

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL**

**Sección de Posgrado**



**SEPARACIÓN DE IONES NÍQUEL A PARTIR DE EFLUENTES  
LÍQUIDOS GALVÁNICOS USANDO UN MÓDULO DE  
ELECTRODIÁLISIS**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
CON MENCIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTADO POR: ALEX WILLY PILCO NUÑEZ**

**ASESOR: Ing. M.S. JULIA SALINAS GARCÍA**

**LIMA – PERÚ**

**2012**

**Digitalizado por:**

**Consortio Digital del  
Conocimiento MebLatam,  
Hemisferio y Dalse**

A mis padres Juana y Leandro que siempre están a mi lado y me dan la fuerza para continuar con mis proyectos, que sin ellos no hubiese podido realizar

## AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de esta tesis de maestría es la culminación de un trabajo arduo y lleno de dificultades, por ello para mí es un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y consecuente con las personas e instituciones que me facilitaron el apoyo para la culminación de la misma, expresándoles mis agradecimientos.

Agradezco al Ing. M.S. Jaime Santillana Soto, por su confianza y apoyo como asesor en la primera etapa del desarrollo de mi tesis y su capacidad de guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis sino también en mi formación como investigador.

Agradezco a la Ing. M.S. Julia Salinas García, quien fue mi profesora en el Posgrado y fue quien dio inicio a la línea de investigación de electrodiálisis en la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería y haber aceptado ser asesora en la culminación del desarrollo de mi tesis. Sus conocimientos y experiencia en la electroquímica me ayudaron a entender mejor los fenómenos que ocurren en la electrodiálisis.

Agradezco al Dr. Gino Picasso por las observaciones y recomendaciones para mejorar este trabajo, asimismo, al Ing. M.S. Juan Medina Collana, quien me apoyó en el diseño del módulo de electrodiálisis.

Agradezco al Ph.D. Oscar Marín Flores y al Ing. Victoriano Hanco Córdova por el envío de informaciones especializadas sobre el tema en estudio, que sin su apoyo no hubiese obtenido la calidad que merece este tipo de trabajo; a la Ing. Diana Astonitas Mendoza y al estudiante Pedro de los Santos Araujo por su apoyo en la realización de las pruebas experimentales; al Sr. Víctor Rojas por el apoyo en la construcción del módulo de electrodiálisis.

Y finalmente, agradezco al M.Sc. Atilio Mendoza, Jefe del Laboratorio de Espectrometría de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo en el análisis de las muestras.

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

**Página**

RESUMEN .....	1
CAPÍTULO I.....	2
INTRODUCCIÓN .....	2
1.1. La actividad humana y su impacto en el medio ambiente .....	2
1.2. Situación de la industria galvánica en el Perú .....	2
1.3. Cadena de la industria galvánica.....	3
1.4. Proceso de recubrimiento metálico .....	3
1.5. Planteamiento del problema de investigación .....	5
1.6. Objetivo general.....	7
1.7. Objetivo específicos.....	7
BIBLIOGRAFÍA .....	8
CAPÍTULO II.....	9
TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE EFLUENTES LÍQUIDOS GALVÁNICOS .....	9
2.1. Clasificación de las tecnologías .....	10
2.2. Importancia de la electrodiálisis en la Ingeniería Química.....	15
BIBLIOGRAFÍA .....	17
CAPÍTULO III.....	18
PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL .....	18
3.1. Efectos ambientales de los efluentes líquidos galvánicos .....	20
3.2. Efectos ambientales del Níquel.....	21
3.3. Límites Máximos Permisibles (LMP) para el Níquel en efluentes líquidos industriales. ....	23
3.4. Valor de referencia de Níquel de la concentración del agua potable.....	26
BIBLIOGRAFÍA .....	27
CAPÍTULO IV .....	28
ELECTRODIÁLISIS: PRINCIPIOS Y APLICACIONES .....	28
4.1. Desarrollo histórico de la electrodiálisis.....	28
4.2. Electrodiálisis como operación de separación.....	28

4.3. Membranas de intercambio iónico.....	30
4.4. Proceso de transporte de iones a través de una membrana de intercambio iónico..	31
4.5. Polarización.....	32
4.5.1. Tipos de polarización.....	35
4.5.2. Curva de polarización.....	37
4.5.3. Curva de Cowan para determinar la $I_{lim}$ o $i_{lim}$ .....	38
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>42</b>
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
5.1. Equipo experimental.....	42
5.1.1. Preparación de soluciones.....	42
5.1.2. Electrodo de la celda de electrodiálisis.....	43
5.1.3. Membranas.....	44
5.1.4. Separadores.....	45
5.1.5. Celda de electrodiálisis.....	46
5.1.5.1. Reacciones químicas en los electrodos de la celda de electrodiálisis.....	46
5.1.5.2. Reacciones químicas en los compartimientos de diluido y concentrado de la celda de electrodiálisis.....	47
5.1.6. Módulo de electrodiálisis.....	51
5.2. Curvas de calibración.....	55
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>57</b>
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>58</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>58</b>
6.1. Determinación de la corriente límite.....	58
6.2. Determinación del porcentaje de separación de los iones Níquel.....	64
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>68</b>
<b>CAPÍTULO VII.....</b>	<b>69</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>69</b>
7.1. Conclusiones.....	69
7.2. Recomendaciones para futuros estudios.....	69
<b>ANEXO A.....</b>	<b>71</b>
<b>MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE TRANSPORTE DE IONES EN PROCESOS DE ELECTRODIÁLISIS.....</b>	<b>71</b>
A.1. Introducción.....	71

A.2. Transporte a través de la membrana .....	71
A.2.1. Enfoque desde el punto de vista de la Termodinámica Irreversible (TI).....	72
A.2.2. Modelos de estructura de la membrana.....	73
A.3. Modelo de tres capas.....	74
A.4 Acoplamiento hidráulico en electrodiálisis usando un modelo de convección - difusión en dos y tres dimensiones.....	76
A.5. Fenómenos de transporte de iones.....	79
A.6. Conclusiones.....	82
BIBLIOGRAFÍA .....	83
ANEXO B .....	84
ESTRATEGIAS PARA UNA EFICIENTE EXPERIMENTACIÓN .....	84
B.1. Introducción.....	84
B.2. Diseño experimental factorial $2^k$ y $3^k$ .....	85
B.3. Diseño experimental Taguchi.....	86
B.4. Plan de experimentos.....	87
BIBLIOGRAFÍA .....	89
ANEXO C .....	90
DETERMINACIÓN DE LOS SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS .....	90
BIBLIOGRAFÍA .....	113
ANEXO D .....	114

## RESUMEN

En un módulo de electrodiálisis tipo batch y con recirculación a escala de laboratorio se estudió experimentalmente la separación del ion Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) de una solución acuosa sintética que simuló un efluente líquido galvánico pretratado. En el módulo se utilizó dos membranas de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico de la marca FuMA-Tech. Para conocer las condiciones de trabajo para la separación de iones Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), a partir de mediciones de corriente y voltaje se construyeron las curvas de polarización para determinar las corrientes límites, para un área efectiva de las membranas de intercambio iónico de 10 cm x 15 cm.

Para factores controlables de 15 V, flujo de alimentación al compartimiento del diluido 600 mL/min y concentración inicial de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  200 mg/L, se obtuvo al cabo de 180 minutos, 78.59% de separación de iones Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ).

## ABSTRACT

In a bench-scale batch electro dialysis module with recirculation was studied experimentally the separation of nickel ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ) from a synthetic aqueous solution which simulated a galvanic pretreated effluent. One cationic exchange membrane and two anionic exchange membranes of the FuMA-Tech brand were used in this module. To find the working conditions for the separation of nickel ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ), from the current and voltage measurements is obtained polarization curves for determining the limiting currents for an ionic exchange membrane effective area of 10 cm x 15 cm.

For controllable factors: a voltage of 15 V, a flow rate of aqueous solution into the diluted compartment of 600 mL/min, and an initial concentration of aqueous solution of  $\text{NiSO}_4$  of 200 mg/L, after 180 minutes of operation, a 78.59% of nickel ions ( $\text{Ni}^{2+}$ ) were separated.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### **1.1. La actividad humana y su impacto en el medio ambiente**

Toda actividad humana produce impactos dentro y fuera de su entorno; las que producen contaminación no solo alteran el equilibrio ecológico y causan la mortandad de algunas especies animales y vegetales o la proliferación descontrolada de otras, sino que pueden destruir en forma definitiva la vida. En casi todos los países industrializados se ha tomado conciencia del reto que obliga a detener la destrucción de nuestro hábitat. Es así que las actividades de los diferentes sectores industriales se ven en la obligación de evitar o minimizar los impactos negativos al ambiente, ya sea a través de la implementación de prácticas de prevención de la contaminación o de tratamiento de los efluentes antes de ser vertidos al medio ambiente.

La problemática de los efluentes líquidos industriales ha sido una constante preocupación, y en la historia de la humanidad han sido muchas las personas que en sus discursos la han planteado como un problema. El tema logra tomar importancia tan solo en las últimas décadas, con la filosofía del desarrollo sostenible, la producción limpia y las buenas prácticas empresariales; este ha logrado posicionarse en el interés de los gobiernos, organizaciones no gubernamentales, empresariado y en general de toda la sociedad [1].

### **1.2. Situación de la industria galvánica en el Perú**

En los procesos desarrollados por la industria galvánica se generan efluentes líquidos, principalmente inorgánicos, que por sus características de toxicidad resultan nocivos para el hombre y su entorno, principalmente por la presencia de metales pesados como el Níquel [2].

La industria galvánica constituye uno de los pilares en la economía de un país, por la diversidad de productos que maneja, así como por el aspecto social al cual está ligado debido al número de empleados que requiere, pero a su vez constituye (al menos en el



Perú), en uno de los principales focos de contaminación ambiental. Existen en la ciudad de Lima alrededor de 1500 plantas, en su mayoría en forma artesanal, ubicadas principalmente en los distritos de Ate, San Juan de Lurigancho y San Martín de Porres [3].

### 1.3. Cadena de la industria galvánica

La industria galvánica comprende todos aquellos recubrimientos vía electrolítica sobre diferentes superficies con fines decorativos y de protección contra la corrosión, dadas las propiedades que presentan estas películas entre las cuales se destacan; la dureza, la uniformidad, estabilidad y buen aspecto.

La industria galvánica hace parte de la cadena productiva metalmeccánica aportando bienes de consumo intermedio y bienes de capital, entendidos como artículos utilizados inmediatamente por el usuario final o para ser incorporados en la fabricación de otros bienes y en artículos que directa o indirectamente contribuyen a la producción de maquinaria y equipos respectivamente [4]. Un esquema resumido se muestra en la Figura 1.1.

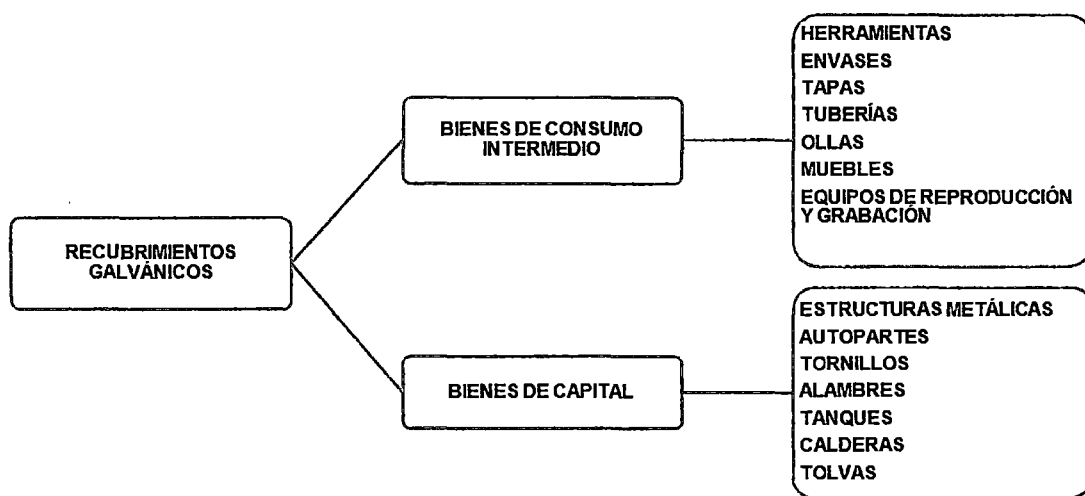


Figura 1.1. Cadena de la industria galvánica según el destino final de los bienes.

### 1.4. Proceso de recubrimiento metálico

Un proceso de recubrimiento metálico consta de diferentes etapas de preparación de la superficie. La instalación industrial está compuesta de cubas, las cuales almacenan baños

de preparación y de recubrimiento seguido de tanques de enjuague. Esta incluye las siguientes etapas:

- **Desengrase / enjuague.** Las piezas que poseen grasa se someten a un proceso de desengrase en soluciones alcalinas o agentes desengrasantes ácidos. No se suelen usar desengrasantes orgánicos. Posteriormente las piezas se enjuagan en una cuba con agua para evitar el arrastre de las soluciones de desengrase a la etapa siguiente.
- **Decapado ácido / enjuague.** El decapado sirve para eliminar el óxido y la calamina presentes comúnmente en la superficie metálica y obtener de esta forma una superficie limpia. Normalmente se usa el ácido clorhídrico o sulfúrico o bien una mezcla de ambos. Para materiales especiales es posible la utilización de ácido sulfámico, fluobórico, etc. La concentración de los decapados es normalmente del 50% de ácido debidamente inhibido para evitar un excesivo ataque al material de la pieza. Al ir aumentando la concentración de impurezas en el baño, la eficacia del decapado decrece. Para mantener la concentración del baño dentro de los límites adecuados para su uso, éste tiene que ser realimentado mediante reposición de ácido nuevo en cantidades variables en función del nivel de contaminación e incluso con este aporte el baño llega a votarse y se convierte a un residuo a eliminar. Después del decapado las piezas se enjuagan en una cuba con agua para evitar el arrastre de ácido a las siguientes etapas del proceso.
- **Baño de recubrimiento metálico.** El tratamiento con sales tiene por objeto darle un acabado decorativo a las piezas, mejorar las propiedades químicas de éstas para protegerlas contra la corrosión o cambiar alguna propiedad superficial como dureza, conductividad, entre otras. Hay diferentes acabados de recubrimiento; entre otros podemos citar, latón, oro, níquel, cromo, galvanizado, etc.
- **Enjuague estanco.** Después del tratamiento con las sales en el baño de recubrimiento las piezas se enjuagan en una cuba de agua para limpiarlas de residuos procedentes del baño anterior y utilizarlo para reponer pérdidas de nivel en el caso de que baje el nivel de los baños de recubrimiento.
- **Enjuague.** Después de que las piezas pasan por el enjuague estanco, las piezas todavía tienen residuos de las sales de recubrimiento; para dejar la pieza totalmente libre de residuos se enjuagan en una cuba de agua corriente.

- Secado. Las piezas después de tener el acabado final normalmente se lacan y secan para proseguir a su embalaje y disposición final.

La secuencia típica de una instalación de este tipo se muestra en la Figura 1.2 [1].

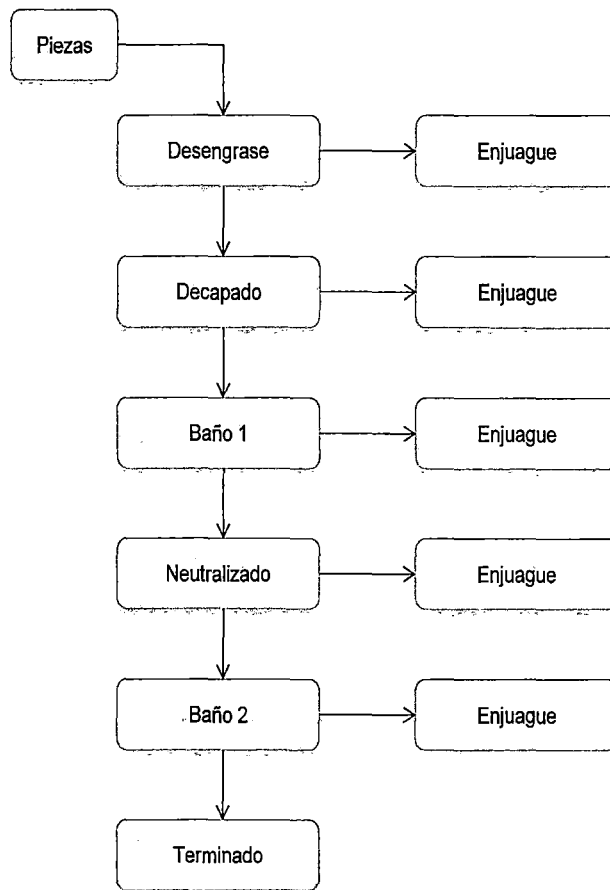


Figura 1.2. Diagrama de flujo de proceso de recubrimiento metálico.

