

INTERCAMBIO IÓNICO

Qué es el intercambio iónico?

El intercambio iónico es una **reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ion de una disolución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil**. Este proceso tiene lugar constantemente en la naturaleza, tanto en la materia inorgánica como en las células vivas.

Las prácticas y procesos enológicos utilizados para la elaboración de vino deben cumplir una serie de requisitos, estas prácticas no deben implicar un cambio inaceptable en la composición del producto tratado y deben asegurar la preservación de las características naturales del vino, mejorando a la vez su calidad.

Por su relevancia en el tratamiento de aguas y diversos procesos industriales, en este dossier se pretende dar una visión general de los intercambiadores iónicos, su funcionamiento y sus principales aplicaciones.

Breve historia del Intercambio Iónico.

La ciencia de intercambiar un ion por otro empleando una matriz es una metodología antigua. Ya en la Biblia, Moisés emplea la corteza de un árbol para obtener agua potable a partir de agua salobre (Éxodo 15,23-25) y Aristóteles menciona que haciendo pasar agua de mar a través de un recipiente de cera se obtiene agua dulce (Meteorología, libro II, Parte 3).

Las propiedades como intercambiadores iónicos de algunas arcillas y minerales se conocen desde el siglo XIX y se atribuye la primera observación del fenómeno a Thompson y Way, cuyos estudios con distintas muestras de suelos agrícolas fueron publicados en 1850. En sus experimentos pasaron una disolución de sulfato o nitrato amónico a través de diversas muestras de arcilla procedente de suelos agrícolas, observando que el filtrado obtenido contenía iones calcio en lugar de iones amonio. Esta afinidad de algunos suelos por el ion amonio frente otros cationes, en este caso el calcio, los hacía más adecuados para su uso agrícola. La importancia de estos resultados en cuanto al fenómeno de intercambio iónico, no fue comprendido en su totalidad hasta que Henneberg, Stohmann y Eichhorn, demostraron la reversibilidad del proceso en 1858.

Más adelante, en 1870, los estudios de Lemberg sobre la capacidad intercambiadora de las zeolitas ampliaron los conocimientos en estos procesos de intercambio. De hecho, las zeolitas son un ejemplo clásico de minerales con capacidad intercambiadora, y ya en 1927 se empleó la primera columna de zeolita mineral para eliminar iones calcio y magnesio que interferían en la determinación del contenido en sulfato del agua.

En 1905, Gans modificó minerales naturales denominándolos permutitas, silicatos de sodio y aluminio sintéticos, que fueron las primeras sustancias empleadas en la eliminación de la dureza del agua. No obstante estos compuestos tenían en su contra que mostraban capacidades de intercambio bajas (aunque su velocidad de regeneración era rápida) y que por debajo de pH 7 se disolvían en agua. Fueron utilizados durante cerca de catorce años y luego se abandonaron debido a sus limitaciones hasta 1950 que volvieron a utilizarse.

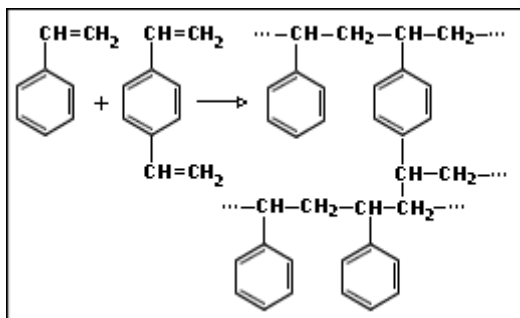
Una etapa intermedia en la evolución del intercambio iónico fue el reconocimiento de las propiedades intercambiadoras de varios materiales orgánicos, como el carbón sulfonado. Este material presentaba un grupo funcional capaz de intercambiar cationes de modo reversible y

además operaba en un rango de pH mayor que los silicatos de aluminio, de 1 a 10, por lo que resultaba ser aplicable a un número mayor de procesos industriales. El inconveniente del carbón sulfonado era que su capacidad de intercambio era aun menor que la de los silicatos de aluminio.

La aportación más importante al desarrollo del intercambio iónico fue la síntesis de resinas orgánicas, realizada en 1935 por los químicos Basil Adams y Eric Holmes del Departamento de Investigación Científica e Industrial (Reino Unido). Desarrollaron polímeros orgánicos que imitaban a las zeolitas mediante la reacción de condensación entre el fenol y formaldehído. Sustituyendo el fenol por derivados de éste, como fenoles polihídricos o por diaminas aromáticas, se dio paso a las resinas de intercambio catiónicas o aniónicas. Posteriormente, Holmes produjo una resina catiónica fuerte a partir del ácido fenolsulfónico. Las primeras resinas Amberlita (Rohm and Hass) y Dowex (Dow Chemical Co) se basaban en esta química.

