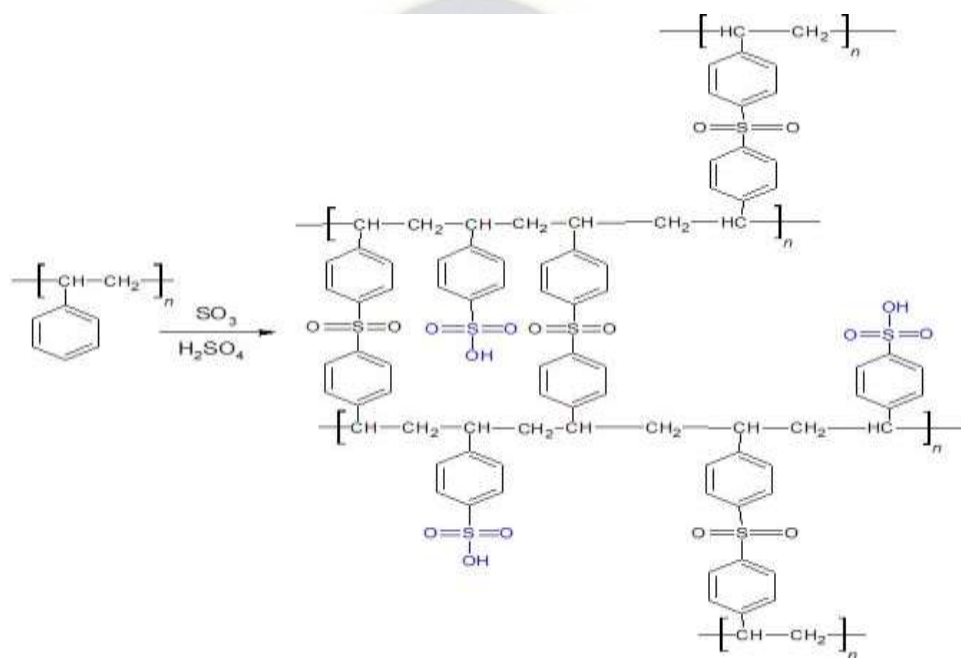


Figura 2.6 Reacción de Sulfonación en Presencia de Trióxido de Azufre

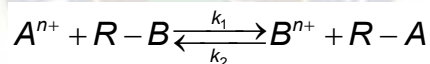
Fuente: León, Aplicaciones del PS Sulfonado Entrecruzado. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2007.

En este trabajo se ha centrado la atención en el estudio de la influencia de las variables temperatura y tiempo de reacción en la sulfonación. A través de este estudio, se pretende determinar el grado de sulfonación máximo alcanzable para el caso de la sulfonación con ácido sulfúrico, de dos tipos de poliestireno: el poliestireno expandible y el poliestireno coagulado.

2.3. Fundamentos de intercambio iónico

Se define intercambio iónico como el proceso de intercambio de iones entre dos fases no miscibles. Este fenómeno es reversible y ocurre entre ciertos compuestos, generalmente sólidos y una solución iónica generalmente acuosa.

El sólido constituye lo que se denominan resinas de intercambio. En realidad, al intercambio iónico se le puede considerar como una adsorción química, en la que el intercambio de iones se realiza sobre puntos definidos de la resina. El tratamiento matemático en el cálculo de las columnas de intercambio es similar al de adsorción. Dependiendo del tipo de iones que pueden intercambiar, las resinas pueden ser aniónicas o catiónicas. Una de las aplicaciones más importantes del intercambio iónico es la desalinización y acondicionamiento de agua (Ibarz, 2005). Si se dispone de un fluido que contiene un catión A^{n+} cuya carga es $n+$, y se pone en contacto con una resina que puede intercambiar el catión B^{n+} con la misma carga que A, se puede considerar que se cumple la siguiente reacción de intercambio catiónico:



Donde A y B, son de igual carga

En un primer momento se tiene una resina intercambiadora de iones que contiene iones tipo B; una vez que este intercambiador se pone en contacto con iones tipo A presentes en una disolución, se producirá el intercambio, de tal manera que en el sólido entrarán iones tipo A y saldrán a la solución iones de tipo B, hasta llegar finalmente a una situación de equilibrio (Toro, 2008)

2.3.1. Resinas intercambiadoras de iones

Una resina de intercambio iónico es una matriz tridimensional formada por redes hidrocarburadas que le proporcionan grados de insolubilidad a la misma. A estas resinas se encuentran unidos grupos funcionales iónicos solubles, los cuales son el origen de sus propiedades de intercambio, estos grupos ionizados (aniones y cationes), están presentes en forma repetitiva a lo largo de las cadenas, tienen su carga neutralizada por iones de signo contrario (contraiones) que pueden ser intercambiados por otros iones de igual signo, al ponerse en contacto con una solución de electrolitos (Quintero & Ruiz, 2006).

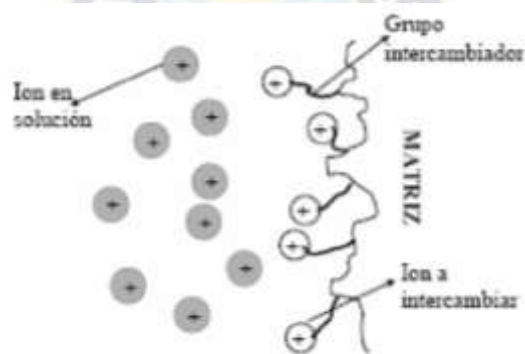


Figura 2.7 Resina de Intercambio Catiónico en Contacto con Iones en Solución

Fuente: Quintero & Ruiz. Obtención de una Resina de Intercambio Catiónico a Partir de Poliestireno de Medio Impacto Post Consumo.

En la Figura 2.7 se puede apreciar una representación simplificada de la superficie de una resina de intercambio catiónico cuando esta se encuentra en contacto con una solución acuosa de iones disueltos (Quintero & Ruiz, 2006).

2.3.2. Clasificación de resinas intercambiadoras de iones

Para hacer la clasificación de los intercambiadores iónicos se pueden distinguir en tres categorías generales: Origen, carga eléctrica de iones fijos y campo de pH en que actúan (Toro, 2008).

2.3.2.1. Según su origen

➤ Intercambiadores naturales:

en general son polielectrolitos que contienen grupos ionizables diferentes y que, por tanto, presentan bastante complejidad. Las primeras sustancias estudiadas por su capacidad de intercambio fueron los minerales naturales de tipo zeolitas, dentro de los de carácter inorgánico, y macromoléculas como la lana y la celulosa, entre otras, dentro de las de tipo orgánico. Estos intercambiadores se presentan en número muy reducido y su aplicación en procesos industriales es muy baja (Toro, 2008).

➤ Intercambiadores sintéticos:

Como su nombre indica, son los generados a través de síntesis químicas. Los primeros intercambiadores sintéticos fueron de tipo inorgánico y tuvieron aplicación en la eliminación de la dureza del agua. Posteriormente se sintetizaron intercambiadores de tipo orgánico con mejores propiedades que los anteriores y son los que actualmente reciben el nombre de resinas intercambiadoras de iones (Toro, 2008).

Los intercambiadores sintéticos según (Toro, 2008), en un primer momento, fueron sintetizados por policondensación. Luego fueron sustituidos por productos sintetizados a través de polimerización en cadena que tenían mejores características químicas, mecánicas y, además adecuadas propiedades para el intercambio iónico. Igualmente se presentaban en una forma física más manejable, generalmente en forma de perlas de tamaño más o menos homogéneo, frente a las formas irregulares de los intercambiadores sintetizados por condensación.

2.3.2.2. Según su carga de iones fijos

➤ Resinas catiónicas:

Son aquellas cuyo grupo funcional está constituido por un grupo ácido como ión fijo ($-\text{SO}_3\text{-H}^+$, $-\text{COO-H}^+$, etc.) y por lo tanto los contraiones tendrán carga positiva. En consecuencia, se intercambiarán cationes.

➤ Resinas aniónicas:

En este caso lo que se intercambia son aniones y la funcionalidad viene dada generalmente por grupos amino, que se encuentran asociados a aniones susceptibles de sufrir intercambio.

➤ Resinas anfóteras:

Son las que contienen tanto grupos básicos como ácidos y por lo tanto pueden intercambiar tanto, cationes como aniones.

2.3.2.3. Según el rango de pH en el que actúan

Según (Toro, 2008), estas se clasifican de la siguiente forma:

➤ Resinas catiónicas fuertes:

El grupo funcional es de tipo ácido fuerte ($-\text{SO}_3^-$) por lo que se encuentra disociado en todo el rango de pH. Es decir, el intercambio se podrá producir a cualquier rango de pH.

➤ Resinas catiónicas débiles:

En este caso el grupo funcional es de tipo ácido débil ($-\text{COO}^-$) por lo que se encuentra disociado a pH básico o neutro. En consecuencia, el intercambio se producirá solo entre pH básico y neutro.

➤ Resinas aniónicas fuertes:

El grupo funcional es de tipo base fuerte, por ejemplo $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ por lo que se encuentra disociado en todo el rango de pH.

➤ Resinas aniónicas débiles:

El grupo funcional es de tipo base débil ($-\text{NH}_3^+$), aminas primarias o secundarias y por lo tanto el intercambio se podrá producir solo a rangos de pH ácidos.

2.3.3. Propiedades de resinas intercambiadoras de iones sintéticos

2.3.3.1. Grado de entrecruzamiento

Corresponde al porcentaje, dentro de la mezcla monomérica, de agente entrecruzante que se utiliza en el proceso de fabricación de la resina. Este parámetro indica la cantidad de enlaces puentes que se originan entre las cadenas lineales poliméricas y que dotan a las resinas de su estructura tridimensional. Por lo tanto, **el grado de entrecruzamiento tiene influencia también en otros aspectos tales como: la resistencia mecánica de la resina, la capacidad de intercambio iónico, la resistencia química y los cambios de volumen en diferentes formas de carga cuando se utilizan, por ejemplo, como material de relleno en una columna**, entre otros aspectos (Toro, 2008).

Las resinas presentan menor solubilidad en el medio cuanto mayor sea el porcentaje de agente de entrecruzamiento empleado en su fabricación, ya que la estructura tridimensional de la matriz se hace más estable al aumentar las uniones entre las cadenas de monómeros.

Los intercambiadores con un bajo grado de entrecruzamiento son más blandos y mecánicamente más inestables, mientras que los intercambiadores altamente entrecruzados son duros y quebradizos, y con una mayor sensibilidad a las influencias osmóticas.

La capacidad de intercambio por unidad de resina seca aumenta con grados de entrecruzamiento menores y disminuye con entrecruzamientos mayores. Por el contrario, la capacidad por unidad de volumen disminuye cuando el entrecruzamiento disminuye, debido a que se produce un mayor hinchamiento (Toro, 2008).

La humedad y el hinchamiento de las resinas disminuyen al aumentar el grado de entrecruzamiento.

La selectividad de las resinas aumenta con altos grados de entrecruzamiento, debido a que éstos actúan por impedimento estérico no dejando intercambiar grupos voluminosos.

2.3.3.2. Hinchamiento de resinas

Las resinas pueden hincharse al ponerse en contacto con agua o con disolventes polares. Esto ocurre porque estas serían solubles en los disolventes orgánicos si no estuvieran entrecruzadas. Las cadenas de la matriz se desdobl原因 para hacer hueco a las moléculas de disolvente, pero no se separan totalmente ya que están interconectadas por entrecruzamientos. Como resultado la resina se hincha, pero no se disuelve. Por lo tanto, a mayor grado de entrecruzamiento menor es el hinchamiento (Toro, 2008).

Para interpretar el fenómeno de hinchamiento en las resinas intercambiadoras de iones es necesario considerar por una parte la tendencia de los contraiones y de los iones fijos a rodearse de disolvente. Por otra parte, en el interior de la resina habrá una concentración de iones muy alta con lo cual existirá la tendencia a tomar disolvente para diluirse, es decir, el hinchamiento se produce por una diferencia de presión osmótica entre el interior de la resina y la disolución externa. Finalmente, se puede considerar la repulsión electrostática de las cargas vecinas. Todo ello hace que la resina tienda a expandirse.

La resina que se está hinchando ejerce una presión sobre el líquido de los poros, denominada presión de hinchamiento. El equilibrio se conseguirá cuando se igualen las fuerzas que tienden a introducir disolvente en la matriz y la presión de hinchamiento.

Los disolventes más apropiados para el hinchamiento de las resinas son de tipo polar ya que interaccionan más fuertemente con los iones (Toro, 2008).

2.3.3.3. Capacidad de intercambio

La capacidad de intercambio corresponde a una determinación cuantitativa de la cantidad de contraiones que pueden ser intercambiados en una operación de intercambio iónico.

La mejor manera de caracterizar un intercambiador iónico es determinando su capacidad en peso y el pK de los grupos ionizables. A partir de estos datos y bajo cualquier condición experimental, se puede estimar la capacidad de intercambio. En la Tabla 2.2 se recogen algunas definiciones para la capacidad de intercambio (Toro, 2008).

Tabla 2.2 Algunas Definiciones de Capacidad de Intercambio Iónico

Tipo de capacidad	Definición	Unidades
Capacidad total	Número de grupos iogénicos por cantidad específica de intercambiador	
Capacidad en peso (científica)	Miliequivalentes intercambiados por gramo de resina seca en forma de H ⁺ o Cl ⁻	meq/g de resina seca
Capacidad en volumen (Técnica)	Miliequivalentes intercambiados por mililitro de columna empaquetada en forma de H ⁺ o Cl ⁻ y totalmente hinchada	meq/ml de columna empaquetada

Fuente: Toro Aedo Claudio, 2008. *Síntesis de Resinas Intercambiadoras de Cationes de Poli(estireno-co-Divinilbenceno)*

2.3.3.4. Selectividad

La selectividad de los intercambiadores iónicos se define como la propiedad de ciertos intercambiadores de seleccionar un determinado contraión en preferencia sobre otro.

El coeficiente de selectividad, K_s , se define como la relación de fracciones molares del par de iones intercambiables A y B en las dos fases:

$$K_s = \frac{\frac{Y_A}{Y_B}}{\frac{X_A}{X_B}} = \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A} \quad (2.1)$$

Donde Y_i es la fracción es la fracción molar del ión i en la resina y X_i es la fracción molar en la disolución (Toro, 2008).

De acuerdo con esto hay que tener en cuenta que la constante de selectividad no es una constante de equilibrio definida termodinámicamente, sino un coeficiente que depende de las condiciones experimentales, tales como:

- Los iones intercambiables (su tamaño y su carga)
- Propiedades de los intercambiadores, es decir, tamaño de partícula, grado de entrecruzamiento, tipo de grupos funcionales.
- Concentración total de iones, así como la relación de concentración de los iones existentes, tipo y cantidad de otras sustancias presentes en la disolución.

2.3.3.5. Estabilidad

La estabilidad de los intercambiadores iónicos depende del proceso de fabricación y es un factor muy importante en el coste total de los procesos de intercambio iónico realizados en la industria. Dependiendo del proceso llevado a cabo, se pueden distinguir dos tipos de estabilidad: física y química (Toro, 2008).

- **La estabilidad química de un intercambiador** radica en la resistencia que posee de reaccionar químicamente frente a determinados cambios en su entorno. Por ejemplo, la resistencia a la oxidación.
- **La estabilidad física de un intercambiador:** se refiere básicamente a su morfología, sin roturas internas, resistente a la compresión mecánica, resistente a las presiones osmóticas, etc.

2.3.3.6. Tamaño de partícula de resinas de intercambio

La forma más extendida de las resinas de intercambio iónico es la forma esférica o perlas. El tamaño de partícula de los intercambiadores iónicos está comprendido entre 0,04 y 1 mm de diámetro. Partículas por encima de ese tamaño tienden a fragmentarse durante el proceso de fabricación.

Los intercambiadores iónicos varían su volumen de acuerdo a la humedad que posean. Esto se atribuye principalmente a la naturaleza de los grupos funcionales y al grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica.

La importancia del tamaño de partícula se aprecia claramente en procesos desarrollados en columna, ya que en estos casos la velocidad de flujo depende del tamaño de partícula. Debido a la existencia de mayores pérdidas de carga cuando se opera con partículas pequeñas, la velocidad de flujo disminuirá cuando se reduzca el tamaño de las partículas (Toro, 2008).

2.3.3.7. Porosidad de resinas de intercambio iónico

Las resinas fabricadas sin la adición de reactivos inertes, porógenos, no tienen una porosidad permanente y su estructura se dice que es del tipo gel o que tienen una estructura microreticular. Sin embargo, cuando estas resinas se hinchan con disolventes las cadenas poliméricas se separan y se puede hablar entonces de una porosidad aparente que depende del tipo de disolvente y del grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica.

También existen las resinas macroreticulares fabricadas con la adición de agentes porógenos. En este caso las resinas presentan poros cuyo tamaño es superior a las distancias atómicas y que no son parte de la estructura de gel. Su tamaño y apariencia depende poco de las condiciones exteriores. Es la llamada porosidad verdadera (Toro, 2008).

La porosidad de un intercambiador iónico está relacionada con el grado de entrecruzamiento y con la adición, o no, de un agente inerte en el proceso de fabricación de la matriz polimérica. El tamaño de los poros depende del grado de entrecruzamiento, pero no es uniforme en todo el intercambiador.

La relación entre el tamaño de poros y el tamaño de los iones que van a ser intercambiados es un factor limitante que permite una selección de los contraiones en función de su tamaño (efecto tamiz).

2.3.4. Aplicaciones de intercambio iónico

Hoy, el proceso de intercambio iónico tiene una amplia variedad de aplicaciones importantes en la industria tales como: farmacéuticas, procesadoras de alimentos, medicas, hidrometalúrgicas, cromatográficas, además de la recuperación de materiales valiosos de las aguas residuales, remoción de productos corrosivos y desmineralización de aguas. También se ha empleado para remover de las aguas, por su toxicidad, metales pesados como cadmio, plomo y cromo. Por otro lado, debido al color, olor y excesiva dureza de las aguas también son removidos cationes como hierro, calcio y magnesio (Toro, 2008).

De manera general el tratamiento de una disolución con una resina de intercambio iónico, se puede llevar a cabo mediante dos métodos distintos: el método batch y el método de columna.

2.3.4.1. Método batch de intercambio iónico

Se mezcla la resina de intercambio iónico y una disolución en un recipiente, hasta que el intercambio de iones alcanza el equilibrio. Después de alcanzado el equilibrio, la resina de intercambio es separada de la fase de solución por filtración o centrifugación, y ambas fases son analizadas (Toro, 2008).

2.3.4.2. Método de columna de intercambio iónico

La resina se coloca en el interior de una columna vertical a través de la cual se hace fluir la disolución a tratar. La concentración de los iones metálicos presentes en la solución eluyente de la columna se determinan por diversos métodos tales como titulación complejométrica y espectrofotometría de absorción (Quintero & Ruiz, 2006).

Las resinas de intercambio iónico se utilizan en columnas, en principio similares a las utilizadas para filtros de arena o carbón activado. Estos son recipientes a presión, generalmente de acero con revestimiento de goma. Las unidades pequeñas están hechas de plástico reforzado con fibra de vidrio, y las unidades utilizadas en la industria alimentaria a menudo están hechas de acero

inoxidable. A continuación, se representa una columna de intercambio iónico típica con regeneración de flujo conjunto (Figura 2.8)

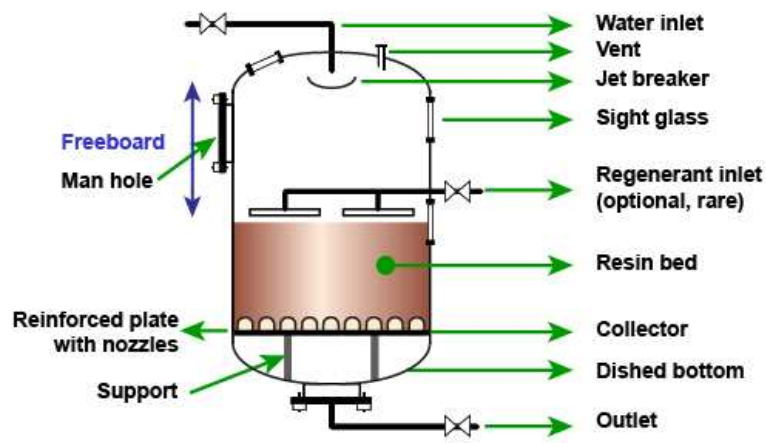


Figura 2.8 Columnas de Intercambio Iónico

Fuente: Extraído de; <http://dardel.info/IX/processes/columns.html#top>

Algunas explicaciones sobre los detalles que se muestran en la Figura 2.8:

- El agua entra desde la parte superior de la columna. Para no perturbar la superficie del lecho de resina, la corriente de agua entrante se detiene con un simple interruptor de chorro.
- La columna tiene un gran francobordo, generalmente aproximadamente a la misma altura que el lecho de resina, de modo que la resina se puede lavar en el interior de la columna para eliminar los sólidos en suspensión acumulados en la superficie del lecho.
- Es necesario un pozo de registro (que se muestra en el lado izquierdo) para inspeccionar y posiblemente reparar la columna en el interior.
- También se muestran dos mirillas, una en la parte superior y otra al nivel de la superficie del lecho de resina.
- También es necesaria una ventilación de aire en la parte superior, para vaciar la columna drenando el agua para su inspección o un cambio de resina.

La mayoría de las características de la columna anterior (ventilación, mirillas, placas de boquillas, boca de inspección) son comunes a muchos tipos de columnas, regeneradas en co-flujo o en flujo inverso (FDenCasa, s.f.).

El flujo en las columnas de intercambio puede ser en co-corriente o en contraste en contracorriente. Para este último se propone esto debido a que existe mayor superficie de contacto entre la resina de intercambio y la solución.

