

720746



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO  
EN LA INDUSTRIA LACTEA Y SU  
POSIBLE APLICACION EN  
OTRAS INDUSTRIAS.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
LUIS ENRIQUE NOREÑA FRANCO

MEXICO, D. F.

1989



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis  
ADD Mt-212  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC 1989



JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE:            PROF. ENRIQUE GARCIA GALIANO PEREZ  
VOCAL:                    PROF. JESUS GONZALEZ PEREZ  
SECRETARIO:            PROF. LIN MORENO AÑORVE  
1er. SUPLENTE:        PROF. JOSE ALEJANDRO BAEZA  
2do. SUPLENTE:        PROF. FERNANDO LEON CEDENO

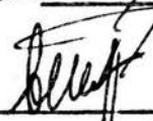
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

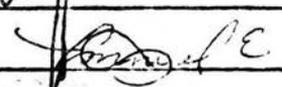
PLANTA DE LA CIA. NESTLE S.A. EN OCOTLAN, JAL. Y  
BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA:

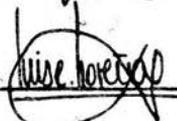
Q. ENRIQUE GARCIA GALIANO PEREZ 

SUPERVISORES TECNICOS:

I. Q. ANDRES MARTINEZ KAHN 

I. Q. MANUEL ENRIQUEZ ESPINOSA 

SUSTENTANTE:

LUIS ENRIQUE MOREÑA FRANCO 

## I - INDICE

II -	INTRODUCCION.	2
III -	PRINCIPALES CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.	
	1. GENERALIDADES	3
	2. ANTECEDENTES HISTORICOS	5
	3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES	6
	4. PREPARACION	8
	5. CAPACIDAD	10
	6. EQUILIBRIO	11
IV -	PRINCIPALES COMPONENTES MINERALES DE LA LECHE DE VACA Y SU ACCION EN EL SER HUMANO.	
	1. COMPONENTES MINERALES	13
	2. ACCION EN EL ORGANISMO	14
V -	APLICACION DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO EN LA INDUSTRIA LACTEA. DESMINERALIZACION DEL SUERO LACTEO.	17
VI -	EQUIPO EN EL QUE SE EFECTUARON LAS EXPERIENCIAS PRACTICAS Y CONDICIONES DE TRABAJO.	19
VII -	RESULTADOS OBTENIDOS.	29
VIII -	ANALISIS DE LOS RESULTADOS.	32
IX -	POSIBLES APLICACIONES EN OTRAS INDUSTRIAS.	
	1. FUNDAMENTOS	42
	2. TRATAMIENTO DE AGUAS	43
	3. HIDROMETALURGIA	48
	4. INGENIERIA NUCLEAR	52
	5. PETROQUIMICA	56
	6. MANUFACTURA FARMACEUTICA	61
	7. FERTILIZANTES	65
	8. ALIMENTOS	73
X -	CONCLUSIONES.	75
XI -	BIBLIOGRAFIA.	77

Cuando se hace referencia a las resinas de intercambio iónico, la mayor parte de la gente que tiene noticia de ellas piensa que están destinadas al proceso de tratamiento de aguas; en el cual, son efectivamente, de gran importancia. Sin embargo, son una de las herramientas con más alternativas y potencialidad con que cuenta la industria moderna. De empleo aún incipiente, dadas sus características que les confieren una gran versatilidad, constituyen toda una promesa de posibilidades.

La finalidad del presente trabajo es presentar una breve descripción de dichas características. Observar su funcionamiento en un campo particular, la desmineralización del suero lácteo, proceso que se sigue para la elaboración de leches maternizadas. Tan solo dentro de éste aspecto han resultado de gran utilidad, debido a una serie de ventajas, gracias a las cuales ahora un recién nacido puede disponer de una alimentación adecuada, muy similar a la natural, incluso en propiedades organolépticas. Estos resultados altamente satisfactorios se pueden también repetir en muchos otros problemas en los más diversos campos. Se dan los fundamentos generales para lograrlo, además de ejemplos de su aplicación.

El intercambio iónico es un campo donde hoy en día se trabaja implementando nuevas tecnologías. Por ello es importante que México busque actualizarse en ellas, así como en otras que hoy son de vanguardia, como un camino para garantizar su desarrollo y avanzar en la independencia tecnológica.

### III. PRINCIPALES CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO.

#### 1. GENERALIDADES.

En general, los intercambiadores iónicos son materiales de diversa índole capaces de transportar y sustituir iones, tanto aniones como cationes. Son de diversa índole tanto por su composición, como por su estructura interna y su estado físico, ya que si bien predominan los del tipo sólido - la mayoría de ellos a su vez, geles - también algunos son líquidos.

Los del tipo sólido pueden ser minerales carboníferos u otro tipo de intercambiadores inorgánicos, tanto naturales como sintéticos. También pueden ser intercambiadores orgánicos, básicamente membranas e resinas. Se constituyen por un material de soporte que le confiere propiamente su estructura, llamado también "ión fijo". Los "iones móviles" son aquellos que se encuentran asociados a los iones fijos y que serán intercambiados durante el proceso por iones de la misma carga y que deseen ser removidos de la solución problema.

En los intercambiadores líquidos, el intercambio ocurre a través de fases líquidas inmiscibles, tales como agua y keroseno, tricloroetileno, cloroformo e xileno.

Para que el material sea el adecuado, debe contener sitios e grupos funcionales afines a los iones que se desea separar mediante el reemplazo de los iones asociados al material. Estos sitios e grupos funcionales de intercambio deben encontrarse en un número razonablemente alto y ser accesibles

a los iones. El material debe ser insoluble en agua e en los disolventes empleados. No debe descomponerse ni física ni químicamente. Debe ser durable en un amplio range de condiciones. Idealmente no debe ser afectado por ácidos e bases fuertes, por sales concentradas e por sustancias oxidantes e reductoras. Además, debe estar disponible en forma práctica.

Dejando a un lado las membranas de intercambio iónico, por su naturaleza muy particular, una comparación entre los diferentes intercambiadores favorece a las resinas. Sus ventajas son su alta capacidad de intercambio, su duración y su estabilidad química y mecánica. Además, hay gran cantidad de opciones para su selección. Pero lo más importante es el conjunto en sí de ventajas: Los intercambiadores inorgánicos poseen mayor estabilidad térmica y algunos de ellos son muy selectivos. Los carbonos son relativamente más baratos; en cantidad son más económicos pero no así el proceso global, ya que son más ineficientes. En los intercambiadores líquidos la difusión es más fácil; sin embargo, la separación de las fases es más difícil y siempre se pierde algo del material de intercambio, especialmente cuando este no es completamente insoluble en agua.

Las resinas son geles típicos, su estructura, llamada también "matriz" es irregular y consiste en cadenas macromoleculares de hidrocarburos. Estas son hidrofóbicas y contienen grupos iónicos como:

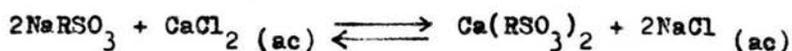


para intercambio de cationes, y:

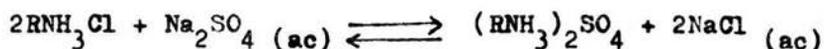


para intercambio de aniones.

Una reacción típica de intercambio catiónico es:



y una reacción típica de intercambio aniónico es:



## 2. ANTECEDENTES HISTORICOS.

El intercambio iónico es un fenómeno que ocurre frecuentemente en la naturaleza. La referencia más antigua sobre su uso por el hombre tal vez sea la Biblia. Según narra ésta en el Exodo, en cierta ocasión, el pueblo judío guiado por Moisés no podía beber de ciertas aguas amargas, por lo que invocaron a su Dios quien entregó a Moisés un árbol que introdujeron al agua y la volvió dulce. Este fue seguramente un proceso de intercambio iónico para desalinizar el agua. Fuera de que se crea o no en éste milagro, lo cierto es que los pueblos antiguos tenían conocimiento de que se podían mejorar las propiedades del agua con algunas muy determinadas arenas y resinas naturales.

Fue hasta 1845 en que el intercambio iónico se reconoció como un proceso fisicoquímico por los ingleses Thompson y Way quienes trabajaron con minerales carboníferos. Los materiales responsables del fenómeno fueron identificados principalmente por Lemberg, y posteriormente por Wiegner, como zeolitas, glauconitas, arcillas y ácidos húmicos.

El empleo a escala comercial de éste fenómeno comenzó en Alemania en 1905, por el químico Gans quien encontró que los aluminosilicatos pueden ablandar el agua y eliminar el calcio que formaba escamas en los jarabes.

En 1935, Adams y Helmes descubrieron las resinas sintéticas de intercambio iónico al encontrar que el material de los discos de fonógrafo presentaba éstos fenómenos. Comenzaron a partir de entonces las síntesis de nuevas resinas con mejores propiedades. En 1940 se implementaron las primeras resinas comerciales con matriz de fenolformaldehído. En 1948 se desarrollaron las resinas con matriz de estireno y las resinas acrílicas. La primera operación comercial de intercambiadores líquidos tuvo lugar en 1957. En 1959 se produjeron las resinas macrorreticulares.

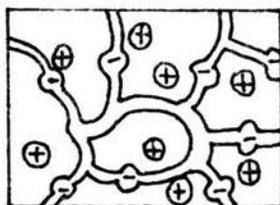
A partir de mediados del siglo XX comienzan a emplearse las resinas en múltiples campos y desde entonces su uso se ha ido incrementando al igual que sus posibles aplicaciones futuras.

### 3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.

La estructura de las resinas recibe el nombre de "matriz", la cual está formada por cadenas de hidrocarburos con determinado grado de entrecruzamiento. Dependiendo de la estructura química del compuesto de que se parte para la elaboración de las resinas, existirán resinas de tipo fenólico, acrílicas, poliestirénicas, etc.; es decir, compuestos capaces de ser polimerizados.

Mientras mayor es el grado de entrecruzamiento, mayor es su estabilidad mecánica y química. El entrecruzamiento también determina el espesor de la malla y la movilidad de los iones móviles. Si el grado de entrecruzamiento es muy alto (30 - 40 % del contenido de polímero) la resina es tan cerrada que con ella nunca podrán efectuarse buenas separaciones. Si

per el contrario, el entrecruzamiento es muy bajo (2 - 6 % del contenido de polímero), la resina es poco estable.



Estructura de una resina.

—⊕— ión fijo (matriz con cargas unidas)

⊕ ión móvil

Son "heteropéreas", ya que el espesor de la malla no es uniforme, y tienen cierto grado de elasticidad. Los grupos hidrofílicos se logran introduciendo grupos iónicos como

$\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ; aunque el entrecruzamiento hace que las resinas sean prácticamente insolubles. Las "perlas" de resina son virtualmente macromoléculas individuales y para disolverlas se necesitarían romper los enlaces carbono-carbono. De allí su durabilidad. La mayor parte de las resinas son aceptablemente estables, excepto en presencia de agentes oxidantes y reductores fuertes y a temperaturas mayores a los  $100^\circ\text{C}$ .

Un aspecto importante es la fuerza de acidez o basicidad de los grupos iónicos asociados. Grupos débilmente ácidos (como  $\text{COO}^-$ ) se ionizan sólo a un pH elevado. Grupos débilmente básicos (como  $-\text{NH}_3^+$ ) sólo se ionizan a un pH muy bajo. En caso contrario forman grupos sin carga, estables.

De la granulometría (tamaño de partículas) dependerá la velocidad de flujo en ella, Si el diámetro de partículas es muy grande (más de 1 mm) la velocidad de flujo del disolvente será mayor, pero la resina será quebradiza. Si las partículas son muy pequeñas (menos de 0.04 mm) el flujo será muy lento y se puede obstruir la columna.

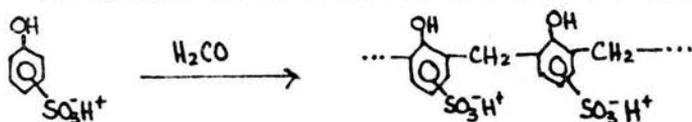
#### 4. PREPARACION.

En la industria generalmente se compran las resinas ya elaboradas. Las resinas se preparan básicamente por condensación y por adición, teniéndose que las variedades posibles son prácticamente infinitas. Las resinas de condensación son de escasa resistencia térmica, frecuentemente no resisten temperaturas mayores de 40 a 60 °C. Las resinas de adición son más resistentes a la temperatura y son perlas regulares de tamaño homogéneo.

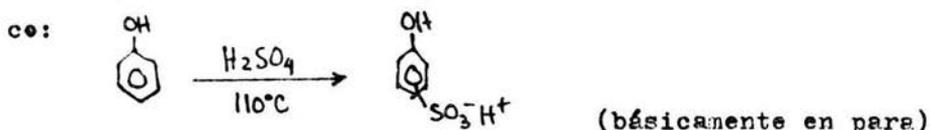
#### A- Polimerización por condensación.

##### Intercambiadores catiónicos.

Un ejemplo de la síntesis por condensación de resinas es



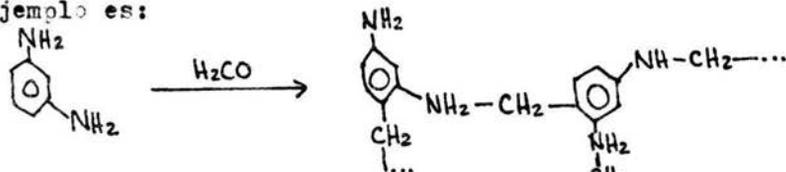
efectuado entre un derivado sulfónico del fenol y formaldehído. El grupo sulfónico se puede introducir con ácido sulfúrico:



Los grupos iónicos también se pueden introducir después de la polimerización. El grado de entrecruzamiento obtenido depende del tiempo de reacción.

Intercambiadores aniónicos.

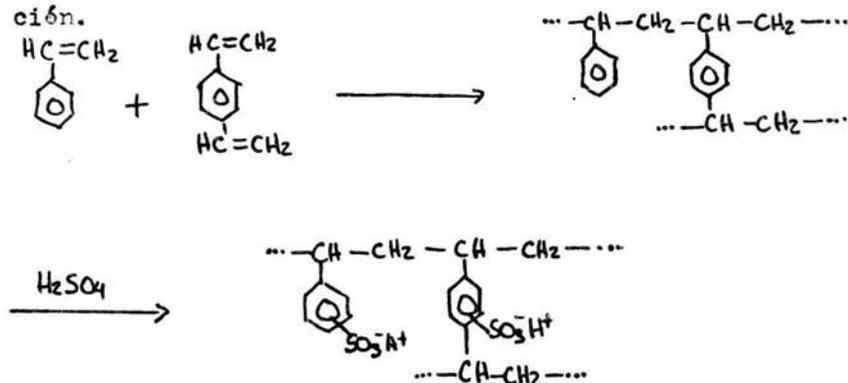
Un ejemplo es:



El grado de entrecruzamiento depende de la proporción de formaldehído empleada.

B- Polimerización por adición.Intercambiadores catiónicos.

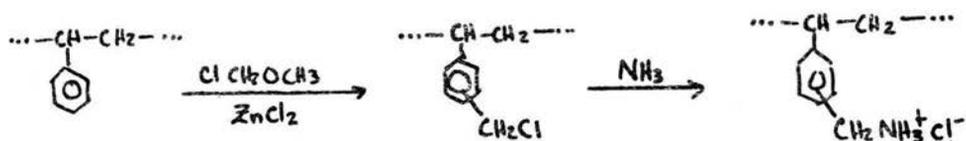
Los más importantes son los poliestirenos entrecruzados con grupos sulfónicos introducidos después de la polimerización.



El divinilbenceno se emplea como agente de entrecruzamiento.

Intercambiadores aniónicos.

También los más importantes se producen a partir de estireno. El proceso de polimerización es igual al anterior y posteriormente se introduce el grupo básico:



En este ejemplo se efectúa una clorometilación del poliestireno y después una reacción con amoníaco u otra amina.

## 5. CAPACIDAD

Una de las propiedades más importantes de cualquier intercambiador iónico es su capacidad para intercambiar iones. Según el aspecto que nos interese hay diferentes tipos de capacidades (capacidad máxima, capacidad aparente, capacidad gravimétrica, capacidad volumétrica, etc.), pero con el término simple "capacidad" empleada comúnmente se hace referencia al número de miliequivalentes iónicos que son intercambiados en una resina por unidad de peso o de volumen (meq/g o meq/ml). Es importante establecer si está expresada en función del peso seco o del peso húmedo. Su valor se puede obtener por titulación. La capacidad permite conocer la cantidad de iones que serán intercambiados por la resina y permite predecir en qué momento se habrá agotado ésta.

