

Cinética de intercambio iónico bajo control mixto en medio lácteo

Título corto: Cinética de intercambio iónico

Jorge Alaña¹, Karina Martínez¹, José González¹, Juan Hernández¹ y César García¹⁻²

¹Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Apartado Postal 15251. Maracaibo 4005, Edo. Zulia, Venezuela, Tel: 0261-4128809.
kmatinez@gmail .com, cgarcia@luz.edu.ve

²Universidad Rafael Urdaneta, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Estado Zulia, Venezuela.

Recibido 25-03-11 Aceptado 13-05-11

Resumen

En este trabajo de investigación se presenta un modelo cinético de intercambio iónico binario bajo control mixto de las fases para los sistemas $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++}$ y $\text{Cl}^- - \text{OH}^-$ en medio lácteo. Los parámetros de transferencia de masa, en términos de la difusividad efectiva para la fase sólida y del número de Sherwood para la fase líquida, fueron determinados utilizando las cinéticas experimentales para los correspondientes sistemas iónicos, por intermedio del algoritmo de optimización de Nelder – Mead. Los balances diferenciales en derivadas parciales para la fase sólida, interfase líquido – sólido y fase líquida, se resolvieron por combinación de los métodos numéricos de colocación ortogonal, Runge – Kutta y Reguli – Falsi. Los resultados obtenidos indican que la cinética experimental de intercambio iónico binario en leche, puede expresarse a través del modelo de Langmiur de difusividad efectiva, con los siguientes parámetros de transferencia; $\alpha=6,1328$ y $\beta=5,30 \cdot 10^{-4}$, número de Sherwood de 7,7936 para el sistema $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++}$ y $\alpha=1,0892$ y $\beta=1,0639$, número de Sherwood de 8,1436 para el sistema $\text{Cl}^- - \text{OH}^-$.

Palabras clave: Intercambio iónico binario, intercambio catiónico en leche, intercambio aniónico en leche, modelo de control mixto, cinética.

Ion exchange kinetics under mixed control in milk

Short title: Ion exchange kinetics

Abstract

In this research work it presents a kinetics model for binary ion exchange under mixed control of phases for the systems $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++}$ and $\text{Cl}^- - \text{OH}^-$ in milk. The mass transfer parameters in terms of effective diffusivity for solid phase and Sherwood number for liquid phase, were determined using experimental kinetics of ionic systems respective through the optimization algorithm of Nelder and Mead. The differential balances in partial derivatives for solid phase, interface liquid-solid and liquid phase, were solved by combination of numerical methods of orthogonal collocation, Runge – Kutta and Reguli – Falsi. The results indicate that experimental kinetics of binary ion exchange in milk, can be fitted by Langmiur model of effective diffusivity with the following mass transfer parameters; $\alpha=6,1328$ y $\beta=5,30 \cdot 10^{-4}$, Sherwood number=7,7936 for $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++}$ system and $\alpha=1,0892$ y $\beta=1,0639$, Sherwood number=8,1436 for $\text{Cl}^- - \text{OH}^-$ system.

Key words: Binary ion exchange, cationic exchange in milk, anionic exchange in milk, mixed control model, kinetics.

Introducción

Los procesos de adsorción e intercambio iónico son procesos difusionales de gran aplicación en las industrias petroquímica, refinería, metalúrgica, química, farmacéutica y de alimentos, para la remoción y el fraccionamiento de un soluto – adsorbato o ión, sobre la base de la capacidad de ciertos sólidos de extraer con preferencia determinadas sustancias de una solución, concentrándolas sobre sus superficies. El diseño de unidades de estos procesos requiere del conocimiento detallado de datos de equilibrio, cinética y coeficiente de interdifusión para calcular los coeficientes de transferencia de masa tanto de la fase líquida como de la fase sólida [1].

En la práctica la utilización de intercambio iónico como proceso de separación en sus diferentes modos de contacto ha tenido mayor desarrollo histórico y experimentación que las teorías sobre equilibrio y cinética. El estudio cinético de los procesos de intercambio permite el diseño de unidades de transferencia para que el producto pueda elaborarse a escala industrial [2].