### 1.5. Planteamiento del problema de investigación

Los efluentes líquidos de la industria galvánica se generan en la mayoría de las operaciones del proceso de recubrimiento electrolítico, sin embargo durante el lavado o enjuague se presenta la mayor alteración sobre la calidad del agua, no solo por las grandes cantidades que se necesitan, sino por la naturaleza de las sustancias que son removidas de los baños de metal o de las operaciones de preparación de la pieza a recubrir. Enjuagar implica diluir y

remover partículas, películas superficiales o contaminantes por lo que se debe garantizar que este tipo de proceso funcione de forma eficiente para evitar que el recubrimiento de las piezas sea defectuoso, además de evitar que se contaminen los baños de un metal específico, con un baño de metal inmediatamente anterior.

Los efectos ambientales del vertimiento de un efluente líquido de estas características son muy importantes para el medio receptor, la presencia de sales orgánicas o inorgánicas en altas concentraciones en las aguas superficiales o subterráneas hace que estas no sean aptas para el consumo humano, ni uso agrícola y/o industrial.

En el Perú se tiene muy poca información sobre la situación actual del vertimiento de efluentes líquidos de la industria galvánica, y además como se mencionó antes, la mayoría de las plantas que operan en la ciudad de Lima son artesanales, lo que hace pensar que no cuentan o desconocen de las tecnologías existentes para el tratamiento de estos efluentes líquidos y la recuperación de metales como el Níquel, entre las cuales se encuentra la electrodiálisis. Además, en el Perú no se conoce hasta el día de hoy trabajo alguno de aplicación de la electrodiálisis para la separación y/o recuperación de iones metálicos como el Níquel ( $Ni^{2+}$ ).

En este trabajo, se realizará la separación de iones Níquel ( $Ni^{2+}$ ) a partir de una solución acuosa sintética de  $NiSO_4$  utilizando la técnica de electrodiálisis, dicha solución simularía a un efluente líquido galvánico pretratado, es decir un efluente en el que se ha removido todo tipo de sustancias, excepto los sólidos totales disueltos como es el caso de los iones Níquel ( $Ni^{2+}$ ). Para este trabajo se responderá a las siguientes preguntas:

¿Cuál será el máximo porcentaje de separación de los iones Níquel ( $Ni^{2+}$ )?

¿El ion Níquel ( $Ni^{2+}$ ) reaccionará con alguna especie química iónica para producir un compuesto no deseable?

## 1.6. Objetivo general

Evaluar el desempeño de las membranas de intercambio aniónica y catiónica a diferentes condiciones de operación en un módulo de electrodiálisis que fue diseñado y construido, con la finalidad de realizar la separación de los iones Níquel ( $Ni^{2+}$ ) de una solución acuosa sintética de  $NiSO_4$ .

## 1.7. Objetivos específicos

- Determinar la corriente límite para la evaluación de la condición de operación.
- Estudiar el comportamiento del  $pH$  de las soluciones acuosas respecto al tiempo en los compartimientos del diluido y concentrado.
- Determinar el porcentaje de separación de los sólidos totales disueltos a diferentes condiciones de operación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. CHÁVEZ PORRAS, ALVARO; CRISTANCHO MONTENEGRO, DIANA LUCÍA; OSPINA GRANADOS, ÉDGAR ALEXÁNDER. Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revisión bibliográfica. Revista de Ingenierías Universidad de Medellín, Vol. 8, Núm. 14, enero-junio, 2009, pp. 39-50. Universidad de Medellín. Colombia.
2. AGENCIA PARA SUSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES (ATSDR). 2005. Resumen de salud pública: níquel. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. En: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs15.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.html). Último acceso: noviembre 2010.
3. SUN K. M., APOLAYA M., BALVIN E., NEIRA E. Procesos para el tratamiento de las aguas residuales de una planta galvánica de cromo. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú. Último acceso a internet: noviembre 2010.
4. FUNDES. Guía de buenas prácticas para el sector galvanotecnia. República de Colombia. Último acceso a internet: noviembre 2010.

## CAPÍTULO II

### TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE EFLUENTES LÍQUIDOS GALVÁNICOS

Para determinar las operaciones y procesos unitarios a ser utilizados dentro de una planta de tratamiento de efluentes, previamente se necesita de un análisis de los siguientes factores técnicos y económicos [1]:

- Volumen de las aguas de enjuague y variación del caudal.
- Características físico-químicas de las aguas de enjuague.
- Legislación sobre la calidad de los efluentes líquidos de la industria galvánica.
- Flexibilidad para la instalación de la planta de tratamiento, tales como: área disponible, disposición de unidades, etc.
- Viabilidad de segregación de varias corrientes de desechos dentro de la planta para realizar tratamientos separados.
- Existencia de equipos apropiados para la planta de tratamiento y el costo de nuevos equipos que puedan ser necesarios.
- Costos de los reactivos químicos para efectuar los diferentes procesos del tratamiento.
- Mano de obra necesaria.
- Otros requerimientos, tales como: energía eléctrica, mantenimiento y costos involucrados en la disposición de lodos, etc.

El volumen de los efluentes líquidos es sin duda el principal parámetro para el dimensionamiento de cualquier sistema de tratamiento físico, químico o biológico. En las instalaciones galvánicas el volumen de los efluentes líquidos a ser tratadas es de difícil cuantificación debido a las diversas variables que influyen en la misma.

El volumen y la concentración en los efluentes líquidos es función principalmente del: volumen de producción, sistema de producción (manual, semiautomático, automático) y fundamentalmente del sistema de enjuague (en contracorriente doble, triple; enjuague en serie, etc.). Las piezas al ser retiradas de cada baño galvánico arrastran consigo cantidades

apreciables de solución, siendo el volumen arrastrado tanto mayor cuanto más compleja es la forma de las piezas a recubrir. Otros factores que también influyen son: concentración y temperatura del baño galvánico; posición, número y tamaño de las piezas en los baños galvánicos; temperatura del agua de enjuague; agitación en el tanque de enjuague; tiempo para el escurrimiento de las piezas en el baño galvánico; tiempo de contacto de las piezas con el agua de enjuague, etc., requiriéndose de esta manera un mayor volumen de agua de enjuague [1].

Por otro lado, las variaciones en los efluentes líquidos, tanto cualitativas como cuantitativas son comunes debido a la gran variedad de procesos de recubrimiento galvánico que se dan a la superficie de un metal (cromado, plateado, dorado, niquelado, etc.); es por ello que los desechos generados, antes de ser sometidos a los procesos de tratamiento, requieren una previa igualación para la estabilización del caudal y de las características físico-químicas, principalmente pH y concentración de metales pesados.

Investigaciones realizadas en el tratamiento de dichos efluentes, han demostrado que es importante que los efluentes líquidos galvánicos sean clasificados en las siguientes cuatro categorías en función de las necesidades de segregación para efectos de su tratamiento posterior [1]:

- Efluentes líquidos alcalinos que contienen cianuros.
- Efluentes líquidos ácidos que contienen cromo.
- Efluentes líquidos alcalinos exentos de cianuros que contienen otros aniones.
- Efluentes líquidos ácidos exentos de cromo que contienen otros metales pesados.

## **2.1. Clasificación de las tecnologías**

Muchas de las tecnologías existentes y emergentes, se basan en el tipo de contaminante predominante en el efluente líquido a tratar, en el caso de la industria galvánica, la contaminación de las aguas se debe a la presencia de: cianuros, metales pesados, pH, sólidos suspendidos, sólidos disueltos, amoníaco, arsénico, nitratos y sustancias orgánicas. En base a lo anterior, existen dos tipos de clasificaciones, de acuerdo a su utilización y de acuerdo al tipo de proceso [1]. La experiencia ha demostrado que no basta la aplicación de



un solo método, sino que generalmente una tecnología es efectiva cuando se usa en combinación con otra tecnología.

A) De acuerdo a su utilización se subdividen en:

- De uso amplio, referido a un método de tratamiento usado comúnmente.
- De uso limitado, es decir un método de tratamiento usado ocasionalmente.
- Único, método empleado en uno o más lugares.
- Piloto, método con eficiencia demostrada pero a escala menor que la comercial.
- Potencial, método que podría ser usado pero que no se hace por limitaciones económicas, de performance, etc.

En la Tabla 2.1, se muestra las diferentes tecnologías aplicadas de acuerdo a la categoría del efluente a eliminar.

B) De acuerdo al tipo de proceso se tienen aquellos con: flujo discontinuo, flujo continuo y el llamado proceso directo.

a) **Proceso de flujo discontinuo o batch.** El método batch es normalmente empleado en plantas de tratamiento que manejan pequeños caudales de efluentes líquidos, sobre todo cuando se desea eliminar concentrados. Los efluentes líquidos son almacenados durante un período de tiempo (puede ser un día o una semana) al final del cual son tratados mediante el uso de reactivos químicos. Este tipo de proceso batch es económico en instalaciones pequeñas, pero es inmanejable y costoso de operar cuando son instalaciones grandes. Son comunes emplear tecnologías como la precipitación química y la neutralización.

b) **Proceso de flujo continuo.** Una planta de tratamiento continuo es más compacta, costosa de instalar, pero económica de operar. El control automático es por lo general bastante complejo y el que define la eficiencia del proceso y virtualmente la única operación manual requerida es el mantenimiento de los instrumentos y de los dosificadores de reactivos químicos. El proceso continuo exige una igualación previa del caudal, permitiendo una parcial estabilización de sus características físico-

químicas, principalmente pH y concentración de metales pesados. Los efluentes líquidos fluyen continuamente de una unidad de tratamiento a otra, en cada una de las cuales, los reactivos químicos son adicionados en forma continua.

- c) **Proceso directo o integrado.** En este proceso las unidades de tratamiento son integradas dentro de la línea de electrodeposición. Las piezas al ser retiradas del baño galvánico son sumergidas en un baño que contiene las soluciones destoxificantes. Este proceso es menos costoso de instalar y ofrece una ligera economía en cuanto a los reactivos químicos para el tratamiento. La ventaja principal es que se destruye cianuros complejos y se reduce eficientemente el cromo hexavalente a trivalente trabajando con soluciones destoxificantes concentradas. Estas soluciones deben cambiarse una vez cada dos o tres meses. El principal inconveniente es que está limitado a instalaciones no muy grandes y requiere de un tanque de almacenamiento con una capacidad de treinta veces el volumen de agua de enjuague a tratar, en dicho tanque se recolecta las aguas de enjuague de las demás líneas de descarga para su neutralización conjunta.

Tabla 2.1. Tecnologías para el control de efluentes de acuerdo a la categoría del efluente [1].

CATEGORÍA DEL EFLUENTE	TECNOLOGÍA	
	Clase	Método
1. Cianuro	A. De uso amplio	a) Degradación natural b) Peróxido de hidrógeno
	B. De uso limitado	a) Clorinación alcalina b) Acidificación – Volatilización – Regeneración (AVR) c) Ingeniería de pantanos d) Proceso de oro hemio
	C. De uso único	a) Proceso de biodegradación homestake

	D. Piloto	<p>a) Proceso Degussa</p> <p>b) Intercambio iónico (combinado con AVR)</p>
	E. Potencial	<p>a) Descomposición electrolítica</p> <p>b) Ozonación</p> <p>c) Carbón activado</p> <p>d) Proceso SO<sub>2</sub></p> <p>e) Proceso utilizando Peróxido – Kastone</p> <p>f) Proceso Celec</p> <p>g) Adsorción sobre el sulfuro ferroso</p>
<b>2. Arsénico</b>	A. De uso amplio	<p>a) Precipitación con cloruro férrico</p> <p>b) Precipitación con sulfato férrico</p> <p>c) Precipitación con hidróxido</p> <p>d) Adición de coagulantes / floculantes</p>
	B. Potencial	<p>a) Osmosis inversa</p> <p>b) Intercambio iónico</p>
<b>3. Metales pesados</b>	A. De uso amplio	<p>a) Depósitos de relaves</p> <p>b) Depósitos de sedimentación</p> <p>c) Solidificación/estabilización</p> <p>d) Precipitación como hidróxido</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cal</li> <li>• Hidróxido de sodio</li> <li>• Carbonatos</li> </ul>
	B. De uso limitado	<p>a) Sedimentación mecánica</p> <p>b) Coagulantes/Floculantes en combinación con agentes precipitantes</p>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>c) Precipitación con sulfuros</li> <li>d) Filtración mecánica</li> <li>e) Filtración pasiva</li> <li>f) Ingeniería de pantanos</li> <li>g) Intercambio iónico</li> </ul>
	C. Potencial	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Precipitación con carbonatos</li> <li>b) Osmosis inversa</li> <li>c) Electrodialisis</li> <li>d) Ultra - filtración</li> <li>e) Absorción con carbón activado</li> <li>f) Cementación</li> <li>g) Precipitación con silicato</li> <li>h) Proceso con material biológico (Bio-Fix Process)</li> </ul>
<b>4. Sólidos suspendidos</b>	A. De uso amplio	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Depósito de relaves</li> <li>b) Depósito de sedimentación</li> <li>c) Sumideros</li> <li>d) Coagulantes / Floculantes</li> <li>e) Sedimentadores mecánicos</li> </ul>
	B. De uso limitado	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Filtración mecánica (de pulpas y lodos)</li> <li>b) Filtración mecánica (de material suspendido)</li> <li>c) Filtración pasiva</li> <li>d) Ingeniería de pantanos</li> </ul>
<b>5. Sólidos disueltos</b>	A. Potencial	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Precipitación química</li> <li>b) Intercambio iónico</li> </ul>

		c) Osmosis inversa d) Electrodiálisis e) Destilación con membranas
<b>6. pH</b>	A. De uso amplio	a) Precipitación con cal b) Precipitación con caliza c) Precipitación con hidróxido de sodio
	B. De uso limitado	a) Acido sulfúrico b) Dióxido de carbono c) Hidróxido de magnesio

## 2.2. Importancia de la electrodiálisis en la Ingeniería Química

La electrodiálisis es una tecnología de membranas perfectamente definida y estudiada. Para la Ingeniería Química la electrodiálisis es una operación unitaria [2], que se basa en la transferencia de materia. El concepto de operación unitaria es aplicable a procesos enteramente físicos como a los de naturaleza química [3], la electrodiálisis es uno de estos. Sin embargo, en la bibliografía no se encuentran referencias de un diseño completo de un equipo de electrodiálisis. De la misma manera, tampoco se han visto reflejados resultados prácticos en detalle obtenidos al operar con un equipo de electrodiálisis en alguna de sus múltiples aplicaciones, como la recuperación de metales de las operaciones de galvanizado. Por lo tanto, lo dicho anterior han sido las razones por los que se ha decidido realizar un estudio experimental usando la tecnología de la electrodiálisis.

En la actualidad, los aspectos medioambientales y energéticos impulsan el desarrollo de operaciones unitarias que no necesitan de la generación de una segunda fase a partir de la mezcla original por evaporación o condensación, al cambiar las condiciones de presión y temperatura: es el caso de las operaciones de destilación o evaporación. Pero en otros casos la segunda fase aparece por adición sin proceder de la mezcla original, es decir añadiendo un disolvente adecuado: es el caso de las operaciones de extracción o absorción. En este sentido, los procesos de separación a través de membranas presentan unas

expectativas crecientes de uso industrial. Aplicaciones exitosas de la electrodiálisis en la recuperación de metales como el Níquel de las operaciones de galvanizado, se citan en [4-8]. Xu y Huang proponen una integración de la electrodiálisis con las operaciones unitarias tradicionales (destilación, absorción) y con otras tecnologías de membranas (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa) [9]. Tales integraciones, pueden ser herramientas versátiles para las necesidades de las industrias químicas, bioquímicas, alimentos y farmacéuticas.

Se tiene un caso de transferencia de la tecnología de electrodiálisis de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, EPA, a la industria de acabados de metales para la recuperación de iones Níquel [10]. Esta transferencia de tecnología fue el resultado de un proyecto para prevención de la contaminación por la industria de acabado de metales, financiado por la EPA. Este es un buen precedente para que otros países como el nuestro promuevan el uso de esta tecnología, a través de las universidades, y dar conocer sus bondades al sector industrial, comercial y residencial, dado que tiene muchas aplicaciones prácticas.

