UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería Química y Textil Sección de Post Grado



"DESARRROLLO DE MÓDULOS DE ELECTRODIÁLISIS PARA LA DESALINIZACIÓN DE AGUAS SALOBRES, DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOS Y EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE MODELO DIFUSIONAL"

Tesis para optar el Grado Académico de Maestro en Ingeniería de Procesos

JUAN MEDINA COLLANA

ASESOR: Ms. JAIME SANTILLANA SOTO

LIMA - PERU 2009

AGRADECIMIENTOS

A la realización de este trabajo de investigación, han contribuido directa o indirectamente muchas personas. Quiero mencionar especialmente a mi asesor Ing. Ms.Jaime Santillana Soto, quien con su consejo, orientación y perseverante interés permitió el desarrollo y conclusión de la presente tesis de investigación.

Al Ing. Ms Julia García Salinas, que en su condición de Jefe de la Escuela de Post Grado, también brindo un apoyo permanente. Al Ing. Alex Pilco, quien como Jefe del Laboratorio de Físico Química, permitió la Instalación y el desarrollo de las pruebas experimentales en el Laboratorio Nº 11 igual forma al estudiante Palomino Yimi estudiante de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao por su apoyo en la construcción en el equipo y en las pruebas experimentales

Asimismo, hago extensivo este agradecimiento al Sr. Oscar Tello, encargado del laboratorio Nº 11; y a todas aquellas personas que de alguna forma han contribuido al desarrollo de este trabajo.

Dedicatoria

A la Memoria de mi Madre, Luisa Mercedes quien confió en mí, en que lograría todo lo que me propusiera.

A mi querida esposa e hijos, Melissa y Jhoel, a quien robe momentos de mi tiempo para lograr que este trabajo sea una realidad.

RESUMEN

El diseño y operación de un proceso de electrodiálisis esta basado en una serie parámetros fijos y variables, como la construcción de celda, geometría del espaciador, concentración de la alimentación, concentración del producto, propiedades de la membrana de intercambio iónico , velocidades de flujo, tiempo de residencia, potencial eléctrico y densidad de corriente límite.

En el presente trabajo, se ha construido un proceso de electrodiálisis y a nivel experimental, se ha determinado la densidad de corriente límite, a través de la curva de polarización, utilizando soluciones sintéticas semejantes al agua salobre.

Así mismo, mediante el diseño experimental de la metodología Taguchi, se ha estudiado la influencia de los parámetros de operación: Concentración de alimentación, potencial eléctrico, flujo y distancia entre membrana cationica y anionica en el porcentaje de desalinización, se ha observado que la densidad de corriente límite, aumenta en forma directa con la concentración y flujo de la corriente diluida.

Igual forma se ha comprobado que la celda que resulta el de mayor porcentaje de desalizacion es cuando la distancia entre membrana cationica y membrana anionica es de 4 mm. Con los parámetros de operación de 18 voltios, cuya concentración es de 1000 ppm y 500mL/min.

CAPÍTULO I

I.	11	ITRODUCCIÓN	1
	1.1	Electrodiálisis y membrana de intercambio iónico	1
	1.2	Planteamiento del problema de investigación	3
	1.3	Objetivo general	4
	1.4	Organización de tesis	5
II.	L	ITERATURA REVISADA: AGUA SALOBRE Y	7
	P	ROCESOS DE DESALINIZACIÓN	
	2.1	Agua salobre	7
		2.1.1 Parámetros característicos del agua	9
		2.1.1.1 Conductividad	9
		2.1.1.2 Dureza	10
		2.1.1.3 PH	11
		2.1.1.4 Alcalinidad	12
		2.1.1.5 Sólidos	12
		2.1.1.6 Turbidez	13
	2.2	Procesos de desalación	14
		2.2.1 Procesos térmicos	17
		2.2.2.1 Destilación de un solo efecto	17
		2.2.2.2 Destilación múltiple efecto (DME)	18
		2.2.2.3 Destilación subita de múltiples etapas (DSME)	20
		2.2.2.4 Destilación por compresión de vapor (CV)	21

		2.2.2.5 Proceso de congelación	22
		2.2.2.6 Destilación con membrana	23
	2.2.2	Proceso con membranas	24
		2.2.2 .1 Procesos de ósmosis inversa	24
		2.2.2.2 Proceso de electrodiálisis (ED)	27
	2.2.3	Proceso de intercambio iónico	28
III.	LITER	ATURA REVISADA: MEMBRANAS DE	30
	INTER	CAMBIO IÓNICO Y PROCESOS DE	
	ELECT	ROMEMBRANA	
3.′	1 Memb	orana de intercambio iónico	30
	3.1.1	lintroducción a membranas de intercambio iónico	29
	3.1.2	Propiedades de membranas de intercambio iónico	31
	3.1.3	Membrana de intercambio catiónica	32
	3.1.4	Membrana de intercambio aniónica	33
	3.1.5	Esquema de una membrana catiónica.	34
	3.1.6	Ensuciamiento de las membranas	38
	3.1.7	Proceso de fabricación de las membranas de	38
		intercambio iónico	
3.2	Proces	os de separación con membrana de intercambio	41
	iónico		
	3.2.1	Proceso de electrodiálisis	42
	3.2.2	Proceso de electrodesionización	43
	3.2.3	Proceso de electrodialisis con membranas bipolares	46
	3.2.4	Proceso de diálisis por difusión	48
	3.2.5	Aplicaciones de los procesos de electro Membrana	50

3.3 Polarización y densidad de corriente límite52

	3.3.1	Polarización por concentración	52
	3.3.2	2 Densidad de corriente limite en proceso de	53
		electrodialisis	
	3.3.3	3 Determinación de la densidad de corriente limite	55
	3.3.4	Derivación de la ecuación de la densidad de corriente	58
		limite.	
3.4	Proc	eso de electrodialisis	61
	3.4.	1 Introducción a electrodialisis	61
	3.4.	2 Disposición de las membranas	62
	3.4.3	3 Proceso de transporte de iones a través de una	63
		membrana de intercambio iónico	
	3.4.	Elementos de la celda de electrodialisis	66
	3.4.	5 Clasificación de los procesos de electrodialisis	71
		3.4.5.1 Proceso Batch	71
		3.4.5.2 Proceso Continuo	70
IV.	LIT	ERATURA REVISADA: DISEÑO DE EXPERIMENTOS	74
	4.1 lı	ntroducción	74
	4.2 C	liseño factorial	75
	4.3 C	iseño metodología Taguchi	78
	4.4 E	strategia del diseño de parámetros	80
	4.5 F	lan de la experimentación	81

4.6 Comparación entre el diseño factorial y la metodología 83 Taguchi

V. DISEÑO DE LA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS	84
5.1 introducción	84
5.2 Transporte de masa en stack de electrodiálisis	85
5.3 Densidad de corriente límite en un proceso de	92
Electrodiálisis	
5.4 Relaciones prácticas usadas para el diseño de	94
una celda de electrodiálisis.	
VI. MATERIALES Y MÉTODOS	98
6.1 Introducción al trabajo experimental	98
6.2 Materiales	98
6.2.1 Reactivos químicos:	98
6.2.2 Membranas	99
6.2.3 Elementos del proceso de electrodiálisis	101
6.2.4 Equipo experimental	103
6.3 Procedimiento experimental para determinar la densidad	107
de comente innite	100
salobre	108
6.5 Preparación de la solución experimental	109
6.6 Procedimiento experimental	110
VII. RESULTADOS Y DISCUSION	112
7.1 Introducción	112
7.2 Equipo de electrodiálisis	113
7.3 Representación grafica de las curvas de	118

polarización a una distancia entre membrana de 4 mm

7.4	7.4 Representación grafica de las curvas de polarización		
	a un	a distancia entre membranas de 6 mm	
7.5	Repi	resentación grafica de las curvas de polarización	136
	a un	a distancia entre membranas de 8 mm	
7.6	Resu	ultados del porcentaje (%) de desalinización	143
7.7	Repi	resentación grafica de la concentraciones de las	144
	disol	uciones de diluido, concentrado y lavado de los	
	elect	rodos en función del tiempo de operación	
7.8	Graf	ica del porcentaje de desalinización con respecto	153
	a los	parámetros de operación	
7.9	Efeo	cto de parámetros de operación del proceso de	155
	elec	trodiálisis	
7	7.9.1	Efecto de concentración de alimentación	155
7	7.9.2	Efecto de voltaje	155
7	7.9.3	Efecto de distancia de separación entre	156
		membranas de intercambio catiónico y aniónico	
7	7.9.4	Efecto de flujo de alimentación	156

VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 157

8.1	Conclusiones	157
8.2	Recomendaciones para futuros trabajos	158
REFER	ENCIAS	161
PÁGINAS WEB		166
APENDICE A		
APENDICE B		
APENDICE C		222
APEND	ICE D	216
ANEXC	S	222

LISTADO DE TABLAS

TABLA N°

TITULO

PAGINA

2.1	Tipos de agua en función de la dureza	11
2.2	Tecnología de desalinización	16
4.1	Diseño factorial de 2 factores a 2 niveles (2 ²)	75
4.2	Diseño factorial de tres variables a 2 niveles (2 ³)	76
4.3	Diseño factorial de dos factores a tres niveles (3 ²)	77
4.4	Diseño factorial de N factores	82
6.1	Propiedades de las membranas de intercambio iónico	100
6.2	Matriz de experimentos	108
7.1	Resultados de la densidad de corriente limite a una distancia	123
memb	orana - membrana de 4mm	
7.2	Resultados de la densidad de corriente limite a una distancia	133
	Membrana cationica –membrana aniónica de 6mm	
7.3	Resultados de la de la densidad de corriente limite a una	139
	distancia membrana – membrana de 8mm	
7.4	Resultados del porcentaje (%) de desalinización	143

LISTADO DE FIGURAS

FIGUR	A N°	TITULO	PAGINA
2.1 Es	quema general de u	un proceso de desalinización	15
2.2 De	estilación de un solo	efecto	18
2.3 De	estilación de múltiple	efecto	19
2.4 De	estilación súbita de r	núltiples etapas	21
2.5 De	estilación por compr	esión de vapor	22
2.6 Pr	oceso de destilaciór	n con membranas	24
2.7 Pr	incipio de separació	n por osmosis inversa	25
2.8 Pr	oceso de desaliniza	ción por osmosis inversa	26
2.9 Pr	oceso de desaliniza	ción por electrodiálisis	29
2.10 F	Proceso de intercam	bio iónico	33
3.1: Es	quema de una men	brana de intercambio catiónio	co 36
3.2: Es	quema de una men	brana de intercambio catiónio	o y aniónico 37
3.3 Di	agrama que ilustra e	el principio de electrodiálisis	43
3.4 Di	agrama que ilustra e	el principio de electroionizació	า 44
3.5 D	iagrama que ilustra	el principio de electroionizació	n 45
3.6 D	iagrama que ilustra	el principio de membranas bip	olares 46
3.7 D	iagrama que ilustra	el principio de membranas bi	polares 47
3.8 C	Diagrama esquemáti	co que ilustra el principio de d	iálisis de
la	difusión.		49
3.9 C	urva de polarizaciór	l	57
3.10 D	iagrama esquemátio	co que ilustra el principio de el	ectrodiálisis 47
3.11 E	squema de una elec	trodiálisis. Celdas de lavado l	., 61
de	e dilución D y de	concentración C. Cátodo (-)	vánodo (+).

3.12 Diagrama esquemático que ilustra las membranas	
cationicas y anionicas	64
3.13 Migración de ion sodio por efecto del potencial eléctrico	65
3.14 Esquema de una serie de membranas carionicas y aniónicas	65
3.15 Diagrama esquemático de un proceso batch	72
3.16 Diagrama de un proceso continuo de electrodialisis	73
4.1 Diagrama de diseño experimental	74
5.1 Diagrama de flujo de la corriente diluida y concentrado	
en un par de celda	86
5.2 Diagrama esquemático que ilustra las resistencias eléctricas	
en el proceso de electrodiálisis	88
6.1 Diagrama de una membrana de intercambio aniónica	100
6.2 Ánodo de titanio platinado	101
6.3 Diagrama de una bomba	101
6.4 Diagrama esquemático de promotor de turbulencia	102
6.5 Diagrama esquemático de una fuente eléctrica continua	103
6.6 Distribución de las membranas de intercambio iónico	106
6.7 Diagrama de flujo del proceso del sistema de electrodiálisis	114
7.1 Fotografía de la celda N°2 de electrodiálisis a una distancia	
.entre membranas cationicas y anionica de 6mm	115
7.2 Fotografía de la celda Nº 3 de electrodiálisis a una distancia.	
Entre membrana catiónica y aniónica de 4mm	116
7.3 Fotografía de la celda Nº 1 de electrodiálisis a una distancia entre	
Membranas cationcas y anionicas de 8mm	116
7.4 Fotografía del proceso de electrodialisis , donde se observan los	

principales componentes y sus conexiones con el exterior	117
7.5 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	118
1000 ppm y flujo de180 ml/min.y distancia membrana-membrana 4mm	
7.6 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
1000 ppm y flujo de 300 ml/min.	119
7.7 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
1000 ppm, 500 ml/min.	120
7.8 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
2000 ppm y flujo de 300 ml/min.	120
7.9 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 3000 ppm	
y flujo de180 ml/min.	121
7.10 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
3000 ppm y flujo de 500 ml/min .	122
7.11 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 2000 ppm	
Y flujo de180 ml/min	123
7.12 Grafica de corriente límite -flujo volumétrico a 1000ppm de	
concentración y distancia entre membrana-membrana de 4mm	125
7.13 Grafica de corriente límite -concentracion a 180 mL/min	
y distancia entre membrana- membrana de 4mm	126
7.14 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
1000 ppm y flujo de 180 ml/min. y distancia membrana-	
membrana 6 mm	127

7.15 Curva de voltaje-corriente electrica a concentración de 3000ppm	
Y flujo de 180mL/min distancia entre membrana - membrana de 6 mm	128
7.16 curva de voltaje-corriente electrica a concentración de 3000 ppm y	
Flujo de180ml/min.y distancia entre membrana -membrana de 6 m	129
7.17 - Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración 1000 ppm	
y flujo de 295 ml/min. y distancia membrana – membrana 6mm	130
7.18 Curva de voltaje-corriente eléctrica a concentración de 3000 ppm y	
flujo de 300 ml/min. y distancia membrana – membrana 6mm.	131
7.19 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
3000 ppm y flujo de 180 ml/min. y distancia membrana –	
membrana 6mm.	132
7.20 Grafica de corriente limite - Concentración a 180 flujo	
volumétrico y distancia entre membrana - membrana de 6 mm	135
7.21 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
3000 ppm y flujo de 180 ml/min. y distancia membrana –	
membrana 8mm.	136
7.22 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
2000 ppm y flujo de 180 ml/min. y distancia membrana –	
membrana 8mm.	137
7.23 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
2000 ppm y flujo de 500 ml/min. y distancia membrana –	
Membrana 8mm.	138
7.24 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de	
3000 ppm y flujo de 500 ml/min. y distancia membrana –	
membrana 8mm	139

7.25 Grafica de corriente límite-Concentración a 180 flujo volumétrico	
y distancia entre membrana - membrana de 8 mm	141
7.26 Grafica de corriente limite- Concentración a 500 flujo	
volumétrico y distancia entre membrana - membrana de 8 mm	141
7.27 Grafica de corriente limite - flujo a 2000 flujo volumétrico y	
distancia entre membrana - membrana de 8 mm	142
7.28 Grafica de corriente limite - flujo a 3000 flujo volumétrico y	
distancia entre membrana - membrana de 8 mm	142
7.29 curva de conductividad Vs Tiempo de la solución de diluido	
concentrado y lavado de los electrodos a 6V, flujo180 mL/ min	
1000ppm y distancia entre membranas de 8 mim	144
7.30 Representación grafica de la conductibilidad de la solucion	
diluido y concentrado en función del tiempo a 12 V, flujo	
300 mL/ min 10 concentración 1000ppm y distancia entre	
membranas de 6 mm	145
7.31 Representación grafica de la conductividad de la solución de	
diluido y concentrado en función del tiempo a 18 v,flujo	
500 mL/ min., concentración 1000ppm y distancia entre	
membranas de 4 mm	146
7.32 Representación grafica de la conductividad de la solución de	
diluido y concentrado en función del tiempo a 12 V, flujo	
500 mL/ min., concentración 2000ppm y distancia entre	
membranas de 8 mm	147
7.33 Representación grafica de la conductividad de la solución	
diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo	

membranas de 6 mm1487.34 Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 6V, flujo 300 mL/ min., concentración 2000ppm y distancia entre Membrana de 4 mm.1497.35 Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre150	
 7.34 Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 6V, flujo 300 mL/ min., concentración 2000ppm y distancia entre Membrana de 4 mm. 149 7.35 Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre 	
 diluido y concentrado en función del tiempo a 6V, flujo 300 mL/ min., concentración 2000ppm y distancia entre Membrana de 4 mm. 149 7.35 Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre 	
 300 mL/ min., concentración 2000ppm y distancia entre Membrana de 4 mm. 7.35 Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre 	
Membrana de 4 mm.1497.35Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre	
 7.35 Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre 	
 7.35 Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre 	
diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre	
300 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre	
450	
membranas de 8 mm 150	
7.36 Representación grafica de la conductibilidad de la solución	
de diluido y concentrado en función del tiempo a 6 V, flujo	
500 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre	
membranas de 6 mm 151	
7.37 Representación grafica de la conductibilidad de la solución	
diluido y concentrado en función del tiempo a 6 volteos, flujo	
180 mL/ min., concentración 1000ppm y distancia entre	
membranas de 4 mm 152	
7.38 Grafica de % de desalinización vs voltaje a 1000 ppm,	
2000 ppm y 3000 ppm 153	
7.39 Grafica de % de desalinización vs voltaje a 4 mm , 6mm y	
8mm de distancia entre membranas. 154	
7.40 Grafica de % de desalinización vs distancia entre	
membranas a 6 ,12 y 18 V 154	

