

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Erick Harold Ramos Rivas

<http://hdl.handle.net/10803/666977>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

TESIS DOCTORAL

Título	SEPARACIÓN DEL ÁCIDO ANACÁRDICO POR RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO
Realizada por	Erick Harold Ramos Rivas
en el Centro	IQS School of Engineering
y en el Departamento	Ingeniería Química y Ciencia de Materiales
Dirigida por	Dr. Julià Sempere Cebrian

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

“La verdad de la realidad no es lo ya hecho; eso es sólo una parte de la realidad. Si no nos volvemos a lo que está haciéndose y a lo que está por hacer, se nos escapa la verdad de la realidad”

(Ignacio Ellacuría)

Agradecimientos

Ante este logro tan importante a nivel personal y profesional, quiero agradecer en primer lugar a Dios por darme la fortaleza y sabiduría para concluir este documento. También quiero agradecer profundamente la dedicación y paciencia con la cual el Dr. Sempere y la Dra. Nomen me han apoyado y guiado en la realización de esta tesis. Sin su colaboración y tiempo esto no hubiera sido posible. A mi familia, a mi mamá y mi papá, por brindarme siempre su apoyo en los momentos más difíciles; y a mi esposa e hijos por estar siempre animándome a continuar y prestándome parte de su tiempo para poder dedicarme a este trabajo.

Agradezco a IQS School of Engineering y la Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas” por brindarme los medios para poder alcanzar esta meta y a todos los compañeros que en estas instituciones, me brindaron siempre su amistad y apoyo: Dr. Francesc Broto, Dr. Francisco Chávez, Dra. María Rovira y a muchas otras personas que en mi entorno personal me han apoyado y animado. También agradezco por su valiosa colaboración a Vicenc Pedret y Pol Rigau.

Finalmente, quiero agradecer el apoyo económico que me han brindado IQS, la cátedra UNESCO en Educación, Desarrollo y Tecnología de la Universitat Ramon Llull y el apoyo de Dow Chemical Company y la Asociación de Productores Agroindustriales Orgánicos de El Salvador (APRAINORES), por la donación de parte de los materiales utilizados en este trabajo.

Resumen

El objeto del presente estudio es la separación del ácido anacárdico proveniente del CNSL, utilizando resinas de intercambio iónico. Para ello, se propone un método de cuantificación de ácido anacárdico apropiado para las pequeñas industrias marañoneras en El Salvador. Se desarrollan diferentes experiencias que permiten determinar si una resina básica fuerte o básica débil es más conveniente para el proceso de separación. Se estudia el equilibrio y la cinética del intercambio iónico. Las mejores condiciones de operación para el proceso de recuperación de ácido anacárdico, por resinas de intercambio iónico, son determinadas a través de un diseño de experiencias 2^3 . Además, se realiza la simulación numérica de curvas de ruptura por medio de la solución del modelo de transferencia de materia (Adsorción – Difusión – Convección), el cual es resuelto por el método de las líneas y la función PDEPE de Matlab®. Posteriormente, la solución numérica es ajustada con datos experimentales.

Los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción en columna indican que el ácido anacárdico puede recuperarse de forma satisfactoria y con alta pureza, a través de la metodología presentada en este estudio. Además, los resultados muestran que el proceso de regeneración de la resina, sugerido en este trabajo, proporciona muy buenos resultados. Se logra recuperar, en todos los casos analizados, la capacidad de adsorción de la resina.

Finalmente, se puede decir que los datos experimentales de curvas de ruptura para diferentes temperaturas y condiciones de resina (fresca y regenerada) se ajustan muy bien al modelo matemático de transferencia de materia. Los resultados permiten predecir el punto de ruptura y saturación, en condiciones de operación a escala de planta piloto.

Resum

L'objecte d'aquest treball és la separació de l'àcid anacàrdic contingut al CNSL, emprant resines de bescanvi iònic. Amb aquesta finalitat, es proposa un mètode de quantificació de l'àcid anacàrdic adequat a petites indústries de processat d'anacard a El Salvador. Es duen a terme diverses experiències per determinar si és més convenient per la separació emprar una resina bàsica dèbil o una de forta. S'estudia l'equilibri i la cinètica del bescanvi iònic. Es determinen les millors condicions d'operació a partir d'un disseny d'experiències 2^3 factorial. A més, es realitza la simulació numèrica de corbes de ruptura resolent el model de transferència de matèria (Adsorció – Difusió – Convecció), emprant-se el mètode de les línies i la funció PDEPE de Matab®. Posteriorment, la solució numèrica s'ajusta a les dades experimentals.

Els resultats obtinguts als experiments d'adsorció en columna indiquen que l'àcid anacàrdic es pot recuperar de forma satisfactòria i amb alta puresa fent servir la metodologia proposada en aquest treball. A més, els resultats mostren que el procés de regeneració de la resina suggerit en aquest treball proporciona molt bons resultats. En tots els casos duts a terme, s'aconsegueix recuperar la capacitat d'adsorció de la resina.

Finalment, es pot esmentar que les dades experimentals de corbes de ruptura per a diferents temperatures i condicions de la resina (fresca i regenerada) s'ajusten molt bé al model matemàtic de transferència de matèria emprat. Els resultats permeten predir el punt de ruptura i de saturació en condicions d'operació a escala pilot.

Abstract

The purpose of this study is the separation of anacardic acid from the CNSL, by using ion exchange resins. In order to achieve this purpose, it is proposed an anacardic acid quantification method suitable for small cashew processing industries in El Salvador. Different experiments are developed in order to determine whether a strong basic or weak basic resin is more suitable for the separation process. The equilibrium and the ion exchange kinetics are studied. The optimum operating conditions for the anacardic acid recovery process, by ion exchange resins, are determined through a 2^3 factorial experiment design. In addition, the numerical simulation of breakthrough curves is performed through the material transfer model (Adsorption - Diffusion - Convection) solution, which is obtained by the line's method and the PDEPE function from Matlab®. Subsequently, the numerical solution is adjusted with experimental data.

The results obtained in the column adsorption experiments, indicate that anacardic acid can be recovered satisfactorily and with high purity, through the method presented in this study. In addition, the results show that the resin regeneration process, suggested in this work, can be satisfactorily developed, achieving to recover the adsorption capacity of the resin in all the cases analyzed.

Finally, the experimental data of breakthrough curves, for different temperatures and resin conditions (fresh and regenerated), fits very well to the mathematical model of matter transfer. The results allow predicting the rupture and saturation points, on pilot plant scale operating conditions.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Símbolos y nomenclatura

APRAINORES	Asociación de Productores Agroindustriales de El Salvador	C_{soi}	Concentración inicial del contra-ion en el intercambiador (mg/g)
ASTM	American Society for Testing and Materials	C_i	Concentración molar de la especie "i" en la solución (mg/L)
ADC	Modelo matemático de Adsorción-Difusión-Convección	d	Distancia media entre los sitios de intercambio sucesivos (Å)
A	Especie química disuelta	D	Coefficiente de difusión (cm ² /s)
A	Sección transversal de un medio poroso (cm ²)	D_i	Coefficiente de difusión para la especie "i"
APE	Porcentajes de error promedio	D_0	Constante pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius (cm ² /s)
AS	Resultado de la adsorción de la especie A sobre un punto activo S	E_a	Energía de activación aparente (kJ/mol)
b	Constante de afinidad en la isoterma de Langmuir (L/mg)	ε	Porosidad
b ₀	Constante de equilibrio para la isoterma de Baudu	F	Factor de saturación de la fase sólida
b	Parámetro de adsorción adimensional modelo CDA	$F_i(t)$	Fracción de resina saturada en función del tiempo "t" para un especie "i"
C	Concentración en la fase líquida de la especie intercambiada (mg/L)	h	Constante de Planck (6,63x10 ⁻³⁴ J·s)
C_e	Concentración de la solución en el equilibrio (mg/L)	ΔH^*	Entalpía de activación aparente (kJ/mol)
CI	Intervalo de confianza	IP	Intervalo de predicción
CNSL	Cashew Nut Shell Liquid	k	Constante de Boltzmann (1,38x10 ⁻²³ J/K).
CSPM	Cooperativa Salvadoreña de Productos de Marañón	k	Coefficiente de dispersión axial
C_{si}	Concentración media del contra-ion en la superficie del adsorbente (mg/g)	K_{AB}	Coefficiente de selectividad
C_{si}^*	Concentración media del contra-ion en el intercambiador para el equilibrio (mg/g)	K_E	Constante de equilibrio de la isoterma de Elovich (L/mg)
K_{eq}	Constante de equilibrio entre fases	q_m	Máxima capacidad de adsorción (mg/g)

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

K_F	Constante de la capacidad relativa de adsorción para la isoterma de Freundlich (mg/g)	q_{mLF}	Capacidad máxima de adsorción de la isoterma de Langmuir/Freundlich (mg/g)
K_{LF}	Constante de equilibrio de la isoterma de Langmuir/Freundlich	q_{mo}	Capacidad máxima de adsorción de la isoterma de Baudu (mg/g)
L	Longitud del lecho (cm).	q_t	Concentración molar de la especie "i" en el intercambiador (mg/g)
L_{nu}	Longitud de lecho no utilizado (cm).	q	Concentración en la resina de la especie intercambiada (mg/g)
L_T	Longitud total del lecho (cm)	q_m	Parámetro de adsorción adimensional modelo CDA
m_A	Concentración de A^+ en la fase líquida.	q	Concentración promedio de ácido anacárdico en la resina (mg/g)
\bar{m}_A	Concentración de A^+ en la fase sólida	Q	Caudal volumétrico (mL/min)
m_B	Concentración de B^+ en la fase líquida.	R	Radio de la partícula (mm)
\bar{m}_B	Concentración de B^+ en la fase sólida.	S	Punto activo de adsorción
m_{LF}	Parámetro de homogeneidad de la isoterma de Langmuir/Freundlich (L/mg).	ΔS^*	Entropía de activación (KJ/K)
m_r	Masa de resina (g).	S_{tot}	Concentración total de puntos activos
MSE	Error cuadrático medio	t	tonelada
n	Constante de la intensidad de adsorción.	T	Temperatura absoluta (k).
n	Moles	$t_{1/2}$	Tiempo medio para el proceso de intercambio iónico (min).
N_{pe}	Número de Péclet.	$t_{saturación}$	Tiempo para saturar de la resina (min).
η_r	Eficiencia en la eliminación de soluto hasta el punto de ruptura	V	Velocidad intersticial (cm/s)
η_u	Eficiencia en la utilización de la resina hasta el punto de ruptura	V_s	Volumen de la resina o fase sólida (cm ³)
q_e	Cantidad de soluto adsorbido por la resina en el equilibrio (mg/g)	V_L	Volumen de la fase líquida (mL)

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

x	Parámetro de la isoterma de Baudu	δ	Espesor de la película (cm).
χ	Coordenada espacial en el modelo ADC (cm).	τ	Coordenada temporal en el modelo ADC (min)
X_{res}	Fracción de resina utilizada.	τ_d	Constante de tiempo para la difusión intraparticular
y	Parámetro de la isoterma de Baudu		

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- EL CNSL.....	1
1.1.1.- Composición del CNSL	1
1.1.2.- Usos del CNSL.....	3
1.1.3.- Tendencias de producción a nivel mundial	4
1.2.- EL ÁCIDO ANACÁRDICO	6
1.2.1.- Potenciales usos y aplicaciones.....	6
1.2.2.- Métodos disponibles de purificación y cuantificación.....	7
1.3.- INTERCAMBIO IÓNICO.....	8
1.3.1.- Antecedentes históricos	8
1.3.2.- Teoría y principios	9
1.4.- RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	10
1.4.1.- La matriz.....	10
1.4.2.- Grupos funcionales.....	11
1.4.3.- Tipos de resinas de intercambio iónico	11
1.4.3.1.- Resinas de intercambio catiónico:.....	11
1.4.3.2.- Resinas aniónicas de intercambio:.....	11
1.5.- PROPIEDADES DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	12
1.5.1.- Propiedades físicas de las resinas.....	12
1.5.2.- Propiedades químicas de las resinas:	12
1.6.- ETAPAS DEL PROCESO EN LA SEPARACIÓN POR INTERCAMBIO IÓNICO	14
1.7.- COLUMNA DE INTERCAMBIO IÓNICO.	15
1.8.- MECANISMOS DE DIFUSIÓN	17
1.9.- OBJETIVOS	18
2.- TEORÍA.....	19
2.1.- EQUILIBRIO DEL INTERCAMBIO IÓNICO.....	19
2.1.1.- Modelos de isotermas de adsorción.....	19
2.2.- CINÉTICA DEL INTERCAMBIO IÓNICO.....	22

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

2.2.1.- Modelos matemáticos del intercambio iónico.	23
2.2.2.- Modelo de difusión por partícula y por película.....	24
2.3.- ADSORCIÓN EN LECHO EMPACADO	27
2.3.1.- Modelo de adsorción, difusión y convección.....	27
2.3.2.- Solución numérica	30
2.4.- CAMBIO DE ESCALA	31
3.- MATERIALES Y MÉTODOS	33
3.1.- EXTRACCIÓN DEL CNSL POR SOXHLET	33
3.2.- EXTRACCIÓN DEL CNSL POR MOLINO.....	34
3.3.- IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES MAYORITARIOS DEL CNSL.....	34
3.3.1.- Cromatografía de capa fina (CCF)	34
3.3.2.- Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	34
3.4.- DETERMINACIÓN DEL ÁCIDO ANACÁRDICO POR ESPECTROFOTOMETRÍA Y VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA.	35
3.5.- SEPARACIÓN DEL ÁCIDO ANACÁRDICO	36
3.5.1.- Por formación de anacardato de calcio.....	36
3.5.2.- Por pH Controlado y bicarbonato de sodio	36
3.5.3.- Por resinas de intercambio iónico	37
3.6.- EXPERIENCIAS DE ADSORCIÓN EN BATCH.....	39
3.6.1.- Determinación del mecanismo de difusión de los iones	39
3.6.2.- Efecto de la temperatura y de la concentración sobre la cinética del intercambio. 39	
3.6.3.- Isoterma de adsorción	40
3.6.4.- Diseño de experiencias 2^3	40
3.7.- EXPERIENCIAS DE ADSORCIÓN EN CONTINUO	40
3.7.1.- Curva de ruptura para resina fresca.....	40
3.7.2.- Regeneración de la resina.	41
3.7.3.- Curva de ruptura para resina regenerada.....	42
3.7.4.- Separación del ácido anacárdico en columna.	42
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

4.1.- MÉTODOS DE EXTRACCIÓN UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DEL CNSL.....	44
4.1.1.- Extracción por Soxhlet	44
4.1.2.- Extracción del CNSL a partir del molino de APRAINORES.....	44
4.1.3.- Identificación de los componentes mayoritarios del CNSL.....	45
4.2.- MÉTODOS DE SEPARACIÓN PARA EL ÁCIDO ANACÁRDICO UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO	50
4.2.1.- Separación del ácido anacárdico por la formación de anacardato de calcio.....	50
4.2.2.- Separación del ácido anacárdico por pH controlado y bicarbonato de sodio	51
4.2.3.- Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico	52
4.3.- EXPERIENCIAS DE ADSORCIÓN DISCONTINUA CON RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	55
4.3.1.- Cinética del intercambio iónico.....	55
4.3.1.1.- Modelos matemáticos para la difusión por película y partícula	55
4.3.1.2.- Ajuste matemático a los modelos de difusión por película y partícula.....	55
4.3.1.3.- Determinación del mecanismo de difusión por la prueba interrumpida.	57
4.3.1.4.- Efecto de la temperatura sobre la cinética del intercambio iónico	58
4.3.1.5.- Efecto de la relación de fases sobre la cinética del intercambio iónico.	60
4.3.2.- Equilibrio del intercambio iónico.....	62
4.3.2.1.- Modelos de isothermas	62
4.3.3.- Diseño factorial de experiencias	65
4.3.3.1.- Determinación de los factores y niveles.....	65
4.3.3.2.- Determinación de las condiciones de operación.....	67
4.4.- EXPERIENCIAS EN COLUMNA DE LECHO FIJO CON RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	68
4.4.1.- Curva de ruptura para resina fresca.....	68
4.5.- CURVA DE RUPTURA PARA RESINA REGENERADA.....	72
4.6.- PROCESO DE SEPARACIÓN EN LECHO FIJO	73
4.6.1.- Escalamiento de experimento de columna.	73
4.6.2.- Carga de la columna	75
4.6.3.- Lavado.....	76
4.6.4.- Desorción de la columna.....	77
4.6.5.- Regeneración de la resina	79

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

4.7.- CAMBIO DE ESCALA EN COLUMNAS DE ADSORCIÓN POR SIMULACIÓN Y DATOS EXPERIMENTALES.	81
5.- CONCLUSIONES	89
6.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
7.- ANEXOS	102
7.1.- ANEXO A: CÓDIGO EN MATLAB® FUENTE PARA LA CURVA DE RUPTURA CON RESINA REGENERADA A 30 °C.....	102
7.2.- ANEXO B: CODIGO FUENTE EN MATLAB® PARA EL MÉTODO DE SIMPLEX.....	104
7.3.- ANEXO C: CODIGO EN MATLAB® PARA LA FUNCIÓN PDEPE UTILIZADA PARA LA RESINA REGENERADA A 30 °C.....	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Partes del marañón y productos obtenidos a partir la semilla.	1
Figura 2. Estructura molecular del a) ácido anacárdico, b) cardanol y c) cardol.....	2
Figura 3. Posibles aplicaciones para el CNSL (Sumitomo Bakelite Europe, Barcelona)	4
Figura 4. Producción de semilla de marañón a nivel mundial (FAOSTAT, 2019).	5
Figura 5. Resina de intercambio iónico: a) resina de estireno y divinilbenceno; b) resina de ácido metacrílico (Seader, 2006).	10
Figura 6. Esquema simplificado de las etapas involucradas en proceso de intercambio iónico (Adaptado de Amersham Biosciences, 2004).	14
Figura 7. Representación del proceso de adsorción. Elementos de fluido en movimiento y elementos sólidos estáticos (Adaptado de Salgado & Aranda, 2007).....	28
Figura 8. Proceso de prensado para la obtención de CNSL: a) Cáscara de la semilla de marañón en la tolva del molino y b) molino de extracción de CNSL ubicado en las instalaciones de APRAINORES.	44
Figura 9. Cromatograma típico de una muestra de CNSL. Picos: 1 – 3 ácidos anacárdicos; 5 – 7 cardoles; 9 – 11 cardanoles.	46
Figura 10. Cromatograma de los lípidos fenólicos del CNSL (Shoba <i>et al.</i> , 1991).	46
Figura 11. Cromatograma de una muestra de CNSL con fase móvil mejorada, 70:30:0,1 en volumen de acetonitrilo/agua/ácido acético.	47
Figura 12. Cromatograma de una muestra de CNSL extraído por Soxhlet, utilizando acetona como solvente.	48
Figura 13. Cromatograma de una muestra de CNSL extraído por molino.	49
Figura 14. Cromatograma de una muestra de ácido anacárdico obtenido por precipitación de su sal cálcica.....	51
Figura 15. Ajuste lineal de los modelos matemáticos para la difusión por partícula y película.	55
Figura 16. Ajuste de los datos experimentales al modelo de partícula y película.	56

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Figura 17. Comparación entre la curva interrumpida/no interrumpida para el ácido anacárdico.....	58
Figura 18. Influencia de la temperatura en la transferencia del ácido anacárdico a la resina en el rango de temperatura estudiado.....	59
Figura 19. Variación en el tiempo de la concentración de ácido anacárdico en la fase líquida, para tres concentraciones: 0,6, 0,8 y 1,0 g CNSL/g resina.....	61
Figura 20. Ajuste lineal de la fracción de saturación en la resina, para tres relaciones de fases: 0,6, 0,8 y 1,0 g CNSL/g resina.....	61
Figura 21. Predicción de los modelos de isotermas para el sistema ácido anacárdico - resina básica débil Marathon WBA, para 30 °C.....	64
Figura 22. Esquema del diseño experimental 2^3 con replica en el punto central.....	65
Figura 23. Superficie de respuesta para la interacción "temperatura-relación CNSL/resina". La respuesta para este diseño de experimentos se define como mg de ácido anacárdico (AA)/ g resina.....	68
Figura 24. Curva de ruptura para el sistema: ácido anacárdico - resina básica débil (Marathon™ WBA). Se utiliza resina fresca a 30 °C y flujo volumétrico de 2 mL/min. .	69
Figura 25. Curva de ruptura genérica dividida en tres zonas para evaluar la eficiencia del proceso.....	71
Figura 26. Curva de ruptura para el ácido anacárdico a 30 y 40 °C, utilizando un lecho de resina regenerada de 5 cm de longitud.....	72
Figura 27. Esquema del montaje experimental utilizado para los ensayos de separación del ácido anacárdico y regeneración de la resina (elaboración propia).....	74
Figura 28. Concentración de fenoles (cardol y cardanol) para diferentes fracciones recuperadas del efluente de la columna de adsorción, durante la etapa de carga a velocidad superficial de 0,3 cm/s.....	75
Figura 29. Concentración de fenoles y ácido anacárdico para las fracciones recolectadas del lavado desarrollado a contracorriente.....	76

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Figura 30. Concentración de fenoles y ácido anacárdico para las fracciones recolectadas del lavado desarrollado a co-corriente.	77
Figura 31. Cromatograma de una muestra de: (a) Cashew Nut Shell Liquid, CNSL y (b) ácido anacárdico obtenido por el proceso de separación propuesto en esta investigación.....	78
Figura 32. Evolución del porcentaje de recuperación del ácido anacárdico (AA) para diferentes ciclos de operación.....	80
Figura 33. Evolución del porcentaje de recuperación del ácido anacárdico para diferentes ciclos de regeneración (Laboratorios de IQS).....	80
Figura 34. Curvas de ruptura experimentales utilizadas para el ajuste con el modelo matemático.....	82
Figura 35. Ajuste de las curvas de ruptura experimentales y simuladas, utilizando el método de las líneas: a) resina fresca (30°C), b) resina regenerada (30°C) y c) resina regenerada (40°C).....	83
Figura 36. Simulación de la curva de ruptura para resina regenerada a 30 °C, obtenida por la solución del método de las líneas. El efecto del número de Peclet (Pe) sobre el perfil de concentraciones adimensional es mostrado.....	84
Figura 37. Simulación de la curva de ruptura para resina regenerada a 30 °C, obtenida por la función PDEPE de Matlab.....	86
Figura 38. Efecto del cambio de longitud de la columna de adsorbente, sobre el perfil de concentraciones. Manteniendo constante el resto de parámetros de operación. ...	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del CNSL natural y del CNSL técnico (Mazzetto <i>et al.</i> , 2009).	2
Tabla 2. Tiempos de retención para los componentes del CNSL.	48
Tabla 3. Composición del CNSL extraído por molino y por Soxhlet.	49
Tabla 4. Composición de los compuestos fenólicos del CNSL de origen salvadoreño.	50
Tabla 5. Composición del residuo obtenido después de la separación con bicarbonato de sodio.	52
Tabla 6. Parámetros estadísticos para el ajuste lineal del mecanismo por partícula y película.	56
Tabla 7. Energía de activación, Coeficientes de difusión y parámetros termodinámicos a diferentes temperaturas.	59
Tabla 8. Constantes calculadas para las isotermas estudiadas en este trabajo.	63
Tabla 9. Factores y niveles utilizados en el diseño factorial 2^3	66
Tabla 10. Factores del diseño de experiencias con sus respectivos niveles, orden de corrida y respuesta obtenida.	66
Tabla 11. Condiciones de operación para el intercambio iónico del ácido anacárdico/resina WBA.	68
Tabla 12. Parámetros obtenidos de la curva de ruptura para el ácido anacárdico a 30 °C y utilizando resina fresca.	70
Tabla 13. Eficiencias para el proceso de adsorción a diferentes temperaturas, con resina fresca y regenerada.	73
Tabla 14. Comparación de parámetros de operación para el cambio de escala.	74
Tabla 15. Condiciones de operación para los experimentos de ruptura.	81
Tabla 16. Valores de los parámetros para el modelo ADC, obtenidos por el método por el ajuste con datos experimentales.	82
Tabla 17. Parámetros de diseño para columnas de adsorción de diferentes dimensiones, obtenidos mediante el método de las líneas.	88

1.- INTRODUCCIÓN

En El Salvador hay 11 cooperativas procesadoras de marañón (*cashew, Anacardium occidentale* L). El área total cultivada para este propósito es de 19 km². La semilla de marañón producida en el 40% de esta área es procesada por (Pinto *et al.*, 2004) la Asociación de Productores Agroindustriales de El Salvador (APRAINORES) y la Cooperativa Salvadoreña de Productores de Marañón (CSPM).

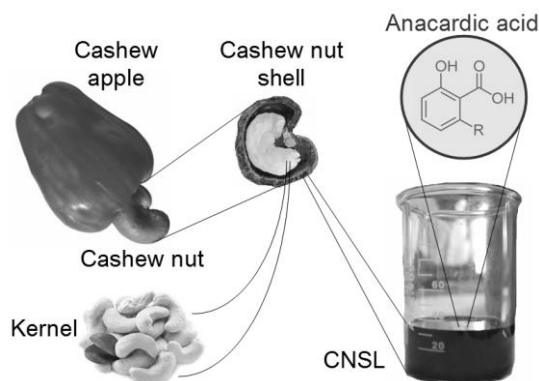


Figura 1. Partes del marañón y productos obtenidos a partir la semilla.

Actualmente, la semilla de marañón (Figura 1) es considerada por las cooperativas marañoneras como la parte más valiosa del fruto. Debido a que constituye la materia prima para la extracción del fruto seco o *Kernel*, principal producto del procesamiento del marañón. En menor medida, se utiliza la pulpa del falso fruto para la elaboración artesanal de mermeladas, conservas y bebidas. Sin embargo, la mayor parte de la pulpa se utiliza como abono por los mismos agricultores. Además, únicamente el 10% de la cáscara de semilla de marañón se utiliza en el propio proceso como combustible para la cocción de la semilla (Cortes *et al.*, 2009). Generalmente, el excedente de la cáscara se desecha de forma inadecuada (quema o dispersión en el suelo) produciendo una contaminación ambiental importante. Concretamente, el alto contenido de CNSL (Cashew Nut Shell Liquid) de la cáscara produce un empobrecimiento del suelo y, su combustión, afectaciones respiratorias y daños oculares (Sengar *et al.*, 2012). Por lo tanto, se le considera como un residuo y, casi, un contaminante (Ospina, 2008).

1.1.- El CNSL

1.1.1.- Composición del CNSL

El CNSL es un líquido de color café oscuro formado principalmente por tres familias de componentes: ácidos anacárdicos, cardoles y cardanoles (Figura 2).

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

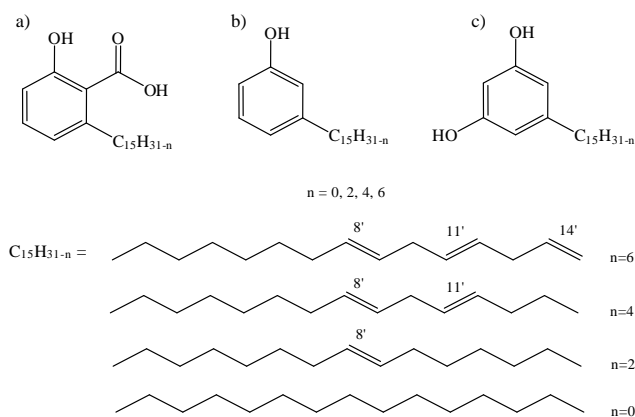


Figura 2. Estructura molecular del a) ácido anacárdico, b) cardanol y c) cardol

Cada uno de los componentes del CNSL mostrados en la Figura 2 está formado realmente por cuatro especies, variando únicamente en el grado de insaturación de su cadena lateral. Según el método de extracción del CNSL, la composición relativa de sus componentes mayoritarios puede variar. Así, cuando se utiliza un método térmico, la concentración del ácido anacárdico disminuye como resultado de su reacción de descarboxilación, convirtiéndose en cardanol. El CNSL obtenido por procesamiento térmico se conoce como CNSL técnico. Cuando el CNSL se extrae por molienda a baja temperatura, se le conoce como CNSL natural. En este último caso, el porcentaje de ácido anacárdico es mayor. En la Tabla 1 se muestra una comparación entre la composición del CNSL técnico y del natural.

Tabla 1. Composición química del CNSL natural y del CNSL técnico (Mazzetto *et al.*, 2009).

Compuestos fenólicos ¹	CNSL natural (%)	CNSL técnico (%)
Ácido anacárdico	71.70 - 82.00	1.09 - 1.75
Cardanol	1.60 - 9.20	67.82 - 94.60
Cardol	13.80 - 20.10	3.80 - 18.86
2-Metilcardol	1.65 - 3.90	1.20 - 4.10
Componentes minoritarios	2.20	3.05 - 3.98
Material polimérico	-----	0.34 - 21.63

¹Los porcentajes representan el límite superior e inferior obtenidos por diferentes técnicas analíticas. Muestras frescas, destiladas y no frescas fueron analizadas.

A partir de los datos presentados por Cortes *et al.* (2009), se estima que APRAINORES puede generar un excedente de 218 (t de cáscara)/año, lo que constituiría una producción de aproximadamente 37,5 t/año de CNSL natural a un precio en el mercado de \$300/t (Duncan, 2000) y, si este se trata térmicamente puede alcanzar un precio en el mercado de \$700 a \$800 por tonelada (Subraya, 2012). Debido a este precio tan limitado, el CNSL no tiene atractivo económico para las cooperativas marañoneras de El Salvador, ya que no podrían llegar a ser competitivas en el mercado mundial de CNSL frente a sus competidores brasileños o indios. Por

otra parte, el ácido anacárdico puede ser un subproducto rentable y de alto valor agregado, ya que ha mostrado ser una materia prima con propiedades interesantes para diferentes sectores de la industria.

1.1.2.- Usos del CNSL

La presencia de un anillo aromático y de una cadena lateral ($C_{15}H_{31-n}$), con diferentes grados de insaturación, localizada en una posición meta relativa al grupo fenólico del CNSL, convierte a este último en una materia prima renovable muy útil para la síntesis de productos químicos. Además, la presencia de doble(s) enlace(s) en la cadena lateral presenta ventajas adicionales para generar productos químicos con base orgánica. (Mubofu, 2015).

El CNSL extraído de la cáscara de la semilla de marañón se comercializa en forma cruda o destilada en dos mercados principales: la industria automovilística y la industria de recubrimientos y pinturas. En la industria de recubrimientos, el CNSL se utiliza como una materia prima clave en la producción de agentes de curado en resinas epoxi. Las reacciones pueden ser catalizadas tanto por ácidos como por álcalis. Por tratamiento térmico, gran parte del ácido anacárdico presente en el CNSL crudo se transforma en cardanol, sustancia que conduce a polímeros del tipo fenol-formaldehído, con propiedades excelentes como alto aislamiento eléctrico, resistencia a los ácidos y álcalis, buena estabilidad térmica y acción antimicrobiana, propiedades indispensables en la fabricación de pinturas anticorrosivas (Caballero, 2010). Actualmente, el CNSL ofrece una variedad de interesantes posibilidades para la síntesis de productos de especialidad de alto valor añadido (Mubofu, 2015).

Entre las aplicaciones industriales del CNSL que se reportan en la literatura se encuentran:

- a) la fabricación de materiales para modificar el índice de fricción en los revestimientos de frenos, el revestimiento de embragues y las correas industriales (Pillai, 1999; Caballero 2010).
- b) varios tipos de recubrimientos como revestimientos industriales, marinos, barnices, lacas y esmaltes (Pillai, 1999; Anacardium.info, 2003; Philip *et al.*, 2002).
- c) Productos de caucho de rendimiento mejorado (Athawale *et al.*, 2009).
- d) Adhesivos utilizados en la fabricación de tableros de madera y de partículas (Pillai, 1999; Athawale *et al.*, 2009; Anacardium.info, 2003).

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

- e) Compuestos con efectos pesticida e insecticida (Mwalongo *et al.*, 1999; Anacardium.info, 2003) y antioxidantes. (Michelle, 2000; Costa *et al.*, 2007).

La empresa Sumitomo Bakelite Europe (Barcelona) sugiere un esquema (Figura 3) con las diferentes aplicaciones potenciales del CNSL en la industria.

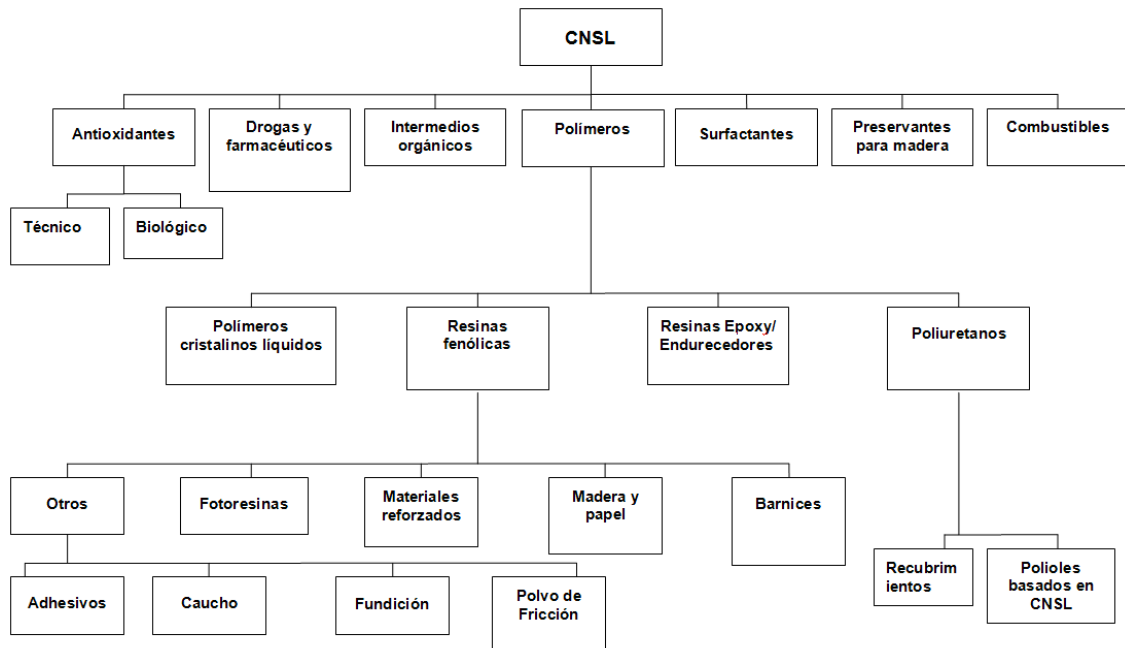


Figura 3. Posibles aplicaciones para el CNSL (Sumitomo Bakelite Europe, Barcelona)

A pesar de las diferentes aplicaciones del CNSL, las cantidades requeridas por las industrias al nivel del mundo se encuentran en el orden de varias toneladas mensuales. Cantidades que no pueden ser abastecidas por las pequeñas cooperativas productoras de marañón de El Salvador y, por lo tanto, no pueden ser competitivas actualmente en el mercado mundial del CNSL técnico.

1.1.3.- Tendencias de producción a nivel mundial

La producción de CNSL puede estimarse a partir de datos de la producción de semilla de marañón. Según Mwandu *et al.* (2013), entre el 18 y el 27% del peso total de la semilla de marañón corresponde al CNSL. El *Kernel* o fruto seco corresponde aproximadamente un 20 - 25% y la cáscara (exprimida) corresponde a un 48 - 62% del peso total de la semilla. Otras fuentes bibliográficas reportan que la cáscara constituye aproximadamente 50% del peso de la semilla, que el *Kernel* representa un 25% y que el 25% remanente es CNSL natural (Ramanan *et al.*, 2008; Santos & Magalhães, 1999; Sengar *et al.*, 2012). De acuerdo con los trabajos indicados más arriba, se considera que aproximadamente el 25% del peso total de la semilla de marañón corresponde a CNSL natural. Por lo tanto, la producción de semilla de marañón nos

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

indica de manera indirecta la producción potencial de CNSL. A continuación, se discute la producción de semilla de marañón a nivel mundial.