Es importante señalar que la aplicación de la electrodiálisis como tecnología de membrana está limitada a separar sólidos totales disueltos, es decir, especies químicas iónicas. La Tabla 2.2 presenta las diferentes tecnologías de membranas y el campo de aplicaciones de cada una de ellas.

Tabla 2.2. Principales tecnologías de membranas para el control de la contaminación de efluentes líquidos [11].

	<b>Suspended colloidal and solids removal</b>	<b>Dissolved organic removal</b>	<b>Dissolved inorganic removal</b>	<b>Micro-organism removal</b>
Electroelectro-dialysis			x	
Electrodialysis			x	
Microfiltration	x			x
Ultrafiltration	x	x		x
Nanofiltration	x	x	x	x
Reverse osmosis	x	x	x	x

## BIBLIOGRAFÍA

1. SUN K. M. Procesos para el tratamiento de las aguas residuales en plantas galvánicas y metalúrgicas. Sección Química, Departamento de Ciencias, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú. Último acceso a internet: noviembre 2010.
2. MINTZ M. S. Electrodialysis principles of process design. *Ind. Eng. Chem.* Vol. 55 N° 6, 18-28, June 1963.
3. MARTÍNEZ DE LA CUESTA P., RUS MARTÍNEZ E. Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Editorial Pearson Education S.A. Madrid, 2004.
4. MULLIGAN T. J., FOX R. D. Treatment of industrial wastewaters. *Chem. Eng. / Deskbook Issue / October 18, 1976.*
5. MILLMAM W. G., HELLER R. J. Some successful applications of electrodialysis. Fourth Conference On Advanced Pollution Control For the Metal Finishing Industry. EPA-600/9-82-022. December 1982.
6. APPLGATE L. E. Membrane separation processes. *Chem. Eng.* 64-89, June 11, 1984.
7. SCHOEMAN J. J. The status of electrodialysis technology for brackish and industrial water treatment. *Water SA* Vol. 11 N° 2, 79-86, April 1985.
8. CUSHNIE G. C. Electrodialysis in pollution prevention and control technology for plating operations. National Center for Manufacturing Sciences. 1994
9. XU T., HUANG C. Electrodialysis – Based separation technologies: a critical review. *AIChE Journal.* Vol. 54, N° 12, 3147-3159, December 2008.
10. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY REGION 9 POLLUTION PREVENTION PROGRAM. Extending electroless nickel bath life using electrodialysis. July 1998.
11. POURCELLY P. G. Optimum and high efficiency wastewater treatment techniques - Application to the industrial liquid effluents. Institut Europeen des Membranes, Montpellier University, France. Último acceso a internet: noviembre 2010.

## CAPÍTULO III

### PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL

Los efluentes líquidos de la industria galvánica constituyen uno de los desechos de gran poder contaminante por sus características tóxicas y corrosivas. Las características tóxicas se deben a las concentraciones normalmente elevadas de cianuros y metales pesados. Además, la elevada acidez y alcalinidad confieren al desecho un fuerte poder corrosivo. Existen dos tipos de desechos:

**Desechos concentrados.** Son periódicamente descartados de pequeños volúmenes, constituyen las soluciones desengrasantes, decapantes y los baños de electrodeposición agotados.

**Desechos diluidos.** Son continuamente descartados de grandes volúmenes y están conformados por las aguas de enjuague del proceso.

Tabla 3.1. Carga contaminante generada en las diferentes etapas del proceso de la planta Cromado Brillante [1].

PARÁMETRO	Etapas del proceso	Valor promedio del parámetro (mg/L)	Volumen del efluente líquido (L/día)	Carga contaminante (kg/día)
Cianuro	Desengrase electrolítico	942.8	175.0	0.165
Cianuro	Cobreado alcalino	390.6	175.0	0.068
Cromo Hexavalente	Cromado brillante	4833.1	215.0	1.039
Níquel	Niquelado brillante	616.9	180.0	0.111
Cobre	Cobreado Alcalino	293.0	175.0	0.051

Los efluentes líquidos de los procesos de electrodeposición contienen sales metálicas, ácidos, álcalis y varios otros compuestos empleados en el control del baño. Los revestimientos metálicos incluyen principalmente el cromo, cobre, níquel, cinc, cadmio,



estaño, además de sodio, calcio, hierro e hidrógeno; y aniones como: cianuros, nitratos, sulfatos, sulfitos, sulfonatos, carbonatos, fosfatos, fluoruros, cloruros, y oxidrilos. Ver Tabla 3.1.

Las materias primas utilizadas por el sector condicionan las características de los efluentes líquidos generados por esta actividad industrial. La renovación frecuente de los baños de recubrimiento, así como las etapas de lavado y enjuague entre estos baños, han ocasionado históricamente un alto consumo de agua y una alta generación de vertimientos, rasgos característicos desde el punto de vista de impacto ambiental del sector.

El riesgo de contaminación depende de las sustancias químicas presentes, de su concentración y volumen, de las posibilidades de contacto humano, y de su comportamiento en el medio ambiente después de su disposición.

Los desechos diluidos poseen grandes cantidades de materias tóxicas como los cianuros, el cromo, el níquel, el arsénico, entre otros.

Toda el agua que interviene en el proceso, salvo la empleada como vapor se vierte al alcantarillado.

La industria galvánica consume gran cantidad de agua en sus procesos. El uso de esta agua se da principalmente en preparación de baños, torres de enfriamiento, caldera, lavados, retrolavados, etc.

En general, los tipos de vertimiento que se pueden dar en una instalación son [2]:

- **Vertidos discontinuos diluidos.** Estos vertidos se originan al sumergir las piezas en cubas de agua estanca con el fin de diluir al máximo la película de baño que las piezas llevan adherida en todo momento. El agua contenida en algunas de estas cubas se renueva periódicamente.
- **Vertidos discontinuos concentrados.** Son, en su mayor parte, los procedentes de los baños de desengrasas, neutralizados y pasivados agotados. Se dice que un baño

se agota, cuando deja de ejercer la función para la cual se preparó. En el caso de los baños de desengrase esto ocurre fundamentalmente por acumulación de aceites libres y emulsionados. En el caso de los baños ácidos de pasivado y neutralizado ocurre por acumulación de metal disuelto, así como de sus sales. Estos baños, una vez agotados, son renovados con una periodicidad que oscila entre una semana y tres meses, en función del tipo de baño.

- **Vertidos continuos.** Son vertidos que se generan en el proceso, ya que utiliza una entrada constante de agua limpia a los enjuagues corrientes durante la jornada de trabajo, para evitar contaminar el baño siguiente con los productos químicos del baño anterior. Esta es la mayor fuente de consumo de agua en una empresa de recubrimiento metálico.

### 3.1. Efectos ambientales de los efluentes líquidos galvánicos

El riesgo de contaminación de los efluentes líquidos galvánicos y el tratamiento necesario para su disposición segura depende de las sustancias químicas presentes (muchas de ellas son significativamente tóxicas al ser humano y a otros organismos), de su concentración y volumen, de las posibilidades de contacto humano, y de su comportamiento en el medio ambiente después de su disposición. Así se tiene [1]:

- **Cianuros.** El efecto letal aumenta con la disminución del pH, con el aumento de la temperatura (un aumento de 10 °C puede duplicar o triplicar la acción letal), y con la disminución de la concentración de oxígeno disuelto. Las concentraciones letales por inhalación son de 150 ppm por 30-60 minutos, y en concentraciones de 500 ppm por pocos minutos. La dosis letal por ingestión es de 2-5 mg/kg de peso corpóreo.
- **Níquel.** Afecta los procesos vitales. Las sales de níquel (principalmente el níquel carbonílico) son tóxicas. Tiene poca capacidad de bioacumularse en peces.
- **Cromo.** Afecta las funciones biológicas, principalmente el crecimiento. Es bioacumulable. Cuando en el medio ambiente están presentes niveles bajos de cromo, el Cr (III) aparentemente juega un rol esencial en el metabolismo de plantas y

animales, mientras que el Cr (VI) es directamente tóxico a bacterias, plantas y animales, además de ser muy móvil y migrar a distancias considerables de su fuente.

Tabla 3.2. Efectos de los contaminantes procedentes de la industria galvánica sobre la salud humana [3].

PARÁMETRO	EFEECTO DE SU INHALACIÓN	EFEECTO DE SU INGESTIÓN
Cadmio	Perturbación aguda y crónica en el sistema respiratorio. Disfunción renal.	Tumores testiculares Disfunción renal Hipertensión Arterioesclerosis Inhibición del crecimiento Cáncer
Cromo	Cáncer pulmonar Cáncer gastrointestinal Enfermedades de la piel	Cáncer pulmonar Ulceras Perforaciones en tabique nasal Complicaciones respiratorias
Plomo	Interferencia en el proceso de formación de elementos sanguíneos Daños al hígado y riñón Efectos neurológicos	Afecciones a la piel Anemia Disfunción neurológica Daños al riñón
Níquel	Enfermedad respiratoria Defectos y malformaciones en el nacimiento Cáncer pulmonar Cáncer nasal	
Cianuro	Daños sistema respiratorio Letal	Daños sistema respiratorio Letal

### 3.2. Efectos ambientales del Níquel

El níquel puro es un metal duro, blanco plateado, que tiene propiedades que lo hacen muy deseable para combinarse con otros metales y formar mezclas llamadas aleaciones con metales como el hierro, cobre, cromo y cinc. Estas aleaciones se usan para fabricar

monedas y joyas y en la industria para fabricar artículos tales como válvulas e intercambiadores de calor. La mayor parte del níquel se utiliza para fabricar acero inoxidable. El níquel también se combina con muchos otros elementos tales como el cloro, azufre y oxígeno para formar compuestos de níquel. Muchos de los compuestos de níquel son solubles en agua y tienen un color verde característico. Los compuestos de níquel se usan para el niquelado, colorear cerámicas, fabricar baterías, y como sustancias conocidas como catalizadores, que aceleran la velocidad de reacciones químicas.

La mayor parte del níquel que se encuentra en el aire, el suelo, el sedimento, y las rocas, está adherido tan fuertemente a las partículas de polvo y de tierra, que no es incorporado fácilmente por las plantas y animales y por lo tanto, no afecta fácilmente a la salud. En el agua y en los efluentes líquidos, el níquel puede estar disuelto o adherido a materia suspendida en el agua.

El níquel puede entrar a nuestro cuerpo cuando se respira aire que contiene níquel; cuando uno toma agua o consume alimentos que contienen níquel y cuando nuestra piel entra en contacto con níquel. Si se toma agua que contiene níquel, la cantidad de níquel que pasará al cuerpo a través del estómago y los intestinos será más alta que si come alimentos que contienen una cantidad similar de níquel. Una vez dentro del cuerpo, el níquel puede distribuirse a todos los órganos, pero se distribuye principalmente a los riñones.

Algunos trabajadores que tomaron accidentalmente agua de una fuente que contenía 250 mg/L (250 ppm) de níquel sufrieron dolores de estómago y alteraciones de la sangre (aumento de los glóbulos rojos) y los riñones (aumento de proteínas en la orina). Esta concentración de níquel es más de 100 000 veces más alta que la cantidad que se encuentra comúnmente en el agua potable.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) de los EE.UU. ha determinado que es razonable predecir que el níquel metálico es carcinogénico y que los compuestos de níquel son carcinogénicos. La Agencia Internacional para la Investigación de Cáncer (IACR) ha determinado que algunos compuestos de níquel son carcinogénicos en seres humanos [4].

### **3.3. Límites Máximos Permisibles (LMP) para el Níquel en efluentes líquidos industriales**

En el Perú no existe normatividad para los niveles de concentración que no deben excederse en los efluentes líquidos de la industria galvánica. Es por eso que se hará referencia a los niveles de efluentes para la fabricación de productos de metal, plástico y caucho que se encuentran en la Guía sobre medio ambiente, salud y seguridad "Fabricación de productos de metal, plástico y caucho", proporcionada por la Corporación Financiera Internacional (IFC), institución afiliada al grupo del Banco Mundial que se ocupa de fomentar la inversión sostenible del sector privado en los países en desarrollo para ayudar a reducir la pobreza y mejorar la calidad de vida de la población [5].

Esta Guía describe las operaciones de procesamiento de materiales comunes de múltiples industrias dedicadas a la fabricación de productos de metal, plástico y caucho.

Las típicas fuentes de descargas de aguas residuales procedentes de la fabricación de productos de metal incluyen las corrientes acuosas de limpieza y aclarado; el agua de refrigeración; los limpiadores alternativos; las aguas residuales generadas durante las actividades de corte, decapado, desbarbado y acabado en masa; y las operaciones con fluidos acuosos de metalurgia. La Tabla 3.3, enumera las aguas residuales de proceso generadas a partir de los procesos de fabricación de productos de metal.

La Guía considera que el proceso de galvanización genera el mayor volumen de efluentes líquidos que contienen metales (cadmio, cromo, plomo y níquel) y cianuro. Siendo este proceso como parte del acabado de superficies para la fabricación de productos de metal.

Los niveles de efluentes máximos según la IFC (Corporación Financiera Internacional) para la fabricación de productos de metal, plástico y caucho se presentan en la Tabla 3.4. Como se puede ver en esta tabla, el nivel máximo permisible del níquel en los efluentes líquidos es de 0,5 mg/L, sobrepasando este límite causa impactos negativos tanto al medio ambiente, como a la salud del hombre.

Tabla 3.3. Residuos líquidos procedentes de la fabricación de productos de metal [5].

<b>Proceso</b>	<b>Aguas residuales de proceso</b>
<b>Sinterización</b>	Óxidos de metal, fenoles, grasa, aceites vertidos, sólidos suspendidos y disueltos y metales (lodos que contengan metal).
<b>Conformación de metales</b>	
<b>Corte, trituración y / o formación de metales</b>	Fluidos residuales de mecanización (por ejemplo, glicol de etileno, fluidos oleosos; emulsiones aceite - agua, emulsiones sintéticas) y ácidos (por ejemplo, clorhídrico, sulfúrico, nítrico), alcalinos y de disolventes.
<b>Preparación de superficies</b>	
<b>Desengrasado de disolventes y limpieza de emulsión, alcalinos y ácido</b>	Tensioactivos, emulsificadores, detergentes, terpenos, residuos alcalinos o ácidos, sales metálicas, materiales base disueltos.
<b>Soldadura</b>	Baños refrigerantes contaminados empleados para enfriar después de la soldadura.
<b>Acabado de superficies</b>	
<b>Anodización, recubrimiento de conversión química, Galvanoplastia</b>	Residuos ácidos / alcalinos, metales, sales metálicas, cinc, cromo (VI), cianuro.
<b>Pintura</b>	Disolventes residuales, vertidos y posos de destilación.
<b>Otras técnicas de acabado de metales</b> (incluido el pulido, el revestimiento por inmersión en caliente y el grabado)	Residuos metálicos (por ejemplo, cinc, cromo [VI]) y ácidos o alcalinos.

**Fuente:** Corporación Financiera Internacional (IFC). Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para la fabricación de productos de metal, plástico y caucho. GRUPO DEL BANCO MUNDIAL.

Tabla 3.4. Niveles de efluentes para la fabricación de productos de metal, plástico y caucho [5].

Contaminantes	Unidades	Valor indicativo
pH	S.U	6-9
DQO	mg/L	250
SST	mg/L	50 25 (galvanoplastia)
Aceite y grasa	mg/L	10
Aluminio	mg/L	3
Arsénico	mg/L	0,1
Cadmio	mg/L	0,1
Cromo (total)	mg/L	0,5
Cromo (hexavalente)	mg/L	0,1
Cobre	mg/L	0,5
Hierro	mg/L	3
Plomo	mg/L	0,2
Mercurio	mg/L	0,01
Níquel	mg/L	0,5
Plata	mg/L	0,2
Estaño	mg/L	2
Cinc	mg/L	2
Cianuros (total)	mg/L	1
Cianuros (libres)	mg/L	0,2
Amoniaco	mg/L	10 20 (galvanoplastia)
Fluoruros	mg/L	20
Fenoles	mg/L	0,5
Nitrógeno Total	mg/L	15
Fósforo total	mg/L	5
Sulfuro	mg/L	1
Halógenos volátiles orgánicos (VOX)	mg/L	0,1
Toxicidad	A determinar en cada caso	
Aumento de temperatura	°C	<3 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Al borde de una zona de mezcla científicamente establecida que toma en cuenta la calidad del agua ambiente, el uso del agua receptora, los receptores potenciales y la capacidad de asimilación.

**Fuente:** Corporación Financiera Internacional (IFC). Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para la fabricación de productos de metal, plástico y caucho. GRUPO DEL BANCO MUNDIAL.

