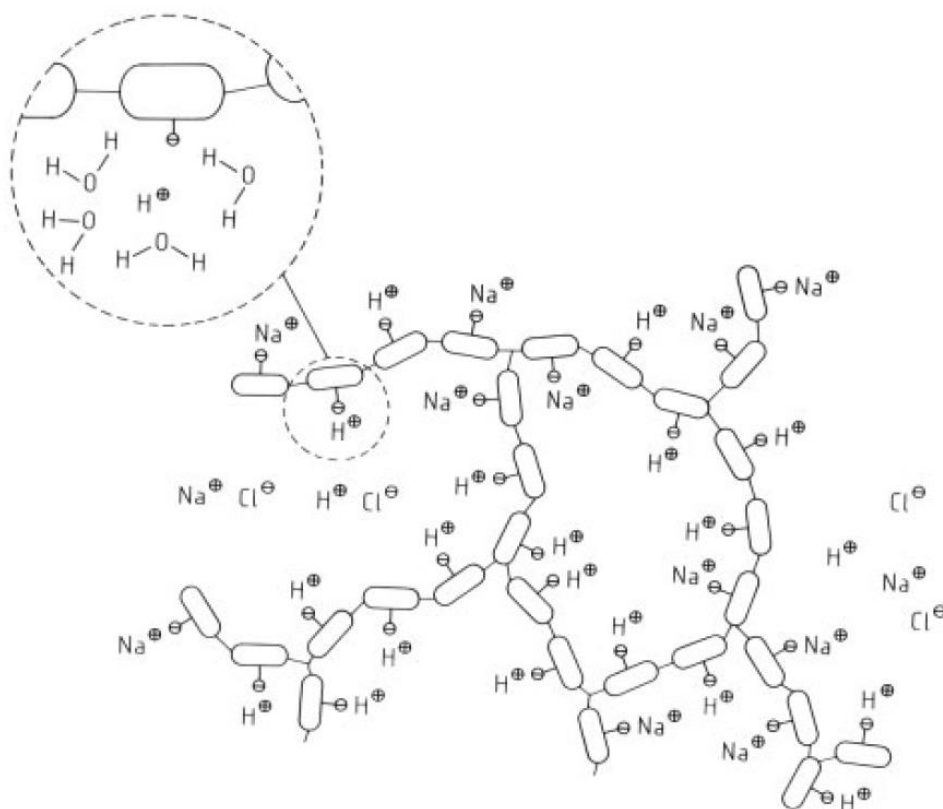


## Scambio ionico

### Definizioni e principi

Nello scambio di ioni, ioni di una data carica (cationi o anioni) presenti in una soluzione vengono adsorbiti su un materiale solido (lo scambiatore di ioni) e rimpiazzati con una equivalente quantità di altri ioni della stessa carica rilasciati dal solido. Lo scambiatore di ioni può essere un sale, un acido o una base in una forma solida che risulti insolubile in acqua, ma comunque idrata, cioè idrofila (stiamo quindi facendo l'ipotesi di considerare solo sistemi acquosi). La reazione di scambio avviene nell'acqua trattenuta dallo scambiatore di ioni e questa acqua ogni tanto viene indicata come “swelling water” o “gel water”. Nei gel il contenuto di acqua può essere anche molto maggiore del 50 % della massa totale anche se l'aspetto può sembrare anidro.

La Figura 1 mostra la struttura parziale di uno scambiatore di cationi, si vede che ogni ione positivo o negativo è circondato da molecole di acqua.



**Figure 1.** Structure of a cation exchanger that exchanges  $\text{H}^+$  for  $\text{Na}^+$  ions  
Swelling water is represented in the inset.

Lo scambio di ioni è alla base di un gran numero di processi chimici che si possono dividere in tre categorie principali:

- **Sostituzione** – uno ione di valore (p. es. di rame) viene recuperato da una soluzione e sostituito con ioni di minor valore. Oppure uno ione tossico (es. un cianuro) viene rimosso e sostituito con uno non tossico;
- **Separazione** – una soluzione contenente un certo numero di ioni differenti, viene fatta passare attraverso una colonna contenente un letto di resine a scambio ionico e gli ioni vengono separati ed emergono con un ordine che rispecchia la loro affinità per la colonna.

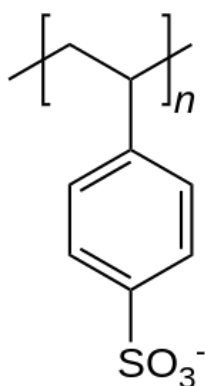
- **Rimozione** di ioni. Usando una resina con i cationi nella forma  $H^+$ , e gli anioni nella forma  $OH^-$ , tutti gli ioni di una soluzione possono essere rimossi e sostituiti con acqua. La soluzione risulta così demineralizzata.

### Aspetti storici

La scoperta di questa tecnica è datata nella metà del XIX secolo quando Thomson e Way notarono che il solfato di ammonio veniva trasformato in solfato di calcio dopo percolazione attraverso un tubo riempito con terra. Nel 1905 Gans addolcì l'acqua per la prima volta passandola attraverso un tubo riempito con alluminosilicato, che poteva essere rigenerato con una soluzione di cloruro di sodio. Nel 1935 Liebknecht e Smit scoprirono che certi tipi di carbone potevano essere sulfonati per dare scambiatori di cationi stabili dal punto di vista sia termico sia meccanico. Nello stesso periodo, Adam e Holmes produssero il primo scambiatore di anioni e cationi sintetico per policondensazione del fenolo con la formaldeide (Adam) ed una poliammina (Holmes). Queste scoperte resero possibile la demineralizzazione dell'acqua e ad oggi il processo è ancora usato. Gli alluminosilicati e le resine fenolo-formaldeide sono adesso usate solo per usi speciali e il carbone sulfonato è stato sostituito con polistirene-sulfonato.

### Resine polistireniche

La prima resina a base di polistirene è del 1944 e due anni dopo ne è stata prodotta una per scambio di anioni per clorometilazione ed amminazione della matrice. Gli scambiatori di anioni noti sino ad allora erano delle basi deboli e rimuovevano solo acidi minerali forti. Queste nuove resine, solitamente funzionalizzate con gruppi sulfonici, erano basi più forti e potevano adsorbire anche acidi deboli come la anidride carbonica o la silice, permettendo una completa demineralizzazione dell'acqua fino ad una purezza che sino ad allora era ottenibile solo con distillazione multipla su piatti di platino.



Anche oggi, lo scambio di ioni è l'unico processo in grado di produrre acqua con la qualità necessaria per i ribollitori ad alta pressione. L'osmosi inversa e l'elettrodialisi possono demineralizzare soluzioni con efficienze minori. Solo lo scambio di ioni può pulire soluzioni pre-demineralizzate con efficienze dell'ordine del 99-99.99%.

### Scambiatori anionici poliacrilici

Fra il 1970 ed il 1972, un nuovo tipo di scambiatori anionici con resina poliacrilica è comparso sul mercato. Queste resine hanno eccezionale resistenza allo sporco organico e buona stabilità meccanica dovuta alla elasticità del polimero.

### Struttura delle resine a scambio ionico

Uno scambiatore di ioni è costituito da una matrice polimerica dotata di gruppi funzionali che interagiscono con gli ioni. In realtà esistono anche scambiatori inorganici, tipo silicati o zeoliti, ma sono di minor importanza per questo tipo di applicazione.

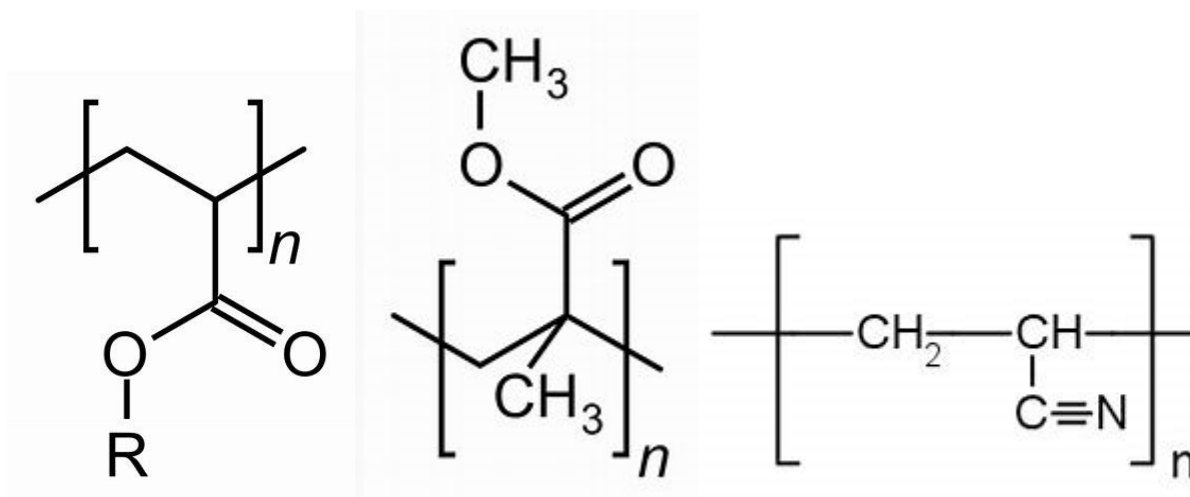
#### Matrice polimerica

##### **Matrice polistirenica**

La polimerizzazione dello stirene porta alla formazione di un polimero lineare, termoplastico e solubile in alcuni solventi organici (es. stirene, toluene, acetone etc.). Se si aggiunge un po' di divinilbenzene, si ottiene una reticolazione che garantisce l'insolubilità del polimero. Nella produzione di resine per lo scambio ionico, in genere la polimerizzazione si fa in sospensione in modo da ottenere il prodotto direttamente nella forma finale.

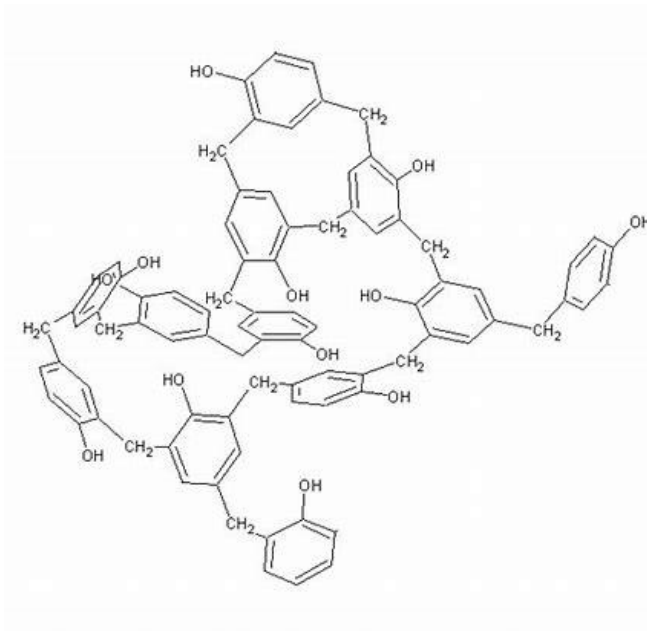
##### **Matrice poliacrilica**

Si parte da un acrilato o metacrilato o acrilonitrile, ciascuno dei quali può essere reticolato sempre con divinilbenzene.

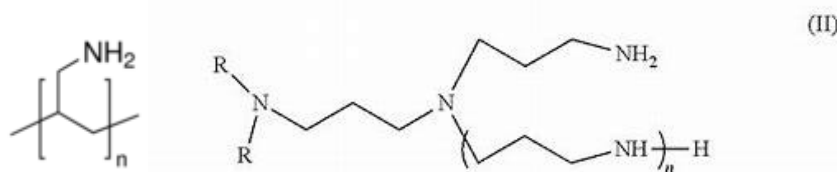
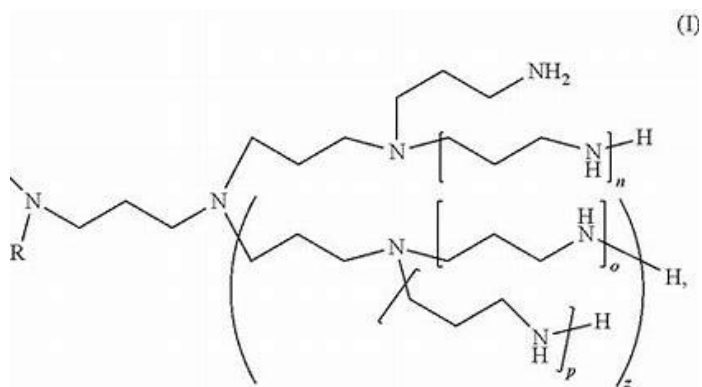


Poliacrilato, polimetacrilato e poliacrilonitrile.

Altri tipi di matrici includono le resine fenolo-formaldeide e polialchilammine, che si producono dalla epicloridrina e forniscono direttamente uno scambiatore ionico. Negli altri casi invece, occorre aggiungere il gruppo funzionale in un secondo momento.



Resina fenolo-formaldeide



Polialchilammine

Gruppo funzionale

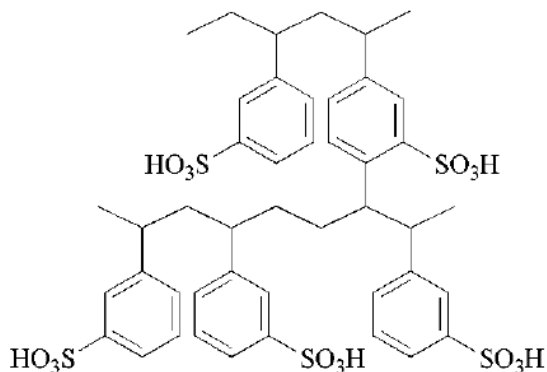
*Resine a scambio di cationi*

Si possono suddividere in due classi in base al tipo di gruppo attivo:

1. Acido forte (gruppo sulfonico)
2. Acido debole (acido carbossilico)

### ***Resine con acido forte***

Il polistirene è idrofobo e chimicamente piuttosto inerte. Se lo si tratta con acido solforico concentrato o acido clorosulfonico si ottiene acido 3-polistirensulfonico che è anche il più usato di tutti nelle resine a scambio cationico.



Cross-linked polystyrene 3-sulfonic acid

### ***Resine con acido debole***

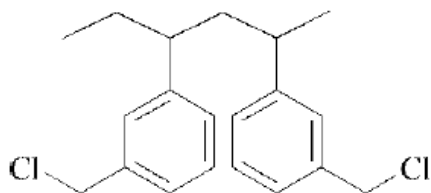
Sono quasi sempre a base di acido poliacrilico.