El año 2017, la producción anual a nivel mundial de semilla de marañón se situó en aproximadamente los 3,97 millones de toneladas; los cinco principales productores son Vietnam (0,86 millones de toneladas), India (0,75 millones de toneladas), Côte d'Ivoire (0,71 millones de toneladas), Filipinas (0,22 millones de toneladas) y República Unida de Tanzania (0,16 millones de toneladas). En la región suramericana, el mayor productor es Brasil con 0,13 millones de toneladas. En el caso de El Salvador, en 2017 la producción fue de 1.015 toneladas, un valor por debajo del reportado para Honduras y México, con 2.008 y 3.767 toneladas, respectivamente. La tendencia mundial en la producción de la semilla de marañón durante la última década está en crecimiento. Para el año 2005 se reportaban 3,2 millones de toneladas y, para el 2017, ya se contabilizaban 3,97 millones de toneladas (FAOSTAT, 2019). En la Figura 4 se muestran los 23 mayores productores de semilla de marañón a nivel mundial, no se incluyen los países que tienen producciones anuales reportadas por debajo de las 5.000 toneladas.

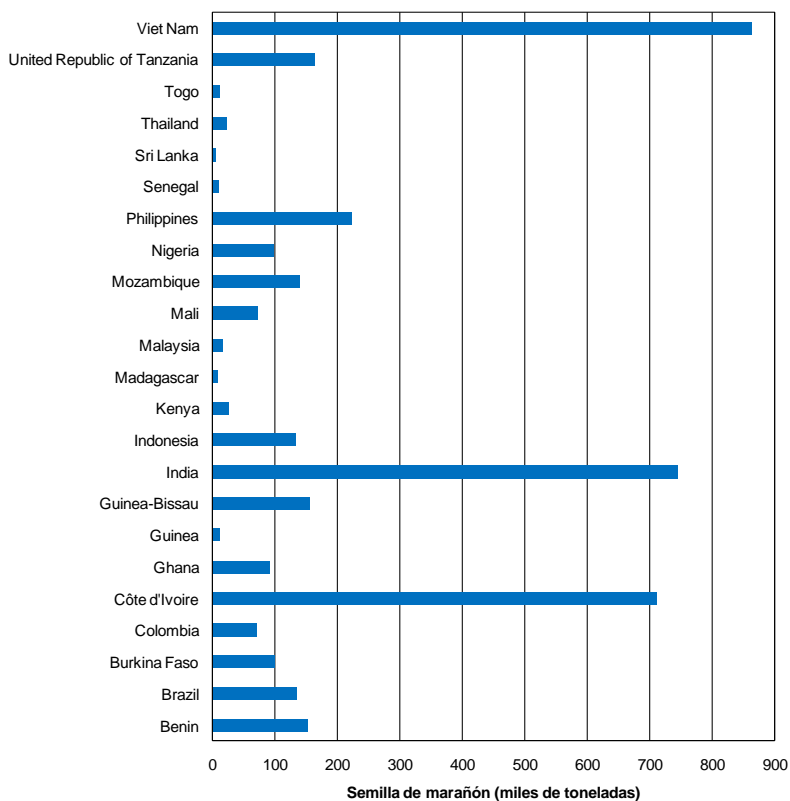


Figura 4. Producción de semilla de marañón a nivel mundial (FAOSTAT, 2019).

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

En el caso específico de El Salvador, la producción de semilla de marañón ha venido en declive debido a diferentes razones sociales, políticas y económicas. Para el año 2000 la producción fue de 2.530 toneladas, una diferencia de aproximadamente 1.515 toneladas más que la producción para el año 2017 (FAOSTAT, 2019). La reducción en la producción se debe, entre otros factores, a la falta de diversificación de este tipo de cultivo, lo que ha motivado a los pequeños productores a buscar nuevos productos derivados de este fruto (por ejemplo, mermeladas, bebidas, dulces y vino).

1.2.- El ácido anacárdico

1.2.1.- Potenciales usos y aplicaciones

El ácido anacárdico constituye aproximadamente el 65% en peso del CNSL natural y es un compuesto que presenta una combinación de grupos funcionales fenólicos, carboxílicos y una cadena lateral de 15 átomos de carbono, que lo vuelven atractivo por sus propiedades biológicas o como materia prima renovable para la síntesis de una amplia variedad de compuestos bioactivos (Hamad & Mubofu, 2015).

En general, la estructura del ácido anacárdico da lugar a compuestos con propiedades químicas muy interesantes. Por ejemplo, la combinación del grupo fenólico y del carboxílico hacen que el ácido anacárdico tenga una poderosa capacidad quelante frente a iones metálicos como Fe^{2+} y Cu^{2+} , lo que proporciona una posible explicación del amplio espectro de la actividad biológica que presenta el ácido anacárdico (Hamad & Mubofu, 2015).

Las interesantes propiedades que presentan los productos derivados del ácido anacárdico han sido reportadas en la bibliografía e incluyen actividad antibacteriana (Lima *et al.*, 2000; Green *et al.*, 2008; Nallamilli *et al.*, 2011; Gaitán *et al.*, 2003), fungicida (Hemshekhkar *et al.*, 2011), larvicida (Farias *et al.*, 2009; Costa *et al.*, 2011), preservante de pasta de tomate (Narasimhan *et al.*, 2008), antioxidante en mortadela de pollo (Abreu *et al.*, 2015), inhibidor de la histona acetiltransferasa (Ghizzoni *et al.*, 2010), componente activo contra *Staphylococcus aureus* (Lakshmana *et al.*, 2011), materia prima para la síntesis de aislantes eléctricos, componente para pinturas y barnices (del Moral, 2007; Chelikani *et al.*, 2009), materia prima para la síntesis de compuesto como bencilamina (Vempati *et al.*, 2011), Isonicotinoilhidrazonas (Swamy *et al.*, 2007), etc. Diferentes empresas comercializan estándares de ácido anacárdico para aplicaciones analíticas e investigación farmacéutica. El precio de muestras certificadas de alta pureza se encuentra en el intervalo de 6,3 €/mg a 20,8 €/mg. Sin

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

embargo, todas las empresas consultadas comercializan el ácido anacárdico en muy pequeñas cantidades – del orden de miligramos – y ninguna de ellas reporta producciones en cantidades significativas.

1.2.2.- Métodos disponibles de purificación y cuantificación

Debido a sus importantes propiedades, el ácido anacárdico ha sido objeto de estudio en diferentes trabajos orientados a su separación y purificación. Wasserman y Dawson (1948) propusieron una separación por precipitación del anacardato de plomo y tratamiento posterior con ácido *p*-toluensulfónico. Kubo *et al.* (1986) proponen una separación por cromatografía de columna sobre gel de sílice, usando una mezcla de *n*-hexano, acetato de etilo y ácido acético (80:20:1) como eluyente. Nagabhushana y Ravindranath (1995) obtienen una muy buena recuperación usando también una columna cromatográfica de gel de sílice, pero con un eluyente formado por acetato de etilo y hexano (25:75) con un 0,5% de trietilamina. Tsunetaro & Mitsuo (1995) realizaron algunas experiencias de separación con resinas de intercambio iónico, pero no discuten el proceso de regeneración de la resina. Paramishavappa *et al.* (2001) propusieron separar el ácido anacárdico por precipitación de su sal cálcica y tratamiento con ácido clorhídrico. Tyman & Bruce (2003) también separan el ácido anacárdico por precipitación de su sal de plomo y tratamiento posterior con ácido clorhídrico (a diferencia de Wasserman & Dawson). Otras metodologías para obtener ácido anacárdico utilizan la cristalización fraccionada del CNSL (Subbarao *et al.*, 2011).

De las metodologías antes expuestas, la separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico aparece como la metodología probablemente más respetuosa con el medio ambiente y más viable para ser adaptada a escala industrial.

Por otra parte, los métodos más comunes de identificación y cuantificación del ácido anacárdico son aquellos que utilizan cromatografía líquida con columnas en fase reversa (C-18) y utilizan como fase móvil una mezcla de solventes (por ejemplo, acetonitrilo/agua/ácido acético) en diferentes proporciones. En el detector, se emplean longitudes de onda en el intervalo de 275 a 280 nm. (Tyman *et al.*, 2003; Nagabhushana y Ravindranath, 1995; Paramashivappa *et al.*, 2001). Una variante a la metodología anterior es introducida en el trabajo de Yuliana *et al.* (2014), los autores proponen utilizar como fase móvil metanol y un intervalo de longitud de onda de 254 – 300 nm. Por otra parte, Agostini-Costa *et al.* (2005) proponen un método

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

espectrofotométrico para la determinación de ácido anacárdico presente en semillas de marañón, utilizando una longitud de onda de 320 nm y hexano como solvente. Este último método parece requerir menor inversión, mantenimiento y capacitación técnica, por lo tanto, podría ser una opción más aplicable a la realidad socioeconómica de las pequeñas industrias procesadoras de semilla de marañón en El Salvador.

1.3.- Intercambio iónico

1.3.1.- Antecedentes históricos

El proceso de intercambio iónico es un fenómeno reportado por primera vez en los trabajos de Thompson (1850) y Way (1850). Desde esa fecha, se han realizado innumerables estudios al respecto (Skogley & Dobermann, 1996). Hace ochenta años, Adams & Holmes (1935) desarrollaron intercambiadores de iones sintéticos (comúnmente llamados resinas) basadas en formaldehído, productos de condensación de fenoles polihídricos o diaminas aromáticas. A partir de 1935, la purificación de diferentes compuestos por medio de resinas de intercambio iónico se ha aplicado a una amplia variedad de sistemas (Li *et al.*, 2010; Seader *et al.*, 2006). Desde entonces, el interés en el uso de estos intercambiadores sintéticos para el estudio de sistemas acuosos y orgánicos se ha incrementado.

En las últimas décadas, las resinas de intercambio iónico se han utilizado en la recuperación de innumerables productos bioquímicos (básicamente péptidos y proteínas) y productos de fermentación (Parikh & Cuatrecasas, 1985; Lowe, 1979). A título de ejemplo, se pueden citar los trabajos de separación del ácido láctico (Karl-Heniz *et al.*, 1985; Kulprathipanja, 1991), la separación, purificación y concentración de ácidos carboxílicos (Kawabata *et al.*, 1982), adenosin trifosfato (Scouten, 1981), alcoholes (Larson *et al.*, 1983), penicilina (Lowe, 1984), aminoácidos (Chaiken *et al.*, 1984), obtención de ácidos fenólicos solubles en agua de la *Salvia miltiorrhiza Bunge*¹ (Nie *et al.*, 2015), recuperación ácidos grasos de cadena larga (Wei *et al.*, 2013; Crena *et al.*, 2009), recuperación de lactoperoxidasa (Pana *et al.*, 2015), recuperación de antocianinas de Jamun² (Jampaniet *et al.*, 2014), etc. Sin embargo, la aplicación de esta técnica a la separación y purificación del ácido anacárdico constituye una novedad.

¹Salvaniolico acid, lithospermic, rosmarinic, protocatechuic aldehyde and sodium danshensu.

²*Syzygium cumini* L., known as jambul, jambolan, jamblang or jamun, is an evergreen tropical tree in the flowering plant family Myrtaceae. *Syzygium cumini* is native to the Indian Subcontinent and adjoining regions of Southeast Asia.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Actualmente las resinas de intercambio iónico muestran diferentes ventajas en contraste con otras técnicas de separación y purificación, entre las cuales están: a) alto poder de separación, b) selectividad, c) versatilidad (pueden trabajar en un amplio intervalo de condiciones), d) principio de separación en base a la carga y e) relativa facilidad de implementar procesos industriales de separación con ellas (El-Sayed, 2010).

Estas ventajas muestran que las resinas de intercambio iónico son una alternativa viable para la separación de compuestos de interés en la industria y con aplicaciones farmacéuticas, cosméticas o alimenticias, entre otras. Debido a estas cualidades y flexibilidad en su aplicación, serán utilizadas en el desarrollo experimental de este trabajo.

1.3.2.- Teoría y principios

La separación en intercambio iónico depende de la adsorción reversible de las moléculas de soluto cargadas sobre los grupos de intercambio iónico inmovilizados de carga opuesta (Amersham Biosciences, 2004), es decir, el intercambio iónico separa las moléculas en función de las diferencias en su carga de superficie neta. Las moléculas varían considerablemente en sus propiedades de carga y exhibirán diferentes grados de interacción con los adsorbentes cargados de acuerdo con las diferencias en su carga neta, densidad de carga y distribución de carga superficial. Estas interacciones pueden controlarse por condiciones variables como la fuerza iónica y el pH (El-sayed, 2010).

En una separación de intercambio iónico, las interacciones reversibles entre las moléculas cargadas y los medios de intercambio iónico cargados de manera opuesta, se controlan para favorecer la unión o elución de moléculas específicas y lograr la separación. Por ejemplo, una proteína que no tiene carga neta a un pH equivalente a su punto isoeléctrico no interactuará con un medio cargado. Sin embargo, a un pH por encima de su punto isoeléctrico, una proteína estará cargada negativamente y, por lo tanto, se unirá a un medio cargado positivamente o un intercambiador de aniones y, a un pH por debajo de su punto isoeléctrico, una proteína se unirá a un medio cargado negativamente o un intercambiador de cationes. Además de la interacción de intercambio iónico, pueden ocurrir otros tipos de unión, pero estos efectos son muy pequeños y se deben principalmente a las fuerzas de van der Waals y a las interacciones no polares (Amersham Biosciences, 2004).

1.4.- Resinas de intercambio iónico

Los intercambiadores iónicos sintéticos (sólidos orgánicos) llamados resinas de intercambio iónico son los intercambiadores iónicos más importantes, por ser los de mayor producción comercial y más ampliamente utilizados (Margineda, 2004; Inamuddin & Luqman, 2012). Estos intercambiadores incluyen matrices porosas y no porosas, escogidas según su estabilidad física, resistencia química y condiciones de limpieza. Las matrices son sustituidas con grupos funcionales que determinan la carga del medio de intercambio. (Amersham Biosciences, 2004).

1.4.1.- La matriz

Las resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte y las resinas de intercambio aniónico de base fuerte que están completamente ionizadas en todo el intervalo de pH, se basan en la copolimerización de estireno y un agente de reticulación, divinilbenceno (DVB), para producir la estructura tridimensional de la resina, que se muestra en la Fig.5a. El grado de reticulación es directamente proporcional a la relación de divinilbenceno a estireno. En el caso de los intercambiadores catiónicos de ácido débil, estos se basan frecuentemente en la copolimerización de ácido acrílico o ácido metacrílico con estireno y divinilbenceno, como se muestra en la Fig.5b. (Seader, 2006).

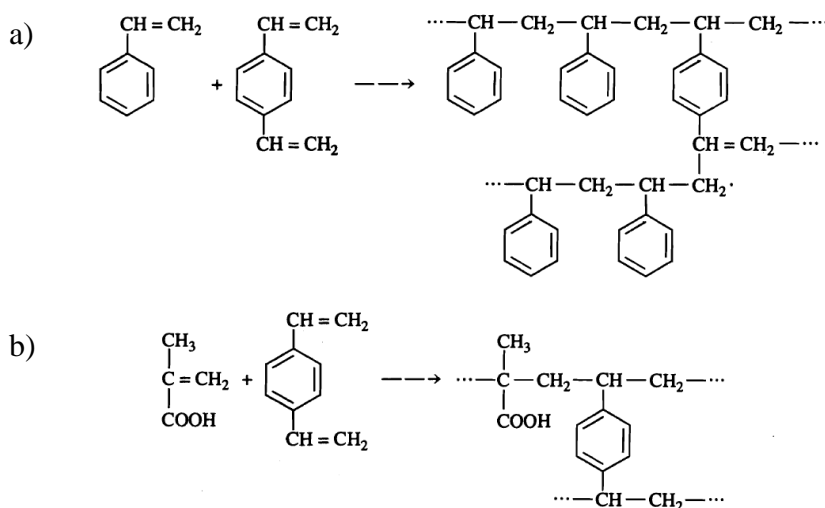


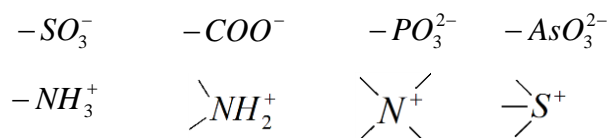
Figura 5. Resina de intercambio iónico: a) resina de estireno y divinilbenceno; b) resina de ácido metacrílico (Seader, 2006).

Las características de la matriz determinan sus propiedades como adsorbente, tales como eficiencia, capacidad y recuperación, así como su estabilidad química, resistencia mecánica y propiedades de flujo; además, afectará su afinidad por distintas sustancias (Amersham Biosciences, 2004).

1.4.2.- Grupos funcionales

El tipo de grupos funcionales establece el tipo de resina, aniónica o catiónica, fuerte o débil, y su número total y disponibilidad determinan la capacidad.

Existe una variedad de grupos funcionales que han sido elegidos para su uso en intercambiadores de iones (Helfferich, 1995):



Los grupos sulfónicos y amina cuaternarios se usan para formar intercambiadores de iones fuertes. Los otros grupos forman intercambiadores de iones débiles.

En las resinas los términos fuerte y débil se refieren al grado de variación de ionización con pH y no a la fuerza de la unión. Los intercambiadores iónicos fuertes están completamente ionizados en un amplio intervalo de pH, mientras que, con los intercambiadores de iones débiles, el grado de disociación y por lo tanto la capacidad de intercambio varía mucho más notablemente con el pH (Amersham Biosciences, 2004).

1.4.3.- Tipos de resinas de intercambio iónico

1.4.3.1.- Resinas de intercambio catiónico:

a) Las resinas ácidas débiles tienen una alta afinidad por el ion hidrógeno y, por lo tanto, se regeneran fácilmente con ácidos fuertes. La resina regenerada con ácido presenta una alta capacidad para los metales alcalinotérreos asociados con la alcalinidad y una capacidad más limitada para los metales alcalinos.

b) Las resinas ácidas fuertes son copolímeros sulfonados de estireno y DVB. Estos materiales se caracterizan por su capacidad para intercambiar cationes y son útiles en todo el intervalo de pH (Wheaton & Lefevre, s.f.) a diferencia de las ácidas débiles.

1.4.3.2.- Resinas aniónicas de intercambio:

a) Las resinas básicas fuertes se clasifican según su grupo funcional en tipo I y II. Las resinas de tipo I son más ampliamente usadas y contienen un grupo funcional de

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

amina cuaternaria. Este grupo funcional es el más fuertemente básico y tiene gran afinidad por los ácidos débiles. En el tipo II, la funcionalidad se obtiene por reacción del copolímero de estireno-DVB con dimetiletanolamina. La amina cuaternaria obtenida tiene menor basicidad que las de tipo I, pero es lo suficientemente alta como para captar aniones de ácido débil (Wheaton & Lefevre, s.f.).

b) Las resinas básicas débiles son capaces de absorber ácidos fuertes con una alta capacidad y se regeneran fácilmente con hidróxidos alcalinos (Wheaton & Lefevre, s.f.). Están elaboradas con una variedad de grupos funcionales, entre los más comunes están las aminas primarias, secundarias y terciarias, individualmente o en mezcla. La afinidad relativa del grupo activo por el OH⁻, comparada con otros iones, es la mayor diferencia en estas resinas (Skogley & Dobermann, 1996).

1.5.- Propiedades de las resinas de intercambio iónico

1.5.1.- Propiedades físicas de las resinas

La mayoría de las resinas de intercambio iónico sintéticas se preparan en forma esférica (perla o *pellet*), ya sea como una resina convencional, con una distribución de tamaño de partícula de aproximadamente 0,3 mm a 1,2 mm (50-16 malla ASTM E 11-61) o como una resina de tamaño uniforme de partícula en un intervalo más estrecho de tamaños. Cuando las resinas de intercambio iónico incrementan su volumen debido al contacto con agua (hinchamiento), típicamente muestran una densidad específica de 1,1 a 1,5. Cuando se empaquetan en columnas, la densidad aparente incluye un porcentaje de volumen hueco de 35 - 40% para un producto esférico. Las densidades del sólido para resinas húmedas suelen estar en el margen de 560 a 960 g/L (35 - 60 Lb/ft³).

1.5.2.- Propiedades químicas de las resinas:

Capacidad. La capacidad de intercambio iónico puede expresarse de dos maneras:

- La capacidad total, es decir, el número total de sitios disponibles para el intercambio. Este número se determina normalmente después de convertir la resina mediante técnicas de regeneración química a una forma iónica determinada. A continuación, el ion se elimina químicamente de una cantidad medida de resina y se determina cuantitativamente en solución, mediante métodos analíticos convencionales.
- La capacidad de operación es una medida del rendimiento útil obtenido de una resina, cuando está opera en una columna, bajo un conjunto de condiciones de

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

operación específicas. Ésta depende de una serie de factores, incluyendo la capacidad inherente (total) de la resina, el nivel de regeneración, la composición de la solución tratada, los caudales a través de la columna, la temperatura, el tamaño de partícula y su distribución.

Hinchamiento (*Swelling*). El hinchamiento se debe principalmente a la presión osmótica o diferencia de presión con la disolución externa creada por la alta concentración iónica interna. Esta presión, que tiende a disminuir la concentración iónica interna tomando disolvente del medio e hinchando la resina, está el equilibrio con las fuerzas de flexibilidad y elasticidad de la estructura matricial de la resina (Margineda, 2004). El hinchamiento aumenta inversamente con el grado de entrecruzamiento de la red de polímeros. Cuanto mayor es el grado de entrecruzamiento, menor es el efecto del hinchamiento, debido a una estructura matricial más rígida del polímero.

Selectividad. Las reacciones de intercambio iónico son reversibles. Mediante el contacto de una resina con un exceso de electrolito (B^+ , en la siguiente reacción), la resina puede convertirse completamente a la forma de sal deseada:



Sin embargo, con una cantidad limitada de B^+ en contacto discontinuo, se establece un equilibrio que depende de las proporciones de A^+ y B^+ y de la selectividad de la resina. El coeficiente de selectividad, K_{AB} , para esta reacción viene dado por:

$$K_{AB} = \frac{\bar{m}_B m_A}{\bar{m}_A m_B} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde m y \bar{m} se refieren a concentraciones iónicas en solución y fase sólida (resina), respectivamente.

Sin trabajo experimental previo, es difícil establecer que contraión se intercambiará preferiblemente con la resina. Sin embargo, se puede establecer una orientación general. El potencial de Donnan resulta en un intercambio preferencial de contraiones con valencias elevadas. Pero también, los iones pueden ser seleccionados por su tamaño o por su forma (Richardson *et al.*, 2002).

Estabilidad. Los agentes oxidantes fuertes, como los ácidos nítrico o crómico, degradan rápidamente las resinas de intercambio iónico. La degradación es más lenta

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

con oxígeno o con cloro, pero puede ser inducida catalíticamente. Por esta razón, se deben minimizar ciertos iones metálicos, por ejemplo, hierro, manganeso y cobre, en una solución oxidante. Con los intercambiadores de cationes, el ataque es principalmente a la matriz polimérica. Las resinas catiónicas altamente reticuladas tienen una vida útil prolongada debido al gran número de sitios que deben ser atacados antes de que el hinchamiento reduzca la capacidad basada en volumen útil y produzcan propiedades físicas inaceptables, por ejemplo, reducción de la resistencia al compactado y aumento de la caída de presión. Con los intercambiadores de aniones, el ataque se produce primero en los grupos funcionales más susceptibles, dando lugar a la pérdida de la capacidad total y/o a la conversión de la base fuerte a la capacidad de base débil.

Los límites de estabilidad térmica se imponen por la resistencia del enlace carbono-nitrógeno en el caso de resinas aniónicas. Esta resistencia es sensible al pH, siendo mejor a valores bajos de pH. Se recomienda una limitación de temperatura de 60 °C (140 °F) para operaciones de ciclo de hidróxido. La estabilidad de las resinas catiónicas también depende del pH. Por ejemplo, la estabilidad a la hidrólisis del enlace carbono-azufre disminuye con una disminución del pH. Sin embargo, son mucho más estables que las resinas aniónicas y pueden funcionar hasta 150 °C (300 °F).

1.6.- Etapas del proceso en la separación por intercambio iónico

La mayoría de los procesos de separación por intercambio iónico se desarrollan en cinco etapas principales (Figura 6).

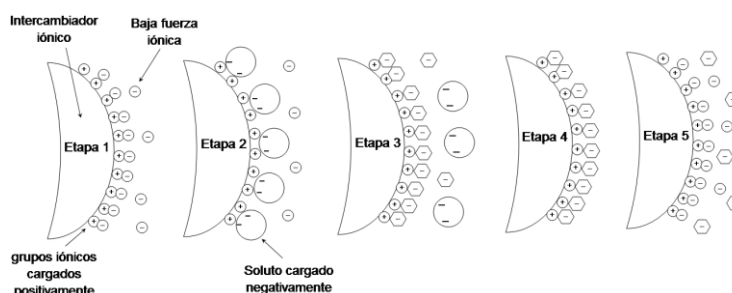


Figura 6. Esquema simplificado de las etapas involucradas en proceso de intercambio iónico (Adaptado de Amersham Biosciences, 2004).

La primera etapa es el acondicionamiento, en la cual el intercambiador de iones se lleva a una condición inicial, en términos de pH y fuerza iónica, lo que permite la unión de las moléculas de soluto deseadas. Los grupos de intercambio están asociados en este momento con contraiones intercambiables (generalmente aniones o cationes simples, tales como cloruro o sodio).

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

La segunda etapa es la alimentación de la muestra y la adsorción, en la que las moléculas de soluto que poseen la carga adecuada desplazan los contraiones y se unen reversiblemente al intercambiador. Las sustancias no unidas se pueden eliminar por lavado de la resina de intercambio iónico usando el mismo solvente que para el acondicionamiento inicial.

En la tercera etapa, las sustancias se eliminan de la resina cambiando a condiciones desfavorables para la unión iónica de las moléculas de soluto. Esto normalmente implica aumentar la fuerza iónica del medio o cambiar su pH. En la Figura 6, la desorción se consigue mediante la introducción de una solución ácida, que produce la remoción de las moléculas de soluto.

En las etapas cuarta y quinta, se eliminan las sustancias no eluidas bajo las condiciones experimentales anteriores y se regenera el intercambiador iónico para dejarlo listo para el siguiente ciclo de purificación (Amersham Biosciences, 2004).

1.7.- Columna de intercambio iónico.

Las cinco etapas anteriores constituyen el proceso de intercambio iónico utilizado en aplicaciones industriales, en las cuales la configuración de intercambio iónico más común es la operación de columna de lecho fijo. La mayoría de las columnas de intercambio iónico de lecho fijo funcionan con flujo descendente durante la adsorción y desorción y a contracorriente durante la regeneración de la resina, constituyendo éstas las tres etapas principales del proceso de intercambio iónico

Para mantener la máxima capacidad de adsorción de la resina, es crítico establecer las condiciones de operación adecuadas. En este sentido, es importante identificar los factores que afectan la separación durante el proceso de intercambio iónico: (i) el área superficial de la fase estacionaria (tamaño del *pellet* de resina y su porosidad); (ii) la densidad de los sitios de intercambio en la superficie de la fase estacionaria (retículo de la resina); (iii) el caudal de la fase móvil (tamaño del *pellet* de resina y geometría de la columna); (iv) la química de la fase móvil (fuerza iónica de la solución alimentada a la columna y concentración de la fase móvil) y (v) el pH.

Comúnmente, en la operación de intercambio iónico, la columna que contiene la resina se llena hasta la mitad de su volumen, dejando un espacio vacío sobre el lecho de

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

resina de intercambio iónico, el cual le permite hincharse y contraerse durante las operaciones de adsorción y regeneración, respectivamente (Mohamed, 2012).

En la bibliografía, se encuentran innumerables ejemplos de aplicación de sistemas de intercambio iónico en lecho fijo orientados a la separación de ácidos orgánicos. Das *et al.* (1995) recuperaron ácido glutámico de la fermentación de fibras de palma con *Brevibacterium lactofermentum* (ATCC 13869), utilizando una resina básica fuerte Amberlita IRA 120. Cloete & Maraid (1995) han recuperado satisfactoriamente ácido acético de una solución diluida de dicho ácido (1% peso). Zhang & Yang (2015) recuperaron ácido fumárico de la fermentación de harina de soja con *Rhizopus oryzae* (ATCC20344) utilizando una resina básica fuerte Amberlita IRA 900. Kontogiannopoulos *et al.* (2016) han recuperado exitosamente ácido tartárico de una corriente de subproductos de la industria del vino, utilizando una resina básica fuerte Lewatit Monoplus S 108 H. Dupoiron *et al.* (2017) han recuperado ácido ferúlico de un medio fermentado de salvado de trigo, a través de una resina básica débil Amberlyst A21. Otros autores han recuperado ácido láctico por las resinas básicas fuertes Amberlita IRA 420 (Vaccari *et al.*, 1993), Dowex-50W (Choi & Hong, 1999), Amberlita IRA 400 (Cao *et al.*, 2002) y resina básica débil Amberlita IRA 67 (Rojan *et al.*, 2008; Luongo *et al.*, 2018;).

Las aplicaciones anteriores muestran el potencial que tienen las resinas de intercambio iónico en la recuperación de ácidos orgánicos. Sin embargo, su aplicación puede extenderse a la recuperación de otros compuestos. Por ejemplo, algunos autores reportan el uso de una resina básica débil Dowex Marathon WBA en las siguientes aplicaciones: separación de ácido láctico (Boonkong *et al.*, 2009), separación de impurezas en líquidos iónicos sintetizados a partir de sales de trialquiloxonio (Takao *et al.*, 2012), separación de iones metálicos como uranio, tecnecio o hierro (III) (Long *et al.*, 2012; Marcu *et al.*, 2016). Pero no se han reportado aplicaciones de esta resina orientadas a la separación de los constituyentes de CNSL (por ejemplo, ácido anacárdico), lo que representa una oportunidad para investigar su aplicación a la separación de estos constituyentes del marañón.

Los ejemplos anteriores hacen evidente que la selección del tipo de resina (básica fuerte o básica débil) es muy importante, ya que la recuperación de un compuesto resulta más eficiente (mayor pureza y mejor recuperación) si se ha seleccionado el tipo de resina adecuado y establecido las mejores condiciones de operación para un sistema (soluto/adsorbente) específico. En este sentido, el presente trabajo se orienta

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

a determinar el tipo de resina y las condiciones de operación adecuadas para lograr una separación satisfactoria del ácido anacárdico sobre resinas de intercambio iónico.

1.8.- Mecanismos de difusión

Las dos principales resistencias a la transferencia de masa en el proceso de adsorción e intercambio iónico son: la resistencia externa en el líquido y la resistencia interna en la propia resina. La forma de contacto entre la resina de intercambio iónico (adsorbente) y la solución muestra, influye en gran medida sobre el tipo de resistencia que limita la adsorción, es decir, si la “difusión por película” (afectada por la velocidad de los fluidos) o la “difusión por poro” es la que ofrece mayor resistencia al transporte de masa y, por lo tanto, la que controla la velocidad global de adsorción o intercambio iónico.

Para diferentes aplicaciones en adsorción e intercambio iónico, la velocidad de transporte intraparticular es la que gobierna la velocidad global de remoción de un soluto en solución. La velocidad de remoción puede ser controlada principalmente por la velocidad a la cual se transporta el adsorbato desde los sitios externos a los sitios internos de las partículas de adsorbente, lo que apoya la teoría de que la difusión en los poros de los adsorbentes puede ser el paso que controla la velocidad en muchos de los procesos de adsorción e intercambio iónico encontrados en la industria (Martínez, 2007). Si éste es el caso, la eficiencia en el proceso de adsorción o intercambio iónico se puede mejorar seleccionando una resina macroporosa.

En este caso, uno de los parámetros más importantes es el coeficiente de difusión de partícula en la superficie (Ruthven, 1984). La determinación de estos coeficientes está basada en la medición de la remoción de un compuesto por adsorbentes en experimentos tipo *batch* (equilibrio entre fases). Estos coeficientes pueden ser utilizados posteriormente en el diseño de lechos fijos del tipo en los que el flujo no influya en el proceso de transferencia de masa, el cual está limitado entonces por la difusión intraparticular (Inglezakis y Grigoropoulou, 2001).

1.9.- Objetivos

Como consecuencia de todo lo expuesto, los objetivos de este trabajo son:

- a) Proponer un método simple y rápido para la cuantificación del ácido anacárdico y apropiado para las pequeñas cooperativas productoras de semilla de marañón de El Salvador.

- b) Determinar las condiciones de operación para el proceso de separación por intercambio iónico en columna que permitan obtener purezas y recuperaciones de ácido anacárdico adecuadas. Para ello, se deberá:
 - a. Seleccionar el tipo de resina (básica fuerte o básica débil) más apropiado para la separación del ácido anacárdico.

 - b. Estudiar el mecanismo de difusión de los iones, la curva de ruptura del ácido anacárdico y el cambio de escala a planta piloto por medio de la simulación.

 - c. Proponer un proceso de separación (con las etapas: carga, desorción, lavado y regeneración) para ácido anacárdico por medio de una columna de intercambio iónico.

2.- TEORÍA

2.1.- Equilibrio del intercambio iónico

El equilibrio en el intercambio iónico tiende a mostrar un comportamiento similar al observado en el equilibrio de la adsorción, debido a que un compuesto retenido selectivamente por otro. El equilibrio puede ser descrito por isothermas de adsorción, pero también en términos de cantidades como el factor de separación, coeficiente de selectividad y coeficiente de distribución (Helfferich, 1995). Sin embargo, la principal forma de representar el equilibrio en el intercambio iónico es a través de las isothermas de adsorción (Weber, 1979).

2.1.1.- Modelos de isothermas de adsorción

La adsorción de una especie química puede ser representada por la reacción de equilibrio:



Donde A es la especie química disuelta, S es un punto activo de adsorción, AS es el resultado de la adsorción de A sobre S y K_{eq} es la constante de equilibrio entre fases. La constante de equilibrio para esta adsorción se define como:

$$K_{eq} = \frac{[AS]}{[A][S]} \quad (\text{Ec. 4})$$

Hay tres supuestos inherentes en esta representación de la adsorción. Primero, que es una reacción completamente reversible y la interacción de las especies con los sitios de adsorción no causa alteraciones en las propiedades o estados de la solución. Segundo, las especies se unen únicamente en los puntos activos y lo hacen en relación de 1:1. Tercero, existe un único modo de unirse al punto activo y todas las uniones son iguales y descritas por un único valor de K_{eq} . A pesar de estas suposiciones, este modelo de los puntos activos aún tiene aplicación y proporciona buena precisión en la descripción del fenómeno de adsorción (El-Sayed, 2010).

Una operación eficiente es aquella en la que todos los puntos disponibles son ocupados. Sin embargo, en la operación real, la concentración de los puntos de

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

adsorción vacíos [S] no puede ser ignorada. La concentración de los puntos vacíos no es fácil de medir, pero el número total de sitios se define como:

$$S_{tot} \leftrightarrow [AS] + [S] \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde S_{tot} es la concentración total de puntos activos. Combinando la expresión general para K_{eq} y para los puntos activos totales, se obtiene:

$$[AS] = \frac{K_{eq} S_{tot} [A]}{1 + K_{eq} [A]} \quad (\text{Ec. 6})$$

La Ec. 6 representa una forma de la isoterma de adsorción de Langmuir.

A continuación, se describen los principales modelos de isotermas de adsorción encontrados en la bibliografía.

Isoterma de Langmuir

Langmuir fue el primero en proponer una teoría coherente de adsorción sobre una superficie plana desde un punto de vista cinético (Mestanza, 2012). La Ec.7 describe la forma más típica del modelo de isoterma de Langmuir (Guechi & Hamdaoui, 2015).

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por la resina en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración de la solución en el equilibrio (mg/L), q_m la máxima capacidad de adsorción (mg/g). Según Carabineiro *et al.* (2011), la constante de afinidad b está relacionada con la intensidad de la adsorción (L/mg). Si el valor de b se encuentra en el intervalo de 1 - 10 indica una adsorción favorable (Dada *et al.*, 2012) y, por lo tanto, una buena intensidad de adsorción (Rivas *et al.*, 2014). Si $b = 1$ indica que el adsorbente no tiene preferencia por un compuesto en particular y la isoterma sería lineal (Helfferich, 1962). Si $b < 1$, la adsorción es desfavorable.

Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich es una ecuación exponencial, que asume que, al incrementar la concentración de adsorbato en la solución, la concentración de adsorbato en el material adsorbente también se incrementa, por lo que no conduce a una capacidad

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

finita de adsorción (Mestanza, 2012). El modelo de Freundlich se puede aplicar a adsorciones no ideales sobre superficies heterogéneas, así como en adsorciones multicapa (Gaechi & Hamdaoui, 2015). La Ec. 8 describe el modelo de isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde q_e es la cantidad de adsorbato depositado en la resina en el equilibrio, C_e es la concentración de la solución en el equilibrio, K_F es una constante que indica la capacidad relativa de adsorción del adsorbente y n es una constante que indica la intensidad de la adsorción. El cociente $1/n$ es el factor de heterogeneidad y es una medida de la desviación de la adsorción con respecto a un comportamiento lineal. El valor de n indica el grado de no linealidad entre la concentración de la solución y el adsorbente, según los siguientes criterios: Si el valor de $n = 1$, la adsorción es lineal; si $n < 1$, el proceso de adsorción es químico; si $n > 1$, la adsorción es un proceso físico favorable.