### **3.4. Valor de referencia de Níquel de la concentración del agua potable**

La concentración de níquel en el agua de consumo es normalmente menor que 0,02 mg/L, aunque el níquel que liberan los grifos y accesorios podría aportar hasta 1 mg/L [6].

Las normas internacionales para el agua potable de la Organización Mundial de la Salud de 1958, 1963 y 1971 no hicieron referencia al níquel. En la primera edición de las Guías para la calidad del agua potable, publicada en 1984, se concluyó que los datos toxicológicos disponibles indicaban que no era necesario establecer un valor de referencia para el níquel en el agua de consumo. En la segunda edición de las Guías, publicada en 1993, se calculó un valor de referencia basado en efectos sobre la salud de 0,02 mg/L, que debía ofrecer protección suficiente a las personas sensibles al níquel. Este valor de referencia se mantuvo en el apéndice a la segunda edición, publicado en 1998, porque, según los datos disponibles, se consideró que ofrecía protección suficiente a las personas sensibles al níquel. No obstante, el valor de referencia se designó como provisional debido a las incertidumbres que existen sobre la dosis con la que se produce mortalidad perinatal. En la tercera edición [6], el valor de referencia para el níquel es 0.07 mg/L.



## BIBLIOGRAFÍA

1. SUN K. M., APOLAYA M., BALVIN E., NEIRA E. Procesos para el tratamiento de las aguas residuales de una planta galvánica de cromo. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú. Último acceso internet: noviembre 2010.
2. CHÁVEZ PORRAS, ALVARO; CRISTANCHO MONTENEGRO, DIANA LUCÍA; OSPINA GRANADOS, ÉDGAR ALEXÁNDER. Una alternativa limpia para el tratamiento de las aguas residuales galvánicas: revisión bibliográfica. Revista de Ingenierías Universidad de Medellín, Vol. 8, Núm. 14, enero-junio, 2009, pp. 39-50. Universidad de Medellín. Colombia.
3. MIÑO, S. L. Evaluación preliminar del proceso de electrodiálisis como alternativa para recuperación de metales pesados en la industria galvánica – Estudio para níquel. Universidad de los Andes. Bogotá D.C., Colombia. Último acceso a internet: noviembre 2010.
4. AGENCIA PARA SUSTANCIAS TÓXICAS Y EL REGISTRO DE ENFERMEDADES (ATSDR). 2005. Resumen de salud pública: níquel. Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. En: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs15.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.html). Último acceso: noviembre 2010.
5. CORPORACIÓN FINANCIERA INTERNACIONAL (IFC). Guías sobre medio ambiente, salud y seguridad para la fabricación de productos de metal, plástico y caucho. Grupo del Banco Mundial, 30 de abril del 2007.
6. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Guías para la calidad del agua potable. Vol. 1: Recomendaciones. Tercera edición. Organización Mundial de la Salud, 2006.

## CAPÍTULO IV

### ELECTRODIÁLISIS: PRINCIPIOS Y APLICACIONES

#### 4.1. Desarrollo histórico de la electrodiálisis

Los primeros usos de la electrodiálisis se remontan a principios del siglo XIX cuando Schwein utilizó esta técnica para purificar extractos azucarados; no obstante, su invención se atribuye a Morse y Pierce quienes, en el año de 1903 introdujeron un par de electrodos en los compartimientos de una celda de diálisis para acelerar el proceso de separación de electrolitos de una solución de gelatina. No fue hasta 1940, cuando Meyer y Strauss propusieron la utilización de membranas selectivas eléctricamente cargadas para separar aniones y cationes [1].

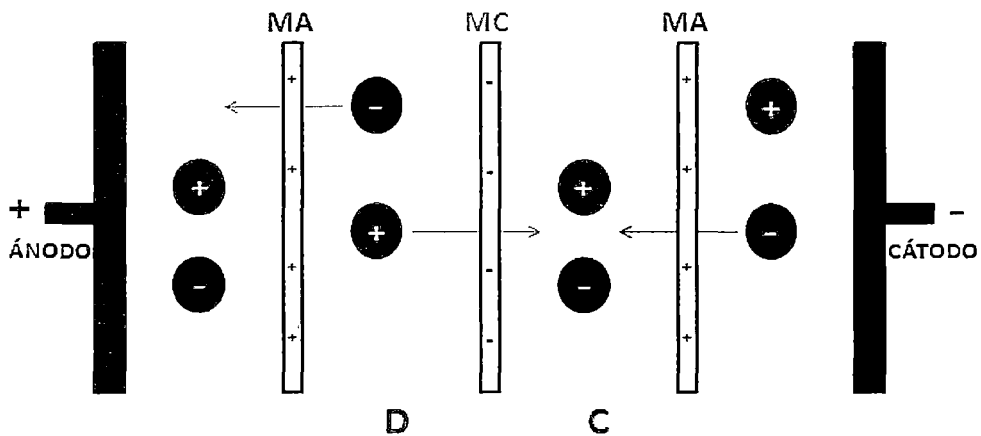


Figura 4.1. Proceso de electrodiálisis. MA: Membrana de intercambio aniónico. MC: Membrana de intercambio catiónico. D: Compartimiento del diluido. C: Compartimiento del concentrado

#### 4.2. Electrodiálisis como operación de separación

La electrodiálisis es una operación que consiste en el transporte de iones a través de una membrana como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico. Se presenta una

disposición de membranas que se sitúan alternativamente entre un par de electrodos, tal como se puede ver en la Figura 4.1.

Cuando se establece un campo eléctrico en un electrodiálizador de este tipo, los iones migran hacia el ánodo o cátodo, según el signo de su carga. Debido a la disposición de las membranas, aparecen compartimientos donde la solución del electrolito se empobrece y en el otro donde el electrolito se concentra.

Los cationes que están en el compartimiento del diluido, migran por efecto del campo eléctrico hacia el cátodo, encontrándose en primer lugar con una membrana catiónica, que permite el transporte, pasando al compartimiento del concentrado donde, en su camino, se encuentran con una membrana aniónica que no pueden atravesar, quedando retenidos en este compartimiento.

Los aniones que están en el compartimiento del diluido, migran hacia el ánodo, encontrándose con una membrana aniónica que pueden atravesar para entrar al compartimiento del ánodo, quedando retenidos en este compartimiento.

Con el desarrollo, a finales de los años cuarenta de membranas más selectivas y con una baja resistencia eléctrica, este tipo de electrodiálizador se convirtió en una opción válida para realizar operaciones de concentración o dilución de soluciones de electrolitos.

Una ventaja de esta disposición es que sólo utiliza dos electrodos para un número muy elevado de membranas y, por lo tanto, las reacciones irreversibles que se producen en los electrodos se distribuyen entre muchos compartimientos de concentrados y diluidos, con lo que se minimizan sus efectos.

Además, los problemas que pueden ocasionar el manejo de los productos formados en los electrodos son asimismo minimizados.

### 4.3. Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico o membranas cargadas eléctricamente para electrodiálisis son hojas planas, normalmente hechas de polímeros [2], y pueden ser de dos tipos:

- Membranas de intercambio aniónico.
- Membranas de intercambio catiónico.

Una membrana de intercambio aniónico contiene grupos catiónicos fijos en la red polimérica los cuales están neutralizados eléctricamente por grupos aniónicos móviles que están en los intersticios de la red y, más o menos, asociados a los grupos catiónicos fijos, tal como se puede ver en la Figura 4.2. Una membrana de intercambio catiónico es similar, contiene aniones fijos en la red polimérica y cationes móviles en los intersticios.

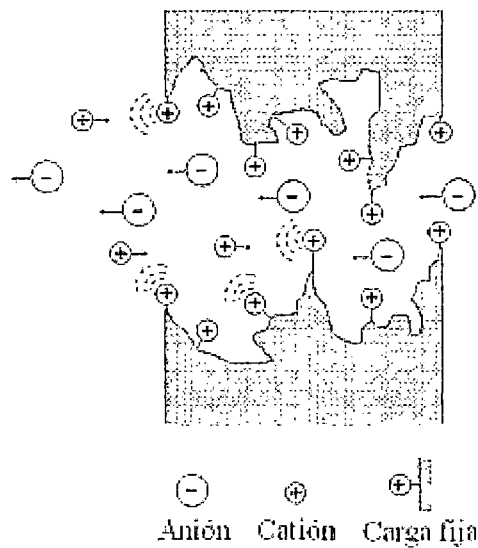


Figura 4.2. Esquema de una membrana de intercambio aniónico donde se pueden apreciar las interacciones entre las diferentes especies con carga: cargas fijas, contraiones (anión) y co-iones (catión) [3].

El espesor de la membrana depende de la aplicación, y su selección está en función de las propiedades de las membranas. Las membranas más gruesas normalmente tienen mayor dureza, resistencia a la erosión incrementada y una vida más larga, mientras que las membranas más delgadas tienen una menor resistencia eléctrica y, por ello, reducida por necesidades energéticas. Normalmente las membranas tienen un espesor de 0,15 a 0,56 mm [2]. Los microporos por los que circulan los iones tienen un diámetro inferior a 0,005  $\mu\text{m}$  [1].

#### **4.4. Proceso de transporte de iones a través de una membrana de intercambio iónico**

Independiente del estado de agregación de la fase, el estudio de los mecanismos del transporte de las sustancias a través de las membranas, puede ser [4]:

- Difusión molecular debido a los gradientes de potencial químico o de temperatura.
- Electromigración de partículas con cargas en un campo eléctrico, debido a una diferencia de potenciales en la interfase o la aplicación de una fuente de corriente.
- Transferencia de masa debido al movimiento convectivo de porciones macroscópicas de materia bajo un gradiente de presión o de un movimiento colectivo de iones de una misma carga en toda la interfase.

Como se puede ver en la Figura 4.3, la transferencia de cationes a través de una membrana de intercambio catiónico se debe a tres mecanismos de transporte, que en general se puede expresar como:

$$\text{Transferencia de iones} = \text{Difusión} + \text{Electromigración} + \text{Convección} \quad (4.1)$$

Uno de los factores que influye fuertemente sobre el proceso de transporte de iones a través de las membranas de intercambio iónico es el que está relacionado con el que una membrana separe a dos fases, que en algunos casos pueden ser de concentración muy diferente. Esto sucede, 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 contraiones (iones de carga opuesta a las cargas fijas que tiene la membrana). 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 de espesor,  $\delta$ , en las proximidades de la membrana de intercambio iónico [3].

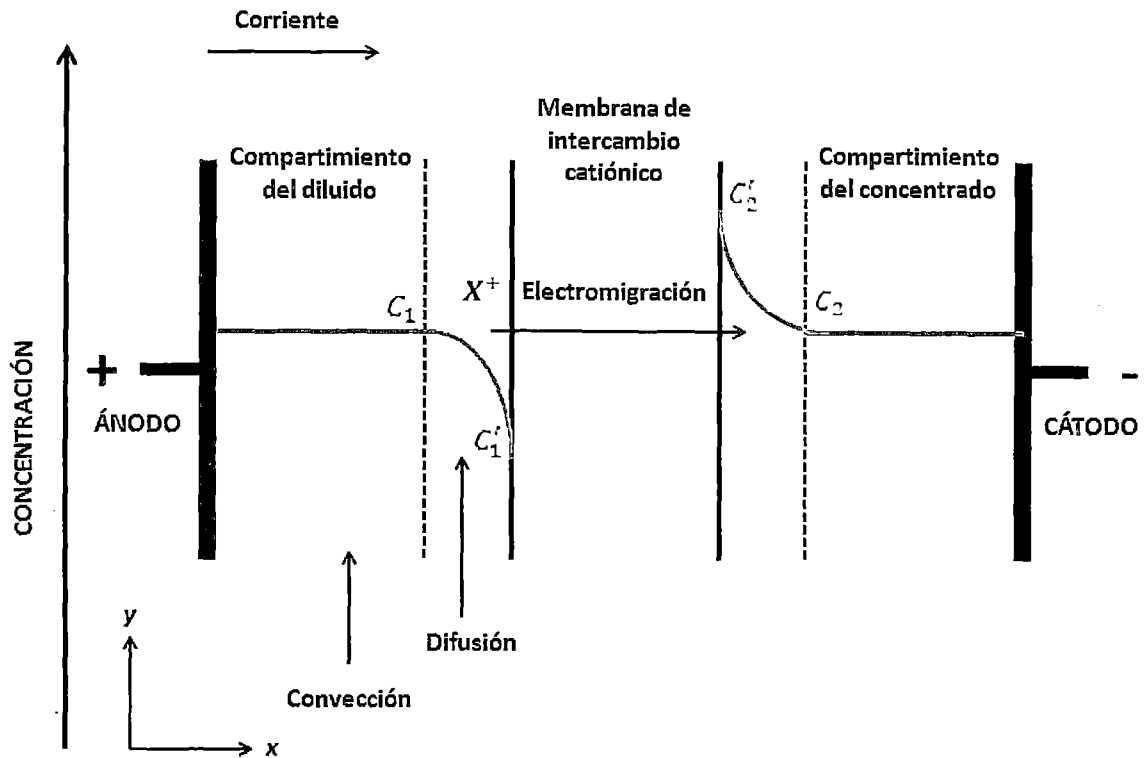


Figura 4.3. Esquema de los mecanismos de transporte para un catión  $X^+$ , próximos a una membrana de intercambio catiónico.  $C_1$ ,  $C'_1$ ,  $C_2$ , y  $C'_2$  son las concentraciones del catión [5].

#### 4.5. Polarización

La polarización en la electrodiálisis está descrita extensamente en la literatura técnica (Davis y Brockman, 1972; Korngold, 1984; Meller, 1984; Hodgkiess, 1987; Rubenstein, 1990). La densidad de corriente (la cantidad de corriente transportada por unidad de superficie de membrana) en electrodiálisis puede aumentarse hasta que la corriente de transferencia de iones exceda el número de iones disponibles para ser transferidos (Meller, 1984). Este punto

se denomina densidad de corriente límite. Mientras prácticamente todos los iones son transportados a través de las membranas, en electrodiálisis sólo la mitad de los iones que llegan a la superficie de la membrana, desde la masa de la solución, son llevados por transporte eléctrico. El resto de los iones llega a la superficie de la membrana desde la corriente fluyente como resultado de los procesos de difusión y convección [2]. A medida que la densidad de corriente aumenta, la solución que se encuentra en una delgada capa de espesor,  $\delta$ , en las proximidades de la membrana de intercambio iónico, queda tan disminuida de iones que la resistencia eléctrica aumenta rápidamente.

La polarización tiene lugar gradualmente y se incrementa a medida que el voltaje aplicado a la celda de electrodiálisis aumenta y con ello también aumenta la densidad de corriente. La polarización tiene lugar sólo en los compartimientos de los diluidos de una celda de electrodiálisis, ya que son en estos compartimientos donde están teniendo lugar la disminución de iones. La polarización no tiene lugar de modo significativo en ambos tipos de membranas de forma simultánea

A veces a la polarización le denominan polarización de la membrana o también polarización por concentración de la membrana, fenómeno, que afecta negativamente a la estabilidad de las membranas, se ilustra en la Figura 4.4, donde se presenta el perfil de concentración en las interfases solución-membrana en una celda de electrodiálisis de tres compartimientos formada por un ánodo, un cátodo, una membrana de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico. Los perfiles de concentración para un par de compartimientos formados por membranas de intercambio catiónico – aniónico – catiónico, se puede ver en [6].

Por el compartimiento central B se alimenta una solución acuosa de una sal  $XM$ . En la zona central de este compartimiento la mezcla de la solución es completa y homogénea. Sin embargo, conforme las líneas de flujo se aproximan a las interfases solución-membrana, la velocidad de la solución disminuye, de tal forma que en las proximidades de las membranas existen unas zonas en las que no hay mezcla (zonas estáticas). Por razones idénticas, estas zonas existen en las interfases solución-membrana correspondientes a las soluciones acuosas de los compartimientos del ánodo y cátodo, A y C.

Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, los aniones  $X^-$  migran desde B hacia el anolito A a través de la membrana de intercambio aniónico MA, mientras que los cationes  $M^+$  migran hacia el catolito C a través de la membrana de intercambio catiónico MC.

En las zonas estáticas del compartimento central disminuye la concentración del ión que es transportado con respecto a la de la solución que alimenta dicho compartimento:

- El anión  $X^-$  en la interfase membrana aniónica – solución.
- El catión  $M^+$  en la interfase membrana catiónica – solución.