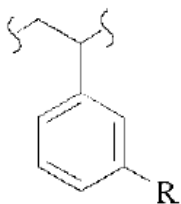
### ***Resine a scambio di anioni***

#### ***A base di polistirene***

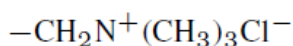
Se si tratta il PS reticolato con clorometil-metil-etere in condizioni anidre in presenza di cloruro di alluminio come catalizzatore, si ottiene PS clorometilato:



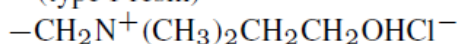
In un secondo stadio, lo ione cloro può essere sostituito da un'ammina o anche da ammoniaca. A seconda della scelta, lo scambiatore che ne risulta può essere una base forte o debole ed il grado di basicità può essere regolato al valore desiderato grazie al fatto che le ammine disponibili sono molte. Gli scambiatori anionici riportati nella figura seguente sono elencati in ordine di basicità decrescente:



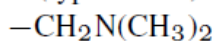
where R can be



(type 1 resin)



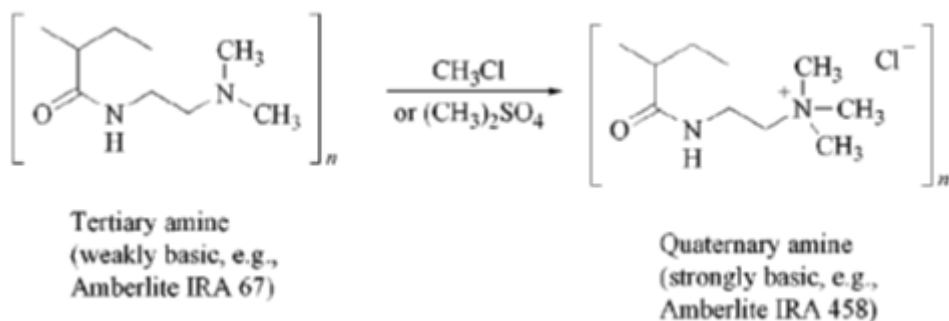
(type 2 resin)



Le resine con un gruppo ammonio quaternario sono tutte basi forti. Quelle del tipo 1 hanno la basicità più forte in assoluto, mentre quelle indicate come tipo 2 sono leggermente meno basiche. Quando il gruppo attivo è un'ammina sono in genere basi deboli, ma anche in questo caso la loro basicità può variare considerevolmente. Le ammine terziarie sono spesso indicate come di media basicità, mentre le ammine primarie sono basi molto deboli e si usano molto raramente.

### **Resine poliacriliche**

Si preparano in maniera analoga a quella delle resine polistireniche. Le particelle sono di poliacrilato copolimerizzato con divinilbenzene e vengono prodotte con una polimerizzazione in sospensione. Il poliacrilato formato viene poi funzionalizzato mediante reazione con un'ammina polifunzionale contenente almeno un gruppo amminico primario ed uno secondario, oppure, più frequentemente, con un gruppo amminico terziario. Il gruppo primario reagisce con il poliestere per dare un'amide, mentre il secondario o terziario formano il gruppo attivo dello scambiatore. Questo metodo porta sempre ad uno scambiatore moderatamente basico che però può essere ulteriormente trattato con clorometano o dimetilsolfato per dare una resina quaternaria che è una base forte:



## Proprietà

### Grado di reticolazione e porosità

Un aumento del grado di reticolazione, ovvero del quantitativo di divinilbenzene (DVB) usato nella polimerizzazione, produce resine più dure e meno elastiche, che magari hanno maggior resistenza in

condizioni ossidanti, ma comunque oltre 10-12% di DVB la struttura diventa troppo dura e densa. In queste condizioni anche la attivazione, cioè la trasformazione del polimero inerte in uno scambiatore di ioni, diventa difficile perché la parte interna delle sfere è difficilmente raggiungibile. Inoltre, lo stress osmotico non viene assorbito dalla elasticità e può portare alla rottura del letto. Infine, la velocità di scambio è proporzionale alla mobilità degli ioni nella perla e se questa è troppo densa i movimenti diffusivi sono molto rallentati. Per esempio, nel caso delle resine sulfoniche la massima operatività della resina si ottiene con una percentuale di DVB pari ad 8.

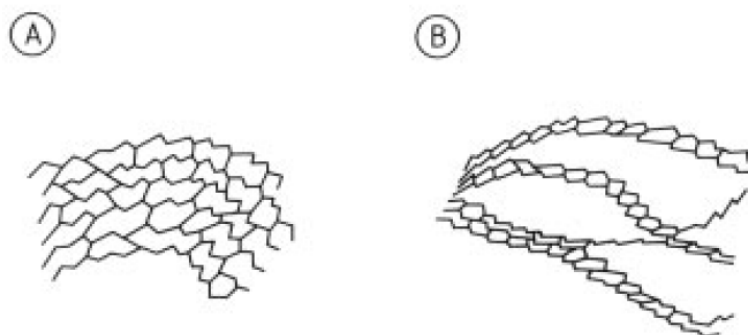
#### Grado di reticolazione e selettività

Tanto maggiore è la mobilità degli ioni nella resina e tanto minore sarà la differenziazione nella capacità di adsorbire specie ioniche differenti con la stessa carica. Di conseguenza, il grado di reticolazione in una resina deve essere aumentato quando è richiesta una differenza di affinità fra resina e diverse specie presenti in soluzione, cioè quando è richiesta selettività nello scambio ionico.

Nel trattamento dell'acqua, come detto, in genere si usano resine sulfoniche con contenuto di DVB pari a 8%, ma percentuali leggermente maggiori possono essere scelte (10-12%) per aumentare la ritenzione di alcuni ioni minerali quando si deve produrre acqua di alta purezza. Al contrario, se si vuole favorire il processo di desorbimento, ovvero di rigenerazione della resina, si scelgono contenuti più bassi di DVB (5-7%).

Bisogna però considerare anche il fatto che ci possono essere problemi di uniformità nella distribuzione spaziale del grado di reticolazione. In generale, la reticolazione riduce il trattenimento dell'acqua nella resina e anzi il volume di acqua trattenuto può essere usato come una misura del grado di porosità della resina. Un materiale con DVB=8% può localmente avere zone con DVB=20%. Questo avviene perché il DVB reagisce preferenzialmente con DVB piuttosto che con stirene.

Due dei problemi incontrati nell'uso di resine a scambio ionico sono le incrostazioni della resina da parte di acidi organici naturali presenti nelle acque di superficie e lo stress meccanico imposto negli impianti che operano ad elevate velocità di flusso. Per risolvere entrambi i problemi, sono state introdotte resine con un elevato grado di cross-linking, ma contenenti pori artificiali in forma di canali con diametro sino a 150 nm che possono adsorbire molecole di grandi dimensioni. Resine nelle quali il polimero è espanso artificialmente per addizione di un composto non polimerizzabile che è solubile nel monomero sono note come resine **macroporose** o **macroreticolari**. Le resine macroporose sono fatte mescolando il monomero con un composto (es. eptano o acidi grassi saturi, alcoli C4-C10, PS di basso peso molecolare etc) che espande la resina. Questa sostanza non partecipa alla polimerizzazione e, anche se agisce come solvente per il monomero, in genere causa la precipitazione del polimero che si separa dalla fase liquida. A seguito della rimozione di questi composti, nella perla si formano dei canali vuoti che producono una macroporosità artificiale. Si parla quindi di resine macroporose per distinguerle da quelle dette **resine gel** che hanno delle porosità naturali (Figura 2).



**Figure 2.** Arrangement of structural units in gel (A) and macroporous (B) resins

Le resine macroporose devono avere un maggior grado di reticolazione per rinforzare il materiale e compensare questi grandi vuoti lasciati dal solvente che se ne è andato. Naturalmente, variando la quantità di solvente e anche il grado di reticolazione, si possono modulare molto bene le porosità della resina. Il diametro dei pori è di circa 100 nm in una resina macroporosa e circa 1 nm in una resina gel. I macropori formano un reticolo di canali riempiti di acqua, dove gli ioni possono muoversi liberamente sino al centro della perla. Una volta che sono dentro la resina, in genere gli ioni devono percorrere una distanza minore (ca. 100 nm) nelle resine macroporose, prima di incontrare un gruppo attivo piuttosto che nelle resine gel (ca. 0.5 nm) e quindi lo scambio è più rapido in una resina macroporosa. Queste resine in genere resistono bene allo stress fisico ed anche a quello osmotico e quindi si usano in quelle situazioni in cui questi due fattori potrebbero rompere le resine gel.

## Capacità di scambio

### Capacità totale

La capacità di scambio totale di una resina, espressa come equivalenti per unità di peso (o di volume) rappresenta il numero di siti attivi disponibili. In scambiatori di PS, il massimo numero possibile è quello che corrisponde all'aver aggraffato un gruppo attivo su ogni anello benzenico. Il numero si esprime come equivalenti per Kg di resina secca (capacità ponderale  $C_p$ ) o di equivalenti per litro di resina impaccata (capacità volumetrica  $C_v$ ). Alcuni valori tipici sono riportati nella tabella 2.

**Table 2.** Typical capacities of ion-exchange resins \*

Type	Amberlite	$C_p$ , eq/kg	$C_v$ , eq/L
Strongly acidic gel, 8 % DVB	IR120	4.5 (Na)	2.05 (Na)
Weakly acidic gel	IRC86	11.0 (H)	4.2 (H)
Strongly basic, type 1	IRA402	3.9 (Cl)	1.3 (Cl)
Strongly basic, type 2	IRA410	3.6 (Cl)	1.3 (Cl)
Strongly basic acrylic	IRA458	4.2 (Cl)	1.3 (Cl)
Weakly basic styrene	IRA96	4.7 (free base)	1.25 (free base)
Weakly basic acrylic	IRA67	5.6 (free base)	1.6 (free base)

\* Values depend to some extent on the analytical method used for capacity determination. Macroporous strongly acidic resins have a dry weight capacity of 4.3–4.5 eq/kg. Their volume capacity depends greatly on their porosity, which can be adjusted within relatively broad limits. Similarly, macroporous strong base resins have dry weight capacities close to their gel counterparts, but generally lower volume capacities.

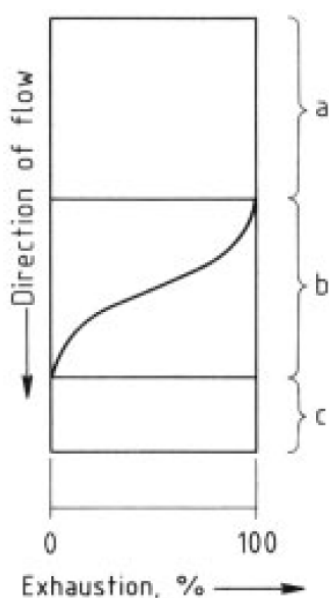


### Capacità operativa

La capacità operativa è definita come la frazione di capacità totale che viene utilizzata durante il processo di scambio. Ovviamente la capacità operativa varia fra 0 ed 1 ed il suo valore dipende da molti fattori fra cui:

- Concentrazione e tipo degli ioni da adsorbire
- Velocità di percolazione
- Temperatura
- Lunghezza del letto
- Tipo, concentrazione e quantità del rigenerante

In una colonna impaccata, la reazione fra ioni in soluzione e ioni nella resina avviene in una regione ben precisa del letto, nota come la “reaction zone”. Se la selettività di una resina per un certo ione è elevata, si forma una fronte ben definito di scambio che si muove verso l’uscita della colonna man mano che i siti attivi sono impegnati. Se invece la selettività è bassa, si ha un fronte diffuso la cui dimensione aumenta al diminuire della selettività (Figura 3).



**Figure 3.** Reaction zone in a resin column during percolation

a) Exhausted resin; b) Reaction zone; c) Regenerated resin

La zona *b* è quella di reazione e contiene resina parzialmente esausta. Il momento in cui la parte più bassa di questa zona raggiunge il fondo della colonna, cioè quando si trovano ioni adsorbiti sul fondo della colonna è in genere assunto come il momento in cui si completa la fase di servizio e si deve andare in rigenerazione. Anche perché da quel momento in poi l’efficienza di adsorbimento di quello specifico ione non è più unitaria (o quasi unitaria). Tanto più è lunga la colonna e ovviamente tanto più elevata sarà la capacità operativa.

Nella pratica, le resine ad acido o base forte non vengono mai rigenerate al 100% prima di ricominciare un ciclo operativo e quindi la capacità operativa rappresenta la differenza fra la capacità all’inizio del ciclo (cioè dopo rigenerazione) e quella residua alla fine del ciclo. Un altro

fattore molto importante è la quantità di rigenerante usato per convertire la resina nella forma rigenerata richiesta per un nuovo ciclo.

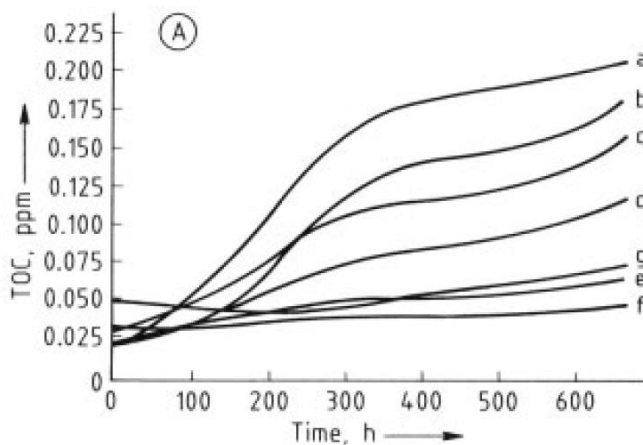
### Stabilità e vita utile

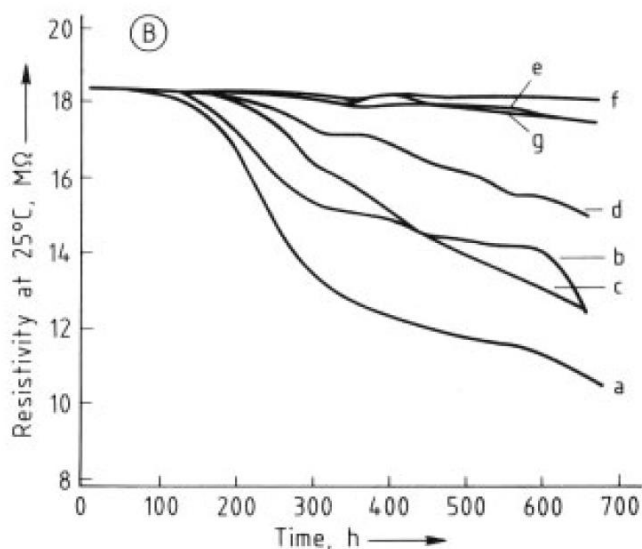
Le resine a scambio ionico devono garantire diversi anni di servizio e quindi la loro stabilità sul lungo periodo è un altro aspetto molto importante.

#### *Stabilità chimica della matrice*

Il grado di reticolazione è sufficiente per rendere la resina completamente insolubile. Al massimo, una resina nuova può rilasciare nelle prime fasi di utilizzo minime quantità di catene oligomeriche o altre sostanze solubili, ma questa cosa dura per poco tempo.

