

Estudio Preliminar sobre la Cinética del Intercambio Iónico para el Ácido Salicílico

Resumen—

La presente investigación sienta la base para el desarrollo de un estudio profundo sobre el comportamiento y uso de la tecnología de intercambio iónico en El Salvador para la implementación de su uso en procesos industriales de producción fomentando el uso de tecnologías capaces de simplificar un proceso de separación de múltiples etapas, en él se presenta el efecto que causa el cambio en las condiciones físicas y las propiedades de las fases que definen al sistema sobre el comportamiento de la cinética de transferencia de masa en un proceso de intercambio iónico. El sistema estudiado se conformó por una solución etélica de ácido salicílico y una resina de intercambio iónico aniónica débil DOWEX™ Marathon WBA. Los resultados muestran que las condiciones que propician una mayor velocidad de difusión de salicilato en la resina son altas temperaturas, buena agitación y la aplicación de un tratamiento previo a la resina, las condiciones que propician una mayor retención de salicilato en la resina son altas temperaturas y altas concentraciones iniciales de la solución. Por otro lado se determinó que el uso de la tecnología de intercambio iónico es efectiva en la separación del salicilato, aun cuando hay un compuesto con estructura química similar como el fenol. En esta investigación se determinó el coeficiente de difusión del salicilato en la resina, este oscila entre 0.87×10^{-3} a 2.50×10^{-3} mm²/min según cada experimento; la relación que tiene el coeficiente de difusión con la temperatura sigue la ley de Arrhenius ($E_a=4.32$ kcal/mol y $D_0=2.106$ mm²/min), lo cual se determinó mediante pruebas a diferentes temperaturas (31.4 °C, 40 °C y 50 °C); y que el comportamiento en el equilibrio se apega al modelo de Langmuir con una tendencia favorable para la adsorción de salicilato y una capacidad máxima de adsorción de 237.4271 mg/g.

Gómez A.; Urquilla J.; Ramos, E.
Ingeniería de Procesos y Ciencias Ambientales, Universidad Centroamericana "José Simeón Cañas", El Salvador
eramos@uca.edu.sv

Índice de términos— Intercambio iónico, resinas de intercambio iónico, difusión, equilibrio, cinética, ácido salicílico.

I. INTRODUCCIÓN

El ácido o-hidroxibenzoico, conocido como ácido salicílico, es de suma importancia industrial debido a que es un producto intermedio en la síntesis de colorantes y fármacos, tales como la aspirina [1]. El proceso utilizado actualmente para la producción de ácido salicílico se basa en la reacción de Kolbe-Schmitt, que se muestra en la Ilustración 1. [2, 3]

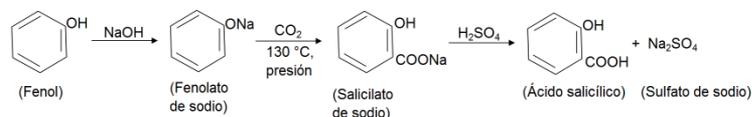


Imagen. 1. Síntesis del ácido salicílico. Reacción de Kolbe-Schmitt.

El fenolato de sodio se transforma por carboxilación en salicilato de sodio, que después reacciona con ácido sulfúrico para producir el ácido salicílico y sulfato de sodio. En esta etapa final el ácido salicílico puede ser recuperado por diferentes métodos: electrodiálisis [1, 4], cromatografía líquida [5], dióxido de carbono supercrítico [6], etc. Sin embargo, en este trabajo se presenta una alternativa a los métodos anteriores, a través del intercambio iónico. La viabilidad de esta nueva metodología debe ser verificada inicialmente a través pruebas de laboratorio relacionadas con la cinética y el equilibrio. Resultados positivos en la separación por intercambio iónico permitirían introducir una modificación al proceso Kolbe-Schmitt, con la consecuente reducción del tiempo requerido en la separación del ácido salicílico. El intercambio iónico es una metodología que surge desde 1935 y se puede definir como un proceso de transferencia de masa en el cual los iones disueltos en una solución son retenidos en un sólido denominado

intercambiador iónico. El proceso se ve regido por el principio de neutralidad eléctrica, por lo que la carga neta del sistema debe ser nula. Este proceso se ve limitado por el equilibrio, representado por la saturación del intercambiador [7]. La saturación del intercambiador determina la máxima cantidad de contra-iones intercambiables bajo las condiciones físicas de un sistema. A la máxima cantidad de iones intercambiables se le denomina capacidad máxima de intercambio [8].

El proceso de intercambio iónico es similar a la adsorción pero con criterios de selección más precisos. La selectividad es la propiedad de un intercambiador iónico de preferir un ion ante otro. Esta propiedad depende de muchos factores como el tamaño del contra-ion, carga del contra-ion, tamaño del poro del intercambiador, etc [9].

El estado de equilibrio en el intercambio iónico puede ser modelado bajo dos enfoques: como una reacción química o como un proceso de adsorción [10]. Este último es muy aceptado por su sencillez en la aplicación y su buena correlación con los datos experimentales. La forma más sencilla de abordar el tema bajo este enfoque es mediante isoterms de equilibrio, entre las cuales las más ampliamente utilizadas son las de Langmuir y Freundlich.

La cinética del intercambio iónico se puede abordar bajo el enfoque empírico de la adsorción [8], el cual considera a la cinética como un proceso de transferencia de masa motivado únicamente por la existencia de un gradiente de concentraciones. En este enfoque los contra-iones de la solución se pueden difundir en el intercambiador por dos mecanismos: El mecanismo controlado por la partícula y el

mecanismo controlado por la película de fluido que rodea a la partícula del intercambiador [7]. Los modelos que describen la cinética del intercambio iónico son dependientes del mecanismo por el cual es controlada la difusión de iones, por lo que resulta muy necesario determinarlo.

En consecuencia a lo expuesto anteriormente, los objetivos de este trabajo son estudiar la influencia de las condiciones físicas (concentración inicial de contra-iones en la solución, temperatura y agitación del sistema) en la cinética, evaluar el cambio en el comportamiento de la cinética de intercambio iónico cuando la resina ha recibido un pretratamiento antes de interactuar con la solución, evaluar la selectividad de la resina en presencia de un ión de estructura similar a la del ácido salicílico (competencia de iones), determinar el equilibrio y la capacidad máxima de intercambio para la resina y determinar la viabilidad del uso de resinas de intercambio iónico para la recuperación del ácido salicílico.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Cuantificación de las muestras por Espectrofotometría

Para la cuantificación de las muestras tomadas durante los experimentos, se utilizó un espectrofotómetro de espectro UV-Vis, Varian Cary 50, trabajando en longitudes de onda entre 250 y 350 nm dado que la longitud de onda máxima del ácido salicílico ha sido reportada a 303 nm [11], 296 nm [12], 310 nm [13] y 302 nm [14]. Las muestras tomadas del experimento fueron diluidas por un factor de 2211 para su lectura en el equipo.