LISTA DE APENDICE

APENDICE	T ITULO	PAGINA
A – 1 Representació	ón grafica de las concentraciones, diluido,	
concentrado y	y lavado de los electrodos en función del tiempo	
de operación		167
A-1.1 Datos experim	nentales a: concentración= 1000ppm	
,flujo =180ml/m	nin y distancia entre membranas = 8 mm	167
A-1.2 Datos experim	nentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =500ml/m	in y distancia entre membranas = 8 mm	168
A-1.3 Datos experim	nentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo =180ml/m	in y distancia entre membranas = 8 mm	169
A-1.4 Datos experim	nentales a: concentración= 3000ppm,	
f lujo =300ml/r	min y distancia entre membranas = 8 mm	170
A-1.5 Datos experim	nentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =500ml/m	nin y distancia entre membranas = 8 mm	171
A-1.6 Datos experim	nentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =180ml/n	nin y distancia entre membranas = 8 mm	172
A-1.7 Datos experim	nentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =180ml/m	in, voltaje= 6 y distancia entre membranas = 6 mr	n 173
A-1.8 Datos experim	nentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =180ml/n	nin, voltaje=12 y distancia entre membranas =6mr	n 174
A-1.9 Datos experim	nentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =180ml/m	in, voltaje=18 y distancia entre membrana =6mm	175
A-1.10 Datos experii	mentales a: concentración= 3000ppm,	

flujo =180ml/min, voltaje=18 y distancia entre membranas = 6mm	176
A-1.11 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo =185ml/min, voltaje=12 y distancia entre membranas = 6mm	177
A-1.12 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo =293ml/min, voltaje=18 y distancia entre membranas =6 mm	178
A-1.13 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =294ml/min, voltaje=18 y distancia entre membranas =6 mm	144
A-1.14 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =303ml/min, voltaje=6 y distancia entre membranas =6 mm	179
A-1.15 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =500ml/min, voltaje=18 y distancia entre membranas =6mm	180
A-1.16 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo =300ml/min, voltaje= 24 y distancia entre membranas= 6mm	181
A-1.17 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo =180ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	182
A-1.18 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm	
flujo =180ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	183
A-1.19 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =180ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	185
A-1.20 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =180ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	187
A-1.21 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =300ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	188
A-1.22 Datos experimentales a: concentración= 300ppm,	
flujo =300ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	190

A-1.23 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,

flujo =500ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	192
A-1.24 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =500ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	193
B – 1: Representación gráfica de la corriente límite	194
B-1-1 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =180ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	195
B-1-2 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo =180ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	195
B-1-3 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =500ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	196
B-1-4 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =313 ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	197
B-1- 5 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo =323 ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	198
B-1-6 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
Flujo =183 ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	199
B-1-7 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =500 ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	200
B-1-8 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo =180ml/min y distancia entre membranas = 6 mm	201
B-1-9 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo =180ml/min y distancia entre membranas = 6 mm	202
B-1-1 0 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm	
flujo =180ml/min y distancia entre membranas = 6 mm	203
B-1-11 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm	
flujo =300ml/min y distancia entre membranas = 6 mm	205

B-1-12 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =300ml/min y distancia entre membranas = 6 mm	206
B-1-13 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =180ml/min y distancia entre membranas = 8 mm	207
B-1-14 Datos experimentales a: concentración=2000ppm,	
flujo =180ml/min y distancia entre membranas = 8 mm	208
B-1-15 Datos experimentales a: concentración=2000ppm,	
flujo = 500ml/min y distancia entre membranas = 8 mm	209
C – 1 Datos experimentales mediante metodología tapucha para	
determinar el % de desalinización	210
C-1-1 concentración= 2000ppm,flujo = 500ml/min y distancia entre	
membranas = 8 mm	210
C-1-2 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
Flujo = 300ml/min y distancia entre membranas = 8 mm	211
C-1-3 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo = 180ml/min y distancia entre membranas = 8 mm	212
C-1-4 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo = 300ml/min y distancia entre membranas = 6 mm	213
C-1-5 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm,	
flujo = 1800ml/min y distancia entre membranas = 6 mm	214
C-1-6 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo = 500ml/min y distancia entre membranas = 6 mm.	215
C-1-7 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm	
flujo = 300ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	216
C-1-8 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,	
flujo = 500ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	217

C-1-9 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,	
flujo =180ml/min y distancia entre membranas =48 mm	218
C – 2 Datos experimentales a: concentración= 10000ppm,	
flujo =180ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	220
D – 1 Foto del diseño de la celda de electrodiálisis	222
D-1-1 Equipos preliminares	222
D-1-2 Tanques para las soluciones (TKE – 1 , TKE – 2 , TKE – 3)	223
D-1-3 Pruebas preliminares hidráulicas	224
D-1-4 Placas de material acrílico	224
D-1-5 Pruebas hidráulicas con material acrílico	225
D-1-6 Celda de electrodiálisis de material acrílico sin membranas	225
D-1-7 Celda de electrodiálisis del acrílico con membrana	226
D-1-8 Desarrollo de las pruebas experimentales	227

C-1-7 Datos experimentales a: concentración= 2000ppm			
flujo = 300ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	216		
C-1-8 Datos experimentales a: concentración= 1000ppm,			
flujo = 500ml/min y distancia entre membranas = 4 mm	217		
C-1-9 Datos experimentales a: concentración= 3000ppm,			
flujo =180ml/min y distancia entre membranas =48 mm	218		
C – 2 Datos experimentales a: concentración= 10000ppm,			
flujo =180ml/min, y distancia entre membranas = 4 mm	220		
D – 1 Foto del diseño de la celda de electrodiálisis	222		
D-1-1 Equipos preliminares	222		
D-1-2 Tanques para las soluciones (TKE – 1 , TKE – 2 , TKE – 3)	223		
D-1-3 Pruebas preliminares hidráulicas	224		
D-1-4 Placas de material acrílico	224		
D-1-5 Pruebas hidráulicas con material acrílico	225		
D-1-6 Celda de electrodiálisis de material acrílico sin membranas	225		
D-1-7 Celda de electrodiálisis del acrílico con membrana	226		
D-1-8 Desarrollo de las pruebas experimentales	227		

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 ELECTRODIÁLISIS Y MEMBRANA DE INTERCAMBIO IÓNICO

La electrodiálisis es un proceso de separación electroquímico basado en el transporte de iones, a través de membranas selectivas bajo la influencia de un potencial eléctrico.

En una celda de electrodiálisis, membranas de intercambio de cationes y aniones, son colocados alternativamente entre el cátodo y ánodo. Cuando una diferencia de potencial es aplicada en ambos electrodos, los cationes se mueven hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. Los cationes migran a través de las membranas de intercambio de cationes y son retenidos por las membranas de intercambio de aniones. De otro lado, los aniones migran a través de las membranas de intercambio de intercambio de aniones, son retenidos por las membranas de las membranas de intercambio catiónico. Este movimiento produce una elevación de la concentración de iones en un compartimiento (concentrado) y la disminución en los adyacentes compartimiento (diluido).

El interés en electrodiálisis como proceso de la separación de membrana de intercambio iónico debido a los progresos en los

nuevos materiales de la membrana de intercambio iónico, que ofrecen una mejor estabilidad mecánica, química y baja resistencia eléctrica, han facilitado nuevas aplicaciones, en los procesos de separación de especies iónicas. Como el proceso de la desalinización, producción de sal a partir de agua de mar, desmineralización del azúcar de caña, desalación del suero del queso, des acidificación de los zumos de fruta, estabilización de los vinos, producción de ácidos y las bases de una sal.

El diseño y operación de un proceso de electrodiálisis está basado en una serie parámetros fijos y variables, como la construcción de celda, geometría del espaciador, concentración de la alimentación, concentración del producto, propiedades de la membrana, velocidades de flujo, tiempo de residencia, tensión aplicada y densidad de corriente.

La densidad de corriente límite es un parámetro de diseño crítico que tiene considerable influencia sobre la transferencia de masa, eficiencia y costo del proceso de electrodiálisis.

En esta investigación, se diseñó y construyó un equipo de electrodiálisis a escala de planta piloto .Se utilizaron como fluidos a tratar soluciones de NaCI. Se ha determinado la densidad de corriente límite en forma experimental como una función de la velocidad de flujo, concentración de la alimentación de cloruro de sodio y distancia entre membranas.

Para determinar los mejores valores de los parámetros de operación como el potencial eléctrico, flujo, concentración de alimentación y distancia entre membranas se utilizó la metodología de Taguchi.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACION

Los notables avances producidos en los últimos 30 años en el diseño de los reactores electroquímicos, así como el desarrollo de membranas de intercambio iónico con mejores selectividades, menor resistencia eléctrica y con propiedades térmicas, químicas y mecánicas mejoradas junto con un mayor conocimiento de los problemas de ingeniería relacionados con las dificultades de escalamiento, han permitido no solo mejorar las aplicaciones tradicionales, sino generar recientemente un gran interés en las aplicaciones de la electro síntesis y electrodiálisis, especialmente en las industrias metalúrgicas, tratamiento de aguas residuales, producción de compuestos orgánicos e inorgánicos, así como la potabilización del agua.

La escasez de agua potable es un problema mayor en la costa del Perú, especialmente en el sur. En estas zonas las precipitaciones son insuficientes para satisfacer la demanda de agua. En estas aéreas, es esencial hacer uso de agua desde reservorios subterráneos, la mayoría de las cuales sufren de contaminación salina dada su proximidad al mar.

En este trabajo experimental, se efectuara un estudio de la desalinización de agua salobre mediante el proceso de electrodiálisis responderá las siguiente interrogante.

¿Cuáles serán los parámetros de operación para la desalinización del agua salobre, mediante el proceso de electrodiálisis?

¿Cómo será el diseño de la celda de electrodiálisis a nivel de laboratorio para la desalinización del agua salobre? Contestar estas preguntas, requiere diseñar y efectuar un estudio experimental del problema de investigación.

1.3 OBJETIVO GENERAL

El objetivo de esta investigación fue el diseño - construcción del módulo de electrodiálisis y la evaluación de los parámetros de operación del proceso en la desalinización de agua salobre.

1.4 ORGANIZACIÓN DE TESIS

El presente trabajo de investigación se divide en siete capítulos.

El capítulo 1:

Presenta una introducción a la electrodiálisis, aplicación de la membrana de intercambio iónico, planteamiento del problema de investigación, objetivo y la organización de la tesis.

El capítulo 2:

Es la revisión de literatura respecto al agua salobre, se presenta los procesos convencionales de desalinización.

En el capítulo 3:

Es la revisión de literatura de membranas de intercambio iónico y del proceso de electrodiálisis, los principios de base de la electrodiálisis y de las membranas de intercambio iónico, los usos de la electrodiálisis, densidad, corriente limiten en proceso de la electrodiálisis y transporte de ion en las membranas de intercambio iónico.

En el capítulo 4:

Es la revisión del diseño de experimentos, diseño factorial y la metodología de Taguchi

El capítulo 5:

Se hace referencia del transporte de masa en las celdas de electrodiálisis, se indican ecuaciones para la determinación del área de la membrana, energía necesaria utilizada en la celda y la determinación de la densidad de corriente limite, mediante ecuaciones empíricas.

En el capítulo 6:

Se indica los materiales y los equipos usados en este estudio y los métodos para el trabajo experimental también fueron descritos.

Este capítulo también incluye el análisis de la densidad corriente

En el capítulo 7

En este capitulo se muestra los resultados obtenidos de la investigación y la discusión de los mismos. Igual forma se indican las conclusiones y las recomendaciones para trabajos futuros.

CAPITULO II

LITERATURA REVISADA: AGUA SALOBRE Y PROCESOS DE DESALINIZACIÓN

2.1 AGUA SALOBRE

Agua que contiene sal en una proporción significativamente menor que el agua de mar. La concentración total de sales disueltas está generalmente comprendida entre $(10^3 - 10^4 \text{ mg/L.})$

El contenido salino de las aguas salobres depende fuertemente de la localización del acuífero de donde se extraiga esa agua.

El grado de salinidad del agua está determinado por la cantidad de Sólidos Disueltos Totales (SDT) que contiene, y se expresa en miligramos de sales por litro de solucion (partes por millón).

Clasificación de las aguas basadas en sus grados de salinidad

Tipo de agua	Nivel Sólidos Suspendidos Total	es
	(ppm)	
Ultra pura	0,03	
Pura	0,3	
Des ionizada	3	
Dulce	1 a 1 000 mg/L	
Salobre	1 000 a 10 000 mg/L	
Salina	10 000 a 30 000 mg/L	

Marina	30 000 a	50 000 mg/L
Salmuera	> 50 000	

El agua de mar tiene una concentración promedio de 35×10^3 ppm, aunque en el Golfo Pérsico se pueden alcanzar valores de 50×10^3 ppm.

Principales sustancias iónicas presentes en el agua de mar

SUSTANCIA	CONCENTRACION (ppm.)
Sódio (Na ¹⁺)	10 561
Magnésio (Mg ²⁺)	1 272
Cálcio (Ca ²⁺)	400
Potasio (K ¹⁺)	380
Cloruros (Cl ¹⁻)	18 980
Sulfatos (SO4 ²⁻)	649
Bicarbonatos (HCO3 ¹⁻)	142
Bromuro (Br ¹⁻)	65
TDS	34 483

2.1.1 PARAMETROS CARACTERISTICOS DEL AGUA

Hay una serie de parámetros en el agua que intervienen no sólo en la calidad de la misma sino en el sistema de tratamiento del agua.

2.1.1.1 CONDUCTIVIDAD

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad del agua para conducir la electricidad. Las sales disueltas en el agua actúan como portadores de cargas eléctricas. Se utiliza la conductividad como magnitud sensible para medir la salinidad y es una buena forma del control de calidad de un agua.

Los valores de conductividad vienen expresados normalmente en Siemens/cm (S/cm), en millonésimas (10⁻⁶) de unidades, es decir micro Siemens/cm (µS/cm), o en milésimas (10⁻³) es decir mili Siemens/cm (m S/cm). En soluciones acuosas la conductividad es directamente proporcional a la concentración de sólidos disueltos,. La relación entre conductividad y sólidos disueltos se expresa con una buena Aproximación por la siguiente igualdad:

1,4 μ S/cm = 1 ppm o 2 μ S/cm = 1 ppm (mg/L de CaCO3).

Utilizando medidores de conductividad o sólidos disueltos es posible obtener, con muy buena aproximación, el valor de la dureza del agua.

En el siguiente tabla se muestra la relación entre la concentración (ppm), conductividad y dureza

ppm	μS/cm	Dureza
0,03	0, 05483	agua ultra pura
0-70	0-140	Muy blanda
70-150	140-300	Blanda
150-250	300-500	Ligeramente dura
250-320	500-640	Moderadamente dura
320-420	640-840	Dura
Superior a 420	Superior a 840	Muy dura

2.1.1.2 DUREZA

La dureza representa una medida de la cantidad de metales alcalinos térreos en el agua, fundamentalmente Calcio (Ca) y Magnesio (Mg) y en menor proporción por el hierro, el aluminio y otros metales.

La que se debe a los bicarbonatos y carbonatos de calcio y magnesio se denomina dureza temporal y puede eliminarse por ebullición. La dureza residual se conoce como dureza no carbónica o permanente.

La dureza total se expresa como mg/L de $CaCO_3$ o como grados franceses, teniendo en cuenta que 10 mg/L. Es igual que un grado francés.

En función del grado de mineralización, podemos distinguir distintos tipos de aguas:

<u>TABLA 2.1</u>

Tipos de agua en función de dureza

Clasificación	Dureza (mg CaCO₃/L)
Blandas	0 – 100
Moderadamente duras	101 – 200
Duras	200 – 300
Muy duras	> 300

2.1.1.3 pH

El pH es una medida de la concentración de iones hidrógeno en el agua, es una medida de la naturaleza ácida o alcalina del agua. Se define el pH como:

$$pH = -log[H^+]$$

Su medición se realiza con un pH metro.

2.1.1.4 ALCALINIDAD

La alcalinidad del agua es la suma de las concentraciones de los iones carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^{-}) y e hidróxidos (OH^{-})

Los bicarbonatos y carbonatos producen CO₂ en el vapor, que es una fuente de corrosión en las líneas de condensado.

2.1.1.5 SÓLIDOS

Podemos distinguirlos en sólidos sediméntales, sólidos en suspensión y sólidos disueltos, siendo los sólidos totales la suma de todos ellos. Estos sólidos, además de poder suponer la presencia de cuerpos u substancias extrañas que pudieran en algún caso no ser recomendables, aumentan la turbidez del agua y disminuyen la calidad de la misma.

Los sólidos sediméntales son sólidos de mayor densidad que el agua, se encuentran dispersos debido a fuerzas de arrastre o turbulencias. Cuando estas fuerzas y velocidades cesan y el agua alcanza un estado de reposo, precipitan en el fondo. Suelen eliminarse fácilmente por filtración y decantación.

Los sólidos en suspensión se mantienen en el agua debido a su naturaleza coloidal que viene dada por las pequeñas cargas eléctricas que poseen estas partículas que las hacen tener una cierta afinidad por las moléculas de agua. Este tipo de sólidos como tales son difíciles de eliminar siendo necesaria la adición al agua de agentes coagulantes y floculantes que modifican la carga eléctrica de estas partículas consiguiendo que se agrupen en flóculos de mayor tamaño para así poder separarlos mediante filtración y decantación

Los sólidos disueltos están relacionados con el grado de mineralización del agua ya que son iones de sales minerales que el agua ha conseguido disolver a su paso. Están relacionados con la conductividad del agua ya que un aumento de estos iones aumenta la capacidad conductiva.