Condizioni altamente ossidanti, come p. es. presenza di ioni cromo o cloro, possono attaccare la matrice e distruggere le reticolazioni. Come detto, in questi casi si deve ricorrere a resine altamente reticolate. Se per esempio si formano dei prodotti di degradazione da una resina a scambio di cationi e questi finiscono su una resina anionica, la possono avvelenare e questo è un problema per esempio nei processi per la produzione di acqua ultrapura (figura 4). Gli ossidanti rompono alcuni legami nella catena e generano il distacco di frazioni di catena che possono essere misurati tramite il total organic carbon (TOC) nell'acqua trattata (figura 4 A). Questi oligomeri contengono gruppi ionici e quindi la loro presenza diminuisce la resistività dell'acqua trattata (ovvero la sua qualità). A parte questi casi particolari, in normali condizioni di trattamento dell'acqua, le resine possono lavorare per molti anni (sino a 20) senza deteriorarsi in maniera significativa.





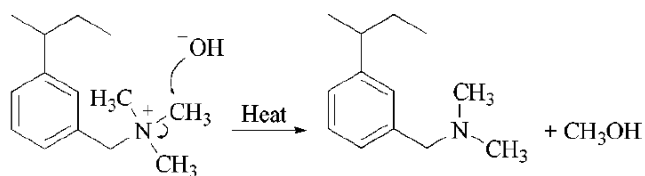
**Figure 4.** Suitability of resins for producing ultrapure water in mixed beds [14]

Resins were tested at ambient temperature during first chlorine exposure by using an influent with 0.30 ppm active chlorine dosed as NaOCl and 0.02–0.03 ppm TOC.

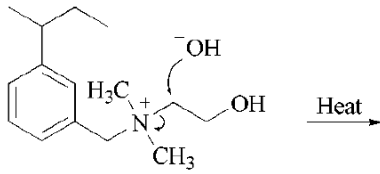
Resins: a) Gel cation–porous gel anion; b) Gel cation–standard gel anion; c) Macroporous cation–porous gel anion; d) Macroporous cation–standard gel anion; e) Macroporous cation–macroporous anion; f) Macroporous cation–developmental anion; g) Gel cation–developmental anion

### *Stabilità termica dei gruppi attivi*

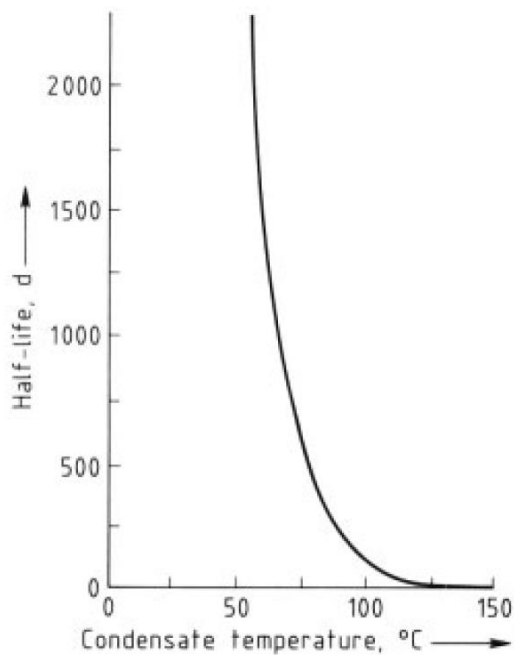
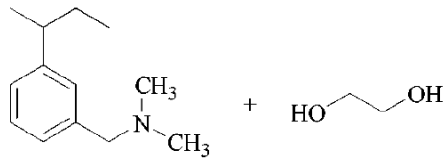
Ovviamente la vita utile della resina si riduce al crescere della temperatura operativa e spesso esiste una temperatura critica oltre la quale i gruppi attivi possono subire reazioni di degradazione, come p. es:



Type 1 resin



Type 2 resin



In questo caso si vede bene che la resina deve operare sotto i 50 °C.

### ***Stabilità meccanica***

Le resine fatte per polimerizzazioni a stadi in genere si producono in massa e poi vengono rotte in grani irregolari che sono relativamente fragili e di solito vengono usati solo nei letti fissi. Invece, le resine prodotte per polimerizzazione radicalica e nei processi in sospensione sono delle sfere perfette e soffrono di modesti danneggiamenti quando utilizzate in letti mobili. Però la resistenza meccanica può variare molto da un prodotto all'altro. Per esempio, in genere le resine anioniche sono meno resistenti delle cationiche riguardo alla compressione.

### ***Stabilità osmotica***

Durante lo scambio ionico, la configurazione attorno ad ogni gruppo attivo nella resina cambia: lo ione adsorbito in genere ha differenti dimensioni e, più importante ancora, un diverso strato di ioni di idratazione. Di conseguenza, il letto di resina può subire contrazione o espansione durante il trattamento. Gli stress ai quali la resina è soggetta durante queste variazioni di volume sono dette forze osmotiche. Queste forze possono essere molto grandi e produrre pressioni locali di diverse

migliaia di kPa, cioè molto di più dello stress meccanico. Anche l'essiccamento produce uno stress di questo genere e quindi le resine vanno mantenute sempre bagnate.

### Dimensione delle particelle

Per gli usi industriali, la dimensione delle particelle è un compromesso fra velocità della reazione di scambio (maggiore con particelle piccole) e velocità di flusso (maggiore con particelle grandi che riducono le perdite di carico). In genere da una polimerizzazione in sospensione esce una distribuzione di tipo gaussiano dei diametri delle particelle. Poiché il volume di una frazione è una funzione logaritmica del numero di particelle, la distribuzione delle dimensioni delle particelle è spesso presentata come una linea retta in un grafico di probabilità (figura 6).

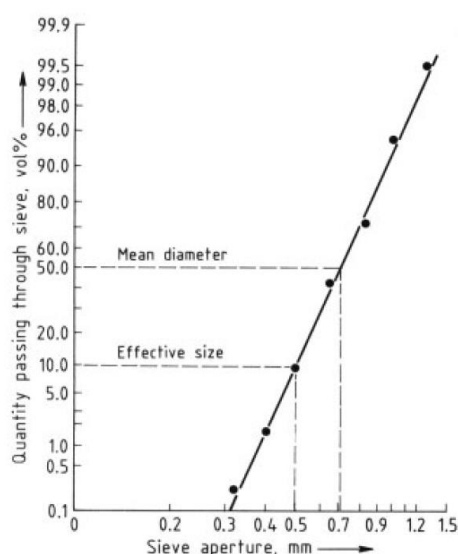
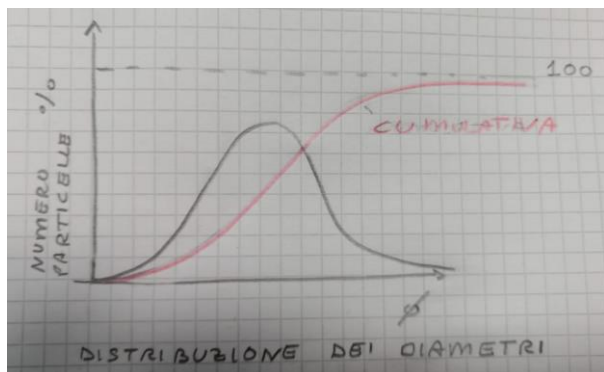


Figure 6. Typical particle-size distribution in a normal resin

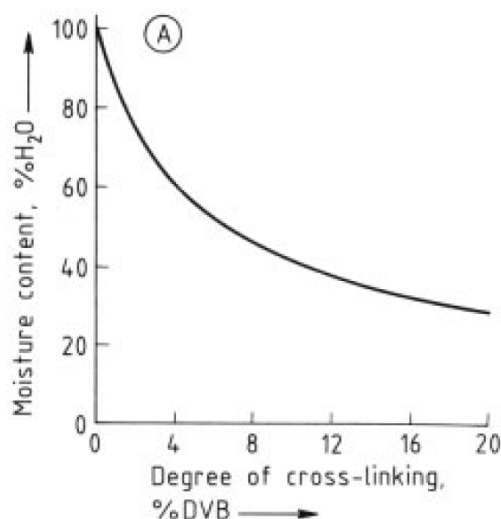
### Contenuto di umidità

Le resine a scambio ionico contengono ioni sia fissi sia mobili che sono sempre circondati da molecole di acqua. La capacità di trattenere acqua governa la cinetica, la capacità di scambio e anche le proprietà meccaniche delle resine. Il contenuto di umidità (moisture holding capacity MHC) è definito come:

$$MHC = (P_{Hydr} - P_{Dry}) / P_{Hydr}$$

Dove  $P_{Hydr}$  è il peso della resina idratata e  $P_{Dry}$  quello della resina secca. L'MHC di una resina è funzione inversa del grado di reticolazione a meno che la porosità non sia stata aumentata

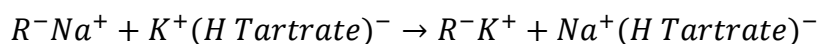
artificialmente (come p. es. nelle resine macroporose). La Figura 7 per esempio mostra come varia l'MHC in funzione del contenuto di DVB nelle resine polistireniche.



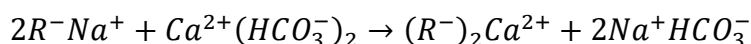
## Reazioni di scambio ionico

### Scambio di cationi

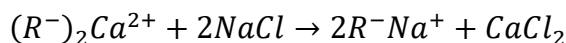
Le resine si possono usare in forme diverse, ma in genere quella cationica con  $\text{Na}^+$  è la preferita perché molte resine hanno una affinità per il sodio relativamente bassa, (il che facilita l'adsorbimento di altri ioni metallici) e inoltre il cloruro di sodio è un rigenerante molto economico. La seguente reazione è usata per trattare il vino (R sta per resina):



E questa invece è per l'addolcimento dell'acqua:

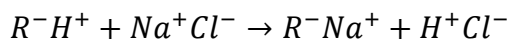


E in entrambi i casi la rigenerazione è la reazione inversa, fatta con cloruro di sodio. Nel secondo caso, sarà quindi:



### Scambio di ioni idrogeno in resine acido-forte

La sostituzione di ioni metallici con ioni idrogeno porta alla riduzione dei solidi totali disciolti nella soluzione ed alla produzione di acido libero:

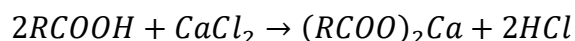
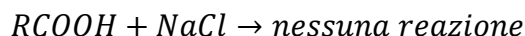
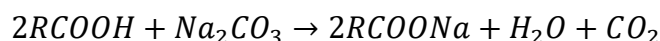
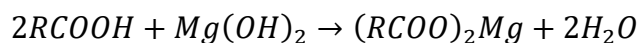


Questa reazione è usata come primo stadio di demineralizzazione dell'acqua ed altre soluzioni acquose. È chiaro che in questo caso la fase di rigenerazione deve essere fatta con un acido minerale anziché con un sale.

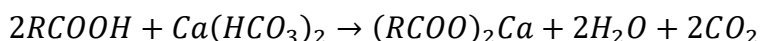
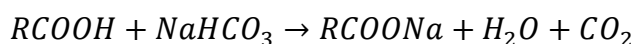
### Scambio di ioni idrogeno in resine acido-debole

Le resine carbossiliche sono acidi deboli e quindi si ionizzano molto poco in condizioni acide e questo tende a limitarne il campo di utilizzo in quanto nella forma indissociata manca la forma

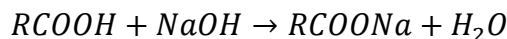
ionica che è alla base dello scambio. È però anche vero che queste resine hanno una forte affinità per gli ioni metallici divalenti e quindi in presenza di questi ioni tendono a dissociarsi e di conseguenza possono rimanere attive anche in condizioni blandamente acide, cioè per pH fino a circa 4.5.



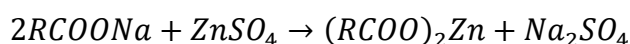
Però in certi casi (vedi la terza reazione) la sostituzione di ioni metallici con ioni  $H^+$  acidifica la soluzione, ovvero abbassa il pH e quindi la resina non riesce a rimuovere quantità significative di sali minerali acidi. In questi casi, lo scambio ionico è controllato dalla basicità dell'anione in soluzione. Un anione fortemente nucleofilo strappa gli idrogeni dal gruppo carbossilico, il quale si prende il catione associato come scambio. Per contro, un anione poco reattivo non porta a reazioni significative. Vista la elevata affinità per ioni divalenti e scarsa per i monovalenti, la resina carbossilica ha una elevata capacità di rimuovere calcio e magnesio da soluzioni di bicarbonato, ma leva solo una modesta quantità di sodio. Questo succede perché si forma abbastanza acido carbonico da sopprimere lo scambio di ioni monovalenti:



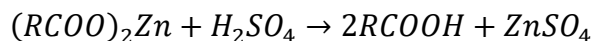
Gli scambiatori carbossilici sono quindi selettivi: rimuovono preferenzialmente cationi divalenti o trivalenti. Se quindi l'obiettivo è rimuovere ioni di e tri-valenti, in genere si procede nel modo seguente. Per prima cosa si converte lo scambiatore nella forma a sodio monovalente:



Che permette di scambiare sali neutri:



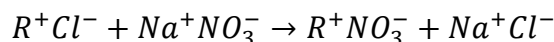
Alla fine del ciclo la resina è rigenerata con un acido:



e riconvertita nella forma sodica usando idrossido di sodio.

### Scambio di anioni

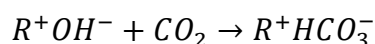
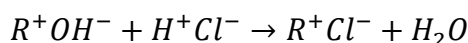
La resina più usata è una resina base forte in forma di cloruro:



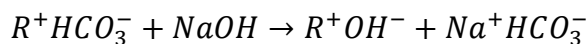
Anche in questo caso, la rigenerazione si fa promuovendo la reazione inversa, con cloruro di sodio.

### Assorbimento di acidi in resine base-forte

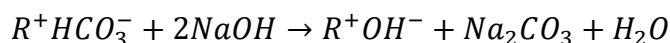
È il caso più comune di scambio anionico. Se segue lo scambio di idrogeno in resine acido-forte, è il completamento del processo di demineralizzazione



La rigenerazione della forma bicarbonato della resina richiede due equivalenti di ioni  $OH^-$  per ogni ione di  $HCO_3^-$ , in quanto metà degli ioni  $OH^-$  neutralizza il bicarbonato e lo converte in carbonato.