La concentración de las muestras se determinó usando una curva de calibración obtenida mediante 6 patrones de solución de ácido salicílico en etanol a concentraciones desde 0 g/L hasta 0.023 g/L, diluidas por un factor de 2211. También se elaboró otra curva de calibración partiendo de patrones de una solución de ácido salicílico y una cantidad de fenol constante en etanol, con el propósito de usarla en el experimento de competencia de iones.

B. Curva del Equilibrio

Se prepararon 7 soluciones de 25 mL de etanol con un rango de 0.364 g a 1.0 g de ácido salicílico, cada una se colocó con 3.0 g de resina Dowex Marathon WBA en un agitador orbital a 31.4 °C y 120 rpm.

Después de 24 horas se determinó la concentración de las soluciones por espectrofotometría para determinar, los datos obtenidos se ajustaron a las isothermas de Freundlich y Langmuir, representadas por la ecuación (1) y (2), respectivamente [8].

$$q = K_f C^n \quad (1)$$

$$q = \frac{Q_o b C}{1 + b C} \quad (2)$$

Donde K_f : capacidad de adsorción ($\text{mg/g}_{\text{resina}}$), n : intensidad de adsorción, Q_o : cantidad requerida de masa de soluto adsorbido para saturar una unidad de masa de adsorbente ($\text{mg/g}_{\text{resina}}$), b : una constante relacionada a la entalpía neta de adsorción ($\text{L}_{\text{solución}}/\text{g}$), q : concentración de iones en la resina en el equilibrio ($\text{mg/g}_{\text{resina}}$), C : concentración de iones de la solución en el equilibrio ($\text{g/L}_{\text{solución}}$).

Las isotermas de equilibrio de Freundlich y Langmuir han sido usadas en varios estudios para determinar cuál de las dos presenta un mejor ajuste [15], [16], [17], [18].

C. Determinación del Mecanismo de Difusión

El mecanismo de difusión se determinó mediante un método gráfico, realizando una prueba interrumpida, la cual consiste en tomar muestras de solución de un sistema en el tiempo hasta un tiempo fijado por el experimentador, al llegar a este tiempo se interrumpe el proceso retirando la resina en un tiempo intermedio del proceso. Esto se realiza con el propósito de que desaparezca el gradiente de concentración en la resina, luego de que la resina se seque, es introducida nuevamente en la solución [19].

Al introducir nuevamente la resina en la solución, se reanuda el proceso de intercambio iónico y la toma de muestras en el tiempo. Si la concentración de iones en la resina en ese instante, es similar a la que se tenía antes de interrumpir el proceso, el mecanismo de difusión que domina al sistema es el de película, pero si la tendencia cambia, y existe una diferencia positiva, entonces el mecanismo de difusión es por partícula [19].

Para este experimento se preparó 25 mL de una solución etílica con 0.788 g de ácido salicílico. Esta solución se puso en contacto con 3.0 g de resina y se colocó en un agitador orbital a 31.4 °C y 120 rpm. La prueba se interrumpió en el minuto 9. La resina se mantuvo separada del sistema 10 minutos. Tras reinsertarse la resina se tomaron muestras por 7 minutos más.

D. Influencia del cambio en los Factores Físicos que definen el sistema sobre la Cinética del intercambio iónico

En este estudio, se realizaron 8 experimentos individuales para determinar cómo se ve afectada la difusión de iones en la resina por el cambio en las variables físicas que definen el sistema.

Las variables modificadas fueron: concentración inicial de la solución, temperatura y agitación. También se analizó como afecta un tratamiento previo a la resina y una competencia iónica. Para cada uno de los sistemas se tomaron muestras a lo largo del tiempo con una pipeta automática de 50 μ L, estas muestras se diluyeron en 10 mL de etanol; de esta dilución se tomó un mililitro y se diluyó en 10 mL de etanol. La dilución final fue analizada en el espectrofotómetro UV-VIS Varian Cary 50.

En la tabla I se muestra la designación de los experimentos individuales para diferenciar fácilmente los distintos casos de estudio.

TABLA I. DESIGNACIÓN DE CADA CASO DE EXPERIMENTO

#	Caso
1	Carga de 1.0 g de ácido salicílico a 31.4 C con agitación orbital
2	Carga de 0.788 g de ácido salicílico a 31.4 C con agitación orbital
3	Carga de 0.50 g de ácido salicílico a 31.4 C con agitación orbital
4	Carga de 0.788 g de ácido salicílico a 40 C con agitación magnética
5	Carga de 0.788 g de ácido salicílico a 50 C con agitación magnética
6	Carga de 0.788 g de ácido salicílico a 31.4 C con agitación magnética
7	Carga de 0.788 g de ácido salicílico a 31.4 C pre-tratada con agitación orbital
8	Carga de 0.788 g de ácido salicílico a 31.4 C con 0.1127 g de fenol con agitación orbital

1. Concentración

Se prepararon 3 sistemas conformados por 25 mL de solución y 3.0 g de resina. Las soluciones tenían diferentes cantidades de ácido salicílico disuelto (0.500 g, 0.788 g y 1.000 g). Los sistemas se montaron en viales de 30 mL y se colocaron en un agitador orbital a 31.4 °C y 120 rpm.

2. Temperatura

Se prepararon 3 pruebas conformados por 3.0 g de resina y 25 mL de una solución que contenía disuelta 0.788 g de ácido salicílico y etanol en frascos volumétricos de 125 mL. Estos fueron introducidos a un sistema con agitación magnética análoga y una chaqueta de agua a temperatura constante. Se trabajaron a tres valores distintos de temperatura (31.4 °C, 40 °C y 50 °C), uno por cada frasco volumétrico preparado.

3. Grado de Agitación del Sistema

Para esta prueba se realizó una comparación de los resultados obtenidos en los ensayos realizados con sistemas conformados por 0.788 g de ácido salicílico diluidos en 25 mL de solución etílica a una temperatura de 31.4 °C; estos experimentos sufrieron dos tipos distintos de agitación, una provocada por un agitador orbital a 120 rpm y la otra con un agitador magnético, esta última más intensa.