Quando se agota una resina (su capacidad), es necesario regenerarla, es decir, se debe desplazar los iones que se han absorbido y reemplazarlos por nuevos iones móviles. Se debe buscar una resina tal, que después de sucesivas operaciones de regeneración su capacidad se altere en grado mínimo.

Los iones móviles de una resina se intercambiarán por otros iones de la misma carga, por los que la resina presenta diferente afinidad dependiendo de la electronegatividad o e-

lectropositividad de estos iones. A éste fenómeno se le llama selectividad. Así, en una resina catiónica, la selectividad o la afinidad por los iones intercambiables aumenta en el orden siguiente:  $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+ < \text{Cd}^{++} < \text{Mn}^{++} < \text{Mg}^{++} < \text{Zn}^{++} < \text{Ni}^{++} < \text{Ca}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Al}^{+++} < \text{Ce}^{++++}$ , y del mismo modo en la resina aniónica:  $\text{OH}^- < \text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{HSO}_4^- < \text{I}^-$ .

## 6. EQUILIBRIO.

Las reacciones de intercambio iónico son prácticamente todas, reversibles; por lo que presentan un equilibrio químico. La reacción para el equilibrio de intercambio catiónico será:  $\text{AR} + \text{B}^+ \rightleftharpoons \text{BR} + \text{A}^+$  (por ejemplo  $\text{RSO}_3\text{H} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaRSO}_3 + \text{HCl}$ ), y se puede expresar en función de una constante de equilibrio también llamada constante de selectividad porque con ella se puede inferir la afinidad de la resina por los diferentes iones. La constante de equilibrio para la reacción anterior es:

$$K_A^B = \frac{[\text{BR}][\text{A}]}{[\text{AR}][\text{B}]} \quad \text{y para el ejemplo: } K_H^{\text{Na}} = \frac{[\text{NaRSO}_3][\text{HCl}]}{[\text{RSO}_3\text{H}][\text{NaCl}]}$$

En soluciones diluidas la actividad es prácticamente igual a la concentración y las expresiones anteriores se pueden reducir a la forma:  $K_A^B = \left(\frac{\text{A}}{\text{B}}\right)_o \left(\frac{\text{B}}{\text{A}}\right)_r$ , donde  $\left(\frac{\text{A}}{\text{B}}\right)_o$  es la relación de concentraciones en la solución y  $\left(\frac{\text{A}}{\text{B}}\right)_r$  es la relación de concentraciones en la resina.

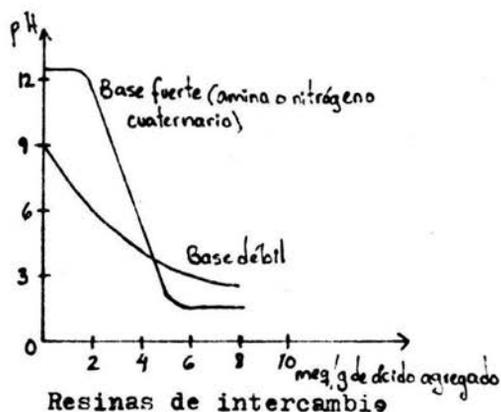
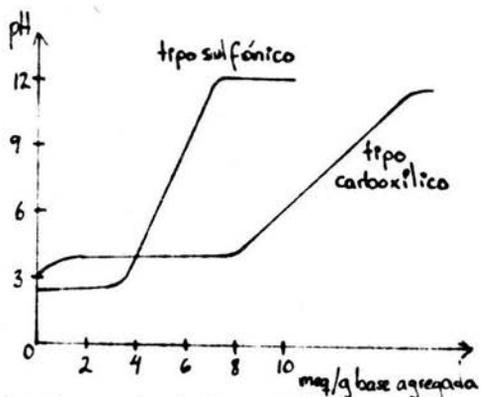
Así, en la reacción para el equilibrio de intercambio aniónico:  $\text{RC} + \text{D}^- \rightleftharpoons \text{RD} + \text{C}^-$

(por ejemplo  $3\text{RNH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons (\text{RNH}_3)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), la

constante de equilibrio será:  $K_c^D = \frac{[\text{RD}][\text{C}]}{[\text{RC}][\text{D}]}$  y para el ejemplo:  $K_{\text{OH}}^{\text{PO}_4} = \frac{[(\text{RNH}_3)_3\text{PO}_4][\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{RNH}_3\text{OH}]^3[\text{H}_3\text{PO}_4]}$  donde  $[\text{H}_2\text{O}]^3 = 1$  y además se puede reducir a la forma:  $K_c^D = \left(\frac{[\text{C}]}{[\text{B}]}\right)_0 \left(\frac{[\text{D}]}{[\text{C}]}\right)_i$

Las constantes de equilibrio además de reflejar la selectividad de las resinas, se pueden emplear para calcular las concentraciones iniciales y finales de los iones. En ocasiones los fabricantes especifican las constantes de equilibrio (en general cuando se emplearán en el laboratorio) de la forma  $K_A^B$  donde A es prácticamente siempre el ión hidrógeno ( $\text{H}^+$ ). Las constantes de equilibrio aniónico se refieren generalmente con respecto al ión cloruro ( $\text{Cl}^-$ ). Cuando se dispone de ellas se pueden establecer relaciones indirectas para el intercambio entre otros iones.

Las constantes de equilibrio se pueden determinar mediante curvas de valoración de titulaciones de la forma:



#### IV. PRINCIPALES COMPONENTES MINERALES DE LA LECHE DE VACA Y SU ACCION EN EL ORGANISMO HUMANO.

##### 1. COMPONENTES MINERALES.

La leche es una mezcla tanto química como física (coexisten los estados de emulsión, suspensión y solución). Su composición media es (4):

Sólidos totales	-	13.10%
Lactosa	-	4.90%
Grasa	-	4.00%
Proteínas	-	3.50%
Minerales	-	0.70%

Las proporciones de los componentes de la mezcla pueden variar ampliamente. La variación de los minerales es del 0.5 al 0.9 %, y es la menor variación que la de cualquier otro constituyente.

Los minerales de la leche incluyen a los constituyentes presentes como iones e en equilibrio con iones, excepto los iones hidrógeno ( $H^+$ ) y hidroxilo ( $OH^-$ ). Composición aproximada de los iones orgánicos e inorgánicos por litro de leche (5):

Calcio' 1.25 g	Fosfatos ( $PO_4$ )' 2.10 g
Magnesio' 0.10 g	Potasio 1.50 g
Sodio 0.50 g	Citratos (como ácido cítrico)' 2.0 g
Cloruros 1.00 g	Bicarbonatos 0.20 g
Sulfatos 0.10 g	Lactatos (?) 0.02 g

' - parcialmente en dispersión coloidal.

? - presencia e concentración incierta.

La leche contiene además indicios de minerales en pequeñas cantidades.

Más cantidades, determinables por espectroscopia, como: aluminio, bario, boro, cobalto, cobre, estroncio, hierro, litio, manganeso, molibdeno, níquel, rubidio, zinc, bromo y yodo.

A causa del hecho de que los componentes metálicos se encuentran en mayor cantidad que los no metálicos, el cente- nido mineral es siempre de carácter alcalino. Las materias minerales no se encuentran exclusivamente en forma de sales solubles. Una parte importante se encuentra en fase coloidal insoluble (5):

	TOTAL	EN SOLUCION	EN COLOIDE
		(mg/100 ml de leche)	
Calcio	132.1	51.8	80.3
Magnesio	10.8	7.9	2.9
Fósforo	95.8	36.3	59.6
Citratos (como ácido cítrico)	156.6	141.6	15.0

## 2. ACCION DE LOS MINERALES EN EL ORGANISMO HUMANO.

La leche suministra más sustancias alimenticias esenciales que cualquier otro alimento natural y es relativamente económica. Los elementos minerales de la leche se absorben y retienen mejor que los de otros alimentos, tal vez por la presencia de ácido cítrico. Son muchos los minerales que tienen alguna acción en el organismo humano, pero haremos referencia a la que tienen los que se encuentran en mayor proporción en la leche.

### Calcio

Constituye una gran parte de los huesos y dientes. Es

esencial para el transporte de iones a través de la membrana celular. Interviene en la coagulación de la sangre y regula la velocidad de los impulsos nerviosos transmitidos a los músculos.

#### Fósforo

También forma huesos y dientes. Componente de importantes metabolitos incluyendo ADN, ARN, ATP y fosfolípidos. Es importante en la regulación del pH.

#### Magnesio

Constituyente de huesos. Funciona como activador de enzimas.

#### Sodio

Constituyente de huesos. En su mayor parte se encuentra en el fluido extracelular. Regula el pH y el volumen de fluidos (cuando su proporción es mayor que la de potasio, se retiene líquido).

#### Potasio

En su mayoría se encuentra dentro de la célula. Es necesario para el metabolismo de carbohidratos y proteínas. Junto con el sodio, regula el pH y el volumen de fluidos (cuando su proporción es mayor que la de sodio, se eliminan líquidos).

#### Azufre

Se emplea en la síntesis de metabolitos esenciales, y también en reacciones de óxido reducción.

## Clerure

En su mayor parte se encuentra fuera de la célula. Es el más importante anión. Sirve como buffer, activador de enzimas y es componente de los jugos gástricos.

La leche contiene muy poco magnesio, hierro y yodo para asegurar una cobertura completa de todas las necesidades minerales.

Por otra parte, en el niño alimentado con leche de vaca hay un exceso de aporte de calcio y fósforo; la parte sobrante se excreta. Un exceso de minerales le puede dar un sabor francamente salado a la leche, y el exceso de algunos de ellos, como el calcio, hace más difícil la digestión.

## V. APLICACION DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO EN LA INDUSTRIA LACTEA. DESMINERALIZACION DEL SUERO LACTEO.

En la industria láctea la desmineralización se puede efectuar con los siguientes fines:

- 1- Preparación de "leches sintéticas" con fines de investigación.
- 2- Disminución del  $\text{Ca}^{+2}$  iónico con miras a la estabilización de la leche durante el calentamiento de la pasteurización.
- 3- Disminución del contenido de sodio para determinadas leches de régimen.
- 4- Desalinización del suero lácteo para las preparaciones proteicas, y para la elaboración de leches maternizadas.

La leche abandonada a temperatura ambiente se separa progresivamente en tres partes:

Crema- capa de glóbulos grasos,

Coagulada- caseína coagulada como consecuencia de la acción microbiana, y

Suero- que contiene productos solubles.

La composición del suero lácteo es aproximadamente (17):

### ‰ DE SUSTANCIA SECA

Agua	94.25%	
Proteína	0.80%	13
Lactosa	4.30%	75
Minerales	0.55%	10
Grasa	0.10%	2

La composición aproximada de la leche materna es:

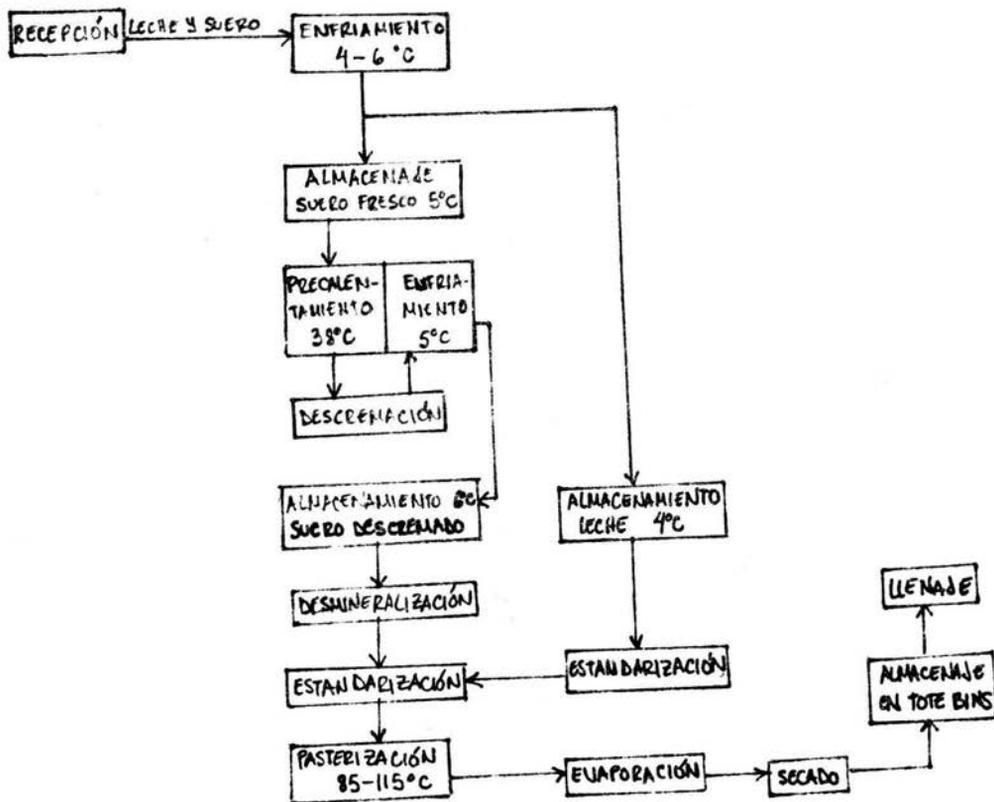
Sólidos totales	-	12.57%
Lactosa	-	6.98%
Grasa	-	3.70%
Proteínas	-	1.63%
Minerales	-	0.21%

Una cuestión importante la constituye el que la proteína de suero de la leche de vaca es tan sólo el 73.8% de la proteína de la leche materna. La proporción de lactosa también es menor, y en cambio la proporción de minerales es bastante mayor. Los minerales como Na, K, Fe, Ca, Mg y Mn cuando se presentan en grandes cantidades son nocivos para la digestión.

El extracto seco del suero se utiliza para cambiar la proporción de proteínas en las leches maternizadas, pero antes es necesario reducir el contenido de minerales de suero a la relación proteínas/sales minerales de la leche materna y así proporcionar una buena adaptación. Para efectuar esta desmineralización se emplean la electrodialisis y el intercambio iónico. El suero desmineralizado se completa con leche de vaca, aceites de maíz y coco, neutralizantes y vitaminas; para producir una leche maternizada adecuada y nutritiva.

## VI. EQUIPO EN EL QUE SE EFECTUARON LAS EXPERIENCIAS PRÁCTICAS Y CONDICIONES DE TRABAJO.

La Cía. Nestlé S.A. cuenta con una planta en Ocotlán, Jal., donde se elabora leche maternizada, y las experiencias prácticas se efectuaron en sus instalaciones. Las principales etapas que se siguen para su elaboración son: recepción, almacenamiento, clarificación y descremación, desmineralización, estandarización (o disolución), pasteurización, evaporación, secado, almacenamiento y llenaje. El diagrama de flujo es:



La recepción consiste en la llegada de leche y suero frescos a la planta, provenientes generalmente de estables y queserías cercanas a la localidad de Coetlán, como Purépero, San José de Gracia, Tepatitlán, pero no siempre. Por ejemplo una parte importante proviene de comunidades relativamente lejanas en Aguascalientes. Esta leche y suero deben tener un mínimo de calidad, que se comprueba haciéndoles análisis de pH, sólidos totales, % de Na y % de K. Para ser aceptado debe tener un pH entre 6.0 y 6.5, se le hacen las pruebas de fermal y cloro para determinar si contiene neutralizantes o conservadores, y aunque no se efectúa su análisis en éste preciso momento, el sedimento no debe estar presente en más de 1% y el potasio no puede pasar del 3%.

El almacenamiento de leche fresca se hace en tanques de 15000 litros y el de suero en siles de 70 000 litros. Es importante evitar la alteración del suero o de la leche por la acción de microorganismos, por lo que es necesario que la temperatura de almacenamiento no sea mayor a los 5°C.

Las materias minerales del suero le serán removidas en su mayor parte durante la desmineralización, pero para el buen funcionamiento de las resinas que en esta etapa se emplean, es necesario que el suero se encuentre lo más limpio posible, es decir, libre de partículas sólidas, sobre todo de grasas. Para ello se efectúan la clarificación y la descremación.

El clarificador es un separador centrífugo diseñado para separar partículas ajenas al suero. Entra un líquido (suero fresco) y sale otro sin sólidos rígidos (suero clarificado).

La descremación es un tratamiento en el que se separan el suero de las partículas de grasa. Para ello antes de descremar se calienta a 38 °C y lograr el punto de fusión de las grasas que se licúan y se facilita la separación de líquidos por diferencia de densidad. Se denomina "crema" al conglomerado de glóbulos grasos y es muy importante separarla del suero, para que esta grasa no se adhiera a las resinas.

Los tanques que almacenan el suero clarificado y descremado tienen una capacidad de 14 000 litros cada uno.