2.1.1.6 TURBIDEZ

La turbidez es un parámetro relacionado con el grado de transparencia y limpieza del agua que a su vez depende de la cantidad de sólidos en suspensión del agua que pueden ser resultado de una posible actividad biológica o simplemente una presencia de componentes no deseables, Son difícil de decantar y filtrar, y pueden dar lugar a la formación de depósitos en las conducciones del agua, equipos de proceso.

Se mide mediante la absorción que sufre un haz de luz al atravesar un determinado volumen de agua. Para eliminar esta turbidez y así mejorar la calidad del agua se usan los distintos tipos de filtros que hay en el mercado, mejorando el rendimiento con el uso de floculantes.

2.2 PROCESOS DE DESALACIÓN

La desalación es el proceso por medio del cual se eliminan las sales y minerales disueltos en el agua de mar o en aguas salobres, a fin de obtener agua dulce apta para el consumo de los seres vivos y procesos industriales.

-14-
Un proceso de desalinización separa el agua salada en dos corrientes una con baja concentración de sales disueltas (corriente de destilado o permeado) y la otra corriente concentrada de sales (salmuera o rechazo) como se muestra en la **Fig. 2.1**

La desalinización de agua ha surgido como respuesta a los problemas de abastecimiento de agua que afecta actualmente al mundo.



FIGURA 2.1: Esquema general de un Proceso de Desalinización

A través de los años, se a desarrollado una gran variedad de tecnologías para la desalinización del agua, basados en su éxito comercial, estas pueden ser clasificadas de acuerdo al tipo de energía que se utilice como se muestra en la siguiente tabla.

<u>TABLA 2.2</u>

Tecnología de Desalinización

	Evaporación	 Destilación Flash(MSF) Destilación Multi efecto (MED) Termo compresión de vapor Destilación solar
Térmica	Cristalización	CongelaciónFormación de hidratos
	Filtración y evaporación	 Destilación con membranas
Mecánica	Evaporación	 Compresión mecánica de vapor
	Filtración	Osmosis inversa
Eléctrica	Filtración Selectiva	Electrodiálisis
Química	Intercambio	Intercambio iónico

2.2.1 PROCESOS TERMICOS

Dentro de este grupo de mecanismos de desalinización diferenciamos, los que en el proceso de su tratamiento el agua cambia su estado (vaporación o destilación) y en los que el agua cambia de estado pasando por una fase sólida (cristalización).

La conversión en vapor se acelera y hace más eficiente al calentar el agua salada hasta su punto de ebullición y/o reduciendo la presión atmosférica del contenedor.

Los principales procesos de destilación a escala comercial son:

2.2.1.1 DESTILACION DE UN SOLO EFECTO

Se calienta el agua salobre por medio de la combustión de combustibles fósiles hasta convertir en vapor. Este vapor se condensa al transferir su calor a otro volumen de agua salada a menor temperatura, que su vez se convierte parcialmente en vapor, condensándose al contacto de agua a una temperatura menor, la propia agua de alimentación es utilizada como refrigerante del condensador ya que se encuentra a temperatura ambiente. De esta forma se produce un ahorro del aporte energético que hay que realizar en el evaporador, puesto que el agua salada es precalentada antes de entrar en el evaporador.



FIGURA 2.2: Destilación de un solo Efecto

2.2.1.2 DESTILACIÓN MÚLTIPLE EFECTO (DME)

El agua salina pasa a través de una serie de evaporadores instalados en serie, en donde se calienta y se produce la ebullición del agua salina. El vapor que se utiliza en una celda se utiliza para calentar y evaporar el agua de la siguiente celda. La energía primaria se hace sobre la primera celda o efecto.

Una planta MED (Destilación Multi Efecto) tiene varias etapas conectadas a diferentes presiones de operación,

dichos efectos sucesivos tienen cada vez un punto de ebullición más bajo por el efectos de dicha presión. Esto permite que el agua de alimentación experimente múltiples ebulliciones, en los sucesivos efectos, sin necesidad de recurrir a calor adicional a partir del primer efecto. El agua salada se transfiere luego al efecto siguiente para sufrir una evaporación y el ciclo se repite, utilizando el vapor generado en cada efecto como se muestra en la figura 2.3



FIGURA 2.3: Destilación de Múltiple Efecto

2.2.1.3 DESTILACIÓN SUBITA DE MULTIPLES ETAPAS (DSME)

Evaporación flash es la producción de vapor por una repentina reducción de presión en un líquido caliente, que inicialmente está cerca de su temperatura de ebullición. Al reducirse la presión, se reduce la temperatura, con lo cual se reduce el calor sensible en el líquido y se dispone de energía para la producción de una pequeña cantidad de vapor.

Las plantas de destilación flash se diseñan de forma que el agua de mar de alimentación se calienta en condiciones de presión que impidan la formación de vapor durante dicho calentamiento.

Cuando el agua de alimentación alcanza la máxima temperatura prevista, se introduce una serie de cámaras de evaporación donde la presión es inferior a la de equilibrio con el vapor. En cada etapa la reducción de presión en la corriente líquida va acompañada de la producción de vapor por ebullición súbita o flash. Este proceso se repite en una serie de etapas donde al ser menor la temperatura de la alimentación es mayor el grado de vacío. El condensado de todas estas pequeñas producciones es la capacidad global de la planta.



FIGURA 2.4: Destilación Súbita de Múltiples Etapas

2.2.1.4 DESTILACIÓN POR COMPRESION DE VAPOR (CV)

Es una modificación del MED, se diferencia en que, la energía se produce a través de compresores térmicos; en este método se comprime el vapor de la planta eléctrica o del proceso que es de alta presión junto con el vapor de baja presión del último efecto, dando un vapor de media presión que alimenta al primer efecto.

El proceso de compresión de vapor es una variante de los sistemas de destilación. En él se produce la evaporación y condensación de agua, en una o dos etapas. A diferencia de los otros procesos, el vapor vivo de calefacción es el propio vapor producido por el sistema. Este vapor se comprime hasta alcanzar el nivel energético requerido en la evaporación.

Por tanto el sistema incluye un elemento clave que es el compresor de vapor. La aportación energética al proceso no es vapor vivo, sino energía eléctrica para accionar el motor del compresor. Existe otro sistema de compresión por energía térmica. En él la compresión del vapor de calefacción se realiza mediante un eyector de vapor.



Termocompresor

FIGURA 2.5: Destilación por Compresión de Vapor

2.2.1.5 PROCESO DE CONGELACION

El proceso de congelación consiste en enfriar una disolución salina hasta su punto de fusión, el agua forma

cristales de hielo y los sólidos disueltos permanecen en el líquido de modo que éste va concentrándose cada vez más, lo que a su vez hace disminuir su punto de congelación. Antes de que la masa entera de agua se congele, los cristales de hielo son separados de la salmuera, lavados y a continuación se funden para conseguir agua dulce.

El proceso de congelación representa una gran ventaja frente a los procesos de destilación porque elimina problemas como el de la formación de precipitados y el calor latente de la transición de fase sólido - líquido es casi siete veces menor que la de líquido - vapor.

La desalinización por congelación no es actualmente una tecnología madura, por lo que su uso se limita aún a plantas experimentales y de baja capacidad.

2.2.1.6 DESTILACION CON MEMBRANA

El proceso combina la destilación con la filtración a través de una membrana hidrófoba (repele al agua) .Consiste en el calentamiento de un flujo de agua salada con objeto de la formación de vapor de agua. Este vapor a continuación es expuesto en la membrana la cual permite el paso de dicho vapor pero no del líquido. Una vez que el vapor ha atravesado la membrana, se condensa al entrar en contacto con una superficie más fría produciendo agua dulce. La principal ventaja de esta tecnología radica en su simplicidad y en la necesidad de un diferencial de temperatura muy pequeño, lo que favorece la utilización de la energía solar en dicho proceso.



FIGURA 2.6: Proceso de Destilación con Membranas

2.2.2 PROCESO CON MEMBRANAS

En los procesos de desalación mecánicos se utiliza como fuente de energía el trabajo; dentro de este grupo de procesos destaca la ósmosis inversa.

2.2.2 .1 PROCESOS DE ÓSMOSIS INVERSA

Es un proceso en que una membrana semipermeable permite el paso del agua, pero no de las sales disueltas. La separación se realiza a una presión elevada y velocidad específica. En este proceso se llevan a cabo una serie de filtraciones en cadena, obteniendo un agua dulce de mucha calidad. El agua antes de realizar este proceso debe de pasar por un pre tratamiento.

La ósmosis inversa es capaz de eliminar (95% - 99%) de los sólidos totales disueltos (TDS) y el 99% de las bacterias, así proporcionando agua segura y pura, en la figura 2.7 se muestra un diagrama de bloques en donde indica la etapa de pre tratamiento (Cloración, filtración etc.), osmosis inversa y pos tratamiento (Ph, concentración).



Principio de Separación por Osmosis Inversa FIGURA 2.7

-25-

En la figura 2.8 se muestra el diagrama de proceso de la producción de agua mediante osmosis inversa.

La corriente de alimentación ingresa a un filtro para eliminar los sólidos en suspensión y mediante una bomba de alta presión ingresa a un sistema de osmosis instalados en paralelo y la corriente de rechazo ingresa a otro sistema que contiene dos osmosis instalados en paralelo y las corrientes de permeado y rechazo se mezclan como se muestra en el diagrama del proceso.



FIGURA 2.8: Proceso de Desalinización por Osmosis Inversa

2.2.2 .2 PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS (ED)

Consiste en el paso de iones a través de membranas permeables selectivas, bajo el efecto de corriente eléctrica. En este proceso se colocan una serie de membranas cationicas y aniónicas, entre dos electrodos, entre los cuales circula el agua a tratar. Las membranas, permeables solo a los cationes y aniones, limitan la migración de los iones entre los dos electrodos recogiéndose así una corriente de agua desmineralizada y otra enriquecida en iones. En la figura 2.9 se presenta el diagrama de proceso de electrodiálisis.



2.2.3 PROCESO DE INTERCAMBIO IONICO

El proceso se basa en el intercambio de aniones y cationes , como el Ca^{2+} , Mg^{2+} por el H^{1+} y el Cl^{1-} por el OH^{1-} ; produciendo la desmineralización del agua. Las operaciones de intercambio iónico son reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución.

Para llevar a cabo este proceso de intercambio iónico se utilizan resinas de intercambio catiónico y anionico como se muestra en la figura 2.10.

Tipos de resinas de intercambio:

CATIÓNICAS: Intercambia iones positivos (cationes) Estructura con grupos funcionales ácidos (resina ácido fuerte/ácido débil) Ej. Fuerte: Ac. Sulfónica ANIÓNICAS: Intercambia iones negativos (aniones) Estructura con grupos funcionales básicos (resina base fuerte/base débil).



FIGURA 2.10: Proceso de Intercambio Iónico

CAPÍTULO III

LITERATURA REVISADA: MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO Y PROCESOS DE ELECTROMEMBRANA

3.1 MEMBRANA DE INTERCAMBIO IÓNICO

3.1.1 INTRODUCCION A MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO

Uno de los componentes importantes de la electrodiálisis es la membrana de intercambio iónico, consiste de una estructura porosa que contiene grupos funcionales fijos cargados, neutralizadas con cargas opuestas móviles que pueden desplazarse tanto en la membrana como en la solución y reciben el nombre contra iones y son sustituidas por los iones que se desplazan a través de la membrana cuando se inicia el proceso de separación. El propósito de las cargas fijas es repeler iones de carga similar mientras que la membrana permanece permeable a iones de carga opuesta.

Las membranas de intercambio iónico se clasifican en membranas catiónicas las cuales contienen grupos fijos cargados negativamente y membranas aniónicas que contienen grupos fijos de carga positiva. Tomando una membrana aniónica como ejemplo, una vez que ésta se encuentra en contacto con una solución acuosa los aniones móviles que ésta contiene pueden ser desplazados hacia la solución y reemplazados por aniones presentes en la fase acuosa (a los que la membrana resulta permeable). Los cationes inmóviles, por otro lado, obstaculizan el transporte de especies positivamente cargadas que se encuentran en la solución, es así como las membranas anicónicas permiten el paso de aniones a la vez que obstaculizan el flujo de cationes. Las membranas catiónicas operan de igual forma pero, al tenerse cationes móviles y aniones fijos, estas permiten el flujo de especies positivamente cargadas.

3.1.2 PROPIEDADES DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO

Las propiedades físicas y químicas de membranas de intercambio de iones pueden ser acondicionadas para una aplicación en particular.

Las principales propiedades a considerar a la hora de seleccionar una membrana de intercambio iónico para un determinado proceso son:

1. Selectividad lónica

La selectividad es la capacidad que tienen las membranas de dejar pasar o discriminar un ion según la carga Las cargas fijas definen la selectividad del lon.

2. Estabilidad Química

Es fundamental que sea alta, pues durante su aplicación las membranas se encuentran sometidas a sustancias oxidantes y reductores, Cambios de pH y Presencia de disolventes orgánicos.

3. Resistencia Mecánica

Las membranas deben tener una alta resistencia mecánica y una escasa variación de sus dimensiones para evitar su ruptura como consecuencia de las fuerzas que deben soportar cuando se colocan en los módulos de electrodiálisis. La matriz del polímetro define la resistencia mecánica,

4. Resistencia Eléctrica

Es de suma importancia que se lo mas bajo posible con el objeto de minimizar el consumo de energía.

La resistencia eléctrica depende del tipo de grupos intercambiadores de iones y del espesor de las membranas.

5. Resistencia Térmica

Depende del polímero base, así como del material polimérico de refuerzo. Las membranas perfluoradas son estables hasta 100°C, mientras que las no perfluoradas comerciales, en general no pueden trabajar a temperaturas superiores a los 60°C.

6. Bajo coeficiente de difusión para soluto y solvente

Desafortunadamente las membranas de intercambio iónico son permeables en una cierta extensión a las moléculas no ionizadas.

Éstas pueden atravesarlas por difusión, sobre todo las de pequeño tamaño.

3.1.3 MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIONICA

Una membrana catiónica es una lámina que contiene una matriz porosa en la cual contiene grupos funcionales fijos de carga negativa, los grupos de intercambio más usuales son los sulfonato y carboxilato:

 $-SO_3^{1-}$ El grupo funcional es el ácido sulfónico

 $-COO^{1-}$ El grupo funcional es un ácido carboxílico

Estos grupos electronegativos deben ser balanceados por los contra iones de carga positiva (cargas móviles), que son fácilmente transportados de un grupo a otro. La lámina es entonces capaz de permitir el paso de una corriente en la forma de un flujo de cationes, sin transportar aniones ni agua.

Las membranas de intercambio catiónico sólo son permeables a los cationes, mientras que constituyen una barrera eléctrica para los aniones.

3.1.4 MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIONICA

Una membrana aniónica permitirá sólo el paso de aniones en este caso los grupos fijos son de carga positiva, utilizando grupos de intercambio aniónico tales como el amonio cuaternario o amina terciaria:



 RNH_2^{1+} Grupos funcionales de amina secundaria

Existe una gran variedad de membranas, desarrolladas por cada casa comercial para las aplicaciones específicas que se solicitan. Se clasifican en homogéneas y heterogéneas, atendiendo al hecho de que los grupos cargados eléctricamente estén homogéneamente distribuidos en la matriz de la membrana o en lugares determinados. Las membranas homogéneas se fabrican a partir de polímeros de estírenos/divinilbenceno o polímeros de perfluorocarbono.

Las membranas heterogéneas se fabrican a partir de polipropileno o poli cloruro de vinilo.

3.1.5 ESQUEMA DE UNA MEMBRANA CATIONICA.

En la figura se muestra los grupos funcionales fijos de sulfunato (SO_3^{1-}) de una membrana de inter cambio catiónico y debido a un potencial eléctrico, los iones sodio (Na^{1+}) pasan por las membranas.



FIGURA 3.1: Esquema de una Membrana de

Intercambio Catiónico

En la figura 3.2 se muestra una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio iónico con sus respectivas cargas fijas y móviles.



FIGURA 3.2: Esquema de una membrana de

intercambio catiónico y aniónico

CEM: Membrana de intercambio catión

AEM: Membrana de intercambio anión

3.1.6 ENSUCIAMIENTO DE LAS MEMBRANAS

El ensuciamiento es el factor más significativo que afecta el rendimiento de los sistemas de electrodiálisis causando una reducción en la calidad del agua de producto. Esto es el resultado de materiales insolubles que cubren la superficie de la membrana.

En general la mayoría de materiales que ensucian pueden ser clasificados de la manera siguiente:

- Sólidos suspendidos
- Formación de precipitados
- Oxidos de metal(Fe, Al, Mg, Ca)
- Materiales biológicos

3.1.7 PROCESO DE FABRICACION DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO

Películas de polietileno, polipropileno y teflón pueden ser utilizadas como material de membranas, sin embargo la falta de grupos funcionales polares inhibe su uso como material de membrana de intercambio iónico.

La incorporación de grupos funcionales puede brindar selectividad a las películas.

Membranas de intercambio iónico son fabricadas en tres etapas.

1. Irradiación

Películas de polímeros serán lavadas con metanol y secadas en un horno al vacío, irradiadas con rayos gama o haz de electrones desde un acelerador en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente a una intensidad de dosis constante de 0,43 KGy/h para producir especies reactivas (radicales)

2. Implantación

Las membranas irradiadas son sumergidas en una solución de monómero, las cuales han sido previamente desairadas con nitrógeno.

Algunos monómeros que pueden ser implantados sobre películas de poli tetrafluoretileno (PTFE) son estírenos, ácido acrílico, 4- vinil piridina.

