

# Factores $R_i$ de sistemas iónicos binarios en medio lácteo

Miriam Rodríguez<sup>1</sup>, César García<sup>2</sup>, Karina Martínez<sup>3</sup>, José González<sup>3</sup> y Gabriela Carruyo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>División de Postgrado. Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.  
Maracaibo - Venezuela.

<sup>2</sup>Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Rafael Urdaneta.  
Maracaibo – Venezuela.

<sup>3</sup>Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.  
Maracaibo – Venezuela.

Correo electrónico: cgarcia@uru.edu y mairim\_128@hotmail.com

Recibido: 11/04/2018

Aceptado: 04-02-2019

## Resumen

En el presente trabajo de investigación se desarrolla un modelo teórico de transferencia de masa para sistemas iónicos binarios en medio lácteo. La transferencia de masa de sistemas iónicos, involucra mecanismos asociados de difusión y migración iónica. El gradiente de concentración en la fase correspondiente genera acumulación de cargas iónicas al inicio de la transferencia que se traduce en un campo electroestático, acoplándose al flujo puramente difusional para establecer la equivalencia de los flujos del sistema iónico. El factor  $R_i$  definido como el cociente del flujo de Nernst-Planck entre el flujo de Fick bajo las mismas condiciones de transferencia de masa, puede ser expresado como el cociente del coeficiente efectivo de transferencia de masa entre el coeficiente de transferencia de masa puramente difusional. El factor  $R_i$  mide la importancia del flujo de migración iónica en la transferencia de masa de sistemas iónicos. Esto significa que cualquier diseño, despreciando los efectos de migración iónica, puede resultar en un sobre-diseño de columnas. El objetivo general de ésta investigación es desarrollar el modelo teórico de transferencia de masa para sistemas iónicos binarios con los mecanismos de difusión y migración iónica para las fases líquida y sólida en términos de los factores  $R_i$  y con aplicación de los sistemas iónicos  $Na^+ - Ca^{+2}$ ,  $Cl^- - OH^-$ , en medio lácteo. Se obtuvieron los siguientes valores extremos del factor  $R_i$  en medio lácteo a 25 °C para los siguientes sistemas:  $Na^+ - Ca^{+2} - OH^-$  ( $R_{Na^+} = 0.70$ ),  $Cl^- - OH^- - Na^+$  ( $R_{Cl^-} = 0.0012$ ).

**Palabras clave:** Intercambio iónico en leche, sistemas iónicos binarios, modelo de Nernst-Planck, Fick, migración iónica

## $R_i$ factors ionic binary systems in the middle milk

### Abstract

This research develops a theoretical model for mass transfer between binary ionic systems dairy media. Mass transfer of ionic systems involves associated mechanisms of diffusion and ion migration. The concentration gradient generated at the stage of accumulation of ionic charges at the beginning of the transfer results in an electrostatic field, coupling to purely diffusional flow to establish the equivalence of ion flows in the system.  $R_i$  factor defined as the ratio of flow between the Nernst-Planck Fick flow under the same conditions of mass transfer, can be expressed as the ratio of the effective coefficient of mass transfer between the purely diffusional mass transfer coefficient.  $R_i$  factor measures the importance of the flow of ionic migration in the mass transfer of ionic systems. This means that any design, neglecting the effects of ionic migration may result in columns overdesign. The overall objective of this research is to develop theoretical model of mass transfer for binary systems with ionic diffusion and migration mechanisms for both ionic liquid and solid phases in terms of the factors  $R_i$  and application of ionic systems  $Na^+ - Ca^{+2} - OH^-$ , in milky media. We obtained the following values for  $R_i$  factor at 25°C in milky media for the following systems:  $Na^+ - Ca^{+2} - OH^-$  ( $R_{Na^+} = 0.70$ ),  $Cl^- - OH^- - Na^+$  ( $R_{Cl^-} = 0.0012$ ).

**Key words:** Ion exchange in milk, binary ionic systems, model Nernst-Planck, Fick, ionic migration

## Introducción

A través del intercambio iónico se ha logrado obtener leche mejorada nutricionalmente, caracterizada por un alto contenido de calcio; además es fundamental en los procesos de desmineralización y desalinización del suero, en la recuperación de las proteínas del suero, la recuperación de lactosa, preparación de caseína y sustitución de iones en la leche para ser consumida por personas con dietas hiposódicas; y adicionalmente permitirá mantener su estabilidad fisicoquímica al aumentar el contenido de fosfato presente en la solución; de tal manera de minimizar la alteración de sus propiedades nutricionales al momento de procesarla [1, 3].

El intercambio iónico constituye una herramienta potencial en los tratamientos de remoción y fraccionamiento de solutos y cada día encuentra extensas y variadas utilidades en las diferentes áreas industriales. Además de las aplicaciones ya conocidas en la purificación y tratamiento del agua, el intercambio iónico se utiliza para desmineralizar líquidos azucarados y jarabes, controlar la acidez, olor, color, sabor y contenido en sal de alimentos [2, 5].

En la industria láctea el proceso de intercambio iónico es fundamental en la desmineralización y desalinización del suero, la recuperación de las proteínas del suero, la recuperación de la lactosa, preparación de caseína y la sustitución de iones en la leche. En la fabricación de leche en polvo para fórmula infantil tiene un especial reconocimiento, permite el ajuste de la concentración de minerales y la proporción de Ca:P es el paso más sofisticado en la fabricación de esta leche y para este propósito, el suero se desmineraliza con resinas de intercambio iónico [3, 6]. Actualmente se dispone de múltiples resinas intercambiadoras de iones de capacidades variadas bien definidas (Amberlitas, Dowex, Zeo-carb, Deacidita, entre otras.), las cuales han hecho posible que el intercambio iónico se convierta en una herramienta potencial en la industria lechera [2, 14].

La velocidad de intercambio es controlada por procesos difusionales. La velocidad de transferencia de masa puede ser controlada por difusión entre el volumen de solución y la superficie del intercambiador, por difusión dentro de la misma resina o por una combinación de ambas resistencias. La interdifusión de dos especies cargada, generado a partir de un gradiente de concentración, tiende a producir un campo eléctrico que acopla los flujos de intercambio de los iones. A medida que los iones más rápidos tienden a migrar a una velocidad más alta, la acumulación de las cargas genera un gradiente de potencial eléctrico que retarda al ion más rápido y acelera al más lento. De esta manera, el desequilibrio de los flujos puramente difusionales de los dos iones de intercambio se corrige automáticamente por un campo eléctrico autoinducido a los procesos de transporte, con lo que la aplicación de la equivalencia adecuada de los flujos iónicos necesarios para preservar la electroneutralidad [4, 12, 13].

Para el diseño de columnas de intercambio iónico se requiere del conocimiento detallado de datos de equilibrio, cinética y el coeficiente de transferencia de masa en fase líquida incluido el flujo por migración iónica y el coeficiente de transferencia de masa en fase líquida sin inclusión del flujo por migración iónica, para calcular los factores  $R_i$  en la fase líquida. El objetivo general de esta investigación es desarrollar el modelo teórico de transferencia de masa para sistemas iónicos binarios con los mecanismos de difusión y migración iónica para las fases líquida en términos de los factores  $R_i$  y con aplicación de los sistemas iónicos  $Na^+ - Ca^{+2}$ ,  $Na^+ - Mg^{+2}$ ,  $Na^+ - K^+$ ,  $Cl^- - OH^-$ ,  $Cl^- - PO_4^{-3}$  en medio lácteo.

La investigación será llevada a cabo, a través del modelo teórico de intercambio iónico en fase líquida según Van Brocklin David el cual se realizará en Excel con los valores de difusividad. En medio lácteo las difusividades se determinarán en la fase sólida con data experimental de trabajos de grado de la literatura, a través de la programación del modelo teórico (Ecuación de Vermeulen) en el programa Curve Expert 1.3, luego llevados a la fase líquida, estimados con la ecuación de Kataoka-Yoshida para los diferentes sistemas. Teniendo las difusividades en medio lácteo se obtiene el factor  $R_i$  en fase líquida según Van Brocklin-David.