Un lecho de resina solo se fluidifica, mediante lavado a contracorriente, para dos propósitos:

Para eliminar la resina y las partículas extrañas de la superficie del lecho y descompactar el lecho después de un largo período de funcionamiento. Para separar las resinas antes de la regeneración en un lecho mixto o separar la resina fuerte de la débil en un Stratabed.

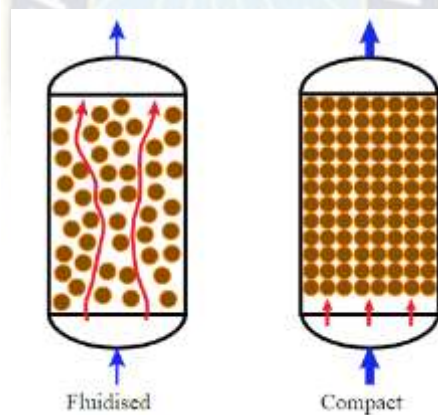


Figura 2.9 Flujos en la columna. Izquierda: Flujo no Compacto. Der: Flujo Compacto

Fuente: Extraído de; <http://dardel.info/IX/processes/columns.html#top>

En todos los demás momentos, *el lecho no debe ser fluidizado*. Observe la Figura 2.9: si el lecho de resina está fluidizado, los iones pueden encontrar su camino entre las perlas de resina sin estar lo suficientemente cerca para el intercambio. En una cama compacta, los iones se ven obligados a tocar las cuentas. Esto es válido tanto durante la ejecución del servicio como durante la regeneración (FDenCasa, s.f.).

2.3.4.3. Aproximaciones ideales Adsorbentes de lecho fijo de estado no estacionario: método LUB

Al aumentar la cantidad de fluido que pasa a través del lecho, el sólido adsorbe cantidades mayores de soluto y predomina un estado no estacionario (Treybal, 1997).

La onda de adsorción: Considérese el caso de una solución binaria, ya sea gaseosa o líquida, que contiene un soluto fuertemente adsorbido en concentración C_0 . En la figura 2.10 se observa que el fluido se va a pasar continuamente a través de un lecho relativamente profundo de adsorbente que en un inicio está libre de adsorbato (Treybal, 1997).

La capa superior de sólido, en contacto con la fuente solución entrante, adsorbe al principio el soluto rápida y efectivamente; el poco y remanente de soluto en la solución queda prácticamente eliminado por las capas de sólido en la parte inferior del lecho. El efluente del fondo del lecho está prácticamente libre de soluto como en C_a en la parte inferior de la Figura 2.10.

La capa superior del lecho está prácticamente saturada; la mayor parte de la adsorción tiene lugar en una zona de adsorción relativamente estrecha, en la cual la concentración cambia rápidamente, como se muestra. Mientras continúa fluyendo la solución, la zona de adsorción se mueve hacia abajo como una onda, con una rapidez generalmente mucho más lenta que la velocidad lineal del fluido a través del lecho (Treybal, 1997).

El fenómeno ocurrido en la Figura 2.10 se detalla a continuación (Treybal, 1997):

- En (a): Donde la densidad relativa de las líneas horizontales en el lecho sirve para indicar la concentración relativa de adsorbato. La capa superior del lecho está prácticamente saturada; la mayor parte de la adsorción tiene lugar en una zona de adsorción relativamente estrecha, en la cual la concentración cambia rápidamente, como se muestra. Mientras continúa fluyendo la solución.

- En (b): Aproximadamente la mitad del lecho está saturada con soluto, pero la concentración del efluente C_b es aun básicamente cero.

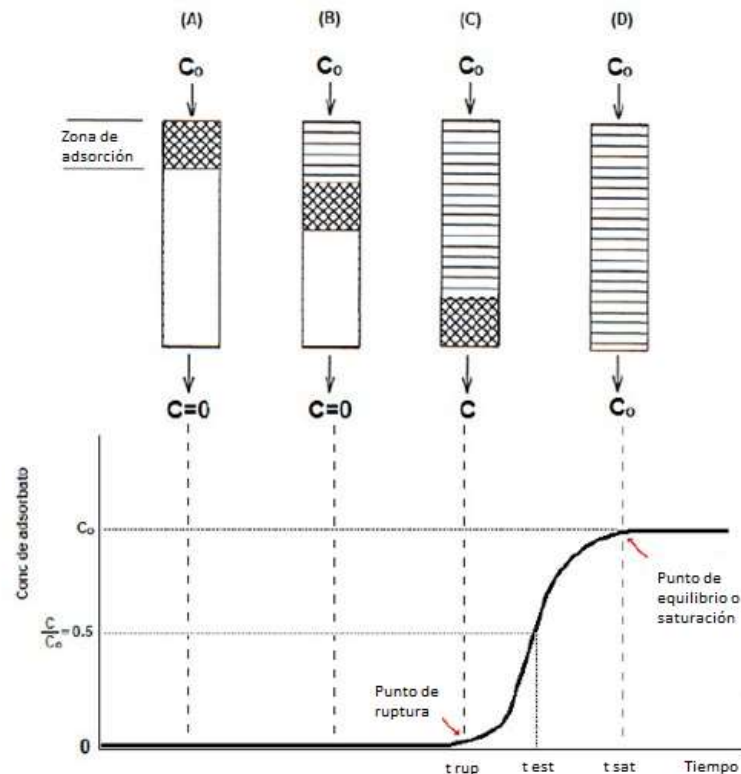


Figura 2.10 La Onda de Adsorción

Fuente: Elaboración propia a partir de: Robert Treybal. Operaciones de Transferencia de Masa. 1997

- En (c): En la figura, la parte inferior de la zona de adsorción ha alcanzado el fondo del lecho y la concentración del soluto en el efluente ha aumentado bruscamente hasta un valor apreciable C_c , por primera vez. Se dice que el sistema ha alcanzado el “punto de ruptura”. Ahora la concentración de soluto en el efluente aumenta con rapidez al pasar la zona de adsorción a través del fondo del lecho.
- En (d): Se ha alcanzado básicamente el valor final C_0 . La parte de la curva de concentración del efluente entre las posiciones c y d se conoce como la curva de “ruptura”.

Si la solución continúa fluyendo, ocurre poca adsorción adicional puesto que el lecho, para todos los propósitos prácticos, está completamente en equilibrio con la solución de alimentación (Treybal, 1997).

La forma y el tiempo de la aparición de la curva de ruptura influye mucho sobre el método de operación de un adsorbedor de lecho fijo. **Las curvas generalmente tienen una forma de S, pero pueden tener una gran pendiente o ser relativamente planas y, en algunos casos, considerablemente distorsionadas.** Si el proceso de adsorción fuese infinitamente rápido, la curva de ruptura sería una línea vertical recta en la parte inferior de la Figura 2.10. La rapidez real y el mecanismo del proceso de adsorción, la naturaleza del equilibrio de adsorción, la velocidad del fluido, la concentración de soluto en la alimentación y la longitud del lecho adsorbedor, en particular si la concentración de soluto en la alimentación es elevada, determinan la forma de la curva producida por cualquier sistema. El punto de ruptura está muy bien definido en algunos casos; en otros sucede lo contrario (Treybal, 1997).

Por lo común, el tiempo de ruptura decrece al decrecer la altura del lecho, al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente, al incrementarse el flujo del fluido a través del lecho y al crecer el contenido inicial de soluto de la alimentación. Hay una altura crítica mínima del lecho debajo de la cual la concentración de soluto en el efluente aumentará con rapidez desde la primera aparición del efluente. Al planear nuevos procesos, es mejor que el punto y la curva de ruptura se determinen para un sistema particular, en forma experimental y en las condiciones más parecidas a las que se encontrarán en el proceso (Treybal, 1997).

El método LUB idealiza la zona de adsorción como un solo plano y no una sección en la columna de intercambio, hallando un punto medio en la curva de ruptura para dividir la zona en dos áreas iguales, esta idealización es teórica (Treybal, 1997).

2.3.5. Capacidad de intercambio

La capacidad de intercambio se toma de distintos puntos de vista. Debido a que estas propiedades de los cambiadores que hay que considerar en el diseño de instalaciones de intercambio iónico son las que se describen a continuación.

Se llama capacidad de intercambio al cambio o la cantidad de iones (cationes o aniones, según el caso) contenidos en un litro de resina y capaces de ser cambiados por otros iones. Para facilitar los cálculos, se expresa este poder de cambio en equivalentes por litro de resina o mili equivalentes por mililitros de resina.

2.3.5.1. Capacidad útil o efectiva de intercambio

Se refiere al funcionamiento de una resina hasta un límite de utilización fijado, de acuerdo con el rendimiento que se debe obtener. El poder de cambio útil será por tanto inferior a la capacidad (Idrobo, 2012).

2.3.5.2. Capacidad disponible

Representa la capacidad de un cambiador medida hasta que el contenido de iones del líquido entrante sea igual al de líquido que sale (Idrobo, 2012).

2.3.5.3. Capacidad total

Representa la cantidad total de iones capaces de ser cambiados cuando el producto ha sido regenerado con un exceso de reactivos (Idrobo, 2012).

2.3.5.4. Fuga iónica

Representa la cantidad de iones que escapa a la permutación. Se expresa en porcentaje total de iones contenidos en el líquido a tratar. Esa fuga iónica, para los cambiadores de cationes, se explica cómo sigue. En la práctica, y principalmente por razones económicas, no se regenera nunca por completo un cambiador de iones. Subsiste por tanto siempre en el agua desmineralizada una pequeña cantidad de iones que se desean eliminar en la solución a tratar.

Por ello, y debido al equilibrio químico que se establece entre una resina cambiadora de iones y la solución a depurar, nunca pueden eliminarse por completo los iones indeseables (Idrobo, 2012).

2.3.5.5. Método de la zona de cambio

Se define la zona de cambio como la parte del lecho de sólido donde se produce la transferencia de materia. Cuando una corriente fluida contiene un soluto con una concentración C_0 , y se introduce en una columna con un lecho adsorbente o resina de intercambio, el soluto pasa a la fase sólida, y la corriente fluida abandona la columna exenta de este soluto. Las primeras capas de sólido son las que se colmatan más pronto, creándose en la columna un perfil de concentración de la fase fluida, tal como se muestra en la Figura 2.11. Se puede observar que cuando la primera capa de adsorbente está colmatada, existe una capa a cierta altura z_C que todavía no ha retenido o intercambiado soluto, y el fluido está exento de soluto. Justamente la altura z_C es la denominada **altura de la zona de cambio**. El tiempo que tarda en formarse esta zona de cambio es el tiempo de formación t_F .

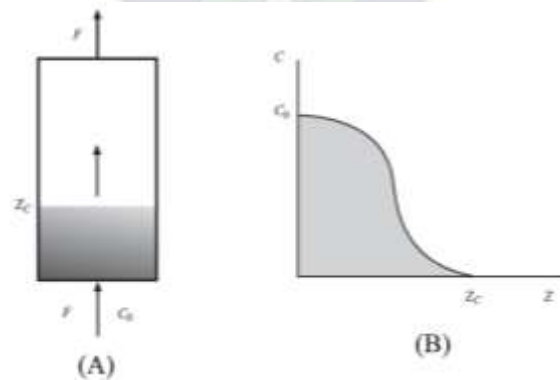


Figura 2.11 (A) Zona de Cambio. (B) Perfil de Concentración de la Corriente Fluida

Fuente: Albert Ibarz. Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos. 2005.

Una vez formada esta zona con el perfil de concentraciones, el frente de concentraciones va recorriendo toda la columna hasta que alcanza la salida, que es justamente cuando ha recorrido

toda la altura z_T de la columna. Se define el punto de ruptura al instante en que en la corriente de fluido que abandona la columna empieza a salir soluto, aunque en la práctica se considera que este punto se alcanza cuando la concentración de la corriente fluida es el 5% de la corriente de entrada. En el instante que se alcanza el punto de ruptura, el volumen de efluente tratado es V_R , mientras que el tiempo transcurrido es el de ruptura t_R . Cuando la corriente fluida que abandona la columna posee la misma concentración que la de entrada, el sólido se ha colmatado por completo, y se dice que se ha llegado al punto de saturación, aunque en la práctica se considera que se ha llegado a este punto, cuando la concentración de la corriente fluida a la salida de la columna posee una concentración que es el 95% de la de entrada. En el punto de saturación se ha tratado un volumen de efluente V_T , en un tiempo total t_T .

Al representar la concentración de soluto de la corriente fluida frente al volumen de fluido tratado se obtiene la Figura 2.12, de la que es fácil deducir que el volumen que ha sido tratado para formar la zona de cambio, es la diferencia entre el volumen tratado para llegar al punto de saturación y el necesario para llegar al punto de ruptura: $V_C = V_T - V_R$.

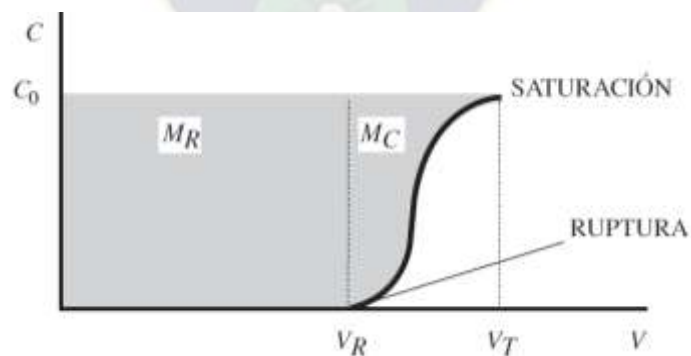


Figura 2.12 Volumen del Fluido Tratado en las Condiciones de Ruptura y Saturación

Fuente: Albert Ibarz. Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos. 2005.

También pueden obtenerse las cantidades de soluto retenido o intercambiado por el sólido en distintos puntos de operación. Se define MC a la cantidad de soluto retenido o intercambiado

por el lecho sólido para formar la zona de cambio; mientras que MR es el soluto retenido o intercambiado por el sólido hasta el punto de ruptura: $MR = V_R * C_0$, en la que C_0 es la concentración de soluto en la corriente fluida a la entrada de la columna. Conviene resaltar que en los procesos de adsorción estas cantidades se expresan en gramos o moles de soluto, mientras que en intercambio iónico se dan en equivalentes de soluto.

Se ha definido el tiempo t_F como el tiempo necesario para formar la zona de cambio; también son necesarias definiciones de nuevos parámetros. Así, se define el tiempo necesario para que la zona de cambio recorra su propia altura z_C , como la relación entre el volumen de fluido para formar la zona de cambio y el caudal volumétrico de circulación de la corriente fluida.

2.3.5.6. Curva de ruptura o zona de cambio

La cantidad de soluto separado en la zona de adsorción desde el punto de ruptura hasta el agotamiento es MC y se presenta en la ecuación (2.2), masa soluto/área de la sección transversal del lecho (Treybal, 1997) e (Ibarz, 2005).

$$MC = \int_{V_R}^{V_T} (C_0 - C(V)) dV \quad (2.2)$$

Operando en esta integral, se puede asemejar a una resta de “áreas”, como se muestra en la ecuación (2.3):

$$MC = C_0 (V_T - V_R) - \int_{V_R}^{V_T} C(V) dV$$

Dónde: $C_0 (V_T - V_R)$ es el área total en la zona de cambio o también llamado la zona de la curva de ruptura

$\int_{V_R}^{V_T} C(V) dV$ es el área bajo la curva de la función “C”

$C(V)$ es la concentración en función del volumen tratado

La cantidad máxima de solutos retenidos o intercambiados desde el punto de ruptura hasta el punto de saturación se presenta en la ecuación (2.4).

$$MC_{(MAX)} = C_0 (V_T - V_R) \quad (2.4)$$

Se define un nuevo parámetro “i” (Ibarz, 2005) o también denominado “f” (Treybal, 1997), como la fracción de la zona de cambio o zona de la curva de ruptura o con capacidad de retención o intercambio, este factor se presenta en la ecuación (2.5).

$$i = \frac{MC}{MC_{(MAX)}} = \frac{C_0 (V_T - V_R) - \int_{V_R}^{V_T} C(V) dV}{C_0 (V_T - V_R)} = 1 - \frac{\int_{V_R}^{V_T} C(V) dV}{C_0 (V_T - V_R)}$$

$$i = 1 - \frac{\int_{V_R}^{V_T} C(V) dV}{C_0 (V_T - V_R)} \quad (2.5)$$

Este factor no es nada más que una comparación entre la curva de intercambio en la zona de cambio y la máxima área que podría alcanzar dicha curva, este factor “i”, puede adquirir un rango de valores desde 0 a 1. Donde los valores que tienden a 0 representaría una saturación muy abrupta en el rango de volúmenes tomado y valores que tienden a 1 representan una saturación menos abrupta en el rango de volúmenes tomados (Treybal, 1997) e (Ibarz, 2005). En la Figura 2.13, se muestra las tendencias en los comportamientos que pueden llegar a tener estas curvas, las mismas pueden o no asemejarse a alguna de estas, la curva es característica de cada una de las sustancias que usan como adsorbente (Treybal, 1997).

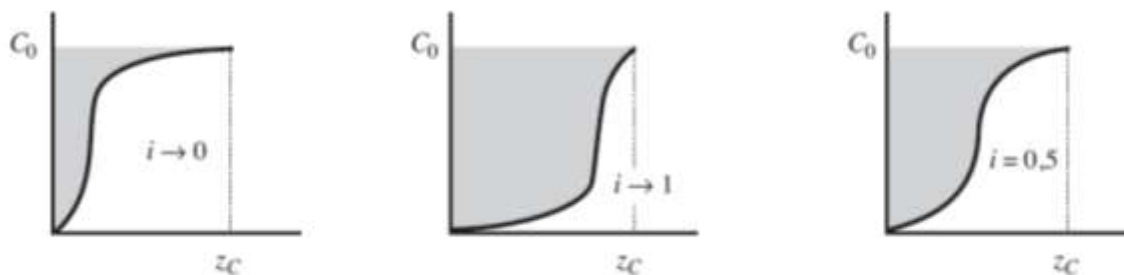


Figura 2.13 Valores del Factor de Relación “i”

Fuente: Albert Ibarz. Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos. 2005.

2.4. Intercambio Catiónico

Una reacción de intercambio iónico es aquella en la cual un átomo o una molécula que han ganado o perdido un electrón, y que por lo tanto adquiere una carga positiva o negativa, se intercambia por otra partícula de igual signo, pero de naturaleza diferente. Esta última partícula inicialmente está ligada a la superficie de un cuerpo sólido inerte y pasa a solución y su lugar es ocupado por otra partícula que queda retenida (temporalmente) en la superficie del polímero o soporte.

Este soporte sólido puede ser una zeolita natural o un polímero sintético, aunque en la actualidad por su mayor capacidad de intercambio y menor costo, casi siempre se emplea una resina sintética (SN).

Una reacción de intercambio en una resina puede ser representada de la siguiente manera:

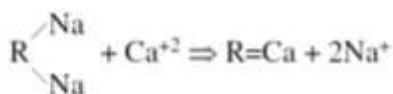


Figura 2.14 Reacción de Intercambio Iónico de Calcio – Sodio

Fuente: S.N. Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas. S.F.

En la Figura 2.14, “R” es la fase estacionaria o soporte polimérico y Na^{+} y Ca^{+2} son las especies que reaccionan.

En esta reacción química, el calcio Ca^{+2} se intercambia por su equivalente que son dos iones sodio Na^+ . Químicamente esta reacción es de intercambio o desplazamiento y el grado o extensión en que se lleva a efecto tal reacción depende de factores tales como: temperatura, pH, concentración de la especie en solución y naturaleza del ion.

La reacción inversa de todo intercambio iónico se lo conoce como regeneración. Esta reacción química es usual al saturarse por completo la matriz polimérica por los iones de la solución acuosa. La Figura 2.15, nos muestra una saturación de la matriz polimérica y una posterior regeneración de la misma con una solución de sodio.

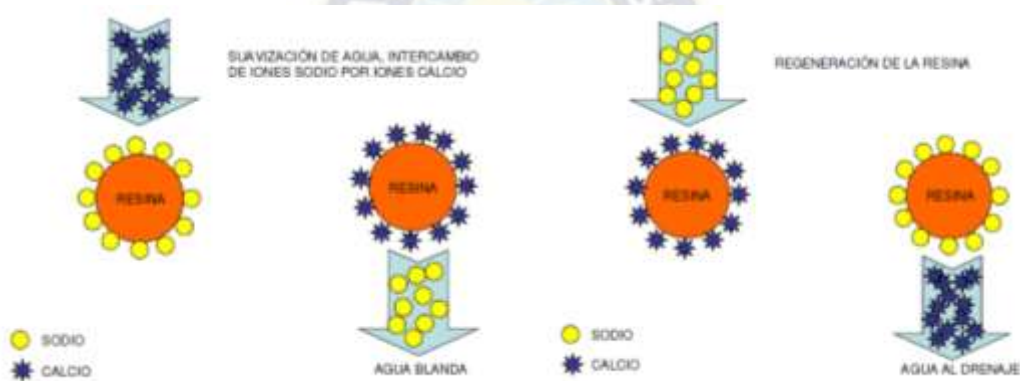


Figura 2.15 Resina de Intercambio Iónico en Ciclo Sodio, en Proceso de Suavización del Agua y Durante el Paso de Regeneración de la Capacidad de Intercambio de la Resina.

Fuente: S.N. Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas. S.F.