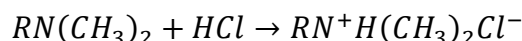


Reazione somma:

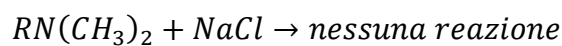


### ***Assorbimento di acidi in resine base-debole***

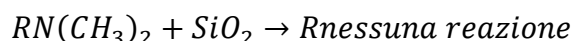
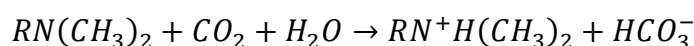
Resine a base debole, nelle quali i gruppi attivi di solito sono ammine, non hanno una vera forma tipo idrossido. Si ionizzano solo in condizioni acide:



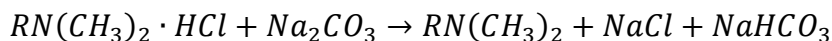
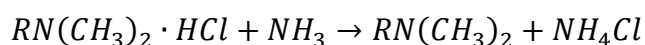
In condizioni basiche esistono come basi libere e possono quindi adsorbire degli acidi, nello stesso modo in cui l'ammoniaca libera reagisce per esempio con HCl per formare cloruro di ammonio. Le resine base-debole possono adsorbire solo acidi forti, coi sali neutri non hanno effetto:



E questo perché non esistono ioni  $H^+$  ai quali la base nucleofila possa dare i suoi elettroni e quindi bilanciare l'anione. Analogamente, acidi deboli non hanno ioni  $H^+$  dissociati e quindi vengono presi solo in quantità molto piccole, se non addirittura nulle:

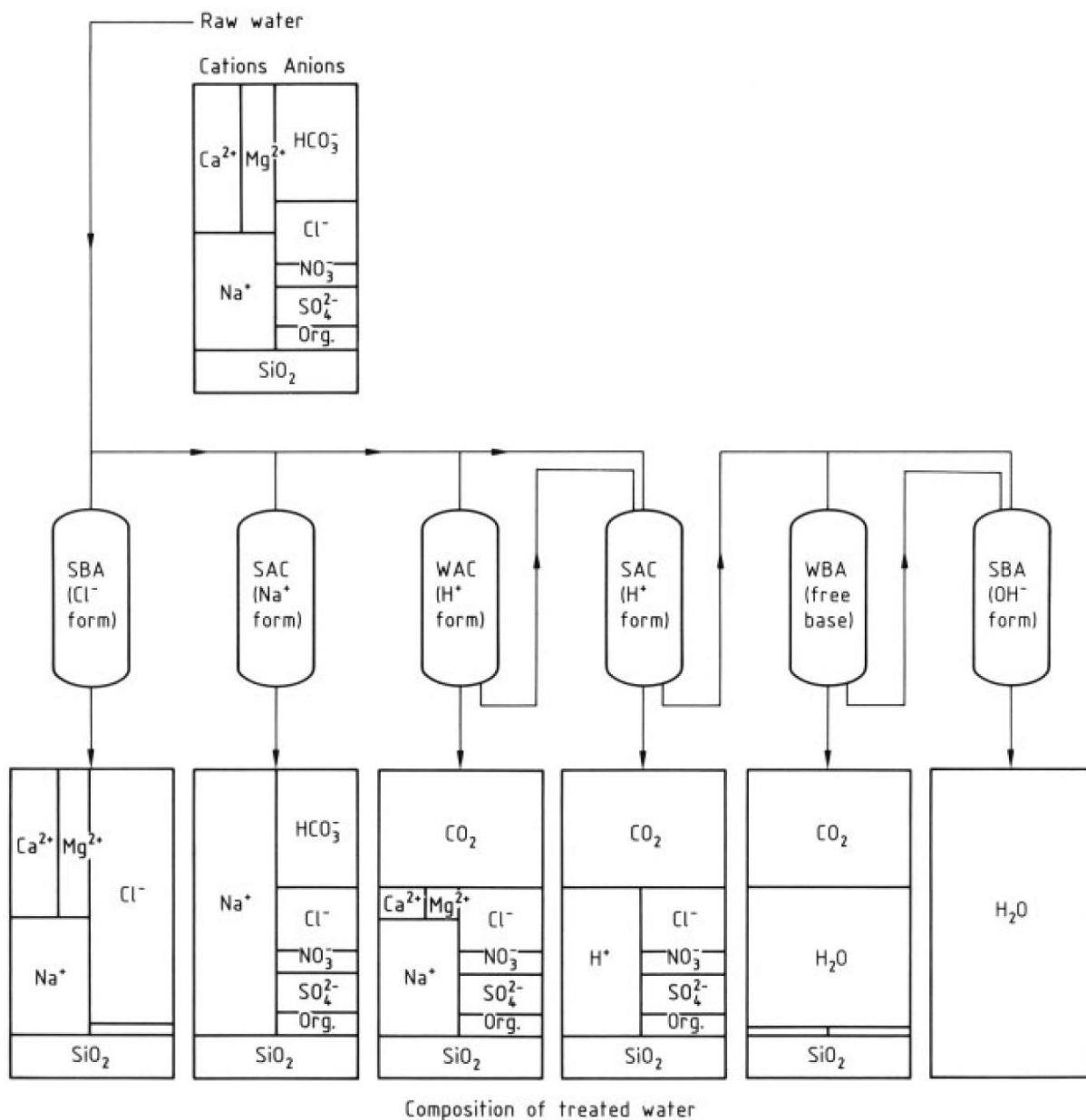


La rigenerazione si può fare con ammoniaca o bicarbonato:



La figura 8 descrive il modo in cui le tipologie di resine appena descritte sono utilizzate nel trattamento delle acque.





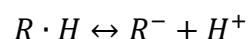
**Figure 8.** Summary of the kinds of ion exchange used in water treatment

SAC = strongly acidic cation exchangers; SBA = strongly basic anion exchangers; WAC = weakly acidic cation exchangers; WBA = weakly basic anion exchangers

## Equilibri di scambio ionico

### Dissociazione e valore di pK

La dissociazione del gruppo acido in una resina a scambio di cationi è descritta dalla reazione di equilibrio:



Dove R<sup>-</sup> è il co-ione fissato nella struttura della matrice. La acidità della resina è definita dal suo grado di dissociazione all'equilibrio:

$$K_a = \frac{[R^-][H^+]}{[RH]}$$

Dove  $\underline{K}$  è la costante di equilibrio. Le quantità nella parentesi quadre rappresentano le concentrazioni e la sottolineatura indica che si è nella fase resina piuttosto che in quella acquosa. Il  $p\underline{K}_a$  è definito come:

$$p\underline{K}_a = -\log \underline{K}_a$$

Cioè più la resina è dissociata e più grande sarà la costante e più basso il  $p\underline{K}_a$ .

Riarrangiando:

$$\begin{aligned}\frac{\underline{K}_a}{[\underline{H}^+]} &= \frac{[\underline{R}^-]}{[\underline{RH}]} \\ \log \left( \frac{\underline{K}_a}{[\underline{H}^+]} \right) &= \log \left( \frac{[\underline{R}^-]}{[\underline{RH}]} \right) \\ \log \left( \frac{[\underline{R}^-]}{[\underline{RH}]} \right) &= \log \underline{K}_a - \log [\underline{H}^+] = -p\underline{K}_a + p\underline{H}\end{aligned}$$

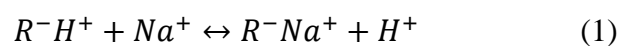
Ovvero i gruppi acidi della resina diventano prevalentemente non ionici quando il  $p\underline{H}$  è inferiore al  $p\underline{K}_a$ .

Analogamente, per una resina anionica avremo:

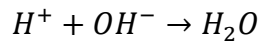
$$\begin{aligned}ROH &\leftrightarrow R^+ + OH^- \\ \underline{K}_b &= \frac{[\underline{R}^+][\underline{OH}^-]}{[\underline{ROH}]} \\ p\underline{K}_b &= -\log \underline{K}_b \\ \frac{\underline{K}_b}{[\underline{OH}^-]} &= \frac{[\underline{R}^+]}{[\underline{ROH}]} \\ \log \left( \frac{\underline{K}_b}{[\underline{OH}^-]} \right) &= \log \left( \frac{[\underline{R}^+]}{[\underline{ROH}]} \right) \\ \log \left( \frac{[\underline{R}^+]}{[\underline{ROH}]} \right) &= \log \underline{K}_b - \log [\underline{OH}^-] = -p\underline{K}_b + p\underline{OH}\end{aligned}$$

I gruppi basici sono prevalentemente non ionici quando il  $p\underline{OH}$  è minore del  $p\underline{K}_b$ . La capacità effettiva diminuisce quando il  $p\underline{H}$  diventa inferiore del  $p\underline{K}_a$  o il  $p\underline{OH}$  inferiore al  $p\underline{K}_b$ .

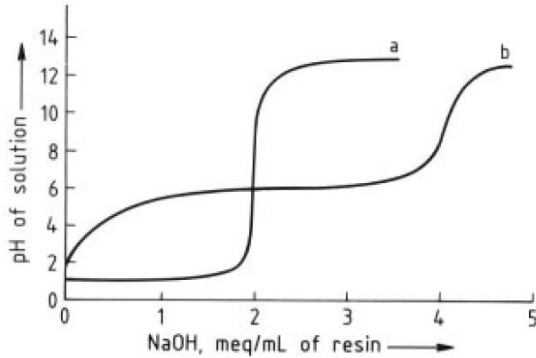
Le resine di scambio possono essere titolate per esempio con idrossido di sodio in presenza di cloruro di sodio. L'assorbimento di ioni  $Na^+$  da parte della resina nella forma  $H^+$  è dato da:



Lo ione  $H^+$  rilasciato dalla resina si combina immediatamente con lo ione idrossido per dare acqua:



E quindi sposta verso destra la (1) fino a completezza. All'inizio della titolazione, la resina sulfonica scambia ioni sodio dal cloruro di sodio e rilascia ioni  $H^+$  abbassando il pH della fase acquosa (Figura 9, curva a).



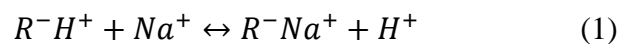
**Figure 9.** Titration curves of cation-exchange resins  
a) Amberlite IR 120, sulfonic acid resin; b) Amberlite IRC 86 carboxylic acid resin

Il pH rimane basso sino a che la resina rilascia ioni  $H^+$  per rimpiazzare quelli presi dall' $NaOH$ . Appena tutti gli  $H^+$  sono stati rimpiazzati nella resina, una ulteriore aggiunta di  $NaOH$  porta ad un aumento del pH molto rapido.

Se invece si usa una resina acido debole, la reazione (1) resta incompleta ed il pH della soluzione aumenta progressivamente anche nella fase preliminare della titolazione (Figura 9 curva b). Un aumento rapido si vede comunque quando la resina ha completato la conversione nella forma  $Na^+$ . In entrambi i casi, la capacità totale della resina corrisponde al punto di aumento rapido del pH. Nel caso della curva *a* la capacità è di 2 meq/mL e per la curva *b* è  $>4$  meq/mL. Ovviamente considerazioni del tutto analoghe si possono fare per resine anioniche.

### Scambio mono-monovalente

La legge di massa applicata alla reazione



Fornisce:

$$\frac{[Na^+] \gamma_{Na}}{[H^+] \gamma_H} = K \frac{[Na^+] \gamma_{Na}}{[H^+] \gamma_H}$$

Dove  $[Na^+]$  e  $[H^+]$  sono le concentrazioni equivalenti nella fase liquida e  $\gamma_{Na}$ ,  $\gamma_H$  sono i corrispondenti coefficienti di attività. I coefficienti e concentrazioni per la resina sono quelli sottolineati. Quindi:

$$K \frac{\gamma_{Na}}{\gamma_H} \cdot \frac{\underline{\gamma}_H}{\underline{\gamma}_{Na}} = \frac{[Na^+]}{[H^+]} \cdot \frac{[H^+]}{[Na^+]}$$

I coefficienti di attività si possono assumere costanti e quindi inglobare nella costante:

$$K_H^{Na} = \frac{[Na^+]}{[H^+]} \cdot \frac{[H^+]}{[Na^+]}$$

Che si può riscrivere come

$$K_H^{Na} = \frac{\frac{[Na^+]}{[H^+]}}{\frac{[Na^+]}{[H^+]}}$$

Il parametro  $K_H^{Na}$  è noto come **coefficiente di selettività** dello scambio e può anche essere visto come il rapporto fra ioni  $H^+$  ed  $Na^+$  nella resina rispetto a quello in soluzione, ovvero dice la differenza nella affinità per i due tipi di ioni di acqua e resina.

I coefficienti di selettività differiscono per ogni coppia di ioni in quanto la affinità di una resina per un dato ione dipende dalla dimensione della sua forma idrata. Tanto più grande è lo ione, tanto più la resina si deve espandere per accoglierlo. Questa espansione è contrastata dalla reticolazione e quindi ioni grandi richiedono una maggiore forza per entrare nella resina di quanto non serva a quelli piccoli. Quindi i valori della selettività aumentano all'aumentare della reticolazione e tendono all'unità quando la reticolazione tende a zero.

La tabella 4 riporta le selettività di resine sulfoniche per ioni mono e divalenti. La tabella 5 invece quelle di resine base forte del tipo I e II. I valori devono essere considerati come indicativi, anche perché è bene ricordare che le resine non hanno un grado uniforme di reticolazione. Quindi, gli ioni entrano inizialmente nelle regioni più favorevoli, e poi le reazioni di scambio diventano man mano più difficili a seguito del riempimento di queste regioni.

**Table 4.** Relative selectivities of sulfonic resins for cations

Cation	Degree of cross-linking, % DVB			
	4	8	12	16
<b>Monovalent</b>				
H *	1.0	1.0	1.0	1.0
Li	0.90	0.85	0.81	0.74
Na	1.3	1.5	1.7	1.9
NH <sub>4</sub>	1.6	1.95	2.3	2.5
K	1.75	2.5	3.05	3.35
Rb	1.9	2.6	3.1	3.4
Cs	2.0	2.7	3.2	3.45
Cu	3.2	5.3	9.5	14.5
Ag	6.0	7.6	12.0	17.0
<b>Divalent</b>				
Mn	2.2	2.35	2.5	2.7
Mg	2.4	2.5	2.6	2.8
Fe	2.4	2.55	2.7	2.9
Zn	2.6	2.7	2.8	3.0
Co	2.65	2.8	2.9	3.05
Cu	2.7	2.9	3.1	3.6
Cd	2.8	2.95	3.3	3.95
Ni	2.85	3.0	3.1	3.25
Ca	3.4	3.9	4.6	5.8
Sr	3.85	4.95	6.25	8.1
Hg	5.1	7.2	9.7	14.0
Pb	5.4	7.5	10.1	14.5
Ba	6.15	8.7	11.6	16.5

\* Reference value

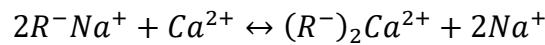
**Table 5.** Relative selectivities of quaternary ammonium exchangers for monovalent anions

Anion	Resin	
	Type 1	Type 2
Hydroxide *	1.0	1.0
Benzenesulfonate	>500	75
Salicylate	450	65
Iodide	175	17
Phenolate	110	27
Bisulfate	85	15
Chlorate	74	12
Nitrate	65	8
Bromide	50	6
Cyanide	28	3
Bisulfite	27	3
Bromate	27	3
Nitrite	24	3
Chloride	22	2.3
Bicarbonate	6.0	1.2
Iodate	5.5	0.5
Formate	4.6	0.5
Acetate	3.2	0.5
Propionate	2.6	0.3
Fluoride	1.6	0.3

\* Reference value

### Scambio mono-divalente (addolcimento delle acque)

Nella reazione di scambio



La legge di massa fornisce

$$\frac{[Ca^{2+}]\gamma_{Ca}}{[Na^+]^2\gamma_{Na}^2} = K \frac{[Ca^{2+}]\gamma_{Ca}}{[Na^+]^2\gamma_{Na}^2} \quad (2)$$

Di nuovo, se i coefficienti di attività sono costanti, si possono inglobare in K:

$$\frac{[Ca^{2+}]}{[Na^+]^2} = K_{Na}^{Ca} \frac{[Ca^{2+}]}{[Na^+]^2} \quad (2')$$

La frazione equivalente  $X_i$  di uno ione  $i$  in una soluzione con concentrazione totale  $[C]$  è data da

$$X_i = [i]/[C]$$

Analogamente, la frazione equivalente nella resina è:

$$[X_i] = [i]/[C]$$

La concentrazione totale di ioni nella resina  $[C]$  in equivalenti per litro coincide con la capacità totale.