El suero ya desmineralizado se envía a unos tanques con agitación en donde se neutraliza con KOH, con lo que el pH se eleva de un 5.2 inicial aproximadamente a un 6.9 aproximadamente.

En la estandarización se agregan sustancias tales como aceites vegetales, leche suero desmineralizado, pequeñas cantidades de vitaminas y minerales al suero desmineralizado, ya que éste por sí solo no se basta para completar la composición de la leche maternizada. La proporción es la siguiente:

	%
Grasa de leche	6.131
Grasa vegetal	19.601
Suero desmineralizado	69.256
Lactosa	2.160
Cloruro de potasio	0.320
Cloruro de magnesio	0.050
Humedad	<u>2.500</u>
	100.000
y Bloque vitamínico	166

En este grupo vitamínico se incluyen: Vitamina A, D, E, C, B, B<sub>6</sub>, biotina, pantotenato de calcio, ácido fólico, sulfato ferroso, sulfato de cobre, sulfato de zinc, yoduro de potasio, citrato de calcio, cloruro de potasio y cloruro de magnesio.

Posteriormente se efectúan la pasteurización y la evaporación. Para evitar pérdidas en su carácter alimenticio y en sus propiedades organolépticas el producto se calienta gradualmente. Este pasa por un condensador (cambia su temperatura de unos 17 a 45°C), después a una tina prevista de un serpentín (nueva temperatura de unos 61°C) y a un termocompresor (alcanza unos 74°C), los cuales actúan como precalentadores. Después llega a un pasteurizador de tubos e infuser del cual sale a 112°C aproximadamente, lo cual ya asegura su buena calidad bacteriológica.

A continuación pasa a un evaporador de dos efectos y antes de efectuar el secado es homogeneizado. El homogeneizado evita la separación de grasa, emulsionando a los glóbulos grasos y con ello el producto es más digerible.

El secado consiste en la pérdida de agua restante y la pulverización del producto, efectuado con un egrén, gracias a la inyección de aire caliente. El polvo resultante se almacena en los llamados "Tete Bins" que son recipientes de acero inoxidable de 1.57 X 1.05 X 1.05 m de medidas. Finalmente el producto debe ser envasado y etiquetado. Para ello es necesaria maquinaria especializada (en éste caso se emplea una de marca Albro).

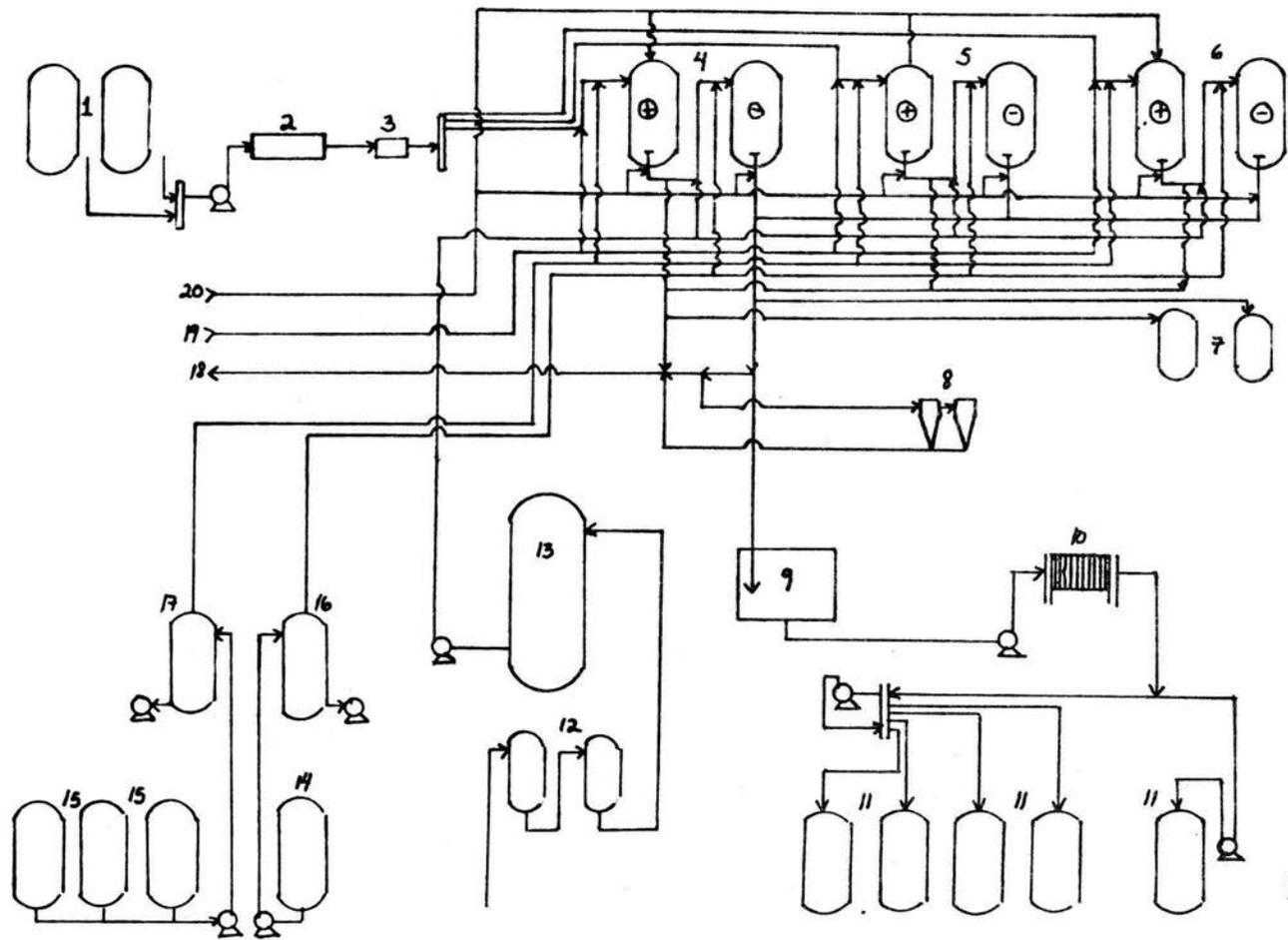
## DESMINERALIZACION.

El diagrama de flujo del departamento de desmineralización está dado en el Diagrama , donde: 1- Tanques de almacenamiento del suero clarificado y descremado. 2- Filtro. 3- Cuentalitros. 4- Columnas catiónica y aniónica de la línea 1 de desmineralización. 5- Columnas de la línea 2. 6- Columnas de la línea 3. 7- Tanques de recuperación. 8- Ciclones. 9- Tina de espera. 10- Enfriador. 11- Tanques de almacenamiento de suero desmineralizado. 12- Planta Permutit. 13- Depósito de agua descationizada. 14- Tanque receptor de NaOH. 15- Tanques receptores de HCl. 16- Tanque de NaOH al 50%. 17- Tanque de HCl al 30%. 18- Drenaje. 19- Entrada de agua potable. 20- Aire a presión.

Las columnas son cilindros de 3m de altura por 1.18 de diámetro. Se emplean las resinas Amberlite IR 120 para el intercambio catiónico y las Amberlite IRA 93 para el aniónico.

El ciclo de desmineralización es el siguiente:

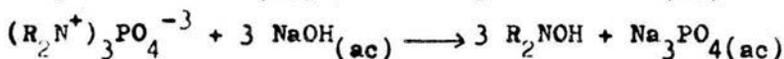
		COLUMNA CATIONICA		C. ANIONICA	
Desmineralización	75 min	10 000	lts/hr	10 000	
Arrastre	25 min	10 000	lts/hr	10 000	
Retrolavado	20 min	17 000	lts/hr	6 000	
Burbujeo	1 min				
Retrolavado	20 min	17 000	lts/hr	6 000	
Bajar niveles	15 min				
Prerregeneración	23 min	3 000	lts/hr	3 000	
Regeneración	17 min	3000	lts/hr	3 000	
Lavado lento	20 min	3 000	lts/hr	3 000	
Lavado rápido	40 min	10 000	lts/hr	10 000	



## COLUMNA CATIONICA G. ANIONICA

Retrelavado	10 min	17 000	lts/hr	6 000
Bajar nivel-retrelavado	10 min		lts/hr	6 000
Bajar niveles	15 min			
Para total.				

Para ayudar a mantener el flujo durante la desmineralización se utiliza aire a presión, que entra por lo alto de la columna. El arrastre se realiza con agua cuando queda muy poco suero en las columnas para terminar de desplazarlo y que continúe el proceso. El retrelavado se efectúa con agua que entra en la parte de abajo de la columna con la finalidad de limpiar la resina de suero y grasa que le hayan quedado adheridas. El burbujee se realiza con aire que entra también por abajo de la columna y que ayuda también en la limpieza y descompacta la resina. Bajar niveles consiste en dejar que se desaloje el agua. La preregeneración y la regeneración consisten en restaurar la capacidad de intercambio de la resina ya saturada. La columna catiónica se regenera con HCl al 10% y la columna aniónica se regenera con NaOH al 4%. Reacciones de la regeneración:



Cuando las columnas ya han aceptado todo el regenerante posible, el HCl y el NaOH empiezan a salir de las columnas a la misma concentración de entrada y para evitar perderlos son desviados a dos tanques de recuperación. Los lavados lento y rápido se efectúan con agua, para quitar a las resinas el exceso de HCl y NaOH que les hubiera podido quedar y al final se mide el pH con un papel indicador. Se vuelve a efectuar un retrelavado para completar la limpieza y se

dejan bajar los niveles.

El agua que se emplea en la columna catiónica es agua potable. Un aspecto muy importante, es que el agua para la columna aniónica es previamente descationizada por una Planta Permutit. De no utilizarse agua descationizada en la columna aniónica, los iones positivos del agua podrían reaccionar con los aniones alojados en la resina precipitándose sales (por ejemplo de calcio o de magnesio) que tapanían los poros de la resina y la inutilizarían.

La Planta Permutit consiste de dos columnas de intercambio iónico que operen con la resina IR 120. Trabaja con un flujo de 250 lt/min y se regenera con ácido clorhídrico al 4%. Para su regeneración se sigue el siguiente procedimiento:

Lavado	10 min.
Regeneración	30 min.
Enjuague lento	20 min.
Enjuague rápido	120 min.

Es necesario saturar periódicamente las resinas. En la planta esto se realiza aproximadamente una vez cada quince días. En la saturación se sobrecargan las resinas buscando que recuperen al máximo posible su capacidad de intercambio original (antes de usarse por primera vez). La saturación de la columna catiónica se realiza con NaOH y la de la columna aniónica con HCl. Después de ello hace falta regenerarlas para volver a operarlas.

## Características de las resinas:

	IR 120	IRA 93
Aspecto	Esferillas	Esferillas
Estabilidad	Muy estable hasta 100°C	Muy estable hasta 80°C
Dimensión de esferillas	0.47 a 0.62 mm	0.40 a 0.50 mm
Peso de un litro de resina húmeda	0.85 kg	1.00 kg
Velunen máxima	Después de retrelavado	Después de saturación con HCl
Matriz	Cadenas de poliestireno	Cadenas de estireno-divinilbenceno
Grupo funcional	- SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- N(R <sub>2</sub> )
Ión a intercambiar	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
Efecto químico	Retiene cationes	Retiene aniones
Capacidad	1.8 a 1.9 meq/ml	1.4 meq/ml
Forma saturada	Si todos los H <sup>+</sup> son reemplazados por otros cationes	Si todos los OH <sup>-</sup> son reemplazados por otros aniones
Forma regenerada	Si por el lavado con ácidos se reemplazan los cationes por H <sup>+</sup>	Si por el lavado con una base se reemplazan los aniones por OH <sup>-</sup>
Conservación de la resina entre dos empleos	En forma regenerada	Regenerada
Conservación en seco	Regenerada en forma de Na <sup>+</sup>	Es imposible su conservación así
pH	0 a 14	0 a 7
Concentración de regenerantes	HCl al 10%	NaOH al 4%
Temperatura máxima	120°C	100°C

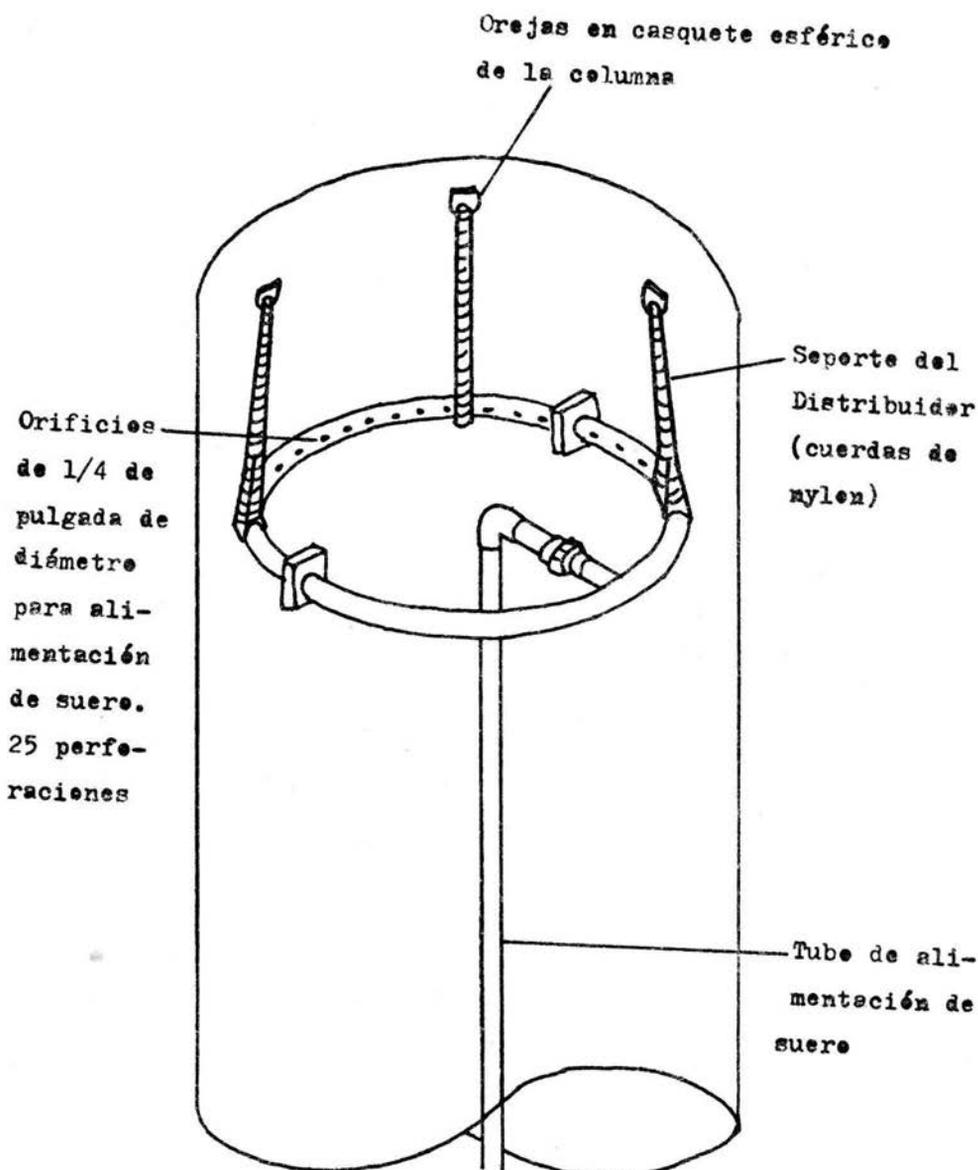


DIAGRAMA - DISEÑO DEL DISTRIBUIDOR DE LAS COLUMNAS DE DESMINERALIZACIÓN.

## VII. RESULTADOS OBTENIDOS.

## DESMINERALIZACION EN LA LINEA 3

Inicia alimentación de suero - 15:15

Termina alimentación de suero - 16:30

Comienza arrastre - 16:40

Flujo - 10 000 lt/hr

Densidad suero entero - 1.0238

Nivel inicial del tanque de suero clarificado - 13541 lts

Nivel final del tanque de suero clarificado - 2 800 lts

Nivel inicial del tanque de suero desmineralizado - vacío

Nivel final del tanque de suero desmineralizado - 10750 lts

## ANALISIS:

TANQUE	pH	%Tc	%Na	%K	%Ca	%Mg
S. Clarif.	5.6	6.15	0.9106	2.2339	0.8545	0.0895
S. Desmn.	5.4	4.90	0.1184	0.1224	0.0642	0.0097

Tc = sólidos totales.