4. Influencia de Pretratamiento en la Resina

Se pre-trataron 3.0 g de resina según el procedimiento descrito por Ramos [20]. Los 3.0 g de resina se colocaron en una columna, a estos se le hicieron pasar 35 mL de una solución de NaOH a 0.0957 N. Tras esto se realizaron dos lavados, el primero con 23 mL de una segunda solución de etanol al 50% en volumen en agua, y el segundo con 23 mL de etanol grado analítico. El flujo fue fijado a 2 mL/min haciendo uso de una bomba peristáltica.

Una vez pre-tratada la resina, se prepararon 25 mL de una solución que contenía 0.788 g de ácido salicílico diluidos en etanol. Esta solución fue introducida junto con la resina pre-tratada en un agitador orbital a 31.4 °C y 120 rpm. El resultado

de este experimento fue comparado con otro realizado bajo las mismas condiciones, pero con resina sin pre-tratar.

5. Efecto de la Competición de Iones sobre la cinética del intercambio iónico

Se preparó 25 mL de una solución etélica con 0.788 g de ácido salicílico y 0.1127 g de fenol. Esta se puso en contacto con 3.0 g de resina, en un vial de 30 mL. El sistema fue introducido en un agitador orbital a 31.4 °C y 120 rpm. Los resultados fueron comparados con otro experimento realizado bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de fenol.

E. Determinación de la Capacidad Máxima de Intercambio

Para determinar la capacidad máxima de intercambio de la resina, el porcentaje de humedad de la resina debe ser calculada previamente, esto fue realizado con la norma ASTM D2187 [21] mientras que la metodología para calcular la capacidad máxima de intercambio fue la descrita por la Japan Food Chemical Research Foundation [22].

Para determinar el porcentaje de humedad de la resina se procedió a pesar 5.0 g de resina en el crisol tarado, esta resina se introdujo en una estufa durante 20 horas a 105 ± 2 °C. Luego se dejó enfriando en un desecador por 30 minutos. El porcentaje de humedad se obtuvo usando (3).

$$\% \text{ Humedad} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (3)$$

Donde A: cantidad de resina húmeda (g), B: cantidad de resina seca (g).

Para determinar la capacidad máxima de intercambio se

preparó 500 mL de una solución de HCl a 0.2 N; de esta solución se dejaron 485 mL en contacto con 5.0 g de resina durante 24 horas a temperatura ambiente con agitación constante.

Se utilizaron 10 mL de la solución madre que no se puso en contacto con la resina como blanco para una titulación ácido-base con una solución de NaOH a 0.0957 N. De la solución que se dejó en contacto con resina se hicieron 3 titulaciones tomando 10 mL del sobrenadante, el promedio del volumen gastado de NaOH fue usado en (4) para determinar la capacidad máxima de intercambio de la resina ($\text{meq/g}_{\text{resina}}$).

$$Q_t = \frac{(V_{\text{NaOH B}} - V_{\text{NaOH}})}{m' \cdot \left(1 - \frac{\%H}{100}\right)} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot \frac{485 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \quad (4)$$

Donde $V_{\text{NaOH B}}$: Volumen de NaOH gastado en el blanco (mL), V_{NaOH} : Volumen de NaOH gastado (mL), m: masa de la resina (g), %H: Porcentaje de humedad de la resina, N_{NaOH} : Normalidad de la solución de NaOH usada para titular (meq/mL).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Equilibrio

Obteniendo las concentraciones en el equilibrio para sistemas con soluciones de distintos valores de concentración inicial, se realizaron los ajustes a los modelos de isoterma de Freundlich y Langmuir, estos ajustes son mostrados en la Fig. 1.

Puede observarse que el modelo de Langmuir es el mejor ajuste para describir el equilibrio del sistema ácido salicílico y resina en un medio de etanol, debido a que presenta un error

estándar de regresión (S) de 12.974 mg/g, mientras que el modelo de Freundlich presenta un error de 24.585 mg/g que es casi el doble del error por el modelo de Langmuir, las isotermas muestran una tendencia favorable para la adsorción del salicilato.

Los parámetros del modelo de Langmuir que fueron obtenidos son: $Q_0=237.4271$ mg/g y $b=8.269984$ L/g. La expresión de la isoterma de Langmuir para este sistema viene dada por (5) y predice una capacidad máxima de adsorción de 237.4271 mg/g.

$$q = \frac{(237.4271)(8.269984)C}{1 + (8.269984)C} \quad (5)$$

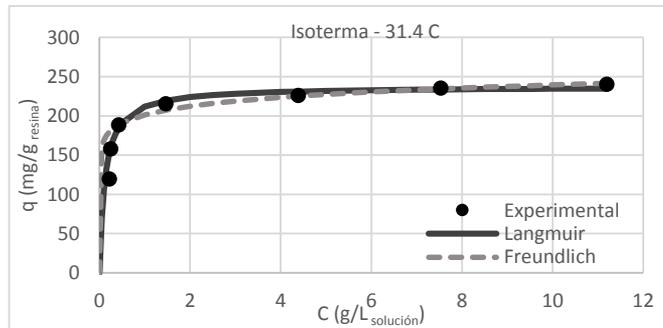


Fig.1. Comparación de los ajustes de los modelos de equilibrio.

A. Mecanismo de Difusión

Los resultados de la prueba interrumpida se observan en la Fig.

2, en ella se puede observar como la tendencia presentada por los datos presenta un cambio súbito al minuto 9, durante la interrupción del proceso. Por lo que un mecanismo de difusión puede ser definido por estos resultados.

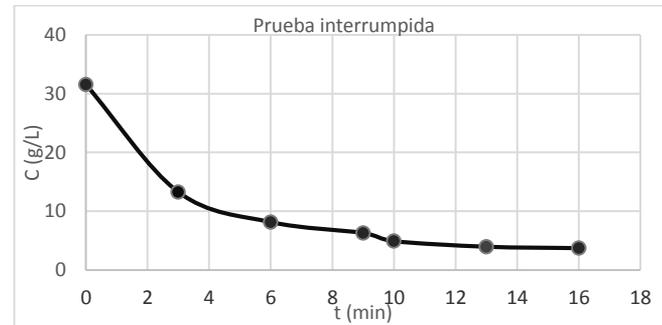


Fig. 2. Gráfico de concentración en la solución contra el tiempo en la prueba interrumpida.

Los modelos de difusión muchas veces se definen en base a un parámetro F, que representa la fracción de la resina que se ha saturado, la definición de F viene dada por (6) [9].

$$F = \frac{C_S - C_{S0}}{C_S^* - C_{S0}} \quad (6)$$

Donde F: fracción de la resina saturada, C_S : concentración de contra-iones en la resina (g/L), C_{S0} : concentración inicial de contra-iones en la resina (g/L), C_S^* : concentración en el equilibrio de contra-iones en la resina (g/L).