2.4.1. Selectividad de intercambio catiónico

En la práctica, los iones que se adhieren a los sitios activos de la resina son de muy diferente tipo y pueden ser removidos total o parcialmente durante el proceso de regeneración. Si la naturaleza o la concentración de los iones en solución son similares, el orden de preferencia o la selectividad de la resina para los diferentes iones es la que se presenta en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Selectividad Decreciente de Iones en Resinas de Intercambio Iónico, a Igual Concentración de la Especie en Solución

Catión	Anión
Hierro Fe^{+3}	Cromato CrO_4^{-2}
Aluminio Al^{+3}	Sulfato SO_4^{-2}
Plomo Pb^{+2}	Sulfito SO_3^{-2}
Bario Ba^{+2}	HPO_4^{-2}
Estroncio Sr^{+2}	CNS^-
Cadmio Cd^{+2}	CON^-
Niquel Ni^{+2}	Nitrato NO_3^-
Zinc Zn^{+2}	Nitrito NO_2^-
Cobre Cu^{+2}	Yoduro I^-
Hierro Fe^{+2}	Bromuro Br^-
Manganeso Mn^{+2}	Cloruro Cl^-
Potasio K^+	Cianuro CN^-
Amonio NH_4^+	Bicarbonato HCO_3^-
Sodio Na^+	HSiO_3^-
Hidrogeno H^+	Hidróxido OH^-
Litio Li^+	Fluoruro F^-

Fuente: S.N. Ingeniería de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas

Debido a esta selectividad y al equilibrio químico que existe en solución se puede dar paso a las regeneraciones de las resinas. Las resinas catiónicas fuertes tienen como selectividad.

2.5. Regeneración de resinas de intercambio iónico

Cuando las resinas se encuentran agotadas, es decir una vez que se alcanza el punto de saturación, es necesario regenerarlas a su forma original y devolverles su capacidad original de intercambio. Este proceso es de vital importancia ya que una regeneración adecuada y eficiente determina el buen funcionamiento de las resinas de intercambio iónico.

La forma de operación de las resinas de intercambio iónico es en su mayoría en columnas. El proceso de intercambio iónico es cíclico y no continuo. Aunque a veces la regeneración puede ser semejante a un proceso batch, retirando la resina de las columnas y empapándolas de la

solución regenerante, este proceso requiere de más trabajo, pero suele ser muy recomendado solo inadecuado por el trabajo adicional que requiere.

El proceso de intercambio iónico consta de dos etapas, una de saturación o agotamiento, y una etapa de regeneración de las resinas agotadas. La regeneración en columnas se puede realizar en dos modos de operación en co – corriente o en contra – corriente.

2.5.1. Regeneración co – corriente

En este tipo de regeneración las soluciones de carga y de regeneración se introducen siempre por la parte superior de la columna. Este proceso es más habitual, ya que supone un equipamiento más barato que el proceso en contra corriente. Sin embargo, en este modo de operación las capas inferiores del lecho de resina son mal regeneradas, mientras que las superiores son muy bien convertidas. Por lo que al inicio la siguiente fase de agotamiento, la fuga iónica es alta, es decir los iones no eliminados en la parte baja de la columna son desplazados por los iones H^+ o OH^- producidos por el intercambio en la parte superior. Para solventar esta desventaja la regeneración en co – corriente se debe aumentar la cantidad de regenerante para dejar una porción menor de la resina agotada en la parte baja de la columna al final de la regeneración.

2.5.2. Regeneración en contra – corriente

En este caso el regenerante se introduce en dirección opuesta a la disolución de carga, la regeneración en contra – corriente proporciona la siguiente ventaja decisiva: La solución a tratar tiene mejor calidad que la solución tratada con co – corriente, debido a una fuga iónica pequeña.

2.5.3. Tipos de regenerantes

Para la regeneración de las resinas de intercambio iónico se utilizan diferentes tipos y concentraciones de regenerantes, los cuales son:

- La sal común (cloruro de sodio) se emplea para regenerar resinas catiónicas de ácidos fuertes, como las utilizadas en un suavizador. La concentración es de un 10%.
- El ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico se utilizan para regenerar resinas catiónicas de ácidos fuertes y resinas catiónicas de ácidos débiles. Con el ácido clorhídrico se emplean concentraciones del 5% y con el ácido sulfúrico de entre 0.7 y 6%. El ácido clorhídrico es muy eficaz y no produce precipitados en el lecho de la resina. El ácido sulfúrico es más fácil de transportar y almacenar y a veces más barato, pero es menos eficaz que el ácido clorhídrico. Con resinas catiónicas de ácidos débiles, la concentración es en general 0.7%. Una concentración demasiado alta puede resultar en precipitados de sulfato de calcio en la resina, que luego es muy difícil de diluir de nuevo.
- El hidróxido de sodio se usa para regenerar resinas aniónicas de bases fuertes y de bases débiles. La concentración usual es de un 4%.

2.6. Parámetros de calidad de agua

La calidad del agua es muy importante en toda índole, pero considerando el fin para que se lo requiere, se deben tener en cuenta algunos parámetros en específico, dando así a una serie de clasificación de tipos de agua por su calidad.

2.6.1. Agua potable en Bolivia

Los parámetros de control de calidad de agua en Bolivia, en atención a la Norma Boliviana NB 512, los parámetros de control de calidad del agua para consumo humano que deben realizar las EPSA, se agrupan de acuerdo a su factibilidad técnica y económica en los siguientes grupos: Control Mínimo, Control Básico, Control Complementario y Control Especial.

2.6.1.1. Parámetros de control mínimo

Los parámetros de Control Mínimo de la calidad del agua para consumo humano que deben realizar las Entidades Prestadoras de Servicios de Agua Potable y Alcantarillado Sanitario. (EPSA), se presentan en la Tabla 2.4. (IBNORCA, 2005)

Tabla 2.4 Parámetros de Control Mínimo

Parámetro	Valor máximo aceptable
pH	6,5 – 9,0
Conductividad	1500 μS /cm
Turbiedad	5 UNT
Cloro residual	0,2 – 1,0 mg/L
Coliformes termorresistentes	0 UFC/100 mL

Fuente: NB 512 Reglamento Nacional Para el Control de la Calidad de Agua para el Consumo Humano

2.6.1.2. Parámetros de control básico en Bolivia

Los parámetros de Control Básico de la calidad del agua para consumo humano que deben realizar las EPSA, se presentan en la Tabla 2.5. (IBNORCA, 2005)

Tabla 2.5 Parámetros de Control Básico

Parámetro	Valor máximo aceptable
Alcalinidad Total	370,0 mg/L CaCO_3
Calcio	200,0 mg/L
Cloruros	250,0 mg/L
Dureza	500,0 mg/L CaCO_3
Hierro total	0,3 mg/L
Magnesio	150,0 mg/L
Manganeso	0,1 mg/L
Sodio	200,0 mg/L
Sulfatos	400,0 mg/L

Fuente: NB 512 Reglamento Nacional Para el Control de la Calidad de Agua para el Consumo Humano

2.6.1.3. Parámetros de conductividad y resistividad

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad del agua para conducir la electricidad y la resistividad es la medida recíproca. Son indicativas de la materia ionizable presente en el

agua. El agua pura prácticamente no conduce la electricidad; por lo tanto, la conductividad que podamos medir será consecuencia de las impurezas presentes en el agua. Es por lo tanto un parámetro físico bastante bueno para medir la calidad de un agua, pero deben darse tres condiciones fundamentales para que sea representativa:

- No se trate de contaminación orgánica por sustancias no ionizables.
- Las mediciones se realicen a la misma temperatura.
- La composición del agua se mantenga relativamente constante.

El aparato para las mediciones se llama conductímetro, y básicamente lo que hace es medir la resistencia al paso de la corriente entre dos electrodos que se introducen en el agua, y se compara para su calibrado con una solución tampón de ClK a la misma temperatura y 20 °C.

La unidad para la resistividad es el Ohm, pero se emplea el MegaOhm/cm, la de la conductividad es el Siemens, pero como es muy grande se suele emplear el micro siemens/cm.

Incluimos una pequeña tabla (Tabla 2.6) que nos dará una idea según la medida o la composición del agua (BonsaiMenorca, 2019).

Tabla 2.6 Conductividad

Temperatura de la muestra 25 °C	Conductividad (μS/cm)
Agua Ultra pura	0,05
Agua alimentación calderas	1 a 5
Agua Potable	50 a 100
Agua de Mar	53.000
5% de NaOH	223.000
50% NaOH	150.000
10% HCl	700.000
32% de HCl	700.000
31% NO ₃ H	865.000

Fuente: Extraído de: <http://www.bonsaimenorca.com/articulos/articulos-tecnicos/parametros-de-calidad-de-las-aguas-de-riego/>

Capítulo 3



METODOLOGÍA

Capítulo 3

3. METODOLOGIA

Resumen Capítulo 3

En este capítulo se presentan los procedimientos para cumplir con los objetivos del presente proyecto. En un principio se presenta los procedimientos para la selección de materia prima tanto como para el PS expandible y para el PS coagulado.

Seguidamente se presentan los procedimientos para obtener experimentalmente las condiciones de operación que maximicen la reacción del proceso de Sulfonación del Poliestireno. Dando a conocer las técnicas de determinación de capacidades máxicas de intercambio catiónico de las sustancias intercambiadoras de cationes (Resina LEWATIT S 1567), equipos de sulfonación que se usaran en el proceso de sulfonación, procedimiento de sulfonación en el equipo de sulfonación, adecuación del producto sulfonado, determinación de retención del agua en el producto sulfonado y así determinar las condiciones selectas de operación logradas experimentalmente. Posteriormente replicar las condicione selectas de operación para una masa mayor de PS expandible y una sulfonación solo en esas condiciones para el PS coagulado.

Se detalla también el cálculo del grado de sulfonación que se logra a las mejores condiciones de operación halladas.

Por último se da a conocer técnicas de control o parámetros de control en el uso de equipos de intercambio iónico, se detalla los pasos para la regeneración de las resinas de intercambio iónico.

Se muestra un esquema de un equipo de desionización usado en el proyecto, condiciones de operación tomadas y las ecuaciones de cálculo para la determinación de capacidades de operación de intercambio iónico en el equipo propuesto.

3.1. Selección de materia prima

3.1.1. Selección de perlas de Poliestireno expandible

Las perlas de poliestireno expandible las proporciona la empresa Pretensa, Industria & Ingeniería de la Construcción. Estas perlas ya tamizadas por la misma fueron tamizadas nuevamente con las mallas ASTM de números: 18,20 y 25.



Figura 3.1 Tamices ASTM 18, 20, 25 y Colector

Fuente: Elaboración Propia

Para las pruebas de sulfonación, se tomaron en cuenta las perlas de poliestireno expandible colectadas por la malla 25 (el tamizado se realizó entre las mallas 20 y el colector, Figura 3.1), debido a que estas son las más semejantes a la granulometría de las resinas comerciales. Este tamiz tiene un diámetro nominal del alambre de 0.71 mm de abertura.

3.1.2. Selección de poliestireno coagulado

El poliestireno coagulado se obtiene de la piscina de recolección de coagulado de la empresa, esta se encuentra en la parte posterior de los reactores de polimerización. Estas muestras no deben ser mayores de 15 a 20 cm de altura y/o diámetro. Esto debido a que es sumamente rígido.

La masa de poliestireno coagulado a tomar en cuenta es de 3 kg.

3.1.2.1. Lavado de coagulado de poliestireno expandible

El coagulado se sometió a un proceso de lavado con abundante agua para remover la suciedad y restos de poliestireno expandido que se encuentran junto al coagulado (Figura 3.2).



Figura 3.2 Poliestireno Coagulado

Fuente: Elaboración Propia

3.1.2.2. Reducción de tamaño del Poliestireno coagulado

Para el proceso de reducción de tamaño del poliestireno coagulado, se sigue el siguiente procedimiento:

Primero: Se redujo el tamaño del poliestireno coagulado en un mortero metálico, los trozos deben tener un diámetro aproximado de entre 5 a 6 cm. Este tamaño es suficiente para que ingrese a la maquina chancadora (Figura 3.3).



Figura 3.3 Mortero Metálico con Poliestireno Coagulado

Fuente: Elaboración Propia

Segundo: Se verifico que la máquina de chancado esté armada de forma correcta y que se encuentre operando de forma adecuada, con las correas y equipo mecánico fijas (Figura 3.4).



Figura 3.4 Maquina chancadora del IIMM

Fuente: Elaboración Propia

Tercero: Poner en marcha la máquina de chancado y depositar los trozos de poliestireno coagulado por la parte superior de la máquina, si fuese necesario remover los trozos periódicamente para un mejor chancado. En la Figura 3.5, se muestra la máquina de chancado con trozos de poliestireno antes y después del chancado.



Figura 3.5 Vista superior de la máquina de chancado

Fuente: Elaboración Propia

Cuarto: Se recolecto el poliestireno coagulado (Figura 3.6), la máquina de chancado cuenta con un colector en la parte inferior, retirar el mismo y almacenarlo adecuadamente.



Figura 3.6 Colector de Maquina Chancadora

Fuente: Elaboración Propia

3.1.2.3. Tamizado del coagulado de poliestireno

El tamizado del poliestireno coagulado se realiza de la misma forma que el tamizado de perlas de poliestireno expandible. Utilizando las mallas el tamizado entre las mallas 20 y 25 (Figura 3.7).



Figura 3.7 Tamices ASTM

Fuente: Elaboración Propia

El poliestireno colectado por el Tamiz 25, con un diámetro nominal 0.71 mm., (diámetro igual al usado con el poliestireno expandible). Las masas de una porción del tamizado se muestran en la Figura 3.8.



Figura 3.8 Masas de Poliestireno Coagulado Tamizadas

Fuente: Elaboración Propia

3.2. Procedimiento para obtener experimentalmente las condiciones de operación que maximicen el rendimiento de reacción del proceso de Sulfonación de Poliestireno

Para la sulfonación del poliestireno, se realizaron diversas pruebas preliminares, para determinar las mejores condiciones de operación y posteriormente replicar esas condiciones con una masa mayor de poliestireno expandible y para el poliestireno coagulado.

Los autores: (Toro, 2008, pp. 174 - 176) y (Montoya, 2013, p. 93) basados en diversas bibliografías y revistas de investigación, muestran antecedentes de las condiciones adaptadas a este proyecto.

En un comienzo, se calculó los sitios activos en la resina comercial LEWATIT S 1567, con un proceso de titulación. Este mismo procedimiento se realizó al poliestireno sulfonado (para todas las pruebas). Los datos y valores obtenidos en la titulación de la resina comercial son tomados como referenciales para el poliestireno sulfonado. Al contar los valores de los volúmenes de titulación y el número de sitios activos, se procedió a calcular la capacidad de intercambio catiónico de todas las sustancias y se pudo comparar adecuadamente.

3.2.1. Determinación de sitios activos teóricos y capacidad total de intercambio catiónico de la resina comercial LEWATIT S 1567

El procedimiento fue el siguiente:

- Se pesó una masa de 5 g de resina comercial LEWATIT S 1567.
- Se determinó el número de sitios activos de intercambio catiónico teóricos para la cantidad de masa pesada (5 g) en la resina comercial LEWATIT S 1567: Densidad de la resina es igual a 1,28 g/mL; Capacidad volumétrica de intercambio es igual a 2 meq H⁺/mL de resina catiónica (estos datos se especifican con la hoja de especificaciones de este producto, ANEXO A).
- Se determinó la capacidad de intercambio catiónico por unidad de masa, esto con el valor de sitios activos y la masa de resina ya pesada

$$Cap_{(\text{Teórica Resina comercial})} \left[\frac{\text{meq } H^+}{\text{g de res. cat.}} \right] \quad (3.1)$$

- Se preparó un volumen suficiente de solución de NaOH ($C_2 = 0,25 \text{ N}$).
- Se determinó un volumen de agua desionizada neutra (a criterio personal) para una adecuada titulación de la masa de resina catiónica comercial, este volumen deberá cubrir por completo al sólido.

Volumen de agua desionizada neutra: $V_1 = 100 \text{ mL}$.

- En un recipiente adecuado para titulación, se mezcló el volumen de agua desionizada y la masa de resina comercial.
- Se calculó la concentración de sitios activos de intercambio catiónico en el volumen de agua definido.

$$C_1 = [H^+] = \frac{\# \text{Sitios activos} [\text{meq de } H^+]}{V \text{ de solución} [\text{mL}]} \times \frac{1 \text{ eq de } H^+}{1000 \text{ meq de } H^+} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \quad (3.2)$$

- Se determinó el volumen teórico de titulación de NaOH (V_2) con la ecuación (3.3).

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (3.3)$$

- Se agregó 3 a 5 gotas de indicador fenolftaleína.
- Se tituló 5 mezclas de masas iguales de resina catiónica con el NaOH 0,25 N. Tomar el dato del volumen de titulación gastado.
- Se determinó la capacidad de intercambio catiónico total por gramo de resina comercial [meq H⁺/ g de resina catiónica].

$$\# \text{ Sitios activos [meq]} = V_{\text{Gastado NaOH}} [\text{mL}] \times C_{\text{NaOH}} [N] \quad (3.4)$$

$$Cap_{(\text{Exp. Resina com})} = \frac{\# \text{ Sitios activos}}{m \text{ Resina cationica pesada}} \quad (3.5)$$

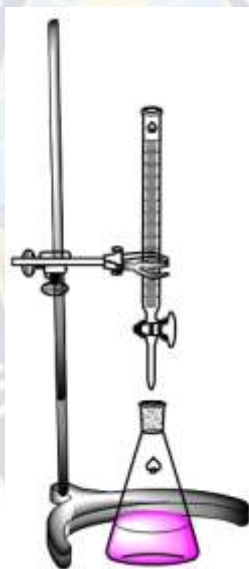


Figura 3.9 Equipo de Titulación Acido – Base

Fuente: Elaboración Propia

3.2.2. Materiales y dispositivo experimental para la sulfonación de poliestireno

El material y dispositivos para la sulfonación del poliestireno se detallan a continuación:

- Reactor de vidrio esférico de 500 mL con al menos dos bocas, para control de temperatura y para el equipo de refrigeración.

- Baño termostatzado, con temperaturas regulables para variar las condiciones de operación.
- Equipo de refrigeración.
- Termómetro.



Figura 3.10 Equipo de Sulfonación

Fuente: Elaboración Propia

3.2.3. Procedimiento de sulfonación de poliestireno

Se siguieron los siguientes pasos:

- Se pesó una masa de poliestireno a sulfonar.

Para pruebas preliminares:	12 g.
Para mejores condiciones de operación:	20 g.
- Se vació el ácido sulfúrico, en el balón de vidrio de 500 mL. La cantidad correspondiente a la relación (masa de poliestireno [g]: volumen de ácido sulfúrico [mL]) de 1:10.

Para pruebas preliminares:	120 mL de ácido sulfúrico.
Para mejores condiciones de operación:	200 mL de ácido sulfúrico.
- Se agregó sulfato de plata al ácido sulfúrico, en proporción de 0,02 g de Ag_2SO_4 por cada 100 mL de ácido sulfúrico (Toro, 2008).

Para pruebas preliminares: 0.024 g de sulfato de plata.

Para mejores condiciones de operación: 0.04 g de sulfato de plata.

- Se calentó el baño termostatzado hasta la temperatura deseada con el balón sumergido ya en el mismo.

Dado que la naturaleza del poliestireno expandible es expandirse a altas temperaturas (80 a 110°C), se realizaron pruebas preliminares para determinar si existe un límite superior de temperatura de reacción. Sometiendo a ensayos simples como poliestireno expandible en vasos de precipitados con agua y sometiéndolos a calor en el baño termostatzado.

Se evidenció que el poliestireno expandible y el poliestireno coagulado se comportan de forma similar. A temperaturas mayores a 70°C, se evidencia la expansión de los mismos (Figura 3.11).

Dando así un límite de temperaturas máximo en la temperatura de reacción a las cuales realizar las pruebas.



Figura 3.11 Poliestireno Expandible Parcialmente Expandido

Fuente: Elaboración propia

Por este motivo, se tomaron en cuenta tres niveles de temperatura, reacciones químicas a: **40, 60 y 70°C**.

También se toma tiempos de reacción como una variable. En principio se toman en cuenta los siguientes tiempos, debido a lo mencionado por (Montoya, 2013) que concluye que la reacción

de sulfonación se completa a partir de las 8 a 17 horas. Por lo tanto, el tiempo de reacción de sulfonación serán de **3,4,5,6,7 y 8 horas**.

Para replicar el procedimiento o para pruebas posteriores (condiciones selectas de operación) se siguieron los mismos pasos, realizando variaciones o adecuaciones de acuerdo a un criterio posterior.

- Se agregó la masa de poliestireno en el balón de vidrio cuando este ya alcance la temperatura deseada y cronometrar el tiempo de reacción desde ese instante (Figura 3.12).

El producto de la sulfonación se muestra en la Figura 3.13. En la Figura 3.14 se muestra pruebas simultáneas de sulfonación.



Figura 3.12 Balón de Vidrio con Poliestireno Antes de la Sulfonación

Fuente: Elaboración Propia



Figura 3.13 Balón de Vidrio con Poliestireno Sulfonado

Fuente: Elaboración Propia



Figura 3.14 Baño Termostatzado, Dos pruebas Simultáneas

Fuente: Elaboración Propia

3.2.4. Procedimiento para el acondicionado del poliestireno sulfonado

El producto obtenido luego de la sulfonación del poliestireno, debe ser acondicionado adecuadamente, para su conservación y su posterior uso (Toro, 2008).

3.2.4.1. Materiales para el acondicionado del poliestireno sulfonado

Los materiales para este procedimiento fueron los siguientes:

- Embudo de acero inoxidable con superficie plana con perforaciones.
- Recipientes tipo embudo de plástico con perforaciones.
- Vasos de precipitado de 100 ml.

- Papel pH o potenciómetro digital.
- Agua desionizada.

El esquema del equipo de acondicionado se muestra en la Figura 3.15.



Figura 3.15 Equipo de Filtración

Fuente: Elaboración Propia

3.2.4.2. Separación física del poliestireno sulfonado del ácido sulfúrico y posterior acondicionamiento.

Para la separación adecuada del poliestireno sulfonado se siguió el siguiente procedimiento:

- Se vació el ácido sulfúrico con el poliestireno sulfonado en un embudo de separación de acero inoxidable adecuado para resistir la fuerza corrosiva del ácido (Figura 3.16).