## COLUMNA CATIONICA

HORA	pH	%Tc	%Na	%K	%Ca
15:30	1.9	5.9	0.0695	0.0237	0.0625
15:55	1.5	6.1	0.0634	0.0136	0.0657
16:15	1.6	6.1	0.0787	0.0229	0.0721
16:25	1.55	6.1	0.1262	0.0492	0.0705
16:35	1.45	6.1	0.4918	0.2295	0.0410
17:05	3.5	6.4	0.45	0.35	

COLUMNA ANIONICA

HORA	pH	%Te	P mg/100g
15:30	6.9	6.4	2.19
15:55	6.8	5.2	2.02
16:15	7.5	5.2	4.80
16:25	6	5.2	5.42
16:35	5.45	5.2	5.86
17:05	3.95	3.9	6.71

PRUEBAS DE REGENERANTES EN LA LINEA 3ENTRADA A LAS COLUMNAS

HORA	%NaOH (ANIONICA)	%HCl (CATIONICA)
22:20	4.20	8.53
22:40	2.96	9.38
23:00	5.08	9.16

SALIDA DE LAS COLUMNAS

HORA	%NaOH (ANIONICA)	%HCl (CATIONICA)
22:15	0.04	0.365
22:30	-	0.0365
22:45	-	0.073
23:00	-	0.788
23:10	1.12	1.701
23:20	2.96	2.832

DESMINERALIZACION EN PLANTA PERMUTIT

Columna 1

Comienza desmineralización: 14:30

Fin de la desmineralización: 20:40

ANALISIS:

HORA	pH	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (mg/100ml)	Mg (mg/100ml)
14:30	3.02	5.0	0.5	-	$9.72 \times 10^{-4}$
16:00	3.05	3.8	0.6	$8 \times 10^{-4}$	-
17:30	3.6	3.25	0.5	$8.01 \times 10^{-4}$	-
19:00	3.3	3.75	0.6	$8.01 \times 10^{-4}$	-
20:30	6.0	13.0	2.1	$2.40 \times 10^{-3}$	-
AGUA					
POTABLE	7.4	110	10.55	0.01683	$3.891 \times 10^{-3}$

## VIII. ANALISIS DE LOS RESULTADOS.

## DESMINERALIZACION DE SUERO

Conforme se van saturando las resinas aparecen variaciones en el pH, como se puede observar en los valores obtenidos y en sus gráficas correspondientes. Cuando comienza a saturarse la resina catiónica el pH sube, y cuando comienza a saturarse la resina aniónica el pH baja.

Un parámetro importante de calcular es el Porcentaje de Retención, que nos indica los iones de cada especie que retiene la resina y con cuyo valor también se puede inferir cuando se empiezan a saturar las resinas. Para los valores siguientes el 100% se consideró el valor de cada ión en el tanque de suero clarificado:

HORA	Na (%)	K (%)	Ca (%)	P (%)
15:39	92.36	99.00	90.68	94.78
15:55	93.04	99.17	92.31	95.19
16:15	91.35	99.03	91.56	88.57
16:25	86.14	97.12	91.75	87.09
16:35	45.95	90.33	95.20	86.04
17:05	50.58	85.25		84.02

Cálculo de eficiencias:

$$\text{CARGA} = \frac{K}{Na} = \frac{2.3739}{0.9106} = 2.607$$

Los valores de K y Na provienen de los resultados.

La proporción adecuada de los iones es de 2.5 a 3.5

BASE : IR-200 1000 Ci  $\hat{=}$  1000 Vol  
 Suroo Ca. Hg  $\hat{=}$  0.029 Vol/1000 Suroo

Ca = 0.48% S  
 Hg = 0.12% S

Tabla PARA 1000 Lts. RESINA

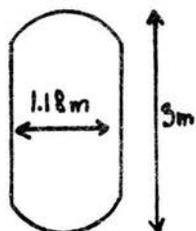
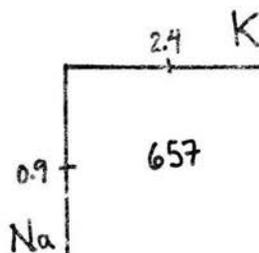
Grado Ferreo	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0
Porcentaje % Suroo	2.05	2.15	2.25	2.35	2.45	2.55	2.65	2.75	2.85	2.95	3.05
0.6	773	767	760	752	744	736	729	722	714	707	699
0.65	762	756	749	741	733	726	719	712	704	697	689
0.7	751	744	737	729	721	714	707	700	692	685	677
0.75	740	733	725	717	710	702	695	688	680	673	665
0.8	729	722	714	706	699	691	684	677	669	662	654
0.85	718	711	703	695	688	680	673	666	658	651	643
0.9	707	700	692	684	677	670	662	655	647	640	632
0.95	696	689	681	673	666	658	651	644	636	629	621
1.0	685	678	670	662	655	647	640	632	625	617	610
1.05	674	667	659	651	644	636	629	621	614	606	599
1.1	663	656	648	640	633	625	618	610	603	595	588
1.15	652	645	637	629	622	614	607	600	592	585	577
1.2	641	634	626	618	611	603	596	588	581	573	566
1.25	630	623	615	607	600	592	585	577	570	562	555
1.3	619	612	604	596	589	581	574	566	559	551	544
1.35	608	601	593	585	578	570	563	555	548	540	533
1.4	597	590	582	574	567	559	552	544	537	529	522
1.45	586	579	571	563	556	548	541	533	526	518	511
1.5	575	568	560	552	545	537	530	522	515	507	500
1.55	564	557	549	541	534	526	519	511	504	496	489
1.6	553	546	538	530	523	515	508	500	493	485	478
1.65	542	535	527	519	512	504	497	489	482	474	467
1.7	531	524	516	508	501	493	486	478	471	463	456
1.75	520	513	505	497	490	482	475	467	460	452	445
1.8	509	502	494	486	479	471	464	456	449	441	434
1.85	498	491	483	475	468	460	453	445	438	430	423
1.9	487	480	472	464	457	449	442	434	427	419	412
1.95	476	469	461	453	446	438	431	423	416	408	401
2.0	465	458	450	442	435	427	420	412	405	397	390

Kg Solidos para Desmineralizar

$$\text{Solidos} = \frac{0.0612 \cdot \text{Resina (H)} + (0.029 + 0.01625 \cdot K (\%S) + 0.0277 \cdot Na (\%S)) \cdot \text{H}}{1} \quad (\text{Kg})$$

De la "Tabla Larga de Desmineralización";

Esta tablas dice la materia a desmineralizar. Calculada a partir de la proporción estándar de K y Na con respecto a la materia seca total del suero y la capacidad de la resina. El Ca y Mg se consideran constantes.



$$\text{Volumen de resina: } V = \frac{\pi}{4} D^2 h$$

La altura de la resina es de 1.15 m, se multiplica el valor anterior por la altura porque se considera que 1000 lts ocupan aproximadamente  $1 \text{ m}^3$  de columna.

$$\text{Base seca: } 657 \times 1.15 = 755.55 \text{ kgs}$$

$$\text{Base húmeda: } \frac{755.55 \text{ kgs}}{Tc} = \frac{755.55}{6.15\%} = 12285.36 \text{ kgs}$$

Volumen teórico a desmineralizar (de suero):

$$12285.36 \text{ kgs} \times \int = 12285.36 \times 1.0238 = 12577.75 \text{ lts}$$

Iones intercambiados:

$$\text{Mineral que entra} = \text{Volumen entrada} \times \int \times Tc \times \% \text{Mineral entrada}$$

$$\text{Mineral que sale} = \text{Volumen salida} \times \int \times Tc \times \% \text{Mineral salida}$$

Sodio

$$\text{Entrada} = 10741 \times 1.0238 \times 6.15\% \times 0.3106\% = 6.158 \text{ kg}$$

$$\text{Salida} = 10750 \times 1.02 \times 4.9\% \times 0.1184\% = 0.636 \text{ kg}$$

$$\text{Eliminados} = 6.158 - 0.636 = 5.522$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{5.522}{6.158} = 0.8967 = 89.67\%$$

Potasio

$$\text{Entrada} = 10741 \times 1.0238 \times 6.15\% \times 2.3739\% = 16.05 \text{ kg}$$

$$\text{Salida} = 10750 \times 1.02 \times 4.9\% \times 0.1224\% = 0.657 \text{ kg}$$

$$\text{Eliminados} = 16.05 - 0.657 = 15.397 \text{ kg}$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{15.397}{16.05} = 0.9593 = 95.93\%$$

Calcio

$$\text{Entrada} = 10741 \times 1.0238 \times 6.15\% \times 0.8545\% = 5.77 \text{ kg}$$

$$\text{Salida} = 10750 \times 1.02 \times 4.9\% \times 0.0642 = 0.345 \text{ kg}$$

$$\text{Eliminados} = 5.77 - 0.345 = 5.425$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{5.425}{5.77} = 0.9402 = 94.02\%$$

$$\begin{aligned} \text{Eficiencia general} &= \frac{\text{suero desmineralizado}}{\text{suero teórico}} = \frac{10741}{12577} \\ &= 0.8540 = 85.40\% \end{aligned}$$

Pérdidas:

$$\text{Sólidos entrada} = 10741 \times 1.0238 \times 6.15\% = 676.29 \text{ kg}$$

$$\text{Sólidos salida} = 10750 \times 1.02 \times 4.9\% = 537 \text{ kg}$$

$$\text{Eliminados} = 676.29 - 537 = 139.29$$

$$\text{Pérdidas} = 20.6\%$$

Esta cantidad indica que las pérdidas en este ciclo de desmineralización fueron relativamente pequeñas, ya que el promedio concentrado de pérdidas es del 29%. Incluso, en la operación de la planta, para calcular más rápidamente el suero teórico a desmineralizar de todos los ciclos que se efectúan diariamente, se considera que el suero desmineralizado tiene 28 o 29% de pérdidas y de allí se infiere el valor teórico.

La eficiencia da idea de la selectividad. En el caso de calcio y potasio, la eficiencia para éste último fue muy grande debido a que la concentración inicial de potasio era prácticamente gigantesca comparada con la de calcio y proporcionalmente se intercambié mayor cantidad de potasio. Pero también se puede observar que la concentración y la cantidad de calcio fue siempre menor, y también que al irse saturando la resina, el porcentaje de retención fue disminuyendo para el potasio al tiempo que permaneció constante para el calcio. Esto se explica por la selectividad.

#### REGENERACION

Con respecto a los regenerantes, durante la primera media hora aproximadamente, éstos se mezclan con el agua remanente en las columnas. Se observa que paulatinamente sube la concentración de HCl y NaOH, lo que se debe a que al irse restituyendo la resina ya no va necesitando más regenerante. Los valores a la entrada de las columnas se obtuvieron tan sólo para reportar que la alimentación de regenerantes no es lo homogénea que se pudiera desear.

#### DESMINERALIZACION DE AGUA

De los resultados obtenidos para la Planta Permutit se puede inferir que el pH aumenta cuando la resina se va saturando. Al saturarse, comienza a aumentar la concentración de K, pero en mayor grado la de Na. Para las de Ca y Mg prácticamente no hay variación. Esto se explica por la selectividad.

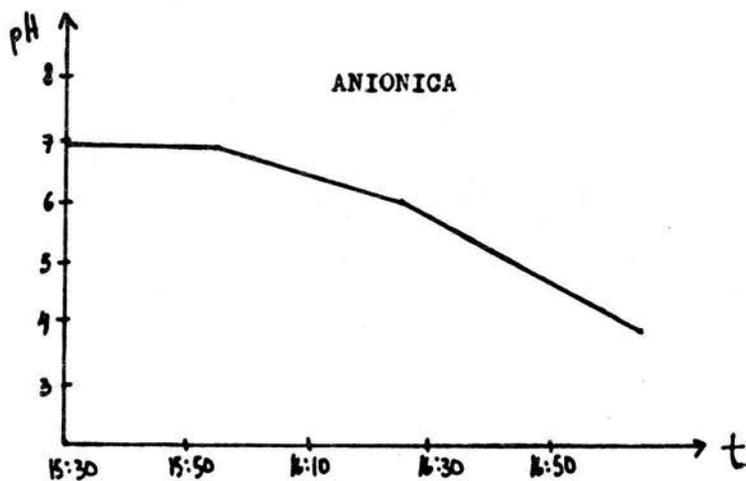
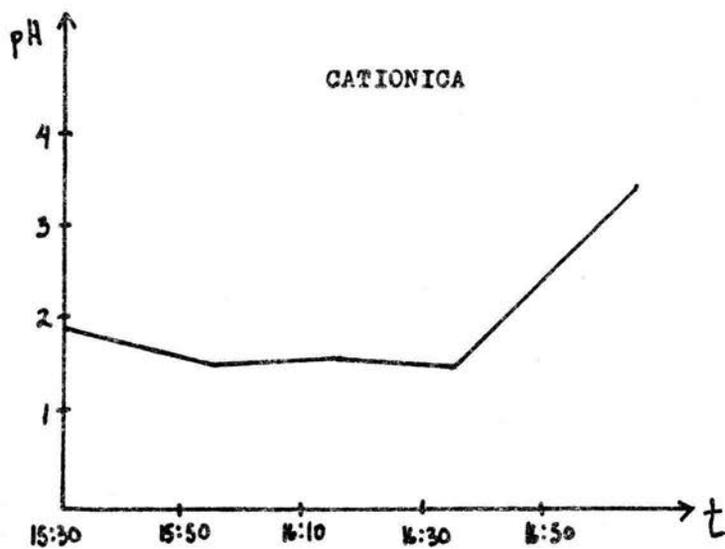
## DATOS ESTADISTICOS

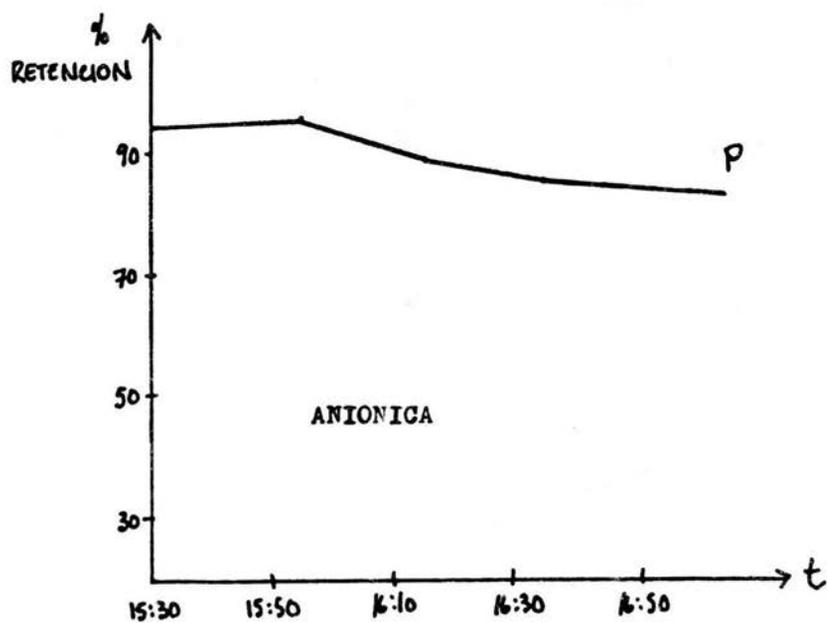
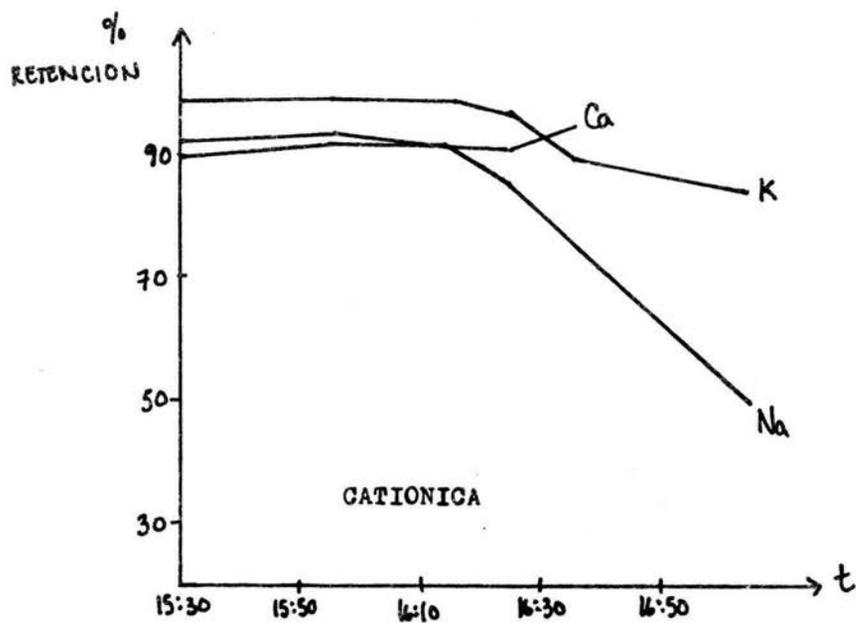
Datos de 1 día de desmineralización.