El porcentaje de implantación es función de los siguientes parámetros de reacción:

- 1. Dosis total de la radiación
- 2. Concentración del monómero

- 3. Temperatura
- 4. Tiempo

El grado de implantación es el incremento porcentual en peso de la membrana irradiada.

% Im $p = (\frac{w_1 - w_0}{w_0}) x 100\%$

% Imp: porcentaje de implantación

 w_1 : Peso de la membrana implantada

 w_0 . Peso de la membrana antes de la implantación

4. Sulfonación

Las membranas implantadas son sumergidas en una mezcla de ácido clorosulfónico y 1,2 dicloroetano a 50°C por un tiempo de 4h.

El copolimero sulfonado es tratado con solución de 0,5 M de KOH y neutralizado con HCI de 1M luego lavado con agua destilada.

3.2 PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO IÓNICO

La separación por electro membrana, procesos de electrolisis y electrodiálisis, se utilizan actualmente a escala industrial en la producción cloro soda, agua potable y en el tratamiento de efluentes industriales. El interés en otros procesos como la disociación del agua con membranas bipolares y electro ionización (obtención de agua ultra pura) está creciendo rápidamente en nuevas aplicaciones en la industria de procesos. Una de las ventajas de los procesos de electro membranas es la minimización de reactivos químicos durante su desarrollo, así como la aplicación de condiciones de operación a las medioambientales.

El proceso de membrana de intercambio iónico se puede clasificar en dos grupos según su fuerza electromotriz para el proceso.

Celdas de diálisis por difusión en las que el proceso es accionado por el gradiente de concentración a través de las membranas y las celdas electrolíticas en las que el proceso es accionado principalmente por el gradiente de potencial eléctrico.

Algunos aspectos fundamentales y los principios de funcionamiento de diversos procesos se indican a continuación.

3.2.1 PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS

El proceso permite separar iones de soluciones mediante el uso de membranas permeables a los aniones y cationes utilizando un gradiente de potencial eléctrico. Para ello las membranas se colocan de forma alterna, formando celdas. En los extremos de las celdas, se colocan los electrodos, ánodo y cátodo, que generan la diferencia de potencial eléctrico que permite el movimiento de los iones y su separación [1]. Las celdas advacentes se comportan, unas como de dilución, en las cuales la concentración de iones disminuye (se empobrecen en iones) y otras de concentración, en donde se concentran los iones Esto implica que existen al menos dos circuitos hidráulicos, uno de la solución que se diluye (diluido) y otro de la solución que se concentra (concentrado). Además, hay un tercer circuito que consiste en una solución que contiene iones de difícil oxidación y reducción que está en contacto con los electrodos y se conoce como solución de lavado.

El principio de electrodiálisis se ilustra en la figura 3.3.

-42-



FIGURA 3.3: Diagrama que Ilustra el Principio de Electrodiálisis

3.2.2 PROCESO DE ELECTRODESIONIZACIÓN

La electro ionización (EDI) es un proceso que emplea una combinación de membranas de intercambio iónico y resinas de intercambio iónico, montadas a modo de sándwich entre dos electrodos, sometidos a una diferencia de potencial eléctrico, la cual fuerza la migración de iones, desde la cámara de alimentación hasta las cámaras adyacentes (concentrado)

Este potencial eléctrico también disocia las moléculas de agua, formando iones hidrógeno e hidroxilos que continuamente producen la regeneración de la resina, el resultado es un agua de elevada calidad que puede ser producida en continuo y con elevados caudales como se muestra en la figura 3.4 y figura 3.5.



FIGURA 3.4: Diagrama que ilustra el principio de

Electroionización



FIGURA 3.5: Diagrama que ilustra el Principio de

Electroionización

3.2.3 PROCESO DE ELECTRODIALSIS CON MEMBRANAS BIPOLARES

Las membranas de intercambio iónico, se puede combinar con las membranas bipolares y producir ácidos y las bases de las sales correspondientes.

Las membranas del intercambio catiónico y aniónico están instaladas junto con las membranas bipolares en serie en forma alterna, entre dos electrodos según lo ilustrado en la figura 3.6 y 3.7 .La unidad de repetición se compone de tres corrientes separadas del flujo, la corriente de alimentación que contiene una sal y dos corrientes del flujo de la solución del producto que contienen un ácido y una base, respectivamente.



FIGURA 3.6: Diagrama que ilustra el principio de

Membranas Bipolares





La utilización de la electrodiálisis con las membranas bipolares es económicamente muy atractiva y tiene una multiplicidad de usos potenciales interesantes como la rrecuperación del regenerante de intercambiadores iónicos, recuperación de metales de las aguas de lavado de los procesos electrolíticos, recuperación de ácidos y aminoácidos orgánicos.

El componente clave en este proceso, es la membrana bipolar. Su función y características determinan en gran parte la eficacia total del proceso. Una membrana bipolar debe tener alta capacidad de disociación del agua, baja resistencia eléctrica, alta selectividad, vida útil larga de operación y deben ser estables frente a soluciones concentradas de ácidos y bases.

3.3.4 PROCESO DE DIÁLISIS POR DIFUSIÓN

El proceso de diálisis por difusión consiste en celdas alternas de dializado y difundido, separadas por membranas de intercambio iónico. El dializado es el fluido de alimentación que contiene los iones a separar, mientras que el difundido es inicialmente agua pura en la que se dispersan los iones recuperados, formando la solución recuperada. EI fluido de alimentación fluye en contracorriente con respecto al difundido de esa forma maximiza los gradientes de concentración, lo que conduce a una mayor velocidad de difusión.

El principio del proceso se ilustra en la figura 3.8 que demuestra un sistema de la célula de la diálisis que contenga las membranas del intercambio aniónico.





La solución de alimentación que contiene sales y ácido se bombea a través de las células de alternancia mientras que el agua se alimenta en contra corriente. Los iones hidrogeno y aniones atraviesan las membranas de intercambio anionico debido a gradiente de concentración, mientras que los cationes son rechazados por las membranas. El resultado es la formación de acido y una mezcla de sales.

3.3.5 APLICACIONES DE LOS PROCESOS DE ELECTRO MEMBRANA

Algunos procesos como electrodiálisis, electro ionización se utilizan hoy a escala industrial en la desalación y la purificación del agua. Otros procesos como diálisis por difusión y membranas bipolares, todavía no se aceptan a gran escala, debido a defectos de ciertos componentes de hardware o la carencia de los conocimientos técnicos. Algunas aplicaciones principales de los procesos de separación de electro membrana:

1. Desalinización de Agua Salobre

Actualmente, el uso más importante de la electrodiálisis está en el proceso de la desalación (Strathmann, 1992). La desalinización es un proceso que elimina los minerales disueltos del agua de mar, salobre o de las aguas residuales.

2. Producción de Sal

En Japón, la electrodiálisis se utiliza a gran escala industrial para la producción de sal de meza a partir de agua de mar. La llave al éxito de esta tecnología ha sido el
bajo costo, membrana altamente conductora, con una permeabilidad preferida para los iones monovalentes (Strathmann, 1991).

3. Tratamiento de Aguas Residuales

El uso principal de la electrodiálisis en sistemas de tratamiento de aguas residuales consiste en la recuperación de iones metálicos que provienen de las aguas de lavado de la industria de electro chapado. La desventaja de la electrodiálisis es que solamente los componentes iónicos pueden ser quitados y los añadidos generalmente presentes en baño galvánico no pueden ser recuperados (Strathmann, 1981)

4. Producción del Acido y Base

La producción del ácido y de la base usando electrodiálisis es uno de los procesos más importantes con la membrana bipolar. Las membranas bipolares pueden disociar eléctricamente el agua en iones hidrógeno e hidróxido. Cuando están utilizados conjuntamente con las membranas convencionales del catión y/o del anión en apilado de la célula, proporcionan un proceso para generación del ácido y de la base de la sal.

5. Electrodiálisis en la Industria Alimentaria

La electrodiálisis está encontrando mayor uso en las industrias agroalimentaria.

Como la desmineralización del vino, de la caña de azúcar y del suero de queso Entre las ventajas que posee esta tecnología es que su implementación experimental se lleva a cabo en condiciones ambientales y el uso de agentes químicos durante el desarrollo del proceso de separación se reduce a lo mínimo.

3.3 POLARIZACIÓN Y DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE

3.3.1 POLARIZACION POR CONCENTRACION

La polarización de concentración es un fenómeno de gradiente de concentración, que se presenta en el interfaz entre una membrana de intercambio iónico y la solución del electrolítica, cuando la corriente eléctrica atraviesa a través de la celda. La causa principal de la polarización de concentración en la célula de la electrodiálisis es el resultado de la reducción de la concentración en la capa de límite de corriente diluida y de la diferencia del número de transporte del ion entre la membrana y solución. El

transporte de ion a través de la membrana lleva a un agotamiento de iones en la capa de límite laminar en las superficies de la membrana en la celda de la corriente diluida y un aumento de iones en la capa de límite laminar en las superficies de la membrana en la celda de la solución del concentrado (Strathmann, 1991).

3.3.2 DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE EN PROCESO DE ELECTRODIALISIS

Uno de los parámetros más importantes a considerar en el proceso de ED es la corriente límite (I_{Lim.}) su adecuada selección permite que no ocurra ningún otro proceso (por ejemplo la polarización y la hidrólisis del agua) que disminuya su rendimiento del proceso.

La densidad corriente limite (DCLim.) es la densidad de corriente eléctrica máxima (corriente por el área de la membrana) que se puede utilizar en el proceso de la electrodiálisis, fuera de ello causa efectos negativos como, aumento de la resistencia eléctrica, baja eficiencia eléctrica y disociación del agua (Strathmann, 1992).

Cuando la concentración de iones en la superficie de la membrana de intercambio iónico de catión o anión en las celdas de electrodiálisis en la zona diluida se vuelve cero, la densidad de corriente se aproxima al máximo valor en el proceso, lo cual es definido como la densidad de corriente limite.

La densidad de corriente límite en el proceso de electrodiálisis es un parámetro importante en el diseño de construcción y como parámetro de operación, usualmente depende de las propiedades de la membrana, construcción de la celda de electrodiálisis y varios parámetros operacionales como la velocidad de flujo y concentración de la solución diluida.

La densidad de corriente límite es proporcional a la concentración de iones en el diluido y al coeficiente de transferencia de masa, estos valores son determinados experimentalmente.

El cálculo de dicha intensidad límite delimita el punto a partir del cual se pueden producir fenómenos de polarización que ponen en peligro el correcto funcionamiento de la pila. Por tanto, y para evitar riesgos innecesarios, es recomendable trabajar al 80% del valor de la intensidad límite determinado experimentalmente.

Cuando la densidad de corriente limite en un proceso de electrodiálisis es excedida, la resistencia eléctrica en la solución de diluido es incrementada drásticamente debido al agotamiento de iones en la capa limite en la superficie de la membrana.

Si en la electrodiálisis la DCL es excedida, la eficiencia del proceso disminuida a valores mínimos debido a la creciente resistencia eléctrica de la solución y a la descomposición del agua lo cual conduce a cambios en el pH.

3.3.3 DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE

La densidad de corriente límite es determinada experimentalmente a partir de una curva potencial vs. Intensidad (curva de polarización), obtenida en el proceso de electrodiálisis con la solución a tratar.

En la figura 3.9 se muestra una curva de polarización con sus diferentes zonas, en la región I se produce la migración de los iones a través de la membrana y está gobernada por la ley de Ohm. Una relación linear se obtiene entre la corriente y la caída de voltaje, el primer cambio de pendiente de la curva corresponde al punto que determina la intensidad de corriente límite para la configuración dada. En la región II se alcanza la densidad de corriente límite y se inicia la disociación de las moléculas del agua presentes en la disolución, como consecuencia de un elevado aumento de la diferencia de potencial.

Cuando la corriente eléctrica inducida por la diferencia de potencial pasa a través de un sistema que contiene una membrana, la corriente fluye en la solución por medio de los cationes y los aniones presentes en ella, mientras que en la membrana fluye principalmente por medio de los contra iones.

La diferencia entre las velocidades con las que se desplazan (movilidad) estos en la membrana y en la solución conduce a una diferencia en la concentración de cada uno de ellos en una delgada capa (δ) en las proximidades de la membrana.

Si la diferencia de potencial aumenta, entonces la densidad de corriente debe aumentar, la densidad del flujo va aumentar y consecuentemente la concentración del contra ión va a disminuir (compartimiento diluido). Cuando la concentración del contra ión en la superficie de la membrana se aproxima a cero se presenta una corriente límite, consecuentemente una desviación del comportamiento lineal.

En la región III el aumento de la corriente aún no es aclarada en su totalidad (18).



FIGURA 3.9: Curva de Polarización

En la práctica, las curvas para las membranas de intercambio iónico demuestran solamente una región plana estrecha o un punto de la inflexión, La forma de las curvas Intensidad - Voltaje depende de condiciones de operación y propiedades fisicoquímicas de la superficie de la membrana, de la concentración del electrólito (Rubinstein y Shtilman, 1979), de la presencia de promotores de la turbulencia (en apilado de la electrodiálisis) y de la naturaleza de la membrana.

3.3.4 DERIVACION DE LA ECUACION DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE.

La relación entre la densidad de corriente limite y parámetros del proceso, como propiedades de la membrana, concentración de la celda diluida puede ser expresado por la relación siguiente.

C es la concentración de la solución diluida, D es el coeficiente de difusión del electrolito, Z: carga de los iones en la solución, F es la constante de faraday, σ Espesor de la capa limite, t_m número de transporte de iones en la membrana, t_s Número de transporte de iones en la solución, Δt_j es la diferencia entre el numero de transporte de contra iones en la membrana y solución.

K_m coeficiente de transferencia de masa.(cm/s)El coeficiente de transferencia de masa pude calcularsemediante la ecuación (3).

La densidad de corriente eléctrica es proporcional a la concentración de iones en La celda diluida y al coeficiente de transferencia de masa, el coeficiente de transferencia de masa en una celda de electrodiálisis es difícil de determinar por una medición independiente. Por lo tanto, la ecuación no es adecuada para calcular la densidad de corriente límite para el diseño de una celda de electrodiálisis. Sin embargo, la densidad de corriente límite puede ser estimada fácilmente de manera precisa mediante ecuaciones empíricas.

La cual relaciona el coeficiente de transferencia de masa a la velocidad de flujo de la solución diluida en una función exponencial. El coeficiente de transferencia de masa Ks es una función de la geometría del canal de flujo, el diseño del espaciador, velocidad de flujo, etc. Este puede ser relacionado al número de sherwood y puede ser expresado por una función no lineal de la velocidad de flujo.

Donde b es una constante dependiendo de la construcción de la celda y espaciador y teniendo un valor de (0,5 a 1)

Relacionando la dos ecuaciones anteriores conduce a la

ecuación.

$$i_{\text{lim.exp}} = a C_s^d Q^b$$
(5)

I_{lim.exp} : Densidad de corriente límite experimental.

C : Concentración de la solución diluida
a, b : Coeficientes determinados experimentalmente
Determinación de las constantes a y b de la ecuación empírica.

3.4 PROCESO DE ELECTRODIALISIS

3.4.1 INTRODUCCION A ELECTRODIALISIS

Electrodiálisis es un proceso de separación basado en el transporte de iones a través de membranas selectivas bajo la influencia de un campo eléctrico.

La alimentación se separa en dos corrientes, uno con alta concentración de sal (concentrado) y otra de baja concentración de sal (desalinizado).



FIGURA 3.10: Diagrama Esquemático que ilustra el Proceso de

Electrodiálisis

3.4.2 DISPOSICION DE LAS MEMBRANAS

Una celda de electrodiálisis está formado por un conjunto de membranas catiónicas y aniónicas, dispuestas en forma alterna y en paralelo entre un par de electrodos.

La disposición de las membranas permite crear dos tipos de compartimientos:

Un primer compartimiento del que se separaran los iones denominado celda de dilución, y otro correspondiente al que se concentran los iones, denominado celda de concentración, en cuyos extremos tendrán celdas en contacto con los electrodos, llamadas celdas de lavado Como se muestra en la Fig. 3.11



FIGURA 3.11: Esquema de un sistema de electrodiálisis. Celdas de lavado, celda de dilución celda de concentración Cátodo (–) y ánodo (+).

3.4.3 PROCESO DE TRANSPORTE DE IONES A TRAVES DE UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO IONICO

Cuando una diferencia de potencial es aplicada entre ambos electrodos, los cationes se mueven hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. Los cationes migran a través de las membranas de intercambio de cationes, y son retenidos por las membranas de intercambio de aniones, como se muestra en la figura 3.13. De otro lado, los aniones migran a través de las membranas de intercambio de aniones, y son retenidos por las membranas de intercambio de intercambio de cationes. Este movimiento produce una elevación en la concentración de iones en algunos compartimientos (compartimiento de concentrado) y la disminución en los adyacentes (compartimiento diluido) como se muestra en la figura 3.12.



FIGURA 3.12: Diagrama esquemático que ilustra las

Membranas Catiónicas y Aniónicas



Membrana catiónica

FIGURA 3.13: Migración de ion sodio por efecto del

Potencial Eléctrico



FIGURA 3.14: Esquema de una serie de Membranas

Catiónicas y Aniónicas

3.4.4 ELEMENTOS DE LA CELDA DE ELECTRODIALISIS

1. Electrodos

Los electrodos están formados por dos placas rectangulares de diferente material metálico, según corresponda al ánodo o al cátodo, a las cuales se les soldarán en su centro geométrico dos cilindros para conectar los bornes de la fuente de alimentación.

Una alta conductividad del electrodo facilitará una distribución uniforme de corriente y potencial en el electrodo, y contribuirá a disminuir el consumo específico de energía del proceso.