Figura 3.16 Lavado del PS Sulfonado en Embudo de Acero Inoxidable

Fuente: Elaboración Propia

- Se vació sobre la masa de poliestireno sulfonado aun en el embudo de acero inoxidable agua desionizada con un pH neutro para eliminar rastros de ácido presentes en la superficie del poliestireno sulfonado (Figura 3.17).



Figura 3.17 PS sulfonado con Agua Desionizada

Fuente: Elaboración Propia

- Por comodidad, se realizó el traslado del PS sulfonado a un recipiente de plástico (resistente al ácido ya eliminado parcialmente), para los últimos lavados o filtrados del PS sulfonado (Figura 3.18 y Figura 3.19).



Figura 3.18 Lavado del PS Sulfonado en Recipiente de Plástico

Fuente: Elaboración Propia



Figura 3.19 PS Sulfonado Separado y Adecuado en Recipiente de Plástico

Fuente: Elaboración Propia

- Se controló el pH del agua resultante de la filtración hasta que el valor de este sea igual al del agua desionizada (neutro) vertida por la parte superior del embudo de acero inoxidable (Figura 3.20).



Figura 3.20 Vasos de Precipitado, Izq.: Agua Desionizada, Der.: Agua del Ultimo Lavado

Fuente: Elaboración Propia

3.2.5. Determinación de la retención de agua del poliestireno sulfonado

Este procedimiento se realiza solo con el PS expandible y el PS coagulado posterior a su sulfonación en las condiciones más favorables de reacción química. Tomando en cuenta que el valor de retención de agua para la resina catiónica LEWATIT S 1567 es de 44 a 50% (ANEXO A). Se procedió de la siguiente manera:

- Se pesó una muestra representativa de: resina catiónica comercial, PS expandible sulfonado y PS coagulado sulfonado poliestireno empapados de agua y tomar el dato de su masa.
- Se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas o a 35°C por un periodo de 12 horas.

- Pesar las masas secas y tomar el dato.

La determinación del porcentaje de agua retenido se lo calcula con la ecuación (3.6):

$$\% \text{ Retencion de agua} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad (3.6)$$

Donde: m_1 : Masa húmeda.

m_2 : Masa seca.

3.2.6. Determinación de capacidad total de intercambio catiónico del poliestireno sulfonado

El procedimiento es el siguiente (León, 2007):

- Se pesó una masa igual al de la resina comercial del punto 3.2.1. (5 g) de poliestireno sulfonado.
- En un recipiente adecuado para titulación, se mezcló el poliestireno sulfonado con un volumen igual de agua desionizada que se utilizó el procedimiento de titulación de la resina comercial, en el punto 3.2.1. (100 mL)
- Se agregó 3 a 5 gotas de indicador fenolftaleína.
- Se tituló la mezcla con el NaOH 0.25 N. Se tomó el dato del volumen de titulación gastado.
- Se determinó la capacidad de intercambio iónico por gramo del poliestireno comercial [meq H⁺/ g de PS sulfonado].

3.2.7. Determinación de las condiciones selectas de operación en la sulfonación de poliestireno sulfonado.

Este procedimiento se realizó buscando condiciones selectas para la reacción de sulfonación del poliestireno. Se tomaron como variables del proceso al tiempo y temperatura de reacción. Se

busca una combinación entre estas, adecuada para tener un producto con la mayor cantidad de sitios activos de intercambio iónico posibles.

Se determinó combinaciones adecuadas entre tiempo de reacción y temperatura de reacción en la sulfonación de poliestireno (considerar propiedades físicas de la materia prima). Para este propósito se realizó una gráfica comparativa conjunta, entre las combinaciones de tiempo y temperatura de reacción con las capacidades de intercambio catiónico que adquiere el poliestireno sulfonado. Se determinó la mejor combinación entre todas estas o el límite de condiciones adecuadas de operación y fue necesario realizar pruebas adicionales para tener una visión más clara del comportamiento de esta reacción química.

3.2.8. Sulfonación de PS expandible y PS coagulado en las condiciones selectas de operación y determinación de sus capacidades de intercambio

El PS expandible y el PS coagulado sulfonados, fueron adecuados y sometidos a la determinación de capacidad de intercambio catiónico (caracterizados). Para luego ser sometidos a las pruebas de intercambio catiónico, en un equipo adecuado de intercambio. Se realizaron las pruebas en las cantidades ya definidas en los puntos 3.2.2. 3.2.3. y 3.2.5. donde también se detallan los pasos a seguir, que son idénticos a los realizados para la determinación de las condiciones selectas de reacción.

Procedimiento:

- Se realizó la sulfonación del poliestireno expandible y el poliestireno coagulado en las condiciones selectas y con las cantidades ya descritas en los puntos 3.2.3. a 70°C y por un lapso de 9 horas.
- Se acondicionó el producto de la sulfonación como se describe en el punto 3.2.4.
- Se determinó la cantidad de retención de agua de los poliestirenos sulfonados como se indica en el punto 3.2.5.

- Se determinó las capacidades de intercambio catiónico de los poliestirenos sulfonados en tres pruebas.

Primera determinación: Después del acondicionamiento del producto de sulfonación se satura este producto y se procede a una primera regeneración.

Segunda determinación: Una vez saturada el PS sulfonado y haber sido sometido a un segundo proceso de regeneración.

Tercera determinación: Después de la segunda regeneración, se saturo nuevamente y fue sometido a un tercer proceso de regeneración.

- Se determinó la capacidad de intercambio catiónico promediando estos tres valores.



3.3. Procedimiento para estimar el grado de sulfonación teórico (DS) del poliestireno sulfonado

Al someterse el poliestireno a una reacción de sulfonación, se puede estimar un grado de sulfonación teórico que se obtuvo en el polímero. Este grado de sulfonación tendría un valor de 100% si todos los posibles sitios “vulnerables” a ser sulfonados adquirieran en su estructura el ion sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), por vulnerables nos referimos a cada monómero de poliestireno existente en la matriz polimérica. El cálculo de este grado de sulfonación se lo realiza a partir de dos ecuaciones de grado de sulfonación (Piñon, 2013). Las unidades del grado de sulfonación son [eq SO_3H /mol de monómero]. Tomando en cuenta que la relación mol de $-\text{SO}_3\text{H}$ y equivalentes de H^+ , tienen una relación de 1:1, las ecuaciones son las siguientes:

$$\% \text{ DS} = \frac{Cap_{(\text{PS sulfonado})} \left[\frac{\text{eq}}{\text{g}} \right] M_{\text{Estireno}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{1 - \left(Cap_{(\text{PS sulfonado})} \left[\frac{\text{eq}}{\text{g}} \right] M_{\text{SO}_3\text{H}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \right)} \times 100\% \quad (3.7)$$

$$\% \text{ DS} = \frac{\# \text{eqH}^+ \times M_{\text{Estireno}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{m_{\text{PS Sulfonado}} [\text{g}] - \left(\# \text{eqH}^+ \times M_{\text{SO}_3\text{H}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \right)} \times 100\% \quad (3.8)$$

Dónde:

DS Es el grado de sulfonación.

$Cap_{(\text{PS sulfonado})}$ Es la capacidad de intercambio catiónico PS expandible o PS coagulado.

M_{Estireno} Es el peso molecular del monómero del polímero (Estireno).

$M_{\text{SO}_3\text{H}}$ Es el peso molecular del grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$).

$m_{\text{PS Sulfonado}}$ Es la masa del poliestireno sulfonado

eqH^+ Son los equivalentes de hidrogeno o sitios activos de intercambio calculados a partir de la capacidad de intercambio catiónico.

Las ecuaciones (3.7) y (3.8), nos proporcionaran el grado de sulfonación teórico en sitios activos, no así el grado de sulfonación de las reacciones secundarias de entrecruzamiento entre las cadenas de los polímeros (que es una posible reacción química).



3.4. Procedimiento para determinar el comportamiento de intercambio catiónico del poliestireno sulfonado y compararlas la resina comercial LEWATIT S 1567

En el comportamiento de intercambio catiónico en las columnas de intercambio iónico, los parámetros de control son los siguientes:

- Conductividad eléctrica.
- Concentración de dureza del agua.

Po esta razón se realizó una curva de calibración entre estos dos tipos de control, para así poder tener relación entre una y otra medida.

3.4.1. Construcción de la curva de calibración de Dureza del agua vs. Conductividad

Con esta curva de calibración se tiene una curva que relacione la conductividad del agua y su dureza, en una solución “problema” de CaCl_2 . Cabe aclarar que la dureza del agua se mide en ppm de CaCO_3 . El comportamiento de esta sustancia y el CaCl_2 es la misma para el ion Ca^{2+} .

Los pasos que se siguieron para la construcción de la curva de calibración fueron:

- Se prepararon 500 mL de una solución de CaCl_2 de una concentración 230 ppm aproximadamente. A partir de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la masa necesaria para este propósito fue:

$$m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ mL Sol.} \times \frac{450 \text{ mg Ca}^{+2}}{1000 \text{ mL Sol.}} \times \frac{1 \text{ g Ca}^{+2}}{1000 \text{ mg Ca}^{+2}} \times \frac{147 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{40 \text{ g Ca}^{+2}}$$

$$m_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,83 \text{ g}$$

- Se realizaron 10 diluciones consecutivas de un volumen total de 200 mL a partir de la solución inicial (Figura 3.21), tomar volúmenes iguales (relación 1:1). Esto permitirá tener concentraciones muy bajas de entre 2 a 5 ppm.



Figura 3.21 Disoluciones Consecutivas de CaCl_2

Fuente: Elaboración Propia

- Con un conductímetro, se tomaron lecturas de la conductividad de todas estas muestras incluida la solución inicial (Figura 3.22 y Figura 3.23).



Figura 3.22 Lectura de Conductividad de Solución Inicial

Fuente: Elaboración Propia



Figura 3.23 Lectura de Conductividad de una Dilución

Fuente: Elaboración Propia

- Con la ayuda del kit de dureza del agua (Figura 3.24), se determinó la dureza de todas estas muestras incluida la solución inicial.



Figura 3.24 Kit de Determinación de Dureza del Agua

Fuente: Elaboración Propia

- Se construyó una curva que relacione la dureza del agua y la conductividad de la misma.

3.4.2. Regeneración y/o activación de resinas comerciales

Las resinas comerciales se activan por primera vez o al regenerarlas una vez saturadas, siempre con el mismo procedimiento.

Se recomienda regenerar y saturar las resinas nuevas por al menos 3 a 5 veces. Esto para acercarse a los valores de especificaciones reales.

Concentración de solución regenerante LEWATIT S 1567:

- Contracorriente: 70 -120 g/L.
- Co corriente: 200 g/L.

Concentración de solución regenerante LEWATIT S 6286:

- Contracorriente: 50 - 80 g/L.

El proceso de activación o regeneración, fue el siguiente:

- Se preparó soluciones regenerantes según especificaciones de la resina catiónica LEWATIT S 1567 y aniónica LEWATIT S 1668.

Se preparó 1 litro de solución regenerante a partir de una solución de HCl al 33%, considerando las densidades de las soluciones igual a 1 g/mL, esto debido a que la concentración pedida es aproximada. Considerando un balance masico (Figura 3.25):

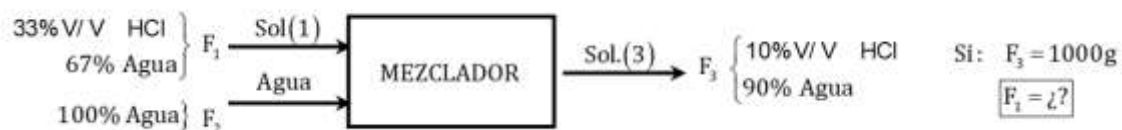


Figura 3.25 Diagrama de Balance de Masa

Fuente: Elaboración Propia

Para 1 litro de solución, se tomó un volumen de 303 ml de solución de HCl y el resto agua.

Para la resina aniónica se realizó los cálculos a partir de la materia prima con la que se cuenta.

- En un vaso de precipitado colocar la cantidad de resina a activar o regenerar y verter sobre ella la solución regenerante, hasta que cubra por completo la resina y sobrepase una altura apreciable.
- Se regenero por 30 min con un equipo de agitación magnética (Figura 3.26).



Figura 3.26 Activación y/o Regeneración de Resinas Catiónica y Aniónica

Fuente: Elaboración Propia

- Se lavó las resinas en un embudo de separación con abundante agua desionizada neutra, hasta que el pH del agua de lavado sea también neutro.

3.4.3. Montado de equipo y puesta en marcha de pruebas y determinaciones de intercambio catiónico para el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina de intercambio catiónico comercial LEWATIT S 1567

Se montó un equipo de desionización de agua. Este equipo consta de dos columnas de intercambio, una columna de intercambio catiónico y una columna de intercambio aniónico. Como este proyecto no se enfoca de ninguna forma en resinas de intercambio aniónico, las pruebas de comparación solo se realizan entre la resina de intercambio catiónico comercial LEWATIT 1567, el PS expandible sulfonado y el PS coagulado sulfonado. La comparación se realiza al someterlos a condiciones iguales de operación en el equipo de desionización de agua.

3.4.3.1. Equipo de desionización

El equipo de desionización (Figura 3.27) de agua cuenta con columnas de policarbonato que facilitan la visualización del proceso y bombas de agua sumergibles que alimentan a las columnas en contracorriente. Los materiales se describen a continuación:

- Columnas de intercambio de policarbonato de $\frac{3}{4}$ de pulgada. La altura de los tubos debe ser a la medida de acuerdo al volumen que ocupe la masa de resina o de poliestireno sulfonado que se vaya a utilizar, dejando un espacio libre para el líquido de al menos 2 a 3 cm.
- Soportes universales.
- Pinzas nuez.
- Recipientes de provisión y recolección de líquidos.
- Mangueras.
- Bombas de agua sumergibles con regulador de caudal.
- Filtros para resina o poliestireno sulfonado.
- Válvulas obstructoras de seguridad.



Figura 3.27 Equipo de Desionización

Fuente: Elaboración Propia

3.4.3.2. Determinación de diferencias de operación de intercambio catiónico entre el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567 en el equipo de desionización.

Para este propósito se siguió con el siguiente procedimiento:

- Se definió una masa de intercambio catiónico constante (15 g), para los tres casos (PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina catiónica comercial LEWATIT S 1567).
- Se calculó la cantidad de resina aniónica LEWATIT S 1668, que es equivalente para tratar una cantidad de solución problema.

Considerando que la dureza del agua se mide en CaCO_3 , y que el equivalente entre cargas es igual entre Ca^{+2} y CO_3^{-2} , solo de signo contrario. La relación de equivalentes o miliequivalentes de intercambio entre la resina catiónica y aniónica es de 1:1. Para la resina aniónica se tienen datos como la densidad 1,08 g/ml; Capacidad por unidad de volumen de 1,2 meq/mL y capacidad por unidad de masa de 1,11 meq/g.

A esta cantidad de resina aniónica calculada se le añaden 2 g adicionales en el equipo de intercambio aniónico. Esto, para que exista un adecuado intercambio aniónico en su respectiva columna y este intercambio no afecte en la apreciación del comportamiento de intercambio catiónico al ser este último es motivo de nuestro interés.

- Se calculó el caudal máximo de operación y regulo las condiciones de operación, como el caudal de trabajo (con agua desionizada) según la hoja de especificaciones de la resina comercial catiónica LEWATIT S 1567 y aniónica LEWATIT S 1668 (ANEXO B).

Diámetro de la tubería:	3/4 de pulgada
Espesor de pared:	3 mm.
Diámetro interno:	1,8 mm.
Velocidad máxima de flujo:	60 m/h = 1,67 cm/s. Para resina catiónica 40 m/h = 1,11 cm/s. Para resina aniónica.

- Se preparó una solución problema de cloruro de calcio CaCl_2 . Esta solución deberá tener una dureza de entre 100 a 300 ppm. Entonces se preparó una muestra de aproximadamente 230 ppm.
- Se determinó la dureza de la muestra problema con el respectivo kit.
- Se saturó con solución de cloruro de calcio y regenerar los PS sulfonados tres veces consecutivas antes de las pruebas de intercambio (Se realizó este paso paralelamente con la determinación de cantidad de retención del agua).
- Se colocó la solución problema al primer recipiente que suministra líquido al equipo de intercambio iónico.
- Se puso en marcha el equipo de intercambio y se determinó un intervalo de tiempo adecuado, para recolectar muestras del agua desionizada (1 o 2 minutos). Y para cada muestra, se determinó su dureza con el kit.

- Paralelamente se controló con el conductímetro, la conductividad del agua a la salida del equipo de intercambio iónico. Estas lecturas deberán ser constantes por un periodo de tiempo (tiempo efectivo de intercambio).
- Cuando las lecturas de conductividad comenzaron a variar (subir), se redujeron los intervalos de tiempo de toma de muestra a un minuto. Se determinó la dureza del agua de estas con el respectivo kit y se continuó tomando datos de lecturas de conductividad.
- Se realizaron las tomas de muestras, medidas de conductividad y determinación de dureza del agua hasta que la concentración de dureza del agua se mantuvo constante o igual a la concentración inicial de la solución problema en la salida del equipo de desionización.
- Se graficó Concentración [ppm] del agua a la salida del equipo de desionización vs. Volumen tratado por el equipo de desionización [L].
- Se determinó una ecuación que se ajuste a la zona de cambio para una posterior integración y cálculo del área bajo la curva (meq o dureza retenida en la zona de cambio).
- Se generó una gráfica comparativa entre las curvas de operación entre la resina catiónica LEWATIT S 1567, PS expandible sulfonado y el PS coagulado sulfonado.
- Con las lecturas de conductividad a la salida del equipo de intercambio y la ecuación de calibración, se determinó a qué dureza representa esa medida de conductividad. Se realizó una gráfica comparativa del comportamiento de la medida indirecta de la dureza por medio de la conductividad y la dureza medida con el kit vs. El volumen tratado de la solución problema.

3.4.4. Determinación de diferencias entre las capacidades efectivas, capacidades en zona de cambio y capacidades totales de operación entre el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567 en el equipo de desionización.

Para esta determinación se procedió a calcular el volumen ideal a tratar (ecuación 3.7), si toda la capacidad de la resina fuese agotada en la zona “MR” para así tener una referencia del volumen de solución a preparar. Seguidamente se calculó la dureza o meq intercambiados entre la solución problema y la sustancia que tiene la propiedad de intercambiar cationes por el cálculo de áreas en el grafico C_0 vs. Volumen tratado.

Para cálculo del volumen ideal:

$$V_{Ideal} = 15g \times \frac{Cap \left[\frac{meq}{g} \right] * 100}{2 * C_0 [ppm]} \quad (3.7)$$

Dónde: Cap, es la capacidad de la sustancia de carácter de intercambio catiónico.

C_0 es la concentración inicial de la solución problema.

3.4.4.1. Cálculo de áreas o capacidades efectivas, en zona de cambio y totales en el grafico Concentración inicial vs. Volumen tratado

Esto se procedió de la siguiente manera:

- Se calculó la capacidad efectiva de intercambio catiónico (MR) en el grafico C_0 vs. Volumen tratado, para todos los casos en la zona efectiva (desde el inicio, hasta el punto de ruptura) en ppm y meq.

Zona MR:

$$MR = (C_0 - C_{inf}) V_R \quad (3.8)$$

Dónde: C_0 es la concentración inicial de la solución problema.

C_{inf} es la concentración final constante en la zona efectiva.

V_R es el volumen hasta el punto de ruptura.

- Se determinó los volúmenes tratados en la zona efectiva (hasta el punto de ruptura) y los volúmenes tratados totales hasta el punto de saturación.
- Se calculó la capacidad en la zona de cambio (MC) en el gráfico C_0 vs. Volumen tratado por una diferencia de áreas con ayuda de la ecuación en la zona de cambio (desde el punto de ruptura hasta el punto de saturación).

Zona MC:

$$MC = A_t - A_i \quad (3.9)$$

$$A_t = C_0 (V_T - V_R) \quad (3.10)$$

$$A_i = \int_{V_T}^{V_R} C(V) dV \quad (3.11)$$

Donde:

A_t es el área total de la zona de intercambio.

$C(V)$ es la ecuación de ajuste en la zona de cambio.

V_T es el volumen total hasta el punto de saturación.

- Se calculó la capacidad de intercambio total sumando la capacidad efectiva (MR) y la capacidad en la zona de cambio (MC).

$$CT = MR + MC \quad (3.12)$$

- Se calculó el porcentaje de cercanía existente entre las capacidades de intercambio de los productos sulfonados y la resina catiónica LEWATIT S 1567 con las ecuaciones (3.13) y (3.14).

$$\% \text{Variación de capacidad}_{DE \text{ INTERCAMBIO}} = \frac{\text{Cap} \left[\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right]_{(PS \text{ suldonado})}}{\text{Cap} \left[\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right]_{(Resina \text{ comercial})}} \times 100\% \quad (3.13)$$

$$\% \text{Variación de capacidad}_{(OPERACION)} = \frac{\text{Cap} [\text{meq}]_{(PS \text{ suldonado})}}{\text{Cap} [\text{meq}]_{(Resina \text{ comercial})}} \times 100\% \quad (3.14)$$

3.4.4.2. Parámetro de fracción de zona de cambio (i)

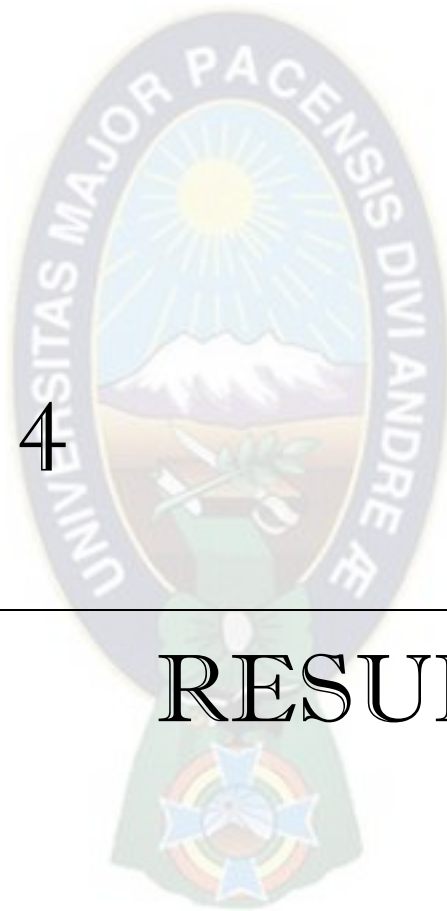
La ecuación (3.15), nos permitió identificar el comportamiento de la curva de ruptura en la zona de cambio, al calcular el valor del parámetro “i”.

$$i = 1 - \frac{\int_{V_R}^{V_T} C(V) dV}{C_0 (V_T - V_R)} \quad (3.15)$$

Se calculó el valor del factor “i” para la resina catiónica LEWATIT S 1567, para el PS expandible y para el PS coagulado.