## Fundamentos Teóricos

Definiendo como factor  $R_i$  el cociente entre el coeficiente de transferencia de masa en fase líquida incluido el flujo por migración iónica ( $k_{fe}$ ) y el coeficiente de transferencia de masa en fase líquida sin inclusión del flujo por migración iónica ( $k_f$ ), [5].

$$R_i = \frac{k_{fe}}{k_f} \quad (1)$$

De acuerdo al modelo de transferencia de masa de película, el coeficiente de transferencia de masa puede expresarse en función de  $D_e$  es la difusividad efectiva del sistema iónico. De esta manera, el factor  $R_i$  puede definirse como el cociente entre la difusividad efectiva del sistema iónico y la difusividad del ión presente en solución bajo las mismas condiciones de transferencia, esto es:

$$R_i = \frac{D_e}{D_i} \quad (2)$$

Otra forma de definir el factor  $R_i$  como el cociente entre el factor efectivo de CHILTON COLBURN ( $Je$ ) y el factor  $J$  de Chilton – Colburn basado en el ión presente en la solución

$$R_i = \frac{Je}{J} = \frac{k_{fe} Sc^{2/3}}{k_f Sc^{2/3}} \quad (3)$$

donde el número de Schmidt está definido en el ión presente en la solución,  $Sc = \mu / \rho D_i$ . Otra forma de definir el factor  $R_i$  como el cociente entre el Flujo de Nernst-Planck y el Flujo de Fick a la interfase del sistema líquido-sólido:

$$R_i = \frac{-D_i \frac{dC_i}{dy} - Z_i C_i D_i \frac{d\psi}{dy}}{-D_i \frac{dC_i}{dy}} \Bigg|_{Interfase} = \frac{\text{Flujo de Nernst – Planck}}{\text{Flujo de Fick}} \Bigg|_{Interfase} \quad (4)$$

Para un sistema binario, los Flujos de Nernst-Planck son:

$$J_1 = -D_1 \frac{dC_1}{dy} - Z_1 C_1 D_1 \frac{d\psi}{dy} \quad (5)$$

$$J_2 = -D_2 \frac{dC_2}{dy} - Z_2 C_2 D_2 \frac{d\psi}{dy} \quad (6)$$

$$J_3 = -D_3 \frac{dC_3}{dy} - Z_3 C_3 D_3 \frac{d\psi}{dy} \quad (7)$$

donde 1 representa al ión inicialmente en solución; 2 al ion inicialmente en la resina; 3 al ión común;  $\psi$  potencial electrostático generado por la acumulación de cargas eléctricas. Re-escribiendo las Ecuaciones Fundamentales de Newman:

Condición de electroneutralidad:

$$Z_1 C_1 + Z_2 C_2 = -Z_3 C_3 \quad (8)$$

donde  $Z_i$  las valencias iónicas de 1, 2, 3

Densidad de corriente de la solución:

$$Z_1 J_1 + Z_2 J_2 = 0, J_3 = 0 \quad (9)$$

La condición  $J_3 = 0$  implica que la resina no intercambia los co-iones, esta consideración resulta válida para resinas sintéticas.

La siguiente ecuación permite evaluar el efecto de migración iónica sobre el proceso de transferencia de masa controlada por la fase líquida, función de las variables del sistema de intercambio iónico.

$$R_i = \frac{\alpha \left\{ \left[ \left( 1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) X_1^* + \left( 1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right) \left( -\frac{Z_1}{Z_3} \right) \right] \left[ \frac{H - M \left( -\frac{Z_3}{Z_1} \right) X_1^\circ}{H - M \left( -\frac{Z_3}{Z_1} \right) X_1^*} \right]^{\frac{-Z_3}{\frac{Z_1}{M} - Z_3}} - \left[ \left( 1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) X_1^\circ + \left( 1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right) \left( -\frac{Z_1}{Z_3} \right) \right] \right\}}{(X_1^* - X_1^\circ)} \quad (10)$$

donde:

Las fracciones iónicas equivalentes  $X_1^0$  (en el borde de la película), y a la interfase líquido-sólido,  $X_1^*$

$$\alpha = \frac{Z_2 D_2}{Z_2 D_2 - Z_1 D_1} \quad (11)$$

$$M = 1 - \alpha \left( 1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) \quad (12)$$

$$H = \frac{\alpha (-Z_3) \left( 1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right)}{\frac{Z_1}{M} - Z_3} \quad (13)$$

El factor  $R_i$  resulta mayor a la unidad si  $D_1 < D_2$ , esto es el coeficiente de difusividad del ión entrante es menor al coeficiente de difusividad del ión saliente la resina, contrariamente si  $D_1 > D_2$  entonces  $R_i$  resulta menor a la unidad. Los valores límites del factor  $R_i$  están dados a la condición del rango concentrado,  $X_1^* \rightarrow X_1^0 \rightarrow 1$  y según los modelos de transferencia de masa:

$$\text{Modelo de Película: } R_i = \frac{D_2}{D_1} \quad (14)$$

### Procedimiento Experimental

Para evaluar la ecuación (10) es necesario determinar la difusividad de los iones en fase líquida. El coeficiente de difusividad iónica de los iones en la fase líquida para los sistemas en estudio puede

ser estimado por la ecuación (15) de Kataoka-Yoshida a partir de datos experimentales de hinchamiento de la resina.

$$\frac{\bar{D}_i}{D_i} = 0.55e^{-0.174|Z|X(V_H^W/V)} \quad (15)$$

Una vez obtenidas las concentraciones de los iones en la resina, se calculan las difusividades iónicas a partir del modelo transiente de difusividad constante, ecuación (16 y 17). Para intercambio de iones de igual movilidad el coeficiente  $\bar{D}_{AR}$  representa el coeficiente de auto difusividad para el ion entrante a la resina. Para difusión de iones diferentes,  $\bar{D}_{AR}$  representa el coeficiente de difusividad del sistema iónico a través de la resina. La ecuación (16 y 17) han sido aplicadas para determinar la difusividad en fase sólida.

Para el ion que entra a la resina, bajo las siguientes condiciones de transferencia:

1. Con  $t = 0$ ,  $q = 0$
2. Con  $t = \infty$ ,  $q = a$

$$q = a - a \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 \bar{D}_{AR} t}{R^2}\right) \quad (16)$$

Realizando un ajuste de concentraciones en la resina versus el tiempo por el programa Curve Expert 1.3, se pueden obtener las difusividades de los iones en la resina.

Para el ion que entra a la resina, bajo las siguientes condiciones de transferencia:

1. Con  $t = 0$ ,  $q = a$
2. Con  $t = \infty$ ,  $q = 0$

$$q = a \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 \bar{D}_{AR} t}{R^2}\right) \quad (17)$$

Bajo control de la fase líquida, la ecuación de la altura del lecho puede escribirse así:

$$H = \frac{U}{k_\ell a_\ell} \int_{n_b^o}^{n_i^o} \frac{dn^o}{R_i (n^o - n^*)} \quad (18)$$

La altura de una unidad de transferencia

$$HTU = \frac{U}{k_\ell a_\ell} \quad (19)$$

Número de unidades de transferencia

$$NTU = \int_{n_b^o}^{n_i^o} \frac{dn^o}{(n^o - n^*) R_i} \quad (20)$$

Altura del lecho:

$$H = HTU \cdot NTU \quad (21)$$

En ausencia de los efectos de migración iónica,

$$NTU = \int_{n_b^0}^{n_i^0} \frac{dn^0}{(n^0 - n^*)} \quad (22)$$

Relación de alturas con migración iónica y en ausencia de los efectos de migración iónica.

$$H / He = \frac{\int_{n_b^0}^{n_i^0} \frac{dn^0}{(n^0 - n^*)}}{\int_{n_b^0}^{n_i^0} \frac{dn^0}{R_i(n^0 - n^*)}} \quad (23)$$

## Resultados y Discusión

### 1. Factores $R_i$ de sistemas iónicos binarios en medio acuoso

La utilización de intercambio iónico como proceso de separación en sus diferentes modos de contacto (por carga, lecho fijo, lecho fluidizado, lecho móvil) ha tenido mayor desarrollo histórico y de experimentación que las teorías sobre equilibrio, cinética y diseño de unidades de transferencia de intercambio. Entre los usos potenciales del intercambio iónico aparece como una herramienta en el procesamiento de alimentos.

El control de equilibrio iónico de la leche permite incorporar o remover elementos como calcio, magnesio, potasio, sodio y cloruros manteniendo la estabilidad de las proteínas de la leche. Las personas con problemas de hipertensión y enfermedades cardíacas se le recomienda la disminución del sodio en la dieta diaria; el uso de la resina catiónica en la forma iónica de calcio permite obtener leche caracterizada por bajo contenido de sodio y alto contenido de calcio [6].

Según los modelos de transferencia de masa, el factor electrostático ( $R_i$ ) del ion entrante en la fase líquida para el modelo de película se define como  $R_i = D_2 / D_1$ . La variación del factor  $R_i$  con el gradiente de concentración, según los valores límites para un rango diluido; está dado por  $X_1^* \rightarrow X_1^0 \rightarrow 0$ ,  $R_i \rightarrow 1$ ,  $D_1 > D_2$  (el coeficiente de difusividad del ion entrante es mayor al coeficiente de difusividad del ion saliente de la resina), para un rango concentrado si  $X_1^* \rightarrow X_1^0 \rightarrow 1$ ,  $R_i \rightarrow D_2 / D_1$ ,  $D_1 < D_2$  (el coeficiente de difusividad del ion entrante es menor al coeficiente de difusividad del ion saliente de la resina).