El coeficiente de difusión para esta prueba fue obtenido para estimar la fracción de resina saturada (F) del experimento, sin

interrupción del proceso, los modelos usados fueron: el modelo de Vermeulen y el de solución de volumen infinito.

El modelo de solución de volumen infinito viene dado por la ecuación (7), y su velocidad de difusión, conocida como expresión de "fuerza motriz lineal", viene definida por (8) [9]. Este modelo es un modelo desarrollado para una difusión controlada por el mecanismo de partícula.

$$F_i(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_i t \pi^2 i^2}{R^2}\right) \quad (7)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{D_i \pi^2}{R^2} (C_s^* - C_s) \quad (8)$$

Donde D_i : Coeficiente de difusión en la resina para la especie i (mm^2/min), t : tiempo (min), R : radio de la resina (mm).

El modelo de Vermeulen, y la velocidad de difusión de los contra-iones en la resina, conocida como "fuerza motriz cuadrática", vienen dadas por (9) y (10) [3]. Debido al buen ajuste con los datos experimentales, el modelo de Vermeulen también se ha utilizado en otros estudios [19], [23].

$$F_i(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{D_i t \pi^2}{R^2}\right)\right]^{1/2} \quad (9)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{D_i \pi^2}{R^2} \frac{(C_s^{*2} - C_s^2)}{2(C_s - C_{s_0})} \quad (10)$$

La determinación del coeficiente de difusión fue realizada linealizando (9), y realizando el ajuste de curva con los primeros puntos experimentales que mantienen una tendencia lineal, como se ve en (11) [9], ya que si se toman los últimos puntos, la tendencia de línea recta se pierde debido a que el valor de F se estabiliza por el hecho que la resina se ha saturado en su mayoría.

$$\ln(1 - F_{i(t)}^2) = -\frac{D_i \pi^2}{R^2} \cdot t \quad (11)$$

La obtención de la composición de iones en la resina, fue determinada mediante un balance de masa del sistema batch, como se muestra en (12) [9], otros autores han usado el mismo método de cálculo [16], [18].

$$C_s = \frac{V}{R_v} (C_o - C) \quad (12)$$

Donde V : volumen de la solución (mL), R_v : volumen de la resina (mL), C_o : concentración inicial de contra-iones en la solución (g/L), C : concentración de contra-iones en la solución (g/L).

El volumen de la resina fue estimado en base a la masa utilizada de la resina y la densidad de empaquetamiento de la resina, los datos de la densidad de empaquetamiento y el diámetro de partícula de la resina fueron reportados por el fabricante, estos son de 640 g/L y 0.525 mm, respectivamente [24].

El modelo de solución de volumen infinito fue usado como una sumatoria acotada con 1000 términos.

Los ajustes a los modelos pueden observarse en la Fig. 3, junto con el cambio de tendencia de la curva en el minuto 9, confirmando que el proceso es regido por un mecanismo de partículas.

El mismo procedimiento fue realizado para determinar los coeficientes de difusión de los demás experimentos.

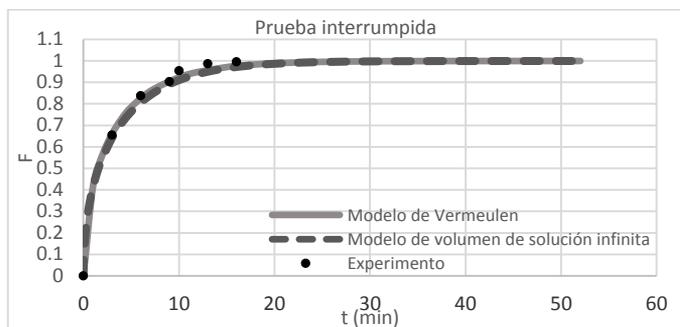


Fig. 3. Curva de saturación de resina para la prueba interrumpida.

B. Efecto del Cambio de las Variables que definen al Sistema

Se seleccionó el modelo propuesto por Vermeulen para la presentación del efecto que causa el cambio en las variables físicas que definen al sistema sobre la cinética del intercambio iónico ya que los datos experimentales mostraron un mejor ajuste este.

1. Concentración

En la tabla II se muestran los coeficientes de difusión obtenidos en los ensayos realizados con distintos valores de concentración inicial de ácido salicílico.

TABLA II. RESULTADOS OBTENIDOS EN EL EXPERIMENTO DE VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN EN LA SOLUCIÓN

Experimento	Masa inicial de ácido salicílico (g)	D (mm ² /min)
1	1.000	1.444x10 ⁻³
2	0.788	0.874x10 ⁻³
3	0.500	1.468x10 ⁻³

Los valores de coeficiente de difusión para este experimento no muestran una relación clara con la variación de la concentración inicial de la solución, esto puede deberse a que las concentraciones usadas para los ensayos sobrepasan el umbral para el que se presenta una tendencia clara del coeficiente de difusión con la concentración. En otras palabras, hay proporcionalidad entre el coeficiente de difusión y la concentración inicial de la solución a concentraciones bajas donde rige una difusión por película [7], pero existe un punto de concentración en donde sí se aumenta la concentración inicial, rige el mecanismo por partícula y la tendencia del coeficiente de difusión ya no es tan clara [10].

Estudios cinéticos con otros compuestos iónicos, usando modelos de difusión por partícula, han llegado a resultados similares, concluyendo que el coeficiente de difusión no depende de la concentración inicial en la solución cuando la difusión es dominada por el mecanismo de partícula [23].

La Fig. 4 muestra los comportamientos de la variable F (fracción de resina saturada) para los 3 ensayos, mientras que la Fig. 5 muestra la concentración dentro de la resina en el tiempo,

donde se puede observar que cada una llega a un valor distinto de equilibrio debido a las diferentes concentraciones iniciales en la solución.

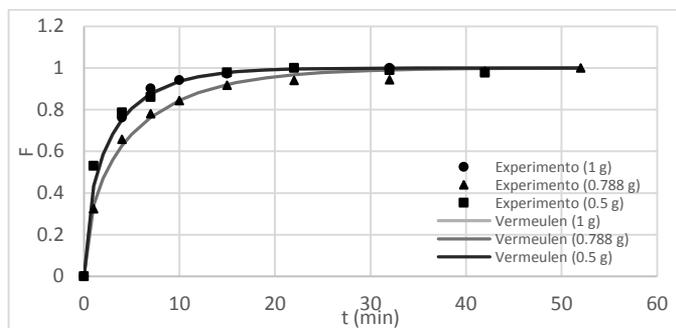


Fig. 4. Efecto de la variación en la concentración inicial de la solución en el factor de saturación la resina.