El flujo por migración iónica, originado por un gradiente de concentración existente entre la solución acuosa y el intercambiador iónico, genera un campo eléctrico autoinducido que altera la cinética de intercambio iónico en la dirección de transferencia de los iones de menor movilidad [3,4].

Se ha encontrado en recientes investigaciones la incorporación de los efectos de migración iónica en el diseño de unidades de intercambio iónico. Varios autores han analizado y estudiado los efectos de migración iónica resultante del campo eléctrico auto-inducido [5,6].

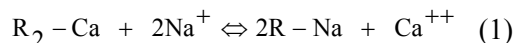
En este trabajo se determina la cinética del intercambio catiónico $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{++}$ y del intercambio aniónico $\text{Cl}^- - \text{OH}^-$ entre muestras de leche y resinas sintéticas. Para ello se desarrolla un modelo cinético de transferencia de masa bajo control mixto de las fases que permita simular el proceso de intercambio según las expresiones de difusividad efectiva de Langmuir y Gilliland incorporando el efecto de migración iónica. Así mismo se determina los parámetros de transporte que ajusten efectivamente los datos experimentales.

Se interpreta el proceso de intercambio de iones a través del modelo de transferencia de masa de doble resistencia, se estima las propiedades de transporte de masa para los iones intercambiantes y se desarrolla modelos teóricos de la cinética de intercambio iónico para los sistemas lácteos a partir de las ecuaciones de Nernst – Planck y su comparación con los datos experimentales en ambas fases.

Fundamentos Teóricos

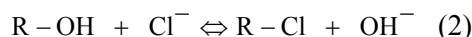
Sistema de intercambio catiónico

Este sistema consiste en datos experimentales de concentración de los iones en cada fase, obtenidos a partir de la exposición de una muestra de leche comercial con una resina sulfónica, Ionac C-249, del tipo $\text{R}_2 - \text{SO}_3\text{H}$, donde se establece la siguiente reacción de intercambio [7],



Sistema de intercambio aniónico

En el intercambio iónico entre una muestra de leche comercial y una resina aniónica, Ionac ASB-2, del tipo $\text{R}_z - \text{NR}_3\text{OH}$, se establece la siguiente reacción de intercambio [7],



Parámetros de transporte

Para simular satisfactoriamente los mecanismos de transferencia de masa, se debe determinar algunos parámetros de transporte como: el coeficiente de difusividad de los iones en la fase sólida y en la fase líquida, el factor de separación del proceso de intercambio y la capacidad operacional de la resina hacia un ión en particular.

Coefficiente de difusividad en la fase sólida

El coeficiente de difusividad en la fase sólida, D_c , se calcula minimizando la función objetivo,

$$\min_{D_c} \sum_{i=1}^N [x_e(i) - x_c(i)]^2 \quad (3)$$

Donde, $x_e(i)$ corresponden a la fracción iónica equivalente experimental en la fase sólida y $x_c(i)$ es la fracción iónica equivalente, calculada a partir de una solución analítica del mecanismo de transferencia de masa en coordenadas esféricas,

$$x_c(i) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\pi^2 \frac{D_c n^2 t(i)}{R_p^2}\right) \quad (4)$$

Donde, R_p es el radio promedio de la partícula de intercambio.

Se varía el valor de n (número de términos en la sumatoria) hasta obtener el valor de D_c que proporcione el mínimo de la función (3).

Coefficiente de difusividad en la fase líquida

Las difusividades en la fase líquida se estiman a partir de la ecuación de Nernst,

$$D_i = \frac{R * T * \lambda_i}{F^2 |Z_i|} \quad (5)$$

Donde, R es la constante universal de los gases, F constante de Faraday, T temperatura absoluta, λ_i constante o conductancia equivalente, Z_i valencia iónica, y D_i es la difusividad. Las conductancias equivalentes se toman de la literatura [8].

Factor de separación

Utilizando la definición del factor de separación,

$$\alpha_e = \frac{\left(\frac{X^*}{X_0}\right) \left(1 - \frac{C^*}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{X^*}{X_0}\right) \left(\frac{C^*}{C_0}\right)} \quad (6)$$

Donde, C_0 es la concentración inicial de iones en la fase líquida y en consecuencia el total de éstos en cualquier momento, C^* es la concentración en el equilibrio del ión en la fase líquida, X^* es la concentración en el equilibrio del ión en la fase sólida y X_0 es la concentración si todos los iones inicialmente en la resina se reemplazaran por los iones en la solución.