**Tabla 1. Coeficientes de difusividad de los iones intercambiantes en solución acuosa**

	$Na^+ - Ca^{+2}$		$Cl^- - OH^-$	
T(°C)	$D_{Na^+}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{Ca^{+2}}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{Cl^-}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{OH^-}$ (cm <sup>2</sup> /s)
25	1.34E-5	0.79E-5	2.03E-5	5.67E-5

#### 1.1. Sistema iónico binario sodio-calcio-oxidrilo en medio acuoso en fase líquida

Reacción de Intercambio:  $2NaOH + R_2 - Ca \Leftrightarrow Ca(OH)_2 + 2R - Na$

La expresión analítica del factor  $R_i$  para el sistema  $Na^+ - Ca^{+2} - OH^-$  es la siguiente:

$$A 25^\circ C, R_{Na^+} = \frac{6.869}{(X_1^* - X_1^0)} \left\{ \left[ 0.5X_1^* + 1.5 \right] \left[ \frac{17.489 + 2.434X_1^0}{17.489 + 2.434X_1^*} \right]^{1.697} - \left[ 0.5X_1^0 + 1.5 \right] \right\}$$

La Tabla 2 se mostró la variación del factor  $R_i$  con el gradiente de concentración, según los valores límites para un rango diluido; si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 0$ ,  $R_i \rightarrow 1$ , para un rango concentrado si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 1$ ,  $R_i = D_2/D_1 = 0.585$  a  $25^\circ\text{C}$ , la relación de difusividades resultan menor a la unidad. Como el factor  $R_i$  resulta menor a la unidad, la mayor movilidad del ion sodio genera acumulación de carga en la fase del calcio induciendo un potencial electrostático, retardando así el flujo iónico del sodio y acelerando la movilidad del ion calcio.

De esta manera, el desequilibrio de los flujos puramente difusional de los iones intercambiados es automáticamente corregido por el campo electrostático autoinducido sobre el proceso de transporte, para lograr el flujo iónico requerido para preservar la electroneutralidad, lo que implica que el ión más lento está en la resina y el más rápido en la solución. Por las condiciones de transferencia el factor electrostático va disminuyendo en función del perfil de concentración desde el valor de interfase ( $X_1^*$ ) hasta el valor de mezcla en el seno de la fase líquida ( $X_1^o$ ).

**Tabla 2. Factor electrostático del ion entrante en la fase líquida ( $R_{Na^+}$ ) para el sistema  $Na^+ - Ca^{+2} - OH^-$  en medio acuoso en fase líquida a  $25^\circ\text{C}$**

$X_1^* = 0.00$		$X_1^* = 0.10$		$X_1^* = 0.20$		$X_1^* = 0.30$		$X_1^* = 0.40$		$X_1^* = 0.50$	
$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$
0.01	0.9998	0.00	0.9663	0.00	0.9330	0.00	0.9010	0.00	0.8703	0.00	0.8408
0.05	0.9951	0.05	0.9604	0.05	0.9270	0.05	0.8950	0.05	0.8642	0.05	0.8347
0.10	0.9893	0.20	0.9426	0.10	0.9210	0.10	0.8890	0.10	0.8582	0.10	0.8286
0.20	0.9775	0.30	0.9308	0.19	0.9103	0.20	0.8770	0.20	0.8461	0.20	0.8164
0.30	0.9658	0.40	0.9190	0.30	0.8972	0.29	0.8662	0.30	0.8340	0.30	0.8043
0.40	0.9541	0.50	0.9072	0.40	0.8853	0.40	0.8530	0.39	0.8232	0.40	0.7922
0.49	0.9436	0.60	0.8955	0.50	0.8735	0.50	0.8411	0.50	0.8100	0.49	0.7814
0.60	0.9308	0.70	0.8838	0.60	0.8617	0.60	0.8292	0.60	0.7981	0.60	0.7682
0.70	0.9192	0.80	0.8722	0.70	0.8499	0.70	0.8174	0.70	0.7862	0.70	0.7562
0.80	0.9076	0.90	0.8605	0.80	0.8382	0.80	0.8056	0.80	0.7743	0.80	0.7442
0.90	0.8961	0.99	0.8501	0.90	0.8265	0.90	0.7938	0.90	0.7624	0.90	0.7323
1.00	0.8846	1.00	0.8490	1.00	0.8148	1.00	0.7820	1.00	0.7506	1.00	0.7204

**Tabla 2. Continuación**

$X_1^* = 0.60$		$X_1^* = 0.70$		$X_1^* = 0.80$		$X_1^* = 0.90$		$X_1^* = 1.00$	
$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$
0.00	0.8124	0.00	0.7851	0.00	0.7588	0.00	0.7335	0.00	0.7091
0.05	0.8062	0.05	0.7789	0.05	0.7526	0.05	0.7273	0.05	0.7029
0.10	0.8001	0.10	0.7728	0.10	0.7464	0.10	0.7211	0.10	0.6967
0.20	0.7879	0.20	0.7605	0.20	0.7341	0.20	0.7087	0.20	0.6843
0.30	0.7757	0.30	0.7483	0.30	0.7218	0.30	0.6964	0.30	0.6719
0.40	0.7636	0.40	0.7361	0.40	0.7096	0.40	0.6841	0.40	0.6596
0.50	0.7515	0.50	0.7239	0.50	0.6974	0.50	0.6719	0.50	0.6485
0.59	0.7406	0.60	0.7118	0.60	0.6852	0.60	0.6596	0.60	0.6350
0.70	0.7274	0.69	0.7009	0.70	0.6730	0.70	0.6474	0.70	0.6228
0.80	0.7153	0.80	0.6876	0.79	0.6621	0.80	0.6353	0.80	0.6106
0.90	0.7033	0.90	0.6756	0.90	0.6488	0.89	0.6244	0.90	0.5984
1.00	0.6914	1.00	0.6635	1.00	0.6368	1.00	0.6110	0.99	0.5875

En las figuras 1-3 se mostraron los valores de la variación del factor  $R_i$  con el gradiente de concentración, para  $X_1^*=0$  y  $X_1^*=1$  (fracción iónica equivalente a la interfase) con los valores de  $X_1^o$  (fracción iónica equivalente en el seno de la solución) (0 a 1, a 25°C para el sistema iónico sodio – calcio. En las figuras se evidenció como disminuye el factor  $R_i$  a medida que aumenta el gradiente de concentración ( $X_1^*$ ,  $X_1^o$ ), hasta llegar al valor límite del cociente de las autodifusividades para cada una de las temperaturas, este valor límite no cambia significativamente con el cambio de temperatura.

En la Figura 1 se apreció el factor  $R_{Na^+}$ , para  $X_1^*=0$  valores entre 0.87 hasta 1.0 como función de la concentración en la solución ( $X_1^o$ ), lo cual demostró la variación con las condiciones puntuales de la fuerza impulsora y con los valores extremos. Para las mismas condiciones de intercambio en la Figura 2 se observó la variación del factor electrostático para la concentración en la interfase ( $X_1^*=1,0$ ) con valores entre 0.50 hasta 0.80. En la Figura 3 se observó la variabilidad del factor  $R_i$  para valores de concentración de interfase entre  $X_1^*=0$  y  $X_1^*=1,0$  se encuentran con valores entre 0.50 hasta 1.00 a una temperatura de 25°C.

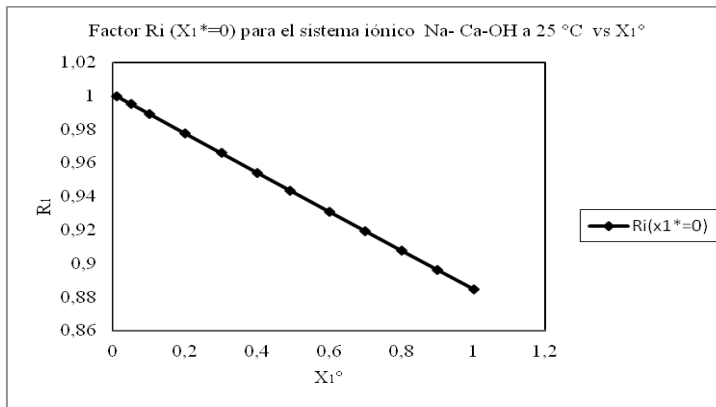


Figura 1. Variabilidad del factor  $R_i (X_1^*=0)$  para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{+2} - OH^-$  en medio acuoso a 25 °C.

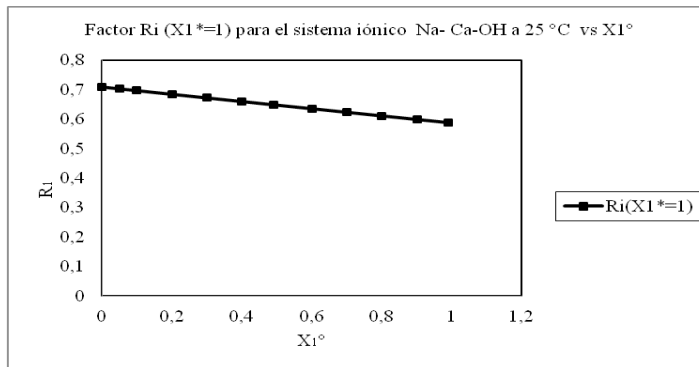


Figura 2. Variabilidad del factor  $R_i (X_1^*=1)$  para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{+2} - OH^-$  en medio acuoso a 25 °C.