Isoterma de Elovich

La ecuación que define el modelo de Elovich está basada en un principio cinético, el cual asume que los sitios de adsorción se incrementan exponencialmente con la adsorción, lo que implica una adsorción multicapa (Guechi & Hamdaoui, 2015). La Ec. 9 describe el modelo de isoterma de Elovich.

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(\frac{-q_e}{q_m}\right) \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio, C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio, K_E es la constante de equilibrio de Elovich, q_m es la capacidad máxima de adsorción de Elovich. Si la adsorción obedece la ecuación de Elovich, q_m y K_E pueden ser calculadas como la pendiente y la ordenada en el origen del gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ versus q_e .

Isoterma de Langmuir/Freundlich

La isoterma de Langmuir/Freundlich, también conocida como ecuación de Sips, es una versátil expresión de la isoterma de adsorción que puede simular simultáneamente el comportamiento de las isotermas de Langmuir y de Freundlich (Jeppu & Clement,

2012). Reconociendo el problema de la ecuación de Langmuir con respecto al incremento continuo en la cantidad adsorbida con un incremento en la concentración, Sips propone una ecuación similar en forma a la ecuación de Freundlich, pero esta tiene un límite finito cuando la concentración es lo suficientemente alta (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007). La Ec. 10 describe el modelo de isoterma de Langmuir/Freundlich.

$$q_e = \frac{q_{mLF}(K_{LF}C_e)^{m_{LF}}}{1 + (K_{LF}C_e)^{m_{LF}}} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio, C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio, q_{mLF} es la capacidad de adsorción máxima de Langmuir/Freundlich, K_{LF} es la constante de equilibrio para sólido heterogéneo y m_{LF} es un parámetro de heterogeneidad con valores entre 0 y 1, cuanto mayor es el valor, mayor es la heterogeneidad del sistema (Mestanza, 2012).

Isoterma de Baudu

Baudu ha señalado que el cálculo de los coeficientes de Langmuir (b y q_m) por la medición de tangentes a diferentes concentraciones de equilibrio, demuestra que no son constantes en un amplio rango de concentraciones (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007). Baudu ha transformado la ecuación de Langmuir en la Ec.11.

$$q_e = \frac{q_{mo}b_oC_e^{(1+x+y)}}{1 + b_oC_e^{(1+x)}} \quad (\text{Ec. 11})$$

Con $(1 + x + y)$ y $(1 + x) < 1$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio, C_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato, q_{mo} es la capacidad máxima de adsorción de Baudu, b_o es la constante de equilibrio, " x " e " y " son los parámetros de Baudu.

2.2.- Cinética del intercambio iónico

La cinética de una reacción permite predecir el comportamiento que esta presentará en el tiempo previo a alcanzar el punto de equilibrio. La cinética de reacción se enfoca en una especie química y analiza la generación o consumo de esta especie en el tiempo. En el caso particular del intercambio iónico se toman como base de análisis

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

los contraiones, generalmente, el que se encuentra inicialmente en la solución. Los modelos que se utilizan para representar la cinética del intercambio iónico suelen usar el factor de saturación de la fase sólida (F). El factor de saturación relaciona la concentración de un contraión i en el intercambiador para un tiempo (t) con respecto a la concentración de este en el equilibrio, esta expresión se encuentra representada por la Ec. 12 (Richardson *et al.*, 2002).

$$F_i = \frac{C_{Si} - C_{S0i}}{C_{Si^*} - C_{S0i}} \quad (\text{Ec. 12})$$

En donde C_{Si} es la concentración media del contraión en la superficie del adsorbente, C_{S0i} es la concentración inicial del contraión en el intercambiador y C_{Si^*} es el valor de concentración media del contraión en el intercambiador para el equilibrio.

La cinética del intercambio iónico es un proceso complejo de analizar debido a que existen muchos factores que afectan directamente su comportamiento siendo los principales la temperatura del sistema, la concentración de contraiones en la solución, la agitación del sistema, el pH de la solución, el tamaño de la partícula, el tratamiento previo a la resina y el tipo de resina (Parada *et al.*, 2010). Sin embargo, varios modelos matemáticos han sido propuestos en la bibliografía para su análisis, los cuales incluyen diferentes supuestos que permiten reducir su complejidad. A pesar de esto, mantienen una representación satisfactoria del fenómeno.

2.2.1.- Modelos matemáticos del intercambio iónico.

La velocidad en la adsorción de intercambio iónico es muy importante para determinar el factor económico e industrial en la aplicación de las resinas de intercambio iónico. En la bibliografía, se encuentran estudios sobre la cinética de intercambio iónico de cationes metálicos simples, particularmente de iones de metales alcalinos y alcalinotérreos en diferentes minerales (Rawal y Thind, 1976) y resinas inorgánicas (ÖZcan *et al.*, 2005) y orgánicas (Lee *et al.*, 2007; Juang *et al.*, 2003). Además, se proponen diferentes modelos matemáticos para determinar el mecanismo de difusión de los iones.

Los modelos cinéticos de adsorción/reacción y adsorción/difusión son ampliamente utilizados para el ajuste de datos cinéticos. Sin embargo, en el trabajo de Qiu *et al.* (2009) se muestra que los modelos de adsorción/difusión pueden representar más

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

razonablemente el curso de la adsorción real. Además, los coeficientes de difusión intraparticular, D_s , determinados a partir de estos modelos son útiles para el diseño de sistemas de lecho fijo.

En términos generales, la adsorción líquido/sólido implica la difusión por película, difusión por partícula y el equilibrio entre fases. En el caso del intercambio iónico, la velocidad de difusión puede verse controlada básicamente por dos mecanismos: a) equilibrio entre fases y b) por difusión. Sin embargo, el mecanismo controlante más usual es la difusión (Boyd & Soldano, 1953; Qiu *et al.*, 2009). Numerosos sistemas de adsorción han sido estudiados bajo este enfoque. A modo de ejemplo, se pueden mencionar la adsorción de fosfatos sobre resinas con Fe^{+3} (Mao & Yue, 2016), la de metales pesados sobre carbón activado (Tsibranska & Hristova, 2011), la de compuestos farmacéuticos sobre resinas Amberlite XAD (Likozar *et al.*, 2012), la adsorción de 2,4,6-triclorofenol sobre carbón activado modificado con $ZnCl_2$ (Subha & Namasivayam, 2008), la de cianuros sobre carbón activado (Le Roux *et al.*, 1991) o la de ácido salicílico y ácido 5-sulfosalicílico sobre una resina sintética (Qiu *et al.*, 2009), entre muchos otros.

2.2.2.- Modelo de difusión por partícula y por película.

La difusión iónica puede ser de dos tipos (difusión por partícula o película), o una mezcla de ellos (Helfferich, 1962; Boyd & Soldano, 1953):

a) Difusión por película. Se presenta cuando la difusión dentro de la partícula se da mucho más rápido que en la solución circundante (Inamuddin & Luqman, 2012). Los iones son transportados a través de la capa líquida que se adhiere a la superficie de las partículas del intercambiador iónico. En este caso, el flujo de iones es proporcional a la concentración de la solución y al coeficiente de interdifusión en la película e inversamente proporcional al espesor de la película. Por otro lado, es independiente de la concentración de cargas fijas en el intercambiador, del coeficiente de interdifusión en la partícula y del radio de esta (Helfferich, 1962).

b) Difusión por partícula. Ocurre una permeación de los iones a través de la estructura polimérica del intercambiador. Para este mecanismo de difusión, el flujo de iones es aproximadamente proporcional a la concentración de las cargas fijas y al coeficiente de interdifusión en la partícula y es inversamente proporcional al radio de la partícula. Por otro lado, es independiente del espesor de la película, de la

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

concentración de la solución y del coeficiente de difusión en la película (Helfferich, 1962).

En este trabajo, para determinar las expresiones de velocidad de intercambio iónico, se realizan pruebas en discontinuo (*batch*) (apartado 3.6.2 de materiales y métodos) y los datos se analizan en base a las ecuaciones propuestas por Abdel-Aleem y Omaira (2012). La fracción de resina saturada en función del tiempo para una especie "*i*", $F_i(t)$, se obtiene mediante la Ec. 13.

$$F_i(t) = \frac{\text{Cantidad de contraiones transferidos en el tiempo "t"}}{\text{Cantidad total de contraiones transferidos en el equilibrio}} \quad (\text{Ec. 13})$$

Considerando a $F_i(t)$ como una medida de la velocidad de intercambio, esta puede ser determinada para los dos mecanismos difusión discutidos previamente.

Para el mecanismo de difusión en partícula, se considera frecuentemente que el volumen de solución es mucho más grande que la cantidad de resina (proceso *batch*), por lo que la concentración del líquido permanece constante durante el proceso de adsorción (condición de volumen infinito de solución). Como consecuencia, la concentración en la superficie de la resina y en el seno de la solución son esencialmente las mismas, por lo que no existe gradiente apreciable de concentración en la película. La Ec. 14 muestra la expresión para $F_i(t)$, utilizando las condiciones iniciales y de frontera propuestas por Lito *et al.* (2012):

$$F_i(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_i t \pi^2 i^2}{R^2}\right) \quad (\text{Ec. 14})$$

Sin embargo, la Ec. 14 converge muy lentamente. Vermeulen T. (1953) ya había propuesto una aproximación empírica a la serie infinita de la Ec. 14. A pesar de que la aproximación de Vermeulen (Ec. 15) es menos exacta que la Ec. 14, puede ser más adecuada para su uso práctico en todo el intervalo $0 \leq F_i(t) \leq 1$.

$$F_i(t) = \left[1 - \exp\left(-\frac{D_i t \pi^2}{R^2}\right)\right]^{1/2} = \left[1 - \exp(-\pi^2 t / \tau_d)\right]^{1/2} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión de la especie "*i*", R es el radio de la partícula y τ_d es la constante de tiempo para la difusión intraparticular (R^2/D_i).

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Los coeficientes de difusión se pueden calcular por regresión lineal a partir de la Ec. 15 (Helfferich, 1962; Trgo *et al.*, 2006; Ruthven, 1984; Inglezakis, 2001). La expresión linealizada de la Ec. 15 se muestra en la Ec. 16.

$$\ln(1 - F_i(t)^2) = -\frac{D_i t \pi^2}{R^2} \quad (\text{Ec. 16})$$

El tiempo medio ($t_{1/2}$) para el proceso de intercambio iónico se puede calcular como $0.03R^2/D_i$, tomando un valor de $F_i(t) = 0,5$ (Aboul-Magd & Al-Haddad, 2012).

Para el mecanismo de difusión por película, el espesor de la película de líquido depende del régimen de flujo del sistema (turbulento o laminar). Dicho espesor no puede ser medido físicamente, pero puede ser estimado mediante el uso de ecuaciones hidrodinámicas, proporcionando valores entre 1×10^{-3} y 1×10^{-2} cm para sistemas bien agitados (Helfferich, 1995). La Ec. 17 se obtiene a partir de la primera ley de Fick con difusión constante y para la condición de volumen de solución finito descritas en el trabajo de Lito *et al.* (2012).

$$F(t) = 1 - \exp\left[-3D_i \frac{V_s q_t + V_L C_t}{R \delta V_L q_t} t\right] \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde V_s es el volumen de la resina o fase sólida, V_L , el volumen de la fase líquida, C_t es la concentración molar de la especie "i" en la solución, q_t , la concentración molar de la especie "i" en el intercambiador y δ es el espesor de la película.

Para determinar el coeficiente de difusión en la película se linealiza la Ec. 17 para obtener la Ec. 18. Donde el término de la derecha se expresa de forma más conveniente mediante el producto de Qt .

$$\ln(1 - F_i(t)) = -\frac{3D_i(V_s q_t + V_L C_t)}{R \delta V_L q_t} t = -Qt \quad (\text{Ec. 18})$$

Estos modelos matemáticos, a pesar de no ser los más rigurosos, tienen aplicación práctica y han demostrado buena correlación con los resultados experimentales generados por diferentes sistemas de adsorción (Helfferich, 1962; Trgo* *et al.*, 2006).

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Los coeficientes de difusión calculados a diferentes temperaturas se pueden correlacionar mediante una ecuación de tipo Arrhenius (Fogler, 2008), mostrada por la Ec. 19.

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde D es el coeficiente de difusión, D_0 , la constante pre-exponencial, R , la constante de los gases, E_a es la energía de activación aparente y T , la temperatura absoluta.

La Ec. 19 se puede expresar en forma lineal (Ec. 20). Consecuentemente, la energía de activación aparente se calcula como la pendiente de la Ec. 20.

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. 20})$$

McKay (1998) propone la Ec. 21 para calcular la entropía de activación (ΔS^*) a partir de la constante pre-exponencial.

$$D_0 = [2.72d^2kT/h]e^{(\Delta S^*/R)} \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde k , h y R son las constantes de Boltzmann, de Planck y de los gases, respectivamente. d es la distancia media entre los sitios de intercambio sucesivos que se acostumbra a suponer de 5 Å y T es la temperatura absoluta (Helfferich, 1962).

La entalpía de activación aparente (ΔH^*) se puede calcular mediante la Ec. 22, que relaciona este valor con la energía de activación aparente. (Aboul-Magd & Al-Haddad, 2012).

$$\Delta H^* = E_a - nRT \quad (\text{Ec. 22})$$

2.3.- Adsorción en lecho empacado

2.3.1.- Modelo de adsorción, difusión y convección.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Con el propósito de interpretar los datos cinéticos experimentales de lecho fijo, se utiliza un modelo previamente desarrollado, validado y fundamentado en una ecuación en derivadas parciales, denominada ecuación de convección-dispersión-adsorción y que ha sido utilizada por diferentes trabajos, por ejemplo, los reportados por Carpano *et al.* (1987) y Nouh *et al.* (2010), entre otros muchos. Este modelo se utiliza para describir diferentes procesos físicos, en particular es de interés en el transporte de un soluto a través de un medio poroso adsorbente. Además, ha sido resuelto de forma analítica y numérica por diferentes autores, a título de ejemplo se pueden mencionar los trabajos de Coats & Smith, 1964; Barakat & Clark, 1966; Gupta & Greenkorn, 1973; Satter *et al.*, 1980 y Menacho *et al.*, 2013.

El proceso de adsorción en lecho fijo se puede imaginar como una serie de elementos de fluido en movimiento que, mientras lo hacen, están intercambiando soluto con elementos contiguos de fluido y con elementos sólidos (Salgado & Aranda, 2007). El flujo entre las fases depende de la velocidad de transferencia de masa externa, de la velocidad de difusión y de la velocidad de adsorción dentro del sólido (Figura 7). Con frecuencia, es requerido utilizar datos de equilibrio (isotermas de adsorción) que ayuden a la construcción de un modelo que represente estos procesos.

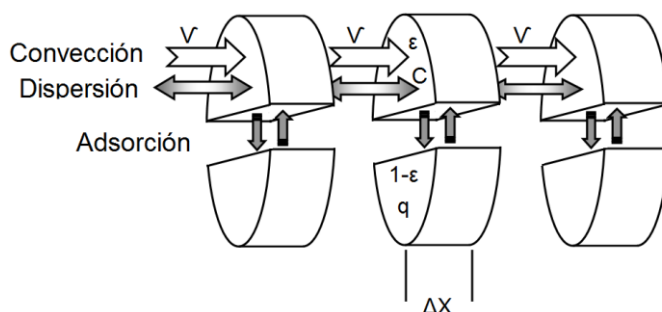


Figura 7. Representación del proceso de adsorción. Elementos de fluido en movimiento y elementos sólidos estáticos (Adaptado de Salgado & Aranda, 2007).

El balance de masa sobre un elemento diferencial ΔX (Figura 7) para el soluto en las fases líquida y sólida proporciona la Ec. 23. Esta ecuación se utiliza para describir los fenómenos de convección-dispersión-adsorción de un soluto que fluye a través de un medio poroso. Este modelo asume un medio poroso con una sección transversal (A) y una porosidad (ϵ) constantes, un flujo unidimensional e isotérmico, velocidad intersticial (v) constante, dispersión del soluto en la dirección axial, con un coeficiente de dispersión axial (k) independiente de la concentración, simetría esférica de las partículas de adsorbente con tamaño homogéneo. Además, se considera que no hay reacción química entre la solución y el adsorbente. El equilibrio entre la superficie y la

fase líquida se considera instantáneo y expresado en términos de la isoterma de adsorción adoptada.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + F \frac{\partial q}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C}{\partial \chi^2} - v \frac{\partial C}{\partial \chi} \quad (\text{Ec. 23})$$

$$q = f(C)$$

Donde q y C son las concentraciones de la especie en la resina y en la fase líquida, respectivamente. $F=(1-\varepsilon)/\varepsilon$ es la relación de volumen de fase fluida, $f(C)$ es la isoterma de adsorción adoptada, τ es la coordenada temporal y χ es la coordenada espacial.

El primer término del lado derecho de la Ec. 23 representa la dispersión y el segundo término, la convección. El primer término del lado izquierdo muestra el perfil de concentración en la fase líquida y el segundo término, representa la adsorción del soluto en la fase sólida (resina). En la literatura, se observa que la isoterma de Langmuir es el modelo más ampliamente utilizado por diferentes autores para describir el equilibrio del intercambio iónico (Carpano *et al.*, 1987; Kumar *et al.*, 2008; Kumar *et al.*, 2010; Russo *et al.*, 2016). Sin embargo, la adsorción de compuestos fenólicos se ha representado satisfactoriamente con el modelo de isoterma de Baudu, inclusive mejor que algunos modelos de 5 parámetros (Subramanyam & Ashutosh, 2012; Hamdaoui & Nafrechoux, 2007). La isoterma de Baudu (Ec. 24) se puede diferenciar e introducir en la Ec. 23, obteniendo como resultado la Ec. 25.

$$g(C) \frac{\partial C}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C}{\partial \chi^2} - v \frac{\partial C}{\partial \chi} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Donde } g(C) \text{ se define como:} \\ g(C) = 1 + F \left[\frac{(C^{x+1} y b_0 + x + y + 1)(C^{x+y} b_0 q_{m0})}{(C^{x+y} b_0 + 1)^2} \right] \end{array} \right\} \quad (\text{Ec. 25})$$

Con el propósito de adimensionalizar la Ec. 25, se definen las siguientes variables y parámetros adimensionales (Ec. 26 y Ec. 27, respectivamente):

$$c = \frac{C}{C_0} \quad x = \frac{\chi}{L} \quad t = \frac{v\tau}{L} \quad (\text{Ec. 26})$$

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

$$N_{pe} = \frac{vL}{k} \quad b = K_1 b_0 \quad q_m = K_2 q_{m0} \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde N_{pe} es el número de Péclet, b y q_m son los parámetros de adsorción adimensional y L , la longitud del lecho. Los exponentes x e y en la Ec. 25 son adimensionales.

La Ec. 25 se puede reescribir en términos de las variables y de los parámetros adimensionales, resultando la Ec. 28:

$$g(c) \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{N_{pe}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c}{\partial x}$$

Donde $g(c)$ se define como:

$$g(c) = 1 + F \left[\frac{(c^{x+1} y b + x + y + 1)(c^{x+y} b q_m)}{(C^{x+y} b + 1)^2} \right]$$

(Ec. 28)

Además, para resolver la ecuación en derivadas parciales (Ec. 28), es necesario considerar las condiciones de contorno apropiadas. A la entrada de la columna ($x=0$), se considera que no ocurre adsorción y que no hay acumulación. Las condiciones para la concentración de la fase líquida, en la sección de entrada a la columna ($x=0$) y en la sección final ($x=L$), han sido estudiadas ampliamente en la literatura (Cooper & Liberman, 1970; Brauch & Schlünder, 1975; Kumar *et al.*, 2010; Gupta & Kukreja, 2015; Russo *et al.*, 2016). Para este trabajo en particular, se utilizan las condiciones de contorno mostradas en la Ec. 29.

$$\left. \begin{aligned} c(0, t) &= 1 && ; t > 0 \\ c(x, t) &\rightarrow 0 \text{ si } x \rightarrow \infty && ; t > 0 \\ c(x, 0) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{Ec. 29})$$

2.3.2.- Solución numérica

La Ec. 23 y sus variantes, han sido resueltas por diferentes autores en la literatura. (Cooper & Liberman, 1970; Kumar & Sircar, 1984; Serna *et al.*, 1992; Kumar *et al.*, 2008; Kumar *et al.*, 2010; Menacho *et al.*, 2013; Gupta & Kukreja, 2015; Raghavan & Ruthven, 1983).

En el presente trabajo, la solución de la Ec. 28 se obtiene aplicando el método de las líneas, con un Runge-Kutta de 4^o orden. En trabajos previos, el método ha mostrado buenos resultados en la solución de problemas de este tipo (Carpano *et al.*, 1987; Kumar *et al.*, 2010, Gavrilyuket *al.*, 1993; Kačur *et al.*, 2010).

2.4.- Cambio de escala

En la literatura, se han estudiado extensamente diferentes métodos para el diseño y cambio de escala de adsorbedores de lecho fijo. El *Bed-Depth Service Time Model* (McKay, 1982), el *Homogeneous Surface Diffusion Model* (Hand *et al.*, 1984), el *Adsorption Dynamic Intraparticle Model* (Russo *et al.*, 2016), o el *Empty Bed Contact Time* (Okewale *et al.*, 2015) son solo unos ejemplos, existiendo, además, algunas variantes de ellos en la literatura (Chen *et al.*, 1968; Cooney, 1990; Barnfield *et al.*, 1997; Kapur & Mondal, 2015).

En este trabajo, el cambio de escala se realiza a partir del siguiente criterio: El cambio de escala en adsorbedores se realiza en general a partir de ensayos de laboratorio en un lecho de pequeñas dimensiones operando con el mismo tamaño de partícula y velocidad superficial que el sistema industrial que se pretende diseñar. Así, se puede garantizar una muy buena homogeneidad axial y la difusión en este sentido no tendrá influencia apreciable. Sin embargo, la longitud del lecho no tiene por qué ser la misma. Los ensayos con diferentes longitudes de lecho dan curvas de ruptura de la misma forma, pero en lechos de gran longitud la zona de transferencia de materia representa una fracción menor, de forma que se utiliza realmente una mayor fracción del lecho (McCabe *et al.*, 1991). En consecuencia, el fundamento del cambio de escala reside en que la cantidad del sólido no utilizado o longitud del lecho no utilizado no varía con la longitud total del lecho. Siguiendo el criterio anterior, en este trabajo se procede a realizar el cambio de escala en dos etapas.

En la primera, se realizan ensayos de laboratorio a 30°C, utilizando el sistema formado por ácido anacárdico/resina de intercambio iónico básica débil, para obtener los datos experimentales de la isoterma de adsorción y de la curva de ruptura, siguiendo la metodología descrita en los apartados 3.6.3, 3.7.1 y 3.7.3. El ajuste matemático de los datos experimentales de equilibrio a un modelo de isoterma permite obtener un valor inicial de los parámetros de adsorción. Posteriormente, el ajuste de la curva de ruptura experimental con los datos simulados permite obtener las constantes de las ecuaciones.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

En una segunda etapa, el cambio de escala a nivel industrial inicia con fijar el nuevo flujo de operación y determinar el diámetro de la columna manteniendo fija la velocidad intersticial (McCabe *et al.*, 1991). Posteriormente, se determina la longitud de la columna por medio de los criterios de diseño reportados en la literatura (Chen *et al.*, 1968). Con estos valores, se procede a calcular la masa de resina requerida en la columna de adsorción y generar la simulación del perfil de concentración a la salida de la columna (curva de ruptura).

A partir de la curva de ruptura del proceso de adsorción a escala industrial, se determinan el tiempo de ruptura y saturación de la columna. Posteriormente, estos valores permiten estimar la cantidad de ácido anacárdico que puede ser recuperado por día y el flujo de solución alcohólica de CNSL que puede ser procesada en una columna de dimensiones dadas.

Adicionalmente, el modelo matemático y el método de solución numérica se aplican a diferentes datos experimentales de curvas de ruptura, utilizando resina fresca (nueva) y resina regenerada (con 5 ciclos de operación).

3.- MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos se realizaron en los laboratorios del Departamento de Ingeniería de Procesos y Ciencias Ambientales de la Universidad Centroamericana "José Simeón Cañas" y en los laboratorios de IQS School of Engineering de la Universitat Ramon Llull.

Los análisis de HPLC fueron efectuados bajo la supervisión del Dr. Francesc Broto del Departamento de Química Analítica de IQS School of Engineering.

El CNSL utilizado en este trabajo fue suministrado por APRAINORES (Asociación de Productores Agroindustriales Orgánicos de El Salvador). El CNSL se extrajo por métodos mecánicos usando un molino de tornillo sin fin.

Las resinas de intercambio iónico utilizadas (Dowex™ Marathon WBA y Dowex™ Marathon MSA) fueron proporcionadas por The Dow Chemical Company (España). La Marathon WBA es una resina de intercambio iónico básica débil de tipo macroporosa, con una matriz de poliestireno/divinilbenceno y grupos funcionales dimetilamina. Otras propiedades físicas y químicas reportadas por el fabricante son: forma comercial base libre; margen de pH recomendado para trabajar: 0-7; humedad 50-60%; tamaño de partícula medio $525 \pm 50 \mu\text{m}$ y capacidad total de intercambio 1,3 eq/L. La Marathon MSA es una resina macroporosa de intercambio iónico básica fuerte, con una matriz de estireno-divinilbenceno y grupos funcionales de amina cuaternaria. Otras propiedades físicas y químicas reportadas por el fabricante son: forma comercial base libre, margen de pH recomendado para trabajar: 0-14, humedad 56-66%, tamaño de partícula medio $640 \pm 50 \mu\text{m}$ y capacidad total de intercambio 1,1 eq/L.

3.1.- Extracción del CNSL por Soxhlet

Se pesan 100 g de cáscaras secas de semilla de marañón. Se muelen durante unos 5 minutos en un molinillo de café. Se obtienen partículas de un diámetro de 2 a 5 mm.

Se utiliza un equipo de extracción Soxhlet de 250 mL provisto de un matraz de 2.000 mL. Como una primera etapa, se realiza un lavado del cartucho de celulosa (35 X 160 mm, marca ALBEN) vacío con acetona (1.200 mL) por espacio de 1 h. Con el cartucho de celulosa limpio y seco, se procede a la extracción del CNSL.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Se colocan 50 g de cáscara molturada dentro del cartucho de celulosa. Se llena nuevamente el matraz con acetona fresca (1.200 mL), se calienta a reflujo y se procede a la extracción por espacio de 1 h. Las soluciones orgánicas contenidas en el matraz y en el interior del Soxhlet se combinan para formar un solo extracto. Se rotavapora a sequedad, obteniéndose 20,95 g de CNSL. Se coloca una nueva carga de acetona fresca (1.200 mL) en el matraz y se realiza una segunda extracción sobre la misma carga de cáscara. Esta segunda extracción se prolonga por espacio de 4 h. El extracto se rotavapora a sequedad. Se obtienen 0,71 g de CNSL.

3.2.- Extracción del CNSL por molino

Para la extracción del CNSL se utiliza un molino de disco diseñado por Metalúrgica Cobica LTDA del Brasil. El equipo tiene capacidad para extraer 350 L de CNSL por día. El rendimiento del proceso que indica el fabricante es del 18% m/m. Las pruebas se realizan colocando en el molino, 25 kg de cáscara de semilla de marañón obtenidas del proceso de obtención de la nuez (*Kernel*). Un depósito de 5 galones es colocado a la salida para la recolección del CNSL. Posteriormente, el CNSL extraído es pesado.

3.3.- Identificación de los componentes mayoritarios del CNSL

3.3.1.- Cromatografía de capa fina (CCF)

Se utiliza placas cromatográficas (marca Macherey-Nagel, Polygram® polyester SIL G, 0,2 mm, 20x20 cm) con base plástica y fase estacionaria de gel de sílice. Se prueban diferentes mezclas de solventes orgánicos como eluyentes, pero las que ofrecen mejores resultados son la mezcla de hexano/acetato de etilo/ácido acético (90:10:1 en volumen) y la mezcla formada por éter de petróleo/éter dietílico/ácido fórmico (70:30:1 en volumen). Para confirmar la identidad del ácido anacárdico, las placas fueron reveladas con una solución de verde de bromocresol, vainillina y ácido sulfúrico atomizado y expuestas a 256 nm. Finalmente, las manchas fueron comparadas con imágenes de placas reveladas, que se encuentran en la literatura o con resultados obtenidos a partir de ácido anacárdico recuperado por precipitación de su sal de calcio.

3.3.2.- Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

Los cromatogramas se obtienen con un equipo Agilent Technologies 1200 con detector *Diode Array*. La separación utiliza una columna C-18 en fase reversa (Novo-Pak® C18, 4µm de tamaño de partícula, de 3,9 x 150 mm) y, como fase móvil, acetonitrilo/agua/ácido acético al 80:20:0,1 en volumen, con un flujo de elución de 1,8

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

mL/min. Para mejorar la separación también se utiliza una fase móvil de acetonitrilo/agua/ácido acético al 80:20:0,1 en volumen, con un flujo de elución de 1,8 mL/min. El volumen de muestra inyectado en todos los casos es 20 µL

Preparación de las muestras:

1. Para un ensayo preliminar y el ajuste de condiciones de operación, se prepara una primera solución de CNSL en acetonitrilo al 1% (peso/volumen). Se obtienen diluciones de esta primera solución al 5:50, 5:500 y 5:5000. Se analizan con una fase móvil de acetonitrilo/agua/ácido acético al 80:20:1 en volumen y un caudal de 1,8 mL/min.

2. Las muestras de CNSL se preparan en acetonitrilo al 0,1% (peso/volumen) y se analizan con una fase móvil de acetonitrilo/agua/ácido acético al 70:30:0,1 en volumen y un caudal de 1,8 mL/min.

3. Las soluciones de ácido anacárdico, cardanol y cardol en acetonitrilo se preparan al 0,1% (peso/volumen) y se analizan con una fase móvil de acetonitrilo/agua/ácido acético al 70:30:0,1 en volumen y un caudal de 1,8 mL/min.

3.4.- Determinación del ácido anacárdico por espectrofotometría y valoración potenciométrica.

Como primer paso, se construye una recta de calibración para el ácido anacárdico. Se preparan disoluciones estándar con etanol grado ACS en el margen de 125,0 mg/mL a 6,0 mg/mL. Cada una de las disoluciones se diluye 2.000 veces para evitar la saturación de la señal. Los espectros UV-Vis entre 250 y 400 nm se obtienen con un espectrofotómetro Cary 50, VARIAN. La recta de calibración obtenida presenta un valor de $R^2=0,999$. y el máximo de absorbancia en el espectro para el ácido anacárdico se presenta a 310 nm.

La valoración potenciométrica se utiliza como método alternativo para cuantificar el ácido anacárdico. Las muestras, conteniendo el ácido anacárdico, se evaporan a sequedad en un rotavapor y el residuo se disuelve en 10 mL de etanol neutralizado. Las disoluciones obtenidas se valoran con una solución estándar 0,1 N de NaOH.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Nota: en la evaporación, la temperatura de evaporación debe mantenerse lo suficientemente baja como para evitar la descarboxilación del ácido.

3.5.- Separación del ácido anacárdico

3.5.1.- Por formación de anacardato de calcio

Se disuelven 5 g de CSNL en 30 mL de una mezcla de metanol y agua al 95:5 en volumen. Se agregan 2,5 g de hidróxido de calcio en porciones pequeñas y con agitación magnética. La mezcla se calienta a 50°C con agitación continua por un periodo de 3 h. La solución sobrenadante se analiza por CCF hasta que no se detecta ácido anacárdico. Una vez completada la reacción, el precipitado de anacardato de calcio se filtra y se lava con 10 mL de metanol. El sólido obtenido se seca a vacío a 45 – 50°C hasta peso constante. Se obtienen 5,44 g de sólido.

El anacardato de calcio obtenido se suspende en 22 mL de agua destilada. Se adicionan 5,6 mL (el doble del valor propuesto por Paramishivappa *et al.*, 2001) de ácido clorhídrico concentrado (aprox. 11 M). Se agita la suspensión por espacio de 1 h. La solución resultante se extrae con dos fracciones de 10 mL cada una de acetato de etilo. Las fases orgánicas se juntan, se lavan con agua y se secan sobre sulfato de sodio anhidro. Se rotavapora hasta peso constante. Se obtienen 2,82 g de ácido anacárdico, cuya identidad se confirma por CCF y HPLC.

3.5.2.- Por pH Controlado y bicarbonato de sodio

Para un primer ensayo por pH controlado, se toman 10 g de cáscara de semilla de marañón molturada y se dispersan en 60 mL de agua destilada. Se adicionan 2 mL de hidróxido de sodio 1 M, llevando el pH hasta un valor aproximado de 11. Se observa una pronunciada caída de pH en poco tiempo. Se vuelve a llevar el pH por adición de fracciones de NaOH hasta que el pH se estabiliza a 11 (idealmente, 6mL de NaOH 1 M). La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla obtenida se diluye hasta 250 mL manteniendo el valor de pH 11 y se filtra a vacío. El filtrado se acidifica con ácido clorhídrico al 2,5% v/v y se lleva a valores de pH 6, 4 y 1. Para cada uno de estos valores de pH, la solución se extrae con 30 mL de acetato de etilo.

Para el segundo ensayo se toma 1 g de cáscara de semilla de marañón molturada y se dispersan en 200 mL de agua destilada. Se adicionan 5 mL de hidróxido de sodio 1 M, llevando el pH hasta un valor aproximado de 11. La mezcla se deja en agitación magnética por 18 horas. La mezcla se separa por filtración con papel. El filtrado se

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

acidifica con ácido clorhídrico 2.5% v/v y hasta valores de pH primero de 6 y, luego, de 1. Para cada uno de estos valores de pH, la solución se extrae con 30 mL de acetato de etilo. Este procedimiento proporciona una fase orgánica en la cual se verifica por CCF (ver apartado 3.3.1) la presencia de todos los compuestos mayoritarios del CNSL, por lo tanto, no es posible aislar ningún componente.

Para la separación del ácido anacárdico con bicarbonato de sodio en etanol, se disuelven 5 g de CNSL en una mezcla al 95% etanol/agua, a la solución resultante se adicionan 5,6 g de bicarbonato de sodio y se deja en agitación a 30°C durante 2 horas. Se filtra y el precipitado se descarta. El líquido filtrado se acidula con 40 mL de ácido clorhídrico 1 M, se deja en reposo por 10 min. Se efectúan dos extracciones con 20 mL de acetato de etilo, las fases orgánicas se unen y analizan por CCF (ver apartado 3.3.1). Finalmente, la fase orgánica se rotavapora a sequedad y el residuo obtenido se analiza por HPLC (ver apartado 3.3.2).

Para la separación del ácido anacárdico con bicarbonato acuoso, se pesan 5,7 g de bicarbonato de sodio y se disuelven en 100 mL de agua. A la mezcla se adicionan 5 g de CNSL y se dejan durante una hora en agitación a 30°C. La solución obtenida se filtra. El filtrado se acidula hasta pH de 3 con una solución de ácido clorhídrico de 1M. Se realizan dos extracciones con 20 mL de acetato de etilo y se efectúa una CCF (ver apartado 3.3.1) de la fase orgánica. El extracto orgánico se rotavapora a sequedad, el residuo obtenido se analiza por HPLC (ver apartado 3.3.2). Este procedimiento produce un extracto orgánico que contiene todos los compuestos mayoritarios del CNSL, por lo tanto, no es posible aislar ningún componente.

3.5.3.- Por resinas de intercambio iónico

3.5.3.1. Determinación óptima de la cantidad de resina

Se colocan 5 g de CNSL en un vaso de precipitados y se disuelven en 30 mL de una mezcla al 95% etanol/agua. En un vaso de precipitado (nombrado RDE) se colocan 5 gramos de resina aniónica DOWEX™ Marathon WBA y se adiciona la solución de CNSL preparada previamente. Luego se prepara otro vaso de precipitado (nombrado RFE) siguiendo el procedimiento anterior, pero utilizando 5 g de resina aniónica DOWEX™ Marathon MSA. Los vasos RDE y RFE se dejan en agitación durante 12 horas y a 30°C dentro de un agitador orbital THERMO FORMA 420. Finalmente, se

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

realiza una CCF a la solución contenida en cada vaso de precipitado. El procedimiento se repite para 10 y 15 g de ambos tipos de resina.