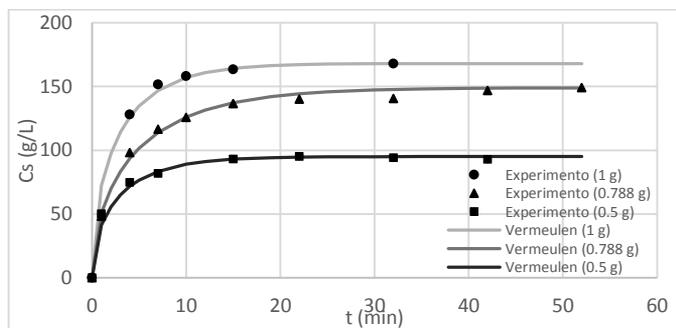


Fig. 5. Efecto de la variación en la concentración inicial de la solución en la concentración de contra-iones en la resina.

2. Temperatura

En la tabla III se muestran los coeficientes de difusión para los ensayos realizados a distintos valores de temperatura. En dicha tabla se puede observar como un incremento en la temperatura implica en un incremento del coeficiente de difusión de los contra-iones.

TABLA III. TEMPERATURAS FIJADAS Y COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DETERMINADOS PARA EL EXPERIMENTO DE VARIACIÓN EN LA TEMPERATURA DEL SISTEMA

Experimento	T (C)	D (mm ² /min)	T (K)
6	31.4	1.658x10 ⁻³	304.55
4	40	2.042x10 ⁻³	313.15
5	50	2.503x10 ⁻³	323.15

A partir de los datos mostrados en la tabla III se realizó un ajuste matemático para determinar si el comportamiento con la temperatura del proceso de difusión se apegaba al modelo presentado por Arrhenius. Los datos obtenidos en la regresión se muestran en la tabla IV.

TABLA IV. PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS PARA EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Parámetros	Valor
Ea (J/mol)	18084.998
Ea (kcal/mol)	4.321
ln(D ₀)	0.745
D ₀ (mm ² /min)	2.106

La expresión de Arrhenius que predice el coeficiente de difusión como función de la temperatura queda expresada por (13).

$$D = 2.106 \cdot e^{\left(-\frac{18084.998}{RT}\right)} \quad (13)$$

La Fig. 6 presenta las curvas de F vs t para el mismo sistema a diferentes temperaturas, en ella se puede observar que al incrementar la temperatura, la saturación de la resina ocurre más rápido, lo cual es congruente con el aumento del coeficiente de difusión con la temperatura.

En la Fig. 7 se muestra el comportamiento de la concentración de contra-iones dentro de la resina, se puede notar que el incremento de la temperatura aumenta el valor de concentración en el equilibrio en la resina. Es decir que al incrementar la temperatura en 20 °C, incrementa la recuperación del ácido salicílico en 12.16%

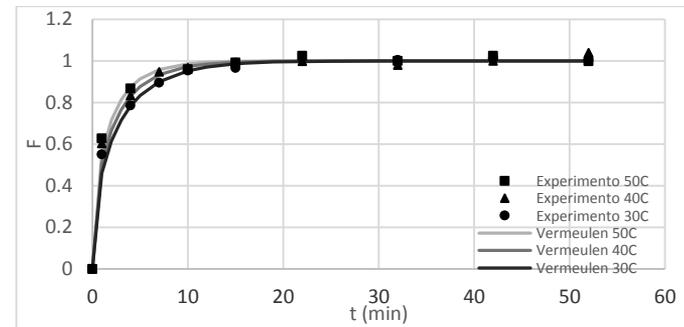


Fig. 6. Efecto de la variación de la temperatura en el comportamiento del factor de saturación para la resina.

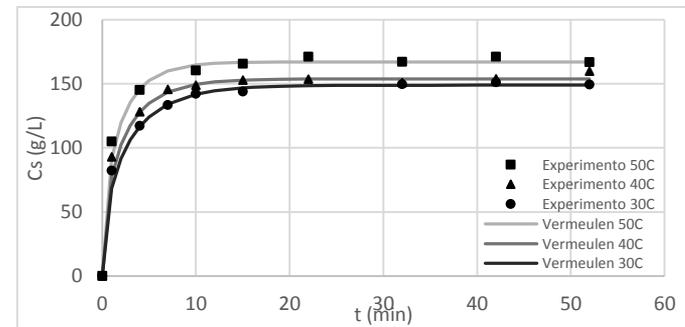


Fig. 7. Efecto de la variación de la temperatura en la concentración de contra-iones en la resina en el tiempo.

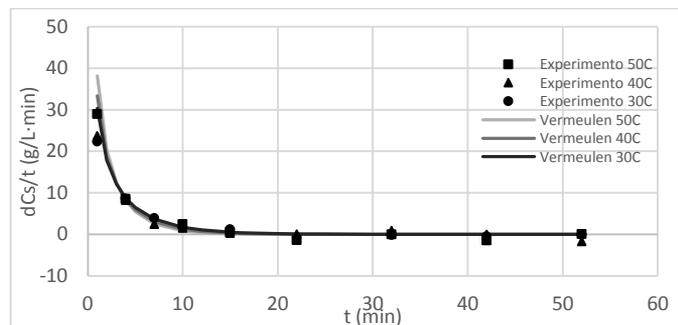


Fig. 8. Efecto de la variación de la temperatura en el proceso de la difusión de contra-iones en la resina en el tiempo.

En la Fig. 8 se puede observar como al incrementar la temperatura del sistema los contra-iones tienden a difundirse ligeramente más rápido, reduciéndose el tiempo en el que el flujo de contra-iones se vuelve nulo al incrementar la temperatura. Si bien existe una mejora en la difusión del salicilato, esta no es tan significativa debido a que el proceso de transferencia de iones, así como los procesos de transferencia de masa, presenta valores bajos de energía activación, entre 3 a 10 kcal/mol [7] o de 5 a 20 kJ/mol [25], lo cual provoca que la relación con la temperatura sea menos significativa [26]. Este resultado es similar al obtenido en otro estudio [19].

3. Grado de agitación del Sistema

En la tabla V se muestran los coeficientes de difusión para dos sistemas que presentan diferentes grados de agitación, en esta se puede observar que el coeficiente de difusión incrementa al haber una mejor agitación en el sistema.