Per scambi che coinvolgono solo due ioni (p. es.  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ ) vale la seguente relazione:

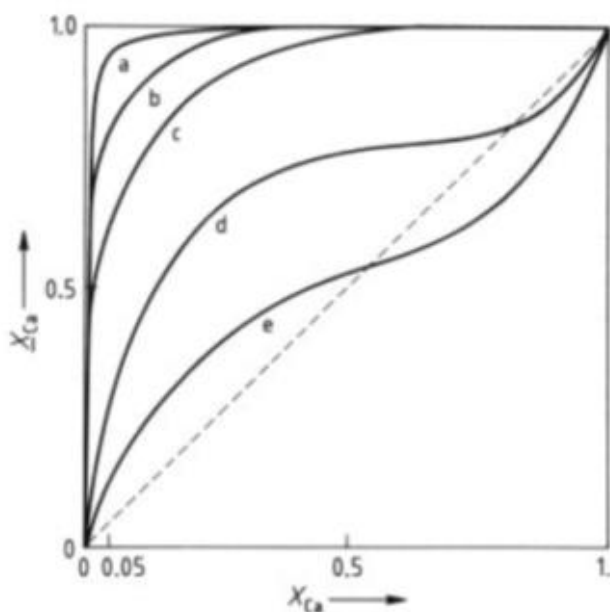
$$[C] = [Na^+] + [Ca^{2+}]$$

$$X_{Ca} + X_{Na} = 1$$

Simile relazioni valgono per la resina e quindi la equazione (2') diventa:

$$\frac{X_{Ca}}{(1-X_{Ca})^2} = K_{Na}^{Ca} \frac{[C]}{[C]} \frac{X_{Ca}}{(1-X_{Ca})^2} \quad (3)$$

$[C]$  è costante,  $K_{Na}^{Ca}$  è circa costante a basse concentrazioni. La (3) mostra che quando la soluzione diventa più diluita ( $C$  diminuisce) con una frazione costante di calcio ( $X_{Ca}$  costante),  $X_{Ca}$  aumenta, ovvero la resina prende più calcio se la concentrazione totale di cationi diminuisce. Questo effetto è mostrato in figura 10 che mostra le curve di equilibrio per una data resina a varie concentrazioni totali della soluzione. Ogni punto su una curva corrisponde alla frazione equivalente di calcio nella resina all'equilibrio. Ciascuna curva fornisce la quantità di siti attivi nella resina nella forma  $Ca^{2+}$  in funzione della quantità di calcio in soluzione. Queste curve sono dette **isoterme di scambio ionico**.



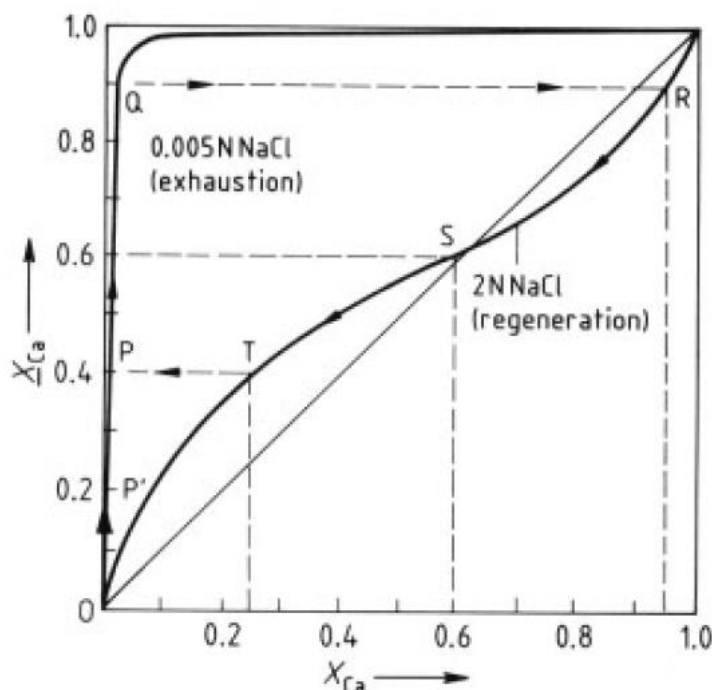
**Figure 10.** Mono-divalent equilibrium curves for  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  solutions of different total concentration  
Total concentration of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , eq/L: a) 0.005; b) 0.01; c) 0.1; d) 1; e) 5

### ***Addolcimento dell'acqua***

Per acqua con una salinità media di 5 meq/L ( $[\text{C}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] = 0.005\text{N}$ ), la figura 10 (curva a) mostra che un'acqua contenente solo il 5% di  $\text{Ca}^{2+}$  ( $X_{\text{Ca}} = 0.05$  o  $[\text{Ca}^{2+}] = 0.25 \text{ meq/L}$ ) è in equilibrio con una resina caricata con il 95% di ioni calcio  $X_{\text{Ca}} = 0.95$ .

In altre parole, la resina è capace di rimuovere calcio dall'acqua anche se questo è presente come solo il 5% dei cationi totali ( $X_{\text{Ca}} = 0.05$ ) fino a che la resina contiene più del 5% di sodio ( $X_{\text{Ca}} < 95\%$ ). Se invece andiamo a guardare curve con maggiori quantità di ioni, la affinità della resina per il calcio via via diminuisce fino a che si arriva ad un valore per cui il sodio diventa favorito. E questo è l'effetto che rende possibile la rigenerazione.

La Figura 11 mostra un ciclo completo di addolcimento di una soluzione con contenuto totale di cationi (sodio e calcio) pari a 5 meq/L e successiva rigenerazione con una soluzione di NaCl circa 2N in NaCl e lo fa usando curve che rappresentano successivi stati di equilibrio del sistema. Quindi si parte con resina senza calcio e la si mette a contatto con la soluzione da addolcire, la quale fluisce in continuo attraverso la resina. Seguiamo sul grafico l'andamento della concentrazione di ioni calcio nella resina. All'inizio (punto O) tutta la resina è nella forma sodica. Il contatto con la soluzione suddetta porta a stabilire un equilibrio ovvero all'adsorbimento di calcio da parte della resina e sua rimozione dall'acqua. Il punto che descrive la situazione nella resina si sposta lungo la linea di equilibrio nel verso di una saturazione in ioni calcio.



**Figure 11.** Successive equilibria in the water-softening cycle

La freccia rivolta verso l'alto indica le fasi di equilibrio. Arrivati per esempio nel punto P', la resina è ormai caricata con un 20% di calcio ed è in equilibrio con un'acqua completamente addolcita. Poi ci si sposta nel punto P dove la resina caricata con 40% di calcio è ancora in equilibrio con acqua completamente addolcita (nel senso che la ascissa è praticamente zero). Quando si arriva a Q, la resina è caricata con 90% di calcio e si trova in equilibrio con acqua che è addolcita per circa il 98% ( $X_{Ca}=0.02$ ), ovvero contiene  $0.02 \cdot 5 = 0.1$  meq/L di calcio. A questo punto, noto come il punto finale, si inizia la fase di rigenerazione in quanto se si continuasse come prima, si andrebbe nella parte di curva che si trova in equilibrio con soluzioni a maggior contenuto di calcio e si ridurrebbe la rimozione di quest'ultimo. Si mette quindi la resina in contatto con la soluzione rigenerante, ovvero la concentrazione di cloruro di sodio (ma anche la concentrazione complessiva) passa da 0.005 a 2N. Questo corrisponde alla curva di equilibrio più bassa, ovvero la resina ha ancora la concentrazione del punto Q, ma si trova la curva di equilibrio diversa e quindi questo corrisponde al punto R nel grafico. In R la resina è in equilibrio con una soluzione che contiene circa il 95% di ioni calcio e quindi tende a rilasciare ioni calcio per produrre questa concentrazione nella soluzione. In questo processo di rigenerazione, la resina è convertita nella forma sodica restituendo gli ioni calcio che aveva adsorbito prima e prendendo ioni sodio dalla salamoia. Quindi man mano che la resina perde ioni calcio, il valore dell'ordinata diminuisce e l'equilibrio diventa sempre meno favorevole. In R, il 95% del cloruro di sodio nella soluzione è usato per rigenerare la resina (visto che  $X_{Ca}=0.95$ ), mentre nel punto S la quantità è già meno del 60% ed al punto T 25%. In T la resina è rigenerata per il 60% ( $X_{Ca} = 0.4$ ) ed il processo si ferma perché ogni tentativo di arrivare al punto O richiederebbe quantità crescenti di salamoia, solo una piccola parte della quale parteciperebbe alla rigenerazione. La resina è quindi portata al punto T e si parte con un nuovo ciclo riportando il sistema al punto P nel quale l'acqua è nuovamente addolcita quasi del tutto. Tutti i cicli successivi seguono quindi il cammino PQRT. La rigenerazione è fatta con  $X_{Ca}$  fra 0.9 e 0.4 e quindi solo metà della capacità della resina viene realmente usata. Con una capacità totale di 2 eq/L, la capacità

operativa sarà quindi di 1 eq/L. Se si assume un'efficienza di rigenerazione del 60%,  $1/0.6=1.67$  equivalenti di cloruro di sodio usati, ovvero 97.5 g per litro di resina.

#### Caso generale

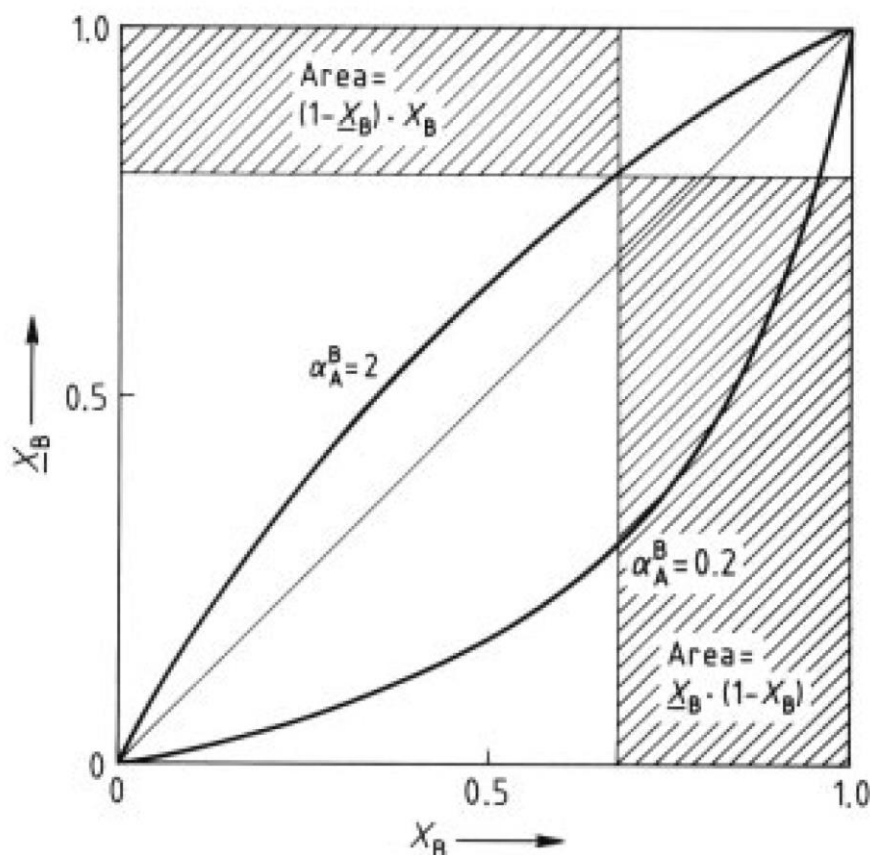
Nel caso generale di scambio fra ioni A e B di valenza a e b rispettivamente, il coefficiente di selettività è definito come

$$K_A^B = \frac{\frac{[B]^b}{[A]^a}}{\frac{[B]^b}{[A]^a}}$$

Un'altra quantità utile è il fattore di separazione, definito come

$$\alpha_A^B = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[A]}{[B]} = \frac{X_B}{1 - X_B} \cdot \frac{1 - X_B}{X_B}$$

Per scambio mono-mono il fattore di separazione ed il coefficiente di selettività sono identici ed indipendenti dal contenuto totale di sale. Per scambio mono-divalente  $\alpha_A^B$  è funzione del termine  $K \cdot [C]/[C]$ . Un fattore di separazione maggiore di 1 significa che la resina adsorbe ioni B preferenzialmente rispetto agli ioni del tipo A.



**Figure 12.** Ion-exchange isotherms for mono – monovalent ions

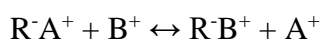


La Figura 12 mostra le isoterme di scambio per due ioni monovalenti A e B. La curva superiore ( $\alpha=2$ ) rappresenta il caso in cui la resina ha maggiore affinità per B che per A. La curva inferiore ( $\alpha=0.2$ ) rappresenta il caso opposto. Per ogni punto su una data isoterma, il rapporto fra le due aree tratteggiate è uguale al fattore di separazione  $\alpha$ .

Per quanto riguarda i calcoli relativi ai sistemi a scambio ionico, dalla osservazione dei diagrammi isotermi appena visti, risulta evidente la analogia con i sistemi di distillazione ed i diagrammi isobari con gli equilibri liquido-vapore. Per questo motivo, anche se nella pratica non si esegue lo scambio ionico con colonne a piatti, possiamo comunque impostare un ragionamento analogo a quelli fatti per distillazione e colonna a piatti.

### Calcolo del numero di piatti teorici

Consideriamo la generica reazione di equilibrio di scambio ionico nella quale siano coinvolti solo ioni *monovalenti*:



Dove  $A^+$  e  $B^+$  sono i cationi scambiati.