A finales de la II Guerra Mundial, se desarrollaron polímeros intercambiadores de iones sintetizados mediante reacciones de adición, cuya estabilidad química y térmica era mayor que las resinas de condensación. El pionero de este trabajo fue Gaetano D'Alelio, que incorporó grupos de ácido sulfónico a un polímero de estireno entrecruzado con divinilbenceno (copolímero estireno-divinilbenceno), dando lugar a las resinas catiónicas de ácido fuerte.

Unos años más tarde, en 1947, McBurney produjo las resinas aniónicas de base fuerte, cuyo grupo funcional era un amonio cuaternario. El uso del copolímero estireno-divinilbenceno como matriz para enlazar grupos con capacidad intercambiadora, supuso una tremenda expansión en los procesos de intercambio iónico. De hecho, la mayoría de las resinas que se emplean actualmente tienen como matriz este copolímero.



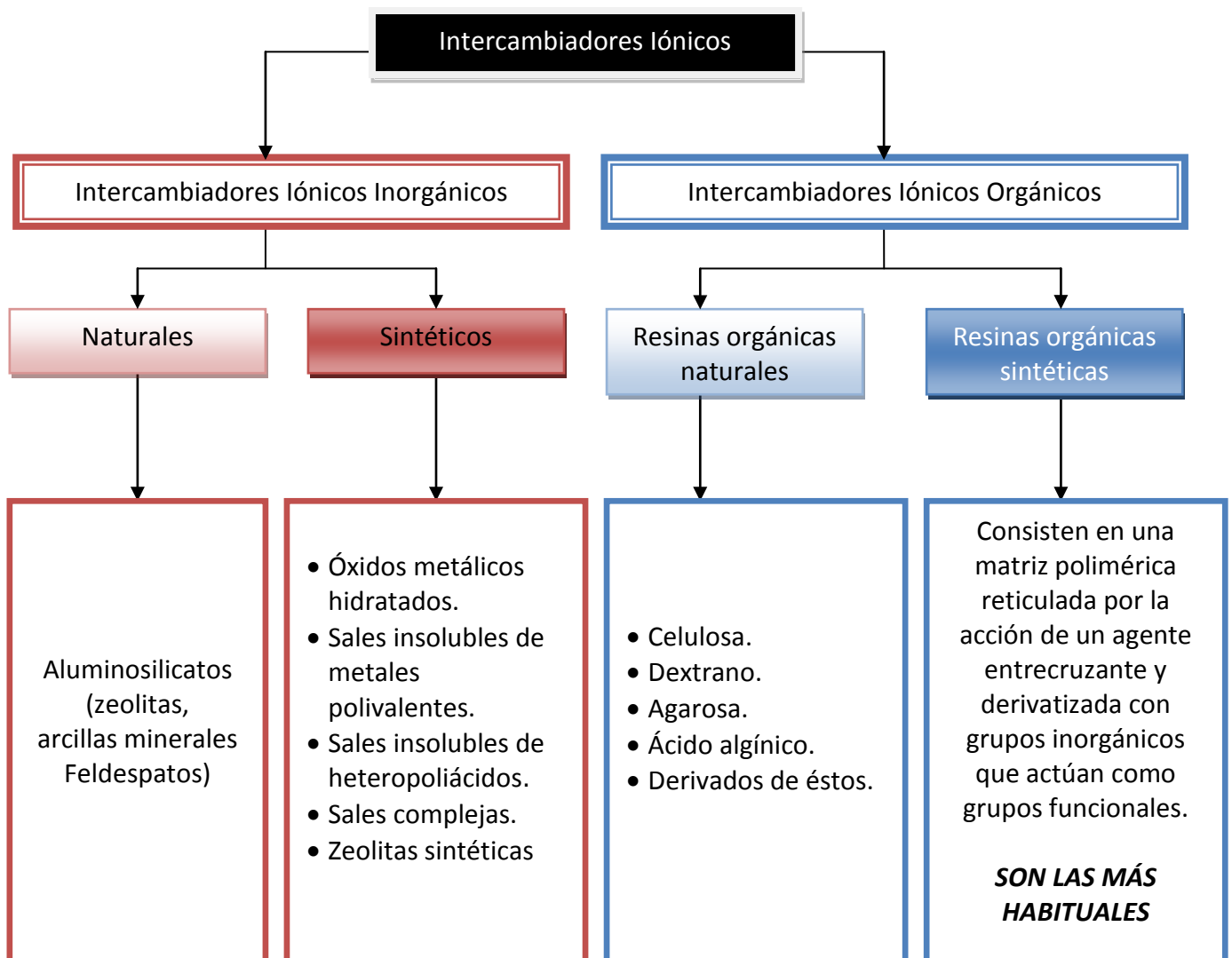
Síntesis del copolímero estireno divinilbenceno