Se preparan dos vasos de precipitados con 5 g de CNSL en cada uno. Para disolver el CNSL, se adicionan 30 mL de una mezcla al 95 % etanol/agua a cada vaso de precipitados. En uno de los vasos de precipitado se colocan 5 g de resina aniónica DOWEX™ Marathon WBA y en el otro vaso 5 g de resina aniónica DOWEX™ Marathon MSA (estos vasos son nombrados RDE y RFE, respectivamente). Los dos vasos se dejan en agitación durante 12 horas y a 30°C dentro de un agitador orbital THERMO FORMA 420 Se realiza una CCF a la solución contenida en cada vaso. El procedimiento se repite para 10 y 15 g de resina.

3.5.3.2 Ensayos preliminares (tipo *batch*) para la separación del ácido anacárdico mediante resinas aniónicas

Se prepara una disolución de CNSL (0,143 g/mL) en una mezcla al 95% etanol/agua. Se colocan 15 g de resina DOWEX™ Marathon WBA en dos vasos de precipitados (nombrados RD1 y RD2). A cada uno de ellos se adicionan 30 mL de la solución de CNSL previamente preparada. Posteriormente, se preparan otros dos vasos de precipitados con 15 g de resina DOWEX™ Marathon MSA (se nombran RF1 y RF2). A cada uno de ellos, se adicionan 30 mL de la solución de CNSL previamente preparada. Los cuatro vasos de precipitados se agitan durante 12 h a 30°C. Se filtran las resinas contenidas en cada vaso de precipitados y cada una de ellas se lava con 20 mL de etanol. El filtrado se descarta. Las resinas se depositan en vasos de precipitados separados y se tratan con 20 mL de una solución al 5% de NaOH, durante 12 h a 30°C. Las resinas se filtran nuevamente y se lavan con agua destilada. Los filtrados se nombran según el vaso del que provienen (RD1, RD2, RF1 y RF2).

Se agrega ácido clorhídrico 1 M a cada una de las disoluciones y se lleva a pH diferentes: RD1 (pH: 3), RD2 (pH: 5), RF1 (pH: 3), RF2 (pH: 5).

Cada disolución se extrae con dos fracciones de 20 mL de acetato de etilo y se analiza por CCF (ver apartado 3.3.1). Las fases orgánicas se rotavaporan a sequedad y el residuo obtenido se analiza por HPLC (ver apartado 3.3.2).

3.6.- Experiencias de adsorción en *batch*

3.6.1.- Determinación del mecanismo de difusión de los iones

Se introducen 5 g de resina de intercambio iónico Dowex™ Marathon WBA en una bolsa de malla, que se coloca en un vaso de precipitados. La resina se cubre completamente con una solución alcohólica de CNSL (0,0713 g/mL; típicamente 42 mL). Posteriormente, el sistema se coloca en un agitador orbital THERMO FORMA 420 a 120 rpm y 30°C.

Se toman muestras de 50 µL cada cierto tiempo durante 30 min. Después de los primeros 10 min del experimento, se extrae la bolsa de malla junto con la resina y se interrumpe la toma de muestras. Se dejan reposar por 10 min y se vuelve a introducir en la solución, para continuar con el intercambio iónico y la toma de muestras.

Finalmente, se realiza un experimento similar al anterior, sin remover la bolsa de malla con resina, con el objetivo de obtener datos que sirvan de referencia para comparar los resultados.

Las muestras se analizan por espectrofotometría.

3.6.2.- Efecto de la temperatura y de la concentración sobre la cinética del intercambio.

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la cinética de intercambio iónico, se preparan tres frascos con 3 g de resina en cada uno de ellos. En cada frasco se introducen 25 mL de una solución alcohólica de CNSL (0,0714 g/mL). Las diluciones se calientan previamente a la temperatura de cada experimento (30, 40 y 50°C). Los frascos conteniendo la solución y la resina, se introducen en un baño de agua con temperatura controlada y agitación magnética. Se extraen muestras de 50 µL con una micropipeta en intervalos de tiempo apropiados por un periodo de 30 min. Las muestras se analizan por espectrofotometría.

Para determinar el efecto de la concentración sobre la cinética de intercambio iónico, se preparan 3 frascos con 3 g de resina Dowex™ Marathon WBA en cada uno de ellos. Se preparan tres disoluciones de CNSL en etanol grado analítico de 0,072, 0,096 y 0,120 g/mL. Se vierten 25 mL de cada una de las soluciones sobre los viales que contiene la resina y se sitúan en un agitador orbital THERMO FORMA 420 a 120 rpm y 30°C. Siguiendo el procedimiento anterior, las relaciones máxicas de CNSL/resina

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

obtenidas son de 0,6, 0,8 y 1,0. Se toman muestras (50 μ L) de la disolución cada cierto tiempo durante un periodo de 30 minutos. A continuación, se analizan por espectrofotometría.

3.6.3.- Isotherma de adsorción

Con el objetivo de construir la isoterma de adsorción, se preparan 7 viales con diferentes cantidades de resina DOWEX™ Marathon WBA y se adiciona a cada uno de ellos 12,9 mL de una solución de CNSL en etanol grado ACS (0,027 g/mL), obteniendo en los viales una relación de CNSL/resina en el intervalo de 0,158 a 1,627 peso/peso. Los viales conteniendo la solución de CNSL y la resina, se colocan en un agitador orbital THERMO FORMA 420 a 30°C y 120 rpm. Después de un periodo de 48 h, se toman 50 μ L de muestra de cada uno de los viales. Las muestras se analizan por espectrofotometría (ver apartado 3.4). La concentración del ácido en la resina se determina por balance de masa.

3.6.4.- Diseño de experiencias 2³

Para determinar las condiciones de operación del proceso de intercambio iónico en columna, se realizan experimentos a diferentes valores de pH (5, 6 y 7), temperatura (30, 40 y 50°C) y relación CNSL/ resina (0,2, 0,4 y 0,6 peso/peso). El pH de las muestras se ajusta con una solución estándar de NaOH 0,1 N, la temperatura y la agitación (120 rpm) de las muestras se mantienen constantes por un periodo de 40 h con un agitador orbital THERMO FORMA 420. La concentración de ácido anacárdico en la fase líquida se determina por espectrofotometría (ver apartado 3.4). La cantidad de ácido retenido en la resina de intercambio iónico se determina por balance de materia. Los resultados se analizan con el Software Minitab V.17. Se aplica un diseño de experiencias 2³ con punto central y dos replicas en dicho punto.

3.7.- Experiencias de adsorción en continuo

3.7.1.- Curva de ruptura para resina fresca

Con el objetivo de construir la curva de ruptura para el ácido anacárdico, se introducen 3 g de resina en una columna de polipropileno de 25 mm de diámetro y 80 mL de capacidad máxima. La columna está acoplada a una bomba peristáltica (Cole-Palmer Masterflex) que opera a 2,0 mL/min. El experimento se desarrolla a 30°C. Para este caso la resina no es tratada previamente, no se desorbe ni regenera.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Se preparan 250 mL de una solución alcohólica de CNSL (0,0152 g/mL). Esta solución se introduce por la parte superior de la columna. La descarga de la columna se colecta en viales de 10 mL. La presencia de ácido anacárdico en los viales se determinada por CCF usando como soporte placas cromatográficas (Silica gel 60, Merck) y como eluente una mezcla de éter de petróleo, éter dietílico y ácido fórmico en relación volumétrica 70:30:1. Para confirmar la identidad del ácido anacárdico, las placas se exponen a 256 nm y se revelan con una solución de verde de bromocresol. Las manchas obtenidas se comparan contra imágenes de placas reveladas mostradas en la literatura.

Finalmente, el solvente en los viales se evapora a sequedad. El residuo obtenido se disuelve con 10 mL de etanol previamente neutralizado con una solución de NaOH 0,1 N. La cuantificación del ácido anacárdico se desarrolla por titulación potenciométrica usando disolución estándar de NaOH 0,1 N.

3.7.2.- Regeneración de la resina.

Ensayo A: Regeneración con NaOH acuoso: se colocan 19 g de resina dentro de una columna de polipropileno de 25 mm de diámetro y en el extremo superior e inferior se colocan porciones de algodón para evitar la pérdida y la dispersión de la resina. La resina se trata con una solución de NaOH 0,1 N (100 mL), luego con etanol/ agua 50:50 v/v (100 mL) y finalmente con etanol grado analítico (50 mL). En todos los casos, se utiliza un caudal de 3,0 mL/min. Para cargar la columna, se preparan 110 mL de una solución de CNSL en etanol (0,071 g/mL). La columna se lava con 30 mL de etanol. La desorción se realiza con 150 mL de una solución de HCL (37%) al 5% en etanol, la disolución obtenida se almacena para su posterior análisis. Se realiza un lavado con 30 mL de etanol. Finalmente, la resina saturada se regenera con 100 mL de una solución acuosa de NaOH 0,1 N, se lava con 100 mL de una mezcla etanol/agua 50:50 v/v, con 50 mL de una mezcla etanol/agua 75:25 v/v (50 mL) y, finalmente, con 50 mL de etanol. La carga de la solución de CNSL se realiza con una bomba de jeringa a un caudal de 1,5 mL/min, el caudal para el resto de las etapas del proceso es de 3,0 mL/min. El experimento se desarrolla a 30°C.

El proceso descrito anteriormente se repite en tres ocasiones sobre la misma resina, a excepción del pretratamiento, que únicamente se aplica a la resina fresca.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Para determinar el ácido anacárdico recuperado en cada ciclo de regeneración, se homogeniza la disolución obtenida en la desorción y se calcula la concentración del ácido por espectrofotometría UV-visible (ver apartado 3.4).

Ensayo B: Regeneración con NaOH en etanol: se procede de forma similar al caso anterior, pero se realizan las siguientes modificaciones al proceso.

1. La solución de NaOH que se utiliza en el proceso se prepara con una mezcla de etanol y agua con un 80% en volumen de etanol.
2. La concentración de la solución de NaOH se modifica a 3,0% m/v.
3. La solución de CNSL se filtra antes de introducirla en la columna. Para este propósito, se utiliza un filtro de Nylon para jeringa de 0,45 μ m.

En este caso, el procedimiento se repite en cinco ocasiones sobre la misma resina.

3.7.3.- Curva de ruptura para resina regenerada

Se utiliza una columna de borosilicato de 1 cm de diámetro interno, 10 cm de longitud total, placa porosa (20 μ m) en ambos extremos y un adaptador de flujo para evitar volúmenes muertos de solución. La columna se rellena con 2,43 g de resina y después de ser utilizada y regenerada en cinco ciclos de trabajo, la resina se utiliza para realizar este experimento.

Se preparan 40 mL de solución alcohólica de CNSL (0,0715 g/mL) y se pasan a través de un filtro de Nylon de 0,45 μ . Posteriormente, se alimenta la disolución obtenida a la columna por la parte inferior a un caudal de 0,24 mL/min, utilizando una bomba de jeringa. Se recolectan fracciones del efluente de la columna cada 6 min y se determina el contenido de ácido anacárdico espectrofotométricamente. Se realizan experimentos a 30 y 40°C. Se toman muestras hasta que la resina se satura. La temperatura se controla mediante un baño de agua.

3.7.4.- Separación del ácido anacárdico en columna.

Se pesan entre 13 y 19 g de resina y se colocan en una columna de polipropileno de 25 mm de diámetro y 80 mL de capacidad total, conectada a una bomba peristáltica (Cole-Palmer MARTERFLEX). En el fondo de la columna se coloca algodón para

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

evitar la pérdida de resina. La resina se trata previamente con NaOH 3% m/v al 80:20 agua/etanol (100 mL), con una mezcla de etanol/agua 50:50 v/v (100 mL) y, finalmente, con etanol grado analítico (50 mL). En todos los casos se utiliza un caudal de 3,0 mL/min. Para la adsorción se cargan 110 mL de una solución de CNSL (0,071 g/mL) a un caudal de 1,5 mL/min. El lavado se realiza con 30-60 mL de etanol grado analítico (3,0 mL/min) y la desorción con 150 mL de una solución ácida al 5% v/v de HCl (37%) en etanol grado analítico. En ambos casos se utiliza un caudal de 3,0 mL/min. Posteriormente, el ácido anacárdico se extrae con dos fracciones de 30 mL de hexano. La solución orgánica obtenida se lava con fracciones de agua destilada hasta neutralidad. La pureza del ácido anacárdico obtenido se determina por HPLC (ver apartado 3.3.2)

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Métodos de extracción utilizados para la obtención del CNSL.

4.1.1.- Extracción por Soxhlet

La extracción con acetona de la semilla marañón proveniente de la Asociación de Productores Agroindustriales Orgánicos de El Salvador (APRAINORES) proporciona un rendimiento del 41,9% en una primera etapa y de un 1,42%, en una segunda.

Así, la cantidad total de CNSL obtenida representa un 43,3% de la cáscara extraída. Dos Santos y Magalhaes (1999) reportan un 31% de CNSL en la cáscara de la semilla de marañón (Ceará, Brasil). Según Senthil *et al.* (2009), el porcentaje de CNSL (India) es de 30–35% y Gaitán *et al.* (2003) reportan que en la variedad criollo llanero (Colombia) hay un contenido de CNSL del 38,2 % en peso de la cáscara. Senthil *et al.* (2009) han trabajado con otros solventes (benceno, tolueno y hexano), obteniendo resultados similares. Por lo tanto, la variación de composición y contenido en CNSL depende la variedad de marañón y de la zona geográfica de cultivo. El valor obtenido en este trabajo supera los valores reportados en la bibliografía, lo cual podría convertirse en una ventaja para el aprovechamiento industrial de este producto en El Salvador.

4.1.2.- Extracción del CNSL a partir del molino de APRAINORES

En este segundo método, para la extracción de CNSL se utiliza un molino de tornillo diseñado por Metalúrgica Cobica LTDA de Brasil (Figura 8). La máquina está especialmente diseñada para extraer el CNSL de la cáscara de la semilla de marañón y disponible en APRAINORES. Este método de extracción evita el uso de disolventes.



Figura 8. Proceso de prensado para la obtención de CNSL: a) Cáscara de la semilla de marañón en la tolva del molino y b) molino de extracción de CNSL ubicado en las instalaciones de APRAINORES.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

En las pruebas de extracción realizadas se obtiene un rendimiento del 17,4% en peso, cercano al 18,0% indicado por el fabricante de la máquina³. A pesar de que la eficiencia en la extracción por Soxhlet es prácticamente el doble, los beneficios ambientales y económicos de la extracción por molino pueden convertir a este método en una opción técnica y económicamente viable para las cooperativas marañoneras de El Salvador.

4.1.3.- Identificación de los componentes mayoritarios del CNSL

De forma preliminar, se determina cualitativamente la composición del CNSL extraído por cromatografía de capa fina (CCF) sobre gel de sílice, utilizando una mezcla de hexano/acetato de etilo/ácido acético (90:10:1 en volumen) como eluyente. Se observan tres manchas, a $Rf_1 = 0,12$, $Rf_2 = 0,68$ y $Rf_3 = 0,74$. De acuerdo con la bibliografía (Gómez Caravaca *et al.*, 2010) y con los ensayos realizados, estas fracciones se identifican como cardol, cardanol y ácido anacárdico, respectivamente.

Debido a que los tiempos de retención del cardanol y del ácido anacárdico en cromatografía de capa fina son muy parecidos, se procede a revelar las placas con verde de bromocresol. Este reactivo vira a amarillo ante la presencia de ácidos, lo cual permite confirmar que la fracción a Rf_3 es la que corresponde al ácido anacárdico.

Posteriormente, se revela otra placa con vainillina y a continuación con ácido sulfúrico atomizado. El revelado muestra que las manchas a Rf_1 y Rf_2 adquieren color púrpura y la mancha a Rf_3 un color azulado, lo que apoya que la mancha a Rf_3 corresponde al ácido anacárdico y que las que aparecen con Rf_1 y Rf_2 son atribuibles a cardoles y cardanoles, respectivamente.

³<http://www.mecol.com.br/espanol/miniextratorlcc.htm>

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

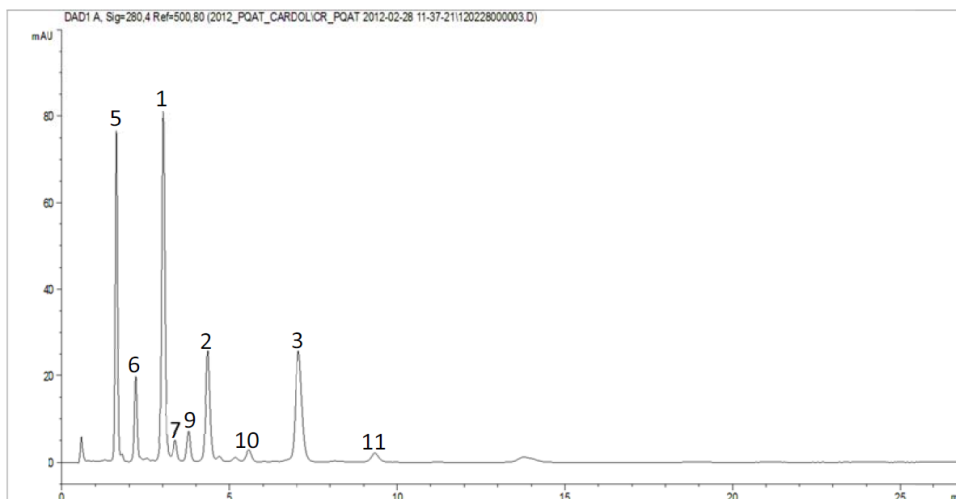


Figura 9. Cromatograma típico de una muestra de CNSL. Picos: 1 – 3 ácidos anacárdicos; 5 – 7 cardoles; 9 – 11 cardanoles.

Se realiza la cromatografía líquida de alta eficiencia de CNSL, de acuerdo con una metodología modificada de la propuesta por Paramishivappa *et al.* (2001). La Figura 9 muestra un cromatograma típico. Los números sobre cada uno de los picos del cromatograma representan los componentes mayoritarios del CNSL y se identifican por comparación con el cromatograma de la Figura 10 publicado por Shoba *et al.* (1991).

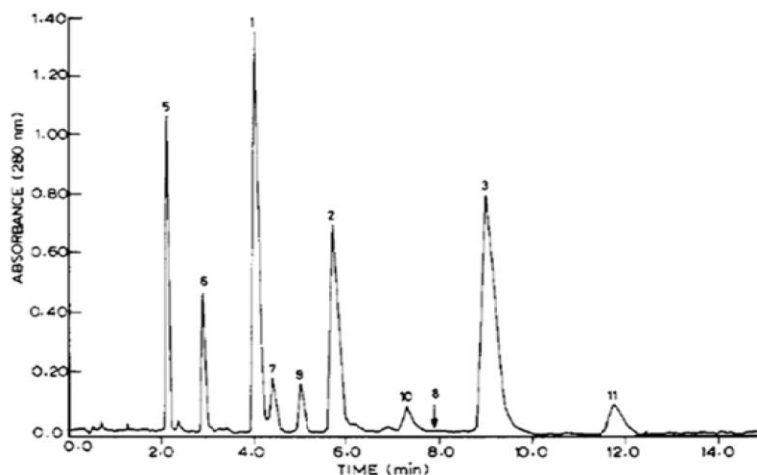


Figura 10. Cromatograma de los lípidos fenólicos del CNSL (Shoba *et al.*, 1991).

Sin embargo, se puede obtener una mejor separación de los picos del cromatograma de la Figura 9, cambiando la composición de la fase móvil de acetonitrilo/agua/ácido acético 80:20:0,1 a una relación 70:30:0,1 en volumen de acetonitrilo/agua/ácido acético. El cromatograma que se obtiene con los cambios indicados se muestra en la Figura 11

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

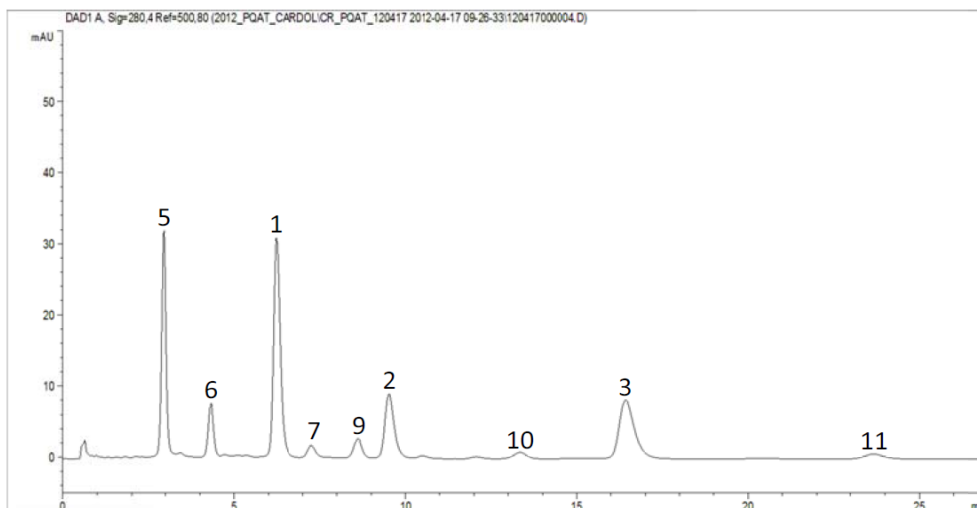


Figura 11. Cromatograma de una muestra de CNSL con fase móvil mejorada, 70:30:0,1 en volumen de acetonitrilo/agua/ácido acético.

Los espectros de adsorción de cada uno de los picos mostrados en la Figura 11 se estudian en el intervalo de 210 a 500 nm y, posteriormente, se agrupan por similitud de sus espectros, la clasificación realizada con esta metodología coincide perfectamente con la clasificación inicial que se efectuó por comparación con la bibliografía de los tiempos relativos de retención, confirmando de esta forma la identidad de los componentes mayoritarios del CNSL.

La Tabla 2 muestra los tiempos de retención de los componentes mayoritarios del CNSL mostrados en la Figura 11. Como puede observarse en todos los casos, la especie que corresponde a los tres dobles enlaces es la primera en salir de la columna cromatográfica. Se puede sugerir (Broto, 2012) que esto se debe a que los electrones π de los dobles enlaces de la cadena alquílica interactúan con los electrones π del triple enlace en el acetonitrilo. Esto implica que, a mayor número de insaturaciones, la interacción con la fase móvil es más intensa y, por lo tanto, son los trienos los que poseen el menor tiempo de retención, seguidos por los dienos y, por último, los que sólo tienen un doble enlace.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Tabla 2. Tiempos de retención para los componentes del CNSL.

Componente	Clave numérica	Especie	Tiempo de retención
Ácido anacárdico	1	Trieno	6.232
	2	Dieno	9.510
	3	Monoeno	16.421
Cardol	5	Trieno	2.963
	6	Dieno	4.317
	7	Monoeno	7.250
Cardanol	9	Trieno	8.600
	10	Dieno	13.344
	11	Monoeno	23.650

Para cada uno de los métodos de extracción utilizados en este trabajo, se han tomado muestras de CNSL y se han analizado por HPLC según la metodología descrita anteriormente. El cromatograma para el CNSL extraído por molino y Soxhlet se muestran en la Figura 12 y Figura 13, respectivamente. En ambos casos los picos 1/2/3 corresponden a compuestos de la familia del ácido anacárdico, 5/6/7 corresponden a compuestos del cardol y 9/10/11 a compuestos de la familia del cardanol.

Shao *et al.* (1991) sugieren que los diferentes componentes de cada una de las tres familias tienen el mismo factor de respuesta. En el mismo trabajo también se afirma que los factores de respuesta del ácido anacárdico (0,97) y del cardanol (1,09) relativos al cardol son muy próximos a la unidad.

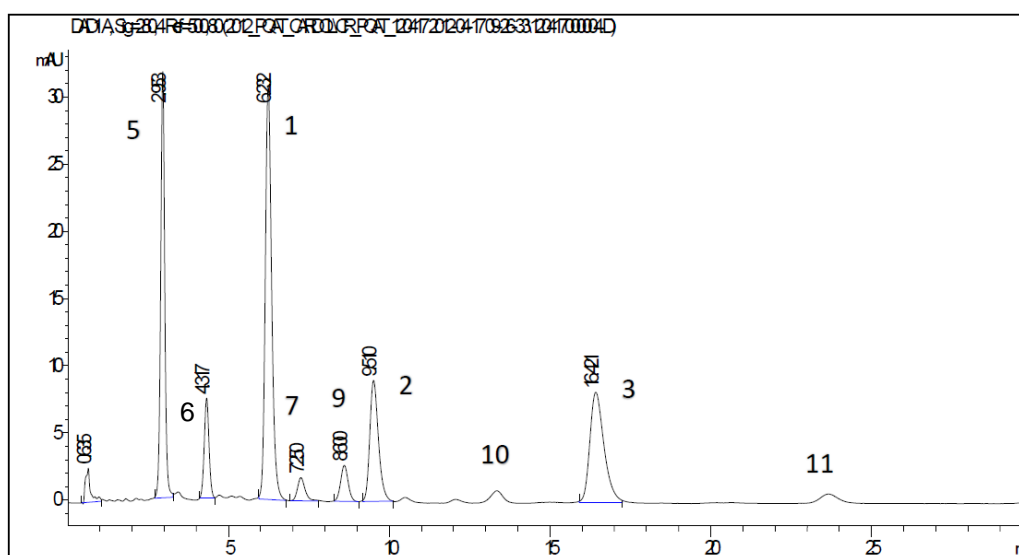


Figura 12. Cromatograma de una muestra de CNSL extraído por Soxhlet, utilizando acetona como solvente.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

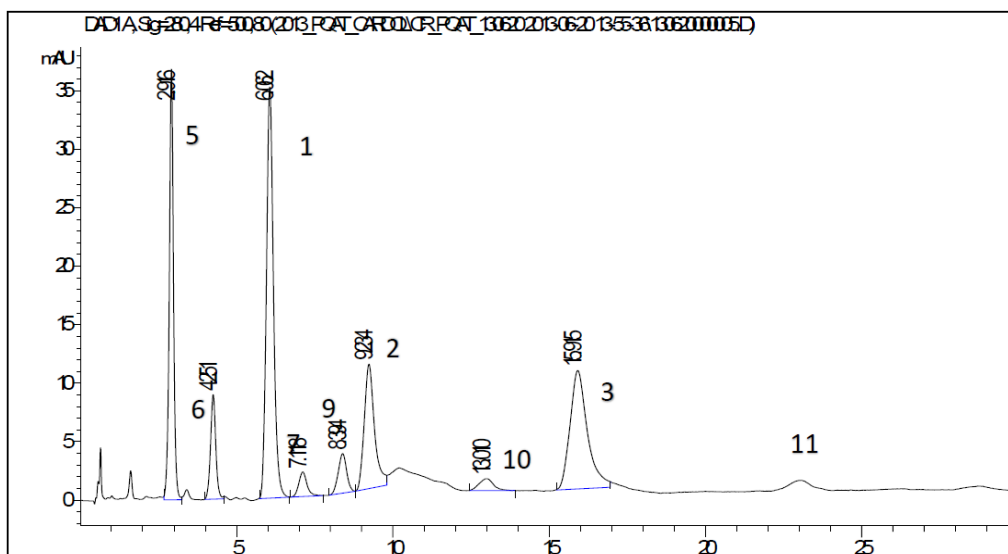


Figura 13. Cromatograma de una muestra de CNSL extraído por molino.

En el presente trabajo se asumirá que los factores de respuesta de las nueve especies son muy similares entre sí. Los resultados en porcentaje de área se dan siempre referidos a la mezcla de componentes principales del CNSL: cardoles, cardanoles y ácidos anacárdicos.

En la Tabla 3 se muestran los porcentajes correspondientes a las tres familias de compuestos mayoritarios del CNSL, obtenidos por extracción con molino y con Soxhlet (utilizando acetona).

Tabla 3. Composición del CNSL extraído por molino y por Soxhlet.

Componente	Método de extracción	
	Soxhlet	Molino
Ácido Anacárdico	62.90%	66.90%
Cardanol	6.90%	5.50%
Cardol	26.70%	27.60%

La Tabla 3 muestra que los diferentes métodos de extracción (utilizando acetona y molino) producen composiciones muy similares de CNSL. El análisis de los cromatogramas a diferentes longitudes de onda y el estudio de los espectros UV, no sugieren la presencia de otras especies.

En la Tabla 4 se muestra la composición normalizada para cada uno de los constituyentes del CNSL extraído por Soxhlet. Estos porcentajes corresponden muy

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

bien con los valores comunicados en los trabajos de Lubi *et al.* (2000) y Mazzetto *et al.* (2009).

Tabla 4. Composición de los compuestos fenólicos del CNSL de origen salvadoreño.

Componente	Especie	Este trabajo	Lubi <i>et al.</i> (2000) ¹	Mazzetto <i>et al.</i> (2009) ²
Ácido anacárdico (%)	Monoeno (8')	30.8	37.2	29.2
	Dieno (8', 11')	20.7	17.7	25.0
	Trieno (8', 11', 14')	48.5	43.0	43.4
Cardanol (%)	Monoeno (8')	27.6	43.5	26.9
	Dieno (8', 11')	27.3	15.9	16.8
	Trieno (8', 11', 14')	45.2	37.9	52.1
Cardol (%)	Monoeno (8')	8.7	8.9	11.8
	Dieno (8', 11')	22.0	23.6	26.6
	Trieno (8', 11', 14')	69.3	66.0	51.9

¹ Porcentajes promedios obtenidos por varias técnicas. Ácido anacárdico: TLC-UV, TLC-gravimetría, TLC-GLC y HPLC; cardanol: destilación molecular, columna argentada y TLC-GLC; cardol: TLC-GLC.

² Porcentajes promedios obtenidos por CG/EM.

Finalmente, los resultados obtenidos muestran que la composición no se ve afectada de forma significativa por el método de extracción. Sin embargo, la cáscara procesada en el molino aún contiene un porcentaje considerable de CNSL, por lo que son requeridas pruebas adicionales para verificar los efectos sobre su combustión o compostado.

4.2.- Métodos de separación para el ácido anacárdico utilizados en este trabajo

4.2.1.- Separación del ácido anacárdico por la formación de anacardato de calcio

La separación de los componentes mayoritarios del CNSL se realiza según una metodología modificada a la propuesta por Paramashivappa *et al.* (2001). En el presente trabajo, el componente de interés en la separación es el ácido anacárdico. Por lo tanto, la siguiente discusión se limita a este aspecto. Los experimentos de separación indican que al trabajar con una solución metanólica con una mayor fracción de agua, que la utilizada en este trabajo, la separación entre los componentes de CNSL es menos eficiente. Además, si la temperatura de trabajo es próxima a los 25°C, el tiempo de contacto entre la base y el ácido para la cristalización de la sal puede prolongarse hasta 24 h. Para evitar prolongar demasiado el tiempo de contacto, la temperatura de la mezcla reaccionante se mantiene a 50 °C por un periodo de 3 h. El

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

porcentaje de recuperación obtenido aplicando estas condiciones es de 91%, bastante próximo al valor de 95% reportado por Paramashivappa *et al.* (2001).

La muestra de ácido anacárdico obtenida a partir de la sal cálcica se disuelve en acetonitrilo y se analiza por HPLC según la metodología indicada en el apartado 3.3.2. El cromatograma obtenido se presenta en la Figura 14.

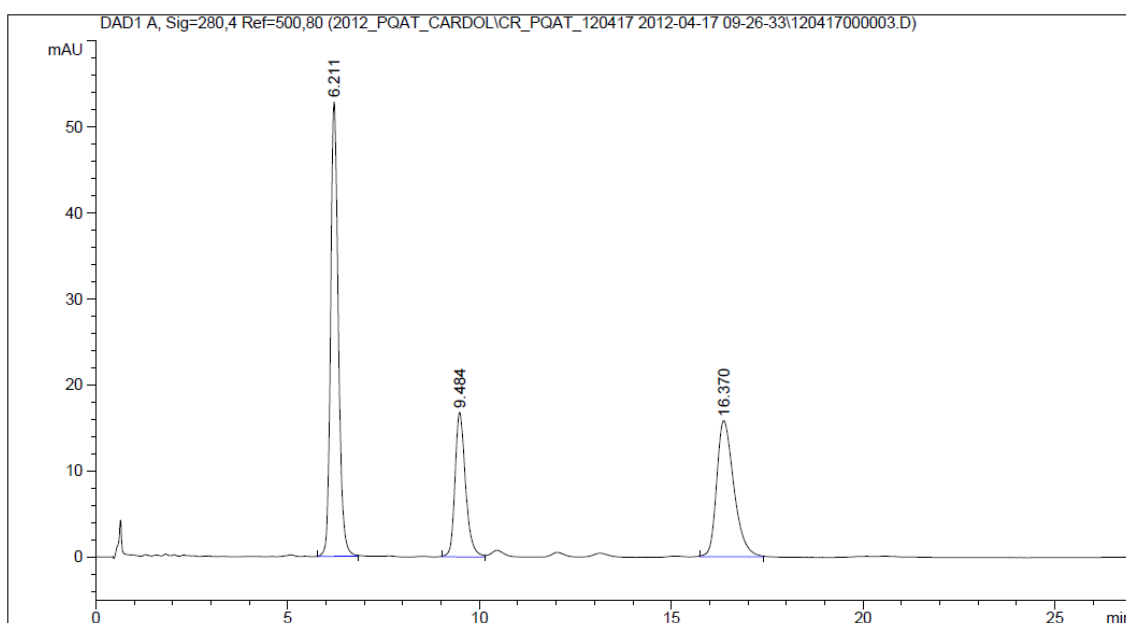


Figura 14. Cromatograma de una muestra de ácido anacárdico obtenido por precipitación de su sal cálcica.

Los tres picos que se muestran en el cromatograma de la Figura 14 corresponden a la especie trieno (6,2 min), dieno (9,5 min) y con un solo doble enlace (16,4 min) del ácido anacárdico. No se observan picos significativos de los otros compuestos mayoritarios del CNSL. La pureza del ácido es del 97,3% (por porcentaje área) con respecto a los otros componentes mayoritarios del CNSL (cardanoles y cardoles), lo que demuestra la efectividad del método en la separación del ácido anacárdico.

4.2.2.- Separación del ácido anacárdico por pH controlado y bicarbonato de sodio

Separación por pH controlado

Se realizaron intentos para aislar el ácido anacárdico por extracción de las cáscaras a pH francamente básico (aprox. 11) y posterior extracción con acetato de etilo a distintos pH. Sin embargo, los resultados indican que los tres componentes

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

mayoritarios del CNSL se encuentran presentes en todos los extractos orgánicos obtenidos, por lo que se abandona este procedimiento.

Separación con bicarbonato de sodio

Una manera tradicional de separar un ácido carboxílico de fenoles es aprovechando sus diferentes pKa. Los ácidos carboxílicos suelen presentar unos pKa entre 3 y 5 y los fenoles, en el intervalo de 8 a 12. El bicarbonato de sodio, como base débil, ioniza fácilmente el ácido, pero no los fenoles. De esta manera, se pretende conseguir la separación entre los diferentes componentes del CNSL.

En este trabajo se han utilizado dos formas de aislar el ácido anacárdico con bicarbonato: a) separación utilizando bicarbonato de sodio en etanol/agua y b) bicarbonato de sodio acuoso. El detalle de las metodologías implementadas se muestra en el apartado 3.5.2. Sin embargo, la separación del ácido anacárdico utilizando estos métodos no ha resultado eficiente. La composición de los extractos obtenidos, en ambos casos, es muy similar a la composición del CNSL mostrado en el Tabla 3. En consecuencia, se abandona este procedimiento. Los porcentajes que se muestran en la Tabla 4, son calculados por porcentaje área de los cromatogramas obtenidos para las muestras resultantes de la separación con bicarbonato (ver apartado 3.5.2).

Tabla 5. Composición del residuo obtenido después de la separación con bicarbonato de sodio.

Componente mayoritario del CNSL	Método	
	Bicarbonato de sodio	Bicarbonato de sodio acuoso
Ácido anacárdico (%)	66.9	67.1
Cardol (%)	27.6	26.8
Cardanol (%)	5.5	6.1

4.2.3.- Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

En esta primera experiencia se aprovechan las propiedades de las resinas aniónicas para separar el ácido anacárdico del resto de componentes del CNSL (cardol y cardanol). Las resinas atrapan el anión anacardato y éste será desorbido posteriormente con una disolución de ácido clorhídrico, formando así el anacardo de sodio. Acidulando esta sal se obtendrá el ácido anacárdico. Este sencillo procedimiento permite obtener un resultado para definir qué tipo de resina de las

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

estudiadas es la más apropiada para desarrollar un método de separación del ácido anacárdico.

En el presente trabajo se dispone de dos resinas cortesía de Dow Chemical: resinas aniónicas DOWEX™ Marathon™ WBA (básicas débiles) y DOWEX™ Marathon™ MSA (básicas fuertes).