Los valores de C^* y X^* son aquellos que tienden hacia la estabilidad asintótica en la cinética de intercambio.

Simulación del intercambio iónico bajo control mixto

La distribución diferencial que rige al proceso en la fase sólida utilizando una ecuación tipo Langmuir, se expresa mediante la forma expandida en función de las matrices de colocación ortogonal [9,10],

$$\frac{\partial x_j}{\partial \tau} = \left(\frac{1+\beta x(\tau, r_j)}{1+\alpha x(\tau, r_j)} \right) \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} x(\tau, r_j) + \frac{\beta-\alpha}{(1+\alpha x(\tau, r_j))^2} \left[\sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} x(\tau, r_j) \right]^2 \quad j=1, 2, \dots, N \quad (7)$$

Donde, $\tau = \frac{D_c * t}{R_p^2}$ es el número de Fourier, α es el parámetro de valencias iónicas y β es el parámetro de movilidades iónicas.

En el caso del modelo de Gilliland, tenemos,

$$\frac{\partial x_j}{\partial \tau} = \alpha \exp(\beta x(\tau, r_j)) \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} x(\tau, r_j) + \alpha \beta \exp(\beta x(\tau, r_j)) \left[\sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} x(\tau, r_j) \right]^2 \quad j=1, 2, \dots, N \quad (8)$$

Las ecuaciones (7) y (8) generan un sistema de N ecuaciones diferenciales ordinarias con N+1 incógnitas.

Las ecuaciones (7) y (8) requieren para su solución de la ecuación en la interfase válida en $r_{N+1} = 1$; expresada en función de las matrices de colocación [9,10],

$$\left(\frac{1+\beta x(N+1, \tau)}{1+\alpha x(N+1, \tau)} \right) \sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1, i} x_i = \lambda * Sh * R_i * (y^0 - y_{N+1}^i) \quad (9)$$

Los valores x^i e y^i , están dados por el factor de separación,

$$\alpha_e = \frac{x_{N+1}^i (1 - y_{N+1}^i)}{y_{N+1}^i (1 - x_{N+1}^i)} \quad (10)$$

La raíz de (9) se obtiene mediante métodos numéricos clásicos tales como: Bisección, Falsa Posición, entre otros.

En (9) está incluido el factor electrostático R_i , el cual depende de los valores de las valencias iónicas $Z_1, Z_2,$ y Z_3 , de la fracción iónica en la fase líquida y en la interfase, y de las difusividades en fase líquida del ión entrante y saliente a la resina, \bar{D}_1 y \bar{D}_2 , respectivamente, como se muestra a continuación [11],

$$R_i = \frac{P \left\{ \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) y^i + T \right] \left[\frac{H - M \left(-\frac{Z_3}{Z_1} \right) y^o}{H - M \left(-\frac{Z_3}{Z_1} \right) y^i} \right]^{\frac{-Z_3}{M}} \right.}{(y^i - y^o)} \left. - \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) y^o + T \right] \right\}} \quad (11)$$

$$\text{Donde, } H = \frac{(-Z_3)P \left(1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right)}{\frac{Z_1}{M} - Z_3}, \quad M = 1 - P \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right), \quad P = \frac{Z_2 \bar{D}_2}{Z_2 \bar{D}_2 - Z_1 \bar{D}_1}, \quad T = \left(1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right) \left(-\frac{Z_1}{Z_3} \right)$$

Los subíndices 1, 2 y 3 corresponden al ion inicialmente en solución, al ion inicialmente en la resina y al ion común, respectivamente.

El mecanismo de transferencia de masa en la fase líquida se expresa de la siguiente manera,

$$\frac{\partial y^0}{\partial \tau} = \lambda * Sh * R_i * (y^o - y^i). \quad (12)$$

donde, y^o es la fracción iónica equivalente en el seno de la fase líquida, λ es el coeficiente de distribución dinámica y Sh es el número de Sherwood.