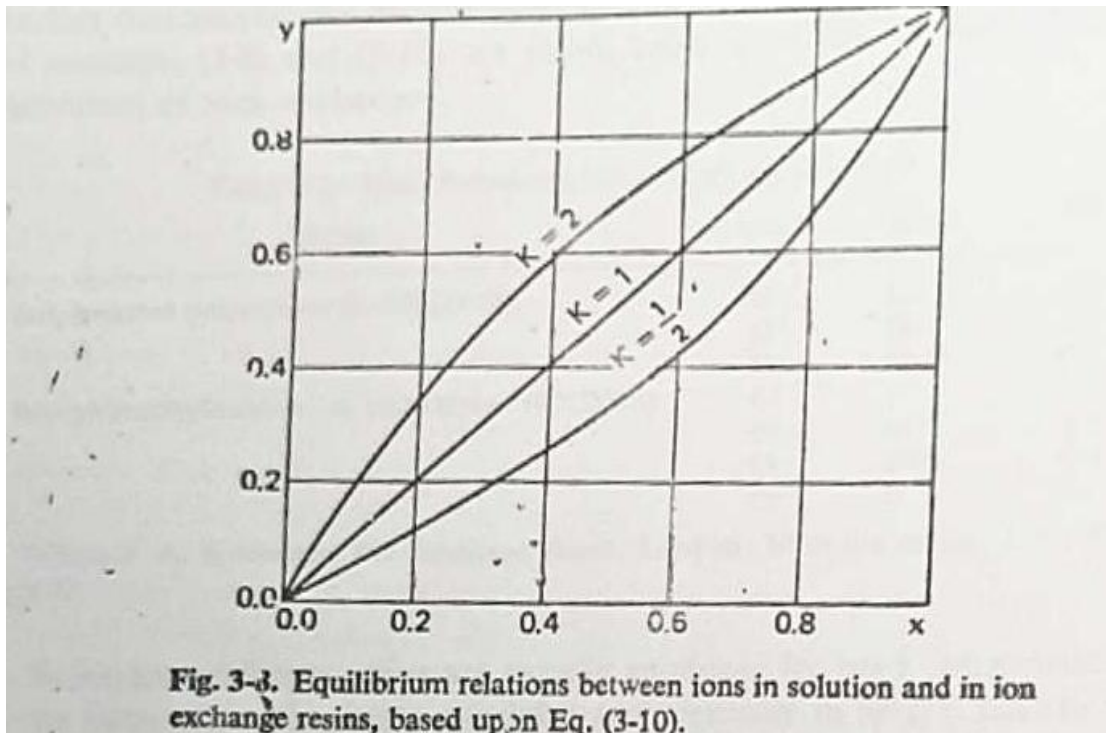
Con i passaggi già visti si arriva al fattore di separazione scritto poco sopra:

$$\alpha_A^B = \frac{[B^-]}{[A^+]} \cdot \frac{[A^+]}{[B^-]} = \frac{X_B}{1 - X_B} \cdot \frac{1 - X_B}{X_B}$$

Cambiando notazione e indicando con  $y$  la frazione dei cationi  $B^+$  totali nella resina ( $X_B$ ) e con  $x$  la frazione dei cationi sempre di tipo B, nella soluzione ( $X_B$ ), la espressione diventa:

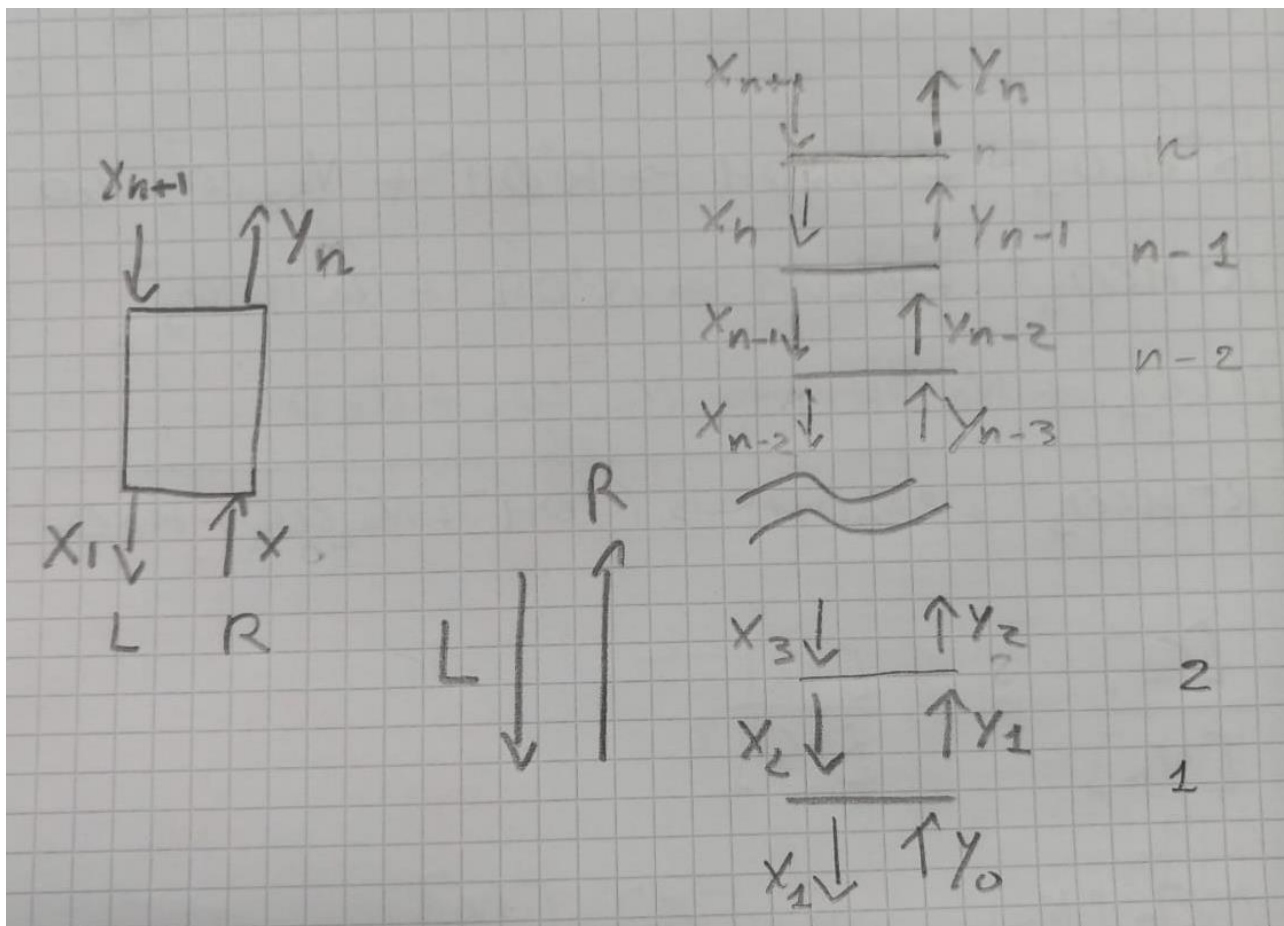
$$K = \frac{(y)/(1-y)}{(x)/(1-x)}$$

Se ne ricava un grafico come quello seguente nel quale sono riportati i risultati per tre diversi valori della selettività.



Quando si usa una resina per scambiare ioni  $B^+$  di una soluzione con ioni  $A^+$ , come nella reazione vista, la operazione convenzionale è quella di passare il liquido attraverso un letto fisso di resina contenente gruppi AR. Se la cinetica di scambio è rapida, le concentrazioni nel letto sono determinate dall'equilibrio piuttosto che dalla cinetica. Se l'equilibrio è favorevole, si ha lo scambio inizialmente nella parte alta del letto dove la resina passa nella forma BR mentre resta AR nella parte bassa. In queste condizioni l'effluente contiene solo cationi del tipo  $A^+$  e man mano che si va avanti la zona di resina nella forma BR diventa sempre più ampia fino a che arriva sul fondo del letto quando non è più in grado di scambiare altri ioni.

Volendo fare una operazione in continuo, si potrebbe adottare un letto mobile che fluisce verso l'alto mentre il liquido scende verso il basso, arrivando ad una configurazione tipo quella a piatti delle colonne di distillazione, schematizzata di seguito.



Facendo riferimento alla figura, ed in perfetta analogia col caso della colonna di distillazione,  $y_1$  ed  $x_1$  sono le composizioni di resina e soluzione che lasciano il piatto 1 e così via. Quindi le composizioni di resina e liquido alimentate alla colonna sono  $y_0$  e  $x_{n+1}$ , mentre quelle in uscita sono  $x_1$  e  $y_n$ . Indichiamo con  $R$  il numero totale di cationi equivalenti nella resina che sale per unità di tempo e con  $L$  il numero totale di cationi equivalenti nel liquido che scende per unità di tempo, cioè  $R$  ed  $L$  sono le portate di cationi equivalenti di resina e liquido rispettivamente.

Bilancio di materia per  $B^+$  sulla colonna:

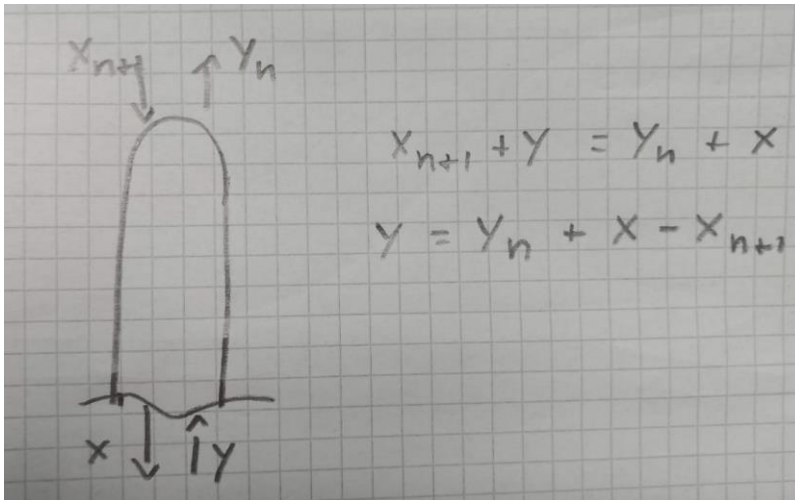
Per il generico numero  $n$  di piatti:

$$R(y_n - y_0) = L(x_{n+1} - x_1)$$

Se si eguagliano  $R$  ed  $L$ :

$$(y_n - y_0) = (x_{n+1} - x_1)$$

Preso la generica sezione della colonna:



$$x_{n+1} + y = y_n + x$$

ovvero

$$y = y_n + x - x_{n+1}$$

E questa è la **retta di lavoro**, che passa per il punto  $(x_{n+1}, y_n)$  ed è inclinata a  $45^\circ$  (perché abbiamo fatto l'ipotesi di eguaglianza di R ed L).

Il bilancio di materia fatto sul piatto n-esimo è:

$$x_{n+1} + y_{n-1} = y_n + x_n$$

Dove  $x_n$  ed  $y_n$  sono legati dall'equilibrio. Analoghi bilanci si possono fare per gli altri piatti o per la generica sezione ed alla fine quindi si arriva ad una rappresentazione del tipo McCabe-Thiele, riportata nella figura 3.10 per la quale si è assunto  $K=2$  e un totale di 6 piatti nella colonna.

Dai bilanci globali dobbiamo conoscere le condizioni delle correnti in entrata ed in uscita, quindi possiamo disegnare la retta di lavoro. Supponendo di aver alimentato una corrente liquida nella quale è presente solo il componente B, abbiamo  $x_{n+1} = x_7 = 1$ , e troviamo  $y_n = y_6$  sulla retta di lavoro. Questo  $y_6$  sarà in equilibrio con la corrente  $x_6$  che scende dal piatto più alto e quindi tracciando la linea orizzontale passante dal punto  $(x_{n+1}, y_n)$  troviamo il punto 6 all'intersezione con la linea di equilibrio. Questo ci fornisce  $x_6$  e scendendo sulla linea di lavoro si trova  $y_5$ , etc.

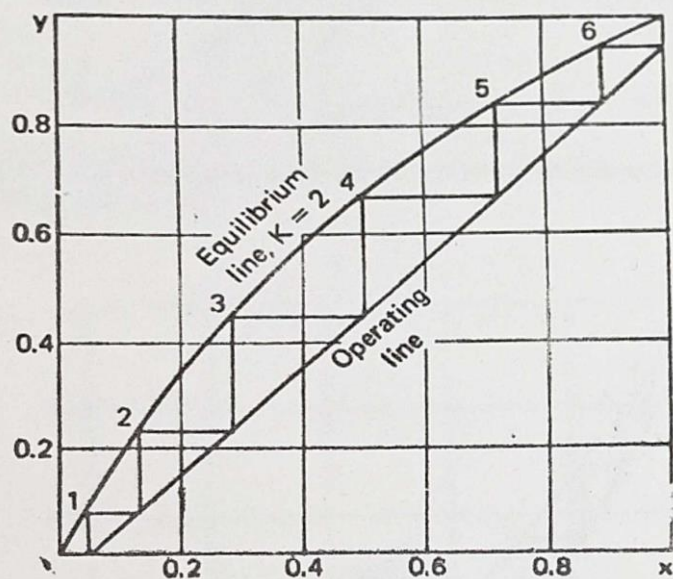


Fig. 3-10. A six-plate countercurrent tower for ion exchange, with  $K_A^B = 2$ ;  $L/R = 1.0$ .

$$y = \bar{R}^+ / \bar{A}^+ \text{ in resin}$$

$$x = B^+ / A^+ \text{ in solution}$$

La figura 3.11 invece mostra il caso in cui la selettività sia minore di 1 ( $K=0.5$ ) e sempre  $L/R=1$ . Guardando il grafico, si vede che in questo caso uno scambio completo non è ottenibile e non basterebbe nemmeno un numero infinito di piatti. Comunque vada non si riesce ad ottenere una corrente in uscita dalla colonna senza ioni di tipo  $B^+$ .