Las propiedades fisicoquímicas del material electródico deben ser resistentes a la corrosión, formación de óxidos aislantes en los ánodos, y a la deposición de películas orgánicas no conductoras.

La disolución del metal se evita mediante la selección de un material resistente como el Platino,, Platino recubierto sobre Titanio.

Cátodo

Las reacciones en el cátodo en un proceso de electrodiálisis son relativamente moderadas con el desprendimiento de gas hidrogeno y dependen del Ph.

La disociación del agua incrementa sustancialmente el pH debido a los iones **OH**¹⁻.

El alto valor de pH provoca la precipitación de hidróxido del metal y del CaCO₃ sobre la superficie de la membrana de intercambio iónico y del electrodo.

Se utiliza generalmente acero inoxidable 316.

Ánodo

Los materiales de estos electrodos deben soportar las condiciones agresivas de sustancias oxidantes .

Oxidacion : $H_2O \rightarrow 2e^- + \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^{1+} E^0 = -1,230 V$ Si están presente iones cloruro: $2 Cl^{1-} \rightarrow 2e^- + Cl_2(g)$

Reacción global

 $3 \text{ H2O} \rightarrow 2 \text{ OH}^{1-} + 2 \text{ H}^{1+} + \text{ H2(g)} + \frac{1}{2}\text{O2(g)} \text{ E}^0 \text{ cel.=-2,058 V}$ Otros electrodos utilizados en los procesos de electrodiálisis

Anodos	Cátodos	
lr/Ti	Ni	
PbO ₂ /Ti	Pb	

DSA (Ánodos dimensionalmente estables)

Son óxidos de metales nobles depositados generalmente sobre titanio. Están basados generalmente en Ir y Ru.

IrO₂/Ti: cataliza la evolución del oxígeno y puede emplearse en todo tipo de medios.

RuO₂/Ti: alto sobre voltaje de oxígeno y cataliza la evolución de cloro. Su vida media es elevada.

2. Espaciadores

Son de material de plástico, en forma de malla que se colocan entre cada par de membranas.

Los espaciadores provocan turbulencias que evitan las deposiciones de materiales en la superficie de las membranas y homogenizan la concentración.

El diseño del espaciador tiene un gran efecto en el costo de las plantas, puesto que los espaciadores actúan como promotores de la turbulencia. Un diseño cuidadoso, aumentar los coeficientes de la transferencia total, puede reducir el área superficial de la membrana requerida para un uso dado.

Los espaciadores han de permitir el paso del flujo de las disoluciones a través de los compartimentos del módulo sin una elevada pérdida de carga, y han de facilitar el transporte de materia a través de la interface membranadisolución para hacer máxima la densidad de corriente límite del proceso, todo ello sin que suponga una elevada caída óhmica en la disolución.

Sus funciones son los siguientes, actuar como promotores de turbulencia y sellar las celda

3. Par de Celda

Es el elemento básico para construir una pila de electrodiálisis compuesto por membranas de Intercambio catiónico, Espaciador del diluido, Celda de dilución, membrana de intercambio aniónico, espaciador del concentrado y celda de concentración.

En la figura se indica un par de celda.



CM. Membrana de intercambio catión

AM: Membrana de intercambio anión

4. Celda de Concentración

Bajo los efectos de una corriente eléctrica los aniones y cationes pasan por las membranas y forman una solución electrolítica concentrada.

En el circuito de concentración se presenta ciertos inconvenientes que resultan del aumento progresivo de

su contenido en ciertos iones .En particular , la concentración de calcio, carbonato y sulfato que no deben pasar ciertos límites mas allá de los cuales el carbonato y sulfato pueden precipitar en las membranas de intercambio iónico aumentando su resistencia eléctrica y disminuyendo su selectividad.

5. Celda de dilución

Es el producto obtenido, el tiempo de recirculación depende del nivel de desmineralización requerido y puede ser hasta de 6 horas, cuando se requiere una desmineralización del 90%.

3.4.5 CLASIFICACION DE LOS PROCESOS DE ELECTRODIALISIS

3.4.5.1 PROCESO BATCH

El proceso Batch toma un tiempo entre 90min. hasta 6h. de desalinización, está en función de la concentración inicial de agua y la calidad de producto obtenido y de ciertos parámetros de operación en la figura 3.5 se muestra el proceso.



FIGURA 3.15 : Diagrama de Proceso Batch

1.	Rectificador	6. Bomba de la solución diluida.
2.	Electrodiálisis	7. Tanque de la solución diluida
3.	Medida de flujo	8. Bomba de la solución del
		electrodo
4.	Válvula	9. Tanque de solución de
		electrodo
5.	tanque de la solu	ción diluida.

3.4.5.2 PROCESO CONTINUO

Los procesos continuos contienen una multitud de membranas de intercambio iónico colocadas varias celdas



FIGURA 3.16: Diagrama de Proceso Continúo de Electrodiálisis

CAPÍTULO IV

LITERATURA REVISADA: DISEÑO DE EXPERIMENTOS

4.1 INTRODUCCION

A un proceso químico, ingresan diversas variables que interactúan entre ellas para la producción de un resultado.

Las variables que ingresan al proceso se denominan variables de entrada, y el resultado, variable de salida. El nivel de la variable de salida depende de los niveles que adopten las variables de entrada.

La búsqueda de combinaciones óptimas de las variables de entrada da lugar al diseño experimental, que es un conjunto de pruebas durante el cual se realizan cambios sistemáticos y controlados a las variables de entrada para medir el efecto sobre la variable de salida.

Ejemplo.



FIGURA 4.1 : Diagrama de Diseño Experimental

4.2 DISEÑO FACTORIAL

Un experimento factorial permite investigar todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores de un proceso en estudio.

Una factorial con dos niveles (bajo y alto), significa que cada factor tiene dos niveles para cada una de las variables y el número de experimentos que se obtienen de todas las combinaciones posibles de los niveles de cada variable independiente.

NOTACIÓN DE LOS NIVELES DE UN FACTOR

Los dos niveles de cada variable independiente, se representa por (+) y (-) (0) y (1) lo cual indica el nivel superior y el nivel inferior para cada uno de los factores.

<u>Tabla 4.1 :</u>

DISEÑO FACTORIAL DE DOS FACTORES A DOS NIVELES (2²)

N⁰	X 1	X ₂	Y
1	-	-	Y ₁
2	+	-	Y ₂
3	-	+	Y ₃
4	+	+	Y ₄

ESTIMACIÓN DE EFECTOS

Después de haber ejecutado las experiencias en las condiciones señaladas, se procede a analizar las respuestas con el fin de determinar el efecto de cada uno de los factores en estudio.

El efecto principal de (X_1) se determina como el promedio de las (Y) obtenidas sumando el nivel superior de (X_1) menos el promedio correspondiente para el nivel inferior de (X_1) . Los efectos principales de (X_2) , (X_3) , (X_4) , se determinan en forma semejante.

Efecto X₁ = $(Y_2 - Y_1)/2 + (Y_4 - Y_3)/2$

<u>Tabla 4.2 :</u>

	X 1	X 2	<mark>Х</mark> 3	Respuesta
Experimento				
1	-	-	-	Y ₁
2	+	-	-	Y ₂
3	-	+	-	Y ₃
4	+	+	-	Y ₄
5	-	-	+	Y ₅
6	+	-	+	Y ₆
7	-	+	+	Y ₇
8	+	+	+	Y ₈

Efecto de $X_1 = (-Y_{1+}Y_2 - Y_3 + Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8)/4$

Un diseño factorial de 2⁷ implica realizar 128 experimentos

Permite estimar 128 efectos.

7 efectos principales

21 interacciones de dos factores

35 interacciones de tres factores

35 interacciones de cuatro factores

21 interacciones de cinco factores

7 interacciones de seis factores

1 interacciones de siete factores

En la práctica resulta raro que aparezcas interacciones de tres o más factores que sean significativas.

 Tabla 4.3 : DISEÑO FACTORIAL DE DOS FACTORES A TRES NIVELES

 (3²)

		FACTOR A		
		Bajo	Medio	Alto
		0	1	2
	Bajo 0	00	10	20
FACTOR B	Medio 1	01	11	21
	Alto 2	02	12	22

El diseño consta de dos factores con tres niveles cada uno. Como hay $3^2 = 9$ combinaciones o ensayos

4.3 DISEÑO METODOLOGÍA TAGUCHI

El diseño de experimentos mediante la metodología de Taguchi ayuda a identificar los factores que más contribuyen a lograr resultados positivos.

Taguchi define tres etapas secuenciales para la optimización de productos y procesos

1. Diseño del Sistema

Es la etapa donde se examinan las posibles arquitecturas y tecnologías, ya sean nuevas o existentes, que cumplan con las funciones deseadas por los clientes. Por ejemplo un sistema de electrodiálisis para desalinización.

Puede ser que existan muchos sistemas que cumplan las funciones de calidad pero se trata de encontrar el más sencillo y económico que funcione bajo ciertas condiciones. En esta etapa juegan un gran papel la experiencia y la creatividad del diseñador o del equipo .

2. Diseño de Parámetros

Es la etapa más importante del diseño donde realmente se encuentran las oportunidades de conseguir alta calidad a bajo costo.

El diseño de parámetros tiene como objetivo la determinación de los valores de los parámetros del producto y los niveles de los factores del proceso, tales que optimicen la característica funcional del producto y la hagan más insensible a factores incontrolados.

Los factores que afectan al producto o proceso son de dos tipos : controlables e incontrolables.

Factores controlables: También factores de control .Son aquellos parámetros cuyos valores nominales se pueden modificar a voluntad del diseñador Una vez prefijados permanecen constantes a lo largo de la vida útil del proceso.

Factores incontrolables: Son aquellos factores que son difíciles, costosos o imposibles de gobernar Sus valores o niveles pueden cambiar de una unidad a unidad , de un ambiente a otro o de vez en vez

En un proceso de electrodiálisis estos factores pueden ser la temperatura y la humedad del medio ambiente,. Se puede conocer su campo de variación, pero los valores concretos que puedan tomar en situaciones determinadas se desconocen.

Este tipo de factores constituye el ruido del sistema.

3. Diseño de Tolerancias

El objetivo de esta etapa es reducir y controlar las causas de la variación a través de estrechas tolerancias .Antes de pasar a esta etapa, es necesario haber conseguido la mejor estabilidad del sistema frente al ruido con un buen diseño de parámetros porque de lo contrario , y para obtener cierto grado de calidad, es inevitable la utilización de materiales y componentes de alto coste. El análisis convencional que se realiza con los datos de un experimento diseñado es el análisis sobre el valor medio de la respuesta. Taguchi enfatiza en la importancia de ampliar este análisis con uno que se centre en la variación de la respuesta.

4.4 ESTRATEGIA DEL DISEÑO DE PARÁMETROS

La estrategia del diseño de parámetros consiste en identificar y diferenciar los factores de control y los de ruido, y tratarlos de forma separada, recogiendo información con un diseño de experimentos.

El procedimiento que propone Taguchi para el diseño de productos robustos, puede esquematizarse en las siguientes etapas.

- 1) Identificación de la función principal del diseño
- Identificación de la característica de calidad a optimizar y definición de objetivos
- Identificación de los factores de control, factores de ruido, y de sus niveles de experimentación.
- 4) Planificación y ejecución del experimento
- 5) Análisis de los datos
- Realización del experimento confirmatorio para verificar sus pronósticos

4.5 PLAN DE LA EXPERIMENTACIÓN

En el diseño robusto, el plan de la experimentación consta de dos partes:

El arreglo interno (factores de control) y el arreglo externo (factores de ruido). Por cada una de las combinaciones de niveles de factores de control que aparecen en el arreglo interno, se realizan ensayos en base a las condiciones de ruido establecidas en el arreglo externo. El resultado es una experimentación cruzada.

En el diseño de parámetros se utilizan arreglos ortogonales (AO) tanto para los arreglos internos como para los externos. Una gran ventaja del procedimiento de Taguchi es el uso de arreglos ortogonales que permite minimizar el número de ensayos necesarios para la experimentación. Un problema asociado a los diseños factoriales es el aumento exponencial de las experimentaciones necesarias cuando se añaden variables al diseño. El arreglo ortogonal es una fracción del diseño factorial donde, solamente, se tienen en cuenta ciertas combinaciones de los niveles de las variables de entrada, de tal forma que se optimiza la cantidad de información extraída utilizando un número menor de ensayos.

TABLA 4.4

Arregio ortogonal	N° de factores	N° de niveles por factor	№ de ensayos requeridos el arreglo ortogonal	Número de ensayos en el clásico diseño factorial completo
L ₈ (2 ⁷)	7	2	8	128
L ₉ (3 ⁴)	4	3	9	81
L ₁₂ (2 ¹¹)	11	2	12	2048
L ₁₆ (2 ¹⁵)	15	2	16	32768

DISEÑO FACTORIAL DE n FACTORES

4.6 COMPARACIÓN ENTRE EL DISEÑO FACTORIAL Y LA METODOLOGÍA TAGUCHI

Diseño Factorial

Utiliza todas las combinaciones de niveles de entrada o una fracción simétrica

Metodología Taguchi

Trabaja con una porción pequeña de las posibles combinaciones de factores de entrada.

CAPÍTULO V

DISEÑO DE LA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

5.1 INTRODUCCION

Para el diseño de una celda de electrodiálisis de una capacidad de alimentación y calidad de producto, el área de membrana requerida, la corriente eléctrica, voltaje aplicado, el tiempo de residencia y longitud de la celda requerida deben ser determinados.

Para la obtención de las ecuaciones de transporte de masa, se ha tomado en consideración lo siguiente.

- Celdas de concentrado y diluido tienen idénticas geometrías y condiciones de flujo
- La celda es operada en flujo concurrente
- El potencial de concentración debido a diferentes concentraciones en las celdas de concentrado y diluido son omitidos.
- Cambios en la resistencia eléctricas de las soluciones son insignificantes debido a los efectos de capa limite.
- Contra difusión de iones y transporte de agua a través de membranas son omitidas.

- Los coeficientes de actividad de las soluciones son asumidos a la unidad.
- El espesor de las membranas son omitidas.
- Todos los procesos de difusión entre las dos corrientes de flujo pueden ser omitidos y la única fuerza de conducción para el transporte es el gradiente de potencial eléctrico el cual es constante sobre la longitud de celda.

Las ecuaciones requeridas para el diseño de una celda de electrodiálisis a ser usada para desalinización de agua salobre fueron derivadas o como en el caso de de la densidad de corriente limite fueron experimentalmente determinadas.

5.2 TRANSPORTE DE MASA EN STACK DE ELECTRODIÁLISIS

El transporte de masa en una celda de electrodiálisis es el resultado de un gradiente de potencial eléctrico a través de la pila de membrana y puede ser determinado por un balance de masa entre las corrientes de flujo en los dos compartimientos de un par de celda.

En la desalinización de agua salobre las celdas de concentrado y de diluido tienen idénticas geometrías y condiciones de flujo y la

pila de membrana es operada en un flujo co-corriente como es indicado en la figura.



FIGURA 5.1: Diagrama de flujo de la corriente diluida y

concentrado en un par de celda

Con las suposiciones antes mencionadas, el grado de desalinización logrado en un proceso de electrodiálisis es descrito por la siguiente relación.

$$C_{s}^{c} - C_{s}^{fc} = C_{s}^{fd} - C_{s}^{d} = d^{\Delta}C_{s}$$
(6)
$C^{d}_{s, c}C^{c}_{s}$ concentraciones del diluido y del concentrado en la

salida de la celda.

C^{fe}_s, C^{fd}_s: concentraciones de alimentación de diluido y de concentrado

ΔC_s : diferencia de concentración entre la alimentación y solución de concentrado lograda durante el proceso de desalinización.

El grado de desalinización de una solución de alimentación dada es una función del área de membrana y es calculado de acuerdo a la ecuación siguiente.

i : es la densidad de corriente

dAcell : elemento de área de par de celda

F : Constante de faraday

.

Q_{cell} : flujo en la celda de diluido o de concentrado a través de la celda

dC^d_s y dC^c_s cambio de concentración en un elemento de volumen de la celda de diluido y de concentrado

La resistencia de un sistema de electrodiálisis es la suma de varias resistencias individuales.

La resistencia de la membrana es una función del material y el espesor de la membrana.

Los valores de la resistencia para una membrana industrial debe estar en el siguiente rango (1,2 - 2,0) ohm/cm². En la figura 5.2 se muestra la resistencia del proceso de electrodiálisis.





$$R_{T} = (R_{dil} + R_{con} + R_{mc} + R_{ma} + R_{\sigma}) \qquad$$
(8)

R_{dil} : Resistencia en la Celda de dilución.

R_{ma:} Resistencia en la Membrana de Intercambio aniónico.

R_{con:} Resistencia en la celda de concentración.

 R_{σ} : Resistencia en la película membrana - solución

La densidad de corriente está dado por:

$$i = \frac{U}{\frac{2\Delta}{k}} \qquad \dots \tag{9}$$

K : Conductividad eléctrica especifica promedio del concentrado

y diluido en un par de celdas.