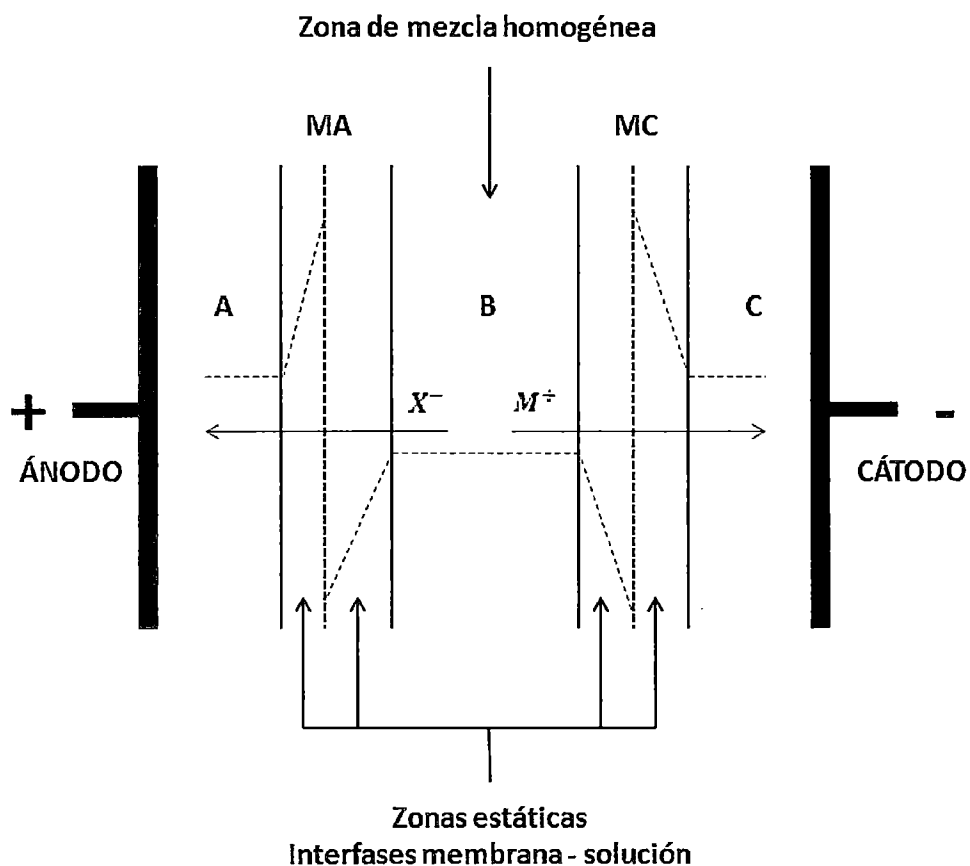


Figura 4.4. Gradientes de concentración en la interfase membrana-solución, bajo el efecto de un campo eléctrico. MA y MC: membranas de intercambio aniónico y catiónico.  $X^-$ : anión.  $M^+$ : catión. A: solución acuosa del compartimento del ánodo (anolito). C: solución acuosa del compartimento del cátodo (catolito). B: solución acuosa de una sal XM.



Para compensar tal disminución, los iones de la zona de mezcla homogénea del compartimiento central B migran hacia las zonas estáticas por difusión. En tanto y cuanto la velocidad de difusión sea igual a la de migración de los iones a través de la membrana, impuesta por la corriente eléctrica, se alcanzará una situación de equilibrio.

Sin embargo, si la velocidad de migración a través de las membranas, determinada por la densidad de corriente aplicada, excede a la de difusión, la concentración de iones en las zonas estáticas comenzará a disminuir hasta aproximarse a cero. En este momento se produce la *polarización por concentración* de la membrana. La densidad de corriente a la que se inicia se denomina densidad de corriente límite. Por encima de ella puede resultar lo siguiente [7]:

- Mayor consumo de energía debido al aumento de la resistencia eléctrica.
- Disminución de la eficiencia de corriente debido a que se transfieren los iones  $H^+$  a través de la membrana de intercambio catiónico y  $OH^-$  a través de la membrana de intercambio aniónico, como resultado de la disociación del agua, y no los iones deseados.
- Incremento adicional de la corriente viene a ser menos eficiente en la transferencia de iones en las áreas de polarización.

Debido al transporte de iones  $H^+$  y  $OH^-$  puede resultar pH alto y bajo, localizados en las superficies de las membranas, el cual puede dañar a las membranas.

#### 4.5.1. Tipos de polarización

En electrodiálisis la polarización se estudia en función del llamado parámetro de polarización  $i/C$  [8], donde:

- $i$  : es la densidad de corriente, y
- $C$  : es la concentración media logarítmica entre la entrada y la salida de un compartimiento diluido. Con frecuencia,  $C$  se toma como la media aritmética, o simplemente la concentración a la salida del compartimiento diluido.

El parámetro de polarización se utiliza como variables de diseño en electrodiálisis. La relación  $i_{lim}/C$  se conoce con el nombre de parámetro de polarización límite. Experimentalmente se ha encontrado que depende de:

- La velocidad de la solución.
- La naturaleza y forma de los promotores de turbulencia.

Además de la polarización por concentración, existen dos tipos de polarización también importantes por sus negativos efectos sobre la eficacia de un proceso con membranas de intercambio iónico:

- La polarización por envenenamiento.
- La polarización por incrustación (fouling).

La polarización por envenenamiento de las membranas se debe a la unión extremadamente fuerte de ciertos iones por parte de los grupos intercambiadores de iones. La única forma de evitar este problema es eliminar el ion causante del problema de la solución mediante un tratamiento previo que puede incluir resinas de intercambio iónico o precipitación en forma de hidróxidos.

La polarización por incrustación está relacionada con la obstrucción de los poros de la membrana por parte de sustancias de gran tamaño. Afecta fundamentalmente a las membranas de intercambio aniónico, en soluciones que contengan tensoactivos, proteínas, ácidos húmicos, etc. En el caso de las catiónicas puede producirse por precipitación en el interior de la matriz polimérica de óxidos metálicos hidratados.

Al igual que las otras dos estudiadas, conduce a un incremento del consumo específico de energía, una disminución de la eficacia de la corriente y una disminución de la vida media de las membranas.

#### 4.5.2. Curva de polarización

Uno de los parámetros importantes a considerar en el proceso de electrodiálisis es la corriente límite ya que su adecuada selección permite que no ocurra ningún otro proceso que disminuya su rendimiento, como por ejemplo la polarización y la disociación del agua. Este valor se conoce a partir de una curva intensidad de corriente – voltaje (curva de polarización), obtenida en la celda de electrodiálisis con el efluente a tratar [9]. En la Figura 4.5 esquematiza una curva de polarización típica en la que ocurren cada uno de los procesos mencionados durante el transporte iónico.

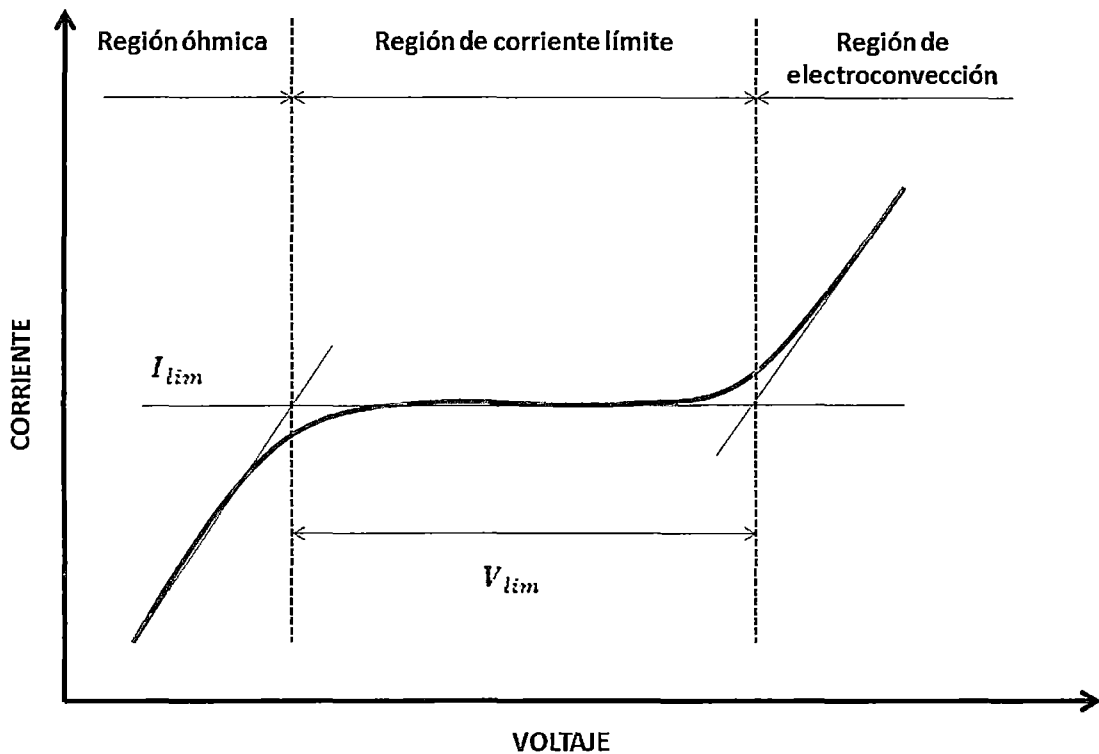


Figura 4.5. Esquema de una curva típica de polarización experimental en donde se aprecian las tres regiones características: óhmica, de corriente límite y de electroconvección.

Una curva de polarización típica posee tres regiones características:

- Región óhmica. A bajas densidades de corriente se tiene una relación lineal entre la corriente y el voltaje que se desarrolla en la membrana durante la migración de los

contraiones a través de ella. El proceso está gobernado por la ley de Ohm y muestra que cuando la densidad de corriente se incrementa la concentración del contraión en la capa de difusión del diluido disminuye y la resistencia se incrementa.

- Región de corriente límite. En esta zona se observa una meseta ya que la corriente permanece casi constante aún con los incrementos de voltaje. En esta región se inicia la disociación del agua, generándose nuevas especies ( $H^+$  y  $OH^-$ ) que serán las encargadas de transportar la carga en solución, disminuyendo la eficiencia de la corriente. La frontera entre estas regiones indica el valor de la corriente límite,  $i_{lim}$  o  $I_{lim}$ , el cual puede ser obtenido por el método de las tangentes puesto que ocurre un cambio de pendiente marcado o por el método de Cowan y Brown [10].
- Región de electroconvección. El aumento de la corriente ocurre nuevamente y puede deberse a diferentes razones. Entre las diferentes teorías que explican este efecto, la propuesta de Rubinstein y Zaltaman, que hace referencia [3], parece más realista ya que considera que las cargas fijas no están distribuidas homogéneamente en la superficie de la membrana por lo que la interacción con el campo eléctrico desestabiliza la capa de difusión destruyéndola, reactivando así el transporte de las especies iónicas en esas regiones y por consecuencia el aumento de la corriente. Balster y colaboradores [11], demostraron experimentalmente que la electroconvección es el origen de la conducción de la corriente por encima del límite.

Para evitar los riesgos innecesarios, como poner en peligro el correcto funcionamiento de la celda de electrodiálisis, es recomendable trabajar al 80% del valor de la corriente límite determinada [12].

#### 4.5.3. Curva de Cowan para determinar la $I_{lim}$ o $i_{lim}$

Este método considera que el voltaje que pasa por una celda de electrodiálisis  $V$ , consta de diferentes términos de potencial, como el potencial en los electrodos  $V_e$ , el potencial debido a la polarización por concentración  $V_c$ , el potencial por polarización  $V_p$ , y los términos óhmicos  $IR$ :

$$V = IR + V_e + V_c + V_p \quad (4.2)$$

Al dividir esta expresión entre la corriente que fluye en la celda de electrodiálisis, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{V}{I} = R + \frac{(V_e + V_c + V_p)}{I} \quad (4.3)$$

De acuerdo con Cowan y Brown [10], la ecuación (4.3) indica que una gráfica de  $V/I$  respecto a  $I^{-1}$ , tendrá a la resistencia de la celda de electrodiálisis  $R$ , como un intercepto y en cambio los potenciales de la celda de electrodiálisis como pendiente. El potencial por polarización se manifiesta como un cambio rápido de la pendiente.

Son muchos los estudios que utilizan el método de Cowan y Brown para la determinación de la corriente límite o densidad de corriente límite, entre los que se puede citar a [13-15].

## BIBLIOGRAFÍA

1. ANDRÉS, L. J., RODRIGUEZ, A., ALVAREZ, R., COCA, J. Electrodiálisis: principios y aplicaciones. Ingeniería Química, pág. 235-243, Mayo, 1991.
2. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION. Tratamiento del agua por procesos de membrana: Principio, procesos y aplicaciones. McGraw-Hill Inc. 1998.
3. MONTES ROJAS A., ÁLVAREZ CERDA L. M. Construcción y utilización de un electrodiálizador en serie para laboratorio. Quim. Nova, Vol. 32, N° 2, 493-497, 2009.
4. MOSKOVIN L. N., TSARITSINA L. G. Métodos de separación y concentración en química analítica. Editorial Leningrado Química. 1991. (En Ruso).
5. PAULA J. MOON, GISELLE SANDÍ, DEBORAH STEVENS, RIZA KIZILEL. Computational modeling of ionic transport in continuous and batch electro dialysis. Submitted to: Separation Science and Technology. August 2003.
6. ORTIZ J. M., SOTOCA J. A., EXPÓSITO E., GALLUD F., GARCÍA-GARCÍA V., MONTIEL V., ALDAZ A. Brackish water desalination by electro dialysis: batch recirculation operation modeling. Journal of Membrane Science 252 (2005) 65-75.
7. LYNN E. APPLGATE. Membrane separation processes. Chemical Engineering. June 11, 1984.
8. OCHOA GOMEZ J. R. Electrosíntesis y electrodiálisis: fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias. McGraw-Hill Inc. 1996.
9. L. M. ALVAREZ, A. MONTES. Comparación de dos membranas selectivas monopares de intercambio aniónico en la remoción de nitratos. Laboratorio de Electroquímica-CIEP, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis de Potosí, México.
10. DONALD A. COWAN, JERRY H. BROWN. Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells. Ind. Eng. Chem. December 1959.
11. BALSTER J., YILDIRIM M. H., STAMATIALIS D. F., IBANEZ R., LAMMERTINK R. G. H., JORDAN V., WESSLING M. Morphology and microtopology of cation -exchange polymers and the origin of the overlimiting current. J. Phys. Chem. B; 2007.
12. A. IGUAL MUÑOZ, J. GARCÍA ANTÓN, J. L. GUIÑÓN SEGURA, V. PÉREZ HERRANZ. Planta piloto de electrodiálisis: Aplicación a la desalación de un agua salobre. Ingeniería Química. Octubre, 1999.

13. MACHADO A., GORROCHOTEGUI L., CÁRDENAS A. Recuperación del ácido láctico de suero lácteo fermentado utilizando la técnica de electrodiálisis. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 30, N° 1, 2007.
14. HABOVA V., MELZUCH K., RYCHTERA M., PRIBYL L., MEJTA V. Application of electro dialysis for lactic acid recovery. Czech. J. Food Sci. Vol. 19, N° 2, 2001.
15. MISHRA A. K., BHATTACHARYA P. K. Alkaline black liquor treatment by continuous electro dialysis. Journal of Membrane Science, 33, 1987.

## CAPÍTULO V

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 5.1. Equipo experimental

Para contar con el equipo experimental, se tomó como referencia [1]. Para realizar las pruebas experimentales se diseñó y construyó un módulo de electrodiálisis, segundo prototipo fabricado en la Sección de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería. Este prototipo es más compacto y práctico para su manejo que el prototipo de [1].

##### 5.1.1. Preparación de soluciones

Un efluente líquido galvánico proveniente del proceso de recubrimiento metálico con Níquel puede contener soluciones alcalinas, agentes desengrasantes ácidos u orgánicos, soluciones de ácido clorhídrico o sulfúrico o bien una mezcla de ambos, óxidos, sales y otros tipos de compuestos. La aplicación de la electrodiálisis para la separación o concentración de los iones Níquel, requiere de un pretratamiento del efluente líquido galvánico. En el Capítulo II se mencionó que la tecnología de la electrodiálisis está limitada a separar especies químicas iónicas (sólidos totales disueltos). Si se desea tratar el efluente líquido galvánico mediante electrodiálisis, esta tendría que estar integrada con otras tecnologías de separación.

Para este estudio se simulará un efluente líquido galvánico luego de haber pasado por un pretratamiento con el objetivo que contenga iones Níquel, con una solución acuosa sintética de iones Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Para ello se prepararon soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4$  con concentraciones de 200, 300 y 400 mg/L, a partir del reactivo para análisis  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de la marca MERCK.