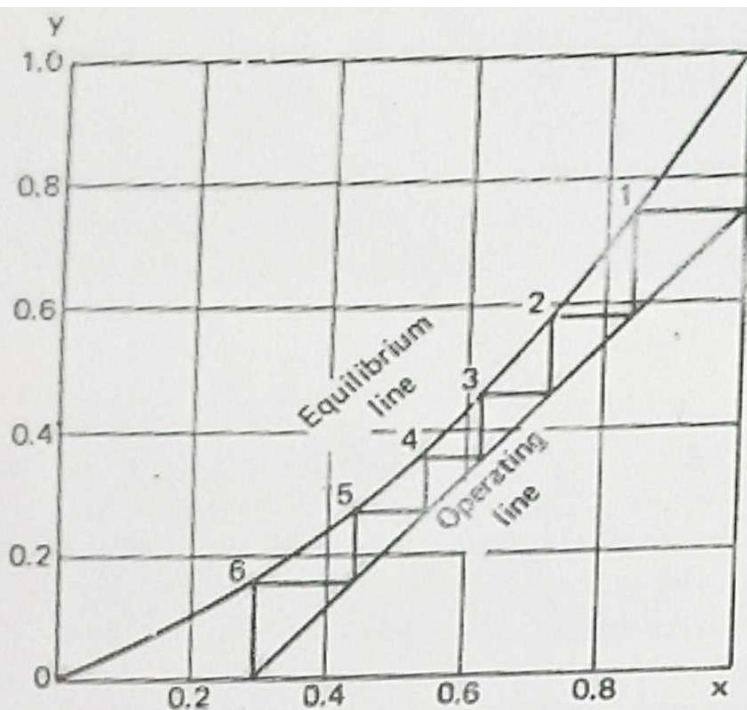
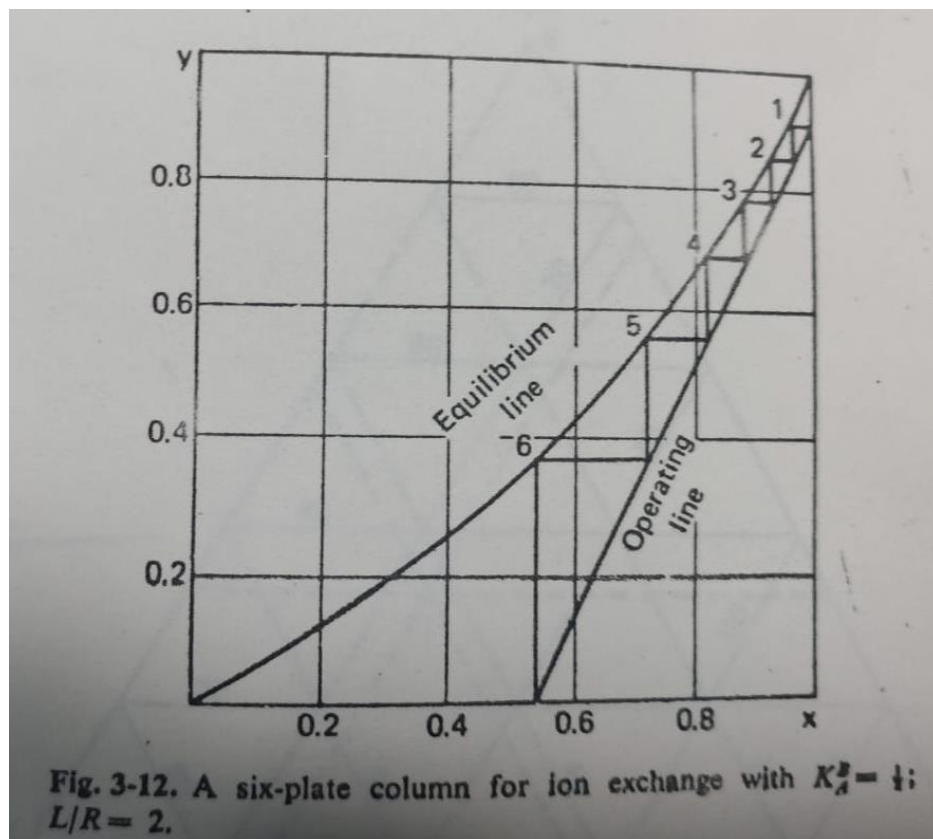


Fig. 3-11. A six-plate countercurrent column for ion exchange with  $K_A^B = \frac{1}{2}$ ;  $L/R = 1.0$ .

Se si passasse ad  $R/L=2$  si avrebbe la situazione riportata in figura 3.12. Si vede che la composizione della resina che lascia la colonna in testa è ora molto più ricca in B, ma il liquido è solo parzialmente strappato di cationi B.



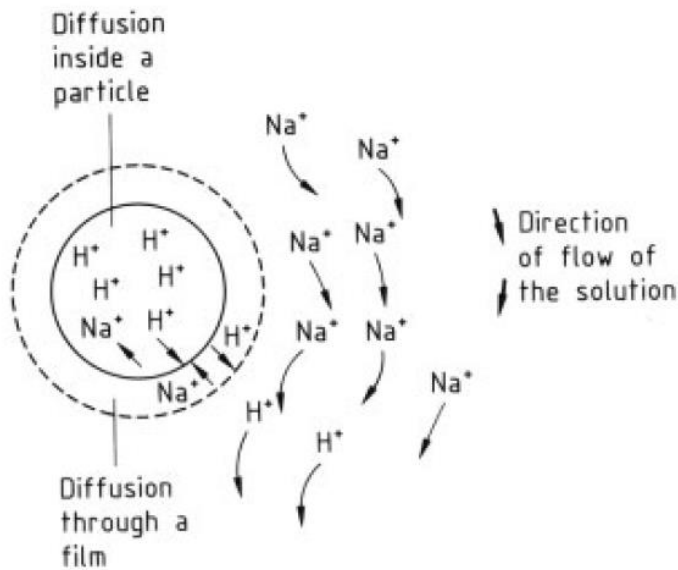
Questa volta la pendenza della retta è cambiata ed è diventata pari a 2. Di nuovo si vede che una separazione completa non è possibile e ne consegue la regola generale che un completo scambio di cationi B con cationi A nel liquido è possibile solo se la selettività è maggiore di 1.

### Cinetica dello scambio

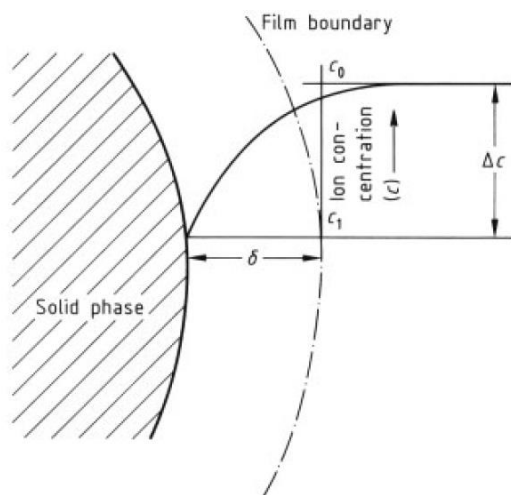
Nella pratica industriale non sempre si opera in condizioni tali da raggiungere l'equilibrio termodinamico, in quanto occorre tener conto degli aspetti cinetici. Per esempio, in un sistema ionizzato, il punto controllante per la velocità di scambio è la diffusione degli ioni da e per la fase resina, piuttosto che la reazione di scambio vera e propria. Se prendiamo una resina sulfonica come esempio, la concentrazione dei cationi nella resina è maggiore che nella soluzione. Questo porta ad un flusso diffusivo di cationi dalla resina verso la soluzione. Però, ogni catione che diffonde fuori dalla resina verso la soluzione diluita crea una carica negativa netta sulla fase solida ed una positiva nella soluzione. La differenza di potenziale che ne deriva è chiamata potenziale di Donnan e previene l'ingresso di anioni nella resina caricata negativamente (esclusione di Donnan). Di conseguenza, il co-ione (cioè l'anione nel caso delle resine cationiche) non partecipa al processo di scambio ionico. La Figura 13 mostra l'adsorbimento di ioni  $\text{Na}^+$  da un letto nella forma  $\text{H}^+$ . La soluzione in bulk contiene un largo eccesso di ioni  $\text{Na}^+$  disponibili e intorno alle perle di resina c'è uno strato di soluzione statico, noto come film di Nernst. Questo film è definito come quella parte di soluzione che non è affetta da fenomeni convettivi, ma solo diffusivi. Se la convezione è forte, si



ha minor spessore dello strato di Nernst. La concentrazione degli ioni è circa costante fuori dallo strato e c'è un gradiente di concentrazione nello strato (Figura 14).



**Figure 13.** Diffusion through a film and inside a particle



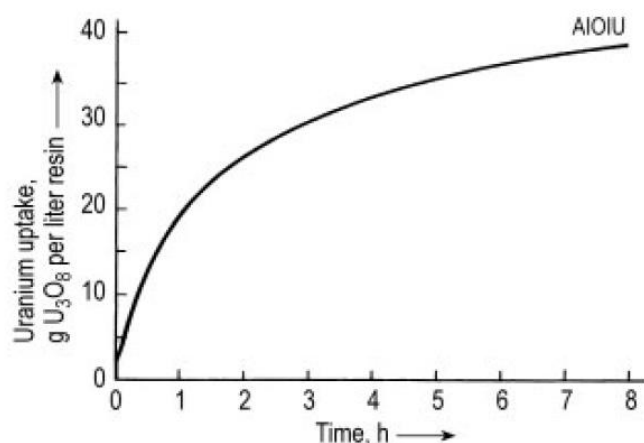
**Figure 14.** Nernst film

La diffusione nello strato liquido e nel solido avviene a velocità diverse, ciascuna delle quali può essere controllante, ma il coefficiente di diffusione nella fase solida è sempre quello minore a causa degli ostacoli creati dalla matrice polimerica.

### Curve cinetiche

#### **Velocità di esaurimento**

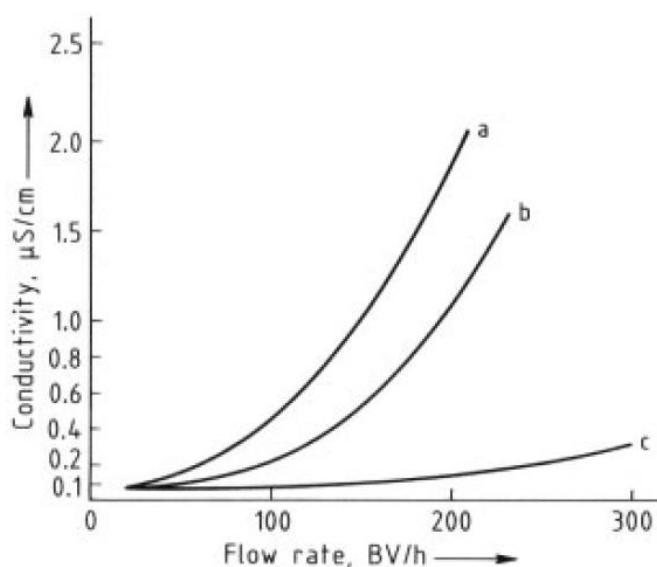
Come è facile immaginare, la cinetica ha un andamento simile a quello di una reazione chimica, ovvero la velocità di reazione tende a zero man mano che si approssima la condizione di equilibrio. La Figura 16 riporta l'andamento della concentrazione degli ioni adsorbiti nella resina in funzione del tempo.



**Figure 16.** Kinetics of Duolite A 101U in uranium extraction

### *perdita cinetica*

La concentrazione di ioni che non vengono presi dalla resina, ma restano nella soluzione trattata è detta perdita ionica (*kinetic leakage*). Questa quantità dipende molto dalla velocità di flusso attraverso il letto.



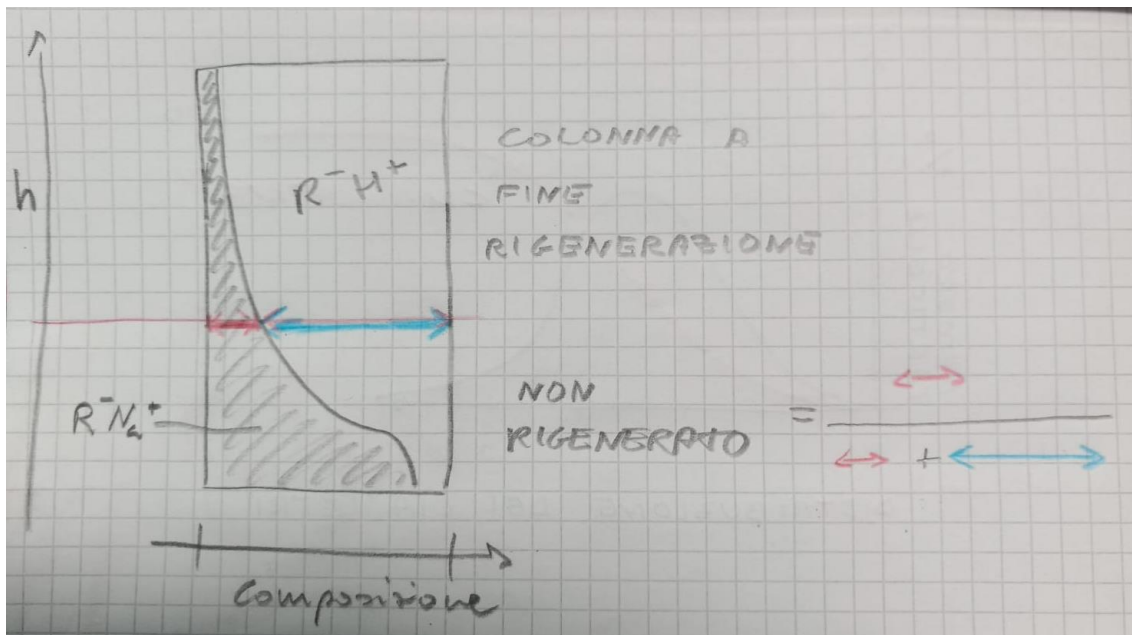
**Figure 17.** Kinetic leakage: conductivity vs. flow rate for two resin mixtures at two concentrations

a) Used cation resin, NaCl 16 mg/L; b) New cation resin, NaCl 16 mg/L; c) Used and new resins, NaCl 1.7 mg/L

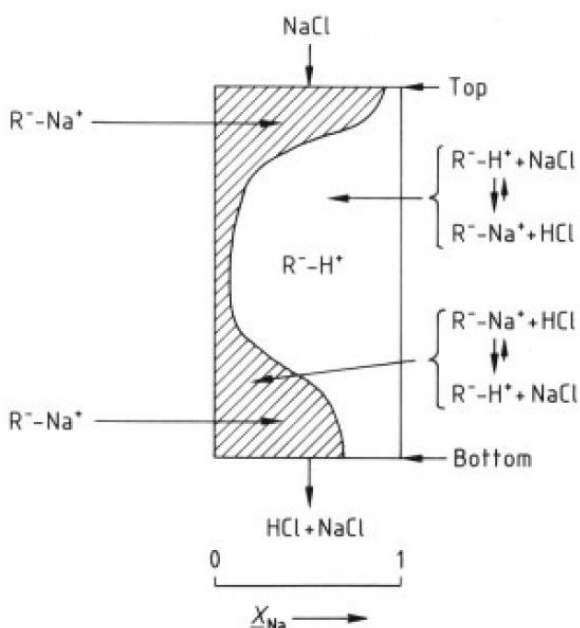
Esiste poi anche il *leakage permanente*. Quando una resina acido forte o base forte viene rimessa in servizio dopo rigenerazione, questa è solo parzialmente rigenerata. Se si lava con flusso di rigenerante nella stessa direzione del flusso della soluzione durante il servizio (equicorrente), lo strato meno rigenerato è in genere quello più in basso (se liquido percola verso il basso), dal quale esce la soluzione. Questo influenza la qualità della soluzione trattata a causa della auto-rigenerazione. In pratica, il letto non consiste di due regioni distinte (completamente rigenerato e completamente esausto), ma ha un livello di rigenerazione continuamente variabile lungo la colonna. Immaginiamo di avere una colonna rigenerata nella quale la rigenerazione è molto buona nella parte alta e modesta nella parte bassa. La situazione è rappresentata nella figura seguente nella



quale la parte tratteggiata rappresenta la frazione non rigenerata (ovvero contenente ancora ioni sodio) e quella bianca la frazione rigenerata (ovvero contenente ioni  $H^+$ ). Per ogni quota, il valore numerico della frazione non rigenerata è data dal rapporto fra la lunghezza del tratto che una linea orizzontale percorre nel grigio e la somma dei tratti nel grigio e nel bianco.