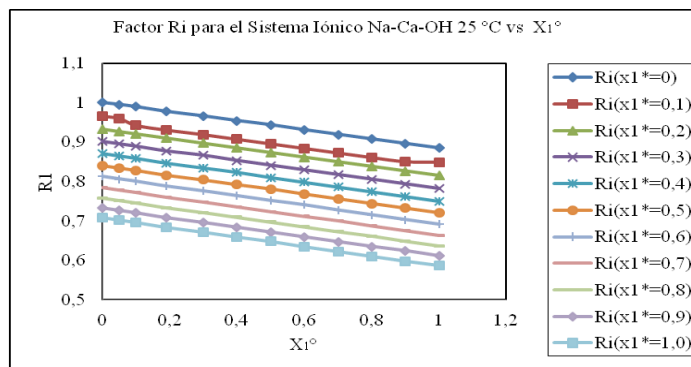


Figura 3. Variabilidad del factor  $R_i$  en medio acuoso para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{+2} - OH^-$  a 25 °C.



### 1.2. Sistema iónico binario cloruro-hidroxilo-sodio en medio acuoso en fase líquida

Reacción de Intercambio:  $NaCl + R - OH \Leftrightarrow R - Cl + NaOH$

La expresión analítica del factor  $R_i$  para el sistema  $Cl^- - OH^- - Na^+$  es la siguiente:

$$\text{A } 25^\circ\text{C, } R_{Cl^-} = \frac{1.558}{(X_1^* - X_1^o)} \left\{ [2] \left[ \frac{1.558 - X_1^o}{1.558 - X_1^*} \right]^{0.5} - [2] \right\}$$

En la Tabla 3 se mostró la variación del factor  $R_i$  con el gradiente de concentración, según los valores límites para un rango diluido; si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 0$ ,  $R_i \rightarrow 1$ , para un rango concentrado si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 1$ ,  $R_i \rightarrow D_2 / D_1$   $R_{Cl^-} = D_2 / D_1 = 2.79$  a  $25^\circ\text{C}$ , para el sistema cloruro-sodio-oxidrililo. La relación de difusividades resulta mayor a la unidad, lo que implica que el ión más lento está en la solución y el más rápido en la resina.

Como el factor  $R_i$  resulta mayor a la unidad, la mayor movilidad del ion oxidrililo genera acumulación de carga en la fase del ión cloruro induciendo un potencial electrostático, retardando así el flujo iónico del oxidrililo y acelerando la movilidad del ion cloruro. De esta manera, el desequilibrio de los flujos puramente difusional de los iones intercambiados es automáticamente corregido por el campo electrostático autoinducido sobre el proceso de transporte, para lograr el flujo iónico requerido para preservar la electroneutralidad, Por las condiciones de transferencia el factor electrostático va aumentando en función del perfil de concentración desde el valor de interfase ( $X_1^*$ ) hasta el valor de mezcla en el seno de la fase líquida.

**Tabla 3. Factor  $R_i$  para el Sistema  $Cl^- - OH^- - Na^+$  en fase líquida a  $25^\circ\text{C}$**

$X_1^* = 0.00$		$X_1^* = 0.10$		$X_1^* = 0.20$		$X_1^* = 0.30$		$X_1^* = 0.40$		$X_1^* = 0.50$	
$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$
0.01	1.0016	0.00	1.0509	0.00	1.1079	0.00	1.1723	0.00	1.2458	0.00	1.3305
0.05	1.0081	0.05	1.0596	0.05	1.1172	0.05	1.1824	0.05	1.2567	0.05	1.3424
0.10	1.0166	0.09	1.0668	0.10	1.1269	0.10	1.1928	0.10	1.2680	0.10	1.3548
0.20	1.0343	0.20	1.0876	0.19	1.1452	0.20	1.2148	0.20	1.2919	0.20	1.3808
0.30	1.0534	0.30	1.1080	0.30	1.1692	0.29	1.2360	0.30	1.3176	0.30	1.4089
0.40	1.0740	0.40	1.1301	0.40	1.1929	0.40	1.2641	0.39	1.3425	0.40	1.4393
0.49	1.0964	0.50	1.1541	0.50	1.2188	0.50	1.2920	0.50	1.3758	0.49	1.4691
0.60	1.1210	0.60	1.1804	0.60	1.2471	0.60	1.3227	0.60	1.4091	0.60	1.5091
0.70	1.1480	0.70	1.2094	0.70	1.2784	0.70	1.3566	0.70	1.4461	0.70	1.5496
0.80	1.1782	0.80	1.2418	0.80	1.3133	0.80	1.3945	0.80	1.4874	0.80	1.5951
0.90	1.2122	0.90	1.2784	0.90	1.3528	0.90	1.4374	0.90	1.5343	0.90	1.6466
1.00	1.2512	1.00	1.3203	1.00	1.3982	1.00	1.4868	1.00	1.5883	1.00	1.7061

Tabla 3. Continuación

$X_1^* = 0.60$		$X_1^* = 0.70$		$X_1^* = 0.80$		$X_1^* = 0.90$		$X_1^* = 1.00$	
$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$
0.00	1.4295	0.00	1.5470	0.00	1.6891	0.00	1.8653	0.00	2.0907
0.05	1.4426	0.05	1.5615	0.05	1.7054	0.05	1.8838	0.05	2.1121
0.10	1.4562	0.10	1.5765	0.10	1.7222	0.10	1.9029	0.10	2.1343
0.20	1.4848	0.20	1.6083	0.20	1.7579	0.20	1.9435	0.20	2.1813
0.30	1.5157	0.30	1.6426	0.30	1.7965	0.30	1.9875	0.30	2.2323
0.40	1.5493	0.40	1.6800	0.40	1.8385	0.40	2.0354	0.40	2.2881
0.50	1.5859	0.50	1.7208	0.50	1.8845	0.50	2.0880	0.50	2.3429
0.59	1.6221	0.60	1.7658	0.60	1.9352	0.60	2.1461	0.60	2.4171
0.70	1.6711	0.69	1.8106	0.70	1.9917	0.70	2.2109	0.70	2.4929
0.80	1.7214	0.80	1.8721	0.79	2.0487	0.80	2.2841	0.80	2.5787
0.90	1.7786	0.90	1.9361	0.90	2.1281	0.89	2.3588	0.90	2.6771
1.00	1.8447	1.00	2.0104	1.00	2.2125	1.00	2.4653	0.99	2.7797

En las figuras 4-6 se observaron los valores de la variación del factor  $R_i$  con el gradiente de concentración, para  $X_1^* = 0$  y  $X_1^* = 1$  con los valores de  $X_1^o$  de 0 a 1 a 25°C para el sistema iónico cloruro-oxidrilato. En las figuras se graficó como aumenta el factor  $R_i$  a medida que aumenta el gradiente de concentración ( $X_1^*$ ,  $X_1^o$ ), hasta llegar al valor límite del cociente de las autodifusividades para cada una de las temperaturas, este valor límite no cambia significativamente con el cambio de temperatura.

En la Figura 4 puede apreciarse el factor  $R_{Cl^-}$ , para  $X_1^* = 0$  alcanza valores entre 1.0 hasta 1.3 como función de la concentración en la solución ( $X_1^o$ ), lo cual demostró la variación con las condiciones puntuales de la fuerza impulsora y con los valores extremos. Para las mismas condiciones de intercambio en la Figura 5 se evidenció la variación del factor electrostático para la concentración en la interfase ( $X_1^* = 1,0$ ) con valores entre 2.00 hasta 2.80. En la Figura 6 se observó la variabilidad del factor  $R_i$  para valores de concentración de interfase entre  $X_1^* = 0$  y  $X_1^* = 1,0$  se encuentran con valores entre 1.00 hasta 2.80 a una temperatura de 25°C.