También se preparó una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con una concentración de 0.01 M, a partir del reactivo  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , con una pureza mínima del 99%, de la marca Reactivos



Peruanos S.R.L. Esta solución acuosa se utilizó para el enjuague de los compartimientos de los electrodos, tanto el ánodo como el cátodo, porque en sus superficies se producen reacciones, cuyos productos son gases, que deben ser removidos. Además, la solución actúa como un conductor de la corriente eléctrica en los compartimientos de los electrodos.

No se utilizaron soluciones tampón, porque se quiso conocer el comportamiento del pH de las soluciones acuosas en cada uno de los compartimientos de los electrodos, diluido y concentrado, respecto al tiempo de duración de la prueba. Además, los cambios de pH de las soluciones acuosas en los compartimientos de diluido y concentrado pueden indicar el fenómeno de polarización por concentración de la membrana.

Los reactivos utilizados en la preparación de ambas soluciones acuosas se muestran en la Figura 5.1.

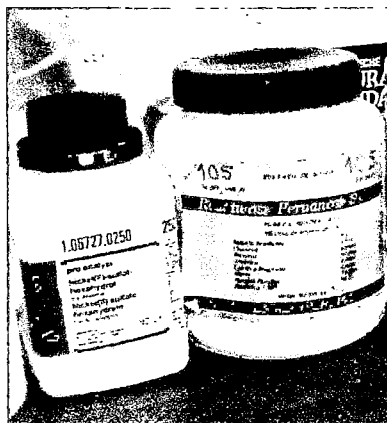


Figura 5.1. Reactivos  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.1.2. Electrodos de la celda de electrodiálisis

En electrodiálisis la función de los electrodos se limita a la de proporcionar el campo eléctrico necesario para que se produzca el proceso. Por lo tanto, se escogen en base a criterios económicos y de estabilidad. Los electrodos utilizados en la celda de electrodiálisis son de los siguientes materiales y dimensiones:

- Ánodo de titanio platinizado de 10 cm x 3 cm, ver Figura 5.2.
- Cátodo de acero inoxidable 316, placa de 10 cm x 3 cm.

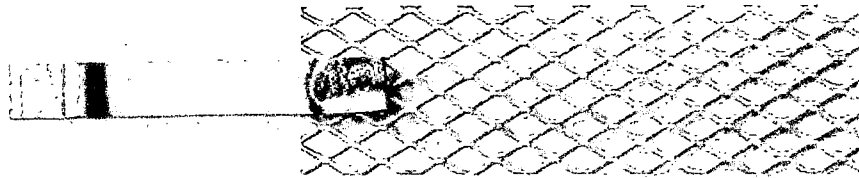


Figura 5.2. Ánodo de titanio platinizado (cortesía de Juan Medina Collana).

### 5.1.3. Membranas

En el capítulo IV se trató en detalle sobre las membranas de intercambio iónico. En electrodiálisis los criterios que priman para seleccionar las membranas son los de alta permselectividad y baja resistencia eléctrica. A pesar que las dos membranas que delimitan los compartimientos de los electrodos están expuestas a un ambiente químico mucho más agresivo que el resto de las membranas de la celda, para este estudio estas fueron las mismas que el resto de los otros compartimientos.

Las membranas empleadas en este estudio fueron membranas de intercambio aniónico y catiónico, de la marca FuMA-Tech (Alemania), ver Figura 5.3.

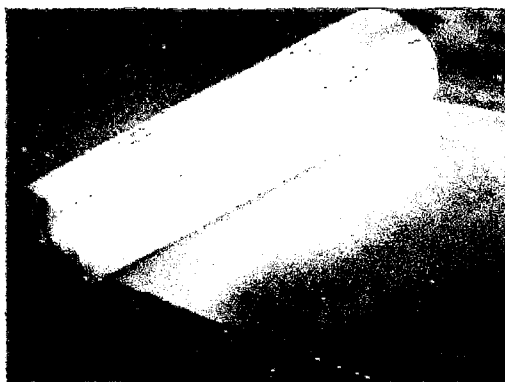


Figura 5.3. Membrana de intercambio iónico de la compañía Funtional Membrane and Plant Technology, FuMA-Tech [2].

Dos membranas de intercambio aniónico FTAM-E y una membrana de intercambio catiónico FTCM-E de área efectiva de  $150 \text{ cm}^2$  (10 cm x 15 cm) cada una, fueron usadas en la celda

de electrodiálisis, cuyas características se indican en la Tabla 5.1. Antes de realizar las pruebas, las membranas se sumergieron en agua desionizada por un tiempo de 16 horas a temperatura ambiente, como resultado se tuvo un cambio de aspecto físico de las membranas, tal como se puede ver en la Figura 5.4.

Tabla 5.1. Características de las membranas de intercambio iónico.

Características de la membrana	FTCM	FTAM
Resistencia eléctrica (Ohm/cm <sup>2</sup> )	<10	<8
Capacidad de intercambio iónico (meq/g membrana)	2,2	1,7
Contenido de agua	0,4	>40
Espesor (mm)	0,5 – 0,6	0,5 – 0,6

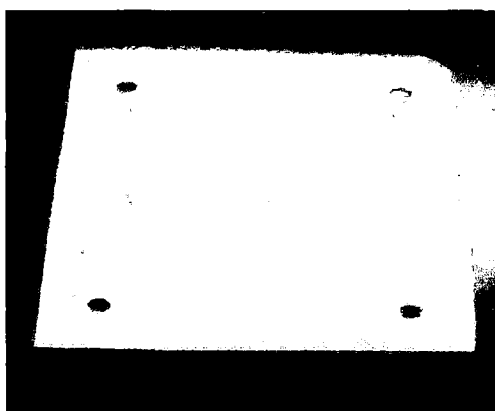


Figura 5.4. Membrana de intercambio iónico luego de haber sumergido en agua desionizada durante 16 horas.

#### 5.1.4. Separadores

Los separadores o espaciadores separan las membranas de intercambio iónico de la celda de electrodiálisis y proporcionan canales de flujo a través de los cuales fluyen las soluciones de concentrado y diluido. Los separadores son de material plástico que sellan los compartimientos de la celda de electrodiálisis, a su vez soportan las membranas, y generan turbulencias que aumentan el transporte iónico por convección, ver Figura 5.5.

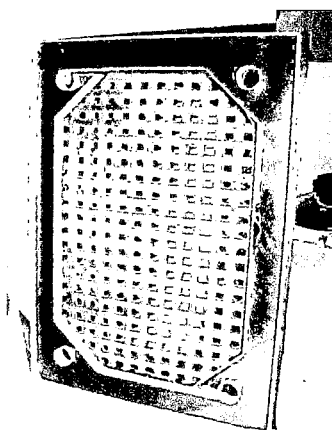


Figura 5.5. Separador que proporciona un camino para el flujo de la solución con el objetivo de generar turbulencia y separar las membranas (cortesía de Juan Medina Collana).

### 5.1.5. Celda de electrodiálisis

La celda de electrodiálisis consistió de cuatro compartimientos: electrodo (ánodo), diluido, concentrado y electrodo (cátodo). Esta configuración para la celda tuvo un propósito, contar con dos compartimientos, diluido y concentrado, para su mejor estudio. La Figura 5.9 muestra la celda de cuatro compartimientos. En la Figura 5.10 se muestra el esquema de la celda con las membranas de intercambio iónico.

#### 5.1.5.1. Reacciones químicas en los electrodos de la celda de electrodiálisis

Durante el proceso de separación de los iones Níquel, ocurren reacciones químicas en los electrodos [3]:

En el ánodo, el agua se oxida al cambiar el número de oxidación del oxígeno de -2 a 0:



En el cátodo el agua se reduce al cambiar el número de oxidación del hidrógeno de +1 a 0:



Estos potenciales de electrodo,  $E$ , no se escriben con un superíndice cero, porque no son potenciales de electrodo estándar. Las  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  son  $1.0 \times 10^{-7}$  M en lugar del valor al estado estándar de 1 M. Estos valores de  $E$  se obtienen al aplicar la ecuación de Nernst [4].

Según estas reacciones, en el compartimiento del ánodo la solución acuosa se hace más ácido ( $pH < 7$ ) a medida que pasa el tiempo, y en el caso del compartimiento de cátodo se hace más básico ( $pH > 7$ ) a medida que pasa el tiempo. Para evitar estas variaciones significativas en el pH de las soluciones acuosas que pasan por los electrodos se ha visto conveniente unir ambos circuitos hidráulicos, tal como se puede ver en la Figura 5.12.

Asimismo, los iones  $SO_4^{2-}$  pasarán a través de la membrana de intercambio aniónico al compartimiento del ánodo, teniendo como resultado el desbalance entre los iones  $Na^+$  y  $SO_4^{2-}$ , porque se habrá exceso de iones  $SO_4^{2-}$  en el compartimiento del ánodo. Todo lo contrario ocurre en el compartimiento del cátodo, donde los iones  $SO_4^{2-}$  pasarán a través de la membrana de intercambio aniónico al compartimiento del concentrado, teniendo como resultado el desbalance entre los iones  $Na^+$  y  $SO_4^{2-}$ , porque se habrá déficit de iones  $SO_4^{2-}$  en el compartimiento del cátodo. Para evitar estos desbalances, los circuitos hidráulicos de ambos compartimientos se unieron, ver la Figura 5.12.

#### **5.1.5.2. Reacciones químicas en los compartimientos de diluido y concentrado de la celda de electrodiálisis**

Antes que se produzca el fenómeno de la polarización por concentración de la membrana de intercambio iónico, no es posible que se produzca reacción química alguna en los compartimientos de diluido y concentrado. Este fenómeno solo es posible en el compartimiento donde ocurre el agotamiento de iones, como es el caso del diluido, más no en el concentrado [5]. La disociación del agua es una reacción química y se asume que ocurre como resultado de la polarización por concentración. A continuación se explica el mecanismo de la disociación del agua.

La disociación del agua se supone que ocurre en una capa de disociación del agua (espacio) formado entre la membrana de intercambio iónico y la capa límite en el lado de la membrana donde ocurre la dilución, ver Figura 5.6 [6].

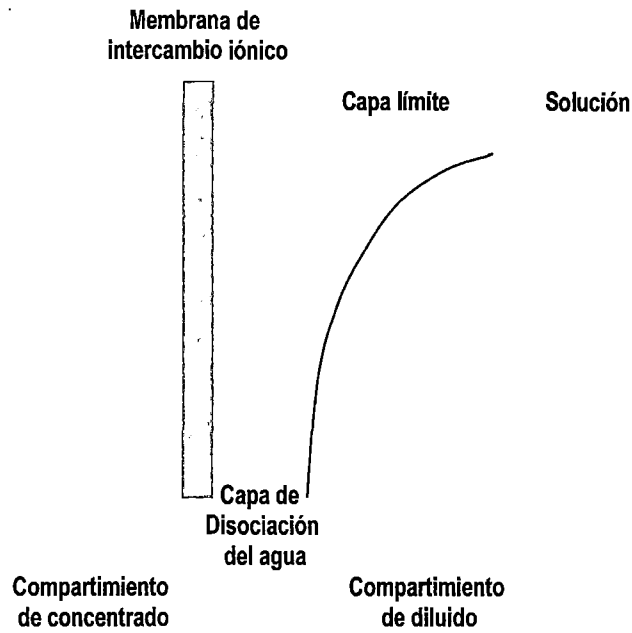
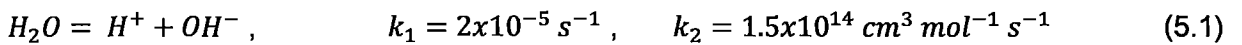


Figura 5.6. Capa de disociación del agua formada en superficie de la membrana del compartimiento de diluido.

Si no hay un campo de potencial eléctrico, la disociación del agua es una reacción en equilibrio, tal como se muestra en la Ecuación (5.1)

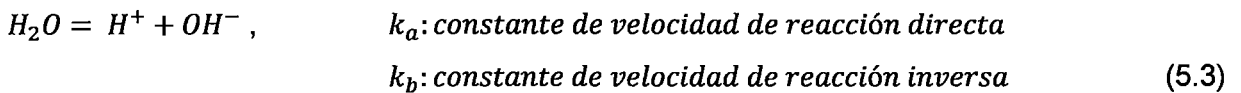


$k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de reacción directa e inversa respectivamente.

Cuando una corriente eléctrica es mucho mayor que la corriente límite que pasa a través de una membrana de intercambio iónico, una reacción de disociación del agua se espera que ocurra, tal como se muestra en la Ecuación (5.2). La constante de velocidad de reacción  $k_3$  se espera que aumente con el aumento del gradiente de potencial



Combinando las Ecuaciones (5.1) y (5.2), la reacción de disociación del agua es expresada mediante la Ecuación (5.3):



en el cual  $k_a$  es igual a  $k_1$  cuando la densidad de corriente es igual a cero, y casi igual a  $k_3$  cuando la densidad de corriente es mayor que cero; y la constante de velocidad de reacción inversa  $k_b$  es igual a  $k_2$ . La Figura 5.7 indica que los iones  $H^+$  y  $OH^-$  son generados y transportados en la capa de disociación del agua.  $\sigma_H$  es la velocidad de generación de iones  $H^+$  en  $0 - x$ ,  $\sigma_{OH}$  es la velocidad de generación de iones  $H^+$  en  $x - l$ , donde  $l$  es el espesor de la capa de disociación del agua;  $J_H$  y  $J_{OH}$  son las densidades de flujo (fluxes) de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  en  $x$  [7].

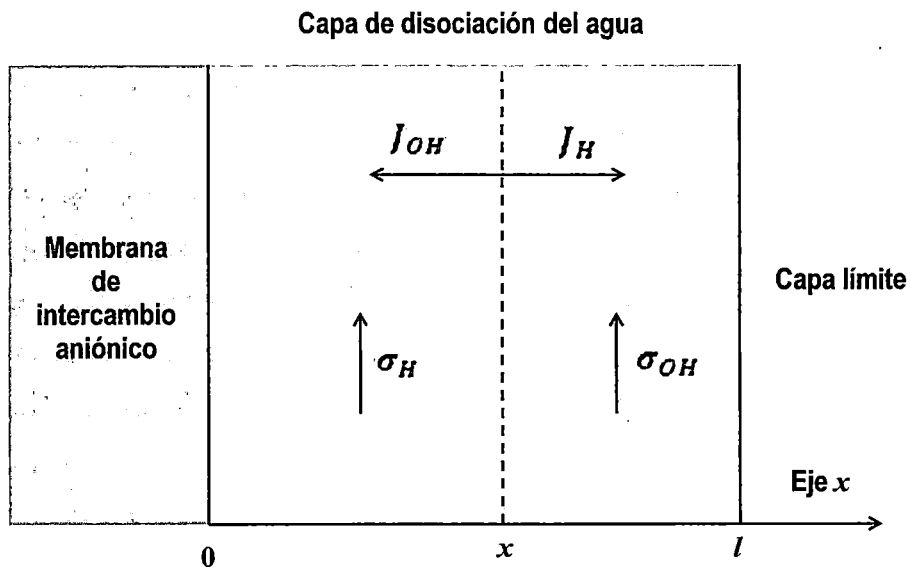


Figura 5.7. Formación y transporte de iones  $H^+$  y  $OH^-$  en la capa de disociación del agua.

Durante el proceso de separación de los iones  $Ni^{2+}$  en el compartimento de diluido, y la formación de iones  $OH^-$  en la capa de disociación del agua, como resultado del fenómeno de polarización, puede conducir a una reacción de precipitación, obteniéndose como producto  $Ni(OH)_2$ . Para que se forme este hidróxido dependerá de dos factores: la concentración del metal y el pH del agua. Si el metal Níquel está presente en la solución acuosa en cantidades diluidas (1-100 mg/L) y en valores de pH neutro o ácido ( $pH < 7$ ), no

formará  $Ni(OH)_2$ . En la Figura 5.8 nos muestra la dependencia de la formación de precipitado de  $Ni(OH)_2$  respecto a la concentración del  $Ni^{2+}$  y del pH de la solución acuosa.