Capítulo 4

RESULTADOS



Capítulo 4

4. RESULTADOS

Resumen Capítulo 4

En este capítulo se presenta los resultados del procedimiento experimental.

Se presentan las capacidades de intercambio catiónico adquiridas en el poliestireno expandible al ser sulfonado a distintas temperaturas y tiempos de reacción. Las capacidades de intercambio fueron determinadas con la técnica de titulación ácido – base. Tomando como referencia datos obtenidos experimental y teóricamente de la resina comercial LEWATIT S 1567.

Se determina el grado de sulfonación en el poliestireno, relacionando los sitios activos de intercambio hallados anteriormente con una ecuación adecuada para este propósito.

Tanto el PS coagulado, el PS expandible y la resina comercial LEWATIT S 1567 se someten a una prueba de intercambio catiónico en un equipo que consta de dos columnas en serie con flujos en contra corriente (columna de intercambio catiónico y columna de intercambio aniónico). Se prepara una solución “problema” de CaCl_2 de concentración 231 ppm hallada con el kit de dureza del agua de HANNA Instruments. Cuando las lecturas de conductividad (medida indirecta de la dureza) va en ascenso, nos da a entender que se llegó al **punto de ruptura**, cuando la lectura de conductividad es constante después de un periodo de tiempo, entonces la dureza del agua al final del equipo de desionización es igual a la dureza de la solución problema en este punto se dice que se llegó al **punto de saturación**.

4.1. Determinación de las condiciones de operación que maximicen el rendimiento de reacción del proceso de Sulfonación de Poliestireno

4.1.1. Determinación de los sitios activos y capacidad teórica de intercambio catiónico en la resina comercial LEWATIT S 1567

Siguiendo el procedimiento descrito en el punto 3.2.1. se calcula la capacidad teórica másica de la resina comercial LEWATIT S 1567.

Sitios activos presentes en 5 g de resina catiónica comercial son:

$$\# \text{ Sitios activos} = 7,81 \text{ meq de } H^+$$

Este valor nos indica que, en 5 g de resina comercial, existen 7,81 miliequivalentes o sitios de intercambio teóricos.

La capacidad teórica de la resina de intercambio catiónico comercial:

$$Cap_{(\text{Teórica de Resina comercial})} = \frac{7,81 \text{ meq } H^+}{5 \text{ g de res. cat.}}$$

$$Cap_{(\text{Teórica de Resina comercial})} = 1,56 \left[\frac{\text{meq } H^+}{\text{g de res. cat.}} \right]$$

La capacidad másica de la resina comercial teórica es de 1,56 miliequivalentes o sitios activos por cada gramo de resina comercial.

4.1.2. Cálculo de la concentración de sitios activos (H^+) en la mezcla de resina comercial en agua sometida a titulación con NaOH

Siguiendo el procedimiento descrito en el punto 3.2.1. Los sitios activos determinados teóricamente para la resina comercial en 100 mL de volumen de agua, la concentración teórica de protones es:

$$C_1 = [H^+] = \frac{0,078 \text{ meq de } H^+}{\text{lt de solución}} = 0,078 N$$

4.1.3. Determinación del volumen teórico de titulación (V_2) de NaOH

Volumen teórico que se debería gastar en la titulación ácido base de NaOH 0,25 N calculado con la ecuación (3.3):

$$V_2 = 31,2 \text{ mL}$$

4.1.4. Determinación experimental de la capacidad de intercambio catiónico total por gramo de resina LEWATIT S 1567

Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico experimental de la resina comercial, se realizan 5 titulaciones a 5 g de resina catiónica en un recipiente volumétrico mezclados con 100 mL de agua (simulando a los cálculos teóricos). Los volúmenes gastados de solución de NaOH 0,25 N se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Volúmenes de Titulación de NaOH

n	Volumen de titulación [mL]
1	31,3
2	31,4
3	31,3
4	31,3
5	31,4
Promedio	31,34

Fuente: Elaboración Propia

Los sitios activos de intercambio catiónico calculados con el volumen promedio:

$$\# \text{ Sitios activos} = 7,84 \text{ meq de H}^+$$

La capacidad de intercambio total por gramo de resina catiónica, se halla dividiendo este valor entre 5 g de resina comercial:

$$Cap_{(\text{Experimental de Resina comercial})} = 1,57 \left[\frac{\text{meq H}^+}{\text{g de res. cat.}} \right]$$

Se aprecia que el volumen promedio gastado en la titulación experimental, es ligeramente mayor que la teórica. En el cálculo de capacidad de intercambio catiónico experimental, esta resulta ser ligeramente mayor al teórico. Lo mencionado se debe a que las resinas de intercambio catiónico declaran en las hojas de especificación una capacidad de operación “media”. Esta capacidad de operación se alcanza al ser saturadas y regeneradas al menos unas 10 a 15 veces.

4.1.5. Determinación de capacidad total de intercambio catiónico y de las condiciones selectas de operación para obtener poliestireno sulfonado

Siguiendo el procedimiento del punto 3.2.3. para la sulfonación a temperaturas de operación (40, 60 y 70°C) y 6 distintos tiempos de reacción. Se procede al cálculo de capacidad de intercambio catiónico a todos estos productos (procedimiento 3.2.6.), para cada prueba se toman a dos muestras de 5 gramos de producto sulfonado en 100 mL de agua y se titulan con 0,25 N de NaOH, con el volumen promedio se calcula la capacidad de intercambio catiónico que adquiere el PS expandible. Estos datos se los presenta en la Tabla 4.2, Tabla 4.3 y Tabla 4.4.

Tabla 4.2 Capacidades de Intercambio Catiónico a 40°C

Tiempo de reacción [h]	Primer Volumen de titulación [mL]	Segundo Volumen de titulación [mL]	Volumen promedio de titulación [mL]	Capacidad de intercambio [meq/g]
3	5,0	5,0	5,0	0,25
4	5,8	5,8	5,8	0,29
5	6,4	6,4	6,4	0,32
6	6,8	6,8	6,8	0,34
7	7,2	7,2	7,2	0,36
8	7,4	7,4	7,4	0,37

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.3 Capacidades de Intercambio Catiónico a 60°C

Tiempo de reacción [h]	Primer Volumen de titulación [mL]	Segundo Volumen de titulación [mL]	Volumen promedio de titulación [mL]	Capacidad de intercambio [meq/g]
3	7,8	7,8	7,8	0,39
4	9,4	9,3	9,35	0,47
5	12,0	12,1	12,05	0,60
6	15,5	15,5	15,5	0,78
7	17,4	17,5	17,45	0,87
8	18,2	18,1	18,15	0,91

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.4 Capacidades de Intercambio Catiónico a 70°C

Tiempo de reacción [h]	Primer Volumen de titulación [mL]	Segundo Volumen de titulación [mL]	Volumen promedio de titulación [mL]	Capacidad de intercambio [meq/g]
3	10,2	10,2	10,2	0,51
4	12,8	12,8	12,8	0,64
5	16,2	16,2	16,2	0,81
6	18,9	18,8	18,85	0,94
7	20,9	21,0	20,95	1,05
8	21,6	21,6	21,6	1,08

Fuente: Elaboración Propia

Para comparar adecuadamente los productos sulfonados, se ilustran las curvas de capacidad de intercambio catiónico vs. tiempo de reacción a las tres temperaturas de trabajo (Figura 4.1).

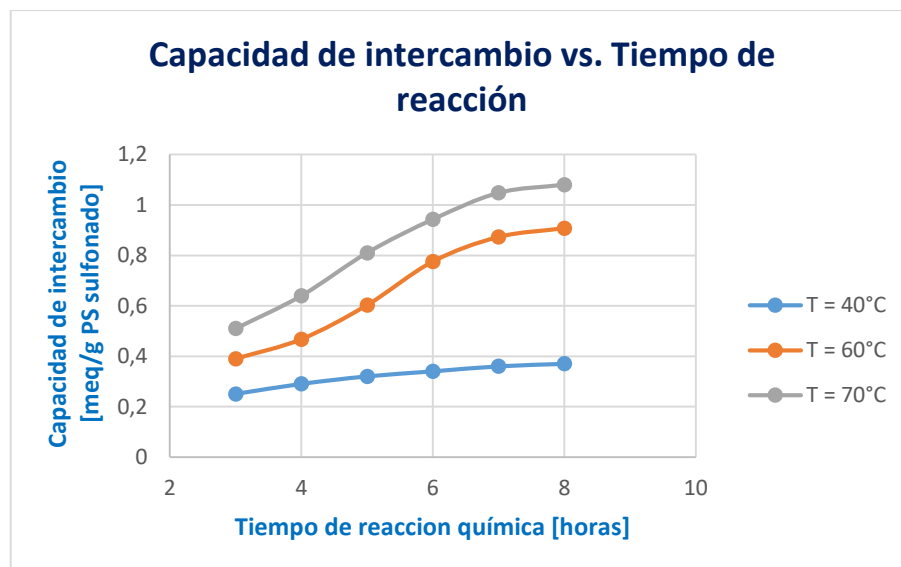


Figura 4.1 Capacidad de Intercambio Catiónico

Fuente: Elaboración Propia

Como se puede observar en la Figura 4.1, existen las siguientes tendencias: a mayor tiempo de reacción, las capacidades van en aumento en todas las temperaturas de trabajo. También se puede apreciar que las mejores capacidades de intercambio se logran cuando la temperatura de reacción es mayor en un mismo tiempo de reacción.

Estos resultados se corroboran con los obtenidos por (Toro, 2008) que asegura que el grado de sulfonación de las micropartículas de poliestireno con ácido sulfúrico, se incrementa con el tiempo y la temperatura de operación.

En consecuencia, se realizan pruebas a mayor tiempo de reacción a una temperatura de 70°C.

Los resultados se detallan en la Tabla 4.5. y se grafican en la Figura 4.2.

Tabla 4.5 Capacidades de Intercambio Catiónico

Tiempo de reacción [h]	Primer Volumen de titulación [mL]	Segundo Volumen de titulación [mL]	Volumen promedio de titulación [mL]	Capacidad de intercambio [meq/g]
3	10,2	10,2	10,2	0,51
4	12,8	12,8	12,8	0,64
5	16,2	16,2	16,2	0,81
6	18,9	18,8	18,85	0,94
7	20,9	21	20,95	1,05
8	21,6	21,6	21,6	1,08
9	21,6	21,5	21,55	1,08
10	21,6	21,6	21,6	1,08

Fuente: Elaboración Propia

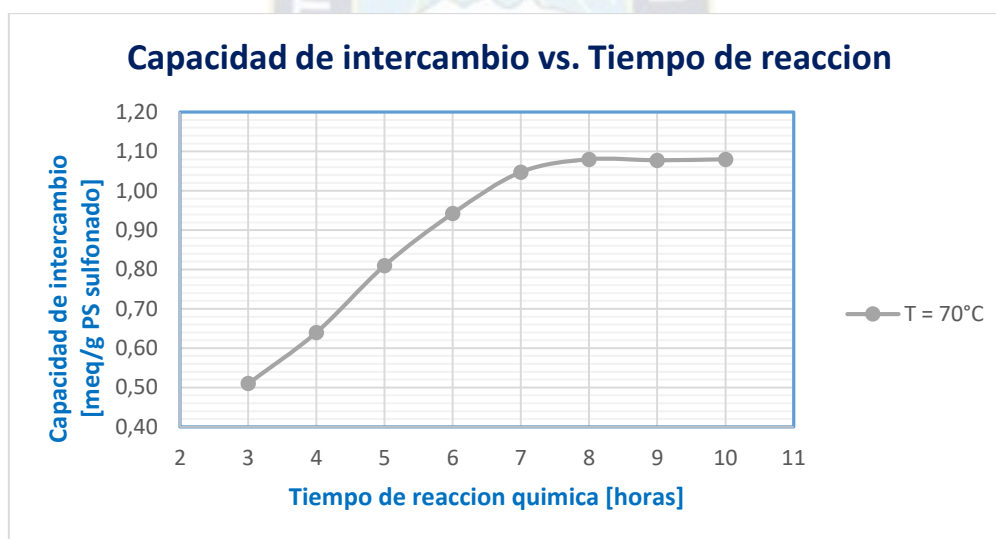


Figura 4.2 Capacidad de Intercambio Catiónico a 70°C

Fuente: Elaboración Propia

Se evidencia que la máxima capacidad de intercambio catiónico se encuentra a un tiempo de reacción mayor a 8 horas y a una temperatura de 70°C. A partir de este tiempo las capacidades de intercambio catiónico son constantes. (Montoya, 2013) afirma que los tiempos de reacción de sulfonación son de al menos 8 horas. Los resultados obtenidos corroboran lo afirmado por la

autora. Sin embargo, se considera apropiado tomar como mejores condiciones de operación una temperatura de 70°C y un tiempo de reacción de 9 horas, esto para asegurar que se obtiene el máximo grado de sulfonación en el poliestireno.

4.1.6. Sulfonación de poliestireno expandible y poliestireno coagulado en las condiciones selectas de operación para la reacción química

Se sigue el procedimiento del punto 3.2.3. para las condiciones selectas de operación. Se someten 20 g de materia prima (PS expandible y PS coagulado) a un proceso de reacción en las mejores condiciones de operación (70°C y 9 horas de reacción química).

4.1.6.1. Cantidad de retención de agua de los poliestirenos sulfonados y resina catiónica comercial LEWATIT S 1567

Se realiza la adecuación del producto sulfonado (procedimiento 3.2.4.) y se realiza el cálculo de retención de agua como se detalla en el punto 3.2.5. Los resultados de retención de agua en la resina comercial, PS expandible sulfonado y PS coagulado sulfonado calculados con la ecuación (3.6), se presentan en Tabla 4.6; Tabla 4.7 y Tabla 4.8.

Tabla 4.6 Porcentaje de Retención de Agua (Resina Comercial)

Retención de agua LEWATIT S 1567	
m₁ [g]	5,4
m₂ [g]	3,72
% Retención [%]	45,16

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.7 Porcentaje de Retención de Agua (PS Expandible Sulfonado)

Retención de agua PS expandible sulfonado	
m₁ [g]	5,62
m₂ [g]	4,48
% Retención [%]	25,45

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.8 Porcentaje de Retención de Agua (PS Coagulado Sulfonado)

Retención de agua PS coagulado sulfonado	
m₁ [g]	5,55
m₂ [g]	4,32
% Retención [%]	28,47

Fuente: Elaboración Propia

El porcentaje de retención del agua en los PS sulfonados (Tabla 4.7 y Tabla 4.8), es claramente inferior al valor de la resina catiónica (Tabla 4.6). Eso se debe a que las sustancias aun cuentan con presencia de pentano expandible en su interior, clara muestra de ello se vio en las pruebas preliminares donde se someten a temperaturas mayores a 70°C y estas sustancias tienden a expandirse y presentaban un aumento de volumen. El agua solo se aloja en los poros libres de pentano, en cambio, la resina comercial LEWATIT S 1567 aloja agua en la totalidad de sus poros.

El porcentaje de retención de agua del PS coagulado sulfonado es mayor al del PS expandible sulfonado. El PS coagulado no es esférico, es algo irregular después de ser sometido a un proceso de chancado y posterior tamizado, esto aumentaría la capacidad de retener agua en una fracción algo superior a la del PS expandible que si es esférico.

4.1.6.2. Capacidades de intercambio catiónico que adquieren el PS expandible sulfonado y el PS coagulado sulfonado a las condiciones selectas de operación

Los resultados de la capacidad de intercambio catiónico que se adquieren en las pruebas de sulfonación de PS tanto expandible y coagulado a 70°C y 9 horas de reacción, se calculan con el procedimiento 3.2.8 por un proceso de titulación (igual al usado en pasos anteriores). saturando y regenerando la resina después de cada “determinación”, los volúmenes de titulación y la capacidad en cada determinación se los presenta en la Tabla 4.9 y Tabla 4.10

Tabla 4.9 Capacidad de Intercambio Catiónico del PS Expandible Sulfonado

Tiempo de reacción [h]	Primer Volumen de titulación [mL]	Segundo Volumen de titulación [mL]	Volumen promedio de titulación [mL]	Capacidad de intercambio [meq/g]
1	21,7	21,7	21,7	1,09
2	21,6	21,6	21,6	1,08
3	21,5	21,5	21,5	1,08
PROMEDIO				1,08

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.10 Capacidad de Intercambio Catiónico del PS Coagulado Sulfonado

Tiempo de reacción [h]	Primer Volumen de titulación [mL]	Segundo Volumen de titulación [mL]	Volumen promedio de titulación [mL]	Capacidad de intercambio [meq/g]
1	22,2	22,2	22,2	1,11
2	22,1	22	22,05	1,10
3	22	22	22	1,10
PROMEDIO				1,10

Fuente: Elaboración Propia

La capacidad promedio de intercambio catiónico que adquiere el poliestireno expandible sulfonado, es la misma que se adquirió en las pruebas anteriores (condiciones selectas de operación).

El coagulado de poliestireno, resulta de una reacción de obtención de poliestireno expandible fallida. Mientras que el poliestireno expandible debe ser sometido a 3 horas en el reactor en presencia de pentano (agente expansor), el poliestireno que se desecha del reactor como coagulado solo es sometido a 1 hora en presencia de pentano. Además, al hacer contacto el coagulado con el ambiente, el pentano se disipa al exterior y escapa parcialmente de la estructura del poliestireno, es decir, el coagulado no cuenta con mucho pentano en su interior desde un inicio, mientras que el PS expandible que se usa en las pruebas de sulfonación, es un PS

expandible “desactivado”, ya que con el pasar del tiempo el pentano al ser un gas, escapa de la estructura esférica muy lentamente hacia el ambiente.

El poliestireno expandible que se usó en las pruebas cuenta con un tiempo de desactivación desde su producción de aproximadamente 2 años. Por otra parte, se puede evidenciar que este poliestireno expandible de forma esférica no se desactiva por completo, clara muestra de ello se vio en las pruebas preliminares para determinar si existía una temperatura máxima de sulfonación y en esas pruebas se determinó que no se podía sulfonar a temperaturas mayores de 70°C por la presencia aun del agente expansor (pentano).

La capacidad de intercambio catiónico que adquiere el PS coagulado sulfonado es ligeramente mayor a la capacidad de intercambio del PS expandible sulfonado. Esto no necesariamente es debido a la desactivación del PS expandible o a la no presencia de una considerable cantidad de pentano en la estructura del PS coagulado desde el inicio. Esto puede deberse a que existe una cantidad “límite” de desactivación del PS tanto expandible como coagulado. Este límite de desactivación limita a que la reacción química de sulfonación sea completa o se realice en toda la estructura de los poliestirenos. Llegando a un hipotético máximo grado de sulfonación. Esta afirmación se podría confirmar o descartar con posteriores estudios.

4.2. Determinación de características estructurales del poliestireno sulfonado

El grado de sulfonación para el poliestireno sulfonado se calcula con las ecuaciones (3.7) o (3.8) al ser equivalentes entre sí. Los resultados se muestran en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Porcentajes de Grado de Sulfonación

	PS expandible	PS coagulado
Grado de sulfonación (DS)	12,55 %	12,80 %

Fuente: Elaboración Propia

Se sabe que la estructura de un polímero sea cual fuere es muy compleja y desordenada, las cadenas poliméricas son muy largas y suelen sobreponerse unas tras otras. También, se sabe que se produce una reacción secundaria de sulfonación, la cual se genera en sitios en los cuales puede ingresar el azufre (-O=S=O-) generando un entrecruzamiento, pero esta sulfonación no es deseable al no tener la propiedad de intercambio catiónico. Mientras más porosidad tenga la matriz polimérica, mayor la superficie de contacto entre el agente sulfonante y la matriz, en consecuencia, se obtendría mayores grados de sulfonación (León, 2007).

La porosidad en las matrices poliméricas convencionales se genera con monómeros que generen grado de entrecruzamiento mayor, estos se agregan en un porcentaje bajo o moderado en la reacción de polimerización y así obtener una matriz polimérica porosa o muy porosa (para posteriormente ser “activadas” por una reacción de sulfonación) o en algunos casos se somete a polimerización estireno sulfonado, divinilbenceno y estireno sin sulfonar, obteniendo así una resina de intercambio catiónico ya activada (León, 2007). Tal es el caso de la matriz polimérica convencional para obtención de resinas de intercambio que se trata de (ya sean aniónicos o catiónicos) que, en la reacción de polimerización de poliestireno, se añade el monómero divinilbenceno (DVB) (Toro, 2008).