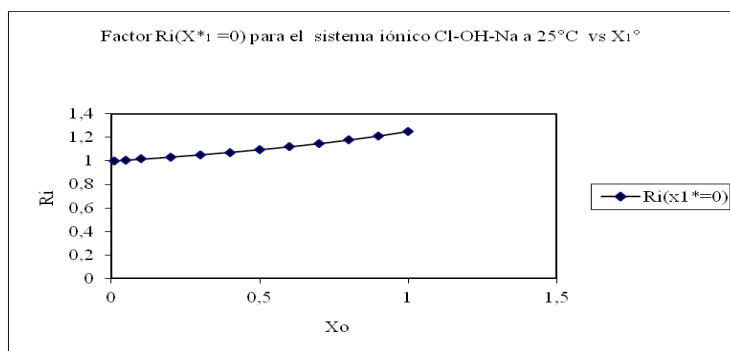


Figura 4. Variabilidad del factor  $R_i$  ( $X_1^* = 0$ ) para el sistema iónico  $Cl^- - OH^- - Na^+$  a 25°C

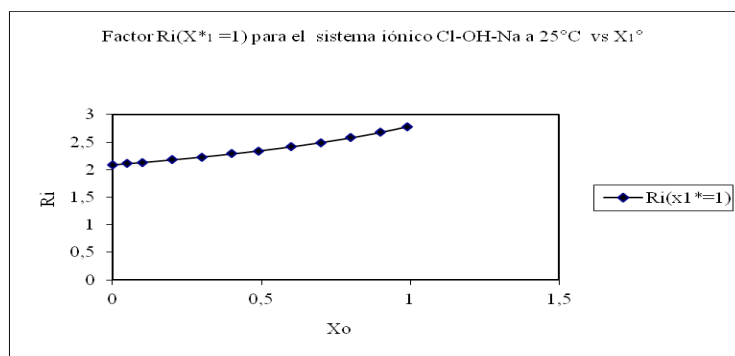


Figura 5. Variabilidad del factor  $R_i$  ( $X_1^* = 1$ ) para el sistema iónico  $Cl^- - OH^- - Na^+$  a  $25^\circ C$

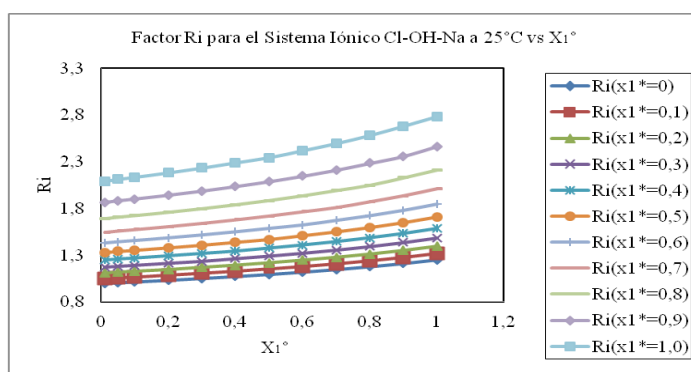


Figura 6. Variabilidad del factor  $R_i$  en medio acuoso para el sistema iónico  $Cl^- - OH^- - Na^+$  a  $25^\circ C$ .

Para los sistemas estudiados puede observarse que los factores  $R_i$  resultan mayores a la unidad para el ion intercambiante de menor difusividad y menor a la unidad para el ion intercambiante de mayor difusividad como se mostró en la Tabla 4. El incremento de la valencia iónica y disminución de la movilidad del ion saliente, causa disminución del factor  $R_i$  para el ion entrante a la resina.

Tabla 4. Factor  $R_i$  para Sistema Iónicos Binarios en medio acuoso

Sistemas Iónicos	$Na^+ - Ca^{+2}$	$Cl^- - OH^-$
$R_i$ ion entrante a $25^\circ C$	0.585	2.79

## 1.2. Factores $R_i$ de sistemas iónicos binarios en medio lácteo

Tabla 5. Coeficientes de difusividad de los iones intercambiantes en medio lácteo en fase líquida.

T( $^\circ C$ )	$Na^+ - Ca^{+2}$		$Cl^- - OH^-$	
	$D_{Na^+}$ (cm $^2$ /s)	$D_{Ca^{+2}}$ (cm $^2$ /s)	$D_{Cl^-}$ (cm $^2$ /s)	$D_{OH^-}$ (cm $^2$ /s)
25	9.7020E-9	6.7835E-9	3.4967E-7	4.2798E-5

### 2.1. Sistema iónico binario sodio-calcio-oxidrilo en medio lácteo en fase líquida

La expresión analítica del factor  $R_i$  para el sistema  $Na^+ - Ca^{++} - OH^-$  es la siguiente:

$$A\ 25^\circ C, R_{Na^+} = \frac{3.51}{(X_1^* - X_1^\circ)} \left\{ \left[ 0.5X_1^* + 1.5 \right] \left[ \frac{-16.22 + 0.755X_1^\circ}{-16.22 + 0.755X_1^*} \right]^{-3.08} - \left[ 0.5X_1^\circ + 1.5 \right] \right\}$$

Para el sistema sodio-calcio-oxidrilo,  $R_{Na^+} = \frac{D_2}{D_1} = 0.699$  a  $25^\circ\text{C}$

La Tabla 6 se mostró la variación del factor  $R_i$  con el gradiente de concentración en medio lácteo, según los valores límites para un rango diluido; si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 0$ ,  $R_i \rightarrow 1$ , para un rango concentrado si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 1$ ,  $R_{Na^+} = \frac{D_2}{D_1} = 0.699$  a  $25^\circ\text{C}$ . La relación de difusividades resulta menor a la unidad.

**Tabla 6. Factor  $R_i$  para el Sistema  $Na^+ - Ca^{++} - OH^-$  en medio lácteo en fase líquida a  $25^\circ\text{C}$**

$X_1^* = 0.00$		$X_1^* = 0.10$		$X_1^* = 0.20$		$X_1^* = 0.30$		$X_1^* = 0.40$		$X_1^* = 0.50$	
$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri
0.01	0.9995	0.00	0.9788	0.00	0.9576	0.00	0.9367	0.00	0.9160	0.00	0.8955
0.05	0.9966	0.05	0.9751	0.05	0.9538	0.05	0.9328	0.05	0.9120	0.05	0.8914
0.10	0.9929	0.09	0.9638	0.10	0.9500	0.10	0.9289	0.10	0.9080	0.10	0.8873
0.20	0.9856	0.20	0.9562	0.19	0.9431	0.20	0.9210	0.20	0.8999	0.20	0.8791
0.30	0.9781	0.30	0.9484	0.30	0.9344	0.29	0.9137	0.30	0.8917	0.30	0.8706
0.40	0.9706	0.40	0.9405	0.40	0.9264	0.40	0.9048	0.39	0.8841	0.40	0.8621
0.49	0.9636	0.50	0.9324	0.50	0.9183	0.50	0.8964	0.50	0.8748	0.49	0.8543
0.60	0.9550	0.60	0.9243	0.60	0.9101	0.60	0.8880	0.60	0.8662	0.60	0.8445
0.70	0.9471	0.70	0.9160	0.70	0.9017	0.70	0.8794	0.70	0.8574	0.70	0.8356
0.80	0.9390	0.80	0.9075	0.80	0.8932	0.80	0.8707	0.80	0.8484	0.80	0.8264
0.90	0.9308	0.90	0.8998	0.90	0.8846	0.90	0.8618	0.90	0.8394	0.90	0.8172
1.00	0.9224	1.00	0.8990	1.00	0.8758	1.00	0.8528	1.00	0.8301	1.00	0.8077

**Tabla 6. Continuación**

$X_1^* = 0.60$		$X_1^* = 0.70$		$X_1^* = 0.80$		$X_1^* = 0.90$		$X_1^* = 1.00$	
$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri	$X_1^o$	Ri
0.00	0.8752	0.00	0.8552	0.00	0.8354	0.00	0.8158	0.00	0.7965
0.05	0.8711	0.05	0.8510	0.05	0.8311	0.05	0.8114	0.05	0.7920
0.10	0.8669	0.10	0.8467	0.10	0.8267	0.10	0.8070	0.10	0.7874
0.20	0.8584	0.20	0.8381	0.20	0.8179	0.20	0.7980	0.20	0.7783
0.30	0.8498	0.30	0.8293	0.30	0.8089	0.30	0.7888	0.30	0.7690
0.40	0.8411	0.40	0.8203	0.40	0.7998	0.40	0.7796	0.40	0.7595
0.50	0.8322	0.50	0.8113	0.50	0.7906	0.50	0.7701	0.50	0.7509
0.59	0.8241	0.60	0.8021	0.60	0.7812	0.60	0.7605	0.60	0.7401
0.70	0.8140	0.69	0.7936	0.70	0.7716	0.70	0.7508	0.70	0.7302
0.80	0.8047	0.80	0.7832	0.79	0.7629	0.80	0.7409	0.80	0.7201
0.90	0.7952	0.90	0.7735	0.90	0.7520	0.89	0.7318	0.90	0.7099
1.00	0.7856	1.00	0.7636	1.00	0.7420	1.00	0.7206	0.99	0.7005

En la Figura 7 puede apreciarse el factor  $R_{Na^+}$ , para  $X_1^* = 0$  (fracción equivalente en la interfase) alcanza valores entre 1.0 hasta 0.9 como función de la concentración en la solución ( $X_1^o$ ). Para las mismas condiciones de intercambio en la Figura 8 se mostro la variación del factor electrostático para

la concentración en la interfase ( $X_1^* = 1,0$ ) con valores entre 0.80 hasta 0.70. Así mismo, se observó la variación del factor electrostático para valores de interfase entre 0 y 1 a 25 °C en la Figura 9.