Se implementa una aplicación basada en los datos experimentales que permita la determinación de tales parámetros: α , β , α_e , λ , Sh , y q_{∞} .

La aplicación debe emular satisfactoriamente al sistema de intercambio, basado en la minimización de una función objetivo de la forma,

$$\alpha, \beta, \lambda, Sh, \alpha_e, q_{\infty} \min \sum_{i=1}^n [y_e(i) - y_c(i)]^2 + [x_e(i) - x_c(1)]^2$$

donde; $y_e(i)$, $x_e(i)$; fracciones equivalentes iónicas experimentales en la fase líquida y en la fase sólida de un ión determinado y $y_c(i)$, $x_c(i)$; fracciones equivalentes iónicas calculadas en la fase líquida y en la fase sólida de un ión determinado.

q_{∞} , es la capacidad operacional de la resina y el factor de separación α_e .

λ , Sh , α , y β , se definieron anteriormente.

Una aplicación para minimizar una función objetivo, requiere de un método de optimización que considere todas las ecuaciones involucradas en el fenómeno. En este trabajo se utilizó el método del polígono flexible o método de Nelder – Mead, para la actualización de los parámetros de transferencia de masa que se desean determinar.

La simulación del sistema de intercambio iónico bajo control mixto de las fases se implementó en MATLAB 5.3 ®, mediante la integración simultánea de (7), (12) con (10) y (11), para obtener los valores transientes de las fracciones equivalentes en ambas fases que minimicen (13). El método de integración numérica utilizado, está basado en el método de Runge-Kutta para ecuaciones diferenciales rígidas [12].

Determinación del Número de Sherwood

El número de Sherwood se determina mediante la siguiente solución analítica [13]:

$$Sh = \frac{2\pi^2}{3} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2\pi^2\tau)}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2\pi^2\tau)} \quad (14)$$

Resultados y discusión

En las tablas 1 y 2 se muestra los datos cinéticos obtenidos durante los procesos de intercambio iónico.

Tabla 1. Datos experimentales del intercambio catiónico Ca⁺⁺ - Na⁺

Tiempo (h)	0	1	2	3	4	5	6
meq Ca ⁺⁺ /l	34,75	50,60	52,38	53,38	54,12	54,58	54,88
meq Na ⁺ /l	8,75	8,17	7,96	7,80	7,71	7,64	7,59
meq Ca ⁺⁺ /g res.	3,3500	3,3460	3,3456	3,3453	3,3452	3,3451	3,3450
meq Na ⁺ /g res.	0,0000	0,000146	0,000198	0,000238	0,000261	0,000278	0,000291

Tabla 2. Datos experimentales del intercambio aniónico OH⁻ - Cl⁻

Tiempo (h)	0	1	2	3	4	5	6
meq OH ⁻ /l	1,7*10 ⁻⁵	10,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
meq Cl ⁻ /l	35,5	24	24	24	24	24	24
meq OH ⁻ /g res.	2,64	2,535	2,5251	2,5251	2,5251	2,5251	2,5251
meq Cl ⁻ /g res.	0,0000	0,1050	0,1149	0,1149	0,1149	0,1149	0,1149

Las difusividades de los iones transferidos en la fase sólida, estimadas a partir de (4) se muestran en la tabla 3. Los valores encontrados, se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura para difusividades en fase sólida [8].

Tabla 3. Difusividades en la fase sólida

IÓN Intercambiante en la Resina (A)		D _{AR} (cm ² /s)
Intercambio Catiónico	Ca ⁺⁺	3,95*10 ⁻¹¹
	Na ⁺	2,28*10 ⁻⁸
Intercambio Aniónico	Cl ⁻	6,33*10 ⁻⁸
	OH ⁻	1,39*10 ⁻¹¹

De manera análoga, las difusividades estimadas a partir de (5) se encuentran próximos a los reportados en la bibliografía [8], y se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Difusividades en la fase líquida

Ión	\bar{D}_{AS} (cm ² /s) (4.6)
Na ⁺	1,44 _* 10 ⁻⁵
Ca ⁺⁺	8,51 _* 10 ⁻⁶
OH ⁻	5,68 _* 10 ⁻⁵
Cl ⁻	2,18 _* 10 ⁻⁵

En la estimación de los coeficientes de separación, dados por (6), se obtiene para el sistema catiónico $\alpha_c=0,087$ y para el sistema aniónico $\alpha_a=10,795$.