El porcentaje de grado de sulfonación resultante en los casos de poliestirenos sulfonados solo se podrían contrastar con la resina catiónica comercial, si asumiríamos que esta resina contara también en su matriz polimérica solo con poliestireno (se trata de una matriz de monómeros como estireno y divinilbenceno). Si se realiza esta suposición, el porcentaje de grado de sulfonación para la resina catiónica LEWATIT S 1567 con su capacidad másica de 1,56 meq/g resulta 18,96%, habiendo una diferencia de aproximadamente 6,28 puntos en porcentaje de sulfonación.

La presencia de pentano en la estructura de los poliestirenos sulfonados, limita el área de contacto del ácido sulfúrico con la totalidad de la matriz polimérica. Al no estar desactivadas por completo, se podría suponer que la reacción química solo se realiza en una especie de “capa” desde el exterior hasta un punto dentro de la matriz polimérica. Por lo tanto, el valor del grado de sulfonación es aceptable, pero este valor podría mejorar significativamente si se contara con una matriz polimérica completamente desactivada o en un mejor panorama con una matriz polimérica sin presencia alguna de pentano desde su proceso de obtención, es decir una matriz polimérica sin contacto alguno de pentano en ningún proceso.

La autora (Piñon, 2013), en sus resultados de grado de sulfonación en una opción de proponer una matriz polimérica distinta, que cuenta con un polímero (estireno – butadinerio – estireno; SBS) logra porcentajes de sulfonación en promedio de 17.58% y concluye que la fabricación de resinas de intercambio catiónico en matrices poliméricas de SBS podría ser factible. De esta misma forma se puede afirmar que los poliestirenos sulfonados cuentan con un grado de sulfonación aceptable y son viables para poder reproducirlos a mayor escala. Volviendo a mencionar que este porcentaje de sulfonación 12,55 y 12,80% en el PS expandible y el PS coagulado, puede aumentar considerablemente en ausencia del pentano.

4.3. Determinación del comportamiento de intercambio catiónico del poliestireno sulfonado y compararlas con perlas de intercambio catiónico existentes en el mercado

Para este fin se montó el equipo de deionización según el punto 3.4.3., del procedimiento. En los ANEXOS C y D, se muestra el dispositivo montado y sus componentes.

Para tener un control en el proceso de intercambio iónico, se toman dos tipos de mediciones o parámetros de control: La conductividad eléctrica medida con un conductímetro digital y la dureza del agua medidas con un kit de dureza del agua de HANNA Instruments (HI 3812).

4.3.1. Construcción de la curva de calibración de la dureza del agua

Para la construcción de la curva de calibración, sigue el procedimiento descrito en el punto 3.4.1. en las diluciones preparadas se miden los parámetros de control que son la conductividad eléctrica en el agua cuyas unidades son microsiemens por centímetro y la dureza del agua que se mide en partes por millón (Tabla 4.12).

Estas medidas se grafican y se muestran en la Figura 4.3 y la curva de calibración (4.1) resulta una recta con un grado de correlación de $R^2 = 0,9998$.

Tabla 4.12 Lecturas de Conductividad y Determinación de Dureza

Conductividad [$\mu\text{S/cm}$]	Dureza [ppm]	Conductividad [$\mu\text{S/cm}$]	Dureza [ppm]	Conductividad [$\mu\text{S/cm}$]	Dureza [ppm]
1184	462	73,2	27,0	5,35	5,4
580	231	38,1	17,7	3,49	2,7
290	111	18,42	8,7	2,62	2,1
141,2	54	4,49	4,8		

Fuente: Elaboración Propia

La grafica de calibración resulta:

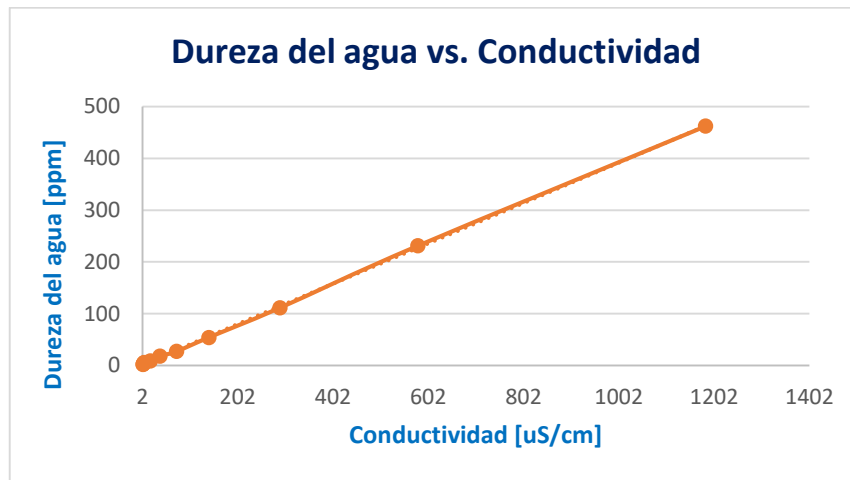


Figura 4.3 Curva de Calibración

Fuente: Elaboración Propia

La ecuación de tendencia lineal es:

$$C[\text{ppm}] = 0.3896\Lambda[\mu\text{S} / \text{cm}] + 1.3016 \quad (4.1)$$

$$R^2 = 0,9998$$

Esta ecuación de calibración, nos permite determinar la dureza de agua indirectamente con medidas de conductividad eléctrica con el conductímetro. Esta recta con alto grado de correlación, nos es una herramienta útil para controlar la dureza del agua al final del equipo de desionización del agua.

4.3.2. Cálculos de determinación de la capacidades efectivas y totales de operación entre el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567 en el equipo de desionización

La construcción del equipo de intercambio iónico se realizó adecuando las columnas de intercambio (ANEXO C) de acuerdo al punto 3.4.3.

Definiendo los resultados para la operación del equipo de intercambio iónico:

Masa de sustancia intercambiadora de cationes (PS expandible, PS coagulado y resina comercial LEWATIT S 1567):	15 g
Masa constante de resina aniónica LEWATIT S 6286:	21,09 g
Caudal máximo de resina catiónica LEWATIT S 1567:	3,8 cm ³ /s
Caudal máximo de resina aniónica LEWATIT S 6286:	2,82 cm ³ /s
Caudal de operación sustancia intercambiadora de cationes:	3,5 cm ³ /s
Caudal de operación de resina aniónica LEWATIT S 6286:	2,8 cm ³ /s
Dureza determinada de la solución problema de CaCl ₂ :	231 ppm

Los datos de operación en el equipo de intercambio iónico, las gráficas concentración de agua a la salida del equipo de intercambio vs. Volumen tratado en el equipo de intercambio iónico y las ecuaciones de ajuste en la zona de cambio (para la resina catiónica comercial, PS expandible sulfonado y PS coagulado sulfonado), se presentan a continuación en las Tablas Tabla 4.13; Tabla 4.14 y Tabla 4.15, gráficas Grafica 4.4, Grafica 4.5, Grafica 4.6 y ecuaciones (4.2), (4.3) y (4.4), con sus respectivos coeficientes de correlación.

Para la resina de intercambio catiónico LEWATIT S 1567:

Tabla 4.13 Datos de Dureza de CaCO₃ y Volumen Tratado con Resina LEWATIT S 1567

n	t [min]	t [s]	Volumen de titulación [mL]	Dureza [ppm]	Volumen tratado [L]
inicio	0	0	---	231,0	---
1	2	120	0,08	2,4	0,42
2	4	240	0,08	2,4	0,84
3	6	360	0,08	2,4	1,26
4	8	480	0,08	2,4	1,68
5	10	600	0,08	2,4	2,10
6	12	720	0,08	2,4	2,52
7	13	780	0,08	2,4	2,73
8	14	840	0,12	3,6	2,94
9	15	900	0,22	6,6	3,15
10	16	960	0,35	10,5	3,36
11	17	1020	0,65	19,5	3,57
15	18	1080	0,92	27,6	3,78
13	19	1140	0,17	51,0	3,99
14	20	1200	0,31	93,0	4,20
15	21	1260	0,48	144,0	4,41
16	22	1320	0,63	189,0	4,62
17	23	1380	0,67	201,0	4,83
18	24	1440	0,70	210,0	5,04
19	25	1500	0,72	216,0	5,25
20	26	1560	0,74	222,0	5,46
21	27	1620	0,75	225,0	5,67
22	28	1680	0,76	228,0	5,88
23	29	1740	0,76	228,0	6,09
24	30	1800	0,77	231,0	6,30
25	31	1860	0,77	231,0	6,51
26	32	1920	0,77	231,0	6,72
27	33	1980	0,77	231,0	6,93

Fuente: Elaboración Propia

En la Tabla 4.13 se puede apreciar que el volumen tratado en la zona efectiva es de 2,94 litros.

Esta zona efectiva es fácilmente reconocible al notar que la dureza del agua aumenta desde un valor inicial constante de 2,4 ppm de CaCO₃ hasta un valor de 3,6 ppm de CaCO₃,

posteriormente la dureza del agua va aumentando gradualmente hasta un valor de dureza igual al de la solución problema que ingresa al equipo de desionización. Cuando esto ocurre se puede afirmar que se llegó al punto de saturación y en la Tabla 4,13 se ve que el volumen tratado hasta el punto de saturación es de 6,3 litros.

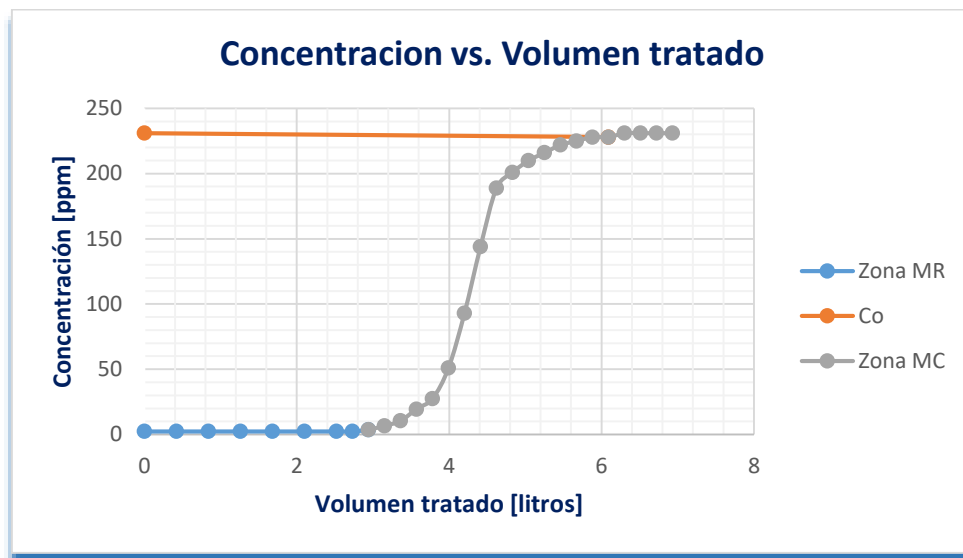


Figura 4.4 Curva de Operaci3n de Resina Cat3nica LEWATIT S 1567

Fuente: Elaboraci3n Propia

La figura 4.4 nos muestra la curva de operaci3n donde se puede apreciar el comportamiento de la resina cat3nica LEWATIT S 1567. Esta curva se separa en dos zonas (Zona efectiva “MR” y la zona de cambio “MC”), la curva de operaci3n en la zona de cambio (MC) se ajusta por regresi3n lineal de cuarto orden (por ser este orden con mayor coeficiente de correlaci3n).

Ecuaci3n de ajuste en la zona de cambio de la resina cat3nica LEWATIT S 1567:

$$C[ppm] = 2,8855V^4 - 85,048V^3 + 759,98V^2 - 2589V + 2986,9 \quad (4.2)$$

$$R^2 = 0,9935$$

Para el poliestireno expandible sulfonado:

Tabla 4.14 Datos de Dureza de CaCO₃ y Volumen Tratado con el PS Expandible Sulfonado

n	t [min]	t [s]	Volumen de titulación [mL]	Dureza [ppm]	Volumen tratado [L]
inicio	0	0	---	231,0	---
1	1	60	0,10	3,0	0,21
2	2	120	0,10	3,0	0,42
3	3	180	0,10	3,0	0,63
4	4	240	0,10	3,0	0,84
5	5	300	0,10	3,0	1,05
6	6	360	0,10	3,0	1,26
7	7	420	0,10	3,0	1,47
8	8	480	0,10	3,0	1,68
9	9	540	0,10	3,0	1,89
10	10	600	0,10	3,0	2,10
11	11	660	1,20	36,0	2,31
15	12	720	0,4	120,0	2,52
13	13	780	0,66	198,0	2,73
14	14	840	0,76	228,0	2,94
15	15	900	0,77	231,0	3,15
16	16	960	0,77	231,0	3,36
17	17	1020	0,77	231,0	3,57
18	18	1080	0,77	231,0	3,78

Fuente: Elaboración Propia

En la tabla 4.14 se puede apreciar que el volumen tratado en la zona efectiva es de 2.10 litros y el volumen hasta el punto de saturación es de 3.15 litros.

La diferencia entre el volumen tratado en la zona efectiva entre el PS expandible sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567 es de 0,84 litros y la diferencia entre el volumen de la zona de cambio entre estas sustancias es de 2,31 litros.

El volumen tratado en la zona efectiva por el PS expandible sulfonado es menor, esto contrasta los resultados de grado de sulfonación. Dado que el grado sulfonación es menor en el PS expandible sulfonado, la capacidad de operación también será menor.

Cabe notar también la gran diferencia entre el volumen tratado en la zona de cambio por el PS expandible sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567. Esto se explica por la presencia de pentano en el interior del PS, la reacción química no “ingresa” hasta el centro de la matriz polimérica y en consecuencia se satura más rápidamente, mientras que la resina comercial tarda más tiempo en saturarse debido a que aún existe un intercambio catiónico hasta saturar por completo la matriz hasta el centro o interior del mismo.

La figura 4.5 nos muestra el comportamiento de la curva de operación en sus dos zonas (efectiva y de cambio).

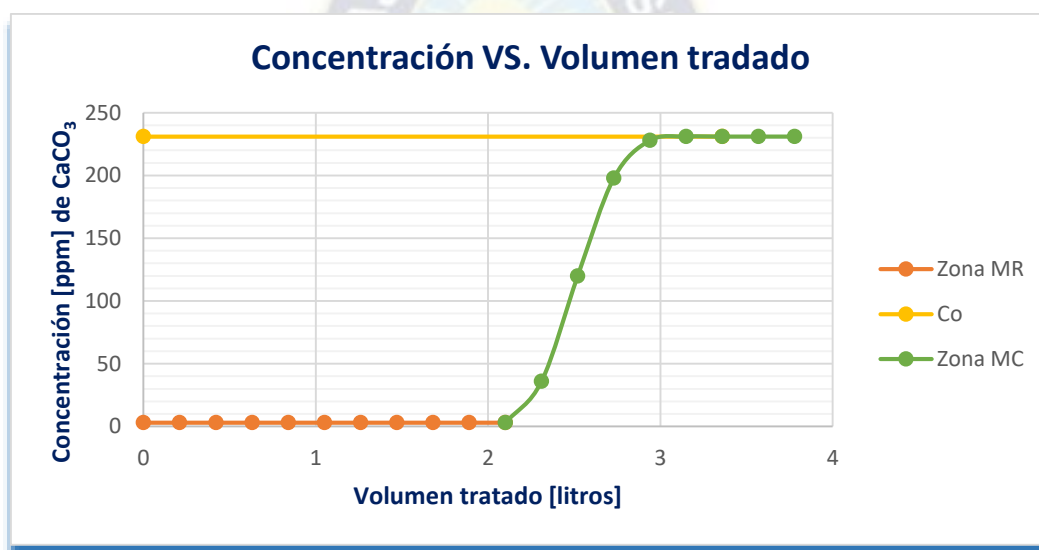


Figura 4.5 Curva de Operación del PS Expandible Sulfonado

Fuente: Elaboración Propia

Ecuación de ajuste en la zona de cambio del PS expandible sulfonado (4.3), esta ecuación con un alto grado de correlación nos permite calcular más adelante la capacidad de intercambio catiónico en la zona de cambio.

$$C[\text{ppm}] = 753,98 V^4 - 7659,3 V^3 + 28692 V^2 - 46724 V + 27904 \quad (4.3)$$

$$R^2 = 0,9998$$

Para el poliestireno coagulado sulfonado:

Tabla 4.15 Datos de Dureza de CaCO_3 y Volumen Tratado con el PS Coagulado Sulfonado

n	t [min]	t [s]	Volumen de titulación [mL]	Dureza [ppm]	Volumen tratado [L]
inicio	0	0	---	231,0	---
1	1	60	0,09	2,7	0,21
2	2	120	0,09	2,7	0,42
3	3	180	0,09	2,7	0,63
4	4	240	0,09	2,7	0,84
5	5	300	0,09	2,7	1,05
6	6	360	0,09	2,7	1,26
7	7	420	0,09	2,7	1,47
8	8	480	0,09	2,7	1,68
9	9	540	0,09	2,7	1,89
10	10	600	0,09	2,7	2,10
11	11	660	0,48	14,4	2,31
15	12	720	0,38	114,0	2,52
13	13	780	0,63	189,0	2,73
14	14	840	0,75	225,0	2,94
15	15	900	0,77	231,0	3,15
16	16	960	0,77	231,0	3,36
17	17	1020	0,77	231,0	3,57
18	18	1080	0,77	231,0	3,78

Fuente: Elaboración Propia

En la tabla 4.15 se puede apreciar que el volumen tratado en la zona efectiva es de 2.10 litros y el volumen hasta el punto de saturación es de 3.15 litros. Estos valores son idénticos a los volúmenes para el PS expandible sulfonado, las causas son las mismas ya discutidas para el PS expandible sulfonado.

La figura 4.6 nos muestra las curvas de operación en las zonas efectiva y de cambio para el PS coagulado sulfonado. El comportamiento es casi idéntico al PS expandible sulfonado con una pendiente ligeramente menor. Esto se debe a que la capacidad del PS coagulado es 1,10 meq/g

y del PS expandible sulfonado es de 1,08 meq/g. El PS coagulado sulfonado intercambia una cantidad ligeramente mayor de cationes a comparación del PS expandible sulfonado.

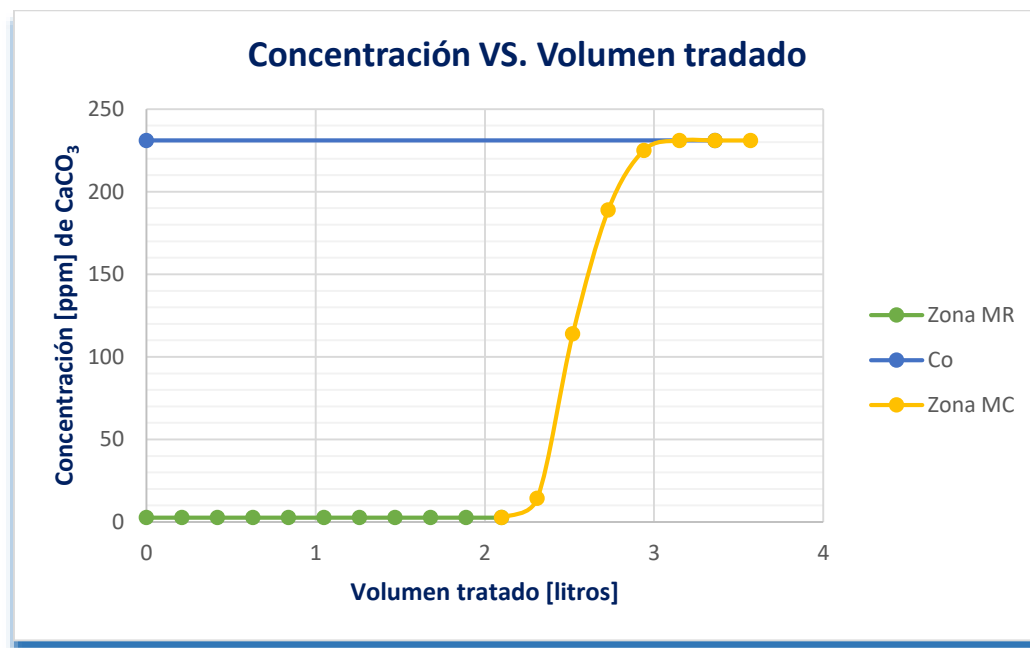


Figura 4.6 Curva de Operación del PS Coagulado Sulfonado

Fuente: Elaboración Propia

Ecuación de ajuste en la zona de cambio del PS coagulado sulfonado (4.4), con su respectivo grado de correlación:

$$C[\text{ppm}] = 976,01V^4 - 9837,9V^3 + 36629V^2 - 59436V + 35447 \quad (4.4)$$

$$R^2 = 0,9998$$

Para tener una mejor visión del comportamiento de operación de intercambio catiónico entre la resina comercial LEWATIT S 1567 y los poliestirenos sulfonados, se realiza una gráfica comparativa en la cual se muestra lo discutido hasta ahora. El comportamiento de los poliestirenos sulfonados es prácticamente el mismo con una ligera variación en la zona de cambio, el PS expandible sulfonado se satura más rápidamente que el PS coagulado sulfonado (Figura 4.7).