CICLO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SUERO DESCREMADO Y CLARIFICADO										
pH	6.35	6.45	6.40	6.50	6.25	6.20	6.30	6.05	6.05	6.20
%Tc	5.55	5.55	5.65	6.00	6.00	6.05	6.05	6.10	5.80	5.80
%Na	1.02	1.00	1.06	0.96	0.88	0.92	0.89	0.93	0.97	0.97
SUERO DESMINERALIZADO										
Línea	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1
pH	4.90	5.75	5.00	4.80	5.50	5.20	5.45	4.85	5.70	4.60
%Tc	4.10	4.10	4.00	4.00	4.40	4.00	4.15	4.45	4.25	4.20
%Na	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.09	0.03

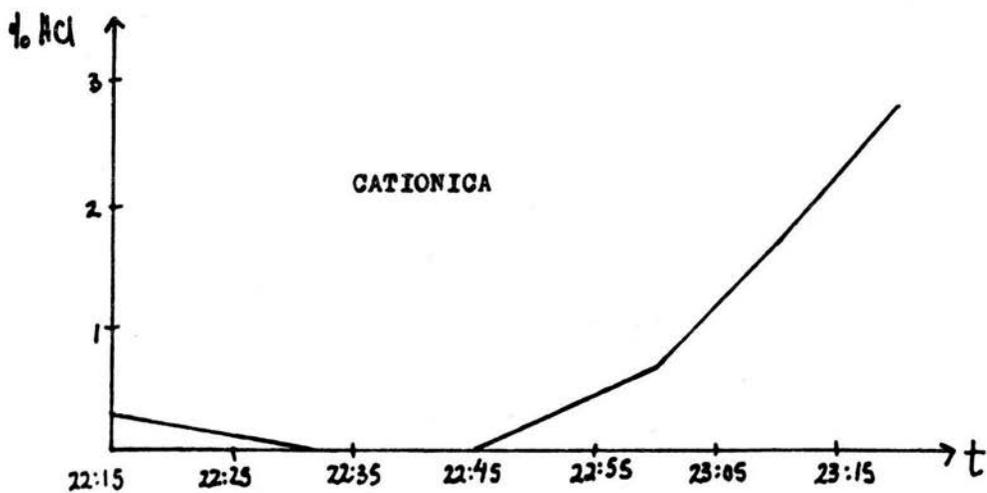
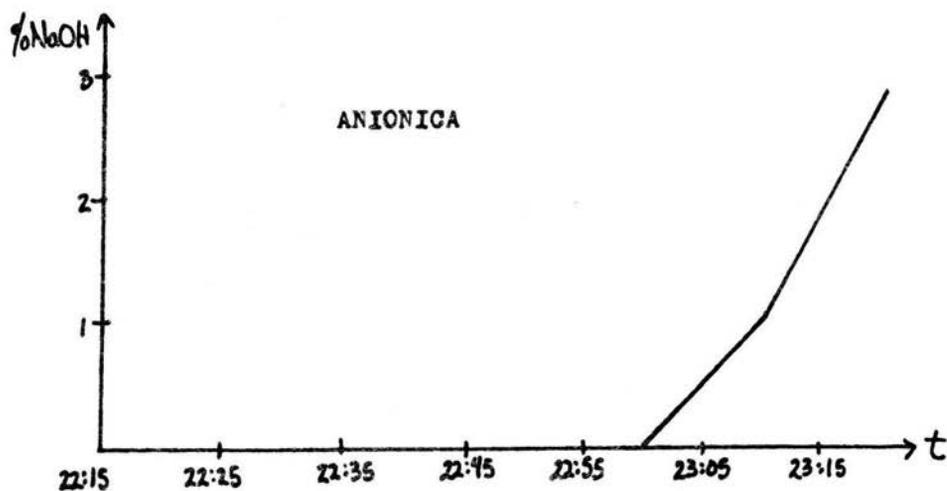
Datos de 1 mes de desmineralización.

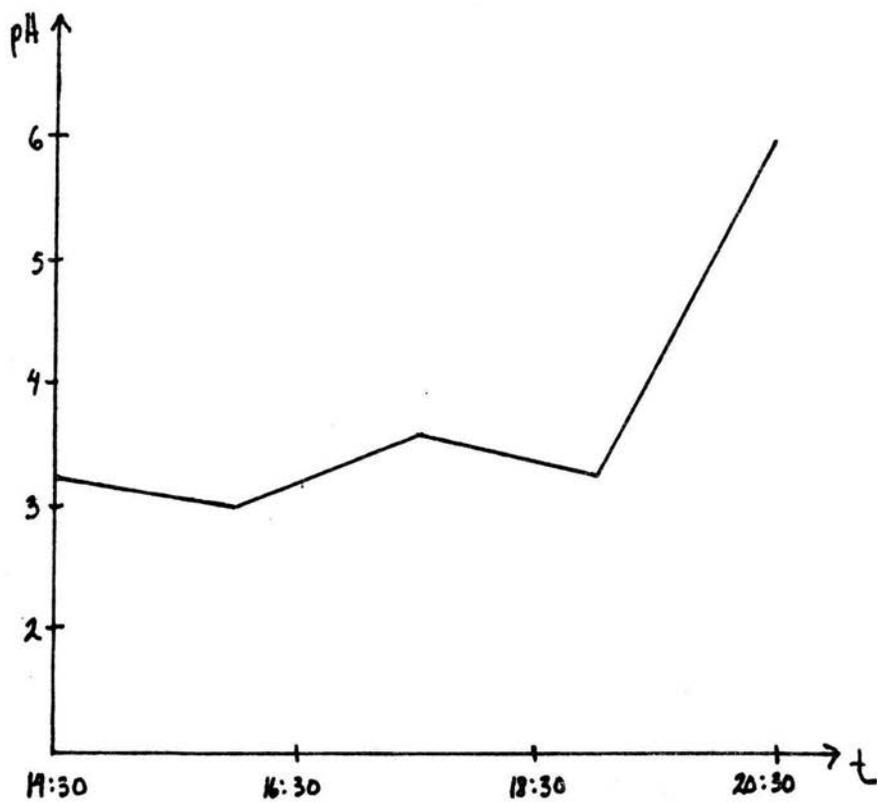
		LINEA 1	LINEA 2	LINEA 3
Suero total	kg	1179942	1179789	1203126
Sólidos suero desmineralizado	kg	71796	70501	72912
Suero desmineralizado	kg	55097	54438	56196
Pérdidas desmineralización	kg	16699	16063	16716
% Pérdidas	%	30.308	29.50	29.74
REGENERACION				
HCl teórico	lt	55873	54055	55872
HCl utilizado	lt	66229	64075	66229
NaOH teórico	lt	22537	21862	22536
NaOH utilizado	lt	23861	23085	23863





## REGENERACION





PLANTA PERMUTIT

## IX. POSIBLES APLICACIONES EN OTRAS INDUSTRIAS.

## 1. FUNDAMENTOS.

A través del intercambio iónico se pueden efectuar diferentes tipos de operaciones, las cuales son:

- A) Transformación de especies iónicas.
- B) Eliminación de iones.
- C) Concentración de iones.
- D) Fraccionamiento de mezclas.
- E) Catálisis.

Todas ellas simplemente por la posibilidad de intercambiar iones a través del contacto de una fase líquida y la resina.

En la transformación de especies iónicas, se reemplazan iones con la idea de sustraer un ión perjudicial y cambiarlo por otro inocuo. Los métodos de intercambio iónico evitan las largas técnicas de precipitación.

El intercambio iónico también puede remover completamente los iones de una solución. Esto puede ocurrir por el reemplazo de cationes por  $H^+$ , y el reemplazo de aniones por  $OH^-$ ; el producto es  $H_2O$ , virtualmente desionizado.

La concentración de iones se emplea tanto para la recuperación de iones como para reducir la contaminación. El valor de las resinas en la concentración radica en la reversibilidad de la afinidad de la resina por un ión particular por cambios en la naturaleza del ión en competición, cambios en la concentración y cambios en el pH. Además, las altas capacidades de las resinas permiten almacenar iones en un velu

men reducido. Para obtener la máxima recuperación posible de un ión dado, se emplean frecuentemente técnicas de reciclaje.

Dos casos especiales de fraccionamiento dependen del tamaño iónico y la extensión de la ionización. Así, el pase de especies iónicas grandes, como colorantes sulfónicos ácidos con pequeños iones minerales, a través de resinas de intercambio aniónico resulta en la remoción preferencial del mineral ácido. A pesar de que muchas de estas grandes estructuras poseen una excepcional afinidad por las resinas, son excluidas a causa de su tamaño. Una importante aplicación de éste aspecto se da en la cromatografía.

Muchas reacciones orgánicas son catalizadas por ácidos minerales o bases fuertes. Las resinas se pueden comportar de manera similar a estos ácidos y bases, con ventajas. Cuando se usan ácidos hay graves problemas de corrosión y contaminación. Muchas veces la recuperación de los catalizadores no es económica, lo que no pasa con las resinas, por su estado físico.

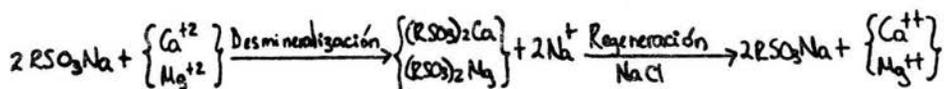
Además de sus aplicaciones en la industria láctea, el intercambio iónico se utiliza en la industria alimentaria para la purificación de vino, de jugos de frutas y en el refinado de azúcar. A continuación se mencionarán ejemplos de aplicaciones de las resinas de intercambio en diferentes industrias.

## 2. TRATAMIENTO DE AGUAS.

Una de las mayores aplicaciones del intercambio iónico es la de remover sales del agua. Es éste el tema del que se encuentran mayores referencias escritas, lo cual tiene el as-

pecto negativo de que mucha gente piensa que la única aplicación de las resinas es ésta. El uso del agua se puede dividir en dos categorías: industrial y doméstica.

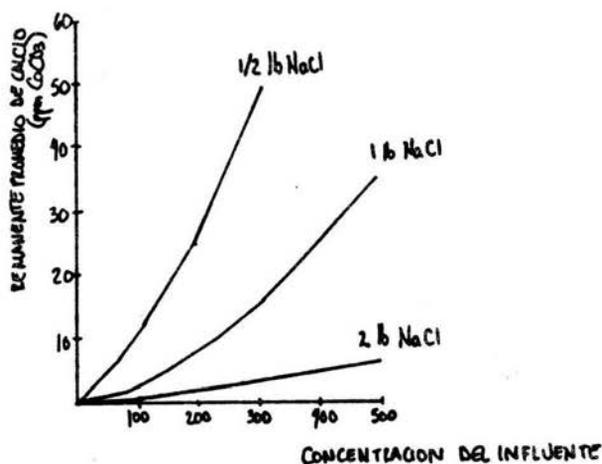
El intercambio iónico se puede utilizar para la suavización (o ablandamiento) de aguas. A pesar de que existen métodos químicos para suavizar parcialmente el agua, el método de intercambio iónico es con mucho el más simple y el más barato. Este proceso remueve los iones de calcio y magnesio sustituyéndolos por cantidades equivalentes de iones de sodio, y se puede representar con las ecuaciones:



En este proceso, el intercambiador puede quitar el calcio y el magnesio a un nivel inferior a 1 ppm. Gradualmente, una vez que se van saturando las resinas, la dureza comienza a aparecer en el efluente. Generalmente se considera que no se debe permitir que suba más allá de las 5 ppm. La regeneración se efectúa con una solución de cloruro de sodio de 5 a 10 % de concentración.

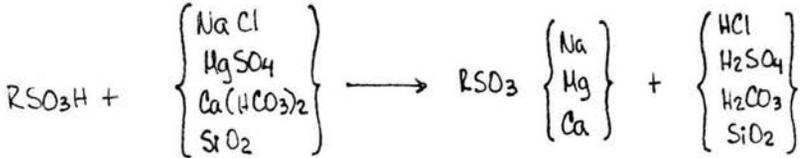
En adición a la medida de la capacidad, es necesario evaluar los datos sobre remanentes de dureza. Cuando la operación no es a contracorriente (lo cual es muy frecuente), todos los flujos en la columna, desmineralización, regeneración y lavado, lo hacen en la misma dirección, comúnmente hacia abajo. El resultado es la regeneración completa de la parte superior del lecho, pero se retienen cierta parte de calcio y magnesio en la porción inferior (para evitar esto habría que regenerar con cantidades gigantescas de salmuera).

La cantidad de remanente es muy pequeña, generalmente de 1/100 de la concentración del influente. Esta cantidad depende principalmente de la concentración de ión sodio y de la cantidad de calcio y magnesio que quedan después de la regeneración. El porcentaje de remanente será grande en aguas donde la cantidad de sodio es muy alta. Este es particularmente cierto en niveles bajos de regeneración.



Otra aplicación es la desionización de aguas para alimentación a calderas y otros usos de proceso (como en el del suero lácteo). La suavización del agua remueve elementos no deseados (Ca y Mg), pero permanecen otros y se incorpora Na y la evaporación de esta agua produciría depósitos de sales, completamente perjudiciales.

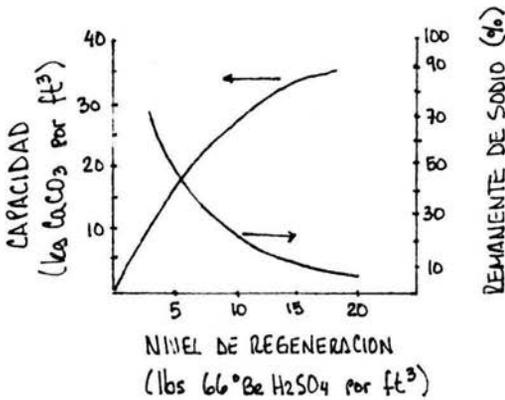
En la desionización, el agua pasa primero por el lecho de un intercambiador catiónico que convierte todas las sales en sus ácidos correspondientes:



La resina se regenera añadiendo un ácido fuerte, comúnmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HCl}$ :



En este proceso el fenómeno de los remanentes es similar al anterior, pero mayor en magnitud cuando están involucradas sales de sodio.



Otra dificultad ocurre cuando se emplea  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para regenerar lechos que han recibido gran cantidad de iones de calcio, lo que se debe a la insolubilidad del sulfato de calcio. Para evitar la precipitación en el lecho se puede: a) emplear un ácido diluido; b) regenerar por pasos, primero con ácido diluido y luego incrementando gradualmente su concentración.

Después, el ácido necesita eliminarse. Si la calidad del efluente no necesita ser grande, se puede emplear un intercambiador aniónico débilmente básico que removerá ácidos fuertes, como  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . Si se requiere de agua de gran pureza, la eliminación de sílice y del dióxido de carbono es un factor primordial, y es necesario emplear un intercambiador aniónico fuerte, aunque su regeneración no sea tan eficiente. La regeneración se efectúa comúnmente con  $\text{NaOH}$ . Normalmente, en las calderas de alta presión la concentración de sílice debe mantenerse considerablemente inferior a 1 ppm. Este requiere que el promedio de sílice del agua desionizada sea menor a 0.01 ppm. El  $\text{CO}_2$  debe ser separado por un medio físico.

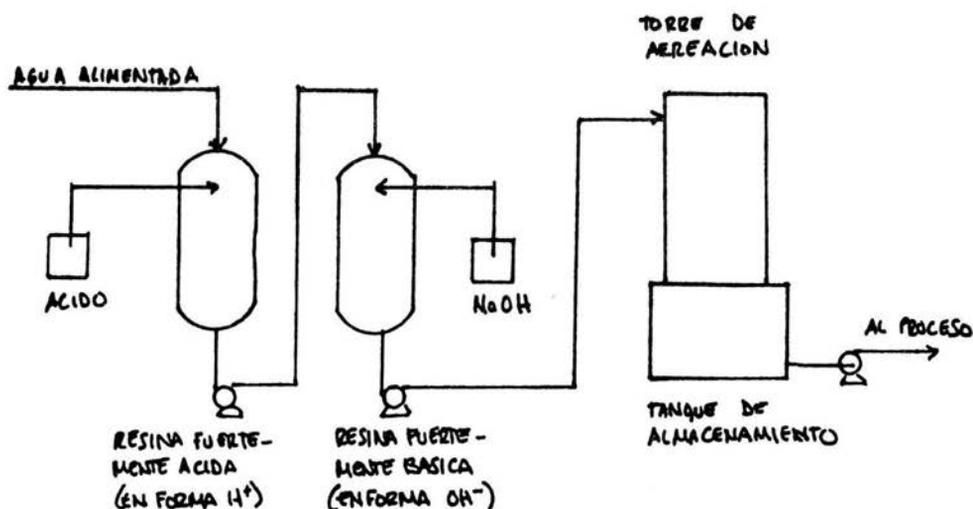


Diagrama de un sistema de desionización

### 3. HIDROMETALURGIA.

La hidrometalurgia es la concentración, purificación, y recuperación de metales que se encuentran en soluciones acuosas. En algunos casos, el metal recuperado tiene un valor económico grande y en otros, puede ser un ión que deba ser removido por su toxicidad o porque perjudique de alguna otra manera.