Se realizan dos tipos de experiencias. Una para saber qué proporción de resinas / CNSL se adoptará y la otra para comprobar si el método es efectivo y en qué margen de pH. Para ello, se sigue la metodología descrita en el apartado 3.5.3.

De esta experimentación se extraen dos resultados:

- 1) 15 g de resina aniónica débil DOWEX™ Marathon™ WBA adsorben todo el ácido anacárdico contenido en 5 g de CNSL disueltos en 30 mL de metanol al 95%, La CCF hecha en la fase metanólica no muestra rastros de ácido anacárdico. Cuando se utilizan sólo 5 o 10 g de resina, la adsorción no es completa.

Estos primeros resultados indican que al utilizar 15 g de resina se adsorben 0,223 g de ácido anacárdico/g de resina, cuando se utilizan 10 y 5 g de resina y la misma cantidad de CNSL se tienen en el sistema las concentraciones de 0,335 y 0,669 g de ácido anacárdico/g de resina, respectivamente. Por lo tanto, el límite de adsorción de la resina debería estar cerca de los 0,2 g de ácido anacárdico/g de resina. Este resultado se verifica posteriormente por medio de la construcción de la isoterma de adsorción.

- 2) La resina aniónica fuerte DOWEX™ Marathon™ MSA aparentemente no es efectiva para adsorber el ácido anacárdico. Las tres cromatografías de capa fina hechas a la disolución metanólica, una vez la mezcla ha estado en contacto con las resinas, muestran una mancha intensa de ácido anacárdico.

Una vez se ha detectado qué cantidad de resina se debe utilizar, se ha realizado el procedimiento completo para la separación del ácido anacárdico mediante resinas aniónicas (presentado en el apartado 3.5.3). Aunque en la primera experiencia se ha encontrado que la resina básica débil adsorbe el ácido de forma más selectiva con respecto al cardanol y al cardol, la experiencia se ha llevado a cabo con las dos

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

resinas ya que es posible que, aunque adsorbido menos, también pueda acabar dando ácido anacárdico aislado con alta pureza.

Los resultados demuestran que la purificación del ácido anacárdico no es viable con resinas básicas fuertes, debido a que la resina no presenta selectividad en la adsorción del ácido anacárdico; es decir, que también adsorbe a los fenoles. Además, parece que el proceso de regeneración no es adecuado para la resina básica fuerte, por lo que la separación no es buena y el rendimiento del proceso es inferior al mostrado por la resina básica débil. Estos resultados coinciden con lo expuesto por Tsunetaro & Mitsuo (1995). Con resina aniónica débil, en cambio, sí es viable separar el ácido anacárdico.

Para comprobar si la resina puede ser regenerada después de haber sido utilizada con disolventes orgánicos. Se ha repetido todo el proceso, pero esta vez utilizando resina básica débil ya utilizada. Los resultados confirman que el proceso admite la regeneración de la resina sin mayores inconvenientes.

El análisis por HPLC demuestra que la separación mediante resina aniónica débil proporciona un CNSL con un contenido del 80% en ácido anacárdico. El hecho de llevar la disolución a un pH entre 3 o 5 no afecta en la composición final, lo cual puede indicar que el pH, en el intervalo utilizado, no tiene una influencia significativa sobre el proceso de adsorción. Esto último se puede validar por medio de un diseño de experiencias para determinar las condiciones de proceso en columna de intercambio iónico (apartado 4.3.3).

La pureza con la que el ácido anacárdico es obtenido aún es baja, pero esto se explica debido a que el método aplicado en este apartado únicamente pretende determinar la viabilidad de utilizar un tipo de resina (básica fuerte o débil) para la separación de este compuesto. Sin embargo, la incorporación de una metodología adecuada para la separación puede mejorar sustancialmente la pureza del ácido anacárdico, como se demostrará en los apartados posteriores.

4.3.- Experiencias de adsorción discontinua con resinas de intercambio iónico

4.3.1.- Cinética del intercambio iónico

4.3.1.1.- Modelos matemáticos para la difusión por película y partícula

Para determinar los coeficientes de difusión, se procede a representar los resultados experimentales en las coordenadas de las ecuaciones Ec. 15 y 16 como se muestra en la Figura 15. Un mejor ajuste a la tendencia lineal puede indicar una mejor correspondencia de los datos experimentales con un modelo en particular. La Figura 15 muestra que el mecanismo de difusión por partícula se ajusta mejor a la tendencia lineal, proporcionando una pendiente de -0,227, un coeficiente de correlación, r^2 , de 0,985 y una suma de cuadrados residuales de 0,013, frente a unos valores de -0,307, 0,908 y 0,205, respectivamente, para el modelo de difusión en película. Se puede apuntar, pues, que muy probablemente, la adsorción esté controlada principalmente por el mecanismo de difusión en partícula.

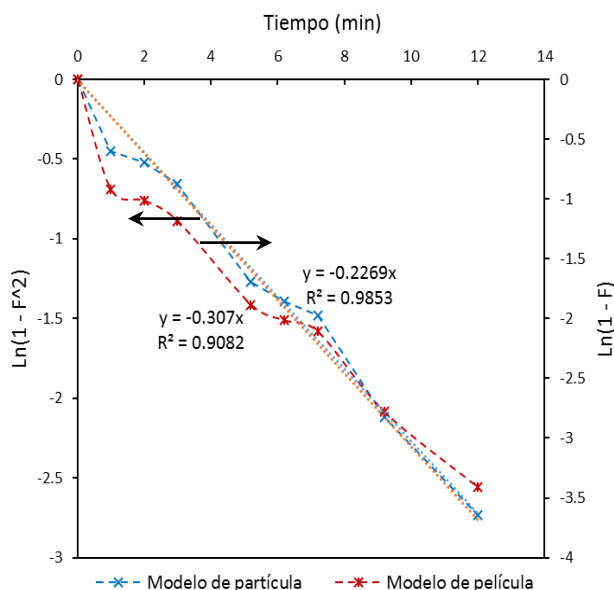


Figura 15. Ajuste lineal de los modelos matemáticos para la difusión por partícula y película.

4.3.1.2.- Ajuste matemático a los modelos de difusión por película y partícula

Como método alternativo para determinar el mecanismo de difusión de los iones, se procede a realizar un ajuste matemático de los datos experimentales de acuerdo con los dos modelos estudiados.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

En la Figura 16 se muestra el ajuste matemático de los datos experimentales con el modelo de difusión en partícula (Ec. 15) y de difusión en película (Ec. 16). Aparentemente y de nuevo, el modelo de difusión en partícula se ajusta mejor. Predice muy bien la saturación y no subestima la velocidad de transferencia de masa durante el experimento. En cambio, el modelo de película subestima siempre la velocidad de transferencia de masa.

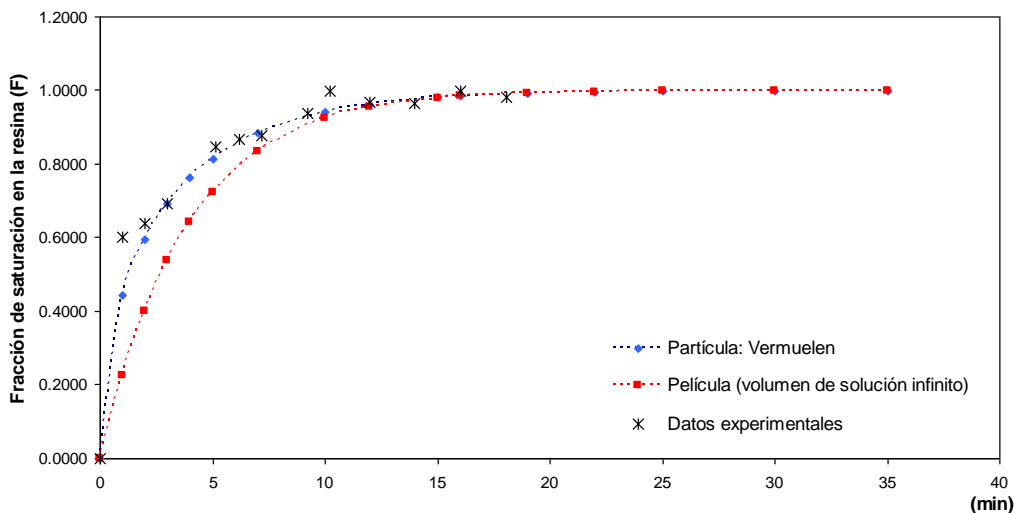


Figura 16. Ajuste de los datos experimentales al modelo de partícula y película.

Diferentes parámetros estadísticos han sido calculados para ambos modelos matemáticos (Tabla 6). Estos valores muestran que el mecanismo para la difusión por partícula posee un mejor coeficiente de correlación, un mayor valor de F y un menor error estándar para el cálculo y una menor suma residual de cuadrados.

Tabla 6. Parámetros estadísticos para el ajuste lineal del mecanismo por partícula y película.

Estadística	Modelo de partícula	Modelo de película
Pendiente	-0.23	-0.31
Coeficiente de correlación	0.99	0.91
Valor F	866.25	234.78
Error estándar para el cálculo	0.11	0.31
Grados de libertad	7.00	7.00
Suma residual de los cuadrados	0.09	0.79

Por lo tanto, en base a estos resultados y los obtenidos del ajuste matemático, se considera que el mecanismo de partícula es el que gobierna la difusión de los iones y predice mejor la velocidad de transferencia de iones en el proceso.

Por otro lado, los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente dentro del intervalo de predicción (PI) para ambos modelos. Sin embargo, en el intervalo de

confianza (CI) los datos se ajustan mejor al modelo de partícula. Estos resultados se reflejan en los valores del error cuadrático medio (MSE) para el modelo de partícula y película: 0,0023 y 0,0047, respectivamente. Por lo tanto, en base a estos resultados y los obtenidos del ajuste matemático se considera que el mecanismo que gobierna principalmente la difusión de los iones es por partícula.

4.3.1.3.- Determinación del mecanismo de difusión por la prueba interrumpida.

Para verificar de forma experimental el mecanismo que gobierna la difusión en el intercambio iónico (partícula o película), se realiza una prueba interrumpida (Lopes *et al.*, 2010) siguiendo la metodología descrita en el apartado 3.6.1 de la parte experimental. En la prueba interrumpida, la resina empleada en la adsorción es removida de la solución alcohólica de CNSL por un breve periodo de tiempo y luego es sumergida nuevamente. La pausa proporciona tiempo para que el gradiente de concentración en la partícula se equilibre. Posteriormente, la resina se introduce nuevamente en la solución alcohólica de CNSL. Si la difusión por partícula controla la difusión, la velocidad inmediatamente después de la inmersión es más grande que antes de la interrupción. Cuando la difusión por película controla la difusión, no existen gradientes de concentración en la partícula y la velocidad depende únicamente de las diferencias de concentración a través de la película. La interrupción no afecta esta diferencia y, por lo tanto, no tiene efecto sobre la velocidad (Parada *et al.*, 2010). Sin embargo, las conclusiones algunas veces pueden ser ambiguas (Helfferich, 1962).

Los datos obtenidos de la prueba interrumpida y no interrumpida se muestran en la Figura 17 y se observa que para ambas pruebas existe (después de la interrupción) una pequeña diferencia entre las concentraciones de ácido anacárdico. Sin embargo, esta diferencia es menor que el error experimental, por lo que este método no indica un mecanismo de forma concluyente.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

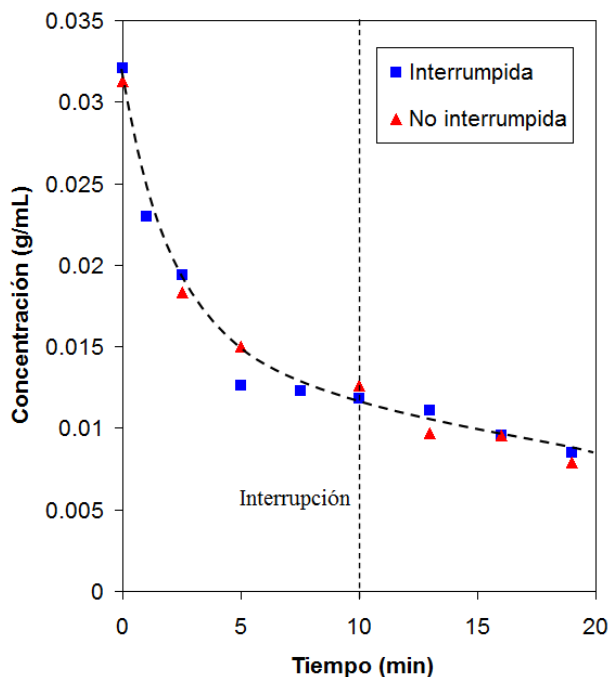


Figura 17. Comparación entre la curva interrumpida/no interrumpida para el ácido anacárdico.

4.3.1.4.- Efecto de la temperatura sobre la cinética del intercambio iónico

Las experiencias en este apartado se realizan a diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C), pero sin alcanzar una temperatura que pueda iniciar la descarboxilación del ácido anacárdico. En la Figura 18 se observa que los resultados obtenidos a diferentes temperaturas son prácticamente idénticos y no muestran ninguna tendencia clara. Esto sugiere que la temperatura, al menos en el margen estudiado, tiene una influencia poco significativa sobre la velocidad de adsorción del ácido anacárdico.

Los coeficientes de difusión a diferentes temperaturas se estiman con las ecuaciones Ec. 13 y Ec. 16 y se muestran en la Tabla 7. Se observa que los tres coeficientes de difusión calculados por el mecanismo de partícula están en el mismo orden de magnitud y variando en el intervalo de $[1,1 \times 10^{-05} - 1,9 \times 10^{-05}]$ cm^2/min . Estos valores tienen buena correspondencia con los valores mostrados en el trabajo de Chourio *et al.* (1997) en la separación de fenol sobre una resina Amberlita XAD 4 y se encuentran en el mismo orden de magnitud que los mostrados por Aboul-Magd (2012) para diferentes sistemas.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

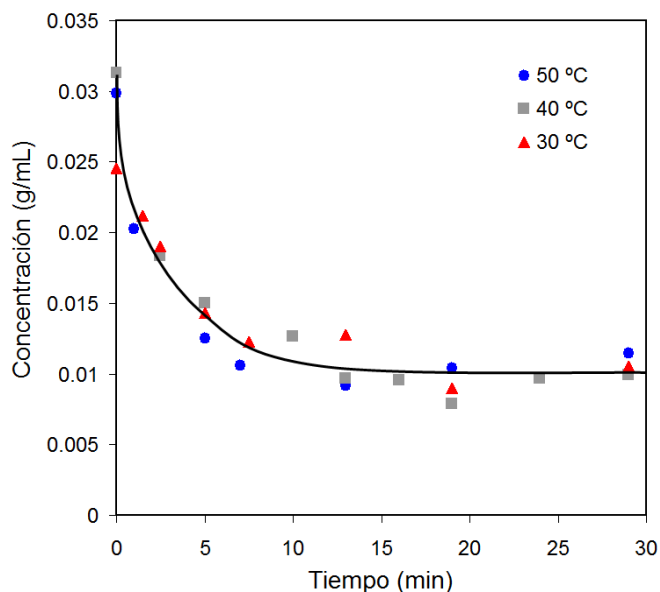


Figura 18. Influencia de la temperatura en la transferencia del ácido anacárdico a la resina en el rango de temperatura estudiado.

Los coeficientes de difusión calculados a diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C) se pueden correlacionar a una línea recta mediante la Ec. 20. La pendiente de la recta permite obtener la energía de activación aparente (E_a), y el intercepto, la constante pre-exponencial D_0 .

Los valores calculados de la energía de activación aparente y la constante pre-exponencial se utilizan para el obtener la entropía de activación (ΔS^*) y la entalpía de activación aparente (ΔH^*) mediante las Ec. 21 y 22, respectivamente.

En la Tabla 7 se muestran los coeficientes de difusión, energía de activación y parámetros termodinámicos para diferentes temperaturas (30, 40 y 50°C). Los valores de entalpía de activación mostrados en la Tabla 7 indican que el proceso de intercambio iónico es endotérmico y los valores negativos de entropía de activación indican que no hay cambios significativos en la estructura interna del material adsorbente [Abdel-Aleem y Omaila (2012)]. También, a partir de los resultados obtenidos por I-Hsien *et al.* (2007), se puede inferir que los valores negativos de entropía indican una disminución de la aleatoriedad en la interfase solución-resina durante el intercambio iónico.

Tabla 7. Energía de activación, Coeficientes de difusión y parámetros termodinámicos a diferentes temperaturas.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

T (K)	$D_0 \times 10^3$ (cm ² /min)	E_a (kJ/mol)	$D \times 10^5$ (cm ² /min)	$-\Delta S^* \times 10^2$ (kJ/mol.K)	ΔH^* (kJ/mol)
303	77.3	22.3	1.1	2.9	19.8
313			1.5	2.9	19.7
323			1.9	3.0	19.6

De acuerdo con todas las teorías, los coeficientes de difusión muestran un incremento en la difusión de los iones ácidos con la temperatura. Sin embargo, en este caso, la variación es poco significativa, debido a que el proceso de transferencia de iones, así como los procesos de transferencia de masa, presenta valores bajos de energía de activación aparente. Según Helfferich (1995), estos valores se encuentran en el intervalo de 12,6 a 41,8 kJ/mol y, según Cáceres (2007), están en el margen de 5 a 20 kJ/mol. Esto provoca que la influencia de la temperatura sea poco significativa (Wilkinson, 2000). Como puede observarse en la Tabla 7, el valor de energía de activación aparente obtenido en este trabajo (22,3 kJ/mol) se encuentra dentro de los intervalos indicados en la bibliografía y su bajo valor indica un proceso de fisisorción (Nollet *et al.*, 2003). I-Hsien *et al.* (2007) y Aboul-Magd *et al.* (2012) han obtenido energías de activación (en procesos de adsorción) congruentes con los valores obtenidos en este trabajo, estudiando la adsorción de iones de metales (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺ y Na⁺) sobre Amberlite IR - 120 y Lewtite S-100, respectivamente. Otros autores han obtenido valores cercanos a los calculados en este trabajo, estudiando la adsorción de fenoles sobre una resina de intercambio iónico básica fuerte Wofatit SBW (Boeva *et al.*, 1980) y obtención de ácido lactobiónico a partir de su sal de sodio por intercambio iónico con una resina Amberlite FPC23 H (Gutiérrez *et al.*, 2015).

4.3.1.5.- Efecto de la relación de fases sobre la cinética del intercambio iónico.

Las experiencias en este apartado se realizan a diferentes relaciones de masa "M" (0,6, 0,8 y 1,0 g CNSL/g resina) y concentraciones ácido anacárdico (0,047, 0,063 y 0,078 g/mL). En la Figura 19 se observa que los datos a diferentes relaciones másicas muestran que la velocidad de transferencia de masa disminuye cuando la concentración aumenta.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

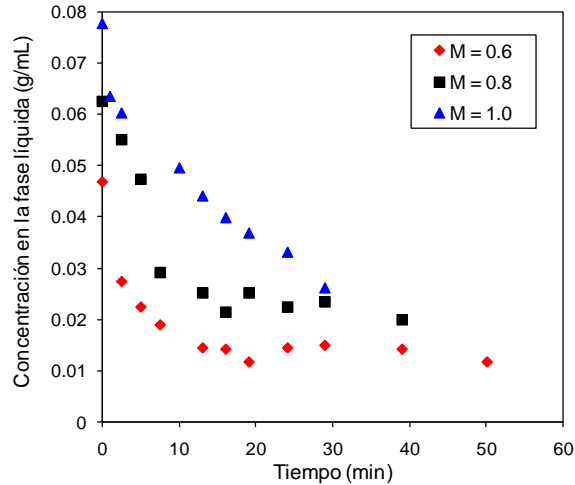


Figura 19. Variación en el tiempo de la concentración de ácido anacárdico en la fase líquida, para tres concentraciones: 0,6, 0,8 y 1,0 g CNSL/g resina.

Los valores de la fracción de resina saturada en función del tiempo, $F_i(t)$, frente al tiempo se correlacionan mediante la Ec. 16 y los valores resultantes se muestran en la Figura 20, los cuales fueron calculados por el modelo de partícula y siguiendo el procedimiento descrito en el apartado de teoría. Los resultados muestran que una mayor relación de fases líquido-sólido implica una menor pendiente, lo que se refleja en el valor de los coeficientes de difusión calculados: $1,00 \times 10^{-5}$, $8,04 \times 10^{-6}$ y $3,41 \times 10^{-6}$ cm^2/min , para 0,6, 0,8 y 1,0 g CNSL/g resina, respectivamente. La variación en los coeficientes de difusión permite establecer que la influencia de la concentración sobre la cinética del intercambio iónico es mayor que la de la temperatura. Un incremento en la temperatura de 30 a 50 °C produce que el coeficiente de difusión incremente en un factor de 2,3, en cambio, un incremento en la relación de fases líquido-sólido de 0,6 a 1,0 g CNSL/g resina produce un incremento en un factor de 2,9.

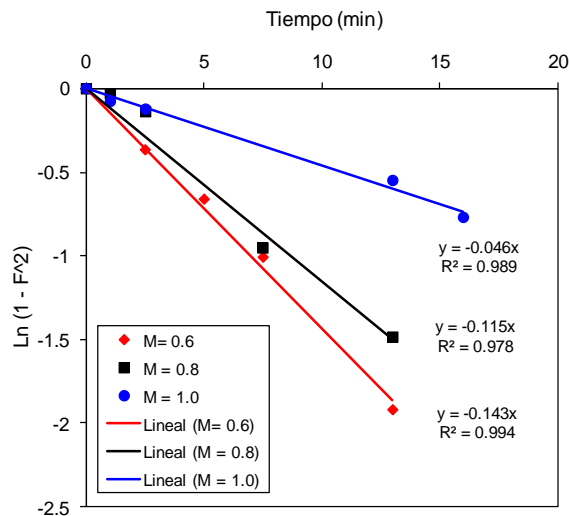


Figura 20. Ajuste lineal de la fracción de saturación en la resina, para tres relaciones de fases: 0,6, 0,8 y 1,0 g CNSL/g resina.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Estos resultados indican que, en el intervalo de relaciones de fase estudiado, el valor de 0,6 g CNSL/g resina, produce la mayor velocidad de transferencia de masa en el proceso de intercambio iónico estudiado, con un valor de coeficiente de difusión de $1,00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$. Aparentemente, este comportamiento sugiere que a valores de relación de fases superiores a 0,6 g CNSL/g resina, se introducen al sistema una mayor cantidad de compuestos que interfieren en la difusión de los iones del ácido, pero que no compiten por los sitios activos en la resina. El efecto resultante es una reducción del acceso de los iones a los poros del adsorbente y a los sitios de intercambio, generando una menor capacidad de adsorción en la resina y una menor difusión de los iones. Un comportamiento similar lo muestran los resultados obtenidos por Rowe *et al.* (1999). En su trabajo, los autores muestran una fuerte dependencia de los parámetros cinéticos con la relación de fases. Según los autores, la capacidad cinética (g de sorbato/L de adsorbente) permanece constante para un intervalo de valores de relación de fases, pero decrece rápidamente para relaciones de fases superiores o inferiores a este intervalo. Por lo tanto, el incremento de relación de fases a valores muy altos puede generar una menor difusión de los iones y en consecuencia una reducción en la capacidad cinética del sistema.

4.3.2.- Equilibrio del intercambio iónico

4.3.2.1.- Modelos de isotermas

El equilibrio de intercambio iónico para el ácido anacárdico es estudiado a 30°C; y los datos experimentales son analizados por modelos de isotermas de dos parámetros (Langmuir, Freundlich y Elovich), tres parámetros (Langmuir/Freundlich) y cuatro parámetros (Baudul).

Los coeficientes de las ecuaciones para los modelos de isoterma de dos parámetros se obtienen por regresión lineal (Chen, 2013). Los modelos de isoterma con tres o con cuatro parámetros se ajustan por regresión no lineal. La Tabla 8 muestra los valores de los coeficientes obtenidos y los porcentajes de error promedio (APE) respectivos, los cuales son obtenidos con la Ec. 29.

$$APE(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{(q_e)_{\text{experimental}} - (q_e)_{\text{predicho}}}{(q_e)_{\text{experimental}}} \right|}{N} \quad (\text{Ec. 29})$$

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Tabla 8. Constantes calculadas para los modelos de isotermas de dos, tres y cuatro parámetros.

Modelo	Constantes				APE (%)	Parámetros
Langmuir	$q_m = 276.740$	$b = 1.343$			7.75	
Freundlich	$K_F = 106.570$	$n = 2.253$			20.56	2
Elovich	$q_m = 93.458$	$K_e = 5.570$			13.96	
Langmuir/ Freundlich	$q_{mLF} = 254.202$	$K_{LF} = 2.390$	$m_{LF} = 1.612$		7.30	3
Baudul	$q_{mo} = 974.559$	$b_o = 0.264$	$x = -2.582$	$y = 1.574$	6.79	4

La Figura 21 muestra los datos experimentales y las curvas ajustadas. Entre los modelos de dos parámetros el mejor ajuste con los datos experimentales sigue el siguiente orden Langmuir > Elovich > Freundlich. Por lo tanto, la isoterma que presenta el mejor ajuste (7.75% de error) entre los modelos de dos parámetros, es la isoterma de Langmuir. Los modelos de isoterma de tres y cuatro parámetros muestran un mejor ajuste con los datos experimentales, como generalmente se encuentra en la literatura. La forma de las isotermas predichas por el modelo de Langmuir/Freundlich y Baudul es esencialmente la misma y los porcentajes de error muestran una variación poco significativa entre ellos (ver Tabla 8). Aparentemente, la ecuación de cuatro parámetros no incorpora una mejora significativa al ajuste con los datos experimentales, en relación al modelo de tres parámetros. Sin embargo, de los modelos estudiados en este trabajo, es el modelo de isoterma de Baudul el que mejor se ajusta al comportamiento de los datos experimentales, mostrando un menor porcentaje de error (6.79%) y una mejor predicción del valor experimental en el equilibrio, como se muestra posteriormente.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

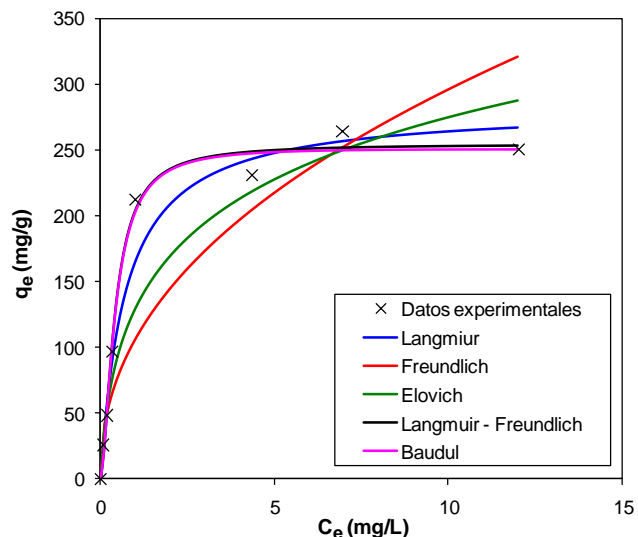


Figura 21. Predicción de los modelos de isoterma para el sistema ácido anacárdico - resina básica débil Marathon WBA, para 30 °C.

Por otro lado, el valor de q_m determinado a través de la transformación lineal de la ecuación Elovich (Ec. 9), es inferior a la cantidad experimental adsorbida en el equilibrio. Esto sugiere, que la suposición cinética, en la que los sitios de adsorción se incrementan exponencialmente con la adsorción (adsorción multicapa), no se ajusta a los datos experimentales en el rango de concentración estudiado. Esto es coincidente con el hecho que el modelo de monocapa de Langmuir se ajuste mejor al comportamiento de los datos experimentales. Por lo tanto, el modelo de isoterma de Elovich es incapaz de describir la isoterma de adsorción para el sistema ácido anacárdico sobre la resina WBA.

Finalmente, el valor de la capacidad máxima de adsorción predicho por el modelo Langmuir/Freundlich (253 mg/g) es menor que el calculado por el modelo de Elovich (288 mg/g), Langmuir (261 mg/g) y Freundlich (321 mg/g), pero es tan alto como el valor experimental (250 mg/g). Por lo tanto, el modelo de isoterma de Elovich, Langmuir y Freundlich sobreestiman el equilibrio del proceso de adsorción. Por otra parte, el valor de la capacidad máxima de adsorción predicho por el modelo de Baudul (251 mg/g) es esencialmente el mismo valor que la capacidad de adsorción máxima experimental (250 mg/g).

4.3.3.- Diseño factorial de experiencias

4.3.3.1.- Determinación de los factores y niveles

Para determinar las condiciones óptimas de operación en la adsorción del ácido anacárdico sobre la resina básica débil Marathon WBA, se utiliza un diseño de experiencias 2^3 con un punto central y dos replicas en dicho punto. Los experimentos se desarrollan en orden aleatorio y los resultados son analizados con el *software* Minitab V.17.

Un esquema del modelo planteado para el diseño de experiencias se muestra en la Figura 22. Para el punto central ubicado en (0,0,0) se planifican dos replicas, como se menciona anteriormente; y para todas las otras experiencias se planifica una réplica.

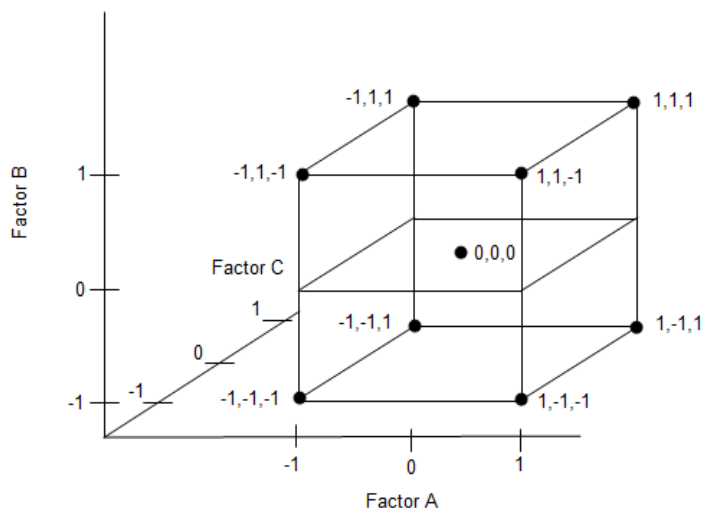


Figura 22. Esquema del diseño experimental 2^3 con replica en el punto central.

Los factores seleccionados para el diseño de experiencias son el pH, temperatura y la relación másica CNSL/resina. La selección de los niveles para los factores (Tabla 9) se realiza en base a los bajos costos de operación y a las propiedades fisicoquímicas de la resina y los reactivos. El nivel bajo de pH es el valor de pH original de la solución alcohólica de CNSL y el nivel alto (pH = 7) es el máximo valor de operación recomendado por el fabricante de la resina. El nivel bajo de temperatura es la temperatura promedio (30 °C) en la región donde las pequeñas industrias procesadoras de semilla de marañón operan (Departamento de San Vicente, El Salvador). El nivel alto de temperatura (50 °C) se selecciona a una temperatura francamente debajo del punto de ebullición del etanol (78 °C), debido a que temperaturas superiores requieren un condensador y un sistema de calentamiento

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

para la columna de intercambio iónico que podría incrementar los costos del proceso. Los niveles para la relación másica CNSL/resina (0,6, 0,8 y 1,0 g CNSL/g resina) se seleccionan en congruencia con experimentos preliminares. El valor de los factores en el punto central es la media aritmética entre los niveles alto y bajo.

Tabla 9. Factores y niveles utilizados en el diseño factorial 2³

Factores	Niveles			Unidades
	-1	0	1	
A: pH	5	6	7	N.A.
B: Temperatura	30	40	50	°C
C: Relación CNSL/resi	0,2	0,4	0,6	g CNSL / g resin

La función respuesta para este diseño factorial es definida como la concentración de ácido anacárdico adsorbido sobre la resina (mg de ácido anacárdico/g de resina). Con la función respuesta, los factores y los niveles ya definidos se procede a generar en orden aleatorio la matriz de experiencias (ver Tabla 10).

Las dos últimas columnas de la Tabla 10 muestran la adsorción del ácido anacárdico obtenido experimentalmente para cada ensayo. Los niveles codificados (± 1) para cada factor se muestran en las columnas 3–5 y en las columnas 1–2 se muestra el orden estándar y de corrida para cada experiencia desarrollada, respectivamente. La codificación para los factores es la siguiente: A= pH, B= Temperatura y C= Relación CNSL/resina.

Las filas 1–3 y 5–9 corresponden al diseño factorial 2³. Las filas 4 y 10 corresponde a las dos réplicas desarrolladas en el punto central (codificadas como 0), estas con el propósito de estimar el efecto de la curvatura global.

Tabla 10. Factores del diseño de experiencias con sus respectivos niveles, orden de corrida y respuesta obtenida.

Orden estándar	Orden Corrida	Factores			Abs.	Respuesta ¹
		A	B	C		
3	1	-1	1	-1	0,008	68,05
4	2	1	1	-1	0,067	56,14
8	4	1	1	1	0,685	95,60
10	4	0	0	0	0,230	103,71
2	5	1	-1	-1	0,100	49,48
6	6	1	-1	1	0,264	180,61
5	7	-1	-1	1	0,439	145,27
1	8	-1	-1	-1	0,010	57,65
7	9	-1	1	1	0,502	132,55
9	10	0	0	0	0,224	104,92

¹mg ácido anacárdico/g resina

4.3.3.2.- Determinación de las condiciones de operación

La significación de los factores en el modelo de regresión se determina a través de un análisis de varianza (ANOVA). Con el objetivo de determinar la importancia de los factores sobre la respuesta, se aplica la prueba del valor- p y la distribución F, usando un nivel de significación de $\alpha = 0,01$ y $F_{0,01(1,1)} = 4.052$. Los resultados generados por Minitab V.17 indican que la relación CNSL/resina tiene significación estadística sobre el proceso de adsorción del ácido anacárdico ($p = 0,005$, efecto: 80,7), la temperatura no tiene significación estadística en el intervalo estudiado ($p = 0,019$, efecto: -20,2) y que el pH ($p = 0,0741$, efecto: -5,4) tampoco tiene significación estadística en el intervalo de pH estudiado.

Con respecto a las interacciones de dos factores, se observa que la interacción "pH-temperatura" ($p = 0,020$, Efecto: -19,0) tiene aproximadamente la misma significación estadística que el factor temperatura. La interacción "temperatura-relación CNSL/resina" ($p = 0,013$, Efecto: -28,7) muestra una alta significación estadística sobre el proceso de adsorción debido a la combinación de los dos factores que tienen mayor efecto sobre la respuesta. La interacción "pH-relación CNSL/resina" no es estadísticamente significativa ($p = 0,083$, Efecto: 4,6). En base al análisis anterior, se concluye que el factor que tiene la mayor influencia sobre la respuesta es la relación CNSL/resina. El segundo término con mayor significación es la interacción "temperatura-relación CNSL/resina".

Los resultados experimentales fueron ajustados a un modelo lineal, obteniéndose la siguiente expresión codificada para la respuesta (Y):

$$Y = 98.169 - 10.083B + 40.339C - 14.349BC \quad r^2 = 0.96$$

El reporte de resultados generado por Minitab v.17 indica que el efecto de la curvatura no es estadísticamente significativo (valor $p = 0,071$) a un nivel de confianza del 99%. Por lo tanto, un modelo lineal es adecuado para representar los datos experimentales.

Adicionalmente, la superficie de respuesta de la Figura 23 indica que para el nivel bajo de temperatura (30 °C), la adsorción del ácido anacárdico sobre la resina se incrementa con el incremento de la relación CNSL/resina. En el nivel alto de temperatura (50 °C), un efecto similar es observado, pero en este caso, únicamente hay un incremento moderado en la adsorción del ácido anacárdico con la relación

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

CNSL/resina. Esto es debido a una interacción con efecto negativo, probablemente causado por la generación de reacciones de polimerización.

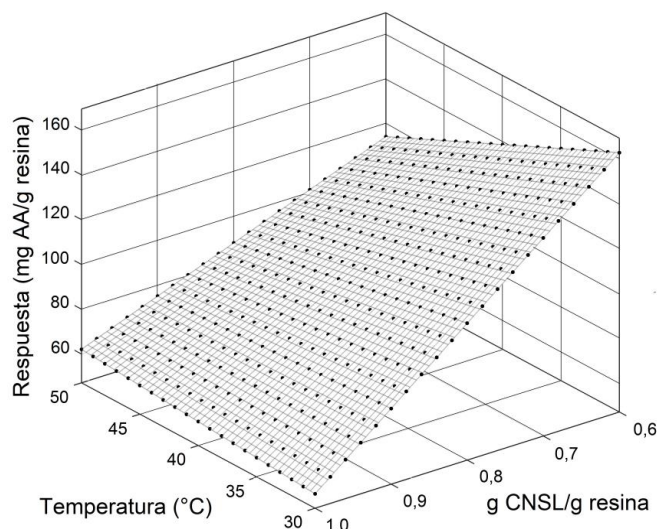


Figura 23. Superficie de respuesta para la interacción "temperatura-relación CNSL/resina". La respuesta para este diseño de experimentos se define como mg de ácido anacárdico (AA)/ g resina.