Un paso más en el desarrollo de los intercambiadores iónicos fue la búsqueda de especificidad. En 1948, Skogseid produce la primera resina específica para un metal, potasio, y a partir de este momento los investigadores basaron sus esfuerzos en incorporar a la matriz de la resina distintos grupos funcionales que aumentasen su selectividad por un determinado compuesto, desarrollando así las resinas quelatantes.

Desde entonces se ha continuado la investigación y el desarrollo en nuevas estructuras poliméricas (macroporosas, poliacrílicas, tipo gel) dando lugar a una serie de modernas resinas de intercambio iónico, cuyo empleo en el campo de aplicaciones industriales ha sido enorme.

Clasificación de los Intercambiadores Iónicos.

Los intercambiadores iónicos forman un grupo de materiales muy heterogéneo, cuya única característica común es que contienen una carga eléctrica fija capaz de enlazar a iones de carga opuesta. Se clasifican en dos grandes grupos: Intercambiadores orgánicos e intercambiadores inorgánicos. Ambos grupos incluyen materiales sintéticos y naturales.



Tipos de resinas de intercambio iónico según su estructura de red:

- *Tipo gel:*

También conocidas como resinas microporosas ya que presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno swelling es muy importante, ya que se hinchan en mayor o menor medida en función del porcentaje de agente entrecruzante empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina. Por ejemplo, una resina con baja proporción de divinilbenceno se hinchará mucho en disolución acuosa, abriendo ampliamente su estructura, lo cual permitirá la difusión de iones de gran tamaño.

- *Resinas macroporosas:*

También llamadas macrorreticulares. Durante la síntesis de estas resinas a partir de sus monómeros, se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel, y por tanto, mayor capacidad de intercambio. La estructura macrorreticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio.

- *Resinas isoporosas:*

Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red. Son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y de coste más bajo que las resinas macroporosas.

Tipos de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional:

- *Resinas catiónicas de ácido fuerte:*

Se producen por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico. El grupo funcional es el ácido sulfónico, $\text{-SO}_3\text{H}$.

- *Resinas catiónicas de ácido débil:*

El grupo funcional es un ácido carboxílico -COOH , presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico.

- *Resinas aniónicas de base fuerte:*

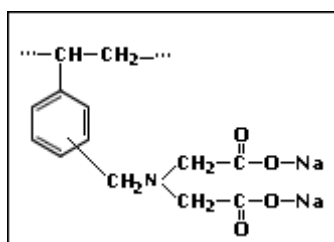
Se obtienen a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, R_4N^+ .

- *Resinas aniónicas de base débil:*

Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, -NH_2 , secundaria, -NHR , y terciaria, -NR_2 . Suelen aplicarse a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta.

- *Resinas quelatantes:*

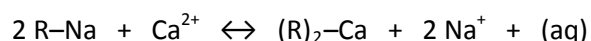
En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral. No obstante son poco utilizadas en la industria por ser más caras que las anteriores y por tener una cinética de absorción más lenta. La resina quelatante más conocida tiene como grupo funcional el ácido iminodiacético, cuya fórmula puede verse en la siguiente figura:



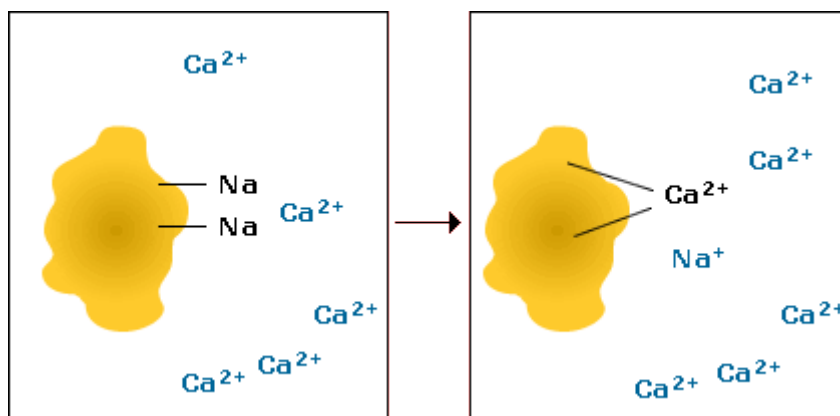
Reacción de Intercambio Iónico.