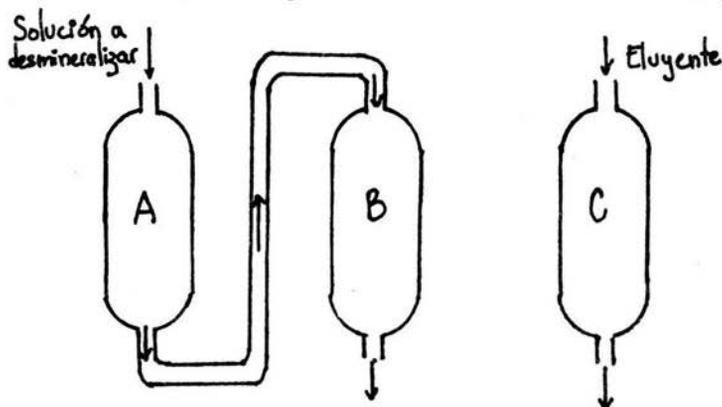
Una aplicación muy importante es la concentración y recuperación de uranio de un mineral. Alrededor del 95% del uranio existe en minerales con contenidos menores al 0.2% de  $U_3O_8$ . Ninguno de los métodos convencionales como flocación o concentración gravimétrica ha sido efectivo para separar materiales ricos en uranio a partir de la ganga. En el proceso seguido primero se disuelve el mineral. El sistema más barato para hacerle emplea  $H_2SO_4$  (con  $HCl$  o  $HNO_3$  sería prohibitivo). Si hay uranio tetravalente, se tiene que agregar  $MnO_2$  o  $NaClO_3$  como oxidantes. El lixiviado es filtrado y clarificado. El uranio podría ser recuperado tratando la solución con un agente reductor como hierro en polvo o aluminio en presencia de exceso de fosfato, y el uranio precipitaría entonces en forma de fosfato uranoso. Del precipitado, sin embargo, se obtiene un "pastel" con una concentración de  $U_3O_8$  de alrededor del 4%. En contraste, con un proceso de intercambio iónico se puede obtener un "pastel" con un contenido de  $U_3O_8$  del 85%.

El uranio hexavalente existe en soluciones de sulfato en forma de  $UO_2^{+2}$ , en equilibrio dinámico con los complejos con sulfato  $UO_2SO_4$ ,  $UO_2(SO_4)_2^{-2}$ , y  $UO_2(SO_4)_3^{-4}$ . Junto al  $UO_2^{+2}$  están presentes en la solución los cationes  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,

$Al^{+3}$ , etc., en concentraciones mucho mayores. Ningún intercambiador catiónico tiene selectividad por los iones de uranio sobre cualquier catión divalente o trivalente. A pesar de ello, resinas de intercambio aniónico sí muestran selectividad por los complejos de sulfato de uranio con respecto a los iones sulfato o bisulfato. La mayor parte de los intercambiadores cuaternarios presentan dicha selectividad excluyendo casi completamente a la generalidad de los otros aniones. Otros metales que también forman complejos con el sulfato son Ti, Zr, V, Mo y Th, pero en concentraciones verdaderamente bajas. La adsorción ocurre siguiendo la ecuación

$$4(R-N(CH_3)_4^+Cl^-) + UO_2(SO_4)_3^{-4} \longrightarrow (RN(CH_3)_4)_4UO_2(SO_4)_3 + 4Cl^-$$

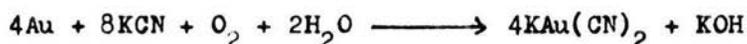
Para mejorar la eficiencia se emplean varias columnas. Un ejemplo de este tipo de operación está dado en el diagrama:



Las columnas A y B se encuentran en adsorción (o desmineralización) mientras que la columna C se encuentra en elución (o regeneración). En el momento en el que B saca uranio en exceso de 0.002 g de  $U_3O_8$  por litro (remanente normal en una columna), el licor alimentado a través de A y de B se suspende. En este punto, la concentración de uranio de A es 80 a 100% la del influente. A se encuentra de 95 a 100% saturada con uranio. La alimentación se cambia de manera que B es la

primera columna, C la segunda (ambas en adsorción) y A está siendo eluída; y se repite la secuencia. Que se efectúe una buena elución es importante. Para regenerar se emplean mezclas de  $\text{HNO}_3$  con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con  $\text{NaCl}$ , en las cuales la concentración total de  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{Cl}^-$  es de 1 M. Posteriormente, se recupera el uranio de la solución eluída mediante precipitación con  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{MgO}$  en condiciones de pH de 6.8 a 7.0.

Una segunda aplicación es la recuperación de oro de lixiviados de cianuro. Es práctica común concentrar el oro por flotación, concentración gravimétrica, o aún recolección manual. El oro se encuentra en el mineral en forma metálica. Cuando se procede a la lixiviación (como con KCN al 0.15%), el oro es oxidado por el aire y se solubiliza:



Otros metales también forman complejos, como  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-2}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-2}$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , y  $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$ . La concentración de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  es apenas de 10 ppm.

Usualmente se trata la solución con polvo de zinc:



Sin embargo, también ocurren otras reacciones paralelas y el precipitado contiene 50% oro puro; por lo que es necesario efectuar otras etapas de purificación. En el proceso de intercambio iónico, la solución pasa a través de un intercambiador aniónico fuerte en forma de cloruro. Los complejos de cianuro de todos los metales y el cianuro libre son adsorbidos, y luego son removidos por elución selectiva. HCl diluido remueve níquel y zinc. NaCN 2M eluye hierro y cobre. El oro es removido con acetona o alcohol metílico acidificado.

con HCl. Para remover el cobarde se necesita tiocianato de potasio concentrado. Después el oro se recupera de la solución eluida por la destilación de la mezcla HCl-sustancia orgánica; bajo estas condiciones reductoras precipita oro metálico.

Prácticamente cualquier planta industrial tiene algún tipo de flujo de desecho. En algunos casos, éste contiene metales valiosos; en otros casos contiene iones tóxicos. Hoy en día son muy importantes los procesos de tratamiento de desechos en:

- A) Cromados de metales y baños anodizantes.- de donde es posible recuperar el cromo presente en soluciones con 100 a 120 g de  $\text{CrO}_3$  por litro de solución, mediante resinas catiónicas de poliestireno sulfonado y empleando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como regenerante. De la solución obtenida de la regeneración se obtienen los cationes por evaporación.
- B) En el proceso cupreamónico de elaboración de rayón.- este proceso aprovecha la solubilidad de la celulosa en una solución de cobre amoniacal, produciéndose un licor viscoso azul que es extruido en agua suavizada para coagular los filamentos de plástico, de lo cual resulta una solución de desecho (agua azul) con 0.1 g de Cu por litro. Los filamentos son luego tratados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para liberarlos del complejo cupreamónico y precipitar la celulosa; este tratamiento produce un licor ácido de desecho con 20g de Cu por litro. El cobre del agua azul es recuperado por una resina catiónica carboxílica en forma  $\text{H}^+$ . La resina es regenerada con el licor ácido de desecho. De la solución obtenida precipita celulosa degradada, pigmentos sílice, etc., cuando el pH es de 4.3. Con un pH de 7 precipita el cobre en forma de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{CuSO}_4$ .

#### 4. INGENIERIA NUCLEAR.

La concentración y purificación del uranio a partir de un mineral ya fue tratada en la sección de hidrometalurgia y constituye la primera, pero muy importante fase de la ingeniería nuclear. Se analizarán ahora otras aplicaciones.

Hay dos tipos comunes de reactores de agua ligeros (LWRs), el reactor de agua en ebullición (BWR), y el reactor de agua presurizada (PWR). Los dos tipos producen vapor para mover generadores de turbina y producir electricidad, pero el BWR genera el vapor en el interior del reactor mientras que el PWR lo produce en un generador de vapor exterior a la vasija del reactor. Los dos tipos de reactor emplean extensamente el intercambio iónico para purificar el agua que entra y sale de los sistemas del reactor.

##### A) Flujos tratados por intercambio iónico.

Estos pueden ser:

- Agua acondicionada.
- Purificación del refrigerante del reactor.
- Tratamiento de desechos de "bajo nivel".
- Desboración.
- Plido de condensados.
- Limpieza del evaporador de condensados.
- Descontaminación del combustible almacenado.

Los desmineralizadores para la elaboración de agua con dicionada son generalmente del tipo ácido fuerte y base fuerte, que poseen gran capacidad para remover contaminantes iónicos y producir un efluente de alta calidad. Las resinas se emplean debido a que la calidad del agua debe ser muy alta

en los reactores para minimizar en lo posible los problemas de corrosión y evitar al máximo la formación de productos activados por neutrones. Las resinas empleadas son iguales a cualquier otra por lo que respecta a su estructura, pero deben contener cantidades mucho menores de impurezas lixiviables (como compuestos orgánicos y haluros). También son más uniformes en el tamaño de las partículas (menos de 0.1% de finos) y tienen un grado de conversión mayor a la forma iónica deseada.

Los intercambiadores para la purificación del refrigerante del reactor son comúnmente empleados en leche mixta. Para reactores PWR, la resina catiónica está en forma  $\text{Li}^+$  y la aniónica en forma  $\text{BO}_3^-$ ; mientras que en los reactores BWR la catiónica presenta la forma  $\text{H}^+$  y la aniónica la forma  $\text{OH}^-$ . Las resinas de los PWR no son regeneradas normalmente después de la adsorción, sino que son dispuestas como desecho sólido.

Desechos diversos de sólidos totales disueltos bajos son tratados por filtración e intercambio iónico. Este tipo de desecho es llamado a veces desecho limpio o de alta pureza, con lo que se hace referencia a una solución que tiene una conductividad inferior a  $100 \mu\text{mho/cm}$ . Este es el tipo de agua de desecho que puede ser reciclada debido a la alta calidad del efluente del intercambio iónico.

Los intercambiadores de la desboración son del tipo base fuerte y son usados para remover el ión borato, un veneno nuclear del sistema de refrigeración del reactor cercano al final del ciclo de combustible del PWR. El sistema u-

usualmente contiene provisiones para una regeneración interna pero la experiencia en planta indica que esta resina es normalmente desmontada para su disposición. Con respecto al control de la beración y desberación en los PWR, las resinas se emplean en un sistema térmico de regeneración de boro. Aquí el mecanismo que controla es la temperatura. A altas temperaturas ( $130^{\circ}\text{F} - 54.4^{\circ}\text{C}$ ) el boro será eluido del leche y a bajas temperaturas ( $40^{\circ}\text{F} - 4.4^{\circ}\text{C}$ ) el boro será adserbido.

El sistema de pulido del condensado de vapor emplea la resina en pelve en un leche mixte de resinas ácida fuerte y básica fuerte. La resina aniónica se emplea prácticamente siempre en forma  $\text{OH}^-$ , mientras que la resina catiónica se puede encontrar en forma  $\text{H}^+$  o en forma  $\text{NH}_3^+$ . Las resinas en pelve son útiles en este caso ya que tienen una gran área de contacto y actúan al mismo tiempo como intercambiadoras de iones y como filtros. Caídas grandes de presión o una alta conductividad en el sistema usualmente determinan el momento en el que el leche en pelve está saturado. Se acostumbra regenerar estas resinas en vasijas separadas y regresarlas al servicio. Cuando están completamente agotadas son compactadas y desechadas.

Los condensados del evaporader suelen ser tratados con sistemas de intercambio iónico de leche mixte. El condensado puede ser eliminado o reciclado como agua acondicionada.

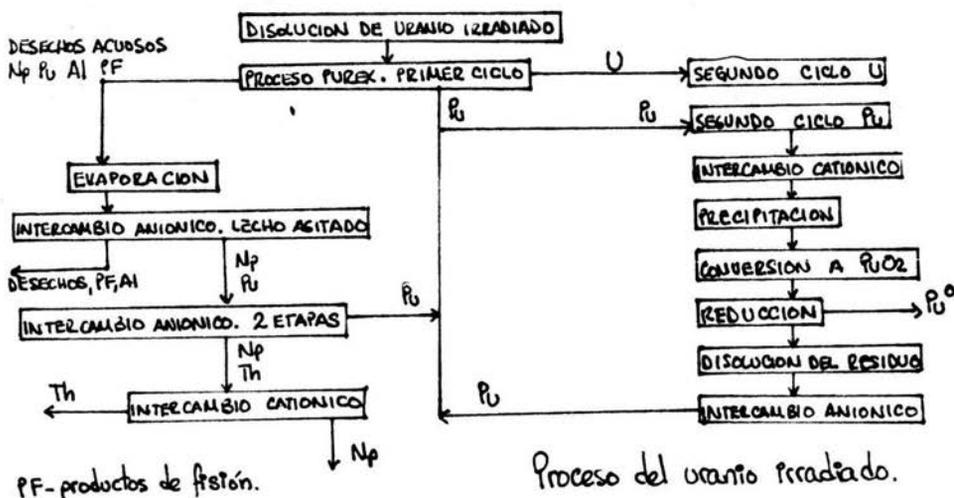
#### B) Procesos de separación.

El principal proceso que ocurre en cualquier reactor nuclear es la fisión nuclear, en la cual un isótopo fisiónable (comúnmente  $^{235}\text{U}$ ) captura un neutrón y se fragmenta produciendo dos productos de fisión, neutrones adicionales y e-

energía.

El exceso de neutrones es de gran importancia porque éstos reaccionan con materiales en el reactor para producir nuevos isótopos; el principal producto es  $^{239}\text{Pu}$ , formado por la captura de un neutrón por  $^{238}\text{U}$  seguida de dos reacciones de decaimiento beta. También se produce  $^{237}\text{Np}$  simultáneamente, pero en mucho menor proporción.

Después de que es removido el uranio irradiado del reactor, los elementos del combustible son almacenados en vasijas enfriadas para permitir el decaimiento de los productos de fisión de vida media corta. Finalmente, se separan uranio, plutonio, y otros subproductos útiles. El intercambio iónico no puede competir con la extracción con disolventes para los procesos primarios de separación, pero efectúa diversas funciones secundarias de importancia.



Al procesarse, el uranio irradiado se disuelve en ácido nítrico, y la operación de mayor escala en la separación de uranio y plutonio de los productos de fisión, y del uno del otro, es el Proceso Purex, un proceso de extracción con disolvente con tributilfosfato.

## 5. PETROQUIMICA.

El uso del intercambio iónico como operación unitaria recae en cuatro principales categorías: catálisis, purificación, tratamiento de desechos y recuperación.

### A) Catálisis.

La industria petroquímica es muy familiar al uso de intercambiadores inorgánicos como catalizadores, sin embargo, las resinas de intercambio no gozan de tanta familiaridad a pesar de que juegan un papel importante. Al irse mejorando las estabilidades mecánica y térmica de las resinas su uso se ha extendido a nuevas áreas, pero todavía falta mucho para su completo aprovechamiento si se compara con el número de procesos que todavía emplean convencionalmente  $H_2SO_4$  como catalizador, por ejemplo. Hay muchas patentes que proclaman procesos catalizados con resinas, y publicaciones universitarias sobre mecanismos de intercambio iónico, pero relativamente pocos datos están disponibles en operaciones comerciales.

Si bien las resinas pueden emplearse en reacciones de catálisis tanto ácida como básica, la primera modalidad es la que goza de más interés. Las resinas sulfónicas ácidas contienen grupos ácidos en una concentración 2.5M en el medio acuoso y 5M en condiciones anhidridas. La catálisis puede ser efectiva en ambos medios y se han propuesto los siguientes mecanismos de reacción:

Tipo  $H^+$  - catálisis en resinas completamente hinchadas de agua, en sistemas acuosos.

- catálisis en solvente mixto acuoso/orgánico.

Tipo  $-SO_3H$  - catálisis por resinas libres de agua en sistemas no acuosos donde el agua no es un producto de reacción.