- U_{cell}: Voltaje aplicado a través del par de celdas.
- ∆ : Espesor de la celda (esto es la distancia entre la membrana

de Intercambio de cationes y aniones)

La conductividad promedio de un par de celdas es:

$$k = \frac{2\Delta}{\frac{\Delta}{kc} + \frac{\Delta}{kd} + r^{am} + r^{ac}} \qquad \dots (10)$$

Kc: Conductividad eléctrica especifica del concentrado

Kd: Conductividad eléctrica especifica del diluido

r^{am}, r^{cm}: Resistencias de las membranas aniones y cationes

Introduciendo las ecuaciones anteriores el grado de desalinización como función del área de membrana efectiva

$$-dC_{s}^{d} = dC_{s}^{c} = d^{\Delta}C = \frac{U_{celda}}{\frac{\Delta(C_{s}^{c} + C_{s}^{d})}{\Lambda_{s}C_{s}^{c}C_{s}^{d}} + r^{am} + r^{ac}} \frac{\varepsilon YdX}{FQ_{celda}} \quad \dots \dots (11)$$

 Λ_s : Conductividad equivalente de la solución

Y: Ancho de celda

dX: Cambio de distancia en dirección de la corriente de flujo
 paralela a la superficie de membrana como es representado
 dA = YdX

El cambio en concentración de las soluciones de diluido y de concentrado desde la entrada a la salida de la celda es obtenido por integración sobre la longitud de celda con la condición limite A=0, $C_s=0$ y $C_s=C_s$ y A=A

$$\ln \frac{C_s^c C_s^{fd}}{C_s^d C_s^{fc}} + \frac{\Lambda_s (r^{am} + r^{ac})(C_s^{fd} - C_s^d)}{\Delta} = \frac{\Lambda_s \varepsilon U_{celda} YX}{FQ_{celda} \Delta} \dots (12)$$

Y, X son el ancho y la longitud de una celda, esto es. Y por X = A_{cell} , esto es, el área de la membrana de intercambio de cationes o de intercambio de aniones en la celda.

El flujo total de la solución de diluido o de concentrado a través de una pila es dada por:

$$Q_{st} = N Q_{celda} = N \Delta Y u \qquad \dots \qquad (13)$$

Q_{st} flujo total de soluciones del diluido a través de celda

N : número de pares de celdas en la pila

Y : ancho de una celda

u : velocidad de flujo lineal en la celda.

El voltaje total a través de la pila Ust es dado por :

Las ecuaciones anteriores presentan variables de diseño y variables de operación tales como las concentraciones de la alimentación, concentrado, conductividad, velocidad de flujo en las celdas y el voltaje aplicado.

Para diseñar una pila de electrodiálisis de cierta capacidad, se requiere de varios parámetros deben ser tomadas en consideración. Una de estas condiciones es que la densidad de corriente límite no puede exceder de un cierto valor.

El potencial eléctrico está relacionado a la densidad de la corriente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i = \frac{U_{celda}}{\frac{\Delta(C_{s}^{c} + C_{s}^{d})}{\Lambda_{s}C_{s}^{c}C_{s}^{d}} + r^{am} + r^{ac}}$$
....(15)

5.3 DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE EN UN PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS

La densidad de corriente límite en un proceso de electrodiálisis está dada por :

$$i_{\rm lim} = \frac{Fk_s^s C_s^d}{(T^m - T^s)}$$
(16)

İ _{lim}	densidad de corriente límite	
K ^s s	: coeficiente de transferencia de masa	
$C^d_{\ s}$: concentración en la solución diluida	
T ^m y T ^s	: números de transporte del contra ion en la	
	membrana y Solución	

Introduciendo las ecuaciones, resulta el máximo voltaje

Introduciendo la ecuación anterior y reordenando resulta el área de membrana requerida de un par de celda y cuando sea multiplicado con el numero de par de celda en la pila esto da el área de membrana de la pila completa como una función de voltaje aplicado y la concentración de la solución de alimentación , de concentrado , la geometría de celda, las velocidades de flujo de solución, y coeficiente de transferencia de masa :

$$A_{st} = N_{cel}A_{cel} = N_{cel} \frac{\left[\ln \frac{C_s^c C_s^{fd}}{C_s^d C_s^{fc}} + \frac{\Lambda_s (r^{am} + r^{ac})(C_s^{fd} - C_s^d)}{\Delta} \right]}{\frac{C_s^d}{C_s^c} + 1 + \frac{\Lambda_s C_s^d}{\Delta} (r^{am} + r^{ac})} \frac{Y \Delta u (T^m - T^s)}{\varepsilon k_s^s} \quad \dots (19)$$

A_{cell} : área de par de celda

A_{st} : área total de par de celda instalada en la pila

Desde el área de par de celda requerida para una cierta capacidad de planta y las dimensiones de celda la longitud de ruta de proceso puede ser determinada por.

$$L_{pp} = \frac{A_{cel}}{Y} \tag{20}$$

Aquí la Lpp la longitud del proceso para una capacidad de planta y dimensiones de celda Introduciendo en la ecuación 19 en 20

$$L_{pp} = \frac{\ln \frac{C_{s}^{c} C_{s}^{fd}}{C_{s}^{d} C_{s}^{fc}} + \frac{\Lambda_{s} (r^{am} + r^{ac}) (C_{s}^{fd} - C_{s}^{d})}{\Delta}}{\frac{C_{s}^{d}}{C_{s}^{c}} + 1 + \frac{\Lambda_{s} C_{s}^{d}}{\Delta} (r^{am} + r^{ac})} \frac{\Delta u ((T^{m} - T^{s}))}{\varepsilon k_{s}^{s}} \qquad \dots \dots (21)$$

L_{pp}: Longitud de la celda

5.4 RELACIONES PRÁCTICAS USADAS PARA EL DISEÑO DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS.

Las ecuaciones antes listadas proporcionan la base teórica para el diseño de una celda de electrodiálisis. Sin embargo, deben ser modificadas para satisfacer la construcción específica de la celda. Un problema mayor es la determinación del coeficiente de transferencia de masa para el transporte de iones en la capa limite laminar en la superficie de membrana K^s_s Este coeficiente determina la densidad de corriente limite y es función de la velocidad de flujo de solución, la configuración de espaciador, etc. Por lo tanto, es difícil calcular la densidad de corriente de límite teóricamente. En la práctica la densidad de corriente de límite es determinada experimentalmente para una construcción específica de la celda y geometría de espaciador como una función de la velocidad de flujo y concentración.

. .

$$i_{\rm lim} = a C_s^d u^b \qquad \dots \dots (22)$$

*i*_{lim} : Corriente límite empíricamente determinada

a, b : Constantes las cuales son determinadas por mediciones de la densidad de corriente de limite en varias velocidades de flujo lineal (H.J Lee y Colaboradores) un factor de seguridad es introducido y la densidad de corriente de limite usada es dada por:

S es un factor de seguridad el cual siempre es S<1.

Una pila de electrodiálisis contiene un espaciador el cual soporta las membranas y promueve la mezcla de la soluciones. Este espaciador, sin embargo, disminuye el volumen de una celda disponible para el flujo de las soluciones, así incrementando la velocidad de flujo lineal. Por lo tanto, el caudal práctico puede ser escrito como:

$$Q_{prac} = \frac{N_{cel} A_{prac} \Delta u \alpha}{L_{prac}} = N_{ced} Y \Delta u \alpha \qquad \dots \dots \dots (24)$$

Q _{prac} : flujo en una pila de desalinización usado en una aplicación práctica A_{prac} y L_{prac} son el área de par de celda y longitud de ruta de proceso usado en una aplicación práctica, α es un factor de corrección tomando en cuenta el efecto de espaciador sobre el caudal de flujo . $Q_{prac}=Q^* \alpha$, donde Q es el caudal calculado desde las dimensiones de celda y la velocidad de flujo lineal.

El espaciador también afecta la corriente en la celda. Debido a un efecto de sombra parte de la membrana no es accesible para la corriente. Por lo tanto, en una aplicación práctica el área de membrana requerida siempre es mayor que el área de par de celda calculado esto es:

$$A_{prac} = \frac{A}{\beta} \tag{25}$$

Aquí A y A_{prac} son el área de par de celda requerida y el área de par de celda requerida en una aplicación práctica, β es un factor de corrección cuyo valor esta en el intervalo de (β =<1 .) Introduciendo la densidad de corriente práctica, resulta el área de la membrana:

$$A_{st} = N_{ced}A_{prac} = \frac{\left[\ln\frac{C_s^c C_s^{fd}}{C_s^d C_s^{fc}} + \frac{\Lambda_s (r^{am} + r^{ac})(C_s^{fd} - C_s^d)}{\Delta}\right]}{N_{ced}\left[\frac{C_s^d}{C_s^c} + 1 + \frac{\Lambda_s C_s^d}{\Delta}(r^{am} + r^{ac})\right]}\frac{FC_s^d Q_{prac}}{si_{lim}\beta\varepsilon} \dots (26)$$

Introduciendo las ecuaciones anteriores (25 y 26)

$$A_{st} = N_{ced}A_{prac} = \frac{\left[\ln\frac{C_s^c C_s^{fd}}{C_s^d C_s^{fc}} + \frac{\Lambda_s (r^{am} + r^{ac})(C_s^{fd} - C_s^d)}{\Delta}\right]}{N_{ced}\left[\frac{C_s^d}{C_s^c} + 1 + \frac{\Lambda_s C_s^d}{\Delta}(r^{am} + r^{ac})\right]} \frac{Fu^{(1-b)}Y\Delta\alpha}{sa\beta\varepsilon} \dots (27)$$

La longitud del proceso requerida es obtenida mediante la ecuación.

$$L_{pra} = \frac{\left[\ln\frac{C_s^c C_s^{fd}}{C_s^d C_s^{fc}} + \frac{\Lambda_s (r^{am} + r^{ac})(C_s^{fd} - C_s^d)}{\Delta}\right]}{N_{ced} \left[\frac{C_s^d}{C_s^c} + 1 + \frac{\Lambda_s C_s^d}{\Delta} (r^{am} + r^{ac})\right]} \frac{Fu^{(1-b)} \Delta \alpha}{sa\beta\varepsilon} \quad \dots \dots (28)$$

CAPÍTULO VI MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 INTRODUCCIÓN AL TRABAJO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe el trabajo experimental de la desalinización de agua salobre mediante el proceso de electrodiálisis. El trabajo fue desarrollado en tres etapas, la primera fue el estudio experimental en forma preliminar de los efectos de los parámetros de operación (Concentración de la alimentación, distancia entre membranas, voltaje y flujo volumétrico). Para ver la respuesta en el porcentaje de desalinización

La segunda etapa fue la determinación de la densidad de corriente límite a partir de la curva intensidad - voltaje a diferentes concentraciones de alimentación, distancia entre membranas y flujo.

La última etapa se usó el diseño experimental de la metodología Taguchi en una matriz L_9 para ver los resultados del porcentaje de desalinización.

6.2 MATERIALES

6.2.1 Reactivos Químicos:

Los reactivos que se indica a continuación fueron de grado analítico

a) cloruro de sodio (Merck, grado analítico) fue comprado en cimatec

b) Sulfato de sodio (Merck, grado analítico)

c) 0.01 N Nitrato de plata

d) dicromato de potasio

e) Fenolftaleína

f) agua pura de 0,3 us.

6.2.2 Membranas

Seis membranas de intercambio catiónico FTCM - E y cinco membranas de intercambio aniónico FTAM-E de área efectiva de 90 cm² cada una, fueron usadas en el equipo de electrodiálisis. Antes del experimento las membranas se sumergieron en agua desmineralizada por un tiempo de 16 h. a temperatura ambiente .

<u> Tabla 6.1:</u>

CARACTERISTICAS DE LAS MEMBRANAS DE

INTERCAMBIO IONICO.

Características de la	FTCM –E	FTAM-E
Membrana		
Resistencia eléctrica (Ω / cm ²)	2,5 – 3,5	2,5 - 3,5
Capacidad de intercambio iónico (meq/g membrana)	1,5 -1,8	1,4 -1,7
Espesor(mm)	0,17 0,19	0,16 -0,18



FIGURA 6.1: Diagrama de una membrana de

intercambio aniónica

6.2.3 Elementos del Proceso de Electrodiálisis

1. Electrodos

Los electrodos utilizados en el equipo de electrodiálisis son de los siguientes materiales:

- Ánodo de titanio platinizado de 30cm x3cm.
- Cátodo de acero inoxidable 316 de 30cm x 3cm

Si bien estos son una parte costosa del proceso, se puede reducir el costo al utilizar ambos de acero inoxidable



FIGURA 6.2 : Ánodo de titanio platinado

2. Bombas Centrífugas

Tres bombas de la serie 6800.



FIGURA 6.3 : Diagrama de una bomba

3. Tanques de Solución

Tres tanques de almacenamiento de las soluciones, concentrado, diluido y lavado de los electrodos de 8 L de capacidad cada uno construido de material acrílico transparente.

4. Espaciadores.

Nueve espaciadores fabricados de material plástico en forma de malla que proporcionan canales de flujo a través de los cuales fluyen las disoluciones de concentrado y diluida, sellan las celdas, a la vez que soportan las membranas, y generan turbulencias que aumentan el transporte iónico por convección.



FIGURA 6.4 : Diagrama esquemático de promotor de

turbulencia

4 Fuente Eléctrica

Una fuente de alimentación fue usada para proporcionar corriente continua, el voltaje de trabajo es manipulado desde la misma fuente cuyo rango es de (0 a 30 voltios).



FIGURA 6.5 : Diagrama esquemático de una fuente eléctrica continua

6.2.4 Equipo Experimental

El equipo de electrodiálisis del tipo filtro prensa (placas y marco) fue construido con material de acrílico sobre el que se ensamblan dos compartimentos electródicos, 5 membranas de intercambio aniónico y 6 membranas cationicas, situadas alternativamente y separadas por un conjunto de espaciadores. Y afianzado con 8 barras

transversales con tuercas para prevenir fuga o derrame del líquido desde una celda a otra.

Una junta hecha de jebe y un espaciador de material de pvc fueron colocados entre cada marco y membrana. Que permite sellar y mantener la distribución uniforme de flujo dentro de las celdas.

La disposición de las membranas y la instalación experimental son mostradas en la figura 6.6 y 6.7 respectivamente.

La celda tiene dos placas de acrílico en los extremos cada una con dos entradas y dos salidas para el flujo de las soluciones. Las placas exteriores, de acrílico, permiten mantener el sistema a presión, proporcionando estabilidad y resistencia al conjunto de celdas.

Las soluciones (diluido, concentrado y lavado de los electrodos) fueron re circuladas dentro de los compartimientos de electrodiálisis mediante tres bombas centrifugas.

Para regular el flujo volumétrico se colocaron tres rotámetros en línea y una tubería de re ciclo para regular el flujo en cada corriente.

La tubería utilizada en la construcción del equipo es de material PVC – clorado de diámetro 0,5 pulgadas y es adecuado para agua caliente.

El ánodo y el cátodo son colocados en los extremos de la celda y son colocados al polo positivo y negativo de la fuente eléctrica

El equipo de electrodiálisis contiene 5 pares de celdas con una superficie efectiva de transferencia unitaria de 90 cm², y una superficie total de de la membrana de 990 cm² El equipo tiene un régimen de funcionamiento discontinuo, circulando el agua salobre entre la celda y el depósito del equipo, hasta que el agua alcance la conductividad deseada, y comienza un nuevo ciclo En la figura 6.6 se muestra La distribución de las membranas del equipo experimental



DILUIDO

FIGURA 6.6: Distribución de las membranas de

I



intercambio iónico

FIGURA 6.7: Diagrama de flujo del proceso del sistema de

electrodiálisis

6.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE

La instalación del equipo experimental para la determinación de la densidad de corriente límite en una celda de electrodiálisis es ilustrada en la figura 7.1, 7.2 y 7.3.

El voltaje de la fuente fue incrementada escalonadamente con un paso de 2 voltios cada 10 min. y la corriente fue monitoreada en forma permanente mediante un multitester.

Las soluciones de prueba fueron preparadas con 1000, 2000 y 3000 ppm de cloruro de sodio y la solución de lavado de electrodos fue de 0,05 M de sulfato de sodio.

Se determinó la corriente limite a diferentes velocidades de flujo (180,300 y 500 mL./min) y distancia de separación entre membrana catiónica y aniónica (4mm, 6mm y 8 mm) para un tiempo de 180 minutos de cada experiencia . Durante el mismo se realizaron lecturas de conductividad cada 10 minutos, en los dos tangues (diluido y concentrado).

Las soluciones de concentrado, diluido y lavado de electrodos fueron re circuladas desde el reservorio a través de su respectiva bomba

El cambio de volumen en los reservorios será registrado con el tiempo para medir el transporte de agua.

6.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA DESALINIZACIÓN DE AGUA SALOBRE

Se selecciono un arreglo ortogonal L9 para la matriz interna, permitiendo estudiar máximo cuatro factores a tres niveles cada uno.

En la tabla se observan los factores estudiados, sus respectivos niveles

<u> Tabla 6.2</u>

N°	X ₁	X ₂	X ₃	X 4	Y
1	1000	8mm	6	180	?
2	1000	6mm	12	300	?
3	1000	4mm	18	500	?
4	2000	8mm	12	500	?
5	2000	6mm	18	180	?
6	2000	4mm	6	300	?
7	3000	8mm	18	300	?
8	3000	6mm	6	500	?
9	3000	4mm	12	180	?

MATRIZ DE EXPERIMENTOS

Variables Controlables

X₁: Concentración del agua salobre (1000 ppm, 2000 ppm

y 3000 ppm)

X₂: Distancia entre membrana (4mm, 6mm y 8mm).

X₃: Voltaje (6V, 12V y 18V)

X₄: Flujo Volumétrico (180 mL/min, 300m L/min y 500 mL/min)

Variable de salida o respuesta

Y: Porcentaje de separación (%S): % $S = \frac{(C_0 - C)}{C_0}$.100% C₀: Concentración inicial

C: concentración en tiempo 180 s

6.5 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN EXPERIMENTAL

La solución de cloruro de sodio fue preparada disolviendo 6g, 12g y 24 g de cloruro de sodio (Merck, grado analítico) y disueltos en 6 litros agua desionizada y luego fueron divididas en tres litros para cada tanque(diluido y concentrado)

La solución utilizada en el lavado de los electrodos fue sulfato de sodio de 0,05 M fue preparada. Disolviendo 22,5 g de sulfato de sodio (Merck, grado analítico) en 3 Litros de agua destilada.