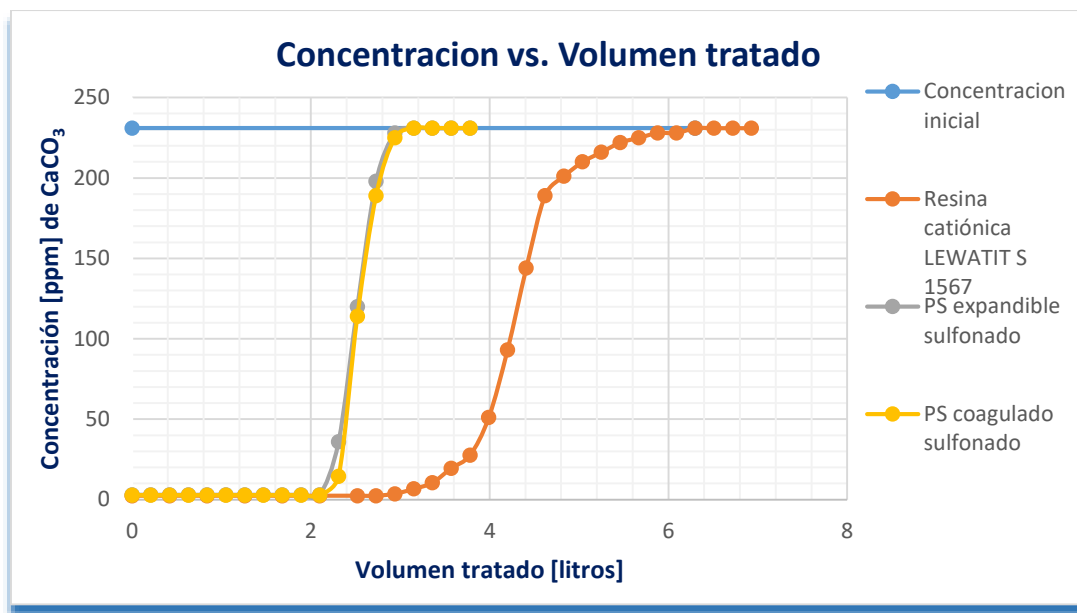


Figura 4.7 Comparación de Curvas de Operación

Fuente: Elaboración Propia

Las gráficas del comportamiento de intercambio catiónico, nos muestran un comportamiento distinto entre la resina comercial LEWATIT S 1567 y los poliestirenos sulfonados. Confirmando una capacidad de intercambio menor de los poliestirenos sulfonados, llegando estos al punto de ruptura y al punto de saturación a un menor volumen tratado de solución problema que la resina comercial.

El ajuste de curvas a una ecuación de cuarto orden, no se debe de ninguna manera a un comportamiento característico de las resinas catiónicas o de resinas de intercambio catiónico. Este ajuste es para estos casos en específico, ya que cada sustancia (con comportamiento de adsorción o de intercambio iónico como en este caso) tiene un comportamiento propio, en algunos casos puede llegar a ser casi una recta con una pendiente muy elevada, en otros casos una curva con una pendiente no muy pronunciada y en otros casos una curva que contenga oscilaciones. Es decir, que las curvas no obedecen a un ajuste en específico (Treybal, 1997).

Las capacidades de operación de los PS sulfonados son menores a las capacidades de operación de la resina catiónica LEWATIT S 1567. Estas capacidades son aceptables considerando que cada resina de intercambio debe tener estudios más detallados sobre las condiciones de operación adecuadas, como por ejemplo la velocidad de flujo en columnas para un adecuado intercambio catiónico, entre otros.

Si se toma atención en los valores mínimos de dureza que se llegan con la resina comercial LEWATIT S 1567 son de 2,4 ppm; para el PS expandible sulfonado es de 3 ppm y para el PS coagulado sulfonado es de 2.7 ppm. Estos valores no son iguales para ningún caso, pero son bajos y aceptables para considerarlos aguas desionizadas. La variación entre los comportamientos en la zona de cambio entre el PS expansible y coagulado sulfonados (Figura 4.7) se puede deber también a esto. El PS expandible sulfonado llega a un valor menor de conductividad que el PS coagulado sulfonado, pudiendo ser esta también una razón de que en la zona de cambio esta se sature más rápidamente ya que las capacidades de intercambio por unidad de masa entre estas dos sustancias son muy próximas 1,10 y 1,08 meq/g respectivamente.

4.3.3. Comparación de la curva de calibración de dureza del agua vs. conductividad

Se toman medidas de conductividad en determinados tiempos siguiendo los pasos del punto 3.4.3.2. y se calcula la dureza gracias a la ecuación de calibración (4.1).

Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron en distintos tiempos para cada caso (LEWATIT S 1567, PS expandible sulfonado y PS coagulado sulfonado), en estos tiempos intermedios a las tomas de muestra para determinación de dureza sirvieron de referencia para controlar la subida de la dureza del agua y así reconocer cuando aún se estaba en la zona efectiva y cuando se encuentra en la zona de cambio.

Las Tablas 4.16; 4.17 y 4.18 nos muestran los datos de conductividad medidas por el conductímetro digital y los cálculos indirectos de dureza del agua gracias a la ecuación de calibración (4.1) al final del equipo de desionización.

Las figuras 4.8; 4.9 y 4.10 nos muestran las curvas de medición de dureza del agua ya usadas anteriormente y las curvas de medición de dureza indirectas con la ecuación de calibración (4.1).

Para la resina catiónica LEWATIT S 1567:

Tabla 4.16 Medidas de Dureza Indirectas en Operación de LEWATIT S 1567

tiempo [s]	Conductividad [$\mu\text{S/cm}$]	Medida indirecta de dureza del agua [ppm de CaCO_3]	Volumen tratado [L]
500	5,16	3,31	1,75
750	5,16	3,31	2,63
800	6,70	3,91	2,80
1000	22,23	9,96	3,50
1300	384,01	150,91	4,55
1700	581,65	227,91	5,95
1900	597,05	233,91	6,65

Fuente: Elaboración Propia

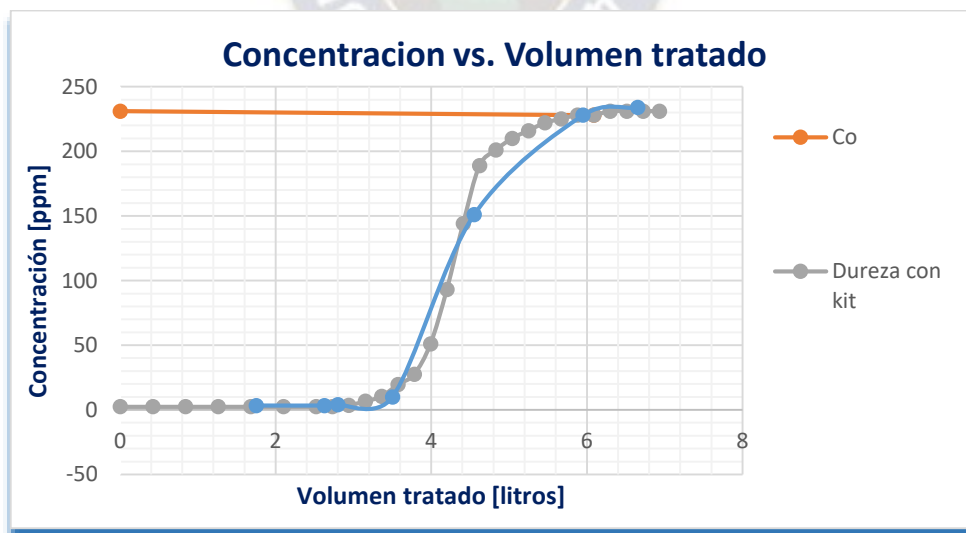


Figura 4.8 Comparación de Medidas de Dureza para LEWATIT S 1567

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 4.8 se puede observar que las medidas de dureza del agua indirectas son confiables, ya que los puntos tomados para la medición de conductividad y posterior cálculo de dureza son muy cercanos y sobrepuestos a la curva de operación para la resina catiónica LEWATIT S 1567.

Para el PS expandible sulfonado:

Tabla 4.17 Medidas de Dureza Indirectas en Operación con PS Expandible Sulfonado

tiempo [s]	Conductividad [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Medida indirecta de dureza del agua [ppm de CaCO_3]	Volumen tratado [L]	tiempo [s]
500	8,33	5,16	3,31	1,75
700	11,67	135,80	54,21	2,45
830	13,83	520,05	203,91	2,91
950	15,83	584,22	228,91	3,33

Fuente: Elaboración Propia

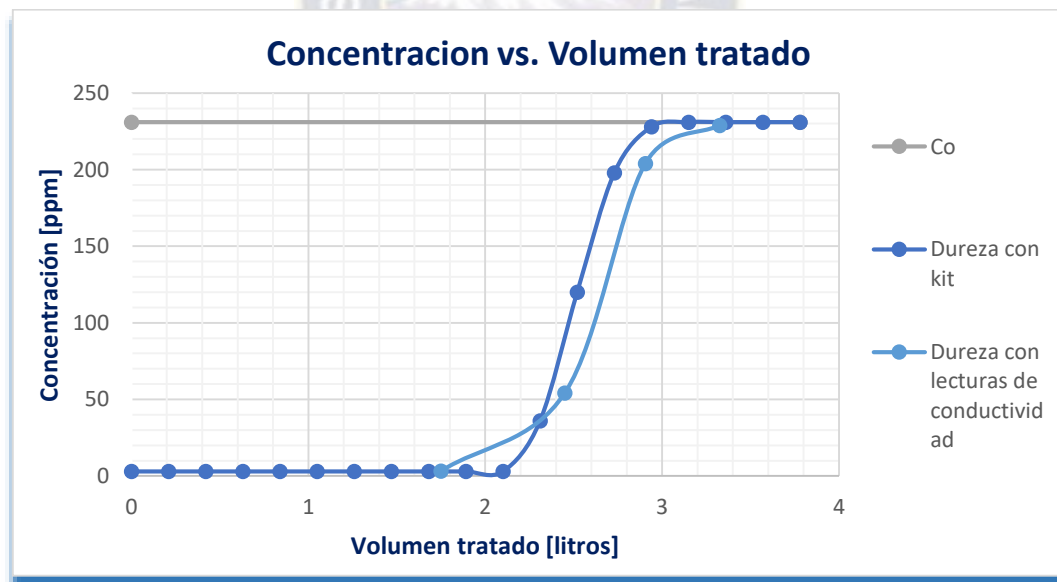


Figura 4.9 Comparación de Medidas de Dureza para PS Expandible Sulfonado

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 4.9 se puede observar que las medidas de dureza del agua indirectas son confiables, ya que los puntos tomados para la medición de conductividad y posterior cálculo de dureza son muy cercanos y sobrepuestos a la curva de operación para el PS expandible sulfonado.

Para el PS coagulado sulfonado:

Tabla 4.18 Medidas de Dureza Indirectas en Operación con PS coagulado Sulfonado

tiempo [s]	Conductividad [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Medida indirecta de dureza del agua [ppm de CaCO_3]	Volumen tratado [L]	tiempo [s]
500	8,33	4,91	3,21	1,75
650	10,83	25,22	11,13	2,275
760	12,67	466,10	182,89	2,66
1000	16,67	604,70	236,89	3,5

Fuente: Elaboración propia.

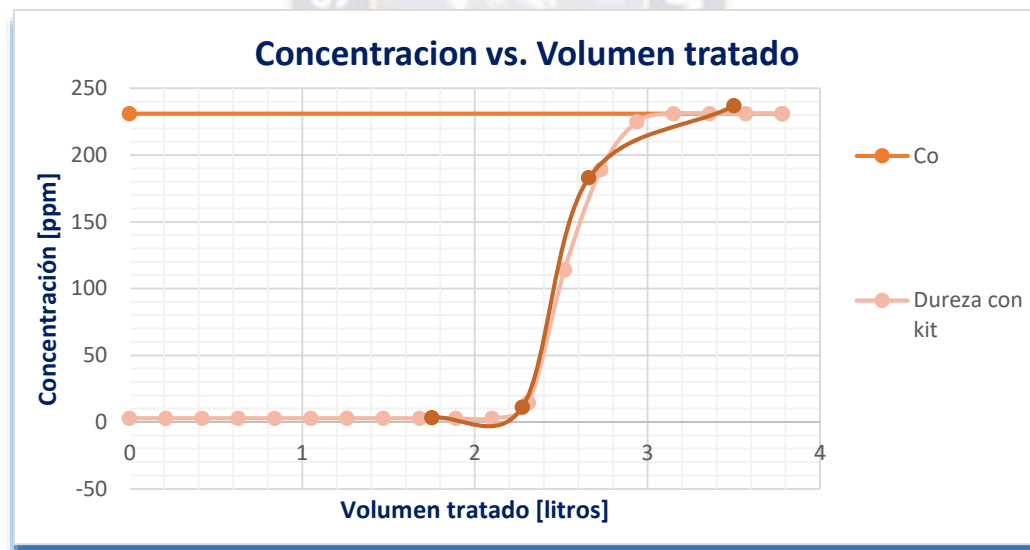


Figura 4.10 Comparación de Medidas de Dureza para PS Coagulado Sulfonado

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 4.10 se puede observar al igual que pasa con la resina catiónica y el PS expandible sulfonado, que las medidas de dureza del agua indirectas son confiables, ya que los puntos

tomados para la medición de conductividad y posterior cálculo de dureza son muy cercanos y sobrepuestos a la curva de operación para el PS coagulado sulfonado.

En las gráficas se puede apreciar que las medidas de conductividad dan una medida válida de control de dureza para los equipos de intercambio iónico. En la práctica (cotidianidad) se puede y se realizan controles de dureza directamente con medidas de conductividad menores a 10 microsiemens por centímetro. Esta medida es adecuada para tratamientos no muy exigentes, mientras que para reacciones químicas o procesos más exigentes el límite de conductividad es de 0.4 microsiemens por centímetro que correspondería a 2,86 ppm de CaCO_3 .

Cabe notar también que este valor de 2,86 ppm de CaCO_3 , no se logra con el PS expandible sulfonado, esto no quiere decir que este producto no sea apto para procesos muy exigentes, si no por lo mencionado anteriormente sería necesario realizar estudios posteriores a los productos de sulfonación para determinar las condiciones óptimas o límites de operación en columnas.

4.3.4. Diferencias entre las capacidades efectivas, en zonas de cambio y totales de operación entre el PS expandible sulfonado, PS coagulado sulfonado y la resina comercial LEWATIT S 1567 en el equipo de desionización.

Siguiendo el procedimiento del punto 3.4.4. Los volúmenes ideales de agua desionizada que se obtendrían si la capacidad de intercambio catiónico fuese por completo efectiva, tratando una solución problema de 231 ppm de CaCO_3 , se calcula con la ecuación (3.7):

Resina catiónica LEWATIT S 1567:	5,07 L
PS expandible sulfonado:	3,51 L
PS coagulado sulfonado:	3,57 L

Estos volúmenes nos sirven de referencia para tener una idea de que volumen máximo aproximado se podría tratar en las columnas de desionización, para el valor de la dureza de la muestra problema (231 ppm de CaCO_3).

4.3.4.1. Cálculo de áreas o capacidades efectivas, en zona de cambio y totales en el grafico

Concentración vs. Volumen tratado

Los cálculos intermedios y de las capacidades se presentan en las Tablas 4.19; 4.20 y 4.21.

Tabla 4.19 Resultados de la resina catiónica LEWATIT S 1567

Resultados intermedios			
V_T punto de saturación	6,3 L	C_0	231 ppm
V_R punto de ruptura	2,94 L	C_{inf}	2,4 ppm
$V_T - V_R$	3,36 L	$C_0 - C_{inf}$	228,6 ppm
A_t	776,16 mg	A_i	509,67 mg
Capacidades de operación de intercambio catiónico			
MR	672,08 mg	MR	13,44 meq
MC	266,49 mg	MC	5,33 meq
CT	938,58 mg	CT	18,77 meq

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.20 Resultados del PS expandible sulfonado

Resultados intermedios			
V_T punto de saturación	3,15 L	C_0	231 ppm
V_R punto de ruptura	2,10 L	C_{inf}	3 ppm
$V_T - V_R$	1,05 L	$C_0 - C_{inf}$	228 ppm
A_t	242,55 mg	A_i	147,96 mg
Capacidades de operación de intercambio catiónico			
MR	478,8 mg	MR	9,58 meq
MC	94,58 mg	MC	1,89 meq
CT	573,38 mg	CT	11,47 meq

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 4.21 Resultados del PS coagulado sulfonado

Resultados intermedios			
V_T punto de saturación	3,15 L	C_0	231 ppm
V_R punto de ruptura	2,10 L	C_{inf}	2,7 ppm
$V_T - V_R$	1,05 L	$C_0 - C_{inf}$	228,3 ppm
A_t	242,55 mg	A_i	147,97 mg
Capacidades de operación de intercambio catiónico			
MR	479,43 mg	MR	9,59 meq
MC	94,58 mg	MC	1,89 meq
CT	574,01 mg	CT	11,48 meq

Fuente: Elaboración Propia

Con estos datos se puede generar una tabla resumen donde muestra las capacidades halladas por el método de titulación y las capacidades de operación en el equipo de intercambio catiónico, para todos los casos (Tabla 4.22)

Tabla 4.22 Tabla resumen de capacidades de intercambio

Capacidades halladas por titulación	
Resina LEWATIT S 1567	1,56 meq/g
PS expandible sulfonado	1,08 meq/g
PS coagulado sulfonado	1,10 meq/g
Capacidad total en equipo de intercambio iónico	
Resina LEWATIT S 1567	18,78 meq
PS expandible sulfonado	11,47 meq
PS coagulado sulfonado	11,48 meq

Fuente: Elaboración Propia

Se puede evidenciar que las capacidades de las sustancias sulfonadas entre si no tienen una variación muy apreciable. Sin embargo, cabe hacer notar que este valor esta expresado en meq o sitios activos de intercambio catiónico. Estos valores son muy importantes para el diseño de un equipo de intercambio a una escala mayor, esta capacidad nos determina la parte fundamental para cálculos de diseños de equipos de intercambio catiónico como ser altura, diámetro, entre otros.

El porcentaje de “semejanza” de capacidad de intercambio catiónico y de capacidad de operación de intercambio catiónico, entre los productos sulfonados y la resina catiónica LEWATIT S 1567 se presentan en la Tabla 4.23.

Tabla 4.23 Porcentajes de Semejanza de Comportamientos

Cercanía de capacidad de intercambio	
PS expandible sulfonado	69.23 %
PS coagulado sulfonado	70.51 %
Cercanía de capacidad de operación de intercambio	
PS expandible sulfonado	61.08 %
PS coagulado sulfonado	61.13 %

Fuente: Elaboración Propia

Los porcentajes de cercanía al comportamiento de intercambio catiónico de los productos sulfonados a la resina LEWATIT S 1567 son aceptables debido a lo ya discutido sobre la parcial sulfonación de las matrices poliméricas de PS.

Si se lograría la eliminación completa de pentano en los poliestirenos o se sintetiza un polímero sin la presencia de pentano, se garantiza una mejor capacidad de intercambio. En consecuencia, un mejor comportamiento en el equipo desionizador y un mayor volumen a tratar de cualquier solución problema o agua potable. Existen estudios como el realizados por (León, 2007), y (García, 2013) donde se usan poliestirenos expandidos reciclados para ser sometidos a sulfonación, estos estudios obtuvieron mayores capacidades de intercambio catiónico.

4.3.4.2. Parámetro de la fracción de la zona de cambio (i)

Los valores del parámetro del comportamiento de la curva de ruptura en la zona de cambio se calcularon con la ecuación (3.15) y se presentan en la Tabla 4.24.

Tabla 4.24 Fracción de la Zona de Cambio

Sustancia	i
LEWATIT S 1567	0,34
PS expandible sulfonado	0,39
PS coagulado sulfonado	0,39

Fuente: Elaboración Propia

Como podemos apreciar en la Tabla 4.24, el parámetro “i” para los poliestirenos sulfonados es mayor al valor de la resina catiónica comercial LEWATIT S 1567. Esto no necesariamente quiere reflejar un comportamiento más adecuado en las columnas de intercambio de los poliestirenos sulfonados en comparación con la resina comercial. Como se vio en apartados anteriores (4.3.2.), los volúmenes “tratados” en el equipo de desionización para los poliestirenos sulfonados son menores que el volumen tratado por la resina catiónica comercial.

Este factor “i”, es referencial y nos indica que el comportamiento de las tres sustancias (LEWATIT S 1567, PS expandible sulfonado y PS coagulado sulfonado) con referencia a este factor, todos tienden a “0”. Es decir, todas las curvas de ruptura tienen una pendiente muy pronunciada en la zona de cambio **en sus respectivos volúmenes de agua tratados**. Además, el rango de volúmenes entre la resina comercial y los poliestirenos sulfonados son muy distintos, este valor “i” solo nos da la información de una saturación rápida en los respectivos rangos de volumen en la zona de cambio para la curva de ruptura, caracterizando así de alguna forma el comportamiento de todas estas sustancias intercambiadoras de cationes.



Capítulo 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Capítulo 5

5. Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones

Con respecto al objetivo general. La evaluación de las propiedades de intercambio catiónico que adquieren los poliestirenos expandible y coagulado sulfonados es viable y replicable, comparando el comportamiento del producto de sulfonación en varias etapas con la resina catiónica comercial LEWATIT S 1567. Evaluando la capacidad de intercambio por unidad de masa de producto sulfonado que adquieren estos productos, el porcentaje de semejanza al comportamiento con la resina comercial del PS expandible es de un 69,23% y del PS coagulado sulfonado es de un 70,51%. Posteriormente las pruebas de intercambio catiónico en columnas de desionización de agua, estos resultados son comparados con la resina comercial LEWATIT S 1567 dando un porcentaje de semejanza a la resina comercial de un 61,08% para el PS expandible sulfonado y un 61,13% para el PS coagulado sulfonado.

Para el primer objetivo específico, se concluye que: Después de realizar las pruebas de sulfonación en el poliestireno expandible se determinan las condiciones selectas de operación: La capacidad de intercambio catiónico se ve favorecida a temperaturas altas y mayor tiempo de reacción de sulfonación. La temperatura más favorable encontrada experimentalmente para los poliestirenos con los que cuenta la empresa Pretensa es de 70°C. En cuanto al tiempo de reacción de sulfonación, se concluye que la temperatura óptima para el máximo grado de sulfonación es de 9 horas, ya que la capacidad de intercambio que adquieren los poliestirenos se mantiene constante por arriba de las 8 horas de reacción. Los valores de capacidad de intercambio catiónico adquiridas por el PS expandible y el PS coagulado sulfonados a 70°C y 9 horas de reacción química son 1,08 y 1,10 meq/ g de sustancia sulfonada respectivamente.