La relación CNSL/resina tiene una gran influencia en la respuesta cuando está en el nivel bajo (0,6 g CNSL/g resina). La interacción "temperatura-relación CNSL/resina" muestra una mayor influencia cuando la temperatura y la relación CNSL/resina están ambas en el nivel bajo (30 °C y 0,6 g CNSL/g resina, respectivamente). El nivel bajo de pH se puede utilizar, debido a que el efecto del pH no es estadísticamente significativo. Los valores óptimos de operación y la contribución a la respuesta por cada factor e interacción son mostrados en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de operación para el intercambio iónico del ácido anacárdico/resina WBA.

Factor / interacción	Contribución a la respuesta (%)	Valor óptimo del factor
A	3,4	5,3 (pH de la solución)
B	12,6	30 °C (aprox. temp. ambiente)
C	51,4	0,6 g CNSL/g resina
AxB	11,9	
AxC	17,9	
BxC	2,9	

4.4.- Experiencias en columna de lecho fijo con resinas de intercambio iónico

4.4.1.- Curva de ruptura para resina fresca

La curva de ruptura se obtuvo según la metodología descrita en el apartado 3.7.1 de la parte experimental de este trabajo. La concentración del ácido anacárdico (C) en la

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

descarga de la columna se obtuvo para diferentes tiempos en un período de 80 min, cada uno de estos valores se divide por la concentración de ácido en la solución cargada a la columna ($C_0=0,0086$ g/mL). La curva de ruptura (Figura 24) se construye a partir de la variación de los cocientes (C/C_0) contra el tiempo.

La cantidad total retenida de ácido anacárdico por unidad de masa de resina a lo largo del experimento, se puede calcular con la curva de ruptura y la Ec. 30:

$$q = \frac{C_0 Q}{m_r} \int_0^{t_{\text{saturación}}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Ec. 30}$$

Donde q es la concentración promedio de ácido anacárdico en la resina, Q es el caudal volumétrico, m_r es la masa de resina y $t_{\text{saturación}}$ el tiempo para el que se da la saturación de la resina.

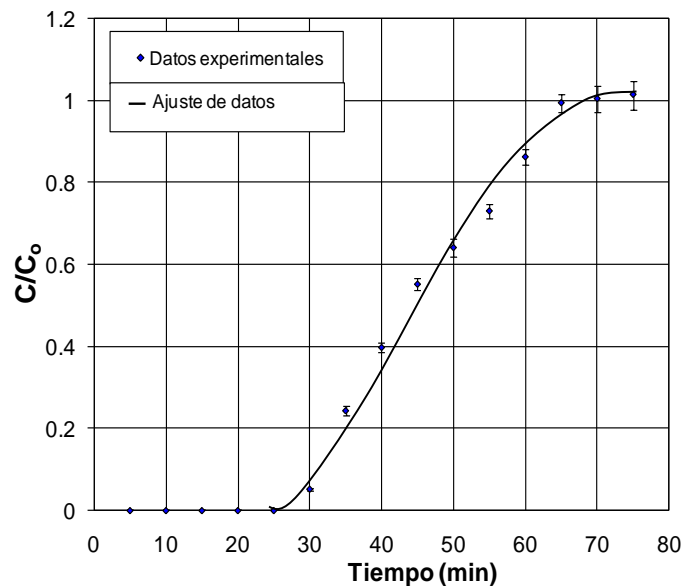


Figura 24. Curva de ruptura para el sistema: ácido anacárdico - resina básica débil (Marathon™ WBA). Se utiliza resina fresca a 30 °C y flujo volumétrico de 2 mL/min.

La Figura 24 muestra como a 30 min la concentración del ácido anacárdico en el efluente de la columna alcanza el 5 % de la concentración de la solución cargada a la columna. También se observa que cerca de los 70 min. de operación la resina se satura.

La cantidad total de ácido anacárdico adsorbido hasta el punto de saturación se puede calcular a partir de la Figura 24, la Ec.30 y las condiciones a las cuales se realiza el

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

experimento: $t_{\text{saturación}} = 75$ min, $Q = 2$ mL/min, $m_r = 3$ g y humedad de la resina 55%. El resultado es 0,258 g ácido anacárdico/g resina (0,573g ácido anacárdico/g resina seca).

De igual forma se puede obtener la cantidad de ácido anacárdico adsorbido para un punto de ruptura de C/C_o igual a 0,05. El valor calculado para esta nueva condición genera un resultado de 0,38 g ácido anacárdico/g resina (0,71 g ácido anacárdico/g resina seca). Además, el tiempo de ruptura es importante para la viabilidad del proceso a escala industrial, ya que un tiempo de ruptura bajo (25 min) permite generar ciclos de trabajo más cortos y procesar mayores cantidades de solución.

Finalmente, con los dos resultados anteriores se puede determinar la fracción de resina utilizada para el tiempo de que se alcanza el punto de ruptura ($C/C_o = 0,05$). La relación de estos valores indica que un 66,4 % de la resina ha sido utilizada al momento de llegar al punto de ruptura. La longitud de lecho no utilizado (L_{nu}) se obtiene a partir de la longitud total del lecho ($L_T = 2$ cm) y la fracción de resina utilizada ($X_{res} = 0,664$), como se muestra a continuación:

$$L_{nu} = L_T(1 - X_{res}) = 2 \text{ cm} \times (1 - 0,664) = 0,672 \text{ cm}.$$

El resumen de los resultados obtenidos se muestra en la Tabla 12:

Tabla 12. Parámetros obtenidos de la curva de ruptura para el ácido anacárdico a 30 °C y utilizando resina fresca.

Parámetro	Valor	Unidad
Densidad de la resina	0,31	g/cm ³
Humedad de la resina	55	%
Velocidad de la solución alimentada	$6,79 \times 10^{-2}$	cm/s
Tiempo de saturación	1,17	h
Tiempo de ruptura	0,5	h
Logitud total de lecho	2,00	cm
Flujo másico	0,21	g solución/h·cm ²
Cantidad de adsorbato en la saturación	0,26	g adsorbato/g resina
Cantidad de adsorbato en el punto de ruptura	0,17	g adsorbato/g resina
Cantidad de adsorbato en el punto de ruptura	0,17	g adsorbato/g resina
Fracción de lecho utilizado hasta la ruptura	0,66	N/A
Longitud de lecho no utilizado	0,67	cm

Para evaluar la eficiencia del proceso, la curva de ruptura (ver Figura 25) se divide en tres áreas asociadas con la capacidad de adsorción de la resina (Cren *et al.*, 2009).

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

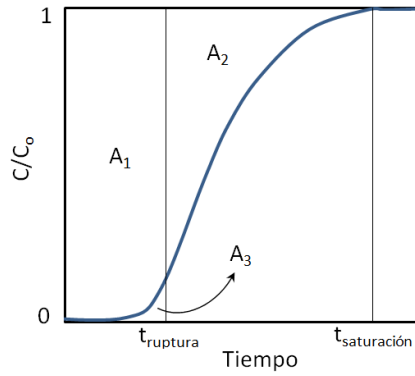


Figura 25. Curva de ruptura genérica dividida en tres zonas para evaluar la eficiencia del proceso.

El área A_1 está relacionada con la capacidad de la resina hasta el punto de ruptura ($t_{ruptura}$), definido anteriormente para $C/C_0 = 0,05$. El área A_2 , entre $t_{ruptura}$ y $t_{saturación}$ ($C/C_0 = 1$), está relacionada con la capacidad de la resina que no es usada eficientemente. El A_3 está relacionada con la cantidad de soluto no adsorbido y que deja la columna antes del punto de ruptura. En base a las áreas se pueden calcular dos tipos de eficiencias definidas por la Ec. 31 y 32.

$$\eta_r = \frac{Q \cdot C_0 \cdot [t_{ruptura} - \int_0^{t_{ruptura}} (C/C_0) dt]}{Q \cdot C_0 \cdot t_{ruptura}} = \frac{A_1}{A_1 + A_3} \quad \text{Ec. 18}$$

$$\eta_u = \frac{Q \cdot C_0 \cdot [t_{ruptura} - \int_0^{t_{ruptura}} (C/C_0) dt]}{Q \cdot C_0 \cdot [t_{saturación} - \int_0^{t_{saturación}} (C/C_0) dt]} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad \text{Ec. 19}$$

Las fórmulas para cada una de las áreas se expresan como:

$$A_1 = Q \cdot C_0 \cdot \int_0^{t_{ruptura}} (1 - C/C_0) \cdot dt$$

$$A_2 = Q \cdot C_0 \cdot \int_{t_{ruptura}}^{t_{saturación}} (1 - C/C_0) \cdot dt$$

$$A_3 = Q \cdot C_0 \cdot t_{ruptura} - A_1$$

Donde η_r es la eficiencia en la eliminación de soluto hasta el punto de ruptura, η_u es la eficiencia en la utilización de la resina hasta el punto de ruptura, Q es el caudal volumétrico, C_0 es la concentración de ácido anacárdico en la solución alimentada y C es la concentración del ácido anacárdico en el efluente de la columna.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Se observa una alta eficiencia en la remoción del ácido anacárdico ($\eta_r = 98,8\%$), que indica una alta selectividad de la resina hacia este adsorbato y una alta capacidad de adsorción de la resina. La eficiencia en la utilización de la resina ($\eta_u = 65,2\%$) muestra que más de la mitad de la resina contenida en el lecho es utilizada en forma eficiente. Estos valores tienen buena correspondencia con los presentados por Cren *et al.* (2009) para el sistema de adsorción: ácido oleico y resina aniónica Amberlyst A26 OH. Inclusive el porcentaje de utilización obtenido en este trabajo es ligeramente superior al valor promedio reportado por estos autores (56,8%).

4.5.- Curva de ruptura para resina regenerada

En este apartado se utiliza una resina regenerada (cinco ciclos) con el propósito de verificar qué efecto tiene el proceso de regeneración sobre la eficiencia en la retención del ácido anacárdico y en la eficiencia de utilización de la resina. Además, se verifica el efecto que tiene el incremento de la temperatura sobre la curva de ruptura y la cinética del intercambio iónico para el caso de la resina regenerada.

Las curvas de ruptura obtenidas con resina regenerada a 30 y 40 °C se muestran en la Figura 26. Se observa que el punto de ruptura se alcanza a los 54 min y la saturación de la resina a los 130 y 150 min, para la resina a 30 y 40 °C, respectivamente.

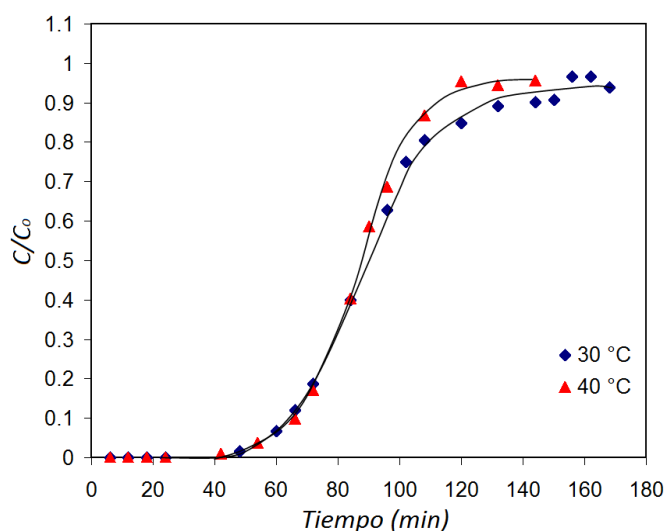


Figura 26. Curva de ruptura para el ácido anacárdico a 30 y 40 °C, utilizando un lecho de resina regenerada de 5 cm de longitud.

A partir de la Figura 27, se obtiene que la eficiencia en la utilización de la resina (regenerada) para la curva a 30 °C (68,9%) es muy similar al valor obtenido para la curva a 30°C utilizando resina fresca (65,2%). Con respecto a la eficiencia en la remoción del soluto, para la resina regenerada a 30 °C se obtiene un valor de 98,2%,

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

el cual también es muy similar al 98,8% obtenido para la resina fresca a 30 °C, por lo que la regeneración de la resina no influye significativamente sobre la eficiencia en la remoción del soluto y la utilización de la resina, indicando que las propiedades de adsorción de la resina aún se conservan bastante bien después de 5 ciclos de regeneración.

Con respecto a las curvas de ruptura que utilizan resina regenerada a diferentes temperaturas, se observa que la eficiencia en la remoción del soluto para ambos casos es del 98,2%, debido a que no existe una variación significativa en el punto de ruptura para ambas curvas. Por otra parte, la curva de ruptura para la resina (regenerada) a 40°C muestra un incremento en la utilización de la resina (76,4%), en comparación con la curva de ruptura para la resina (regenerada) a 30°C, lo que indica que el incremento de la temperatura influye de forma favorable sobre la eficiencia del proceso de transferencia de masa y una mejora en el uso de la resina, lo que es congruente con la zona de transferencia de masa más estrecha que se observa para la curva a 40 °C y el incremento en el coeficiente de difusión mostrado en la Tabla 8.

Por otro lado, el incremento de temperatura parece no afectar al punto de ruptura para las curvas de ruptura con resina regenerada a 30 y 40 °C, pero si influye en el periodo de tiempo requerido para saturar la resina, el cual se reduce en un 13.3 %. En la Tabla 13 se muestran las eficiencias para las tres curvas de ruptura estudiadas.

Tabla 13. Eficiencias para el proceso de adsorción a diferentes temperaturas, con resina fresca y regenerada.

Resina	Temperatura (°C)	η_r (%)	η_u (%)
Fresca	30	98,8	65,2
Regenerada	30	98,2	68,9
Regenerada	40	98,2	76,4

4.6.- Proceso de separación en lecho fijo

4.6.1.- Escalamiento de experimento de columna.

Con el propósito de verificar los resultados obtenidos en El Salvador, se realizó un escalado del experimento en los laboratorios de IQS School of Engineering en Barcelona, España. Para el escalado, se toman como criterios de diseño la velocidad superficial (que debe permanecer constante) y el volumen de resina. Además, se consideró que la longitud del lecho no utilizado (L_{nu}) permanece constante, lo que implica que la zona de transferencia de masa también permanece constante.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

El montaje experimental está constituido por una bomba de jeringa, una válvula, un colector de muestras y una columna de vidrio de 1 cm de diámetro interno, 15 cm de longitud y placas porosas en la parte inferior y superior de la misma. El esquema del montaje se muestra en la Figura 27. La válvula instalada ofrece la posibilidad de realizar el lavado a contracorriente o a cocorriente, para verificar qué configuración es la más apropiada para el proceso.

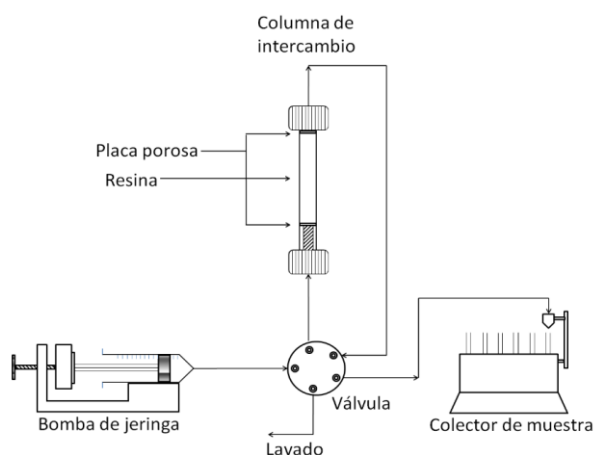


Figura 27. Esquema del montaje experimental utilizado para los ensayos de separación del ácido anacárdico y regeneración de la resina (elaboración propia).

Una comparación entre las cantidades utilizadas en la columna original (utilizada en El Salvador) y la columna nueva (utilizada en Barcelona) se muestra en la Tabla 15. Puede observarse como los caudales disminuyen y como la velocidad superficial permanece constante en un valor de 0,3 m/s.

Tabla 14. Comparación de parámetros de operación para el cambio de escala.

Cantidad	Columna		Unidades
	original	pequeña	
Longitud de lecho	6	5	cm
Diámetro	2.5	1	cm
Caudal de carga	1.5	0.24	mL/min
Caudal de proceso*	3	0.48	mL/min
Masa de resina	19	2.43**	g
Velocidad superficial	0.3	0.3	cm/s

*Caudal de lavado, pretratamiento, desorción y regeneración.

** En base a la longitud de columna de 5 cm.

A continuación, se describen los resultados obtenidos en diferentes experiencias, las cuales se han realizado en los laboratorios de IQS, con el objetivo de verificar los posibles ciclos de regeneración de la resina de intercambio iónico, teniendo en cuenta que la capacidad de adsorción de la resina no disminuya sustancialmente. Estos

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

resultados permitirán validar la información generada en El Salvador y verificar que el cambio de escala del experimento se ha realizado con los parámetros apropiados. Además, las pruebas de laboratorio permiten verificar la cantidad correcta de reactivos en cada etapa del proceso, así como el porcentaje de recuperación del ácido y su pureza. Las condiciones de operación determinadas previamente por el diseño factorial se utilizan para desarrollar estas experiencias en columna de lecho fijo.

El proceso de separación del ácido anacárdico por columna de intercambio iónico está constituido por las siguientes etapas:

4.6.2.- Carga de la columna

Después de realizado el pretratamiento de la resina (apartado 3.7.4), la columna se carga con la solución de CNSL y se recolectan muestras del efluente. Las muestras analizadas indican que a partir de los 26 min de iniciado el experimento de adsorción, los fenoles (cardol y cardanol) comienzan a ser registrados en el efluente de la columna a una longitud de onda de 280 nm. A partir de este momento, la concentración de fenoles se incrementa hasta llegar a un valor máximo de aproximadamente 0,023 mg/mL (Figura 28). La presencia del ácido anacárdico no se observa en las muestras analizadas en el fluente de la columna. Estos resultados indican que la resina Marathon™ WBA tienen una alta selectividad para el ácido anacárdico con respecto a los fenoles, los cuales son evacuados de la columna por el paso del solvente. Además, la velocidad superficial (0,3 cm/s) parece ser correcta ya que proporciona el tiempo suficiente (aprox. 6 min) para que los sitios activos de la resina puedan interactuar con las moléculas de ácido.

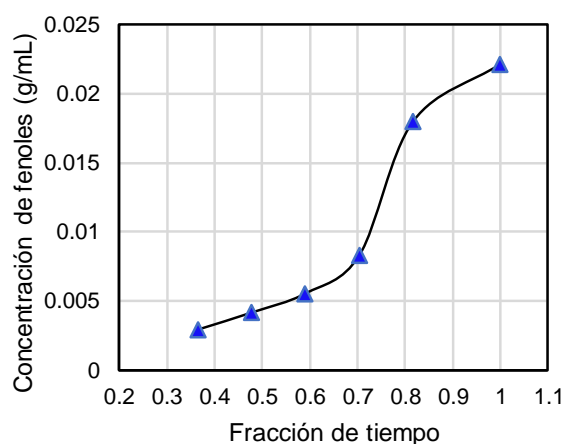


Figura 28. Concentración de fenoles (cardol y cardanol) para diferentes fracciones recuperadas del efluente de la columna de adsorción, durante la etapa de carga y velocidad superficial de 0,3 cm/s.

4.6.3.- Lavado

En este apartado se estudia el efecto del lavado a cocrriente y a contracorriente sobre el arrastre de ácido anacárdico. Los lavados que son analizados se desarrollan después de la etapa de carga de la columna.

Cuando el lavado se desarrolla con un patrón de flujo a contracorriente, se observa que algo de ácido es arrastrado en todas las fracciones recuperadas (Figura 29). Sin embargo, la concentración de fenoles y de ácido son muy bajas en la última fracción recuperada, lo que sugiere que $2,89 \text{ g}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{resina}}$ es suficiente para expulsar prácticamente el total de los fenoles en la columna.

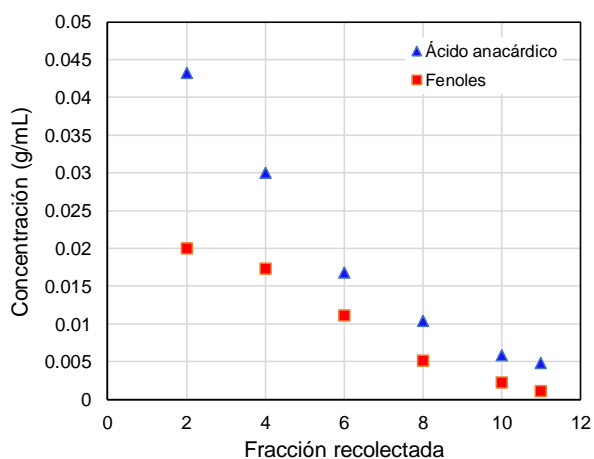


Figura 29. Concentración de fenoles y ácido anacárdico para las fracciones recolectadas del lavado desarrollado a contracorriente.

En la Figura 30 se muestran las fracciones recuperadas de lavado desarrollado con un patrón de flujo a cocrriente. Se puede observar, que al igual que en la Figura 29, en la última fracción prácticamente no hay fenoles, pero en este caso, se observa que el ácido aparece en una cantidad relativamente menor que cuando se realiza el lavado a contracorriente. Además, comparando la Figura 29 y la Figura 30, se observa que la concentración de fenoles en las últimas fracciones tiene aproximadamente el mismo valor final ($9.3 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$).

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

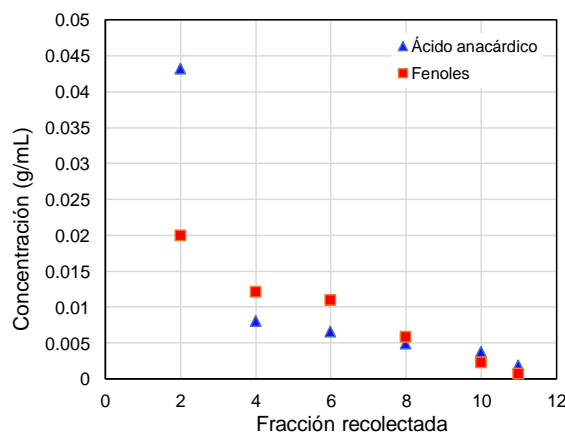


Figura 30. Concentración de fenoles y ácido anacárdico para las fracciones recolectadas del lavado desarrollado a cocorriente.

Además, cuando el lavado es a cocorriente, el eluyente arrastra el ácido anacárdico no adsorbido dentro de la columna a una zona no saturada de la resina. Por lo tanto, el ácido puede ser aún retenido por esta última fracción del lecho no saturado, disminuyendo la concentración de ácido en el efluente de lavado. A partir de las absorbancias y volúmenes de las fracciones de lavado recogidas, se obtiene que en el lavado a cocorriente se pierde tan solo el 28% del ácido que se pierde en el lavado a contracorriente. Por lo tanto, para las condiciones que se utilizan en este trabajo, el lavado a cocorriente es más eficiente que el lavado a contracorriente, en términos de una menor pérdida de ácido anacárdico.

En el resto de experimentos, el lavado se desarrolla con un patrón de flujo a cocorriente y $2,89 \text{ g}_{\text{etanol}}/\text{g}_{\text{resina}}$. Los resultados muestran que el volumen de lavado y el caudal utilizados son adecuados para evacuar los fenoles contenidos en la solución que aún permanece dentro del sistema, sin generar pérdidas considerables del ácido por arrastre. La concentración promedio de fenoles en el lavado se calcula como $4,2 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ y la concentración de ácido anacárdico como $3,5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$.

4.6.4.- Desorción de la columna

La mayor concentración de ácido anacárdico observada en el efluente de la columna durante el proceso de desorción es $0,040 \text{ g/mL}$, pero después de 58 min de iniciada la desorción, no se detecta la presencia del ácido en el efluente. Por lo tanto, con $8,54 \text{ g}_{\text{desorbente}}/\text{g}_{\text{resina}}$ es suficiente para poder desorber el ácido anacárdico retenido en el sistema. Sin embargo, se hacen pasar a través de la columna una cantidad adicional de $1,09 \text{ g}_{\text{desorbente}}/\text{g}_{\text{resina}}$ para verificar este resultado. Los registros de las fracciones

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

recuperadas durante de esta etapa adicional indican que, efectivamente, una cantidad mayor de desorbente a la presentada, no es requerida para desarrollar el proceso de desorción. Además, es importante hacer notar que, en los registros de las fracciones de desorción, no se observa la presencia ni de cardol ni de cardanol.

Posteriormente, se mezclan todas las fracciones recuperadas en el proceso de desorción, obteniéndose un volumen total de 25 mL y una concentración del ácido de 0,026 g/mL. A partir de estos resultados y del volumen y concentración de la solución de alimentación, se determina la cantidad de ácido que entra al sistema (0,70 g) y la cantidad que se desorbe (0,65 g). Con estas cantidades se obtiene un porcentaje de recuperación del ácido anacárdico del 92,8%. Este valor es comparable con aquellos obtenidos en experiencias previas (94 – 88%) realizadas en El Salvador durante el desarrollo de este trabajo.

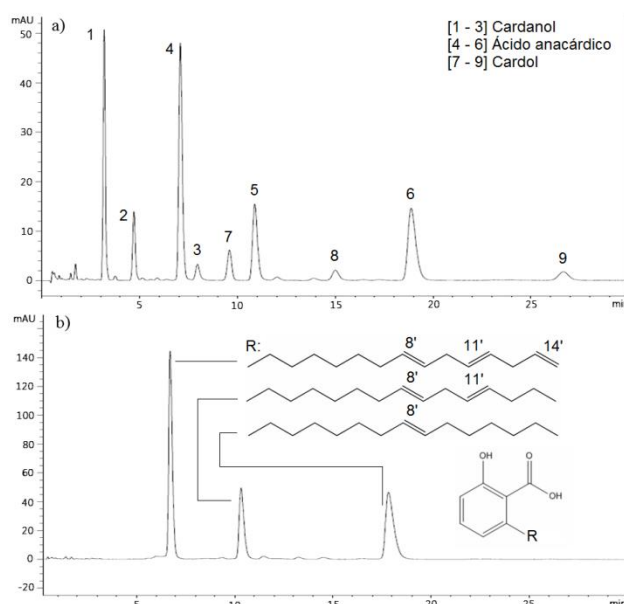


Figura 31. Cromatograma de una muestra de: (a) Cashew Nut Shell Liquid, CNSL y (b) ácido anacárdico obtenido por el proceso de separación propuesto en esta investigación.

Estos resultados también se verifican en la Figura 31. En esta figura se presenta un cromatograma de una muestra de CNSL (Figura 31.a) y ácido anacárdico (Figura 31.b) separado por el proceso descrito en este trabajo. La figura 31.b muestra los tres picos correspondientes a los tres enómeros más abundantes del ácido anacárdico, pero no se detectan las señales correspondientes a los fenoles (cardol y cardanol). Aplicando el proceso presentado en este trabajo se obtiene ácido anacárdico con una pureza ligeramente mayor al 95% (porcentaje área) determinada por HPLC y con un porcentaje de recuperación del 89,4%.

4.6.5.- Regeneración de la resina

Para determinar unas condiciones de regeneración de la resina, se estudia en primer lugar (Ensayo A) un tratamiento directo con disolución acuosa 0,1 N de hidróxido de sodio y su reacondicionamiento con solución de etanol/agua 50:50 v/v y, finalmente, con 50 mL de etanol.

Al tratar la columna con la solución acuosa de hidróxido sódico, se observa la formación de una mancha de color pardo oscuro en el lecho de resina, probablemente debido a la presencia de dioles aromáticos. Aunque los productos de oxidación de estos compuestos son de color amarillo o incoloros, los intermedios de oxidación son pardos o negros. Se cree que estos compuestos limitan la capacidad de adsorción de la resina, debido a la obstrucción del paso de los iones a los sitios de intercambio de la resina. Estas observaciones son congruentes con la disminución de la capacidad de adsorción de la resina mostrada en la Figura 32. El porcentaje de recuperación del ácido anacárdico mostrado en la Figura 32 disminuye desde un 80% (para la resina fresca) hasta un 26 % para la resina regenerada.

En segundo lugar, se estudia un tratamiento alternativo (Ensayo B), con las siguientes modificaciones con respecto al Ensayo A:

- La solución de NaOH se prepara con 80% etanol y el resto agua.
- La concentración de la solución de NaOH se incrementa a 3% m/v (0,75 N).

Adicionalmente y para evitar la presencia de sólidos que puedan ensuciar la resina, la solución de alimentación se filtra antes de cargarla a la columna. Se observa que, al filtrar previamente la solución, se retira 1,3% de la masa empleada de CNSL. El residuo retenido en el filtro tiene una apariencia parda oscura y pegajosa. Ahora, la mancha oscura en el relleno de resina no aparece. Aparentemente, los sitios de intercambio de la resina han sufrido una menor obstrucción en comparación con el Ensayo A. Los resultados muestran que efectivamente, el porcentaje de recuperación del ácido anacárdico se ve favorecido por las modificaciones introducidas en el Ensayo B, ya que se mantiene por encima del 86% después de cuatro ciclos de regeneración. Estos resultados y los obtenidos en el Ensayo A se muestran en la Figura 32.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

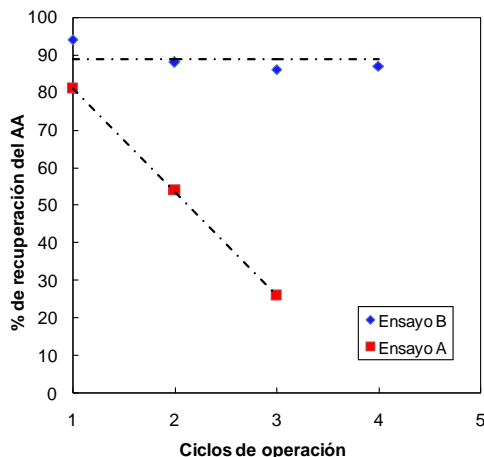


Figura 32. Evolución del porcentaje de recuperación del ácido anacárdico (AA) para diferentes ciclos de operación.

También se observa en la Figura 32 que, el porcentaje de recuperación del ácido anacárdico en la resina fresca es mayor en el Ensayo B que para el Ensayo A. Esto sugiere que el cambio en la concentración de la solución de hidróxido sódico y el empleo de una mezcla de solventes (etanol/agua), favorece la recuperación del ácido anacárdico, cuando la resina fresca es pretratada con estas condiciones.

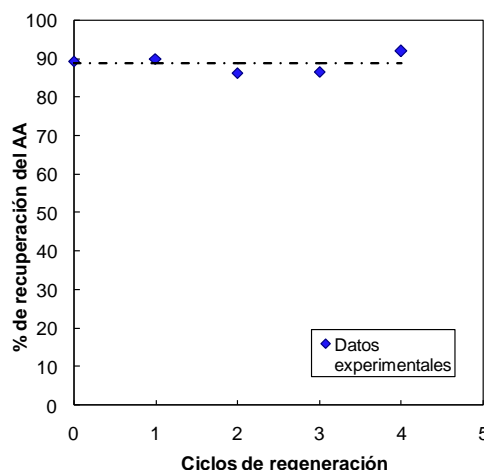


Figura 33. Evolución del porcentaje de recuperación del ácido anacárdico para diferentes ciclos de regeneración (Laboratorios de IQS).

Utilizando las condiciones discutidas para el Ensayo B, se procede a realizar (en los laboratorios de IQS) 4 ciclos de regeneración adicionales para verificar la validez de los resultados obtenidos (Figura 33). En esta ocasión se observa que el porcentaje de recuperación del ácido anacárdico se encuentra por encima del 87% y con un valor promedio de 88,9% (Figura 33). Además, este porcentaje no se modifica sustancialmente después de efectuar los 4 ciclos de regeneración de la resina, lo que

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

demuestra la validez de los resultados y la efectividad del proceso de regeneración propuesto en este trabajo.

4.7.- Cambio de escala en columnas de adsorción por simulación y datos experimentales.

Resultados de la simulación

El modelo matemático de Adsorción-Difusión-Convección (ADC) fue resuelto utilizando el entorno Matlab® versión R2014b, por el método de las líneas y con la función PDEPE⁴. El modelo se ajustó a los datos experimentales, considerando como criterio de convergencia la minimización del error cuadrático medio. Se seleccionan tres experimentos a diferentes condiciones. En la Tabla 15 se muestran las condiciones de operación para cada uno de los experimentos.

Tabla 15. Condiciones de operación para los experimentos de ruptura.

Condición de la resina	Temp (°C)	Flujo (mL/min)	Masa de resina (g)	No. de volum. de lecho	Concentración de carga (g/mL)	Longitud (cm)	Diámetro (cm)
A - Fresca	30	1,5	6,10	25,46	0,015±0,0015	2	2,5
B - Regenerada	30	0,24	2,43	10,20	0,070±0,0015	5	1,0
C - Regenerada	40	0,24	2,43	10,20	0,070±0,0015	5	1,0

En el experimento A se utilizó una baja concentración y un mayor número de volúmenes de lecho de proceso, para garantizar la saturación completa de la resina. Este primer experimento permitió establecer condiciones de operación más apropiadas para los experimentos B y C mostrados en la Tabla 15.

La Figura 34 muestran las curvas de ruptura obtenidas para los experimentos indicados en la Tabla 15. Se observa que para todos los casos la curva de concentraciones frente al tiempo tiene una forma de "s" característica para sistemas con isothermas favorables. Además, los experimentos con resina regenerada (B y C) muestran cambios poco significativos con el incremento de temperatura, de acuerdo con lo que se ha indicado más arriba en este trabajo.

⁴ Esta función resuelve problemas de valor inicial de contorno para sistemas de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales (PDE) tanto parabólicos como elípticos en un espacio de una variable espacial y el tiempo.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

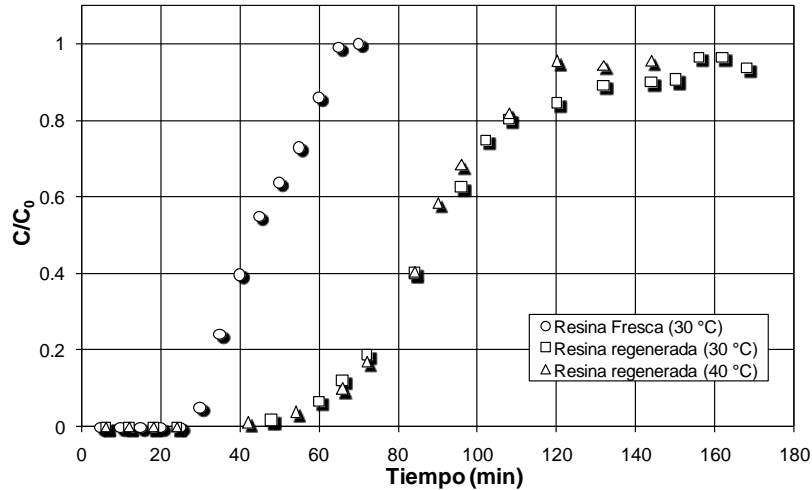


Figura 34. Curvas de ruptura experimentales utilizadas para el ajuste con el modelo matemático.

Una primera solución del modelo adimensional (Ec. 25) se obtiene por medio del método de las líneas (Runge-Kutta 4° Orden, ver Anexo A). Para este caso la malla de tiempo es de 1000 intervalos y la malla de distancia, 100. Además, se aplica la función del Simplex modificado (ver Anexo B) para ajustar los parámetros del modelo matemático (x , y , k , q_m , b_0) con los valores experimentales de las curvas de ruptura mostradas en la Tabla 15.

El comportamiento de la concentración y el tiempo adimensional para las tres curvas de ruptura se muestra en la Figura 35. Después de ajustar los parámetros con los datos experimentales, el error cuadrático medio para los experimentos A, B y C es de 0,006, 0,0258 y 0,007, respectivamente, lo que indica que el modelo describe suficientemente bien los datos experimentales a diferentes temperaturas (30 y 40 °C) y diferentes condiciones de resina (fresca y regenerada).

Otros parámetros del modelo matemático para los experimentos A, B y C se muestran en la Tabla 18.

Tabla 16. Valores de los parámetros para el modelo ADC, obtenidos por el método por el ajuste con datos experimentales.