6.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, usando soluciones cloruro de sodio de concentraciones (1000 ppm, 2000 ppm y 3000 ppm) como soluciones de concentrado y diluido (similar a las concentraciones de agua salobre).

Se trabajo con un potencial fijo de (6,12 y 18 V) con recirculación de la corriente diluida y concentrado. La capacidad de cada tanque fue de 3000 mL.

Con el fin de mantener constantes las condiciones hidrodinámicas, los caudales de la solución diluida y solución concentrada fueron iguales para cada experiencia.

Estas pruebas se repitieron con el equipo cambiando el flujo, tensión y concentración de alimentación.

Para modificar la distancia entre membranas cationica y distancia entre membrana se desarmo la celda y se cambio el marco de otro espesor.

En cada experimento, se uso sulfato de sodio de 0.05M (solución de lavado de electrodo) fue circulado a través del compartimiento del electrodo. El equipo de la electrodiálisis fue limpiada después de cada experiencia, realizando una recirculación de 20 minutos con agua des ionizada.

En un vaso de precipitado de capacidad de 100 mL se extrae una muestra de 50 ml cada 10 min para determinar la conductividad de las soluciones en el tanque de diluido y concentrado.

El proceso de pre tratamiento (cloración, coagulación, filtración) del agua salobre no se ha considerado en este estudio por ser operaciones unitarias ya desarrolladas y maduras.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 INTRODUCCIÓN

En este capitulo se presenta y discute los resultados realizados en la investigación.

Se muestra las fotos de las tres celdas construidas y el proceso de electrodiálisis.

Los resultados experimentales de la densidad de corriente límite se presentan en la tabla 6.3, 6.4 y 6.5 en función de los parámetros de operación.

Los resultados del porcentaje de desalinización en función de los parámetros de operación se presentan en la tabla 6.6.

Así mismo, usando la densidad de corriente límite se ha calculado el coeficiente de transferencia de masa para cada celda a partir de la ecuación N° 4.

La discusión de los resultados se clasifica en tres categorías.

- a) Equipo experimental
- b) El Experimento para la densidad de corriente límite
- c) El experimento para determinar el porcentaje de desalinización.

7.2 EQUIPO DE ELECTRODIÁLISIS

En la figuras 7.1, 7.2 y 7.3 se muestra las fotografías de las celdas de electrodiálisis construidas con las partes que la conforman y en la figura 7.4 se muestra el proceso de electrodiálisis.

Características del equipo de electrodiálisis

- Numero de membranas cationicas: 6
- Numero de membranas anionicas: 5
- Número de pares de celda : 5
- Área de efectiva de cada membrana: 90 cm²
- Área total de membrana: 990cm²
- Ánodo : titanio platinado en malla de 30 cm²
- Cátodo de acero inoxidable: 30cm²
- 10 marcos de material acrílico de dimensiones
- 10 espaciadores de material de plástico
- Celda de N°1 distancia entre membrana cationica y anionica 8mm
- Celda de N°2 distancia entre membrana cationica y anionica
 6mm
- Celda de N°3 distancia entre membrana cationica y anionica
 4mm



FIGURA 7.1: Fotografía de la Celda N°2 de Electrodiálisis a una distancia entre membrana cationica y anionica de 6mm



FIGURA 7.2: Fotografía de la Celda N° 3 de electrodiálisis a una distancia entre membrana cationica y anionica de 4mm



FIGURA 7.3: Fotografía de la Celda N° 1 de electrodiálisis a una distancia entre membranas cationica y anionica de 8mm



FIGURA 7.4: Fotografía del Proceso de Electrodiálisis, donde se observan los principales componentes y sus conexiones con el exterior.

7.3 REPRESENTACIÓN GRAFICA DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN A UNA DISTANCIA ENTRE MEMBRANA DE 4 mm

Curvas de polarización de la celda de electrodiálisis a 4 mm de distancia entre membrana cationica – membrana anionica a diferentes concentraciones de NaCl y flujos, para determinar la corriente y densidad límite del proceso.

 A partir de ésta grafica 7.5 podemos observar, para concentración de 1000 ppm y flujo de 180 mL/min. La corriente se incrementa linealmente con el potencial eléctrico, alcanzando una densidad de corriente limite de 42,9 mA, y una densidad de corriente limite de 4,76 A/m²



FIGURA 7.5: Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 1000 ppm y flujo de 180 mL/min. y distancia membrana – membrana 4mm.

 A partir de ésta grafica podemos observar, para concentración de 1000 ppm y flujo de 300 mL/min. La corriente limite se ha incrementado ligeramente con el flujo , alcanzando una densidad de corriente limite de 57,5 mA, y una densidad de corriente límite de 6,38 A/m²



FIGURA 7.6 : Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 1000 ppm y flujo de 300 mL/min.

3. De la grafica podemos observar, para concentración de 1000 ppm y flujo de 500 mL/min. La corriente limite se ha incrementado con el flujo de la corriente diluida alcanzando una densidad de corriente limite de 78,9 mA, y una densidad de corriente limite de 8,76 A/m²





4. De la curva podemos observar, para concentración de 2000 ppm y flujo de 300 mL/min. La corriente eléctrica se incrementa en función de la concentración y el flujo, alcanzando una densidad de corriente limite de 109 mA, y la densidad de corriente es de 12,1 mA/m²



FIGURA 7.8 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 2000 ppm y flujo de 300 mL/min.

5. La siguiente grafica muestra la corriente limite en función de la concentración (3000 ppm) y el flujo(180 mL/min.), como se observa la corriente se incrementa con la concentración, alcanzando una densidad de corriente limite de 140 mA, y una densidad de corriente limite de 15,5 A/m²





6. A partir de ésta curva podemos observar, para concentración de 3000 ppm y flujo de 500 mL/min. La corriente se ha incrementado con la concentración y el flujo o, alcanzando una densidad de corriente limite de 150 mA y la densidad de corriente limite es de 16,6 mA/m².

La grafica muestra para potenciales eléctricos por debajo de 13 voltios la corriente eléctrica se mantiene constante hasta

alcanzar la corriente limite, luego la intensidad de corriente eléctrica disminuye con el tiempo.



FIGURA 7.10 Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 3000 ppm y flujo de 500 mL/min.

7 A partir de ésta curva podemos observar, para concentración de 2000 ppm y flujo de 180 mL/min. La corriente se incrementa linealmente con el potencial eléctrico, manteniendo una resistencia eléctrica constante entre 3V y 15 voltios aproximadamente, cuya densidad de corriente limite de 104,5 mA, y la densidad de corriente es de 11,6 mA/m²


FIGURA 7.11: Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 2000 ppm y flujo de 180 mL/min.

<u> Tabla 7.1</u>

RESULTADOS DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE LÍMITE A UNA DISTANCIA MEMBRANA CATIONICA – MEMBRANA ANIONICA DE 4mm

Los resultados de la corriente, densidad de corriente límite y coeficiente de transferencia de masa se muestran en la tabla 7.1. Nos indica que a una distancia de separación entre membranas de intercambio iónico de 4 mm la densidad de corriente límite aumenta en función de la concentración alcanzando el valor mas alto de 150 mA para una concentración de 3000 ppm. Así mismo

la densidad de corriente límite aumenta ligeramente con el flujo de la corriente diluida manteniendo la concentración constante. Igualmente se observa, el coeficiente de transferencia de masa a concentración constante aumenta con el flujo volumétrico.

El calculo del coeficiente de transferencia de masa a sido calculado mediante la ecuación N° 3.

N° de experiencia	Flujo mL./min	Concen- tración ppm	Corriente limite(mA)	Densidad de corriente limite(A/m ²)	Coeficiente de transferencia de masa(K) m/s
1	180	1000	42,9	4,76	2,89x10 ⁻⁶
2	300	1000	57,5	6,38	3,87x10 ⁻⁶
3	500	1000	78,9	8,76	5,32x10⁻ ⁶
4	300	2000	109	12,1	3,67x10⁻ ⁶
5	180	3000	140	15,5	3,13x10⁻ ⁶
6					
	500	3000	150	16,6	3,36x10 ⁻⁶
7	180	2000	104,5	11,6	3,51x10 ⁻⁶

La siguiente gráfica, muestra la corriente límite en función del flujo a concentración constante, y como se observa la relación entre la corriente limite y el flujo tiene un comportamiento lineal.





La siguiente gráfica, muestra la corriente límite en función de la concentración manteniendo constante el flujo, y como se observa la corriente límite se incrementa linealmente. Con la concentración.



Figura 7.13: Grafica de corriente límite - concentración a 180 mL/ min. y distancia entre membrana membrana de 4 mm

7.4 REPRESENTACIÓN GRAFICA DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN A UNA DISTANCIA ENTRE MEMBRANAS DE 6 mm

Se presentan las curvas de polarización de las celdas de electrodiálisis a 6 mm de distancia entre membrana cationica y membrana anionica, a diferentes concentraciones de NaCl (ppm) y flujo volumétricos.

 A partir de ésta curva podemos observar, para concentración de 1000 ppm y flujo de 180 mL/min. se alcanza una densidad de corriente limite de 47 mA, y una densidad de corriente limite de 5,22 A/m². Se observa de la grafica, cuando el sistema trabaja por debajo de 10 voltios la intensidad de corriente se mantiene constante al cabo de 10 min. por encima de 10 voltios la intensidad de corriente disminuye (línea roja) conforme se incrementa el potencial eléctrico.





 A partir de ésta curva, para concentración de 2000 ppm manteniendo constante el flujo de 180 mL/min. la intensidad de corriente límite se a incrementado a 85 mA, y la densidad de corriente limite a 9,44 A/m². Cuando el potencial esta por encima de 11 voltios la intensidad de corriente disminuye (línea roja) conforme se incrementa el potencial como se observa en la figura 7.15



FIGURA 7.15 :Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 2000 ppm y flujo de 180 mL/min. y distancia membrana – membrana 6mm.

 Manteniendo el flujo de 180 mL/min para la concentración de 3000 ppm. La corriente eléctrica limite alcanza 165 mA. y una densidad de corriente limite de 18,3 A/m²



FIGURA 7.16: Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 3000 ppm y flujo de 180 mL/min. y distancia membrana – membrana 6mm.

4. A partir de ésta curva podemos observar, para concentración de 1000 ppm y flujo de 300 mL/min. La corriente se incrementa linealmente con el potencial eléctrico, alcanzando una densidad de corriente limite de 50 mA, y una densidad de corriente limite de 5,5 A/m² .de la curva se observa conforme se incrementa el potencial eléctrico la intensidad de corriente disminuye .



FIGURA 7.17 :Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 1000 ppm y flujo de 295 mL/min. y distancia membrana – membrana 6mm.

5. A partir de ésta curva podemos observar, para concentración de 3000 ppm y flujo de 300 mL/min. La corriente se incrementa linealmente con el potencial eléctrico, alcanzando una densidad de corriente limite de 188 mA, y una densidad de corriente limite de 20,8 A/m²





6. Para la concentración de 3000 ppm y flujo de 500 mL/min. alcanza el mayor valor de la corriente limite de 195 mA, y una densidad de corriente limite de 4,76 A/m² .Se observa cuando la tensión esta por encima de 14 voltios la intensidad de corriente eléctrica varia en función del tiempo (10 min).



FIGURA 7.19 :Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 3000 ppm y flujo de 500 mL/min. y distancia membrana – membrana 6mm.

<u> Tabla 7.2</u>

RESULTADOS DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

MEMBRANA ANIONICA DE 6mm

Los resultados de la corriente limite, densidad de corriente limite y coeficiente de transferencia de masa a diferentes concentraciones y flujo de la corriente diluida se muestra en la tabla 7.2.

Los resultados muestra a una distancia de separación entre membranas de intercambio iónico de 6 mm la densidad de corriente limite aumenta en función de la concentración alcanzando el valor mas alto de 195 mA para una concentración de 3000 ppm. Así mismo la densidad de corriente límite aumenta ligeramente con el flujo de la corriente diluida manteniendo la concentración constante, como se muestra en la tabla siguiente.

Expe-	Flujo(Concen-	Corriente	Densidad	Coeficiente
riencia	mL/min.	tración	limite(mA)	de	de
		(ppm)		corriente	transferencia
				limite	de masa(K)
				((A/m²)	m/s
	180	1000	47	5,22	
1					3,16x10⁻ ⁶
2	185	2000	85	9,44	2,86x10 ⁻⁶
3	185	3000	165	18,3	3,70x10 ⁻⁶
4	295	1000	50	5,5	3,37x10 ⁻⁶
5	300	3000	188	20,8	4,2x10 ⁻⁶
6	500	3000	195	21,66	4,37x10 ⁻⁶

La siguiente gráfica, muestra la corriente limite (I_{lim.}) en función de la concentración manteniendo el flujo constante (180 mL/min.) y se observa conforme aumenta la concentración de la solución aumenta la intensidad de corriente limite





180 flujo volumétrico y distancia entre membrana -

membrana de 6 mm

7.5 REPRESENTACIÓN GRAFICA DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN A UNA DISTANCIA ENTRE MEMBRANAS DE 8 mm

Curvas de polarización de las celdas de electrodiálisis a 8 mm de distancia entre membrana cationica y membrana anionica, a diferentes concentraciones de NaCl y flujo volumétricos.

1. A partir de ésta grafica podemos observar, para concentración de 3000 ppm y flujo de 180 mL/min. La corriente se incrementa linealmente con el potencial eléctrico, alcanzando una densidad de corriente limite de 127,7mA, y una densidad de corriente limite de 14,18 A/m².Cuando la celda trabaja por debajo de 10 voltios la corriente eléctrica se mantiene constante al cabo de 10 min. luego conforme se incrementa el potencial la corriente disminuye línea roja (5 min.) línea amarilla al cabo de 10 min.



FIGURA 7.21: Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 3000 ppm y flujo de 180 mL/min. y distancia membrana – membrana 8mm.

2. A partir de ésta curva, para concentración de 2000 ppm manteniendo constante el flujo 180 mL/min. la intensidad de corriente límite se a incrementado a 113,2 mA, y la densidad de corriente limite a 12,57 A/m². Cuando el potencial esta por encima de 13 voltios la intensidad de corriente disminuye (línea roja) conforme se incrementa el potencial como se observa en la figura 7.22



FIGURA 7.22 :Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 2000 ppm y flujo de 1800 mL/min. y distancia membrana – membrana 8mm

3. A partir de ésta curva podemos observar, para concentración de 2000 ppm y flujo de 500 mL/min. La corriente se incrementa linealmente con el potencial eléctrico, alcanzando una densidad de corriente limite de 115 mA, y una densidad de corriente limite de 12,7 A/m²





4. Para la concentración de 3000 ppm y flujo de 500 mL/min. alcanza el mayor valor de la corriente limite de 200 mA, y una densidad de corriente limite de 22,22 A/m². Se observa cuando la tensión esta por encima de 14 voltios la intensidad de corriente eléctrica varia en función del tiempo al cabo de 10 min línea amarilla y al cabo de 5 min. línea roja.



FIGURA 7.24: Curva de voltaje – corriente eléctrica a concentración de 3000 ppm y flujo de 500 mL/min. y distancia membrana – membrana 8mm.

<u> Tabla 7.3</u>

RESULTADOS DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE

A UNA DISTANCIA MEMBRANA – MEMBRANA 8mm

Los resultados de la corriente límite, densidad de corriente límite y coeficiente de transferencia de masa a diferentes concentraciones y flujo de la corriente diluida se muestra en la tabla 7.3 Los resultados nos muestra a una distancia de separación entre membranas de intercambio iónico de 8 mm la densidad de corriente limite aumenta en función de la concentración alcanzando el valor mas alto de 200 mA para una concentración de 3000 ppm. Así mismo la densidad de corriente límite aumenta ligeramente con el flujo de la corriente diluida manteniendo la concentración constante, como se muestra en la tabla.

Ехр		Concentración	Intensidad	Densidad	Coeficiente
	Flujo	ppm	limite	de	de transferencia
N°	mL/min.		(mA)	corriente	de masa(K) m/s
				limite	
				(A/m²)	
1	180	3000	127,7	14,18	2,87x10 ⁻⁶
2	180	2000	113,2	12,57	3,81x10 ⁻⁶
3	500	2000	115	12,7	3,87x10 ⁻⁶
4	500	3000	200	22,22	4,49x10 ⁻⁶



Figura 7.25 : Grafica de corriente limite - Concentración a 180 flujo volumétrico y distancia entre membrana membrana de 8 mm



Figura 7.26 : Grafica de corriente limite - Concentración a 500 flujo volumétrico y distancia entre membrana - membrana de 8 mm



Figura 7.27 : Grafica de corriente limite - flujo a 2000 flujo volumétrico y distancia entre membrana - membrana de 8 mm



Figura 7.28 : Grafica de corriente limite - flujo a 3000 flujo volumétrico y distancia entre membrana - membrana de 8 mm

7.6 RESULTADOS DELPORCENTAJE (%) DE DESALINIZACION

En la tabla7.4 se presenta él porcentaje de de desalinización (Y) para cada experiencia, en función de los parámetros de operación.

La experiencia N° 3, reporta mayor porcentaje de desalinización (67,1%) a una concentración de 1000 ppm, distancia de separación entre membranas 4mm, potencial eléctrico de 18 V y flujo de 500 mL/min.

También se observa que el porcentaje de separación es menor a6 V independientemente de la concentración, flujo y distanciaentre membranas de intercambio iónico.