- catálisis no-acuosa donde el agua es un producto de reacción.

En las reacciones que involucran el grupo ácido sulfónico no disociado, éste es más activo que el protón hidratado, como por ejemplo, en la alquilación aromática. La presencia de pequeñas cantidades de agua puede causar una marcada desactivación del catalizador.

La mayor parte de los sitios de catálisis están localizados en el interior de la perla de resina y el fenómeno de difusión a través de la perla es por ello muy importante. La figura da una representación simple de los pasos involucrados en un proceso catalizado:



La difusión en el polímero es frecuentemente el paso que controla la velocidad del fenómeno, por lo que es importante entender los efectos de sus componentes. En el uso de resinas de tipo gel, el hinchamiento del polímero, ya sea debido a los reactivos, productos o solventes, controlará la difusión a través de la perla. En un sistema completamente no hinchado habrá virtualmente cero actividad; y el grado de

entrecruzamiento es muy importante; por ejemplo, menor entrecruzamiento permite mayor "hinchazón". Existen, desde luego, límites inferiores para el entrecruzamiento para que las propiedades físicas de estabilidad sean aún aceptables. Las resinas macrorreticulares muestran significativas ventajas.

Estas resinas consisten de una colección de microesferas de gel conectadas por una estructura macropórica, la cual se mantiene aún en estado completamente seco y por ello la difusión de materiales "no hinchantes" en la perla es posible. La difusión en la fase gel es normalmente menos importante que el área de contacto interna. Las resinas macrorreticulares comerciales tienen diámetros de poro en el rango de 50 a 250 Å, ideales para la difusión de las especies petroquímicas comunes.

MOLECULA	DIAMETRO CRITICO ESTIMADO Å
Agua	2.8
Isobuteno	5.4
n-Heptano	4.9
Metilciclohexano	6.6
t-Alcohol butílico	6.4

No se acostumbra emplear las resinas en polvo por las dificultades de manejo, separación y limpieza. Las ventajas del empleo de resinas en lugar de ácidos como catalizadores fueron ya comentadas (en IX., 1., FUNDAMENTOS).

Una de las más importantes aplicaciones comerciales de este fenómeno es la alquilación del fenol. Los fenoles alquilados (con grupos como etilo, neno y dedecilo) que son ampliamente utilizados en detergentes, son producidos por la reacción de las olefinas asociadas con fenol en presencia

de una resina sulfónica ácida macrorreticular.

El Bifenil A es una importante materia prima para la producción de policarbonatos y resinas epóxicas, y es producido por la reacción de dos moles de fenil con 1 mol de acetona con una resina como catalizador. En este caso se ha comprobado que la velocidad de reacción es mayor con resinas macrorreticulares que con el tipo gel convencional.

Uno de los procesos donde la catálisis con intercambio iónico se está incrementando más rápidamente es en la producción de éter metilbutilico, un mejorador de gasolina cuyo mercado potencial se está expandiendo al tiempo que los gobiernos de los países están forzando a las refinerías a abandonar el empleo de derivados con plomo. El éter metilbutilico se fabrica con la reacción de isobutileno con metanol sobre resina sulfónica ácida macrorreticular a temperaturas moderadas. La reacción es selectiva para isobutileno sobre los n-butenos y se puede emplear una alimentación de mezcla de  $C_4$ s proveniente de diferentes operaciones de la refinería

Una de las limitaciones del uso de las resinas es su estabilidad térmica. Algunos procesos se llevan a cabo a temperaturas relativamente altas (con algunas hidrólisis); el límite de las resinas sulfónicas es 130-150°C, de aminas terciarias 100-120°C y aminas cuaternarias 70-80°C. Actualmente se están probando nuevos materiales más resistentes a la temperatura, pero hasta ahora los que se han obtenido son mucho más caros y de baja porosidad.

## B) Purificación.

Consiste en remover del fluido principal del proceso a



sus contaminantes. El intercambio iónico compete frecuentemente con la destilación como una tecnología alternativa, pero puede ser seleccionado debido a sus menores requerimientos de energía y a la mejor separación de componentes con puntos de ebullición cercanos. Petroquímicos purificados industrialmente por intercambio iónico son: acrilamida, acrilonitrilo, adiponitrilo, alcoholes ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ), caprolactama, ésteres acrílicos, etilenglicol, fenol, formaldehído, glixol, pentaeritrol, poliéteres, pelicles, y solventes clorinados.

### C) Tratamiento de desechos.

En este proceso se hace referencia al material o materiales removidos que no son reciclados al proceso de producción, sino simplemente concentrados para su disposición o destrucción. Los adsorbentes poliméricos pueden adsorber una gran cantidad de compuestos orgánicos de soluciones acuosas, como: ácidos grasos, alcanosaminas, bifenilos policlorinados, dicloroanilina, fenoles, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorinados, keroseno, nitroaromáticos, pentanol, peróxido de hidrógeno e sulfonatos de alquilbenceno. La clave de un tratamiento exitoso se encuentra en desarrollar un procedimiento de elución económica. Se puede escoger dentro de una amplia gama de agentes eluyentes, como solventes polares (metanol, acetona, etc.), ácidos, bases, vapor e tensioactivo

### D) Recuperación.

Los procesos de recuperación son más complejos, ya que requieren de un mayor nivel de integración de la operación de intercambio iónico dentro del esquema de la producción química. Tanto el procedimiento de adsorción como el de elución involucran fluidos principales del proceso; y si se

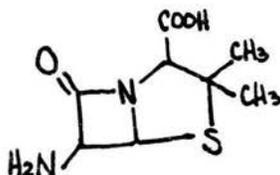
realizan ineficientemente afectarían directamente a las líneas de producción. Un ejemplo está dado en la producción de ácido adípico -  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  - que es producido por la oxidación de ciclohexanol y ciclohexanona con ácido nítrico en la presencia de cobre y vanadio como catalizadores. Del medio de reacción se separa el ácido adípico por cristalización y la solución remanente se hace pasar a través de un intercambiador catiónico fuerte para extraer el cobre y el vanadio. La resina es regenerada con ácido nítrico al 20%.

## 6. MANUFACTURA FARMACEUTICA.

Los antibióticos son probablemente los productos farmacéuticos más importantes procesados con la tecnología de intercambio iónico. En general, los antibióticos son compuestos orgánicos relativamente complejos derivados de fermentaciones de microorganismos específicos.

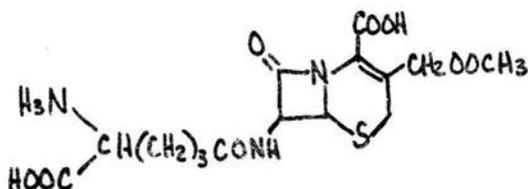
### A) $\beta$ -lactamas.

Estos antibióticos actúan interfiriendo en la biosíntesis de la pared bacteriana; los más importantes son las penicilinas y las cefalosporinas. La primera penicilina fue obtenida en 1928 por Fleming. El núcleo penicilínico básico, el ácido 6-aminopenicilánico (6-APA), se muestra en la siguiente figura:



A pesar de que se acostumbraba procesar a las penicilinas por extracción con solvente, el intercambio iónico es ahora una útil herramienta de proceso para la separación de este importante intermediario (6-APA).

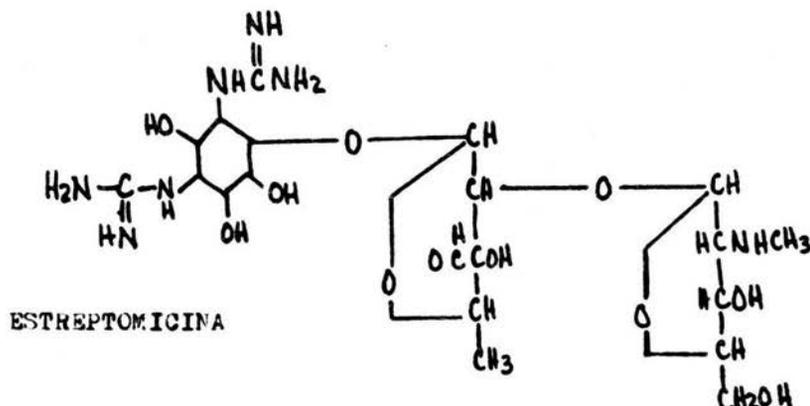
Un ejemplo de antibiótico cefalosporino es la cefalosporina C :



Diferentes procedimientos han sido publicados para la separación de este importante intermediario de otras cefalosporinas. De estos, el intercambio iónico ha probado ser el más económico con prácticamente la total recuperación de la sustancia.

#### B) Aminoglucósidos.

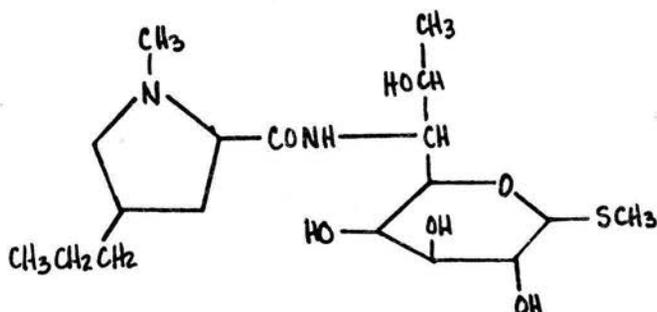
Deprimen la síntesis proteínica de las bacterias. Ejemplos de este tipo de antibiótico son estreptomycin, gentamicinas, kanamicinas y neomicinas.



Se obtiene mayor carga por la operación de la resina en forma de ácido carboxílico (débilmente ácido) ya bien en forma de sal o neutralizada. Una vez que la resina esta saturada con estreptomycin, el antibiótico puede ser eluido con soluciones sulfúricas o clorhídricas diluidas. La resina, se lava posteriormente para remover cualquier exceso de ácido, y subsecuentemente es tratada con una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio, lavada con agua y regresada al sistema de adsorción.

### C) Lincomicina.

No tiene relación química con algún otro agente antimicrobiano. También impide la síntesis de proteínas de los microorganismos. Su estructura se muestra en la siguiente figura:



Se obtiene del "Streptomyces lincolnensis". Los microorganismos presentan una resistencia lenta y gradual a su acción.

Existen diferentes procedimientos para la recuperación de lincomicina, éstos cubren extracción por solvente, adsorción con carbón, secado azeotrópico, adsorción no-iónica con resinas macroporosas, así como también tecnología de intercambio iónico. Esta es típica de la recuperación del producto de la fermentación. En estos procedimientos la elección final estará basada en la economía y el uso esperado del producto.

#### D) Proteínas y enzimas.

La ruptura de proteínas es uno de los clásicos problemas en bioquímica y las propiedades anfotéricas inherentes han resultado en que el intercambio iónico se haya convertido en el mayor método de separación de estos materiales inestables, pero raramente es utilizado como una sola técnica para este tipo de aplicación. Es usado en combinación con otras técnicas que usan otro criterio de separación, tales como filtración en gel (tamaño) y métodos de precipitación (solubilidad). Los retos de separación de la tecnología de recombinación de ADN incrementa la importancia e ilumina el panorama de aplicaciones para esta rama especializada del intercambio iónico.

La purificación de la Globulina Anti-Tímocito, un agente inmuno-supresivo, es un ejemplo de esta aplicación. El paso de extractos buferados de plasma de caballo (que hayan sido parcialmente purificados por métodos previos de estroma de célula humana y precipitación con alcohol) a través de una columna de intercambio aniónico remueve las  $\gamma$ -globulinas interfirientes y las transfiere de la globulina deseada para dar el producto final.

La heparina es un anticoagulante derivado de un extracto de tejido animal. Puede ser concentrada a un pH neutral en una resina de intercambio fuertemente básica en la forma de acetato y eluida subsecuentemente con hidróxido de sodio o de potasio.

#### E) Proceso.

Se han desarrollado a través de los años diferentes métodos. Las operaciones se han efectuado de modo continuo y discontinuo. Con contacto en lecho fijo, con contacto en lecho fluidizado y con contacto a contracorriente.

Cuando se sigue estos procesos con caldos de fermentación, es necesario remover las micelas o células antes de la etapa de la adsorción para facilitar las operaciones subsecuentes. Los problemas inherentes asociados con los pasos requeridos de filtración o centrifugación siempre han podido ser resueltos. El caldo, directo del fermentador, pasa a una criba vibrante de alta capacidad para quitarle cáscaras, pajillas y otros materiales insolubles aglomerados que se acumularían en la resina de no removerse. Entonces viene el contacto con la resina deseada. Cada una de las columnas está equipada con una criba de tamaño especial en la cabeza para permitir el paso de micelas y otros materiales insolubles pero para retener las partículas de resina. Periódicamente se da servicio a las columnas, se limpian de insolubles, son eluidas y regeneradas a su forma inicial.

#### 7. FERTILIZANTES.

Los fertilizantes NPK convencionales -conteniendo los más importantes nutrientes de las plantas, nitrógeno, fósforo

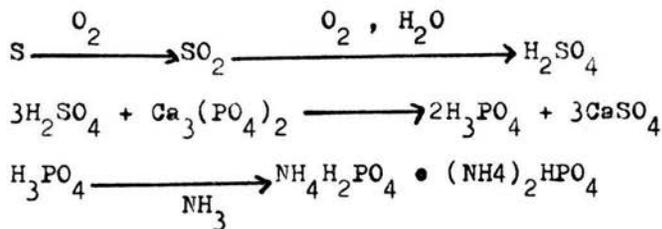
ro y potasio- usualmente contienen grandes cantidades de cloruro que surge de la introducción del contenido necesario de potasio como cloruro de potasio. El cloruro siendo un material no nutriente incrementa los costos de manejo y transporte, y en adición a éste, su presencia reduce en otros problemas y desventajas.

El nitrato y el cloruro juntos en el producto representan un problema de seguridad en la fábrica, en el transporte y almacenamiento, debido a que el producto es capaz de sufrir una reacción de autodescomposición. Esta se puede iniciar por el calentamiento, debido por ejemplo, a una tubería de vapor, un bulbo de luz eléctrica, al escape de algún vehículo o al calor de una operación de soldadura. Esta descomposición es difícil de detener si ocurre en la mayoría del producto. La reacción es esencialmente una oxidación del cloruro por el nitrato, produciéndose enormes volúmenes de gas, consistentes en óxidos de nitrógeno y cloruro nítrico básicamente. El problema se puede acentuar porque el cobre que se incorpora como elemento en traza en muchos fertilizantes actúa como catalizador de la descomposición.

Otros problemas están relacionados con la nutrición de la planta. Por ejemplo, hay objeciones para el cloruro en cultivos como tabaco, patatas, uvas, etc. Aún más, suelos en regiones áridas, que han sido autosuficientes en potasio en el pasado, están siendo cultivados ahora en forma más intensiva y de allí que las respuestas del cultivo al fertilizante de potasio se incrementen. Si este potasio es suministrado como cloruro, pueden aparecer problemas debido a la ausencia de lixiviado.

También esta la consideración de que la ausencia de iones indeseados resulta en un menor índice de sal. Este bajo índice de sal es especialmente importante porque en los primeros días después de plantada, la semilla o la joven planta están en contacto muy cercano con el fertilizante. Este es necesario para que reciba los nutrientes, pero la alta concentración de sales puede ocasionar una pobre germinación de la semilla o un crecimiento retardado de la joven planta.

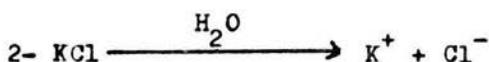
Para la elaboración de los fertilizantes, el N se obtiene del amoníaco y del ácido nítrico, el P del fosfato de calcio (roca fosfórica) y el K del cloruro de potasio. Los dos elementos no deseados son el calcio y el cloro. Para hacer el fósforo utilizable para las plantas es necesario solubilizar la roca fosfórica. Esto comúnmente se realiza quemando azufre (como se indica) para producir ácido sulfúrico, reaccionando el ácido sulfúrico con roca fosfórica, desechando el sulfato de calcio precipitado y neutralizando la solución de ácido fosfórico con amoníaco. Este procedimiento remueve uno de los constituyentes indeseables, el calcio.