TABLA V. VALORES DE COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA DISTINTOS TIPOS DE AGITACIÓN

Experimento	Tipo de agitación	D (mm ² /min)
2	Orbital	0.874 x10 ⁻³
6	Agitador Magnética	1.658 x10 ⁻³

Una agitación más intensa en el sistema permite que el grosor de la capa de fluido que rodea al pellet tienda a disminuir, reduciéndose la oposición que esta presenta a la transferencia de iones, favoreciendo la difusión de contra-iones en la resina [10].

La Fig. 9 muestra las curvas de F contra el tiempo para los ensayos con diferente agitación. Se puede observar que la resina se satura más rápido en sistemas con buena agitación, por otro lado en la figura 10 se puede observar que concentración final de iones dentro de la resina no se ve afectada por la agitación, lo que implica que la agitación no tiene influencia sobre el porcentaje de recuperación del ácido salicílico. El comportamiento de la velocidad de difusión del ion salicilato en la resina para distintos grados de agitación en la resina es mostrado en la Fig. 12, donde el sistema con mejor agitación es el que presenta mayor velocidad.

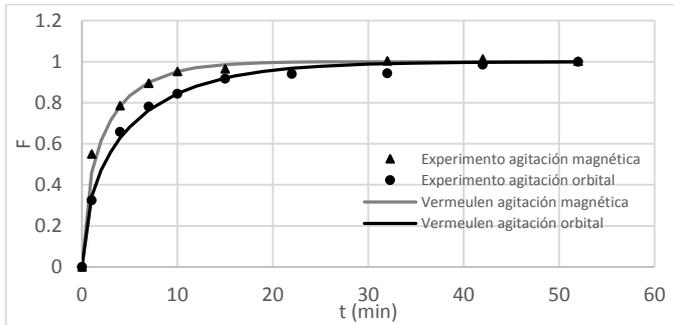


Fig. 9. Comportamiento del factor de saturación de la resina para distintos grados de agitación dentro del sistema.

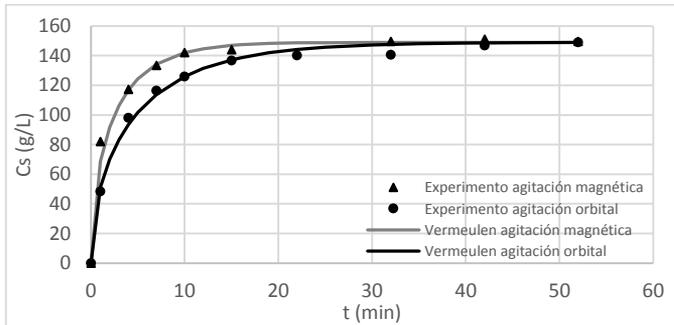


Fig. 10. Comportamiento de la concentración de contra-iones en la resina para distintos grados de agitación dentro del sistema.

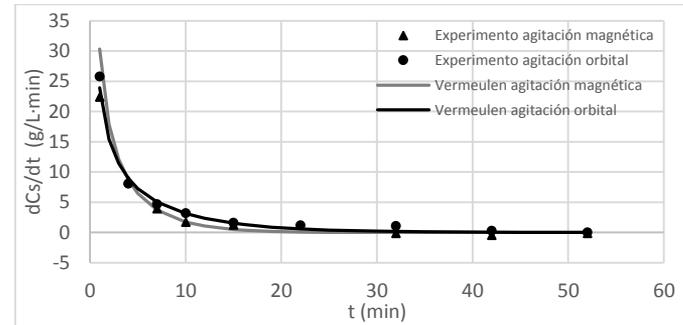


Fig. 11. Comportamiento de la difusión de contra-iones en la resina para distintos grados de agitación dentro del sistema.

4. Influencia de Pretratamiento en la Resina

En la tabla VI se muestran los coeficientes de difusión para dos procesos de intercambio iónico, uno trabajado con una resina pre-tratada y el otro con resina sin pre-tratar.

TABLA VI. VALORES DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA UN SISTEMA CON RESINA SIN TRATAMIENTO PREVIO Y OTRO CON TRATAMIENTO PREVIO

Experimento	Tratamiento previo	D (mm ² /min)
2	No	0.874x10 ⁻³
7	Si	1.559x10 ⁻³

La finalidad de realizar un tratamiento previo fue la homogenización de los contra-iones presentes originalmente en los sitios activos de la resina, mediante un reemplazo de estos por iones con una menor energía de activación,

permitiendo una disminución en el valor de esta en la resina, favoreciendo la retención de una mayor cantidad de los contra-iones en la resina.

En la Fig. 12 se observa como el pretratamiento favorece la transferencia iónica presentándose una mayor velocidad de difusión de contra-iones en las partículas de la resina, la cual puede observarse, también, en la Fig. 14. Sin embargo, aunque la velocidad de difusión es mayor, no se presenta variación en el valor final de concentración de contra-iones en la resina como se puede observar en la Fig. 13; probablemente, esto se debe a que el ion salicilato tiene la capacidad de desplazar a los contra-iones presentes en la resina originalmente en la resina, por lo que aunque se disminuyan los valores de energía para los sitios activos, la retención de contra-iones será la misma.

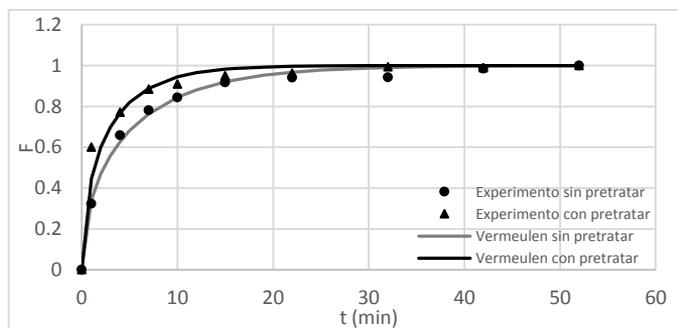


Fig. 12. Comportamiento del factor de saturación en la resina para un sistema con resina pre-tratada y otra sin pre-tratar.

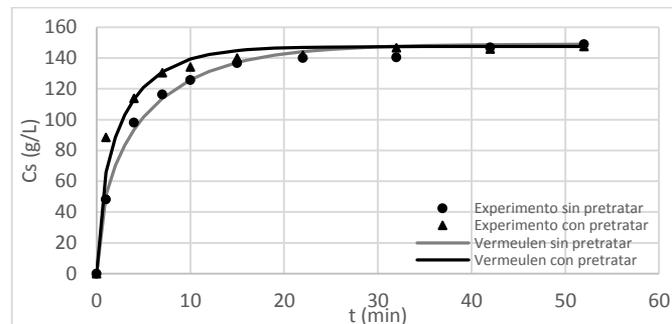


Fig. 13. Comportamiento de la concentración de contra-iones en la resina para un sistema con resina pre-tratada y otra sin pre-tratar.