Ajustando los datos experimentales a la ecuación (14), se obtiene un Número de Sherwood de 6,58 en el estado estacionario, tanto para el sistema aniónico como catiónico.

Realizando varias estimaciones de los parámetros α , β , α_c , λ y Sh, a través de la función objetivo (13), con el uso de los modelos de Langmiur y Gilliland, y diferentes valores iniciales de iteración, se obtuvo los resultados mostrados en las tablas 5 y 6,

Tabla 5. Resultados de la simulación sistema Na⁺ -Ca⁺⁺

Modelo	N	α	β	α_c	λ	Sh	10 ⁴ _* sse	R _i	w(r)
Langmiur	6	9,1629	2,1826*10 ⁻⁴	0,2117	2,5172	9,2785	8,55	0,64	1-r ²
	6	6,1328	5,3000*10 ⁻⁴	0,1636	3,4534	7,7936	1,11	0,64	1
Gilliland	6	1,6248	-1,9003	0,1033	1,5144	8,1367	11,0	0,64	1-r ²
	6	1,0768	-3,4279	0,1715	3,0541	7,8515	2,76	0,65	1

sse : Suma de los errores al cuadrado.

Tabla 6. Resultados de la simulación Sistema OH⁻ - Cl^w

Modelo	N	α	β	α_c	λ	Sh	10 ⁴ _* sse	R _i	w(r)
Langmiur	6	1,0951	1,0584	11,6169	2,9805	9,7794	4,78	0,48	1-r ²
	6	1,0892	1,0639	11,6793	2,9631	8,1436	4,66	0,48	1
Gilliland	6	1,6020	-0,0327	14,1256	2,6232	8,9171	8,65	1,6020	1-r ²
	6	1,5268	0,1218	14,4729	2,4420	9,6418	9,42	1,5268	1

sse : Suma de los errores al cuadrado

En las tablas anteriores se puede observar que los mejores resultados, con menor suma de errores al cuadrado, se obtienen para el caso del modelo de Langmiur utilizando la función pesante w(r)=1 y 6 puntos de colocación ortogonal.

En el caso del sistema aniónico y el modelo de Gilliland, se obtiene resultados diferentes a lo esperado en los parámetros α y β , cuando se utiliza w(r)=1-r², esto se debe a estancamientos en mínimos locales durante la etapa de optimización del proceso de cálculo [12].

En las Figuras 1-4 se muestran los comportamientos transientes de las fracciones iónicas equivalentes experimentales y calculadas a través del modelo de Langmiur, tanto para la fase sólida como para la fase líquida de ambos iones. En estas figuras se puede observar una gran concordancia entre los valores experimentales y los predichos.