Condición de la resina	Temp (°C)	q_m	b_0	X	Y	k	error
A - Fresca	30	43.699	0.131	-1.629	1.690	0.040	0.006
B - Regenera	30	73.090	0.131	-1.932	1.868	0.095	0.025
C - Regenera	40	112.659	0.128	-1.685	1.710	0.036	0.007

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

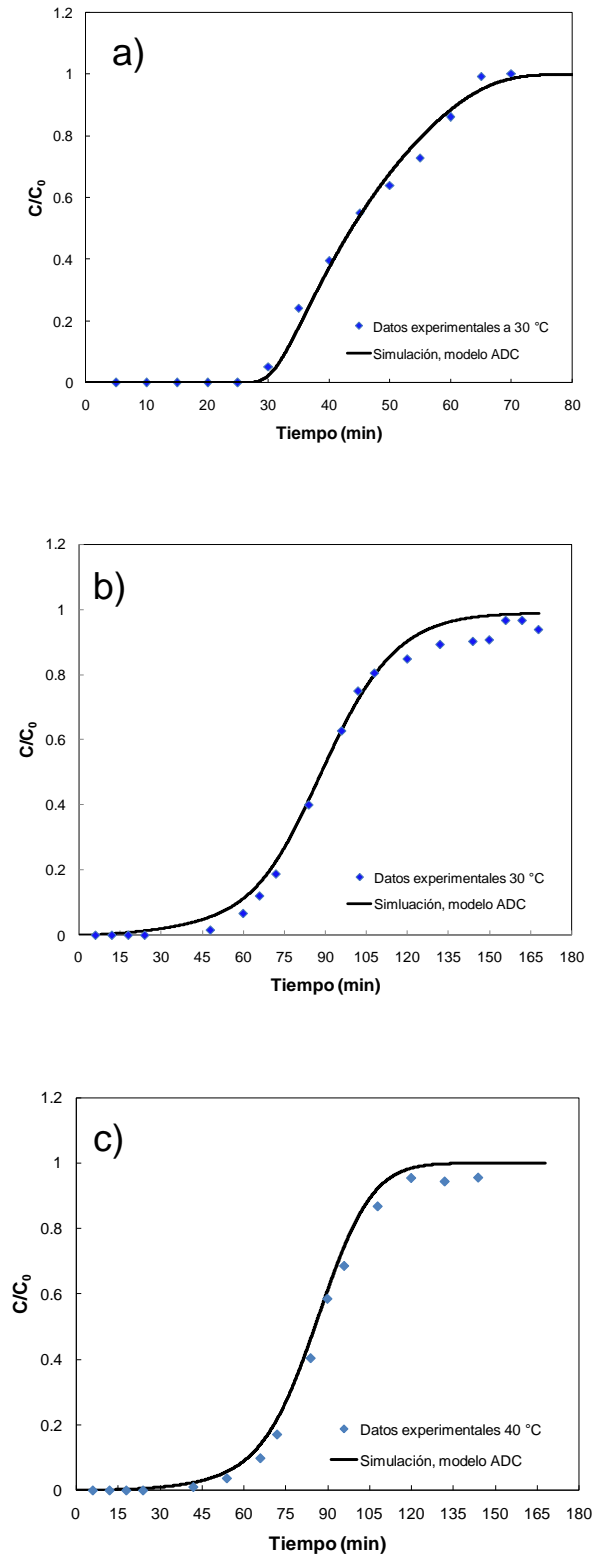


Figura 35. Ajuste de las curvas de ruptura experimentales y simuladas, utilizando el método de las líneas: a) resina fresca (30°C), b) resina regenerada (30°C) y c) resina regenerada (40°C).

Comparación del método de las líneas y la función PDEPE

Para la comparación se toman las condiciones del experimento B (30 °C y resina regenerada) mostradas en la Tabla 15, debido a que constituyen las condiciones más

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

probables a las cuales se desarrollaría un posible proceso de separación de ácido anacárdico a nivel industrial.

Utilizando en primer lugar el método de las líneas, se obtienen los resultados presentados en la Figura 35b. El comportamiento mostrado en la Figura 35b corresponde a la concentración adimensional (C/C_0) para la distancia adimensional en $x=1$ (salida de la columna).

Como se observa en la Figura 35b, la curva simulada predice muy bien el punto de ruptura ($C/C_0=0,05$) y lo ubica en un tiempo de 51 min, cuando de forma experimental se encuentra aproximadamente a 54 min. Esta diferencia representa únicamente un 5,5% de diferencia. Por otra parte, el punto de saturación es predicho de forma satisfactoria por el modelo matemático, pero no se ajusta al comportamiento de los datos experimentales en el rango de valores [0,8 - 0,95].

Adicionalmente, en la Figura 36 se muestra el efecto del coeficiente de dispersión axial (k) sobre el perfil de concentración adimensional. El coeficiente de dispersión axial caracteriza el proceso de mezcla convectiva que surge debido a los perfiles de velocidad en los poros individuales, las ramificaciones complejas y el entrelazado de trayectos del flujo en un medio poroso.

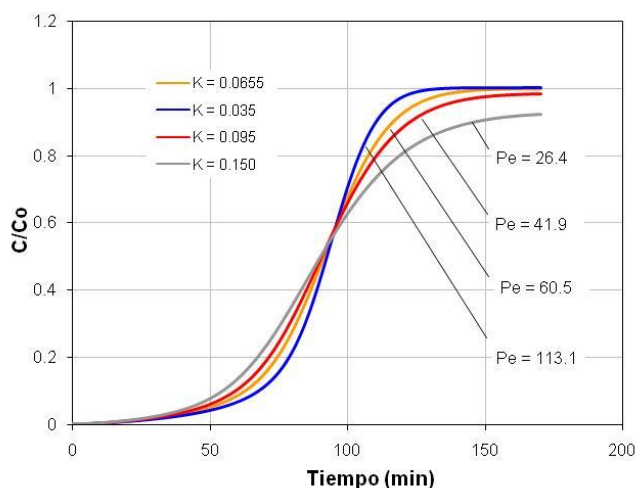


Figura 36. Simulación de la curva de ruptura para resina regenerada a 30 °C, obtenida por la solución del método de las líneas. Se muestra el efecto del número de Péclet (Pe) sobre el perfil de concentraciones adimensional.

El coeficiente k está relacionado de forma inversa con el número de Péclet (Pe). Valores pequeños de k producen valores altos de Pe . Para valores pequeños del número de Pe , el transporte por dispersión axial se vuelve más intenso que el

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

transporte convectivo, causando más mezcla y mayor dispersión del soluto (Gupta & Kukreja, 2015). En la Figura 36 se puede observar que para el menor valor de $Pe = 26,3$, se obtiene una zona de transferencia de masa más extendida (ensanchada) y consecuentemente se requiere un periodo de tiempo más prolongado para alcanzar la saturación de la columna de adsorción (superior a 150 min). En la Figura 36 también se muestra que, para valores altos del número de Pe , la dispersión es más pequeña y, por lo tanto, se incrementa la velocidad de adsorción del soluto, generando una zona de transferencia de masa más estrecha y consecuentemente una utilización más eficiente del adsorbente. Esto tiene implicaciones en el diseño de las columnas de adsorción debido a que se requieren valores más pequeños de Pe para obtener procesos más eficientes y sistemas con dimensiones más pequeñas. Por ejemplo, para un número de Péclet = 113, la saturación de la resina se alcanza aproximadamente a 125 min, bastante menor que para un número de Peclet de 41.9 (aprox. 200 min)

Con el propósito de comparar los resultados obtenidos con el método de las líneas, se resuelve la ecuación adimensional (Ec. 25) por medio de la función PDEPE de Matlab®. Para este caso, se utilizan 50 puntos de malla, los pasos para el tiempo normalizado y distancia normalizada están definidos en los vectores `linespace` y `linetime` del algoritmo mostrado en el Anexo C. Los parámetros del modelo utilizados para la función PDEPE son los mostrados en la Tabla 18 para el experimento B. En la Figura 37 se muestran los resultados de la concentración adimensional (C/C_0) para una distancia adimensional de $x=1$ (salida de la columna). En términos generales, la solución del modelo con la función PDEPE, se ajusta bastante bien al comportamiento de los datos experimentales. Pero a diferencia de la solución obtenida por el método de las líneas, los datos experimentales cercanos a la saturación (en el rango de 0,8 – 0,95) son predichos de forma satisfactoria. Sin embargo, el punto de ruptura ($C/C_0=0,05$) se sobreestima en un 26% por la simulación que se obtiene con el PDEPE. El tiempo de saturación se estima adecuadamente por la solución con la función PDEPE.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

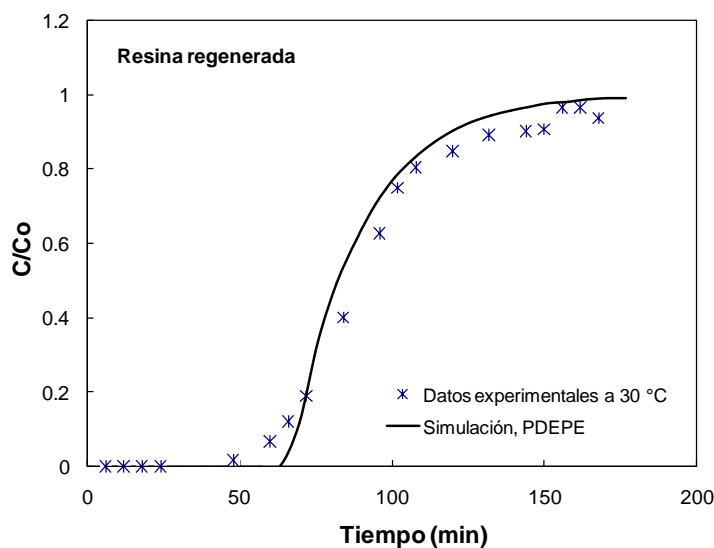


Figura 37. Simulación de la curva de ruptura para resina regenerada a 30 °C, obtenida por la función PDEPE de Matlab.

Adicionalmente, en la Figura 38 se presenta el efecto del tamaño de la columna sobre el perfil de concentración adimensional. Cuando la longitud de la columna se incrementa, se observa como la dispersión a lo largo de la columna provoca que la zona de transferencia de masa se ensanche. También se observa un retraso en la aparición del punto de ruptura y del estado de saturación del adsorbente.

Por comparación de la Figura 38a y la Figura 38d, se encuentra que el punto de ruptura se desplaza aproximadamente 3,5 veces más cuando la columna de adsorbente incrementa en 4 veces su longitud, manteniendo constante la velocidad superficial y el área de flujo. En la Figura 38c, se observa como el estado de saturación se alcanza al final del tiempo de operación, pero en la Figura 38d la saturación no se alcanza para el mismo periodo y caudal de operación. Debido a la dispersión del perfil de concentraciones con el incremento de longitud de la columna de adsorbente, la desviación cerca del punto de ruptura obtenido por la solución de la función PDEPE tiende a disminuir y a representar mejor el comportamiento mostrado por los datos experimentales.

Por lo tanto, el método de las líneas parecer ofrece una solución numérica con mayor valor a nivel industrial, ya que permite estimar de forma bastante acertada el punto de ruptura para todas las condiciones utilizadas mostradas en la Tabla 15.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

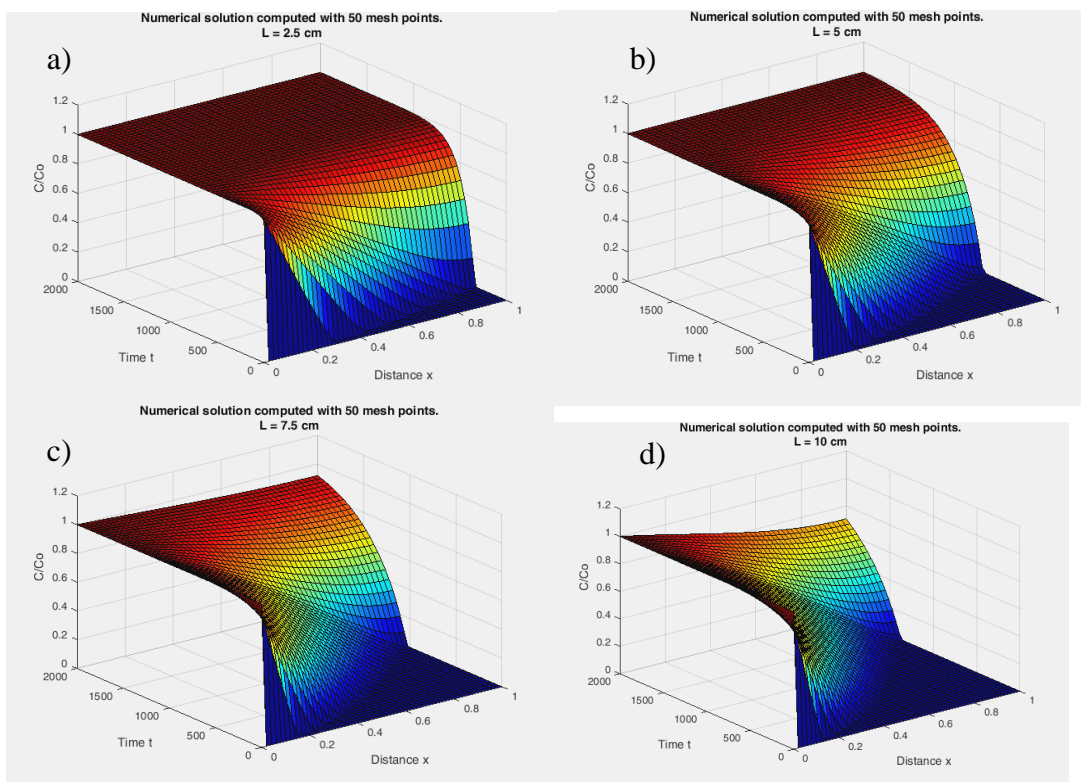


Figura 38. Efecto del cambio de longitud de la columna de adsorbente, sobre el perfil de concentraciones. Manteniendo constante el resto de parámetros de operación.

Estudio de diseño y simulación de un prototipo a escala de planta piloto.

Debido a que los datos experimentales mostrados en la Tabla 15 muestran buena correspondencia con los valores obtenidos de la simulación, el estudio de diseño para una columna de adsorción a escala de planta piloto, fue desarrollado a partir de datos del experimento B (resina regenerada a 30°C), aplicando el modelo matemático discutido en este trabajo y utilizando el método de las líneas para su resolución.

Para el cambio de escala, se mantienen constante la velocidad superficial y el tamaño de partícula del adsorbente, pero el caudal, el diámetro y la longitud del lecho se incrementan con respecto a los valores correspondientes para el experimento B.

El volumen de solución alcohólica de CNSL utilizada como criterio de diseño corresponde al 25% de la capacidad máxima (1.960 L/día) que la Cooperativa APRAINORES puede producir si procesara toda la cáscara de semilla de marañón generada en su proceso.

La Tabla 17 muestra los resultados obtenidos de la simulación para diferentes diseños de columna.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Tabla 17. Parámetros de diseño para columnas de adsorción de diferentes dimensiones, obtenidos mediante el método de las líneas.

Prueba	Caudal (L/día)	t_R (h)	t_{sat} (h)	Altura (m)	Diámetro (m)	M_{RESINA} (kg)	VALORES EN PUNTO DE RUPTURA		
							V_{sin} (m ³)	$M_{RECUPERADA}$ (kg)	$M_{ENTRADA}$ (kg)
1	1960	78.0	122.4	3.3	1.3	2754.6	19.2	471.9	551.4
2	500	302.4	498.5	3.3	1.3	2754.6	18.9	471.9	543.9
3	500	85.3	134.8	2.4	0.8	770.3	5.3	132.0	153.4
4	500	36.1	55.9	1.8	0.6	325.0	2.3	55.7	64.9
5	500	609.3	962.7	6.5	1.3	5509.2	3.8	943.8	1096.1

La prueba 1 mostrada en la Tabla 17, sugiere que para procesar el 100% de la cáscara generada en APRAINORES se requiere 2.750 kg de resina y construir una columna de intercambio iónico de 3,3 m de altura y 1,3 m de diámetro.

Por otra parte, la prueba 4, sugiere que se puede procesar 500 L/día (62,5 L/h). En estas condiciones de operación se recuperaría un total de 55,7 kg de ácido anacárdico cuando el proceso alcanza el punto de ruptura (36,1 h), se espera un 86% de recuperación del ácido, valor dentro del intervalo de recuperación observado experimentalmente. Las dimensiones de la columna de adsorción para este caso son de 2,3 m de altura y 0,66 m de diámetro interno. Además, se requerirían 350 kg de resina. Un ciclo completo del procesamiento que incluye carga, lavados, desorción y regeneración se estima en 130,8 h, valor calculado a partir de los resultados de la simulación y los tiempos obtenidos por los ensayos a escala de laboratorio. Considerando que en El Salvador la jornada laboral en la semana tiene una duración de 44 h, un ciclo de procesamiento (130,8 h) se podría completar en 3 semanas.

5.- CONCLUSIONES

1. Los métodos estudiados para cuantificar el ácido anacárdico (espectrofotometría UV, HPLC y titulación potenciométrica con NaOH 0,1 N) proporcionan resultados similares. Sin embargo, la cuantificación del ácido anacárdico utilizando espectrofotometría UV ha probado ser un método lo suficientemente exacto, sencillo y accesible económicamente para ser implementado en las pequeñas cooperativas marañoneras de El Salvador.
2. Los resultados de pruebas *batch* indican que la resina básica débil Marathon WBA tiene una mayor selectividad hacia el ácido anacárdico y presenta una mayor eficiencia en la separación del ácido anacárdico (alta pureza y mejor recuperación). Se llegan a obtener eficiencias de remoción del ácido anacárdico del 90 al 98%, dependiendo de las condiciones de operación, y purezas superiores al 95%
3. Las condiciones óptimas para la separación del ácido anacárdico, fueron determinadas a través de un diseño de experiencias y el análisis de superficie de respuesta. Para el pH de la solución se estableció un valor de 5,3, para la relación másica de CNSL/resina un valor de 0,6 y para la temperatura de operación, 30°C. La concentración de la solución cargada a la columna de intercambio no fue variable de estudio. Sin embargo, un valor de 0,071 g CNSL/mL fue utilizado con buenos resultados.
4. En este estudio, los resultados de la "prueba interrumpida" no permiten determinar de forma concluyente el mecanismo que gobierna la difusión de los iones. Sin embargo, el ajuste de los datos cinéticos experimentales a modelos matemáticos (Vermuelen y Volumen de solución finito), indica que el mecanismo que gobierna la difusión de los iones es muy probablemente el modelo de difusión por partícula. Además, los valores obtenidos para los coeficientes de difusión ($1,1 \times 10^{-05}$ – $1,9 \times 10^{-05}$ cm²/min) y para la energía de activación (22,3 kJ/mol) para el proceso de adsorción, muestran que la temperatura tiene poca influencia sobre la transferencia del ácido anacárdico sobre la resina.
5. La curva de ruptura muestra que la zona de transferencia es relativamente ancha y la fracción de lecho utilizado en el punto de ruptura ($C/C_0=0,05$) es 66,4%. Finalmente, para las condiciones de operación estudiadas en este trabajo y

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

utilizando resina fresca, el punto de ruptura se alcanza cerca de los 30 min y la saturación de la resina cerca de los 70 min. La eficiencia en la remoción del soluto no es afectada por la variación de temperatura (30 – 40 °C) y la condición de la resina (fresca o regenerada), pero la eficiencia en la utilización del lecho se incrementa en 9% con el aumento de temperatura, o así con la condición de la resina.

6. Los experimentos en continuo muestran que la separación del ácido anacárdico es satisfactoria cuando la resina de intercambio iónico básica débil (medio absorbente) y etanol (fase móvil) son utilizados junto con las condiciones de operación obtenidas previamente en este trabajo. La máxima recuperación del ácido obtenido bajo estas condiciones es del 82%, con una pureza (por HPLC) ligeramente superior al 95%. Además, la regeneración de la resina con el método propuesto en este trabajo permite mantener la capacidad de adsorción y selectividad de la resina hacia el ácido anacárdico.
7. El modelo matemático de adsorción-difusión-convección se ajusta muy bien a los datos experimentales de curva de ruptura. La solución del modelo por el método de las líneas y el *solver* de Matlab "PDEPE" producen soluciones equivalentes, pero la obtenida con el método de las líneas permite predecir mejor los resultados de mayor interés para el diseño de procesos industriales. Con el cambio de escala se estima que una columna de intercambio iónico de 1,8 m x 0,6 m, con 325 kg de resina, puede tratar 2,3 m³ de solución alcohólica de CNSL y recuperar 55,7 kg de ácido anacárdico (86% de recuperación).
8. Se desarrolla un proceso para la separación del ácido anacárdico proveniente del CNSL (*Cashew Nut Shell Oil*; aceite de cáscara de marañón) por adsorción, utilizando resinas de intercambio iónico, apropiado para ser usado por las pequeñas industrias marañoneras en El Salvador.

6.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aboul-Magd, A. A. S. & Al-Haddad, O. A., Kinetics and mechanism of ion exchange of Fe 3+, Cd 2+ and Na+/H+ on Lewatite S-100 cation exchanger in aqueous and aqueous-detergent media, *Journal of Saudi Chemical Society*, **2012**, 16(4), pp. 395-404.

Abreu, V.; Pereira, A.; Freitas, E.; Trevisan, M., Addition of anacardic acid as antioxidants in broiler chicken mortadella, *Food Sci. Technol.*, **2015**, 35(3): 539-545, Campinas (Brasil), ISSN 0101-2061.

Adams, B. & Holmes, E., Absorptive properties of synthetic, *J. Soc. Chem. Ind.*, **1935**, 54, pp. 1-6.

Agostini-Costa, T.; Jales, K.; Oliveira, M.; Garruti, D., Determinação espectrofotométrica de ácido anacárdico em amêndoas de castanha de caju, *Comunicado Técnico 122*, **2005**, Brasilia (DF), ISSN 9192-0099.

Amersham Biosciences, Ion Exchange Chromatography and Chromatofocusing (Principles and Methods), **2004**, Consultado el 16/03/2017, recurso disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/General_Information/1/ge-ion-exchange-chromatography.pdf

Anacardium.info, Cashew Nut Shell Liquid, (s. f.), Consultada el 16/03/2017, Recurso disponible en: http://anacardium.info/IMG/pdf/cashew_nut_shell_liquid.pdf.

Athawale, V.; Shetty, N., Polymeric blends from renewable resources – A review (Cashew Nut Shell Liquid), *Paintindia (Renewable resources)*, **2009**, 59(2), pp. 75 – 106.

Barakat, H. and Clark, J., On the Solution of the Diffusion Equations by Numerical Methods, *J. Heat Transfer.*, **1966**, 88, pp. 421-427.

Barnfield, A.; Johansson, H.; Johansson, S.; Leijon, P., Expanded Bed Adsorption at Production Scale: Scale-up Verification, Process Example and Sanitation of Column and Adsorbent, *Bioprocess Engineering*, **1997**, 16, pp. 57-63.

Boeva, R.; Markov, K.; Kotov, St., Kinetics and Mechanism of the Interaction of Phenol with Ethylene Oxide in the Presence of Ion-Exchange Resin Wofatit SBW as Catalyst, *Journal of Catalysis*, **1980**, 62, pp. 231-234

Boonkong, W.; Sangvanich, P.; Petsom, A.; Thongchul, N., Comparison of an ion exchanger and an in-house electro dialysis unit for recovery of L-lactic acid from fungal fermentation broth, *Chem. Eng. Technol.*, **2009**, 32(10), pp. 1542 – 1549. DOI: 10.1002/ceat.200900125

Boyd G. and Soldano B., Self-diffusion of cations in and through sulfonated polystyrene cation-exchange polymers, *Journal of the american chemical society*, **1953**, 75(24), pp. 6091-6099.

Brauch, V. & Schlünder, E., The Scale-up of Activated Carbon Columns for Water Purification, Based on results from Batch Test-II: Theoretical and Experimental Determination of Breakthrough Curves in Activated Carbon Columns, *Chemical Engineering Science*, **1975**, 30, pp. 539 - 548.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Caballero, G.; Jaén, J., Aceite de la Cáscara de la Nuez del Marañón (CNSL) en la Formulación de Pinturas Anticorrosivas, XIII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología, **2010**. Recurso disponible en: www.apanac.org.pa.

Cáceres, G. S. (2007). *Introducción a la hidrometalurgia*. Recuperado el 04 de Abril de **2016**, de <http://es.slideshare.net/JoseMiguelAliaga/hidrometalurgia-14225553>.

Cao, X.; Yun, H.S.; Koo, Y. M., Recovery of L-(+)-lactic acid by anion exchange resin Amberlite IRA-400, *Biochemical Engineering Journal*, **2002**, 11, pp. 189 – 196. DOI 10.1016/s1369-703x(02)00024-4

Carabinerio, S.; Thavorn-Amornsri, T.; Pereira, M.; Figueiredo, J., Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials, *Water Research*, **2011**, 45, pp. 4583 - 4591.

Carpano, P.; Grattoni, C.; Gabbanelli, S.; Bidner, M., Análisis de las soluciones numéricas de la ecuación de convección-dispersión-adsorción, *Revista internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería*, **1987**, 3, 4, pp. 389-409.

Chapra, S.; Raymond, P., Applied numerical methods with MATLAB for engineers and scientists, 3ra ed., McGraw Hill, p. 528 -570, **2012**.

Chelikani, R.; Kim, Y.; Yoon, D., Enzymatic Polymerization of Natural Anacardic Acid and Antibiofouling Effects of Polyanacardic Acid Coatings, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2009**, 157, pp. 263–277.

Chen J.; Buege J.; Cunningham F.; Northam J., Scale-up of a column adsorption process by computer simulation, *I&EC process design and development*, **1968**, 7(1), pp. 26 – 31.

Chen, C., Evaluation of Equilibrium Sorption Isotherm Equations, *The Open Chemical Engineering Journal*, **2013**, 7, pp. 24-44.

Choi, J. I.; Hong, W. H., Recovery of lactic acid by batch distillation with chemical reactions using ion exchange resin, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1999**, 32(2), pp. 184 – 189. doi 10.1252/jcej.32.184

Chourio, E.; Ferrer, X.; Arrieta, I.; Fernández, N.; Sarmiento, C.; & García, C., Diffusion models under the solid phase control for adsorption and ion-exchange. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, **1997**, 20, pp. 245-255.

Cloete, F. L. D. & Marais, A. P., Recovery of very dilute acetic acid using ion exchange, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, pp. 2464 – 2467. DOI 10.1021_ie00046a030

Coats, K. and Smith, B., "Dead-End Pore Volume and Dispersion in Porous Media", *Soc. Pet. Eng. J.*, **1964**, 4, pp. 73 – 84.

Cooney, D., Rapid Approximate Solutions for Adsorption Bed Concentration Profile and Breakthrough Curve Behavior: Favorable Isotherms and Both Phase Resistances Important, *Chemical Engineering Commun.*, **1990**, 91(1), pp. 1 – 9.

Cortez, C.; Hernández, L.; Monge, J., **2009**, Diseño de una propuesta para incrementar la productividad de la planta procesadora de semilla de marañón orgánico de la Asociación de Productores Agroindustriales Orgánicos de El Salvador

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

(APRAINORES), Trabajo de grado (Ingeniería Industrial), Facultad de ingeniería y arquitectura, Universidad Francisco Gavidia (UFG). Recurso disponible en: <http://biblioweb.ufg.edu.sv/virtual/index.cgi?idregistro=10662&tipologia=1&vista=C&busqueda=COMERCIO>.

Costa, O.; Magalhaes, D.; Queiroz, V., Atividade Anti - radical livre dos Constituintes do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) in Vitro, **2007**. Recurso disponible en: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/7/7 - 409 - 629.htm>.

Costa, M.; Morais, S.; Magalhaes, D., Antioxidant, larvicidal and antiacetylcholinesterase activities of cashew nut shell liquid constituents, *Acta Tropica*, **2011**, 117, pp. 165–170.

Crena, E.; Filhob, L.; Silvac, E., Meirelles, A., Breakthrough curves for oleic acid removal from ethanolic solutions using a strong anion exchange resin; *Separation and Purification Technology*, **2009**, 69(1), pp. 1–6.

Cooper, S.; Liberman, D., Fixed-bed adsorption kinetics whit pore diffusion control, *Ind. Chem. Fundam.*, **1970**, 9(4), pp. 620 – 623.

Dada, A.; Olalekan, A.; Olatunya, A.; Dada, O., Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, **2012**, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 3(1), pp. 38 – 45.

Das, K.; Anis, M.; Azemi, B. N. M.; Ismail, N., Fermentation and Recovery of Glutamic Acid from Palm Waste Hydrolysate by Ion-Exchange Resin Column, *Biotechnology and Bioengineering*, **1995**, 48, pp. 551 – 555.

Ducan, I., Una Revisión de la Producción, Procesamiento y Mercadeo del Marañón en Honduras, Proyecto de Políticas Económicas y Productividad (PEP), **2000**, p. 30. Recurso disponible en: http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/PNACW984.pdf.

Dupoiron, S.; Lameloise, M. L.; Pommet, M.; Bennaceur, O.; Lewandowski, R.; Allais, F.; Teixeira, A. R. S.; Rémond, C.; Rakotoarivonina, H., A novel and integrative process: From enzymatic fractionation of wheat bran with a hemicellulasic cocktail to the recovery of ferulic acid by weak anion Exchange resin, *Industrial Crops & Products*, **2017**, 105, pp. 148 – 155. DOI 10.1016/j.indcrop.2017.05.004

El-Sayed, M., Selective Cation-exchange Adsorption of the Two Major Whey Proteins, Tesis Doctoral, University of Cambridge, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, **2010**.

Farias, D.; Cavalheiro, M.; Viana, S., Insecticidal Action of Sodium Anacardate from Brazilian Cashew Nut Shell Liquid against *Aedes aegypti*, *Journal of the American Mosquito Control Association*, **2009**, 25(3), pp. 386 – 389.

FAOSTAT, **2019**, <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>, consultado el 03/01/2019.

Del Moral, T., Innova: pepitas contra la corrosión, Prensa.com, **2007**. Recurso disponible en: <http://mensual.prensa.com/mensual/contenido/2007/12/01/hoy/vivir/1190977.html>. (14/04/2012)

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Fogler, S., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, **2008**, México D.F., Pearson.

Gaitán, S.; Rico, Y.; Medina, R., Efecto de la temperatura de industrialización de la nuez de marañón en la actividad antibacteriana en *Streptococcus mutans* del líquido de la cáscara (LCNM), *Revista Colombiana de Química*, **2003**, 32(2), pp. 103 – 112.

Gavrilyuk, I.; Zhuk, P.; Bondarenko, L., Solution of one problem of nonlinear adsorption kinetics by the method of lines, *Journal of Mathematical Sciences*, **1993**, 66 (2), pp. 2144 – 2148.

Ghizzoni, M.; Boltjes, A.; Graaf, C., Improved inhibition of the histone acetyltransferase PCAF by an anacardic acid derivative, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2010**, 18, pp. 5826 – 5834.

Gómez-Caravaca, M.A.; Verardo, V.; Caboni, M.F., Chromatographic techniques for the determination of alkyl-phenols, tocopherols and other minor polar compounds in raw and roasted cold pressed cashew nut oils, **2010**, *J. Chromatogr. A*, 1217(47), pp. 7411 – 7417. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.09.054

Green, I.; Tocoli, F.; Lee, S., Design and evaluation of anacardic acid derivatives as anticavity agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2008**, 43, pp. 1315 – 1320.

Guechi, E. and Hamdaoui, O., Evaluation of potato peel as a novel adsorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Desalination and Water Treatment*, **2015**, 57(23), pp.1 – 12.

Gupta, S. and Greenkorn, R., "Dispersion During Flow in Porous Media with Bilinear Adsorption", *Water Resour. Res.*, **1973**, 9, pp. 1357 – 1368.

Gupta, B.; Kukreja, V.; Efficient numerical solution of diffusion convection problem of chemical engineering, *Chemical and Process Engineering Research*, **2015**, 31, ISSN (Paper) 2224-7467, ISSN (Online) 2225-0913, pp. 70 – 74.

Gutiérrez, L.; Hamoudi, S.; Belkacemi, K., Production of lactobionic acid from its sodium salt solution by ion-exchange on a commercial strong acid resin: Kinetic data and modeling, *Separation Science and Technology*, **2015**, 50, pp. 1890 – 1898. DOI: 10.1080/01496395.2015.1014051

Hamad, F.; Mubofu, E., Potential Biological Applications of Bio-Based Anacardic Acids and Their Derivatives, *Int. J. Sci.*, **2015**, 16, pp. 8569 – 8590.

Hand, D.; Crittenden, J.; Thacker, W., Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption System, *J. Environ. Eng.*, **1984**, 110, pp. 440 – 456.

Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 147, pp. 381–394.

Helfferich, F., *Ion exchange*, McGraw-Hill, New York, **1962**.

Helfferich, F., *Ion Exchange*, Toronto: General Publishing Company, **1995**.

Hemshekhar, M.; Santhosh, M.; Kemparaju, K., Emerging Roles of Anacardic Acid and Its Derivatives: A Pharmacological Overview, *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, **2011**, 110, pp. 122–132.

I-Hsien, L.; Yu-Chung, K.; Jia-Ming, C., Equilibrium and Kinetics of heavy metal ion exchange, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **2007**, 38, pp.71 – 84.

Inamuddin & Luqman, M., Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. New York: Springer, **2012**.

Inglezakis, V.; Grigoropoulou, H., Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 234(2), pp. 434 – 441

Jampani, C.; Naik, A., Purification of anthocyanins from jamun (*Syzygium cumini* L.) employing adsorption; *Separation and Purification Technology*, **2014**, 125, pp. 170 - 178.

Jeppu, G.; Clement, T., A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, *Journal of Contaminant Hydrology*, **2012**, 129(130), pp. 46 – 53.

Juang, R.; Lin, S.; Wang, T., Removal of metal ions from complex solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin, *Chemosphere*, **2003**, 53, pp. 1221–1228.

Kačur, J.; Malengier, B.; Trojaková, E., Numerical modelling of convection-diffusion-adsorption problems in 1D using dynamical discretization, *Chemical Engineering Sciences*, **2010**, 65(7), pp. 2301-2309.

Karl-Heniz, K.; Ulrich, G.; Friederich, E., Isolation of enzymatically prepared carboxylic acids, **1985**, EP0135728A1.

Kawabata, N.; Yasuda, S.; Yamazaki, T., Process for recovering a carboxylic acid, **1982**, patente U.S. No 4,323,702.

Kapur, M. & Mondal, M.K., Design and model parameters estimation for fixed-bed column adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions using magnetized saw dust, *Desalination and Water Treatment*, **2015**, DOI: 10.1080/19443994.2015.1049961.

Kontogiannopoulos, K.; Patsios, S.I.; Karabelas, A. J., Tartaric acid recovery from winery less using cation exchange resin: Optimization by response surface methodology, **2016**, 165, pp. 32 – 41. DOI 10.1016/j.seppur.2016.03.040

Kubo, I.; Komatsu, S; Ochi, M., Molluscocides from the Cashew (*Anacardium occidentale*) and their large - scale isolation, *J. Agric. Food Chem.*, **1986**, 34, pp. 970 - 973.

Kulprathipanja, S.; Oroskar, A., Separation of lactic acid from fermentation broth with an anionic polymeric absorbent, **1991**, US 5068418 A.

Kumar, R.; Sircar, S., Adiabatic Design and model parameters estimation for fixed-bed column adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions using magnetized saw dust atic Sorption of Dilute Single Adsorbate from an Inert Gas - Effect of Gas-Solid Mass and Heat Transfer Coefficients, *Chem. Eng. Commun.*, **1984**, 26, pp. 339 – 354.

Kumar, D.; Kumar, V.; Singh, V., Numerical Solution of Diffusion Model of Brown Stock Washing Beds of Finite Length Using MATLAB, Second UKSIM European Symposium on computer modeling and simulation, **2008**, DOI: 10.1109/EMS.2008.67

Kumar, D.; Kumar, V.; Singh, V., Mathematical modeling of brown stock washing problems and their numerical solution using MATLAB, *Computer and Chemical Engineering*, **2010**, 34, pp. 9 – 16.

Lakshmana, S.; Sunita, T.; Babu, K., Acetone extract of Cashew (*Anacardium occidentale*, L.) nuts shell liquid against Methicillin resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) by minimum inhibitory concentration (MIC), *J. Chem. Pharm. Res.*, **2011**, 3 (5), pp. 736 – 742.

Lee, H.; Kuan, K.; Chem, J., Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchanger, *J. Chin. Instit. Chem. Eng.*, **2007**, 38, pp. 71–84.