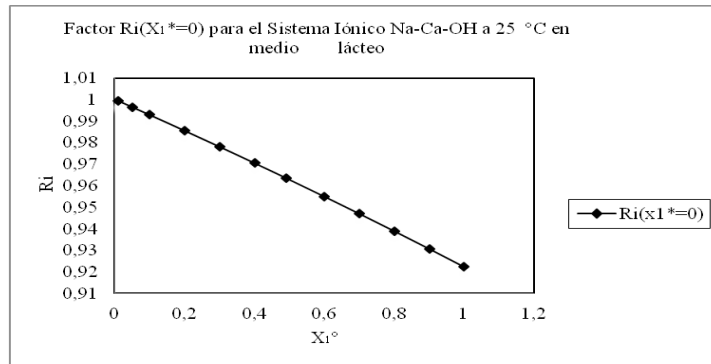


Figura 7. Variabilidad del factor  $R_i (X_1^*=0)$  para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{++} - OH^-$  a 25°C en medio

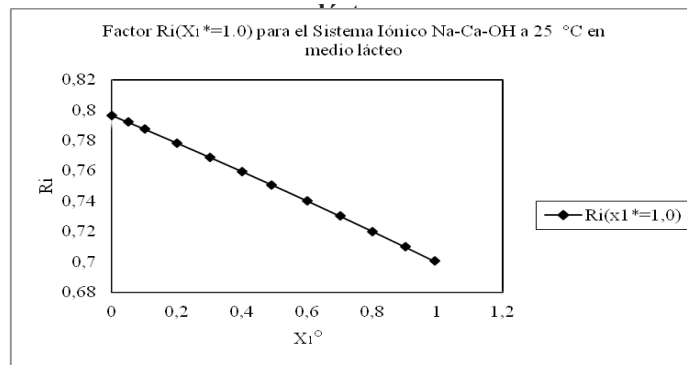


Figura 8. Variabilidad del factor  $R_i (X_1^*=1)$  para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{++} - OH^-$  en medio lácteo a 25°C.

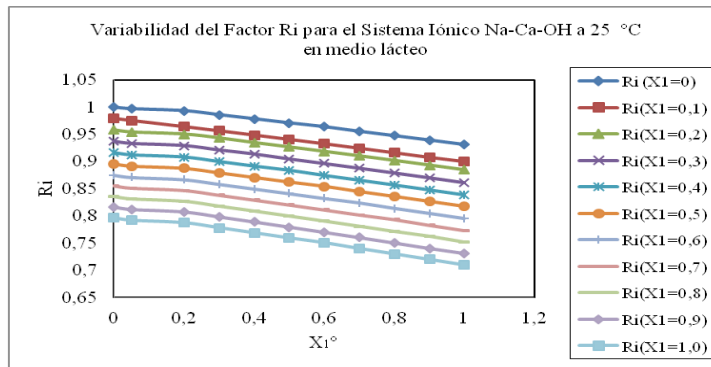


Figura 9. Variabilidad del factor  $R_i$  para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{++} - OH^-$  en medio lácteo a 25°C.

## 2.2. Sistema iónico binario cloruro-oxidrilo-sodio en medio lácteo en fase líquida

La expresión analítica del factor  $R_i$  para el sistema  $Cl^- - OH^- - Na^+$  es la siguiente:

$$\text{A } 25 \text{ } ^\circ\text{C}, R_{Cl^-} = -\frac{0.00122}{(X_1^* - X_1^\circ)} \left\{ [2] \left[ \frac{-0.00122 - X_1^\circ}{-0.00122 - X_1^*} \right]^{0.5} - [2] \right\}$$

Para el sistema cloruro-oxidrilo-sodio,  $R_{Cl^-} = \frac{D_2}{D_1} = 0.00122$  a 25°C

Las Tabla 7 se mostró la variación del factor  $R_i$  con el gradiente de concentración, según los valores límites para un rango diluido; si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 0$ ,  $R_i \rightarrow 1$ , para un rango concentrado si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 1$ ,  $R_i \rightarrow D_2 / D_1$ ;  $R_{Cl^-} = \frac{D_2}{D_1} = 0.00122$  a 25°C, para el sistema cloruro-sodio-oxidrilo. La relación de difusividades resulta menor a la unidad, lo que implica que el ión más lento está en la resina y el más rápido en la solución.

**Tabla 7. Factor  $R_i$  para el Sistema  $Cl^- - OH^- - Na^+$  en medio lácteo en fase líquida a 25°C**

$X_1^* = 0.00$		$X_1^* = 0.10$		$X_1^* = 0.20$		$X_1^* = 0.30$		$X_1^* = 0.40$		$X_1^* = 0.50$	
$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$
0.01	0.4959	0.00	0.0217	0.00	0.0112	0.00	0.0076	0.00	0.0058	0.00	0.0046
0.05	0.2674	0.05	0.0141	0.05	0.0081	0.05	0.0057	0.05	0.0045	0.05	0.0037
0.10	0.1978	0.09	0.0124	0.10	0.0071	0.10	0.0051	0.10	0.0040	0.10	0.0033
0.20	0.1445	0.20	0.0100	0.19	0.0061	0.20	0.0044	0.20	0.0036	0.20	0.0030
0.30	0.1197	0.30	0.0088	0.30	0.0054	0.29	0.0041	0.30	0.0032	0.30	0.0027
0.40	0.1045	0.40	0.0081	0.40	0.0050	0.40	0.0038	0.39	0.0031	0.40	0.0026
0.49	0.0940	0.50	0.0075	0.50	0.0047	0.50	0.0035	0.50	0.0029	0.49	0.0024
0.60	0.0862	0.60	0.0070	0.60	0.0044	0.60	0.0033	0.60	0.0027	0.60	0.0023
0.70	0.0801	0.70	0.0066	0.70	0.0042	0.70	0.0032	0.70	0.0026	0.70	0.0022
0.80	0.0751	0.80	0.0063	0.80	0.0040	0.80	0.0031	0.80	0.0025	0.80	0.0021
0.90	0.0710	0.90	0.0060	0.90	0.0039	0.90	0.0030	0.90	0.0024	0.90	0.0021
1.00	0.0675	1.00	0.0058	1.00	0.0037	1.00	0.0029	1.00	0.0023	1.00	0.0020

**Tabla 7. Continuación**

$X_1^* = 0.60$		$X_1^* = 0.70$		$X_1^* = 0.80$		$X_1^* = 0.90$		$X_1^* = 1.00$	
$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$	$X_1^o$	$R_i$
0.00	0.0039	0.00	0.0033	0.00	0.0029	0.00	0.0026	0.00	0.0023
0.05	0.0031	0.05	0.0027	0.05	0.0024	0.05	0.0022	0.05	0.0020
0.10	0.0029	0.10	0.0025	0.10	0.0022	0.10	0.0020	0.10	0.0018
0.20	0.0026	0.20	0.0023	0.20	0.0020	0.20	0.0018	0.20	0.0017
0.30	0.0024	0.30	0.0021	0.30	0.0019	0.30	0.0017	0.30	0.0016
0.40	0.0022	0.40	0.0020	0.40	0.0018	0.40	0.0016	0.40	0.0015
0.50	0.0021	0.50	0.0019	0.50	0.0017	0.50	0.0015	0.50	0.0014
0.59	0.0020	0.60	0.0018	0.60	0.0016	0.60	0.0015	0.60	0.0014
0.70	0.0019	0.69	0.0017	0.70	0.0016	0.70	0.0014	0.70	0.0013
0.80	0.0019	0.80	0.0017	0.79	0.0015	0.80	0.0014	0.80	0.0013
0.90	0.0018	0.90	0.0016	0.90	0.0015	0.89	0.0013	0.90	0.0012
1.00	0.0018	1.00	0.0016	1.00	0.0014	1.00	0.0013	0.99	0.0012

En la Figura 10 puede apreciarse el factor  $R_{Cl^-}$ , para  $X_1^* = 0$  (fracción equivalente en la interfase) alcanza valores entre 0.50 hasta 0.05 como función de la concentración en la solución ( $X_1^o$ ). Para las mismas condiciones de intercambio en la Figura 11 se evidenció la variación del factor electrostático para la concentración en la interfase ( $X_1^* = 1.0$ ) con valores entre 0.002 hasta 0.001. Así mismo, se observó la variación del factor electrostático para valores de interfase entre 0 y 1 a 25 °C en la Figura 12.