Los intercambiadores iónicos son matrices sólidas que contienen centros activos (también llamados grupos ionogénicos) con carga electrostática, positiva o negativa, neutralizada por un ion de carga opuesta (contraion). En estos centros activos tiene lugar la reacción de intercambio iónico.

Esta reacción se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ion sodio, Na^+ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ion calcio, Ca^{2+} , presente en la disolución que contacta dicha matriz.

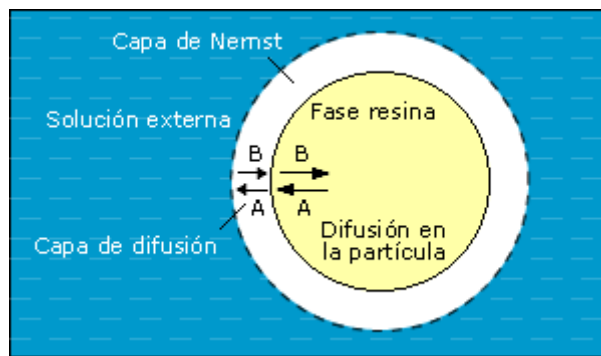


Una representación simplificada de lo que está sucediendo en los sitios activos de la resina se puede ver en las siguientes figuras.



A medida que la disolución pasa a través de la resina, los iones presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los centros activos. La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, el pH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido o básico, la concentración de iones o la temperatura.

Es obvio que para que tenga lugar el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución a la resina y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión. La difusión de un ion está en función de su dimensión, carga electrostática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poro de la matriz. El proceso de difusión tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que tengan la misma concentración.



Parámetros característicos de los intercambiadores iónicos.

Capacidad de intercambio: Se define como la cantidad de iones que una resina puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales. Depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz y se expresa en equivalentes por litro de resina o por gramo. (Un equivalente es el peso molecular en gramos del compuesto dividido por su carga eléctrica).

Capacidad específica teórica: Se denomina así al número máximo de sitios activos del intercambiador por gramo. Este valor suele ser mayor que la capacidad de intercambio, ya que no todos los sitios activos son accesibles a los iones en disolución.

Selectividad: Propiedad de los intercambiadores iónicos por la que un intercambiador muestra mayor afinidad por un ion que por otro. La selectividad de una resina por un ion determinado se mide con el coeficiente de selectividad, K .

La selectividad depende de las interacciones electrostáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. **La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes.**

La estructura de poro y la elasticidad del intercambiador también influyen en su selectividad, como ocurre con las zeolitas. Su estructura de poro rígida les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por su tamaño.

Cómo se trabaja con los intercambiadores iónicos? Técnicas generales.

El tratamiento de una disolución con un intercambiador iónico se puede llevar a cabo mediante dos configuraciones distintas, en discontinuo o en columna.

Intercambio iónico en discontinuo.

En las operaciones en discontinuo, se mezcla el intercambiador y la disolución en un recipiente hasta que el intercambio de iones alcanza el equilibrio.

Esta configuración no puede aplicarse para devolver el intercambiador a su forma iónica original, ya que el proceso de regeneración en discontinuo no es químicamente eficiente. Es necesario recuperar el intercambiador por decantación y transferirlo a una columna para proceder a su regeneración.

Este método, a pesar de ser muy eficiente, tiene pocas aplicaciones industriales

Intercambio iónico en columna.

Esta configuración es la que se emplea más a menudo en los procesos de intercambio iónico.

El intercambiador se coloca en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye la disolución a tratar.

El proceso global consta de varias etapas que a continuación describiremos brevemente.

Empaquetamiento de la columna: Consiste en introducir el intercambiador en el interior de la columna evitando la formación de bolsas de aire entre sus partículas para así obtener un lecho uniforme. Esta operación se realiza habitualmente lavando el intercambiador con agua destilada, que además resulta útil para eliminar posibles impurezas y para provocar el fenómeno de swelling. El swelling puede causar graves problemas si tiene lugar una vez el intercambiador se encuentra confinado en la columna y no se ha dejado espacio suficiente para alojarlo una vez ha incrementado su volumen.

Acondicionamiento del intercambiador: Muchas resinas comerciales se venden en una forma iónica que puede no ser la adecuada para el tratamiento que se desea realizar. Por ejemplo, una resina básica fuerte que tenga como contraion un grupo OH^- y que, por necesidades del proceso, sea deseable tener un ion Cl^- . En la etapa de acondicionamiento se procede a cambiar el contraion de la resina poniéndola en contacto con una disolución concentrada del ion que se desea tener. Una vez se ha conseguido este objetivo y la resina está en la forma iónica deseada, debe eliminarse el exceso de esta disolución lavando la resina con agua destilada.