Figura 1. Cinética de intercambio catiónico ion fase sólida, modelo de Langmiur

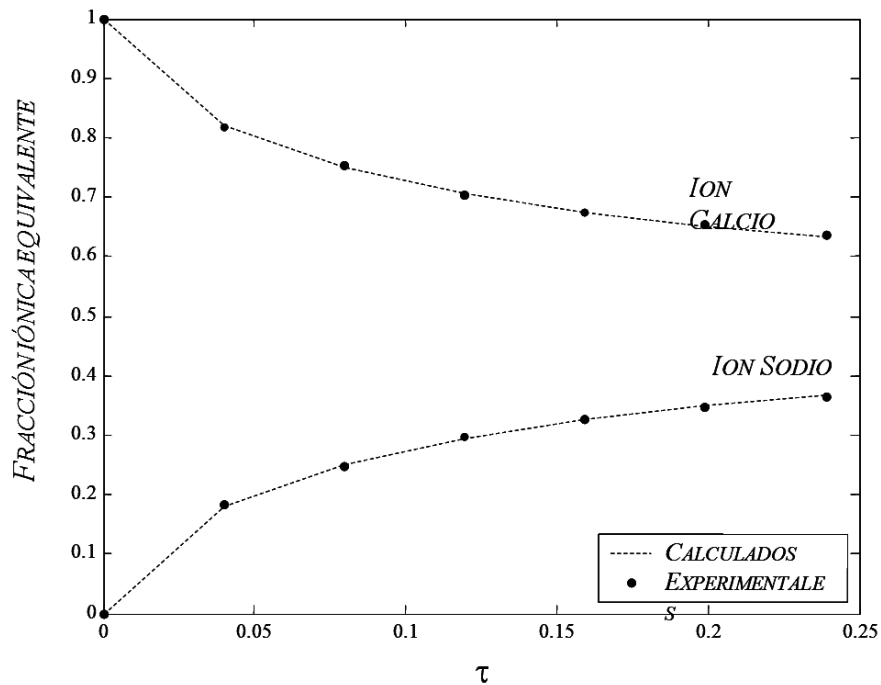


Figura 2. Cinética de intercambio catiónico ion fase líquida, modelo de Langmiur