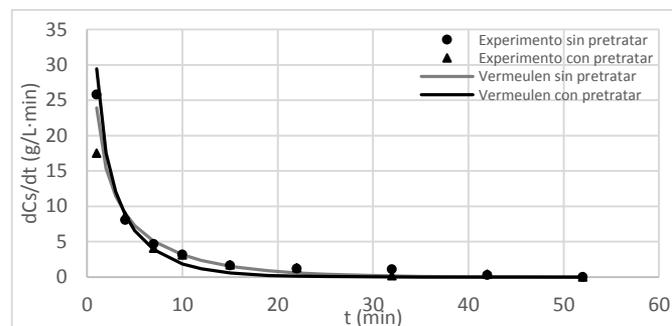


Fig. 14. Comportamiento de la difusión de contra-iones en la resina para un sistema con resina pre-tratada y otra sin pre-tratar.

5. Efecto de la Competición de iones en los Sitios Activos

En la tabla VII se muestran los coeficientes de difusión para dos procesos sometidos a las mismas condiciones físicas, la única variante entre ellos fue la presencia o ausencia de fenol en la solución, puede notarse que el coeficiente de difusión presenta una variación menor al 10% por lo que no hay efecto directo del fenol sobre la difusión de iones.

TABLA VII. VALORES DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA UN SISTEMA CON FENOL Y OTRO EN AUSENCIA DE FENOL

Experimento	Presencia de fenol	D (mm ² /min)
2	No	0.874x10 ⁻³
8	Si	0.955x10 ⁻³

En la Fig. 15, Fig. 16 y Fig. 17 se puede observar que no hay competencia de iones. Este comportamiento puede deberse a la poca acidez y disociación presentada por el fenol, lo cual permite que la selectividad del proceso se incline exclusivamente por ácido salicílico.

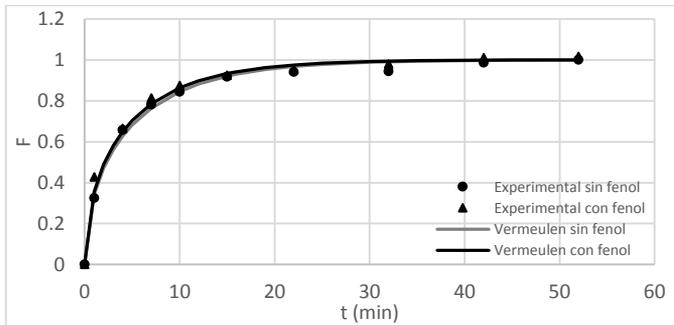


Fig. 15. Comportamiento del factor de saturación en la resina para un sistema en presencia de fenol y en ausencia del mismo.

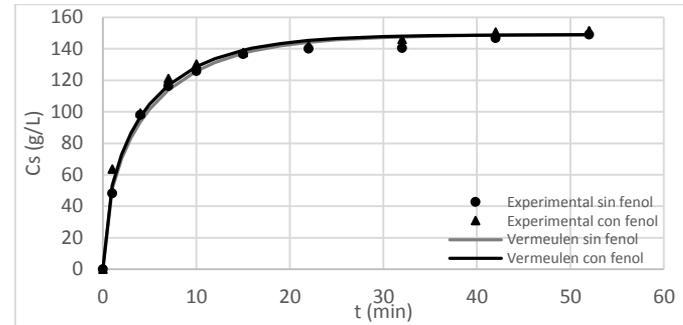


Fig. 16. Comportamiento de la concentración de contra-iones en la resina para un sistema en presencia de fenol y en ausencia del mismo.

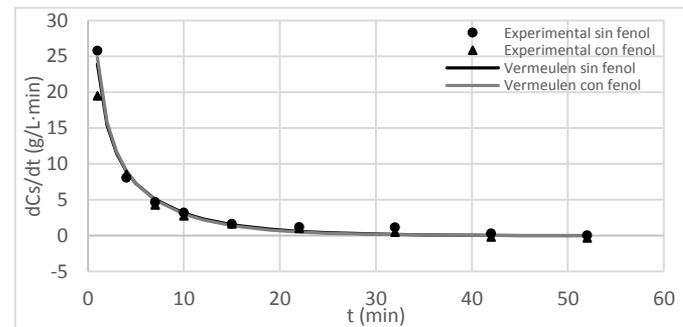


Fig. 17. Comportamiento de la difusión de contra-iones en la resina para un sistema en presencia de fenol y en ausencia del mismo.

C. Propiedades de la Resina

La masa de la resina obtenida tras el proceso de secado descrito en el literal E de la sección anterior fue de 2.2512 g, obteniéndose un porcentaje de humedad de la resina de 54.97%. El fabricante reporta en la hoja técnica un porcentaje de humedad entre 50 y 60% [21].

En la tabla VIII se pueden observar los valores de volumen gastado durante la titulación ácido-base, realizado para determinar la máxima capacidad de intercambio iónico.

TABLA VIII
VOLUMEN DE HIDROXIDO DE SODIO (0.0957 N) GASTADO

Muestra	Volumen (mL)
Blanco	20.1
1	17.3
2	17.3
3	17.6

El promedio de las 3 titulaciones fue de 17.4 mL, el valor de la capacidad máxima de intercambio iónico, determinado haciendo uso de la ecuación (4), fue de 5.57 meq/mL.

IV. CONCLUSIONES

- La temperatura no es una variable de operación significativa, ya que el aumento de la velocidad de difusión es poco con respecto al de la temperatura. Esto se debe a que la energía de activación obtenida de la expresión de Arrhenius (4.32 kcal/mol) es baja; además que la mayoría de las resinas de intercambio iónico no pueden exceder una temperatura de 100 °C. Sin embargo, el coeficiente de difusión tiende a aumentar cuando se presenta un incremento de temperatura, favoreciendo la transferencia de contra-iones a la resina; el comportamiento mostrado por el coeficiente de difusión se ajusta correctamente a la ley de Arrhenius.
- El incremento del grado de agitación en el sistema aumenta

el coeficiente de difusión causando una transferencia de contra-iones más veloz, Sin embargo, la cantidad de ácido salicílico recuperado es la misma.