Etapas de carga: En esta etapa tiene lugar el intercambio de iones entre la disolución a tratar y el intercambiador. La disolución a tratar se introduce en la columna y fluye gradualmente a través del intercambiador. Las condiciones de operación (velocidad de flujo, pH de la disolución,...) dependerán del tipo de intercambiador utilizado, y es importante optimizarlas para obtener un buen rendimiento en cuanto a capacidad y selectividad. Cuando el intercambiador comienza a estar saturado con los iones de la disolución que entra, se observa un aumento de la concentración de dichos iones en la disolución que sale de la columna. Esta descarga de iones se conoce como breakthrough, e indica que el tratamiento de la disolución por el intercambiador ya no está siendo efectivo. Una vez la concentración de estos iones en la disolución de salida iguala a la de la concentración de entrada, el intercambiador ha agotado toda su capacidad de intercambio en las condiciones de operación.

Etapas de regeneración: La etapa de regeneración consiste en devolver el intercambiador saturado a su forma iónica inicial, empleando una disolución concentrada en el ion originariamente asociado al intercambiador (por ejemplo, un ácido mineral para una resina ácida fuerte). Esta etapa es importante en el proceso de intercambio iónico ya que el buen funcionamiento del intercambiador en sucesivos procesos de carga depende de una regeneración eficiente.

Para obtener el máximo rendimiento de esta etapa es importante optimizar parámetros como la concentración y volumen de disolución regenerante así como la velocidad de flujo.

La regeneración tiene dos inconvenientes importantes:

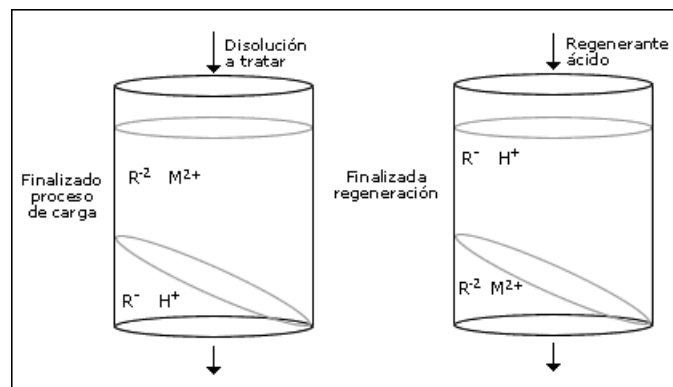
- El gasto económico en regenerante. Puede reducirse reutilizándolo hasta que pierda su eficiencia aunque esta opción tampoco es del todo económica ya que implica establecer unas condiciones para su almacenaje.

- La generación de residuos, ya que después de regenerar el intercambiador se obtienen disoluciones altamente ácidas o básicas generalmente muy concentradas en metales que deben ser tratadas o eliminadas.

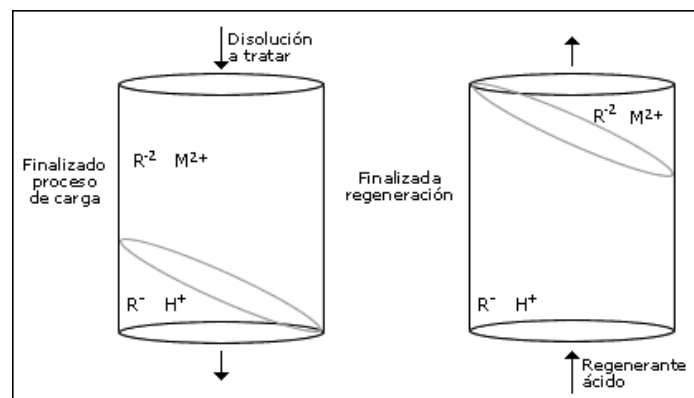
Modos de operación en el intercambio iónico en columna.

En los procesos de intercambio iónico en columna se puede trabajar de dos modos:

1. Las disoluciones de carga y de regeneración se introducen siempre por la parte superior de la columna.



2. El regenerante se introduce en dirección opuesta a la disolución de carga, es decir, por la parte inferior de la columna. Este proceso se denomina, proceso en contracorriente.



El procedimiento más habitual es el primero, ya que supone un equipamiento más barato que el segundo. No obstante, este modo de operación utiliza el regenerante menos eficientemente que el proceso en contracorriente. En éste, al pasar el regenerante de abajo a arriba, se fluidiza el lecho de intercambiador, de manera que se aumenta la superficie de contacto, la regeneración es más rápida y se necesita menos volumen de regenerante.