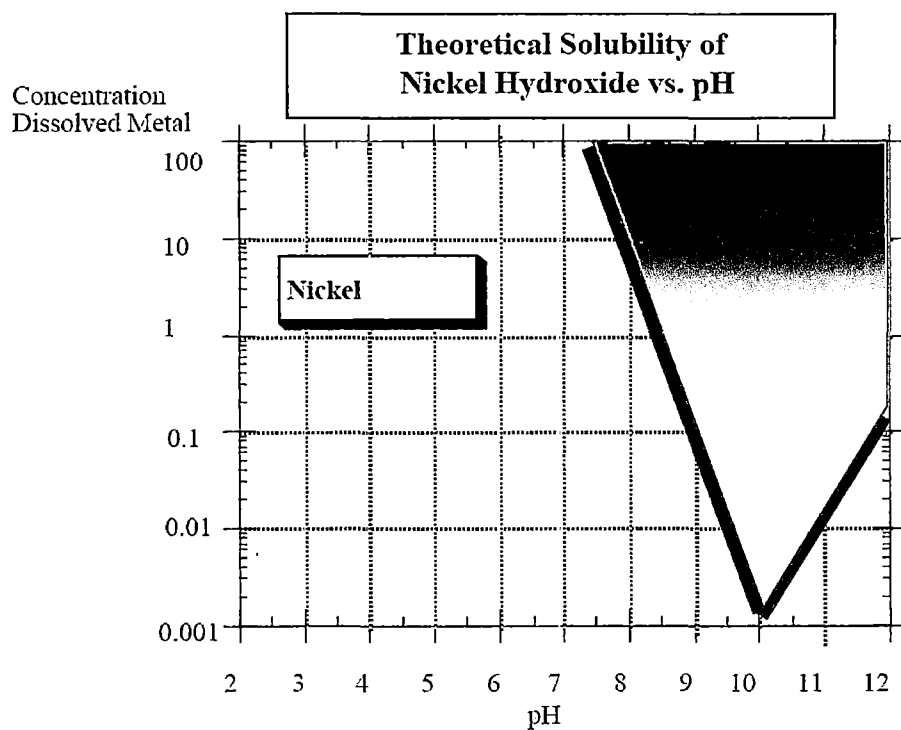


Figura 5.8. Curva de solubilidad del Hidróxido de Níquel [8].

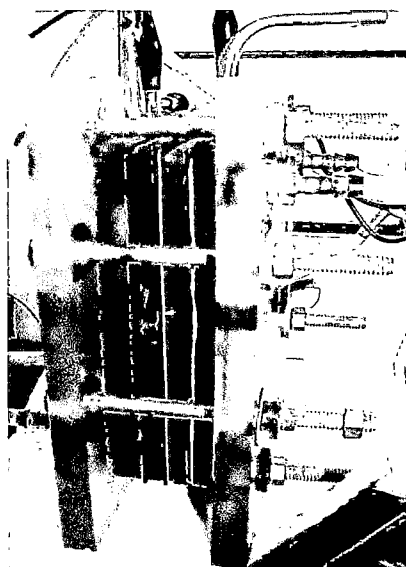


Figura 5.9. Celda de electrodiálisis con cuatro compartimentos.



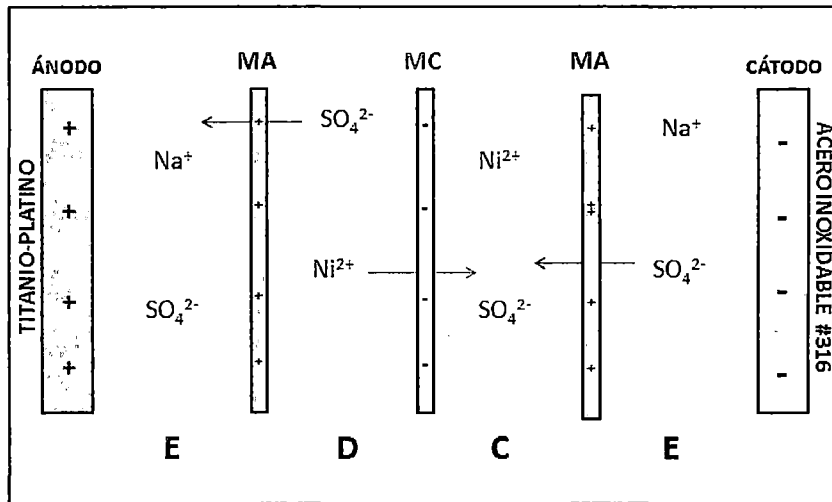


Figura 5.10. Esquema de la celda de electrodiálisis: Ánodo – Membrana de intercambio aniónico (MA) – Membrana de intercambio catiónico (MC) - Membrana de intercambio aniónico (MA) – Cátodo. E: solución de enjuague, C: solución concentrada y D: solución diluida.

### 5.1.6. Módulo de electrodiálisis

El módulo de electrodiálisis consta de una celda de electrodiálisis, tres tanques de forma cilíndrica para almacenamiento de las soluciones acuosas diluida, concentrada y de enjuague, tres bombas de diafragma para la recirculación de las soluciones acuosas y tres rotámetros, ver Figura 5.11.

A continuación, en la Figura 5.12 se muestra un esquema del funcionamiento del módulo de electrodiálisis, para la separación de los iones Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) a partir de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$ . Antes de iniciar una prueba, cada uno de los dos tanques de concentrado y diluido, contienen 2 L de solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  de la misma concentración. Asimismo el tanque de enjuague contiene 2 L de solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 0.01 M. Luego de haber fijado el flujo volumétrico de las soluciones acuosas en los tres rotámetros, se bombean estas a cada uno de los compartimientos de la celda, para luego retornar estas soluciones a los tanques, resultando un proceso de separación tipo batch con recirculación, en el que las concentraciones de las soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4$  cambian en el tiempo, y en el caso de la solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , enjuaga los electrodos (ánodo y cátodo) de la celda de electrodiálisis.



Figura 5.11. Módulo de electrodiálisis

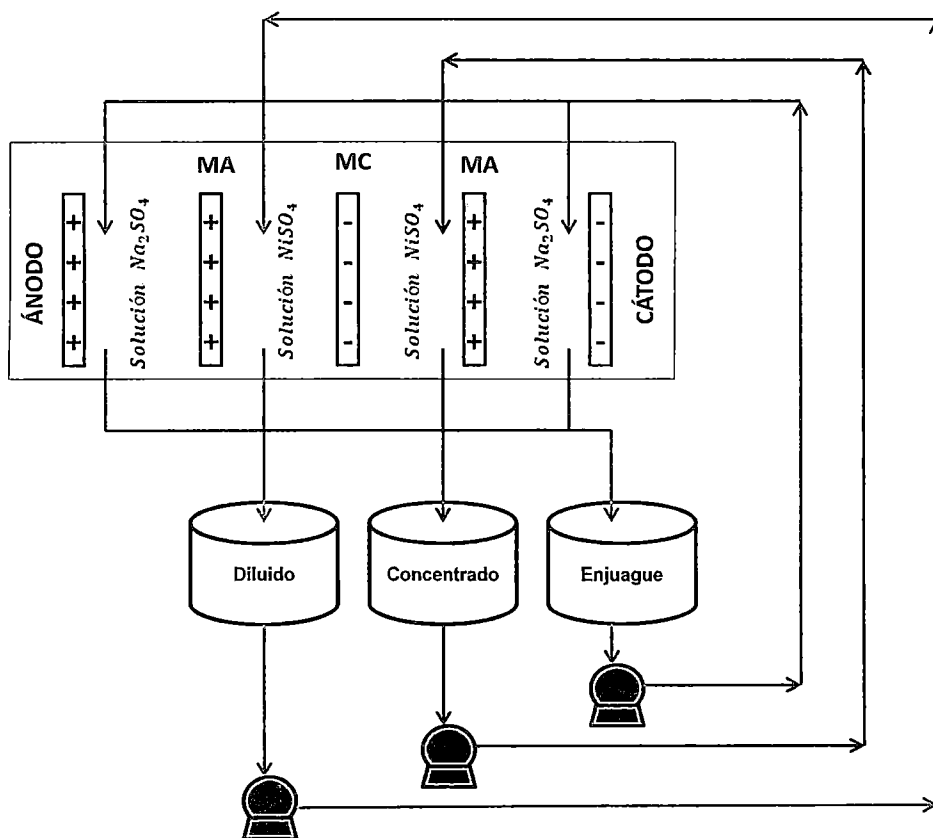


Figura 5.12. Esquema del módulo de electrodiálisis para el estudio de la separación de iones Níquel ( $Ni^{2+}$ ) a partir de una solución acuosa de  $NiSO_4$ , a una determinada concentración.

Para la alimentación de las soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a los compartimientos de la celda de electrodiálisis y su recirculación, el módulo contó con tres bombas de diafragma, ver Figura 5.13.



Figura 5.13. Bomba de diafragma para la alimentación y recirculación de las soluciones acuosas.

El ánodo y el cátodo de la celda de electrodiálisis se conectaron a una fuente de alimentación de corriente continua variable, ver Figura 5.14, en el cual se fijo el voltaje para cada prueba. Para medir la intensidad de corriente del sistema durante la prueba, se conectó en serie a la fuente de alimentación de corriente un multímetro, marca SANWA, modelo RD 700, tal como se puede ver en la Figura 5.15.



Figura 5.14. Fuente de alimentación de corriente continua variable.



Figura 5.15. Multímetro, marca SANWA, modelo RD 700

En cada prueba se realizaron mediciones de la conductividad de las soluciones concentrada y diluida, con un conductímetro, marca HANNA, modelo HI 98303, con una lectura de hasta 1999  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y una resolución de 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . También se realizaron mediciones del pH de las soluciones concentrada, diluida y de enjuague, con un equipo, marca PH METER, modelo PH-009 (III), con un rango de 0,00-14,00 pH y una resolución de 0,01 pH, ver Figura 5.16. Ambos equipos de medición, de conductividad y pH contaron con sus respectivas soluciones para la calibración.

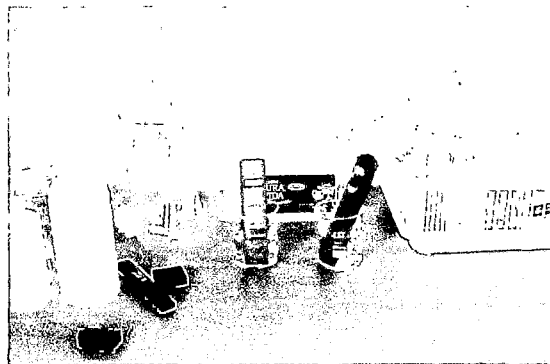


Figura 5.16. Instrumentos de medición de conductividad y pH para las soluciones acuosas.

## 5.2. Curvas de calibración

Se preparó una solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  con una concentración de 0.01 M, para luego hacer diluciones y obtener soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4$  con concentraciones de 0.0075 M, 0.0050 M, 0.0025 M, 0.0010 M y 0.0005 M. Luego estas concentraciones se expresaron en unidades de mg/L. Se tomaron las mediciones de conductividad de cada una de las soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4$ , tal como se puede observar en la Tabla 5.2, y se construyó la curva de calibración de la conductividad de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  con respecto a su concentración, Figura 5.15.

Tabla 5.2. Mediciones de la conductividad de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  respecto a su concentración.

Concentración de la solución acuosa de $\text{NiSO}_4$ (mol/L)	Concentración de la solución acuosa de $\text{NiSO}_4$ (mg/L)	Conductividad de la solución acuosa de $\text{NiSO}_4$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
0.0005	77.43	121
0.0010	154.86	221
0.0025	387.15	472
0.0050	774.30	827
0.0075	1161.45	1143
0.0100	1548.86	1427

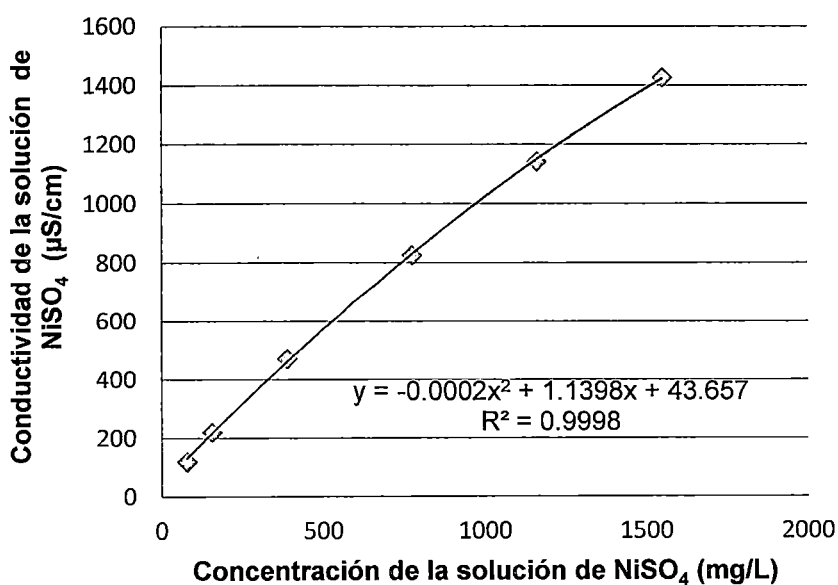


Figura 5.15. Conductividad de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  con respecto a su concentración.

Asimismo, para todas las soluciones acuosas NiSO<sub>4</sub> se midió la concentración de los iones Níquel (Ni<sup>2+</sup>) en el Laboratorio de Espectrometría de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería, ver Tabla 5.3, y se construyó la curva de calibración de la concentración de los iones Níquel (Ni<sup>2+</sup>) con respecto a su conductividad, ver Figura 5.16.

Tabla 5.3. Mediciones de la concentración de los iones Níquel (Ni<sup>2+</sup>) en las soluciones acuosas de NiSO<sub>4</sub> con respecto a la conductividad de estas soluciones acuosas.

Concentración de la solución acuosa de NiSO <sub>4</sub> (mol/L)	Concentración de la solución acuosa de NiSO <sub>4</sub> (mg/L)	Conductividad de la solución acuosa de NiSO <sub>4</sub> (μS/cm)	Concentración de los iones Níquel (Ni <sup>2+</sup> ) (mg/L)
0.0005	77.43	121	29.28
0.0010	154.86	221	50.09
0.0025	387.15	472	99.06
0.0050	774.30	827	216.35
0.0075	1161.45	1143	358.41
0.0100	1548.86	1427	511.86

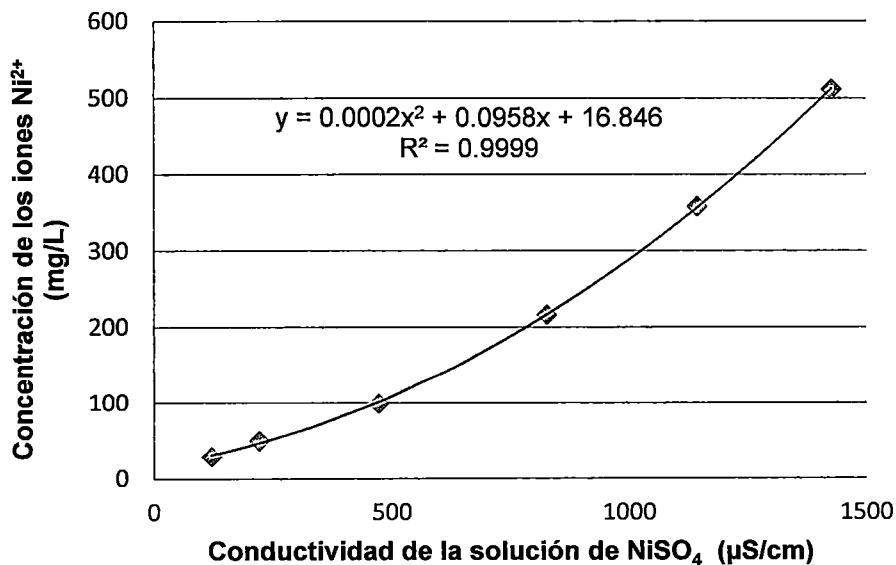


Figura 5.16. Concentración de los iones Níquel (Ni<sup>2+</sup>) con respecto a la conductividad de la solución acuosa de NiSO<sub>4</sub>.

## BIBLIOGRAFÍA

1. MEDINA J. Desarrollo de Módulos de Electrodiálisis para la Desalinización de Aguas Salobres, Determinación de Parámetros Físicos y Evaluación Experimental de Modelo Difusional. Tesis de Maestría, FIQT-UNI, 2009.
2. FUNCTIONAL MEMBRANE AND PLANT TECHNOLOGY. <http://www.fumatech.com/EN/Membrane-technology/Applications/>. Último acceso: diciembre 2010.
3. APPLGATE L. E. Membrane separation processes. Chemical Engineering. June 11, 1984.
4. SILBERBERG M. S. Química: La naturaleza molecular del cambio y la materia. 2ª Edición. Editorial McGraw-Hill. 2000.
5. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION. Tratamiento del agua por procesos de membrana: Principio, procesos y aplicaciones. Editorial McGraw-Hill Inc. 1998.
6. TANAKA Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. Journal of Membrane Science 203 (2002) 227-244.
7. TANAKA Y. Concentration polarization in ion-exchange membrane electro dialysis - the events arising in an unforced flowing solution in a desalting cell. Journal of Membrane Science 244 (2004) 1-16.
8. AYRES D. M., DAVIS A. P., GIETKA P. M. Removing heavy metals from wastewater. University of Maryland. August 1994.