Le Roux, J.; Bryson, A.; Young, B., A comparison of several kinetic models for the adsorption of gold cyanide onto activated carbon, *J. S. Afri. Inst. Min. Metall.*, **1991**, 91 (3), pp. 95-103.

Li, J.; Chase, H., Development of adsorptive (non-ionic) macroporous resins and their uses in the purification of pharmacologically-active natural products from plant sources, *Natural Product Report*, **2010**, 27, pp. 1493 – 1510.

Likožar, B.; Senica, D.; Pavko, A., Comparison of adsorption equilibrium and kinetic models for a case study of pharmaceutical active ingredient adsorption from fermentation broths: parameter determination, simulation, sensitivity analysis and optimization, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2012**, 29 (3), pp. 635 – 652.

Lima, C.; Pastore, G.; Lima, E., Estudo da atividade antimicrobiana dos ácidos anacárdicos do óleo da casca da castanha de caju (CNSL) dos clones de cajueiro-anão-precoce CCP - 76 e CCP - 09 em cinco estágios de maturação sobre microrganismos da cavidade bucal, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, **2000**, 20(3), Recurso disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612000000300013&lng=en&nrm=iso.

Lito, P.; Cardoso, S.; Laureiro, J.; Silva, C., Ion exchange equilibria and kinetics, *Ion Exchange and Technology I*, **2012**, Springle, London, ISBN 978-94-007-1699-5.

Long, K. M.; Goff, G. S.; Ware, S. D.; Jarvinen, G. D.; Runde, W. H., Anion exchange resins for the selective separation of technetium from uranium in carbonate solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51, pp. 10445 – 10450. DOI: 10.1021/ie300534e

Lopes, C.; Otero, M.; Lin, Z.; Silva, C.; Pereira, E.; Rocha, J.; Duarte, A., Effect of pH and temperature on Hg²⁺ water decontamination using ETS-4 titanossilicate, *J. Hazard Mater.*, **2010**, 175 (1–3), pp. 439–444.

Luongo, V.; Palma, A.; Rene, E. R.; Fontana, A.; Pirozzi, F.; Esposito, G.; Lens, P. N. L., Lactic acid recovery from a model of *thermotoga neapolitana* fermentation broth using ion exchange resins in batch and fixed-bed reactors, *Separation Science and Technology*, **2018**, DOI: 10.1080/01496395.2018.1520727

Mao, Y.; Yue, Q., Kinetic Modeling of Phosphate Adsorption by Prefomed and In situ formed Hydrous Ferric Oxides at Circumneutral pH, *Scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep35292, www.nature.com/scientificreports/

Marcu, C.; Axente, D.; Balla, A., Study of Fe(III) adsorption onto Dowex-Marathon resin, as a rate determining step of the U(IV) oxidation in ²³⁵U enrichment column, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2016**, 308, pp. 179–185. DOI 10.1007/s10967-015-4273-4

Margineda J., Estudio de procesos de adsorción/desorción de iones en resinas encapsuladas. Aplicaciones a la remineralización de tejidos dentales, Escola de Doctorat i Formació Continuada Departament de Química, Tesis Doctoral, España, Barcelona, **2004**, pp. 7 – 9.

Martínez, R., Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol, Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería “Centro Interamericano de Recursos del Agua”, **2007**, México, pp. 199, pp. 19 – 37.

Mazzetto, S.; Lomanaco, D.; Mele, G., Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial, *Quim. Nova*, **2009**, 32 (3), pp. 732–741. Recurso disponible en: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a17v32n3.pdf>

Mestanza, M., Estudio de Materiales Adsorbentes para el Tratamiento de Aguas Contaminadas con Colorantes, Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química I, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, **2012**, Madrid, España.

McCabe, W.; Smith, J.; Harriot, P.; Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, 4o. Edición, McGraw-Hill, **1991**, pp. 810-811, España.

McKay, G., Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon II: Column Studies and Simplified Design Models, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1982**, 32, pp. 773-780.

McKay, H., Kinetics of exchange reactions, *Nature*, **1998**, 147, pp. 927–929.

Michelle, G., Obtención de antioxidantes a partir de derivados del LCC, **2000**. Recurso disponible en: http://bdtd.bczm.ufrn.br/tesesimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1323

Mubofu, E., From cashew nutshell waste to high value chemicals, *Pure Appl. Chem.*, 5th international IUPAC Conference on Green Chemistry, Durban (South Africa), **2015**, DOI 10.15155

Mwalongo, G.; Mkyayula, L.; Dawson-Andoh, B.; Mubofu, E., Preventing termite attack - Environmentally friendly chemical combinations of cashew nut shell liquid, sulfited wattle tannin and copper(II) chloride, *Green Chemistry*, **1999**, 1(1), pp. 13-16.

Mwangi, P.; Kareru, P.; Thiong'o, G.; Mohammed, A., Cashew Nut Shell Liquid: An Agricultural By-Product with Great Potential for Commercial Exploitation in Kenya, *Journal of Agriculture Science and Technology*, **2013**, 15(1), pp. 28 – 44.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Nagabhushana, K. and Ravindranath, B., Efficient medium scale chromatographic group separation of anacardic acids from solvent - extracted cashew nut (*anacardium occidentale*) shell liquid, *J. Agric. Food Chem.*, **1995**, 43, pp. 2381 – 2383.

Nallamilli, S.; Kumar, V.; Himabindu, V., Synthesis and Antibacterial Activity of Anacardic Acid Derivatives, *Letters in Drug Design & Discovery*, **2011**, 8 (7), pp. 626 - 632.

Narasimhan, B.; Panghal, A.; Singh, N., Efficiency of Anacardic Acid as Preservative in Tomato Products, *Journal of food processing and preservation*, **2008**, 32 (4), pp. 600 – 609.

Nie, L.; Lu, J.; Zhang, W.; He, A.; Yao, S., Ionic liquid-modified silica gel as adsorbents for adsorption and separation of water-soluble phenolic acids from *Salvia miltiorrhiza* Bunge; *Separation and Purification Technology*, **2015**, 155, pp. 2–12.

Nollet, H.; Roels, M.; Lutgen, P.; Van der Meeren, P.; Verstraete, W., Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, **2003**, 53, pp. 655–665. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00517-4

Nouh, S.; Lau, K.; Shariff, A., Modeling and Simulation of Fixed Bed Adsorption Column Using Integrated CFD Approach, *Journal of Applied Sciences*, **2010**, 10 (24), pp. 3229-3235.

Okewale, A.; Igbokwe, P.; Babayemi, K., Design of Pilot Plant Packed Column for the Dehydration of Water from Ethanol-Water Mixture, *Advances in Chemical Engineering and Science*, **2015**, 5, pp. 152 – 157.

Ospina N., Marañón un anticorrosivo natural, **2008**, Recurso consultado el 30/05/2015 y disponible en: <http://www.inpralatina.com/20080410528/articulos/proteccion-de-superficies-y-control-de-corrosion/maranon-un-anticorrosivo-natural.html>

Özcan, A. and Erdem, B., Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Coll. Surf. A.: Physicochemical. Eng. Aspects*, **2005**, 266, pp. 73–81.

Pana, M.; Shena, S.; Chenb, L.; Daib, B.; Xuc, L.; Yuna, J., Separation of lactoperoxidase from bovine whey milk by cation exchange composite cryogel embedded macroporous cellulose beads; *Separation and Purification Technology*, **2015**, 147, pp. 132–138.

Parada, F.; Dreisinger, D.; Wilkomirsky, “Evaluación de Resinas de Intercambio Iónico para el Control del Hierro en Soluciones de Electro-obtención de Cobre”, *Revista de metalurgia de Madrid*, **2010**, pp. 331-339.

Paramashivappa, R.; Phani, P., Novel method for isolation of mayor phenolic constituents from cashew (*anacardium occidentale* L.) nut shell liquid, *Journal of agricultural and food chemistry*, **2001**, 49, pp. 2548 – 2551.

Philip, J.; Buchweishaija, J.; Mkyula, L., Mechanistic studies of carbon steel corrosion inhibition by cashew nut shell liquid, *Tanz. J. Sci.*, Vol. 28 (2), **2002**, pp. 105-116

Pillai, C., Value-Added Materials from Cashewnut Shell Liquid: A Study on Their Recent Patents, *Journal of Intellectual Property Righths*, **1999**, 4, pp. 199 – 206.

Pinto, A.; Rivera C.; Velasco A., Diseño de un modelo integral de trade point para mejorar la comercialización de las empresas productoras y procesadoras de semilla de

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

marañón ubicadas en El Salvador, trabajo de grado (licenciatura en mercadotecnia y publicidad), Universidad Francisco Gavidia, **2004**.

Qiu, H.; LV, L.; Pan, B.; Zhang, Q.; Zhang, W., Critical review in adsorption kinetics models, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, **2009**, 10(5), pp. 716 – 724.

Raghavan, N. & Ruthven, D., Numerical simulation of a fixed-bed adsorption column by the method of orthogonal collocation, *AIChE Journal*, **1983**, 29 (6), pp. 922 – 925.

Ramanan, M.; Lakshmanan, E.; Sethumadhavan, R.; Renganarayanan, S., Performance Prediction and Validation of Equilibrium Modeling for Gasification of Cashew Nut Shell Char, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2008**, 25(3), pp. 585 – 601.

Rawal, J. and Thind, P., A kinetic study of ion exchange in tantalum arsenate to understand the theoretical aspects of separations. *J. Phys. Chem.*, 80(12), **1976**, pp. 1384–1387.

Rendueles, M., Intercambio iónico en altas concentraciones: fenómeno de transferencia de co-iones, tesis doctoral, Departamento de Ingeniería química y tecnología del medio ambiente, Universidad de Oviedo. Consultado el 15/03/2017.
Recurso disponible en:
<https://www.educacion.gob.es/teseo/mostrarRef.do?ref=145980>

Richardson, J.; Harker, J.; Backhurst, J., Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol. 2: Particle Technology and Separation Processes. Oxford: Elsevier, **2002**.

Rivas, C.; Nuñez, O.; Longoria, F.; Gonzalez, L., Langmuir and Freundlich Isotherms as Model for the Adsorption of Nucleic Acid Components on WO₃, *Saber*, Universidad de Oriente, Venezuela, **2014**, 26 (1), pp. 43 – 49.

Rojan, P. J.; Nampoothiri, M.; Pandey, A., L(+)-Lactic acid recovery from cassava bagasse based fermented medium using anion exchange resins, *Braz. arch. biol. technol.*, **2008**, 51(6), pp. 1241 – 1248. doi 10.1590/S1516-89132008000600020

Rowe, G. E.; Margaritis, A.; Lan, Q.; Bassi, A. S.; Zhu, J. X., A New Kinetic Model of Protein Adsorption on Suspended Anion-Exchange Resin Particles, *Biotechnology and Bioengineering*, **1999**, 65(6), pp. 613 – 621. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0290

Russo, V.; Masiello, D.; Trifuoggi, M.; Serio, M.; Tesser, R., Design of an adsorption column for methylene blue abatement over silica: from batch to continuous modelling, *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 302, pp. 287-295.

Ruthven D.M., (1984) Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York.

Santos, M.; Magalhães, G., Utilisation of Cashew Nut Shell Liquid from Anacardium occidentale as Starting Material for Organic Synthesis: A Novel Route to Lasiodiplodin from Cardols, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, 10 (1), pp. 13 – 20.

Satter, A.; Shum, Y.; Adams, W.; Davis, L., "Chemical Transport in Porous Media with Dispersion and Rate-Controlled Adsorption", *Soc. Pet. Eng. J.*, **1980**, 20, pp. 129 – 138.

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Seader J.; Henley E., Separation process principles, second edition, John Wiley & Sons, Inc., United State of America, **2006**, pp. 549.

Sengar, S.; Mohod, A.; Khandetod, Y., Performance Evaluation of Kiln for Cashew Nut Shell Carbonization and Liquid, *International Journal of Energy Engineering*, **2012**, 2(3), pp. 78-85.

Serna, M.; Ochoa, J.; Rocha, J., Simulación Dinámica de Columnas de Adsorción de Lecho Fijo usando una Técnica de Inversión Numérica de Transformada de Laplace, *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)*, **1992**, 8 (1), pp. 27 – 32.

Skogley, E.; Dobermann A., Synthetic Ion-Exchange Resins: Soil and Environmental, *Journal of environmental quality*, 25 (1), **1996**.

Subbarao, Sh.; Krishna, K.; Prasad, V., Review on Applications, Extraction, Isolation and Analysis of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), *The Pharma Research Journal*, **2011**, 06 (01), pp. 21 – 41.

Subha, R. & Namasivayam, C., Modeling of Adsorption Isotherms and Kinetics of 2,4,6- Trichlorophenol onto Microporous zncl₂ Activated Coir Pith Carbon, *J. Environ. Eng. Manage.*, **2008**, 18(4), pp. 275 – 280.

Subramanyam, B.; Ashutosh, D., Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models, *Int. J. Environ. Res.*, **2012**, 6(1), pp. 265 – 276.

Swamy, B.; Suma, T.; Rao, G.; Reddy, G., Synthesis of isonicotinoylhydrazones from anacardic acid and their *in vitro* activity against *Mycobacterium smegmatis*, *Eur. J. Med. Chem.*, **2007**, 42, pp. 420–424.

Takao, K.; Tsubomura, T., Weakly-basic anion exchange resin scavenges impurities ionic liquid synthesized from Trialkyloonium salt, *J. Chem. Eng. Data*, **2012**, 57, pp. 2497 – 2502. DOI: 10.1021/je3005003

Thompson, H.S., On the absorbent power of soil, *J. Royal Agricul. Soc. Engl.*, 11 (68), **1850**.

Trgo M.; Peric J.; Medvidovic N.V., A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead – modified zeolite-clinoptilolite systems. *J. Hazard Mater*, **2006**, 136(3), pp. 938–945.

Trgo* M.; Peric J.; Medvidovic N.V., Investigations of different kinetic models for zinc ions uptake by a natural zeolitic tuff. *J. Environ. Manage*, **2006**, 79(3), pp. 298–304.

Tsibranska, I. & Hristova, E., Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones, *Bulgarian Chemical Communications*, **2011**, 43 (3), pp. 370 – 377.

Tsunetaro, K. and Mitsuo, K., Separation and purification of anacardic acids using anionexchange resin, **1995**, Japanese Patent JPH08259497A.

Tyman, J.H.P., Bruce, I.E., Synthesis and characterization of polyethoxylate surfactants derived from phenolic lipids., *J. Surfactants Deterg.*, **2003**, 6, pp. 291–297. doi:10.1007/s11743-003-0272-3

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

Vaccari, G.; Gonzáles-Vara, A.; Campi, A. L.; Dosi, E.; Brigidi, P.; Matteuzzi, D., Fermentative production of L-lactic acid by *Lactobasillus casei* DSM 20011 and product recovery using ion exchange resin, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **1993**, 40, pp. 23 – 27. doi 10.1007_BF00170423

Vempati, R.K.; Reddy, N.S.; Alapati, S.R.; Dubey, P.K. Synthesis of novel benzylamine analogues of anacardic acid as potent antibacterial agents. *Der Pharma Chemica*, **2011**, 3(6), pp. 500–512.

Vermeulen, T., Theory for Irreversible and Constant-Pattern Solid Diffusion, *Industrial & Engineering Chemistry*, **1953**, 45 (8).

Wassermann, D. and Dawson, C., Cashew nut shell liquid III. The cardol component of Indian cashew nut shell liquid with reference to the liquid's vesicant activity, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, pp. 3675 – 3681.

Way, J.T., On the power of soil to absorb manure, *J. Royal Agricul. Soc. Engl.*, 11, 313, **1850**.

Wei Yuana, Michael Wiehna, Yuchen Wanga, Hyun Woo Kimb, Bruce E. Rittmannb, David R. Nielsen; Solid-phase extraction of long-chain fatty acids from aqueous solution; *Separation and Purification Technology*, **2013**, 106, pp. 1–7.

Weber, W., Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos. Barcelona: Reverté, **1979**.

Wheaton R. & Lefevre L., Dow Chemical U.S.A., Dowex Ion Exchange Resins "Fundamental of Ion Exchange", Recurso consultado el 12/12/2016 y disponible en: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b803800326ca.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01837.pdf&fromPage=GetDoc

Zhang, K. & Yang, S.T., *In situ* recovery of fumaric acid by intermittent adsorption with IRA-900 ion Exchange resin for enhanced fumaric acid production by *Rhizopus oryzae*, *Biochemical Engineering Journal*, **2015**, 96, pp. 38 – 45. DOI 10.1016_j.bej.2014.12.016

Wilkinson, D. S. (2000). *Mass Transport in Solids and Fluids*. Cambridge: Cambridge University Press.

Yuliana, M.; Nguyen-Thi, B. T.; Faika, S.; Huynh, L. H.; Soetaredjo, F. E.; Ju, Y., Separation and purification of cardol, cardanol and anacardic acid from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut-shell liquid using a simple two-step column chromatography, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2014**, 45(5), pp. 2187-2193. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.07.012

7.- ANEXOS

7.1.- ANEXO A: Código en Matlab® fuente para la curva de ruptura con resina regenerada a 30 °C.

```
% Ecuación de adsorción para la resina regenerada a 30 °C
clear
tic
a1=371.6618;
b1=96024.5;
npe1=360909.1;
a2=10.172;
b2=-0.4521;
qmtest=114.9590;
qm=73.089859375000000;%valor optimizado
bo=0.13091;
b=0.123097500000000;%valor optimizado
a=1.9825;
x=-1.932106555000000;%valor optimizado
y=1.867732217000000;%valor optimizado
d=1;
epsilon=0.386;
q=0.24;
nu=q/((pi/4)*(d^2)*epsilon);
l=5;
ktest=0.04755;
k=0.0950;%

dx=0.01;
dt=0.001;
n=27000;
c=ones(n,110)*1e-5;
c(:,1)=1;
c(1)=0;
tic
toc
for i=1:(n-1)
    tic
    for j=2:109
        k1=((1/(nu*l/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+1.59067*(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1
^2);
        k2=((1/(nu*l/k))*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+1.59067*((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*
k1)^(x+y)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
        k3=((1/(nu*l/k))*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+1.59067*((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*
k2)^(x+y)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
        k4=((1/(nu*l/k))*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+1.59067*((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo
*qm/((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
        c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end
end
end
toc
end
ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
```


Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.749443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.96604613,0.937946376];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
error(i)=(error(i).^2);
else
error(i)=0;
end
end
error=sum(error);
x=[950 1901 2851 3802 7603 9504 10454 11405 13306 15206 16157
17107 19008 20909 22810 23760 24710 25661 26611];
figure
x=x.*(1*dt)/nu;
xc=1:27000;
plot(x,ccomp,'b',x,cexp,'r')
figure
plot(xc,c(:,100))
toc
```

7.2.- ANEXO B: Código fuente en Matlab® para el método de simplex

```

% Método para optimización de ecuaciones varias, combinado
tic
clear
qm=115.6590;
b=0.13091;
bo=0.13091;
a=10.9825;
x=-1.494937218;
y=2.149997842;
d=1;
epsilon=0.4;
q=7;
nu=0.7917;
l=5;
k=0.0175;
npe=nu*l/k;
dx=0.01;
dt=0.001;
n=27000;
c=zeros(n,110);
c(:,1)=1;
c(1)=0;
flaga=0;
flagb=0;
flagc=0;
flagd=0;
flage=0;
flagf=0;
cont1=0;
cont2=0;
cont3=0;
cont4=0;
cont5=0;
cont6=0;
h=0.005;
ha=0.0001;
cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.749443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.96604613,0.937946376];
kold=k;
aold=a;
bold=b;
boold=b;
xold=x;
yold=y;
loop=1;
ender=0;
not=0;
for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1))*(dx*(nu*l/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*l/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*l/k));

end

end
toc
for i=110:(n-1)
tic
for j=2:103

k1=((1/(nu*l/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
k2=((1/(nu*l/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

k3=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
k4=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
    c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end
toc
end
ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,100),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.749443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.96604613,0.937946376];
errorold=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
    errorold(i)=(errorold(i).^2);
else
    errorold(i)=0;
end
end
errorold=sum(errorold);

errorold1=errorold;

while ender==0

while flaga==0
if cont1==10
    flaga=1;
end
if cont1==0
if not==0
    a=a+h;

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
toc
for i=110:(n-1)
    tic
for j=2:103

k1=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
k2=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2));

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

1)+0.5*dt*k1)/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
    k3=(1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2)/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
    k4=(1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3)/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc

end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
    error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end

end
                                error=sum(error);
t=error;
                                te=errorold;

if error<errorold
flaga=1;
else
                                a=aold;
                                not=1;
end
elseif not==1
                                a=a-h;

for i=1:n

for j=2:103

                                c(i+1,j)=c(i,j)-
((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
                                toc

for i=110:(n-1)
                                tic

for j=2:103

                                k1=(1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k2=(1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1)/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

        k3=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
        k4=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
        c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

end

end

        toc

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
        error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
        error(i)=(error(i).^2);
else
        error(i)=0;
end

end

        error=sum(error);
t=error;

if error<errorold
        flaga=1;

else
        cont1=cont1+1;
a=aold;
not=0;

end
end
elseif cont1<10
if not==0
        a=a+(h/(2^cont1));

for i=1:n

for j=2:103

        c(i+1,j)=c(i,j)-
(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2))-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end

        toc

for i=110:(n-1)
        tic

for j=2:103

        k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
        k2=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

        k3=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx))/ (1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
        k4=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx))/ (1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c
(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
        c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

end

end

        toc

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
        error(i)=(error(i).^2);
else
        error(i)=0;
end

end

        error=sum(error);
if error<errorold
        flaga=1;

else
        not=1;
        a=aold;
end
elseif not==1

        a=a-(h/(2^cont1));

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end

        toc

for i=110:(n-1)
        tic

for j=2:103

        k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx))/ (1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
        k2=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx))/ (1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
        k3=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx))/ (1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

                                k4=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx))/ (1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*gm/((c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc

end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
                                error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end

end

                                error=sum(error);

if error<errorold
                                flaga=1;

else
                                a=aold;
                                cont1=cont1+1;
                                not=0;

end

end

end

                                end

while flagb==0
if cont2==10
                                flagb=1;
end
if cont2==0
if not==0
                                b=b+h;

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end

                                toc

for i=110:(n-1)
                                tic

for j=2:103

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

        k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
        k2=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
        k3=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
        k4=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c
(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
        c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end
        toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
        error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
        error(i)=(error(i).^2);
else
        error(i)=0;
end
end
        error=sum(error);
t=error;
        te=errorold;

if error<errorold
flagb=1;
else
        b=bold;
        not=1;
end
elseif not==1
        b=b-h;
for i=1:n

for j=2:103

        c(i+1,j)=c(i,j)-
((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
        toc
for i=110:(n-1)
        tic
for j=2:103

        k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);

```


Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

                k2=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx))/ (1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                k3=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx))/ (1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                k4=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx))/ (1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

end

                toc

end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
                error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
                error(i)=(error(i).^2);
else
                error(i)=0;
end
end

                error=sum(error);
                t=error;

if error<errorold
                flagb=1;

else
                cont2=cont2+1;
                b=bold;
                not=0;

end
end
elseif cont2<10
if not==0
                b=b+(h/(2^cont2));
for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end

                toc
for i=110:(n-1)
                tic
for j=2:103

                k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx))/ (1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                k2=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

1)+0.5*dt*k1)/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
    k3=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
    k4=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
    c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

toc

end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
    error(i)=(error(i).^2);
else
    error(i)=0;
end

end
    error=sum(error);
if error<errorold
    flagb=1;
else
    not=1;
    b=bold;
end
elseif not==1
    b=b-(h/(2^cont2));

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
    toc
for i=110:(n-1)
    tic
for j=2:103

    k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/((c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
    k2=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
    k3=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

1)+0.5*dt*k2)/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
      k4=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j)-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c
(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc

end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
      error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end

end

                                error=sum(error);

if error<errorold
                                flagb=1;

else
                                b=bold;
                                cont2=cont2+1;
                                not=0;

end

end

end

end

while flagc==0
if cont3==10
                                flagc=1;
end
if cont3==0
if not==0
                                k=k+ha;

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end

                                toc

for i=110:(n-1)
                                tic

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

for j=2:103

    k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
    k2=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
    k3=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
    k4=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
    c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

toc

end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
    error(i)=(error(i).^2);
else
    error(i)=0;
end
end
error=sum(error);
t=error;
te=errorold;

if error<errorold
flagc=1;
else
    k=kold;
    not=1;
end
elseif not==1
    k=k-ha;
for i=1:n

for j=2:103

    c(i+1,j)=c(i,j)-
((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1))*dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*dx*(nu*1/k)+2)*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*dx^2*(nu*1/k));

end

end

toc
for i=110:(n-1)
    tic
for j=2:103

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
k2=((1/(nu*1/k))*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
k3=((1/(nu*1/k))*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
k4=((1/(nu*1/k))*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c
(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

end

                                toc

end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end

end

                                error=sum(error);
                                t=error;

if error<errorold
                                flagc=1;

else
                                cont3=cont3+1;
                                k=kold;
                                not=0;
end
end
elseif cont3<10
if not==0
                                k=k+(ha/(2^cont3));

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1))*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end

                                toc

for i=110:(n-1)
                                tic

for j=2:103

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

                                k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/ (2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k2=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k3=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k4=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c
(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc

end

                                error=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
                                error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end

end
                                error=sum(error);
if error<errorold
                                flagc=1;

else
                                not=1;
                                k=kold;
end
elseif not==1
                                k=k-(ha/(2^cont3));

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)* (4*c(i,j)+c(i,j+1))*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end

                                toc

for i=110:(n-1)
                                tic

for j=2:103

                                k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/ (2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k2=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k3=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k4=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c
(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc

for i=110:(n-1)
                                tic

for j=2:103

                                k1=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/ (2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k2=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k3=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k4=(1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c
(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

1)+0.5*dt*k1)/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
    k3=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
    k4=(1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
    error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end
end

                                error=sum(error);

if error<errorold
                                flagc=1;
else
                                k=kold;
                                cont3=cont3+1;
                                not=0;
end
end

end

while flagd==0
if cont4==10
                                flagd=1;
end
if cont4==0
if not==0
                                x=x+h;
end
end

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

end
                                toc
for i=110:(n-1)
                                tic
for j=2:103

                                k1=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k2=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k3=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k4=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c
(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end
                                toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
error=(ccomp-cexp);

for i=1:19
if cexp(i)~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end

end
                                error=sum(error);
t=error;
                                te=errorold;

if error<errorold
flagd=1;
else
                                x=xold;
                                not=1;
end
elseif not==1
                                x=x-h;

for i=1:n

for j=2:103

                                c(i+1,j)=c(i,j)-
((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
                                toc

```


Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

for i=110:(n-1)
    tic
for j=2:103

    k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
    k2=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
    k3=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
    k4=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
    c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

end
    toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.7
49443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.966046
13,0.937946376];
    error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
    error(i)=(error(i).^2);
else
    error(i)=0;
end
end
    error=sum(error);
    t=error;

if error<errorold
    flagd=1;
else
    cont4=cont4+1;
    x=xold;
    not=0;
end
end
elseif cont4<10
if not==0
    x=x+(h/(2^cont4));

for i=1:n
for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1))*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

end

end
        toc
for i=110:(n-1)
        tic
for j=2:103

        k1=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
        k2=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
        k3=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
        k4=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/((c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
        c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end
        toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.7
49443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.966046
13,0.937946376];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
        error(i)=(error(i).^2);
else
        error(i)=0;
end

end
        error=sum(error);
if error<errorold
        flagd=1;

else
        not=1;
        x=xold;
end
elseif not==1

        x=x-(h/(2^cont4));

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1))*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

end

end

                toc
for i=110:(n-1)
                tic
for j=2:103

                k1=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                k2=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                k3=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                k4=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.7
49443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.966046
13,0.937946376];
                error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
                error(i)=(error(i).^2);
else
                error(i)=0;
end
end

                error=sum(error);

if error<errorold
                flagd=1;

else
                x=xold;
cont4=cont4+1;
not=0;

end
end

end

while flage==0

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

if cont5==10
    flage=1;
end
if cont5==0
if not==0
        y=y+h;

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
        toc
for i=110:(n-1)
        tic
for j=2:103

        k1=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
        k2=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
        k3=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
        k4=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
        c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end
        toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,100),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.749443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.96604613,0.937946376];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
        error(i)=(error(i).^2);
else
        error(i)=0;
end

end
        error=sum(error);
t=error;
te=errorold;

if error<errorold

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

                                flage=1;
else
                                y=yold;
                                not=1;
end
elseif not==1
                                y=y-h;

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)* (4*c(i,j)+c(i,j+1))*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
                                toc
for i=110:(n-1)
                                tic
for j=2:103

                                k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k2=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k3=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k4=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,100),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.749443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.96604613,0.937946376];
                                error=((ccomp-cexp));
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end

end

                                error=sum(error);
                                t=error;

if error<errorold
                                flage=1;

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

else
    cont5=cont5+1;
    y=yold;
    not=0;
end
end
elseif cont5<10
if not==0
    y=y+(h/(2^cont5));

for i=1:n

for j=2:103

    c(i+1,j)=c(i,j)-
    (((b*c(i,j)+1)^2)*4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
    toc
for i=110:(n-1)
    tic
for j=2:103

    k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-
1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
    k2=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
    k3=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
    k4=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
    c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end
    toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.7
49443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.966046
13,0.937946376];
    error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
    error(i)=(error(i).^2);
else
    error(i)=0;
end

end

end

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

                error=sum(error);
if error<errorold
                flage=1;

else
                not=1;
                y=yold;
end
elseif not==1

                y=y- (h/ (2^cont5));

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)* (4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
                toc
for i=110:(n-1)
                tic
for j=2:103

                k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                k2=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-c(i,j-1)+0.5*dt*k1)/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                k3=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-c(i,j-1)+0.5*dt*k2)/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                k4=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+c(i,j-1)+dt*k3))/dx^2-((c(i,j+1)+dt*k3)-c(i,j-1)+dt*k3)/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0

                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));

end

end

                toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,100),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.749443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.96604613,0.937946376];

                error=((ccomp-cexp));

for i=1:19
if cexp(i) ~=0

                error(i)=(error(i).^2);

else

                error(i)=0;

end

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

end
                error=sum(error);

if error<errorold
                flage=1;

else
                y=yold;
                cont5=cont5+1;
                not=0;

end
end

end

end

while flagf==0
if cont6==10
                flagf=1;
end
if cont6==0
if not==0
                bo=bo+h;

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
                toc
for i=110:(n-1)
                tic
for j=2:103

                k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                k2=((1/(nu*1/k))*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-c(i,j-1)+0.5*dt*k1)/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                k3=((1/(nu*1/k))*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-c(i,j-1)+0.5*dt*k2)/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                k4=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+c(i,j-1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-c(i,j-1)+dt*k3)/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

end
                toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,100)

```


Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0
error(i)=(error(i).^2);
else
error(i)=0;
end
end
error=sum(error);
t=error;
te=errorold;

if error<errorold
flagf=1;
else
bo=boold;
not=1;
end
elseif not==1
bo=bo-h;
for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-
(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-
1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
toc
for i=110:(n-1)
tic
for j=2:103

k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-
c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
k2=((1/(nu*1/k))*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
k3=((1/(nu*1/k))*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-
2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-
1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y
)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
k4=((1/(nu*1/k))*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-
1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-
1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(
i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end
toc
end
ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,10
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909
,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i) ~=0

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end
end

                                error=sum(error);
                                t=error;

if error<errorold
                                flagf=1;

else
                                cont6=cont6+1;
                                bo=boold;
                                not=0;
end
end
elseif cont6<10
if not==0
                                bo=bo+(h/(2^cont6));
for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
                                toc
for i=110:(n-1)
                                tic
for j=2:103

                                k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k2=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k3=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k4=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end
                                toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,100),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
                                error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

                                error(i)=0;
end

end

                                error=sum(error);
if error<errorold
                                flagf=1;

else
                                not=1;
                                bo=boold;
end
elseif not==1

                                bo=bo-(h/(2^cont6));

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*(4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
                                toc
for i=110:(n-1)
                                tic
for j=2:103

                                k1=((1/(nu*1/k)*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k2=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k3=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
                                k4=((1/(nu*1/k)*(((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
                                c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

                                toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,100),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];
                                error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
                                error(i)=(error(i).^2);
else
                                error(i)=0;
end

end

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```

        error=sum(error);

if error<errorold
        flagf=1;

else
        bo=boold;
        cont6=cont6+1;
        not=0;

end

end

end

end

        flaga=0;
        flagb=0;
        flagc=0;
        flagd=0;
        flage=0;
        flagf=0;

for i=1:n

for j=2:103

c(i+1,j)=c(i,j)-(((b*c(i,j)+1)^2)*4*c(i,j)+c(i,j+1)*(dx*(nu*1/k)-2)-c(i,j-1)*(dx*(nu*1/k)+2))*dt)/(2*(a+(b*c(i,j)+1)^2)*(dx^2)*(nu*1/k));

end

end
        toc
for i=110:(n-1)
        tic
for j=2:103

        k1=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dx^2)-(c(i,j+1)-c(i,j-1))/(2*dx)))/(1+(c(i,j)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*c(i,j)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)^(x+1)*bo+1)^2);
        k2=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k1)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k1)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k1))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k1)^(x+1)*bo+1)^2);
        k3=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-2*(c(i,j)+0.5*dt*k2)+(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/dx^2)-((c(i,j+1)+0.5*dt*k2)-(c(i,j-1)+0.5*dt*k2))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+0.5*dt*k2)^(x+1)*bo+1)^2);
        k4=((1/(nu*1/k))*((c(i,j+1)+dt*k3)-2*(c(i,j)+dt*k3)+(c(i,j-1)+dt*k3))/dx^2)-((c(i,j+1)+dt*k3)-(c(i,j-1)+dt*k3))/(2*dx)))/(1+((c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*y*bo+x+y+1)*(c(i,j)+dt*k3)^(x+y)*bo*qm/(c(i,j)+dt*k3)^(x+1)*bo+1)^2);

c(i+1,j)=c(i,j)+(1/6)*(k1+2*k2+2*k3+k4)*dt;
rr=isreal(c(i+1,j));
if rr==0
        c(i+1,j)=real(c(i+1,j));
end

end

        toc
end

ccomp=[c(950,100),c(1901,100),c(2851,100),c(3802,100),c(7603,100),c(9504,100),c(10454,100)

```

Separación del ácido anacárdico por resinas de intercambio iónico

```
0),c(11405,100),c(13306,100),c(15206,100),c(16157,100),c(17107,100),c(19008,100),c(20909,100),c(22810,100),c(23760,100),c(24710,100),c(25661,100),c(26611,100)];

cexp=[0,0,0,0,0.015829737,0.066760194,0.120443648,0.187892091,0.399872912,0.62699522,0.749443859,0.804472544,0.847792998,0.892284276,0.901650861,0.906334153,0.96604613,0.96604613,0.937946376];
error=(ccomp-cexp);
for i=1:19
if cexp(i)~=0
error(i)=(error(i).^2);
else
error(i)=0;
end

end
error=sum(error);
errorold=error;

aold=a;
bold=b;
kold=k;
xold=x;
yold=y;
boold=bo;
bo=boold;
check=error;
loop=loop+1;
sumcont=cont1+cont2+cont3+cont4+cont6;

if sumcont==60
ender=1;
end
if error<0.0001
ender=1;
end
end

toc
```

7.3.- ANEXO C: Código en Matlab® para la función PDEPE utilizada para la resina regenerada a 30 °C.

```

function pdex11
m = 0;
x = linspace(0,1,50);
t = linspace(0,2000,50);

sol = pdepe(m,@pdex1pde,@pdex1ic,@pdex1bc,x,t);
u = sol(:,:,1);

surf(x,t,u)
title('Numerical solution computed with 50 mesh points.')
xlabel('Distance x')
ylabel('Time t')

figure
plot(t,u(:,end))
title('Solution at x=1')
xlabel('Time t')
ylabel('C')
B=u
function [c,f,s] = pdex1pde(x,t,u,DuDx)
k = 0.065499218750000
Nu = 0.792;
L = 7.5
Pe = (Nu*L)/k;
x = -1.932106555000000;
y = 1.867732217000000;
b0=0.13091;
q0 = 73.089859375000000;
c =
Pe*(1+(1.5607*((1*u)^(x+1))*y*b0+x*y+1)*((1*u)^(y+x))*b0*q0/((1+b0*((1*u)^(y+x)))^2));
f = ((DuDx)-(u));
s = 0;
% -----
function u0 = pdex1ic(x)
u0 = 0.00001*x;
% -----
function [pl,ql,pr,qr] = pdex1bc(xl,ul,xr,ur,t)
pl = ul-1;
ql = 0;
pr = ur;
qr = 1;

```