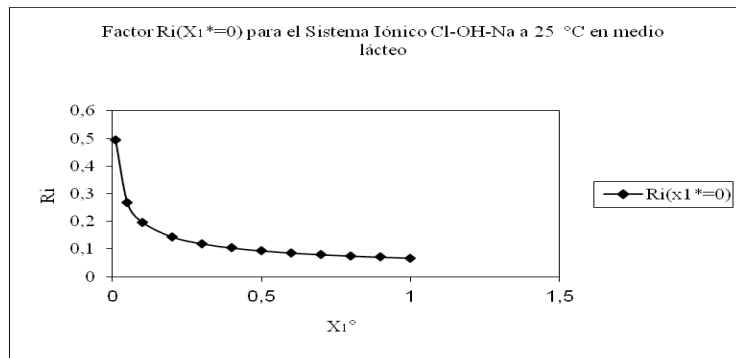


Figura 10. Variabilidad del factor  $R_i (X_1^*=0)$  para el sistema iónico  $Cl^- - OH^- - Na^+$  en medio lácteo a 25°C.

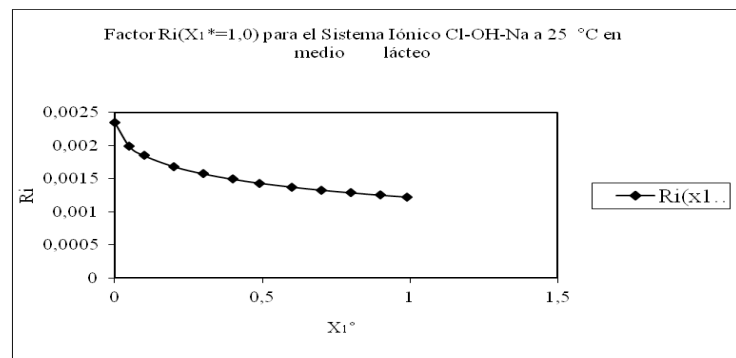


Figura 11. Variabilidad del factor  $R_i (X_1^*=1)$  para el sistema iónico  $Cl^- - OH^- - Na^+$  en medio lácteo a 25°C.

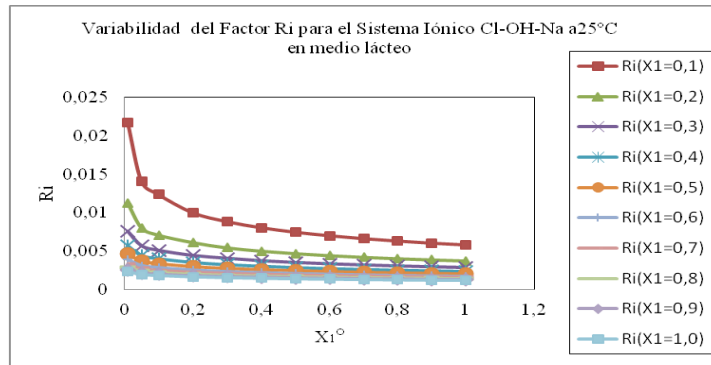


Figura 12. Variabilidad del factor  $R_i$  para el sistema iónico  $Cl^- - OH^- - Na^+$  en medio lácteo a 25°C.

Tabla 8. Factor  $R_i$  para Sistema Iónicos Binarios en medio lácteo

Sistemas Iónicos	$Na^+ - Ca^{+2}$	$Cl^- - OH^-$
$R_i$ ion entrante a 25 °C	0.699	0.00122

### 3. Aplicación del factor $R_i$ en diseño de columnas

#### 3.1. Sistema catiónico $Na^+ - Ca^{+2}$ en medio lácteo a 25°C

Para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{+2}$  donde el ion más rápido está en la solución y el más lento en la resina, el factor electrostático integral resulta menor a la unidad, equivalentes a una relación de alturas  $H/He=0.93$  para un 99.5% de remoción del ion  $Na^+$  en la solución. Esto significa que no tomar en cuenta el efecto de migración iónica puede conducir a una columna más pequeña de la que se requiere,

con el fin de lograr los niveles adecuados de eliminación de los iones de la solución. Como el ion más rápido está en la solución, el factor  $R_{Na^+}$  aumenta del fondo al tope de la columna en contracorriente.

Los efectos de la migración iónica sobre H/He tienden a aumentar con la disminución del porcentaje de remoción. Por ejemplo, para 99.5% de remoción del ion en la solución resulta  $H/He = 0.93$ , lo que indica que la altura de la columna debe ser 7.59% mayor que la altura de la columna basada sin inclusión del efecto de migración iónica, por lo tanto la altura real de la columna debe ser 1.0759 veces más grande. Así, para el sistema  $Na^+ - Ca^{+2}$  donde el factor electrostático  $R_i < 1$  a 25 °C, la relación de H/He presenta valores de 0.93, 0.85, 0.81, y 0.78 para 99.5%, 75%, 50%, y 30% respectivamente de remoción del ion  $Na^+$  de la solución como se presentó en la Tabla 9.

**Tabla 9. Comportamiento de la relación de H/He del sistema  $Na^+ - Ca^{+2}$  para diferente de remoción del ion  $Na^+$  en la solución.**

%Remoción del ion en la solución	H/He	Aporte de altura en (%)
99.5	0.93	7.59
75	0.85	18.16
50	0.81	23.59
30	0.78	27.30

### 3.2. Sistema aniónico $Cl^- - OH^-$ en medio acuoso a 25°C

Para el sistema iónico  $Cl^- - OH^-$  donde el ion más rápido está en la resina y el más lento en la solución el factor electrostático resulta mayor a la unidad con una relación de alturas

$H/He = 1.43$  para un 99.5% de remoción del ion  $Cl^-$  en la solución. Esto significa que no tomar en cuenta el efecto de migración iónica puede conducir a una altura de columna más grande de la que se requiere con el fin de lograr los niveles adecuados de eliminación de los iones de la solución. Así mismo, como el ion más lento está en la solución, el factor  $R_{Cl^-}$  disminuye del fondo al tope de la columna en contracorriente.

Los efectos de la migración iónica sobre H/He tienden a aumentar con la disminución del porcentaje de remoción. Por ejemplo, para 99.5% de remoción del ion en la solución  $H/He = 1.43$  lo que indica que la altura de la columna debe ser 29.9% menor que la altura de la columna basada sin inclusión del efecto de migración iónica, es decir, es 0.7 veces menor. Así, para el sistema  $Cl^- - OH^-$  donde el factor electrostático  $R_i > 1$  a 25 °C, la relación de H/He presenta valores de 1.43, 1.86, 2.16, y 2.40 para 99.5%, 75%, 50%, y 30% respectivamente de remoción del ion  $Cl^-$  de la solución, mostrado en la Tabla 10.

**Tabla 10. Comportamiento de la relación de H/He del sistema  $Cl^- - OH^-$  para diferentes % de remoción del ion  $Cl^-$  en la solución.**

%Remoción del ion en la solución	H/He	Diferencia de altura (%)
99.5	1.43	29.90
75	1.86	46.22
50	2.16	53.71
30	2.40	58.35

## Conclusiones

Del desarrollo del modelo teórico de transferencia de masa con migración iónica para sistemas iónicos binarios, esto es, con los mecanismos de difusión y migración iónica para la fase líquida en tér-



minos de los factores  $R_i$  y con aplicación de los sistemas iónicos  $Na^+ - Ca^{+2}$ ,  $Cl^- - OH^-$ , en medio acuoso y lácteo, se derivan las siguientes conclusiones:

a) En medio acuoso

1. La variación del factor  $R_i$  para los sistemas iónicos  $Na^+ - Ca^{+2}$ , en medio acuoso con el gradiente de concentración, según los valores límites para un rango diluido; está dado por  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 0$ ,  $R_i \rightarrow 1$ ,  $D_1 > D_2$  (el coeficiente de difusividad del ion entrante es mayor al coeficiente de difusividad del ion saliente de la resina). Por las condiciones de transferencia el factor electrostático va disminuyendo en función del perfil de concentración desde el valor de interfase ( $X_1^*$ ) hasta el valor de mezcla en el seno de la fase líquida ( $X_1^o$ ).

2. El factor  $R_i$  para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{+2}$ , para 25 °C de temperatura, en medio acuoso resulta menor a la unidad, lo que implica, la mayor movilidad del ion en solución genera acumulación de carga en la interfase induciendo un potencial electrostático, retardando así el flujo iónico del ion en la solución y acelerando la movilidad del ion en la resina.

3. El factor  $R_i$  para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{+2}$ , disminuye con la concentración a la interfase desde valores próximos a la unidad para la región diluida  $X_1^* \rightarrow 0$  y para los niveles de saturación  $X_1^* \rightarrow 1$  hasta aproximadamente, 0.58 a 25 °C.

4. Para el sistema iónico  $Cl^- - OH^-$ , el factor electrostático ( $R_i$ ) en medio acuoso con el gradiente de concentración, según los valores límites para un rango concentrado si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 1$ ,  $R_i \rightarrow D_2 / D_1$ ,  $D_1 < D_2$  (el coeficiente de difusividad del ion entrante es menor al coeficiente de difusividad del ion saliente de la resina). Así por las condiciones de transferencia el factor electrostático va aumentando en función del perfil de concentración desde el valor de interfase ( $X_1^*$ ) hasta el valor de mezcla en el seno de la fase líquida ( $X_1^o$ ).