<u>Tabla 7.4</u>

N° Experiencia	X 1	X ₂	X 3	X4	Y
1	1000	8mm	6	180	16,8%
2	1000	6mm	12	300	60.53%
3	1000	4mm	18	500	67,1%
4	2000	8mm	12	500	50,7%
5	2000	6mm	18	180	54,7%
6	2000	4mm	6	300	20,82
7	3000	8mm	18	300	52,5%
8	3000	6mm	6	500	20,4%
9	3000	4mm	12	180	45%

RESULTADOS DEL PORCENTAJE (%) DE DESALINIZACION

7.7 REPRESENTACION GRAFICA DE LA CONCENTRACIONES DE LAS DISOLUCIONES DE DILUIDO, CONCENTRADO Y LAVADO DE LOS ELECTRODOS EN FUNCION DEL TIEMPO DE OPERACIÓN



Figura 7.29: curva de Conductividad Vs Tiempo de la solución de diluido, concentrado y lavado de los electrodos a 6V, flujo 180 mL./ min. , 1000ppm y distancia entre membranas de 8 mm..

De la figura 7.29 se observa, la conductividad del tanque TK 1 disminuye con el tiempo muy lentamente, esto se atribuye al bajo potencial eléctrico (6V) alcanzando un porcentaje de separación de 16,8%,en forma semejante la conductividad del TK 2 aumenta muy poco en función del tiempo.

La conductividad del TK 3 sulfato de sodio (Na_2SO_4) se mantiene constante al cabo de los 180 min.





De la figura 7,30 se observa, la concentración del tanque TK 1 disminuye con el tiempo alcanzando un porcentaje de separación de 60,53%, esto se atribuye al incremento del potencial eléctrico (12V) y la disminución de la distancia entre membranas de intercambio iónico. La concentración del TK2 aumenta conforme transcurre el tiempo





De la figura 7,31 se observa, la concentración del tanque TK 1 disminuye con el tiempo alcanzando un porcentaje de separación de 67,1%, esto se atribuye fundamentalmente al incremento del potencial eléctrico (18V) y la disminución de la distancia entre membranas de intercambio iónico (4mm).



Figura 7.32 : Representación grafica de la conductividad de la solución de diluido y concentrado en función del tiempo a 12 V, flujo 500 mL/ min., concentración 2000ppm y distancia entre membranas de 8 mm

De la figura 7,32 se observa, la concentración del tanque TK 1 disminuye con el tiempo alcanzando un porcentaje de separación de 50,7% al cabo de 180 min. se atribuye un bajo porcentaje de separación por la distancia de separación entre membranas y los 12 voltios de operación.



Figura 7.33 : Representación grafica de la conductividad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 18 V, flujo 180 mL/ min., concentración 2000ppm y distancia entre membranas de 6 mm

De la figura 7,33 se observa, la concentración del tanque TK 1 disminuye con el tiempo alcanzando un porcentaje de separación de 54,7%, esto se atribuye fundamentalmente al incremento del potencial eléctrico (18V) y la distancia entre membranas de intercambio iónico (6mm).





De la figura 7,34 se observa, la concentración del tanque TK 1 disminuye muy poco al cabo de 180 min. Alcanzando un porcentaje de separación de 20,82%, esto se atribuye fundamentalmente al bajo potencial eléctrico (6V)





De la figura 7,35 se observa, la concentración del tanque TK 1 disminuye con el tiempo alcanzando un porcentaje de separación de 52,5%, esto se atribuye fundamentalmente al incremento del potencial eléctrico (18V)



Figura 7.36 : Representación grafica de la conductibilidad de la solución de diluido y concentrado en función del tiempo a 6 V, flujo 500 mL/ min., concentración 3000ppm y distancia entre membranas de 6 mm

De la figura 7,36 se observa, la concentración del tanque TK 1 disminuye lentamente en función del tiempo. Alcanzando un porcentaje de separación de 20,4%, en 180 min. esto se atribuye fundamentalmente al potencial eléctrico (6V).



Figura 7.37 : Representación grafica de la conductibilidad de la solución diluido y concentrado en función del tiempo a 6 volteos, flujo 180 mL/ min., concentración 1000ppm y distancia entre membranas de 4 mm

De la figura 7,37 se observa, la concentración del tanque TK 1 disminuye con el tiempo alcanzando un porcentaje de separación de 36,47%, un valor intermedio de todas las experiencias esto se atribuye probablemente al potencial eléctrico (12V) y la distancia entre membranas de intercambio iónico (4mm).

7.8 GRAFICA DEL PORCENTAJE DE DESALINIZACIÓN CON RESPECTO A LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN





De la grafica se observa que a bajas concentraciones de alimentación se obtiene mayor porcentaje de separación de los iones



Figura 7.39 : Grafica del porcentaje (%) de desalinización vs

voltaje a 4 mm , 6mm y 8mm de distancia entre membranas



Figura 7.40: Grafica de % de desalinización vs distancia

entre membranas a 6 ,12 y 18 V

De la figura 7,39 se observa, que el porcentaje de desalinización a una distancia entre membrana cationica y anionica de 4 mm. Alcanza mayor porcentaje de separación de los iones, igual forma se observa que a 18 voltios alcanza mayor porcentaje de separación para los tres tipos de celda.

7.9 EFECTO DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS

7.9.1 EFECTO DE CONCENTRACION DE ALIMENTACION

El resultado muestra que a bajas concentraciones de alimentación (1000 ppm) se obtiene mayor porcentaje de desalinización (67,1 %) de la fig. 7.41 se observa a un mismo potencial eléctrico se obtiene mayor porcentaje de desalinización a 1000 ppm.

7.9.2 EFECTO DE VOLTAJE

El efecto de potencial eléctrico en el rango de operación (6, 12, y 18 V) sobre el porcentaje de separación, muestra que a 18 voltios presenta mayor porcentaje de desalinización (67,1 % y 52,5,%).

Se observa de la tabla 6.6 cuando el sistema trabaja a 6 voltios se obtiene un bajo porcentaje de separación (16,8 %)

independientemente de la concentración, flujo y distancia de separación entre membranas.

7.9.3 EFECTO DE DISTANCIA DE SEPARACION ENTRE MEMBRANAS DE INTRECAMBIO CATIONICO Y ANIONICO

El efecto de la distancia separación entre la membrana cationica y anionica (4mm, 6mm y 8mm) sobre el porcentaje de separación, fue investigado y los resultados muestra que a 4mm presenta mayor porcentaje de desalinización (67,1%), sin embargo se debe indicar que no existe una variación significativa en el porcentaje de separación con respecto a la distancia de separación entre membranas de 6mm.

7.9.4 EFECTO DE FLUJO DE ALIMENTACION

El efecto del flujo de de alimentación entre los rangos de (180, 300 y 500 mL/min.) sobre el porcentaje de separación fue investigado y de los resultados se observa que a 500 mL/ min. Presenta mayor porcentaje de desalinización (67,1%)

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

8.1 CONCLUSIONES

- El modulo de electrodiálisis construido, mostró un buen funcionamiento de operación en la desalinización del agua salobre, el uso de marcos de menor espesor presentó la mejor alternativa de operación, dando como resultado un mayor porcentaje de desalinización.
- En los tres módulos de electrodiálisis, alcanzan mayor porcentaje de separación trabajando a un potencial de 18 voltios y menor concentración de alimentación (1000 ppm)
- La densidad de corriente limite en cada modulo. aumenta en forma directa con la concentración de cloruro de sodio y flujo de la corriente diluida.
- 4. Los cambios en el pH en la solución diluida, se pueden utilizar como indicador de la proximidad de la densidad corriente limite. Es el resultado de la disociación del agua con la variación de la concentración de iones OH¹⁻ y iones H¹⁺
- A partir de las curvas de polarización se observa que la corriente límite aumenta con la concentración para las tres celdas de electrodiálisis

- El coeficiente de transferencia de masa en las tres celdas, a concentración constante aumenta con el flujo volumétrico de la corriente diluida.
- 7. Finalmente, a 18 voltios, menor distancia de separación entre membranas (4mm), menor concentración (1000 ppm) y mayor flujo (500 mL/ min) presenta una mayor remoción de iones cloruro y sodio en comparación con los otros niveles de trabajo.

8.2 RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

- Se recomienda, investigar en lo que se refiere al consumo energético y costos de operación en función de la densidad de corriente limite para optimizar el proceso.
- Efectuar el modelamiento para la desalinización de agua salobre para predecir el comportamiento del sistema y comparar el % de desalinización con los datos experimentales.
- Propiciar tesis y trabajos de investigación con el equipo de electrodiálisis construido, para tratar efluentes de la industria galvánica, curtiembre, textiles así como des acidificación de jugos de fruta.
- Se recomienda diseñar módulos semejantes, para efectuar instalaciones en serie o paralelo y pueda trabajar en forma continua el proceso.
- 5. Estudiar la influencia de otros parámetros como la temperatura, pH, distancia de separación de los electrodos frente a las membranas de intercambio iónico y flujo de la solución de lavado para evaluar su efecto respecto al porcentaje de separación.
- 6. Sería deseable continuar la experimentación con la instalación de un sistema de control automático para monitorear el flujo de la corriente diluida y concentrado de tal forma se pueda evaluar con mayor precisión los resultados.
- Se recomienda efectuar pruebas preliminares haciendo uso con dos membranas cationica y una anionica para módulos instalados en serie y puedan trabajar en forma continua.
- 8. Se recomienda hacer uso del diseño experimento mediante la metodología Taguchi para determinar la densidad limite con los parámetros de operación de flujo, concentración de alimentación y la dirección de flujo de la corriente diluida y concentrado.
- Se recomienda hacer un estudio económico del proceso la desalinización por electrodiálisis para determinar su competitividad con otras tecnologías de desalinización.

10. Se recomienda comparar el funcionamiento usando otra configuración de flujo de la corriente (contracorriente y paralelo) de la solución diluida, concentrado y lavado de los electrodos para ver el resultado con respecto al porcentaje de desalinización.

REFERENCIAS

- 1. A. Igual Muñoz, J. García Antón, J.L. Guiñón Segura y V. Pérez Herranz " Planta piloto de electrodiálisis Aplicaciones a la desalación de agua salobre" Dpto. de Ingeniería Química y Nuclear. Universidad Politécnica de Valencia
- A.D. Ryabtsev, N.P. Kotsupalo, V.I. Titarenko, I.K. Igumenov, N.V. Gelfond, N.E. Fedotova, N.B. Morozoba, A.S.Tibilov.
 "Development of a two-stage electrodialysis set-up for economical desalination of sea-type artesian and surface water". Desalination 137(2001)207-214.
- Altan Juvenc, Belgin Karabacakoglu. "Use of electrodialysis to remover silver ions from model solutions and wasterwater" Desalination 172 (2005)7-17
- BorisPilat ."Practice of Water desalination by electrodialysis" Desalination 139 (2001) 385-392
- Eun –Young Choi, Jae-Hwan Choi, Seung Hyeon Moon. "An eletrodialysis model for determination of the optimal current density" .Desalination 153(2002) 399-404
- Hong-Joo Lee. Heiner Strathmann, Seung- Hyeon Moon."Designing of an electrodialysis desalination plant". Desalination 142(2002) 267

- Laura J. Banasiak, Thomas W. Kruttschnitt. Andrea I. Schafer."Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration". Desalination 205(2007) 38-46.
- Hong-Joo Lee, F Sarfert, H.Strathmann, Seung-Hyeon."Designing of an electrodialysis desalination plant "Desalinizacion 142 (2002) 267-286.
- 9. **H.M.N. AL MADANI** "Water desalination by solar powered electrodialysis" process Renawable Energy 28 (2003) 1915-1924
- 10. Hong-Joo Lee. Heiner Strathmann, Seung- Hyeon Moon.
 "Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity." Desalination 190(2006)43-50
- 11. Hong-Joo Lee. Heiner Strathmann, Seung- Hyeon
 Moon."Designing of an electrodialysis desalination
 plant".Desalination 142(2002) 267-286
- J.M. Ortiz, J.A. Sotoca, E. Exposito, F. Gallud, V. Garcia- Garcia,
 V. Montiel, A. Aldaz. "Brackish water desalination by electrodialysis batch recirculation operation modeling" .Journal of membrana Science 252(2005)65-75.
- J.M. Ortiz, E. Exposito, F. Gallud, V. Garcia- Garcia, V. Montiel,
 A. Aldaz. "Photovoltaie electrodialysis system for brackish water desalination: Modeling of global process". Journal of membrane science 274(2006) 138-149.

- 14. Juan Manuel Ortiz, Eduardo Expósito, Francisco Gallud, Vicente García-García, Vicente Montiel*, Antonio Aldaz, "Electrodialysis of brackish water powered by photovoltaic" energy without batteries: direct connection behavior, 208 (2007) 89–100
- 15. Jose Ramon Ochoa Gomez "Electrosíntesis y electrodiálisis"
 McGraw Hill interamericana de España ,S.A 1996
- 16. Khaled Walha , Raja Ben Amar, Loubna Firdaous, Francis Quemeneur, pascal Jaouen." Brackkish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electrodialysis in Tunisia: performance and cost comparison". Desalination 207(2007) 95-106.
- 17. L. M. Alvarez, A. Montes "Comparación de dos membranas selectivas monopolares de intercambio aniónico en la remoción de nitratos"
- Mariam Tureck "Optimizacion of electrodialytic desalination in diluted solutions". Desalination 153 (2002)383-387.
- 19. J. J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann, "Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation", J. Memb. Sci., Vol. 162, 1999, pp. 145-154.
- 20. N. Kabay*, M. Demircioglu*, E. Ersiiz, I. Kurucaovali, "Removal of calcium and magnesium hardness by electrodialysis", Desalination 149 (2002) 343-349.

- 21. **O.V. Grigorchuc. V.I. Vasil-eva, V.A. Shaposhnik** ."Local characteristics of mass transfer under electrodialysis Demineralization". Desalinzacion 184 (2005) 431- 438
- 22. **P.Mier, I Ortiz and R. Ibañez** "Mathematical descripion of Bipolar membrana electrodialysis processes for obtention of acids and bases". Ingenieria Quimica 418, 166- 182.
- 23. R. Klischenko, B. Kornilovich, R. Chebotaryoba, V. Linkov
 "Purification of galvanic sewage from metal by electrodialyis "
 Desalination 126(1999) 159-16
- 24. Stanislaw Koter "Analysis of an electrodialysis unit on the basis of irreversible thermodynamics" Desalination, 95(1994)139-153.
- 25.**T Mohammadi A. Razmi, M. Sadrzadeh** ."Effect of operating parameters on Pb separation from wastewater using electrodialysis" Desalination167 (2004) 379-385
- 26. **Toraj Mohammadi, Anita Kaviani**, "Water Shortage and seawater desalination by electro dialysis", Desalination, Vol.158, 2003, 267-270.
- 27. **Toraj Mohammadi, Anita Kaviani**, "Water shortage and sea water dealination by electrodialysis", desalinization Vol. 153 (2002) 399–404
- 28. Vu Hong Thang, Werner Koschuh, Klaus D. Kulbe, Stefan Kromus Cristian Krotscheek, Senad Novalin."Desalination of

high sal content mixture by two- stage electrodialysis as the first step of separating valuable substances from grass silage" Deslination 162 (2004) 343-353

- 29. **V.V Slesarenko** "Electrodialysis and reverse osmosis membrane plants at power stations" .Desalination 158 (2003) 303-311
- 30. V.Niconenko, V.Zabolotsky, C.Larchet, B. Auclair, G. Pourcelly."Mathematycal Description of ion transport in membrane system".Desalination 147 (2002) 369-374.
- 31. V.Niconenko , V.Zabolotsky A.G.Istoshin, M.Kh. Urtenov. C.Larchet., J. Benzaria.. "Analysis of electrodialysis water desalination costs by convective-diffusion model"..Desalination 126 (1999) 207-211..
- 32. V.E. Santadosa, F. Peretti, J. Zoppas, M. Zen. "Study of ion seleective menbranes from electrodialysis removal of industrial effluent metals II: Zn and Ni ".Desalination 149(2002) 389-391.
- 33. Yan Goug, Xiao-Lin, Wang, Li-xin Yu."Proceso simulation of desalination by electrodialysis of an aqueous solution containing a neutral solute". Desalination 172(2005)157-172.

PÁGINAS WEB

- 1. <u>http://www.ua.es/otri/es/areas/ttot/docs/TO-ED-FV.pdf</u>
- 2. <u>www.leia.es/archivos_proyectosweb/proyecto116_a2.doc</u>
- 3. <u>http://www.che.utexas.edu/nams/farrell.pdf</u>
- 4. http://193.145.233.8/en/otri/areas/ttot/docs/TO-ED-FV.pdf
- 5. http://www.desline.com/articoli/9153.pdf
- 6. <u>http://www.jestr.org/volume2/fulltext709.pdf</u>
- 7. http://www.fwr.org/desal.pdf
- 8. http://www.desline.com/articoli/8120.pdf
- 9. <u>http://www.umng.edu.co/www/resources/rev14_5.pdf</u>
- 10.<u>http://www.pccell.de/publi/GDCH_presentation.pdf</u>
- 11.<u>http://www.ameridia.com/html/NaAcEDBM.pdf</u>
- 12. http://www.chim.upt.ro/buletin_chimie/numere/2005/art_7.pdf
- 13. http://jbcs.sbq.org.br/jbcs/2002/v13_n4/20.pdf
- 14. http://jbcs.sbq.org.br/jbcs/2003/v14_n4/17-049-03.pdf
- 15. http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v13n4/11229.pdf
- 16.<u>http://www.saharawind.com/nato.sfp-982620/kick-</u> off.meeting/FSK-LSP.Thematique.NATO.SfP-982620.kick-

off.D2.29.11.07.pdf

- 17.<u>www.ub.utwente.nl/webdocs/ct/1/t000002b.pdf</u>
- **18.**<u>http://www.cio.mx/3_enc_mujer/files/extensos/Sesion%203/S3-</u> BYQ08.doc