El ascenso de temperatura es limitada debido a que a temperaturas mayores a 70°C, el agente expansor (pentano) aun presente en las estructuras de los poliestirenos (al no estar completamente desactivadas), entra en acción y los poliestirenos se expanden aumentando su volumen a más del doble de sus volúmenes iniciales.

Para el segundo objetivo específico, se concluye que: El grado de sulfonación en los poliestirenos que cuenta la empresa Pretensa, logran porcentajes de sulfonación de 12.55% en el PS expandible y 12.80% en el PS coagulado en las condiciones selectas determinadas en el primer objetivo específico. Estos valores puede aumentar considerablemente si se toma en cuenta que la reacción química no se completa en toda la estructura de la matriz polimérica de los poliestirenos, debido a la presencia aun del agente expansor pentano en las estructuras de los poliestirenos. Sin embargo, suponiendo que la resina catiónica comercial LEWATIT S 1567 tuviera una matriz polimérica de solo poliestireno y no así poliestireno – divinilbenceno, el grado de sulfonación en esta resina comercial representaría un 18,96%, habiendo una diferencia de 6,29 puntos en porcentaje, esta diferencia se considera aceptable debido a las características del poliestireno ya mencionados.

Para el tercer objetivo específico, se concluye que: Se determinó el comportamiento de intercambio catiónico de los poliestirenos expandible y coagulado de la empresa Pretensa y se comparó con el comportamiento de la resina comercial LEWATIT S 1567. La capacidad de operación de intercambio catiónico del poliestireno expandible sulfonado en la zona efectiva, en la zona de cambio y la capacidad total es de: 9,58; 1,89 y 11,47 meq. La capacidad de operación de intercambio catiónico del poliestireno coagulado sulfonado en la zona efectiva, en la zona de cambio y la capacidad total es de: 9,59; 1,89 y 11,48 meq. El comportamiento de

operación para ambos poliestirenos es prácticamente idéntico con una ligera variación. Al comparar estos valores de operación con la resina comercial LEWATIT S 1567 que tiene valores de capacidad de operación en la zona efectiva: 13,44 meq, en la zona de cambio: 5,33 meq y una capacidad total de 18,77 meq. Estas variaciones en los valores de capacidades de operación entre los poliestirenos sulfonados y la resina catiónica comercial en la zona efectiva son coherentes, teniendo en cuenta que los volúmenes tratados en la **zona efectiva** (que es la que interesa en el proceso de desionización) entre la resina comercial y los poliestirenos sulfonados varía en 0,84 L. Esta diferencia entre el volumen tratado está relacionada con la capacidad de intercambio que adquirieron los poliestirenos al ser sulfonados y estas capacidades son inferiores a la de la resina comercial LEWATIT S 1567.

La variación entre los volúmenes de operación en la **zona de cambio** entre la resina comercial y los poliestirenos sulfonados es de 2,31L. Esta variación de volúmenes de agua tratada en esta zona es claramente alta, se concluye que los poliestirenos sulfonados son saturados en el equipo de desionización con mayor rapidez, esto debido a que la reacción química solo se dio en una especie de “capa” hasta un punto intermedio entre el centro de la partícula a sulfonar y su exterior.

El factor “i” (parámetro de fracción en la zona de cambio) nos predice un comportamiento de saturación rápida tanto en la resina comercial LEWATIT S 1567 y en los poliestirenos expandible y coagulado sulfonados, estos valores son: 0,34, 0,39 y 0,39 respectivamente. Esta información refleja la rápida saturación que presentan todas estas sustancias en sus respectivas curvas de ruptura. Esta información puede ser considerada para un diseño de una columna de intercambio catiónico a partir de estas sustancias.

Se debe contar un control en la medición en los parámetros de control directos o indirectos (dureza del agua o conductividad respectivamente), para evitar una fuga de agua no desionizada adecuadamente al final del equipo de desionización.

5.2. Recomendaciones

Se recomienda realizar estudios posteriores de mejores condiciones de operación en columnas de intercambio para los poliestirenos sulfonados, haciendo variar por ejemplo las condiciones de operación en columna como la velocidad de flujo de intercambio catiónico, este parámetro es muy importante debido a que, si existe un flujo de solución a tratar muy alto, este no aseguraría un adecuado tiempo de exposición al fenómeno de intercambio iónico. Con estas pruebas se lograrían determinar rangos de operación óptimas y/o límites para caracterizarlas adecuadamente.

Para una mayor desactivación del poliestireno coagulado, se propone la instalación de un equipo de ventilación con aire a la salida de los conductos de evacuación del coagulado de los reactores. El aire reemplazaría al pentano en los poros y así la matriz polimérica tendría menor resistencia a las reacciones de sulfonación.

Para un mayor rendimiento en el grado de sulfonación en el poliestireno expandible, se recomienda contar con poliestireno expandible completamente desactivado (sin presencia del agente expansor), para este objetivo se deben buscar técnicas adecuadas de desactivación de los mismos, para así obtener una reacción química de sulfonación en todo el volumen de la materia prima y en consecuencia obtener mayores valores de capacidad de intercambio y hallar también para este producto condiciones adecuadas de operación en columnas de intercambio.

También para no tener la interferencia de un agente extraño como el pentano que impide que la reacción se complete en toda la superficie de la matriz polimérica, se recomienda obtener matrices poliméricas alternativas como, por ejemplo:

- Matriz polimérica con un monómero que genere porosidad similar o igual al DVB.
- Matriz polimérica solo de poliestireno en completa ausencia de pentano o cualquier otro agente expansor.
- Matrices poliméricas más pequeñas, debido a que mientras más pequeña la partícula intercambiadora mayor la transferencia de iones entre la solución y el polímero activado.

Una buena opción para el poliestireno coagulado es fabricar moldes con diversas geometrías o formas, en las cuales puede verterse el coagulado antes de solidificarse. Estos moldes deben tener las dimensiones y formas adecuadas para ponerlas dentro de un equipo de intercambio catiónico, asegurando con un adecuado diseño la mayor superficie de contacto posible entre el agua a tratar y las placas de poliestireno. La geometría de los moldes debe contar con canales, perforaciones, espirales, entre otras opciones para que cumplan este fin. Estos bloques moldeados de poliestireno coagulado deben ser sometidas a un proceso de activación con agentes de sulfonación adecuados en un reactor que permita y asegure que la solución del agente de sulfonación tenga un adecuado contacto para poder sulfonar todas las superficies externas e ingresar adecuadamente hasta el interior de las matrices poliméricas. Para el diseño de las columnas de intercambio catiónico deben considerarse muchos factores como, por ejemplo, el caudal de operación en la desionización de agua, cavitación en las columnas o superficies de las placas, entre otros aspectos.

BIBLIOGRFÍA

Bibliografía

- AguaSimple. (s.f.). *Agua Simple tu revista digital de agua*. Obtenido de http://aguasimple.org.mx/revistav4/index.php?option=com_content&view=article&id=179:iq-ue-contiene-el-agua-&catid=33:notas-de-agua-v3
- Alcazar Roman, A. (2015). *SYNTHESIS OF MICROCAPSULES CONTAINING EXTRACTANT AGENTS FOR THE SELECTIVE REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WASTEWATERS*. CASTILLA, ESPAÑA: UNIVERSIDAD DE CASTILLA - LA MANCHA Facultad De Ciencias y Tecnologías Químicas Departamento de Ingeniería Química.
- BonsaiMenorca. (2019). *BonsaiMenorca*. Obtenido de <http://www.bonsaimenorca.com/articulos/articulos-tecnicos/parametros-de-calidad-de-las-aguas-de-riego/>
- Cordova, O. G. (2013). *Elaboracion de una resina de intercambio ionico a partir de la sulfonacion y entrecruzamiento de poliestireno expandido reciclado para la separacion de iones metalicos en solucion*. Guatemala: Universidad San Carlos de Guatemala.
- digital, B. (13 de Mayo de 2016). *Biblioteca digital uson mx Capitulo 1*. Obtenido de Capitulo 1: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/609/Capitulo1.pdf>
- FDenCasa. (s.f.). *FD en casa*. Recuperado el 20 de 08 de 2019, de <http://dardel.info/IX/index.html>
- Foster, N. &. (1997). *Sulfonation and Sulfation Processes*. Chemilton.
- Garcia. (2013). *Elaboracion de una resina de intercambio ionico a partir de la sulfonacion y entrecruzamiento de poliestireno expandido reciclado para la separacion de iones metalicos en solucion*. Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Ibarz, A. (2005). *Operaciones unitarias en la Ingeniería de Alimentos*. Madrid: Mundi - Prensa.
- IBNORCA, N. 5. (2005). Reglamento Nacional para el Control de Calidad del Agua para Consumo Humano. En V. d. Basicos, *Reglamento Nacional para el Control de Calidad del Agua para Consumo Humano*.
- Idrobo, M. &. (2012). *Diseño y construccion de un sistema de ablandamiento para el tratamiento de agua de las cisternas de la facultad de ciencias - ESPOCH*. Riombamba: Escuela Superior Politecnica de Chimborazo.
- Jancar, K. &. (1998). *Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers*. Polymer Engineering and Science.
- León. (2007). Síntesis, caracterización y aplicación del PS entrecruzado a partir de residuos de PS. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 112 - 137.
- Montoya, S. N. (2013). *Síntesis, caracterización y evaluación de una resina de intercambio catiónico con forma de empaque para una columna de destilación reactiva*. Bogotá, D.C.: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Maestría en Ingeniería Química.

- NOVA Chemicals. (2005). Poliestireno expandible. En N. Chemicals.
- Olivera, A. B. (2005). *How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction*. Materials Letters.
- Piñon, C. I. (2013). *Funcionalización mediante grupos sulfónicos de Copolímeros en Bloque y Radiales de Poli (estireno - butadieno - estireno) SBS*. Monterrey: Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- QuimiNet. (s.f.). *Todo sobre el Poliestireno*. Recuperado el 7 de Agosto de 2019, de QuimiNet: <https://www.quiminet.com/articulos/todo-sobre-el-poliestireno-3337.htm>
- Quintero & Ruiz. (2006). *OBTENCION DE RESINA DE INTERCAMBIO CATIONICO A PARTIR DE POLIESTIRENO DE MEDIO IMPACTO POST-CONSUMO*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Ramirez & Leon. (2006). *SINTESIS, CARACTERIZACION Y APLICACION DEL PS ENTRECruzADO A PARTIR DE RESIDUOS DE PS*. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 26.
- Ramirez, A. &. (2007). *Sintesis, caracterizacion y aplicacion del PS entrecruzado a partir de residuos de poliestireno*. California: Revista Iberoamericana de Polimeros.
- SN. (s.f.). Intercambio ionico. En *Ingenieria de Tratamiento y Acondicionamiento de Aguas*.
- Solares, K. G. (2015). *Evaluacion del proceso de rehidratacion de una resina de intercambio ionico elaborada a partir de la sulfonacion y entrecruzamiento de la matriz polimerica de poliestireno expandido de origen reciclado*. Universidad de San Carlos de Guatemala.
- TextosCientificos.com. (18 de marzo de 2006). *Sustitucion electrofilica aromatica*. Recuperado el 07 de Agosto de 2019, de TextosCientificos.com: <https://www.textoscientificos.com/quimica/aromaticos/sustitucion-aromatica>
- Toro, A. C. (2008). *Sintesis de resinas intercambiadoras de cationes de POLI(ESTIRENO-CO-DIVINILBENCENO): DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE ALGUNAS CONDICIONES DE SINTESIS EN LA MORFOLOGIA DE LAS RESINAS, ESTUDIO DE LA CINETICA DE LA SULFONACION Y DE SU APLICACION*. Salamanca, España: UNIVERSIDAD DE SALAMANCA, Facultad de Ciencias Quimicas; Departamento de Ingenieria Quimica y Textil.
- Treybal, R. (1997). *Operaciones de transferencia de masa*. Madrid: McGRAW-HILL.
- USON, B. d. (13 de Mayo de 2016). *Biblioteca digital uson mx*. Obtenido de <http://www.bibliotecadigital.uson.mx/pagindice.aspx?tesis=609>

ANEXOS

6. Anexos

A. HOJAS DE ESPECIFICACIONES DE RESINA CATIONICA COMERCIAL LEWATIT S 1567

INFORMACIÓN DE PRODUCTO LEWATIT® S 1567



Descripción general

Forma de suministro	Na ⁺
Grupo funcional	Acido sulfónico
Matriz	Poliestireno reticulado
Estructura	Gel
Aspecto	Pardo oscuro, translúcido

Propiedades especificadas

	Unidades métricas	
Coefficiente de uniformidad	máx.	1,1
Tamaño medio del grano	mm	0,60 (+/- 0,05)
Capacidad total	min. eq/l	2,0

Propiedades físico-químicas

		Unidades métricas	
Densidad aparente	(+/- 5 %)	g/l	840
Densidad		aprox. g/ml	1,28
Contenido en agua		% en peso	44 - 50
Variación de volumen	Na ⁺ --> H ⁺	máx. % vol.	10
Estabilidad	rango de pH		0 - 14
Almacenaje	del producto	máx. años	1
Almacenaje	rango de temperatura	°C	-20 - +40

Recomendaciones de puesta en marcha*

(solo para agua potable y aplicaciones alimentarias)

Lavado	Agua desionizada	agua cruda
Velocidad lineal	aprox. m/h	5 - 8
Consumo de agua de lavado	aprox. BV	20
Temp. del agua de lavado	Temperatura de operación	Temperatura de trabajo
Regeneración	con el doble de cantidad normal, g/l	ver condiciones de operación
Lavado	con el doble de cantidad normal, BV	ver condiciones de operación

Condiciones de funcionamiento recomendadas*

		Unidades métricas	
FUNCIONAMIENTO			
Temperatura de trabajo		máx. °C	120
Rango de pH de trabajo			0 - 14
Altura de lecho		min. mm	800
Pérdida de presión específica	(15 °C)	aprox. kPa*h/m ²	1,0
Pérdida de presión		máx. kPa	200
Velocidad lineal	carga	máx. m/h	60
REGENERACIÓN, CONTRA-CORRIENTE			
Regenerante	tipo		NaCl
Regenerante	cantidad	aprox. g/l	70 - 120
Regenerante	concentración	% en peso	8 - 10
Velocidad lineal	regeneración	aprox. m/h	5
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	5
Caudal	regeneración	BV/h	5
Caudal	lavado, lento / rápido	BV/h	5
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	4
REGENERACIÓN, CO-CORRIENTE			
Regenerante	tipo		NaCl
Regenerante	cantidad	aprox. g/l	200
Regenerante	concentración	aprox. % en peso	8 - 10
Velocidad lineal		aprox. m/h	5
Velocidad lineal	contra lavado (20 °C)	aprox. m/h	10 - 12
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	5
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	4
Expansión del lecho	(20 °C, por m/h)	aprox. % vol.	4
Zona libre	contra lavado (externo / interno)	% vol.	60

B. HOJAS DE ESPECIFICACIONES DE RESINA ANIONICA COMERCIAL LEWATIT S 6286

**INFORMACIÓN DE PRODUCTO
LEWATIT® S 6268**



Descripción general

Forma de suministro	Cl
Grupo funcional	Amina cuaternaria, tipo 1
Matriz	Poliestireno reticulado
Estructura	Gel
Aspecto	Amarillo, translúcido

Propiedades físico-químicas

	Unidades métricas	
Coefficiente de uniformidad*	máx.	1,1
Tamaño medio del grano*	mm	0,62 (+/- 0,05)
Densidad aparente (+/- 5 %)	g/l	700
Densidad	aprox. g/ml	1,08
Contenido en agua	% en peso	48 - 55
Capacidad total*	min. eq/l	1,2
Variación de volumen Cl --> OH	máx. % vol.	25
Estabilidad	rango de pH	0 - 14
Almacenaje del producto	máx. años	2
Almacenaje	rango de temperatura °C	-20 - +40

* Valores de especificación; su cumplimiento es objeto de control permanente.

Recomendaciones de puesta en marcha*

(solo para agua potable y aplicaciones alimentarias)

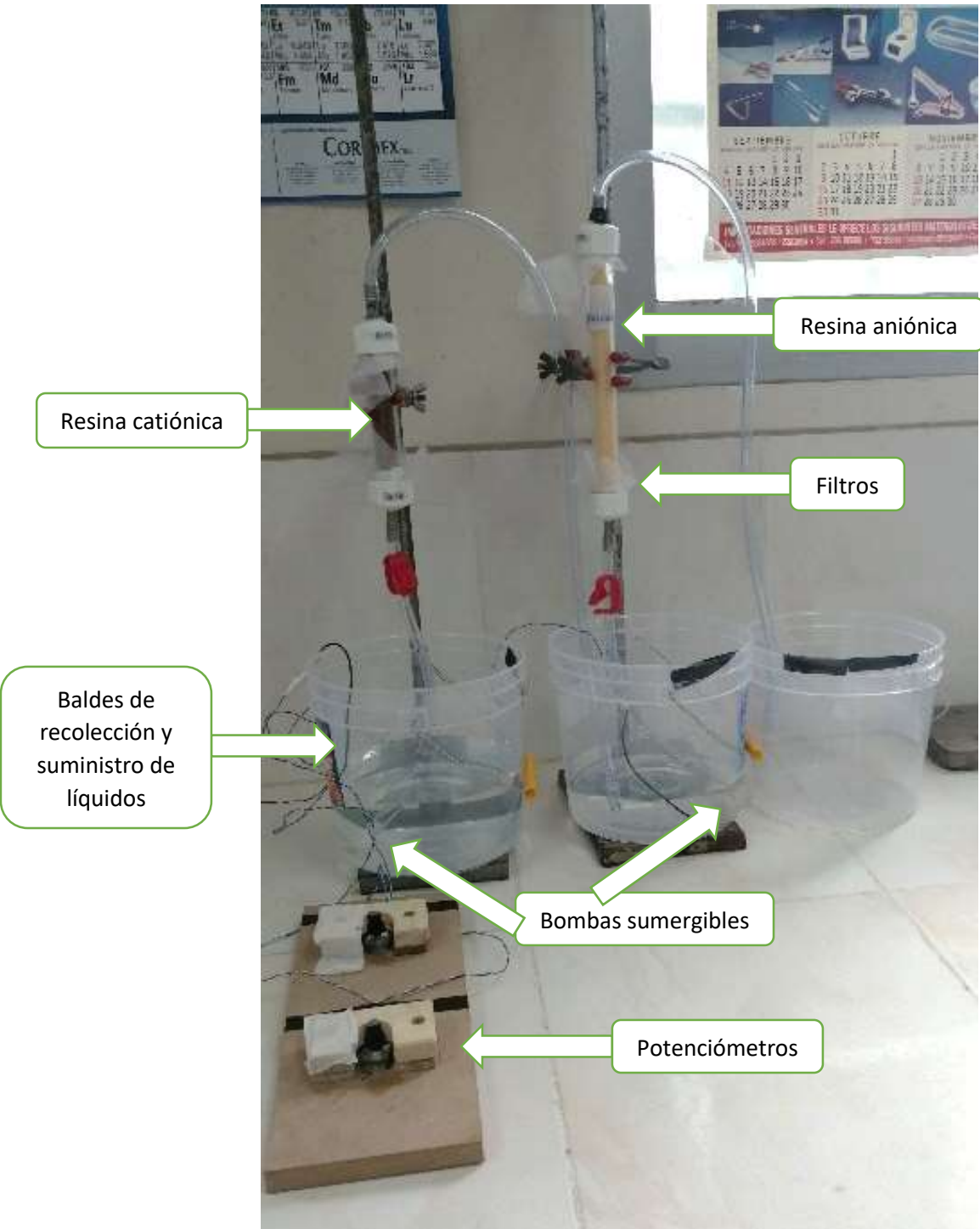
Lavado	Agua desionizada	5	-	10
--------	------------------	---	---	----

Condiciones de funcionamiento recomendadas*

		Unidades métricas	
Temperatura de trabajo		máx. °C	OH: 70 Cl: 90
Rango de pH de trabajo			0 - 12
Altura de lecho		min. mm	800
Pérdida de presión específica	(15 °C)	aprox. kPa*h/m ²	1,0
Pérdida de presión		máx. kPa	200
Velocidad lineal	carga	máx. m/h	water: 5 - 40 sugar: 2 - 5
Velocidad lineal	contra lavado (20 °C)	aprox. m/h	7 - 9
Expansión del lecho	(20 °C, por m/h)	aprox. % vol.	11
Zona libre	contra lavado (externo / interno)	% vol.	80 - 100
Regenerante			NaOH NaCl + NaOH
Regeneración a contra corriente	nivel	aprox. g/l	NaOH: 50 - 80 NaCl + NaOH: 200- 20
Sistema-WS	concentración	aprox. % en peso	NaOH: 2 - 4 NaCl + NaOH: 1-2
Velocidad lineal	regeneración	aprox. m/h	5
Velocidad lineal	lavado	aprox. m/h	5
Consumo de agua de lavado	lento / rápido	aprox. BV	4

* Las condiciones de operación recomendadas hacen referencia a la utilización del producto bajo condiciones de trabajo normales. Están basadas en ensayos en plantas piloto y datos obtenidos de aplicaciones industriales. No obstante, para calcular los volúmenes de resina necesarios para una instalación de intercambio iónico son precisos datos adicionales.

C. EQUIPO DE INTERCAMBIO CATIÓNICO



D. COLUMNAS DE INTERCAMBIO IONICO Y RECIPIENTES COLECTORES Y SUMINISTRADORES DE LIQUIDOS



Bombas sumergibles