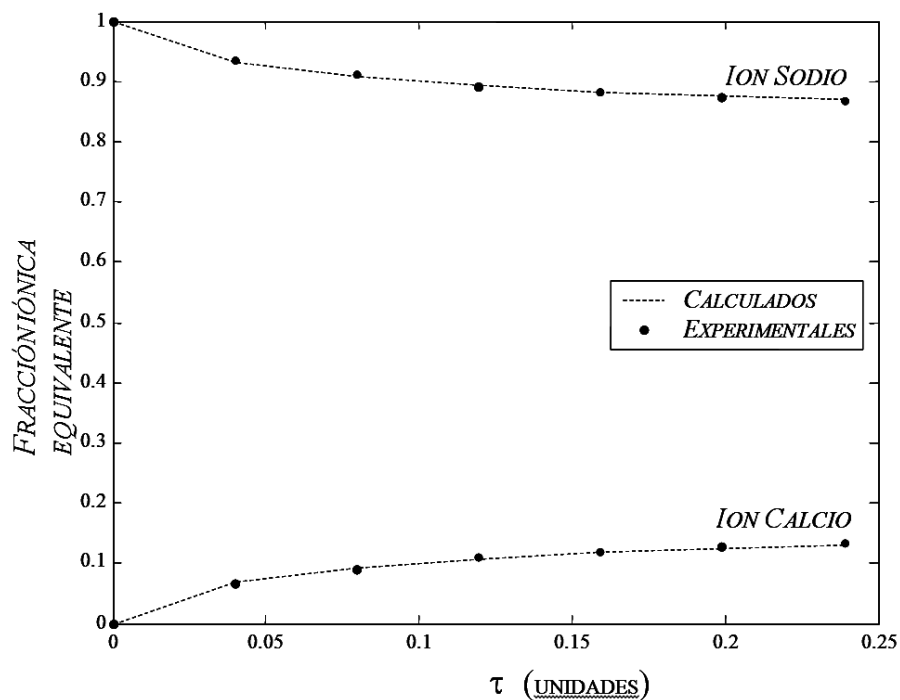


Figura 3. Cinética de intercambio aniónico ion fase sólida, modelo de Langmiur

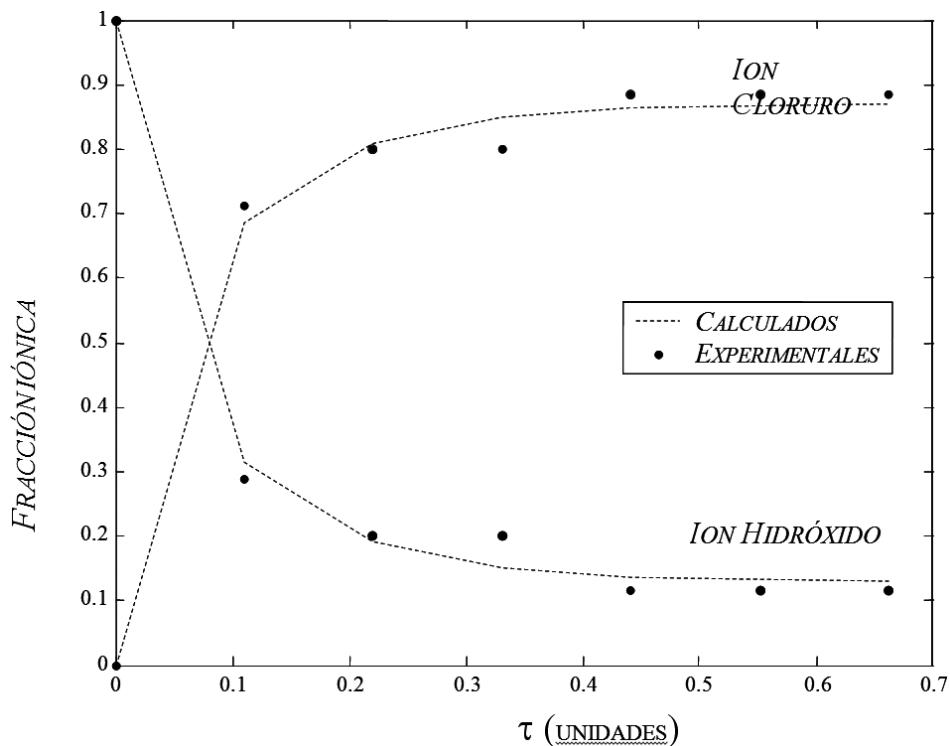
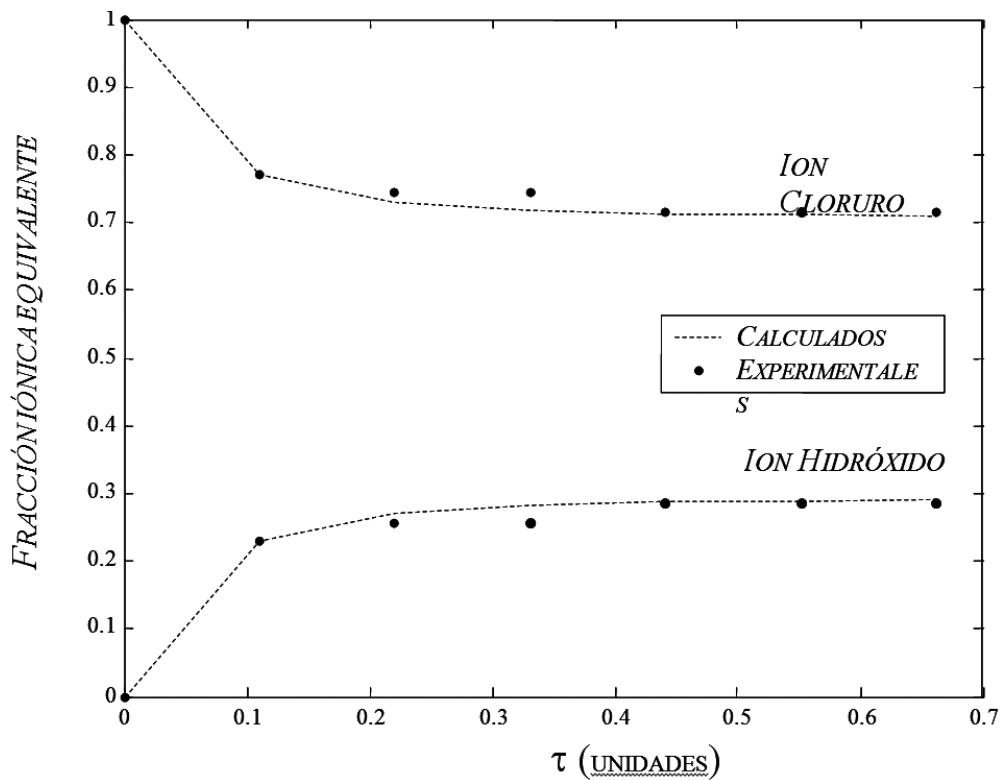