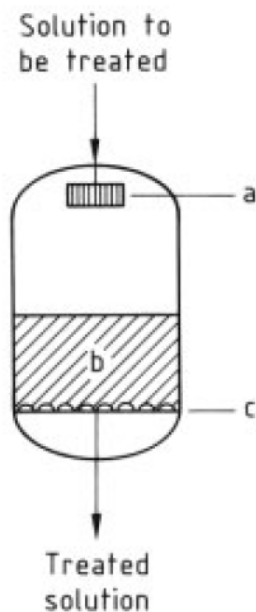


La Figura 21 mostra la reazione di scambio che si ha nella colonna durante la *fase di servizio* nel quale i sali dalla soluzione ( $NaCl$  in questo caso) sono trattenuti dalla resina rigenerata. Ogni ione  $Na^+$  che viene preso butta fuori uno ione  $H^+$  dalla resina. Questo  $H^+$  si muove verso il basso e raggiunge la regione dove la resina è solo parzialmente rigenerata e allora avviene la autorigenerazione, con estrazione di ioni  $Na^+$  dalla resina che poi finiscono a fare leakage nel liquido trattato.



**Figure 21.** Ion leakage due to self-regeneration in a cflow regenerated column  
For explanation see text.

Questo fenomeno è anche uno dei principali motivi per cui spesso la rigenerazione viene fatta in controcorrente. Prendiamo il caso di una colonna di scambio (Figura 24).



**Figure 24.** An industrial ion-exchange column  
a) Distributor; b) Resin; c) Collector

La soluzione da trattare è introdotta nella colonna con un distributore, poi passa dalla resina ed esce dal fondo. In un impianto convenzionale, di solito la resina riempie solo metà dello spazio disponibile così che il letto possa essere decompattato mediante flusso ascendente di acqua. Questo espande la resina e rimuove materia sospesa e frammenti di resina accumulati durante il ciclo precedente.

Il ciclo è diviso in 4 stadi:

1. esaurimento (o servizio)
2. decompattazione
3. rigenerazione
4. risciacquo

#### ***servizio***

la soluzione da trattare passa attraverso il letto e lo esaurisce. Appena la quantità di ioni adsorbiti raggiunge la capacità operativa, si ferma questo stadio.

#### ***Decompattazione***

Si lava con acqua che fluisce dal basso verso l'alto per circa 15 minuti e poi si lascia che il letto si riassetti sul fondo

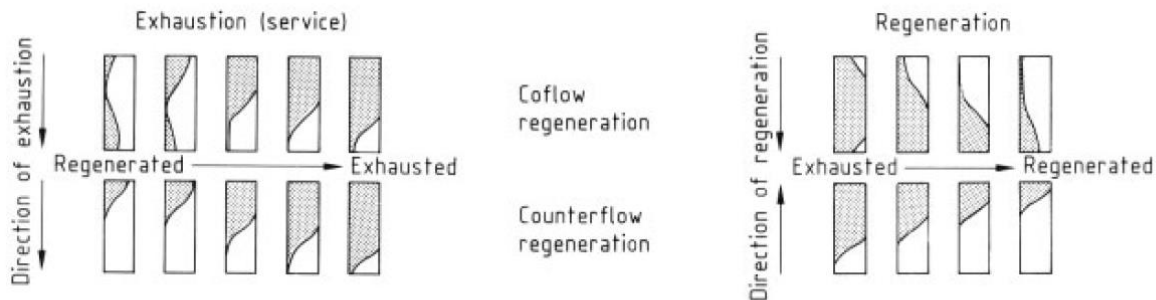
#### ***Rigenerazione***

Si fa percolare nel letto la soluzione di rigenerazione (15-60 minuti)

#### ***Risciacquo***

Il rigenerante viene lavato via con acqua fino a che questo è completamente rimosso dal sistema.

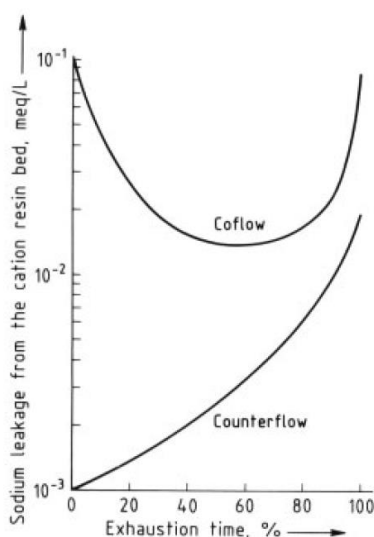
Come detto, la parte bassa della colonna può essere solo parzialmente rigenerata e questo porta ad un leakage che può essere molto importante nel caso della demineralizzazione dell'acqua. Una delle possibili soluzioni è quella di fare la rigenerazione in controcorrente, cioè con flusso dal basso verso l'alto. Gli strati più bassi di resina in questo caso sono quelli che vengono raggiunti dal liquido acido rigenerante nuovo, e quindi si rigenerano completamente. Questo minimizza il problema del leakage permanente nel ciclo di lavoro successivo. La differenza fra equi e contro corrente è mostrata in Figura 25.



**Figure 25.** Effects of coflow and counterflow regeneration on the condition of resin beds during loading and regeneration. Hatched areas indicate 100 % exhausted resin, and white areas, regenerated resin.

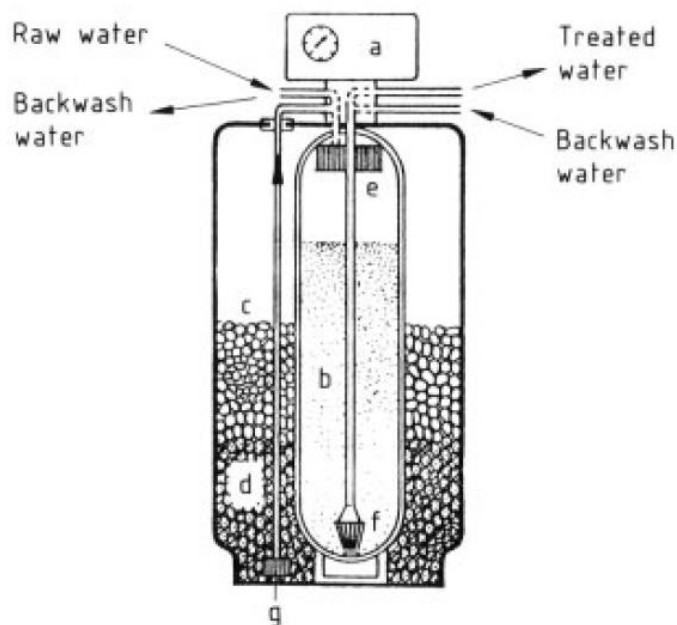
In alto a sinistra c'è la fase di servizio a partire da una rigenerazione in equicorrente (ultima immagine in alto a destra). Si vede che si parte con la parte bassa poco rigenerata e quindi andando avanti si ha esaurimento in alto ed autorigenerazione in basso, con conseguente leakage di ioni sodio. Se invece si parte da un letto rigenerato in controcorrente si ha la situazione mostrata in basso a sinistra (che parte dalla immagine in basso a destra). In questo caso l'acqua da trattare incontra subito la parte di letto non rigenerata e quindi la incontra quando non contiene ioni idrogeno e di conseguenza non c'è autorigenerazione e non c'è permanent leakage. Nella parte destra della figura si vede l'andamento nella fase di rigenerazione equi (alto) e contro (basso) corrente. Altra cosa che si vede dalla figura è che nel caso del controcorrente gli ioni strappati alla resina sono desorbiti attraverso il cammino più breve invece di attraversare tutto il letto. I livelli più bassi sono sempre rigenerati bene.

In Figura 26 si vede l'effetto sulla qualità dell'acqua trattata.



**Figure 26.** Effects of coflow and counterflow regeneration on ionic leakage

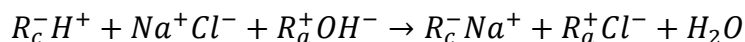
La Figura 31 fa vedere lo schema di un tipico addolcitore per uso domestico, con rigenerazione in controcorrente.



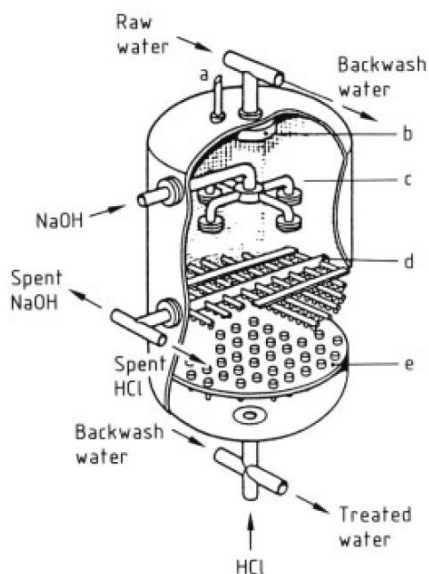
**Figure 31.** Small-scale water softener  
a) Control unit; b) Resin; c) Solid salt; d) Saturated brine

### **Letti misti**

Quando si fa uso di un letto misto di resine cationiche ed anioniche ( $R_c$  ed  $R_a$ ), si hanno le normali reazioni di equilibrio per ogni resina:



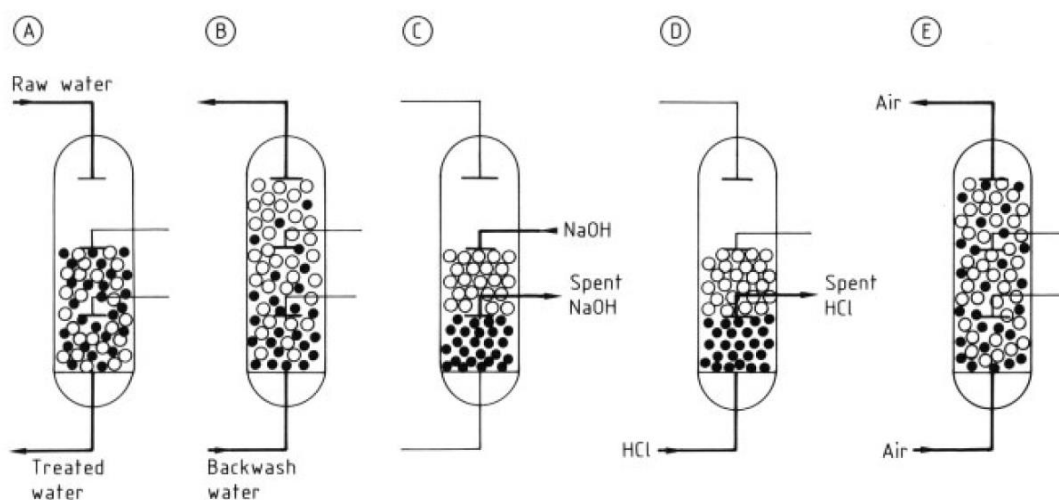
Questa reazione produce acqua. Il processo di scambio continua fino a completezza e fornisce acque quasi pure in un singolo passaggio. Per la fase di rigenerazione occorre però separare le due resine. I vantaggi dei letti misti sono due: producono acqua di eccellente qualità in un solo passaggio e il lavaggio finale è veloce perché i rigeneranti (un acido ed una base nel caso della demineralizzazione) si neutralizzano l'un con l'altro. Gli svantaggi sono che in genere le capacità operative delle resine sono basse e la fine ciclo arriva in maniera improvvisa. Per la rigenerazione si può comunque procedere in maniera automatica. Uno schema di letto misto è riportato in figura 43.



**Figure 43.** Mixed-bed ion-exchange system  
a) Breather; b) Raw water distributor; c) Sodium hydroxide distributor; d) Intermediate collector; e) Strainer rack

L'acqua non trattata entra dalla parte alta della colonna da un tubo che fa anche da uscita nella fase di backwash. Il distributore di NaOH (per la rigenerazione della resina anionica) (c) è proprio sopra la testa del letto e c'è un collettore intermedio all'interfaccia fra le due resine (d). Il ciclo operativo è illustrato in figura 44 e consiste nei seguenti stadi:

1. servizio (44 A)
2. backwash, che in questo caso ha anche la funzione di separare le due resine, le quali hanno diversa densità per cui poi si depositano in maniera stratificata (44 B)
3. rigenerazione della resina anionica con NaOH (44 C) seguita da un lavaggio (rigenerante spento ed acqua di lavaggio escono dal collettore centrale)
4. rigenerazione della resina cationica con HCl introdotto dal fondo della colonna ed estratto dal collettore centrale (44 D)
5. rimescolamento delle resine fatto con aria (44 E)

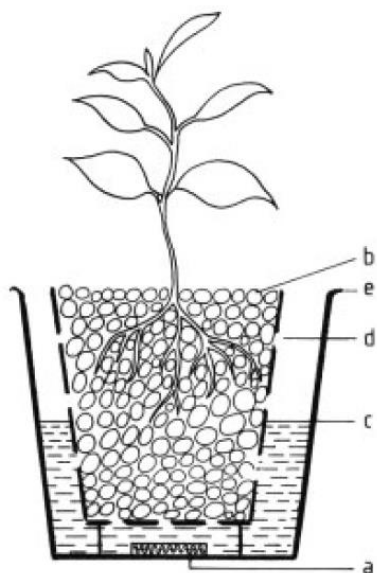


**Figure 44.** Operational phases of a mixed-bed cycle  
A) Service; B) Separation; C) Regeneration of anion exchanger; D) Regeneration of cation exchanger; E) Remixing with air  
○ Anion-exchange resin; ● Cation-exchange resin

Naturalmente, esistono tantissime soluzioni di vario genere come arrangiamenti delle resine, delle pulizie etc. fra cui anche soluzioni di lavoro in continuo, con letti mobili di resine.

Alcuni casi particolari sono quelli per esempio delle resine a diffusione. Una resina a scambio ionico già caricata con ioni li rilascia lentamente in una soluzione. Questa proprietà è utilizzata in due applicazioni speciali, come le *colture idroponiche (senza terra)* ed i sistemi a rilascio controllato di farmaci.

Si carica una resina con gli elementi fertilizzanti e la si usa al posto dei fertilizzanti liquidi.



**Figure 62.** Hydroculture

a) Hydroponic resin; b) Beads of blown clay; c) Water level;  
d) Inner perforated pot; e) Outer pot

Gli elementi sono rilasciati gradualmente nell'acqua secondo le necessità della pianta (Figura 62).