- El pretratamiento de la resina para el intercambio iónico del salicilato no tiene un efecto en la retención de contra-iones en la resina, pero si permite que la difusión de iones sea más veloz.
- La presencia de fenol en el sistema no afecta el intercambio de iones entre el ácido salicílico y la resina. La selectividad de la resina favorece únicamente al salicilato debido a que las interacciones iónicas con el fenol no son lo suficientemente fuerte como para desplazar al ion salicilato.
- Se ha demostrado que la recuperación del ácido salicílico por resinas de intercambio iónico es un método viable, en las condiciones estudiadas en este trabajo. Por lo tanto es un método con potencial para introducir una modificación el proceso de Kolbe-Schmitt.

V. RECOMENDACIONES

- Puede comenzarse a trabajar en pruebas de laboratorio en continuo (curva de ruptura, pruebas de separación en lecho fijo).
- Es recomendable un estudio de factibilidad técnica y económica para determinar la implementación de resinas de intercambio iónico como agente separador del salicilato en la producción industrial de ácido salicílico.

VI. REFERENCIAS

- [1] F. Alvarez, R. Alvarez, J. Coca, J. Sandeux, "Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes", *Journal of membrane science*, vol. 123, pp. 61-69, 1997.
- [2] G.T. Austin, Pharmaceutical Industry, in *Shreve's Chemical Process Industries*, Fifth Edition, McGraw-Hill, New York, 1985.
- [3] R.E. Kirk and D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, 1995.
- [4] D. Raucq, G. Pourcelly and C. Gavach, Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electro-electrodialysis and electrodialysis on membrane bipolar, *Desalination*, 91 (1993) 163-175.
- [5] M. A. M. Aboul-Soud , K. Cook , G. J. "Loake, Measurement of Salicylic Acid by a High-Performance Liquid Chromatography Procedure Based on Ion-Exchange", *Chromatographia*, vol. 59 (No 1/2), 2004.
- [6] P. Yuan, J. Cai, J. Gong, X. Deng, " Study on elution ability of salicylic acid on ion exchange resins in supercritical carbon dioxide", *Front. Chem. Eng. China*, vol. 3 (1), pp. 2-7, 2009.
- [7] F. G. Helfferich, *Ion Exchange*, Toronto: General Publishing Company, 1995.
- [8] Inamuddin y M. Luqman, *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, New York: Springer, 2012.
- [9] J. F. Richardson, J. H. Harker y J. R. Backhurst, *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol. 2: Particle Technology and Separation Processes*, Oxford: Elsevier, 2002.
- [10] W. Rieman y H. Walton, *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, New York: Pergmon Press Inc, 1970.
- [11] National Center for Biotechnology Information, "Salicylic acid", [En línea]. Available: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/338?from=summary>. [Último acceso: 28 Febrero 2015].
- [12] US Pharmacopeia, "USP Salicylic Acid Tablets RS Lot Q0D200" [En línea]. Available: http://www.usp.org/sites/default/files/usp_pdf/EN/referenceStandards/salicylicAcidTabletsLotQ0D200.pdf. [Último acceso: 25 Febrero 2015].
- [13] I. Ahmad y F. Vaid, "Determination of benzoic acid and salicylic acid in commercial benzoic and salicylic acids ointments by spectrophotometric method", *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, vol. 22, nº 1, pp. 18-22, 2009.
- [14] Louisiana State University, "Chemical Properties - Salicylic Acid" [En línea]. Available: <http://www.uolab.lsu.edu/documents/crystallizer.xls>. [Último acceso: 25 Febrero 2015].
- [15] Q. Hu, Y. Meng, T. Sun, Q. Mahmood, D. Wu, J. Zhu y G. Lu, "Kinetics and equilibrium adsorption studies of dimethylamine (DMA) onto ion-exchange resin", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, pp. 677-681, 2011.
- [16] I.-H. Lee, Y.-C. Kuan y J.-M. Chern, "Equilibrium and kinetics of heavy metal ion Exchange", *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, vol. 38, pp. 71-84, 2007.
- [17] M. M. Nasef, H. Saidi, Z. Ujang y K. Z. Mohd Dahlan, "Removal of metal ions from aqueous solutions using crosslinked polyethylene-graftpolystyrene sulfonic acid adsorbent prepared by radiation grafting", *Journal of the*

- Chilean Chemical Society*, vol. 55, nº 4, pp. 421-427, 2010.
- [18] W. Wang y V. Fthenakis, "Kinetics study on separation of cadmium from tellurium in acidic solution media using ion-exchange resins", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 125, pp. 80-88, 2005.
- [19] F. Parada, D. Dreisinger E I y Wilkomirsky, "Evaluación de Resinas de Intercambio Iónico para el Control del Hierro en Soluciones de Electro-obtención de Cobre", *Revista de metalurgia de Madrid*, pp. 331-339, 2010.
- [20] E. H. Ramos, Reporte Técnico Final: Separación del Ácido Anacárdico, San Salvador: Dirección de Investigación de la Universidad Centroamericana "José Simeón Cañas", 2015.
- [21] ASTM International, ASTM Standard D2187-94, Standard Test Methods for Physical and Chemical Properties of Particulate Ion Exchange Resins, West Conshohocken: ASTM International, 1998.
- [22] The Japan Food Chemical Research Foundation, "Ion Exchange Resins", 2000. [En línea]. Available: [http://www.ffcr.or.jp/zaidan/ffcrhome.nsf/7bd44c20b0dc562649256502001b65e9/916cae3da5a8a11b49256f320018877f/\\$file/d203.pdf](http://www.ffcr.or.jp/zaidan/ffcrhome.nsf/7bd44c20b0dc562649256502001b65e9/916cae3da5a8a11b49256f320018877f/$file/d203.pdf). [Último acceso: 7 Abril 2015].
- [23] M. Trgo, J. Perić y N. V. Medvidović, "A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead—modified zeolite-clinoptilolite systems", *Journal of hazardous materials*, vol. 136, nº 3, pp. 938-945, 2006.
- [24] Dow Chemical Company, "Dowex Marathon WBA Ion Exchange Resin Engineering Information", 2002. [En línea]. Available: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCO M/dh_003c/0901b8038003c142.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01691.pdf&fromPage=GetDoc. [Último acceso: 15 Marzo 2015].
- [25] G. S. Cáceres, "Introducción a la hidrometalurgia", 2007. [En línea]. Available: <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>. [Último acceso: 26 Julio 2015].
- [26] D. S. Wilkinson, *Mass Transport in Solids and Fluids*, Cambridge: Cambridge University Press, 2000.