5. Para el sistema iónico  $Cl^- - OH^-$ , el factor  $R_i$  incrementa con la concentración a la interfase desde valores igual a la unidad para la región diluida  $X_1^* \rightarrow 0$  y para los niveles de saturación  $X_1^* \rightarrow 1$  hasta aproximadamente 2.79 a 25 °C.

6. La relación de difusividades resulta mayor a la unidad, para el sistema iónico  $Cl^- - OH^-$ , para 25 °C de temperatura, en medio acuoso lo que implica que el ión más lento está en la solución y el más rápido en la resina.

b) En medio lácteo

1. En medio lácteo, la variación del factor  $R_i$  con el gradiente de concentración, según los valores límites para un rango diluido; si  $X_1^* \rightarrow X_1^o \rightarrow 0$ ,  $R_i \rightarrow 1$ , para los sistemas  $Na^+ - Ca^{+2}$ ,  $Cl^- - OH^-$ , la relación de difusividades resulta menor a la unidad. Por las condiciones de transferencia el factor electrostático va disminuyendo en función del perfil de concentración desde el valor de interfase ( $X_1^*$ ) hasta el valor de mezcla en el seno de la fase líquida ( $X_1^o$ ).

2. Para el sistema iónico  $Na^+ - Ca^{+2}$  en medio lácteo a 25 °C, el factor  $R_i$  disminuye con la concentración a la interfase desde valores próximos a la unidad para la región diluida  $X_1^* \rightarrow 0$  y para los niveles de saturación  $X_1^* \rightarrow 1$  hasta aproximadamente 0.70.

3. Para el sistema iónico  $Cl^- - OH^-$  en medio lácteo a 25 °C, el factor  $R_i$  disminuye con la concentración a la interfase desde valores próximos a 0.5 para la región diluida  $X_1^* \rightarrow 0$  hasta aproximadamente 0.0012 para los niveles de saturación  $X_1^* \rightarrow 1$ .

c) En diseño de columnas de intercambio iónico

1. En general cualquier diseño de columnas de intercambio despreciando los efectos de migración iónica pueden conducir a una altura de columna más pequeña o más grande que la realmente necesaria para lograr los niveles adecuados de eliminación o saturación. Los resultados para el control de la fase líquida son dependientes de las limitaciones del modelo de película de transferencia de masa.

2. Para el sistema iónico  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{+2}$  en medio lácteo a  $25^\circ\text{C}$ , donde el ion más rápido está en la solución y el más lento en la resina, el factor electrostático resulta menor a la unidad, tiene una relación de alturas ( $H/\text{He} = 0.93$ ) para un 99.5% de remoción del ion  $\text{Na}^+$  en solución el cual disminuye linealmente con % de remoción del ion en la solución. Esto significa que no tomar en cuenta el efecto de migración iónica puede conducir a una columna más pequeña de la requerida para realizarse el intercambio de iones.

3. Para el sistema iónico  $\text{Cl}^- - \text{OH}^-$  en medio acuoso a  $25^\circ\text{C}$ , donde el ion más rápido está en la resina y el más lento en la solución el factor electrostático resulta mayor a la unidad con una relación de alturas  $H/\text{He} = 1.43$  para un 99.5% de remoción del ion  $\text{Cl}^-$  en la solución, esta relación va aumentando a medida que disminuye el % de remoción del ion en la solución, lo cual es importante ya que no tomar en cuenta el efecto de migración iónica puede conducir a una altura de columna más grande de la que se requiere para la eliminación de los iones de la solución.

4. El modelo teórico desarrollado para la evaluación del efecto de migración iónica asociado al flujo difusional para sistemas binarios de intercambio iónico permite a través del factor  $R_i$  la inclusión en diseño de unidades una aproximación más real al proceso.

5. Cualquier diseño despreciando los efectos de migración iónica puede conducir a una columna más pequeña o más grande que la realmente necesaria para lograr los niveles adecuados de eliminación o saturación.

6. Para el sistema iónico  $\text{Cl}^- - \text{OH}^-$  en medio acuoso a  $25^\circ\text{C}$ , donde el ion más rápido está en la resina y el más lento en la solución el factor electrostático resulta mayor a la unidad la relación de alturas  $H/\text{He}$  varía desde 2.40 hasta 1.43, con el aumento del % de remoción del ion en la solución, para una relación de alturas de 2.40 se tiene una columna 0.4 veces menor que la altura de la columna basada sin inclusión del efecto de migración iónica y para la relación de alturas de 1.43 es de 0.7 veces menor.

7. Para el sistema iónico  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{+2}$  en medio lácteo a  $25^\circ\text{C}$ , donde el ion más rápido está en la solución y el más lento en la resina, el factor electrostático resulta menor a la unidad con una relación de alturas  $H/\text{He}$  que varía desde 0.78 hasta 0.93 con el aumento del % de remoción del ion en la solución, lo que implica para la relación de alturas de 0.78 una columna 1.28 veces mayor que la altura de la columna basada sin inclusión del efecto de migración iónica y para 0.93 una columna de 1.07 veces mayor.

8. Para sistemas donde el factor electrostático sea mayor a la unidad, el efecto de la migración iónica aumenta con el incremento del % de remoción del ion en la solución a diferencia, de sistemas donde el factor  $R_i$  resulta menor a la unidad el efecto es menor.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Marín J., Modelo de Nernst-Planck aplicado a la cinética de intercambio iónico en sistemas lácteos. Trabajo de Grado. División de Postgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. (2005)
- [2] Especial: Resinas de intercambio iónico, [En línea]. Obtenido de: <http://Portal Tecno-Ciencia.com>. (2001)
- [3]. Berrocal R., Technical aspects of phosphorus reduction and mineral adaptation in infant formulae, *Monatsschr Kinderheilkd*, Vol. 140, No. 9, (1992), 51-5.
- [4]. García C. & David M., The effects of self-induced electric field on the calculations of moving-bed ion-exchange units. *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, 3 (2), (1980), 125-153
- [5] García C., Fundamentos de Intercambio Iónico. Primera Edición. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. (1997).

- [6] Latham M., Nutrición humana en el mundo en desarrollo. Colección FAO: Alimentación y nutrición. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma, (2002).
- [7] Helfferich, F.(1986). Ion Exchange: past, present, and future. Nato ASI Series, Series E: Applied Sciences, Ion Exchange: Science and Technology.
- [8] Alais, C. (1985). Ciencia de la leche. 4ta Edición. Editorial Reverté. Barcelona, España.
- [9] Martínez, K. (2003). Cinética de intercambio iónico en sistemas lácteos. Trabajo de grado. División de Postgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
- [10] Larreal, A. (1984). Factor  $R_i$  para la fase líquida controlante en sistemas de intercambio iónico basado en el modelo de capa límite. Trabajo de Ascenso para la Categoría de Asociado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
- [11] Davalillo, J. (2006). Cinética de intercambio iónico en medio no acuoso. División de Postgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
- [12] Larreal A., Arrieta I. & García C. Evaluación del efecto de migración iónica en sistemas de intercambio iónico bajo control mixto. Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia, 8 (2), (1985), 37-50
- [13] Larreal A., Arrieta I. & García C. Factor  $R_i$  para la fase líquida controlante en sistemas de intercambio iónico basado en el modelo de capa límite. Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia, Vol. 7, No.2, (1984), 33-48
- [14] Vecchio A., Finoli C. & Ugolotti G., Ion Exchange resins. Applications in The dairy industry, Industries Alimentary, Vol. 31, No. 303, (1992), 319-326.
- [15] Lecturer`s handbook on Whey and Whey products.(2001).[On -line]. Disponible en: <http://www.euromilk.org/upload/docs/EWPA/Lecturer`shandbookonwhey>
- [16].Hernández, A. (2003). Microbiología industrial. Editorial UNED. Costa Rica.
- [17].Bushill, J.H. y Wright, W.B. (1964). Some physical methods of assessing the effects of processing on the structure and properties of milk. J. Soc. Dayry Technol., 17:3
- [18].Walstra, P. (2001). Ciencia de la leche y tecnología de los productos lácteos. Editorial Acribia. Zaragoza, España
- [19]. Mestres, J. y Romero, R. (2004).Productos lácteos. Tecnología. Primera Edición. Ediciones UPC, S.L. Barcelona.
- [20].Judkins, H. Keener, H. (1984). La leche, su producción y procesos industriales. Editorial Continental. Décimo primera edición. México.
- [21].Lira, J. (2010). Suplementación con ensilado de pescado en vacas lactantes. Trabajo de Grado. Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia. Universidad Veracruzana. Veracruz.
- [22].Irausquin, E. (2005). Análisis de la cinética de Intercambio iónico en la leche basado en un modelo de doble resistencia. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela