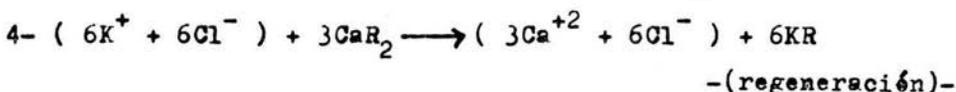
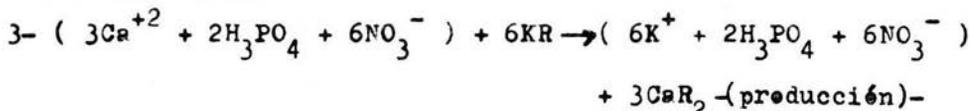
El otro elemento no deseado, el cloro, es aceptado generalmente como un constituyente del producto final, debido a que el cloruro de potasio es por mucho la materia prima con potasio más barata. En casos especiales, tales como para algunos cultivos de horticultura, fertilizantes libres de cloruro se están fabricando utilizando sulfato de potasio, una

fuelle más cara de potasio. Esto, en adición al incremento del costo, resulta en la incorporación del pesado ión sulfato en el producto final significando mayores costos de transporte y empaque.

Se quería un camino más barato para producir fertilizantes sin cloruros. Se observó que los iones no deseados, calcio y cloruro, son un catión y un anión respectivamente, y que si se encontrara un proceso donde se asociara el uno al otro, se removerían ambos. Este se puede llevar a cabo con intercambio iónico.

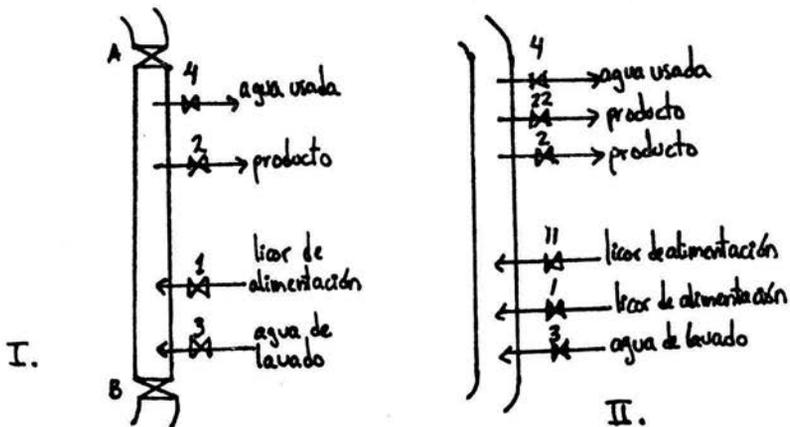


Intercambio iónico



La ecuación 1 muestra que reaccionando fosfato de calcio con ácido nítrico se obtiene una solución conteniendo iones de calcio, ácido fosfórico y iones nitrato. La ecuación 2 muestra el cloruro de potasio solubilizado en agua. Por la reacción de la solución de la ecuación 1 con un intercambiador catiónico cargado con potasio, como en la ecuación 3, y por la regeneración del intercambiador catiónico con la solución de cloruro de potasio (ecuación 4) se obtiene el resultado deseado. Este camino no es más caro que el convencional en la producción de fertilizantes con cloruro.

La solución obtenida de la reacción de roca fosfórica con ácido nítrico es muy impura (contiene, por ejemplo, hierro, aluminio, fluoruros, silicofluoruros, tierras raras, etc) y altamente oxidante y ácida. Los iones de calcio e intercambio están presentes en una alta concentración, de manera que el volumen del líquido a ser tratado es relativamente mucho menor que el volumen correspondiente a la resina de intercambio común. La excesiva dilución de las operaciones de lavado que resultan en elevados costes de evaporación no puede ser aceptada, así como tampoco grandes pérdidas de regenerante. Por ello, los principales problemas son la estabilidad de la resina a las condiciones de la solución, el diseño de un método práctico de intercambio iónico y el equipo para llevarlo a cabo. El empleo de un arreglo de leche fije convencional resultaría en una excesiva dilución del producto con grandes pérdidas de regeneración. Un sistema de leche móvil se consideró demasiado sofisticado para tratarse de fertilizantes (considerada como "industria sucia y barata").



El sistema desarrollado podría ser explicado mejor refiriéndose primero a un dispositivo típico de leche móvil. (1)

La Figura I muestra la sección de carga de dicho sistema, ilustra los problemas y al mismo tiempo facilita el comprender la solución propuesta. El método no es verdaderamente continuo, ya que no es posible mover la resina y los líquidos al mismo tiempo. Durante el flujo del líquido alimentado, la resina se confina entre las válvulas A y B, el líquido entra por la válvula 1 y sale a través de la 2. Entonces se detiene el flujo de líquido (cerrando las válvulas 1 y 2), se abren las válvulas A y B, y por medio de un impulso hidráulico, todo el lecho de la resina se mueve cierta distancia en la dirección opuesta al flujo dentro del líquido. Durante este movimiento de resina, el líquido remanente en el lecho cuando se cerraron las válvulas 1 y 2 se mueve en la misma dirección de la resina. Aún más, como resultado del impulso hidráulico, el líquido se mueve más rápido que la resina, usualmente en una proporción de 2 a 3. Así, después de cerrar A y B, pero antes de reanudar el flujo de licor, es necesario regresar a este remanente a su posición original. Esto se realiza por medio de agua de lavado, que entra a través de la válvula 3. Al mismo tiempo se abre la válvula 4 lo que permite que el agua salga del sistema. Después de restablecer la posición del líquido la siguiente etapa de flujo de licor puede comenzar.

Un problema fundamental aquí es el movimiento de la resina. La suspensión de nitrofosfato puede contener de 7-10 equivalentes de calcio por litro contra una capacidad utilizable de la resina de 1 - 1.5 equivalentes por litro. Bajo estas condiciones el movimiento de la resina y el movimiento de restablecimiento de la posición de la solución serían considerables comparados con el propio flujo productivo. En una

instalación de gran diámetro, como la necesaria en el presente caso, este no solo representa tiempo consumido, sino que se requeriría un control muy estricto para asegurar un movimiento uniforme y regular de la resina en todas partes de la unidad y gobernar las interfases entre las diferentes soluciones empujadas atrás y adelante. Fallas a este respecto podrían alterar las condiciones del proceso y diluir la solución producto. Todavía más, desde el punto de vista del roce de la resina, no es deseable mover la resina y operar las válvulas A y B en el lecho de la resina.

En la Figura II nuevamente se abren las válvulas 1 y 2 durante la etapa de producción. Después se cierran 1 y 2, se abren 3 y 4 y la solución remanente en el lecho de la resina entre 1 y 2 es empujada por el agua de lavado hasta que alcanza las posiciones entre 11 y 22. Ahora se cierran las válvulas 3 y 4 y la siguiente etapa productiva puede empezar a través de 11 y 22. De esta manera la sección de producción se mueve escalonadamente, y en el lado opuesto la sección de regeneración se mueve alrededor. Se puede observar que no hay movimiento de resina y ningún movimiento hacia atrás de la solución. Las soluciones parcialmente concentradas al frente y detrás de la sección de producción se mantienen dentro del lecho de la resina todo el tiempo. En la práctica, el dispositivo está dividido en cierto número de lechos separados de resina, como se ilustra en la Figura III.

Cuando, durante una etapa productiva la solución de alimentación entra a través de la válvula A2 y la solución producto sale a través de la válvula C5, la solución concentrada fluye a través de los lechos 2 - 3 - 4 - 5, mientras que las

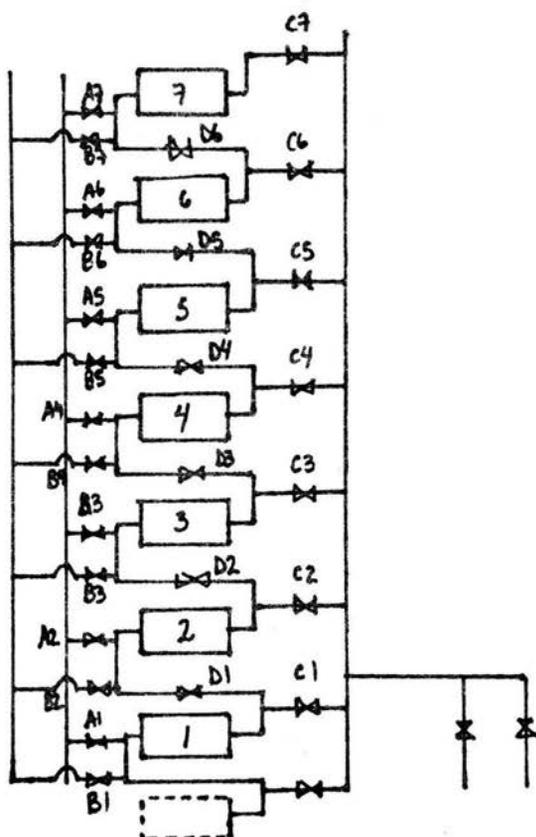


Figura III

soluciones parcialmente concentradas se mantienen en los lechos 1 y 6. Cuando este pase productivo es terminado, se cierran A2 y C5 y se abren B1 y C7 por donde se bombea agua de lavado al lecho 1 y el agua de lavado previo sale del lecho 7. Después los líquidos que estaban contenidos en los lechos 1 a 6 son empujados por el agua de lavado a una etapa adelante para que sean contenidos en los lechos 2 a 7. En este punto se cierran B1 y C7 y se abren A3 y C6, y el siguiente paso productivo comienza a través de los lechos 3 - 4 - 5 - 6.

En 1972 se construyó una planta piloto con este sistema para producir 400 Ton por día de fertilizante. El consumo de KCl (regenerante) fue del 108 al 110% del teórico, y las pérdidas de nitrato y fosfato por lavado del 1 al 2%.

## ALIMENTOS.

Ya se ha analizado la utilidad del intercambio iónico en la industria láctea. En muchos procesos de la industria alimentaria se emplea agua blanda o desionizada como parte del proceso; además, las resinas de intercambio iónico se aplican para desmineralizar y purificar, para desalcanizar, y para desacidificar.

La desmineralización en el Tratamiento de Aguas equivale a la "limpieza" y clarificación de productos alimenticios. Este proceso se sigue en la elaboración de jugos de frutas, de gelatinas, de azúcar, de licores y bebidas espirituosas. Generalmente se combina un intercambiador catiónico fuerte con un intercambiador aniónico, fuerte o débil. En el caso de jugos de frutas, gelatina y azúcar, conviene emplear una resina de la forma  $R-H^+$  y regenerarla con una solución de  $H_2SO_4$ . En el caso de licores y bebidas espirituosas es importante emplear una resina básica del tipo  $R-OH$ , que se regenera con  $NH_4OH$ .

En la desalcalinización se emplean resinas de intercambio catiónico débiles para remover la dureza permanente (alcalinidad) del agua de alimentación de proceso, y es importante efectuarla en la industria cervecera, como para la elaboración de algunos tipos particulares de cerveza: ligera, lager, y amarga. Se emplean resinas de la forma  $R-COOH$  y se regeneran con una solución de  $H_2SO_4$ .

La desacidificación se lleva a cabo en la elaboración de jugos de frutas y de vino, y para ello se emplean resinas aniónicas débiles. Para el caso del vino también se puede emplear una resina catiónica de la forma R-Na que utilice NaCl como regenerante para eliminar el calcio, lo cual le confiere mucho mayor estabilidad. También se eliminan otros elementos indeseables como potasio, hierro y cobre. La mezcla final depende de la proporción de alcohol, azúcar, pH y del contenido de ácido tartárico. En algunos países tradicionalmente vitivinícolas este proceso no está permitido; aunque, por otra parte, la aplicación de los intercambiadores iónicos en el vino es antiquísima, aunque hoy se haga más sofisticadamente. Desde la Antigüedad, después de triturar y filtrar las uvas se agregaba un puño de tierra o de carbón de hueso para mejorar la claridad y el sabor.

## X. CONCLUSIONES.

Se corroboró experimentalmente la alta eficiencia de desmineralización de las resinas, 85%, que para algunos minerales, como calcio y potasio fue de alrededor del 94%; y que va disminuyendo al saturarse la resina, en plena concordancia con la teoría. Dado que el pH varía dependiendo del grado de intercambio iónico, como se observa en las gráficas relativas a ello, su medición permite saber cuando termina un ciclo de desmineralización del suero lácteo, sin necesidad de elaborar análisis químicos.

Se observó que otros aspectos de su operación práctica, como son su regeneración y lavado se realizan sin complicaciones. Sus características físicas y químicas les confieren durabilidad y estabilidad, pudiéndose usar con las más disímiles sustancias (refrigerantes nucleares, vino, antibióticos, etc.), así como es posible emplear diferentes arreglos para cuando una operación de una etapa no es suficiente (fertilizantes, ingeniería nuclear). Su acción no es tan sólo eliminar iones sino que incluso pueden funcionar como catalizadores (petroquímica).

Su aplicabilidad es a gran escala: 105 000 litros de suero desmineralizado todos los días. Se comentó que muchas veces se piensa que la única aplicación de las resinas es el tratamiento de aguas, y aquí se dan ejemplos de otras aplicaciones, pero es importante hacer notar que incluso en esos campos se requiere en ocasiones de tratamiento de aguas que se usarán en el proceso, como la Planta Permutit en la desmineralización del suero lácteo, o

similarmente en la industria cervecera y en las plantas nucleares. Su aplicabilidad económica es manifiesta en el caso de la producción de fertilizantes, donde las resinas permiten la alta calidad de un producto que no puede ser caro.

A través de las páginas anteriores se ha hecho patente que las posibilidades de utilización de las resinas de intercambio iónico son amplísimas. Por ello, para avanzar en su aprovechamiento se hace hoy necesario darles mayor difusión tanto en el sector universitario como en el industrial.

## XI. BIBLIOGRAFIA.

1. KUNIN ROBERT. ELEMENTS OF ION EXCHANGE. ROBERT E. KRIEGER PUBLISHING COMPANY. HUNTINGTON, NEW YORK, 1971.
2. HELFFERICH FRIEDRICH. ION EXCHANGE. MC GRAW HILL BOOK COMPANY. NEW YORK, 1962.
3. ALAIS CHARLES. CIENCIA DE LA LECHE: PRINCIPIOS DE TECNICA LECHERA. CIA EDITORIAL CONTINENTAL SA DE CV. MEXICO, 1970.
4. JUDKINS H.F., KEENER H.A. LA LECHE: SU PRODUCCION Y PROCESOS INDUSTRIALES. CIA EDITORIAL CONTINENTAL SA DE CV. MEXICO, 1962.
5. JENNES R., PATTON S. PRINCIPLES OF DAIRY CHEMISTRY. JOHN WILEY & SONS INC. NEW YORK, 1959.
6. BEVAN JOHN, ET AL. FUNDAMENTOS DE FARMACOLOGIA. HARPER & ROW LATINOAMERICANA. MEXICO, 1982.
7. ENCICLOPEDIA FAMILIAR DE LA SALUD. PROMEXA. MEXICO, 1983.
8. MANSFIELD G.H. "ADVANCES IN ION EXCHANGE WATER TREATMENT" CHEM. IND., , 712-718, (1980).
9. WEAVER H.E., WINGER A.G. "ION EXCHANGE APPLICATIONS IN THE MINING INDUSTRY" IND. ENG. CHEM., 12(DEC), 56A - 58A, (1958).
10. SCHULTZ W.W., WHEELWRIGHT E.J., GODBEE H., MALLORY C.W., BURNEY G.A., WALLACE R.M. "ION EXCHANGE AND ADSORPTION IN NUCLEAR CHEMICAL ENGINEERING" AICHE SYMP. SER., 80(233), 96-109, (1984).

11. CARLYE R.M. "ION EXCHANGE PROCESSING OF PETROCHEMICALS" CHEM. IND., 16, 561-564, (1982).
12. KNUDSEN "THE PRODUCTION OF NPK FERTILISERS BY ION EXCHANGE" J. APPL. CHEM. BIOTECHNOL., 24, 701-708, (1974).
13. BELTER P.A. "ION EXCHANGE AND ADSORPTION IN PHARMACEUTICAL MANUFACTURE" AICHE SYMP. SER., 80(233), 110-119, (1984).
14. ANDERSON N.H., JAMES M., DAVIS S.S. "PHARMACEUTICAL APPLICATIONS OF SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE" CHEM. IND., , 677-680, (1981).
15. PRASAD R., GUPTA A.K., BAJPAJ R.K. "ADSORPTION OF S-TREPTOMYCIN ON ION EXCHANGE RESINS: EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES" J. CHEM. TECH. BIOTECHNOL., 30, 324-331, (1980).
16. CRISTAL M.J. "APPLICATIONS OF ION EXCHANGE IN THE FOOD INDUSTRY" CHEM. IND., 21, 814-817, (1983).
17. WESTERGAARD V. "UTILIZACION DEL SUERO" CONGRESO FAO SOBRE LA PRODUCCION DE QUESO, VALDIVIA, CHILE, (1978).
18. PAPELES TECNICOS DE LAS RESINAS AMBERLITE IR-120, AMBERLITE IRA-93. ROHM AND HASS CO. PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA 19105 USA.