Figura 4. Cinética de intercambio aniónico ion fase líquida, modelo de Langmiur



Conclusiones

Del análisis de los resultados, se derivan las siguientes conclusiones

1. Para el modelo de Langmuir se obtiene mejores resultados, cuando se considera los siguientes criterios; α y β con el mismo signo en correspondencia a la naturaleza del sistema iónico. Esto permite obtener una tendencia realista del coeficiente efectivo de difusión, D_{AB} , cuando $D_A > D_B$ (difusividad del ion entrante a la resina, D_A , es mayor que la difusividad del ion saliente, D_B , el valor de α deber ser mucho mayor que el valor de β).
2. Para el modelo de Gilliland se puede mencionar; que los parámetros de transporte deben cumplir con las siguientes restricciones; $\alpha > 0$ y $\beta \leq 0$. Para obtener una tendencia realista del coeficiente efectivo de difusión, D_{AB} , cuando $D_A > D_B$, el valor de α deber tender hacia la unidad y β debe tender a $\ln(D_B/D_A)$.
3. El modelo que mejor ajusta la cinética de intercambio iónico y la difusividad efectiva, es el modelo de Langmuir, con los siguientes valores para el sistema catiónico; $\alpha=6,1328$ y $\beta=5,30 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_c=0,1636$, $\lambda=3,4534$, y $Sh=7,7936$ y para el sistema aniónico $\alpha=1,0892$, $\beta=1,0639$, $\alpha_c=11,6793$, $\lambda=2,9631$, y $Sh=8,1436$.
4. En el estado estacionario, el número de Sherwood calculado experimentalmente, tiende al valor determinado por Alopaeus [13], y éste es;

$$Sh = \frac{2\pi^2}{3} \approx 6,58$$

5. Para el caso aniónico se tiene que $\alpha_c \gg 1$, por lo que se favorece la transferencia del ion Cl^- , evidenciándose un control del contra-ión OH^- en la transferencia de masa y un control de la fase líquida sobre el fenómeno. Por supuesto, al transferirse los iones Cl^- hacia la resina, se favorece a su vez la transferencia de los iones OH^- hacia la solución.
6. En el caso catiónico se tiene que $\alpha_c \ll 1$, por lo que se desfavorece la transferencia del ión Na^+ , evidenciándose un control de este ión en la transferencia de masa y un control de la fase sólida sobre el fenómeno. Por supuesto, al transferirse los iones Na^+ hacia la resina, se favorece a su vez la transferencia de los iones Ca^{++} hacia la solución.

Referencias bibliográficas

1. García C., Sarmiento C., Fernández N., Arrieta I. y Chourio E., Modelos de difusión con control de la fase sólida para adsorción e intercambio iónico, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* 20(3), (1997), 245-255.
2. Helfferich F., Ion Exchange. McGraw-Hill Book Co. New York (1962).
3. García C., I. Arrieta I. y Sarmiento C., Efectos límites de migración iónica en la cinética de intercambio iónico bajo control de la fase sólida. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* 18(2), (1995), 229-238.
4. Helfferich F. and Plesset M.S., Ion Exchange Kinetics-A nonlinear diffusion problem. *J. Chem. Phys.* 28, (1958), 418-425.
5. Arrieta A., Cinética e intercambio iónico en trazas de Cadmio en medio acuoso. Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, (2001), p. 135.
6. García C., Arrieta I. y Urdaneta A., Intercambio iónico del sistema $Na^+-Ag^+-Cl^-$ en un lecho fijo de resinas Dowex 50W. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* 21(1), (1998), 37-46.
7. Martínez K., Cinética del intercambio iónico en sistemas lácteos. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería, (2003), p. 280.

8. García C., Fundamentos de Intercambio Iónico. Universidad de Zulia, Facultad de Ingeniería, División de Postgrado, (2000), 144-191.
9. Adomanis R., Lin Y.H. and Chang H.Y., MWRtools a library for weighted residual method calculations. *Computers and Chemical Engineering* 23, (1999), 1041-1061.
10. Finlayson B., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. McGraw-Hill Book Co., New York, (1980), p. 250.
11. García C., Arrieta I. y Larreal A., Factor Ri para la fase líquida controlante en sistemas de intercambio iónico basado en el modelo de capa límite. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* 7(2), (1984), 33-46.
12. Alaña J., Simulación de la cinética de intercambio iónico binario bajo control mixto de las fases. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería, (2004), p. 175.
13. Alopaeus V., Mass-Transfer calculation methods for transient diffusion within particles. *AICHE Journal* 46(12), (2000), 2369-2372.