## CAPÍTULO VI

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 6.1. Determinación de la corriente límite

Para la evaluación de las condiciones de trabajo para la separación de los iones Níquel se hizo determinando la curva de polarización, a partir de mediciones del voltaje aplicado a la celda de electrodiálisis y la corriente que fluye por la celda de electrodiálisis. A partir de la curva de polarización se determinó la densidad de corriente límite, que es la máxima cantidad de corriente que puede circular a través de una determinada área de membrana sin que se produzca un brusco incremento de su resistencia eléctrica o una drástica disminución de la eficacia de la corriente.

Las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3 muestran las lecturas del voltaje aplicado (V) y la corriente (I) que fluye por la celda de electrodiálisis a intervalos de 5 minutos, durante 85 minutos, para un flujo de alimentación correspondiente al diluido y concentrado de 500 mL/min y concentración inicial de  $\text{NiSO}_4$  de 200, 300 y 400 mg/L. A partir de cada una de las Tablas de datos, se construyeron dos tipos de curva de polarización, la primera corresponde a la curva I-V y la segunda V/I-I.

En muchos trabajos de aplicación de la electrodiálisis, en el que se desea determinar la corriente límite, es muy común hacer uso las curvas I-V, pero desde el punto de vista gráfico es muy ambiguo la determinación de la corriente límite. En este estudio, para determinar la corriente límite se ha tomado como referencia las curvas V/I-I, curvas que fueron utilizadas por Meng y otros [1], con el objetivo de determinar la corriente límite en el proceso de electrodiálisis.

Para nuestro estudio, las inflexiones que presentan las curvas V/I-I están relacionadas con un brusco incremento de la resistencia eléctrica que estaría ofreciendo la celda de electrodiálisis, y la corriente límite puede ser determinada con ayuda de los datos de las



tablas correspondientes a estas gráficas. Es necesario hacer presente que no se está haciendo mención que  $V/I$  sea dicha resistencia, por eso se grafica  $V/I$  en función de  $I$ .

En un estudio de aplicación de la electrodiálisis, Thang y otros [2] utilizaron otra curva de polarización, también con el objetivo de determinar la corriente límite, más no fue motivo de aplicar dicha curva en este estudio.

Tabla 6.1. Lecturas de corriente y voltaje: flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de  $\text{NiSO}_4$  200 mg/L.

Tiempo (min)	Corriente (mA)	Voltaje (V)	Voltaje/Corriente (V/mA)
0	0.00	0.00	
5	0.50	2.96	
10	6.42	4.14	0.64
15	14.05	6.21	0.44
20	20.90	8.22	0.39
25	28.80	10.70	0.37
30	32.37	12.02	0.37
35	37.76	13.80	0.37
40	43.90	15.76	0.36
45	49.80	17.77	0.36
50	55.80	19.93	0.36
55	61.10	21.95	0.36
60	65.50	23.90	0.36
65	68.60	25.85	0.38
70	70.60	27.79	0.39
75	73.70	29.88	0.41
80	73.00	31.83	0.44
85	73.50	33.83	0.46

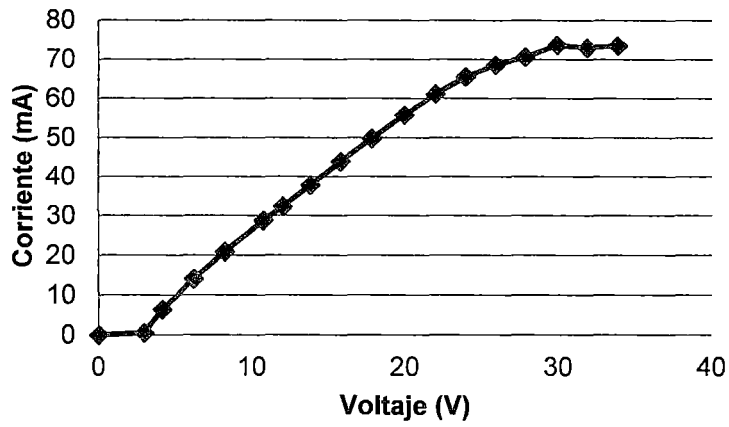


Figura 6.1. Curva de polarización I - V: flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de NiSO<sub>4</sub> 200 mg/L.

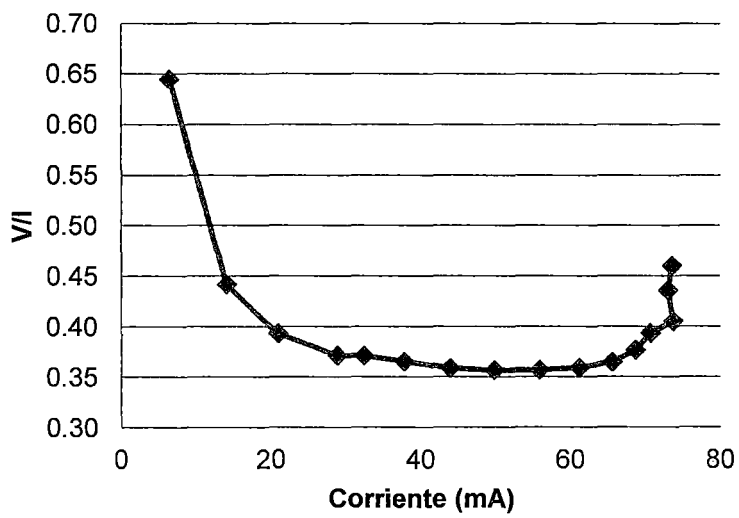


Figura 6.2. Curva de polarización V/I - I: flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de NiSO<sub>4</sub> 200 mg/L.

Tabla 6.2. Lecturas de corriente y voltaje: flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de NiSO<sub>4</sub> 300 mg/L.

Tiempo (min)	Corriente (mA)	Voltaje (V)	Voltaje/Corriente (V/mA)
0	0.00	0.00	
5	0.60	2.14	
10	5.80	3.78	0.65
15	15.52	5.68	0.37
20	27.59	8.08	0.29
25	41.40	10.92	0.26
30	43.10	11.30	0.26
35	55.60	13.86	0.25
40	65.50	15.94	0.24
45	73.50	17.68	0.24
50	84.20	20.00	0.24
55	91.80	21.90	0.24
60	97.80	23.80	0.24
65	104.50	26.14	0.25
70	109.90	27.98	0.25
75	112.20	29.77	0.27
80	115.40	31.80	0.28
85	114.50	32.84	0.29

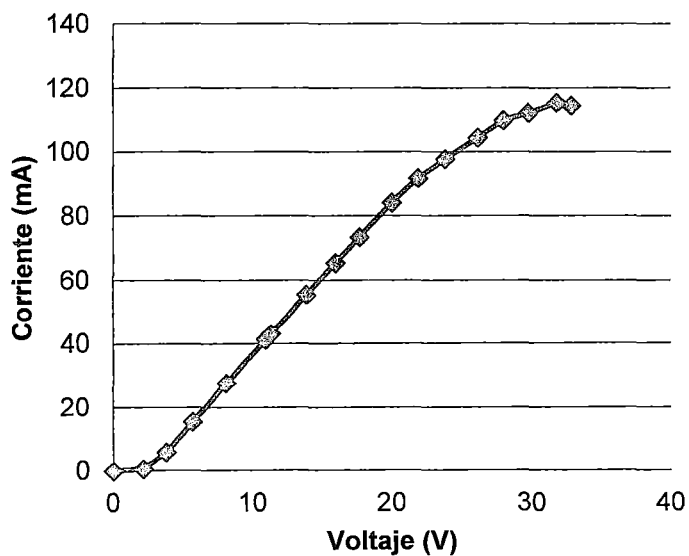


Figura 6.3. Curva de polarización I - V: flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de NiSO<sub>4</sub> 300 mg/L.

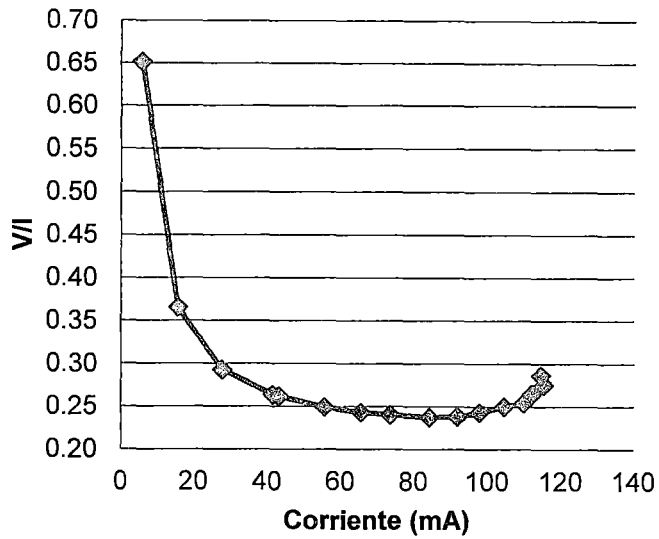


Figura 6.4. Curva de polarización V/I - I: flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de NiSO<sub>4</sub> 300 mg/L.

Tabla 6.3. Lecturas de corriente y voltaje: flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de NiSO<sub>4</sub> 400 mg/L.

Tiempo (min)	Corriente (mA)	Voltaje (V)	Voltaje/Corriente (V/mA)
0	0.00	0.00	
5	0.70	2.28	
10	7.09	3.86	0.54
15	18.32	5.78	0.32
20	33.22	8.34	0.25
25	43.20	10.10	0.23
30	54.20	12.00	0.22
35	64.60	13.87	0.21
40	75.60	15.88	0.21
45	86.80	17.90	0.21
50	97.00	19.82	0.20
55	105.70	21.85	0.21
60	113.60	23.82	0.21
65	120.70	25.70	0.21
70	127.10	27.77	0.22
75	129.90	29.75	0.23
80	132.90	31.76	0.24
85	140.50	35.61	0.25

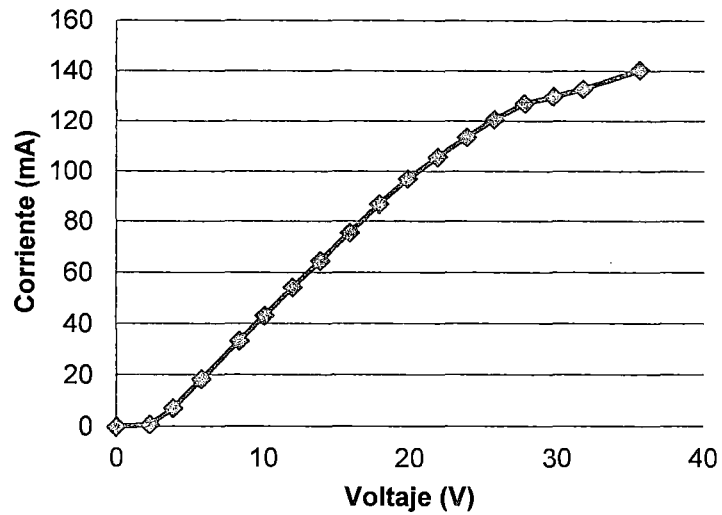


Figura 6.5. Curva de polarización I - V; flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de NiSO<sub>4</sub> 400 mg/L.

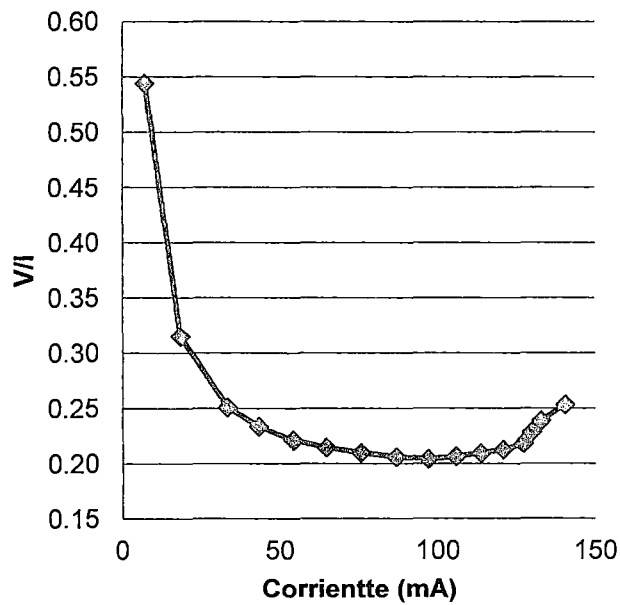


Figura 6.6. Curva de polarización V/I - I; flujo de alimentación del diluido 500 mL/min y la concentración inicial de NiSO<sub>4</sub> 400 mg/L.

Si se hace una comparación de los dos tipos de gráficas de curva de polarización, el segundo tipo,  $V/I - I$  es más fácil determinar la corriente límite para un área efectiva de las membranas de intercambio iónico de 10 cm x 15 cm. Por lo tanto a partir de los datos de las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3 y de las gráficas  $V/I - I$  de las Figuras 6.2, 6.4 y 6.6, se deduce que las corrientes límites son 55.8, 84.2 y 97 mA correspondientemente. Por lo tanto, el módulo de electrodiálisis debería operar hasta una corriente igual al 70-80% de las corrientes límites obtenidas [3], para no dar lugar a severas ineficiencias en el sistema como por ejemplo (Meller, 1984):

- Resistencia eléctrica en la celda de electrodiálisis aumenta, lo cual lleva a un incremento en el consumo eléctrico.
- El rendimiento de corriente disminuye, ya que la transferencia de iones hidrógeno  $H^+$  y/o oxhidrilo  $OH^-$ , no es lo que se desea en la operación de separación.
- En la zona de polarización, cada incremento adicional de corriente es menos eficiente para transferir los iones deseados  $Ni^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$ .

## 6.2. Determinación del porcentaje de separación de los iones Níquel

A partir de la determinación de las corrientes límites y los mayores porcentajes de separación de los sólidos totales disueltos (iones Níquel y Sulfato) obtenidos en las pruebas N° 7, 8 y 9,

se decidió realizar una prueba adicional para comprobar que a una condición de operación de separación de iones Níquel próxima a las tres pruebas antes mencionada, es factible obtener un alto porcentaje de separación de iones Níquel.

Se presenta los resultados de la prueba adicional para la separación de los iones Níquel en la Tabla 7.15, bajo la condición de operación: voltaje aplicado a la celda de electrodiálisis de 15 V, flujo de alimentación correspondiente al compartimiento del diluido de 600 mL/min y la concentración inicial de  $NiSO_4$  de 200 mg/L. Antes de realizar la prueba, se cargo en los recipientes que corresponden a las líneas del diluido, concentrado y de enjuague con 2 L cada uno, y se fijaron iguales flujos volumétricos para éstas mismas líneas. De las lecturas de las mediciones de conductividad correspondiente a los compartimientos del diluido y

concentrado, con respecto al tiempo, ver Figura 7.38, se puede decir que ambas curvas tienen el mismo comportamiento a las de las pruebas N° 7, 8 y 9.

Las concentraciones del ión Níquel correspondiente al compartimiento del diluido fueron determinadas en el Laboratorio de Espectrometría de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería, y se indican en la Tabla 7.15.

Tabla 6.4. Resultados experimentales de la separación de iones Níquel: voltaje aplicado 15 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración inicial 200 mg/L.

Tiempo (min)	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		Concentración de iones Níquel en el diluido (mg/L)		Corriente (mA)	Separación de iones Níquel %
	Diluido	Concentrado	A la salida de la celda ED	A la entrada de la celda ED		
0	269	267	45.30	65.36	59.10	0.00
20	223	280	44.50	54.57	56.40	1.77
40	191	346	41.00	49.60	56.00	9.49
60	162	421	36.01	42.56	53.40	20.51
80	129	494	30.52	30.70	49.40	32.63
100	106	560	25.20	26.55	42.30	44.37
120	84	618	19.26	20.92	39.00	57.48
140	65	667	15.59	17.37	34.58	65.58
160	47	712	12.09	13.49	30.62	73.31
180	35	745	9.70	8.43	27.40	78.59

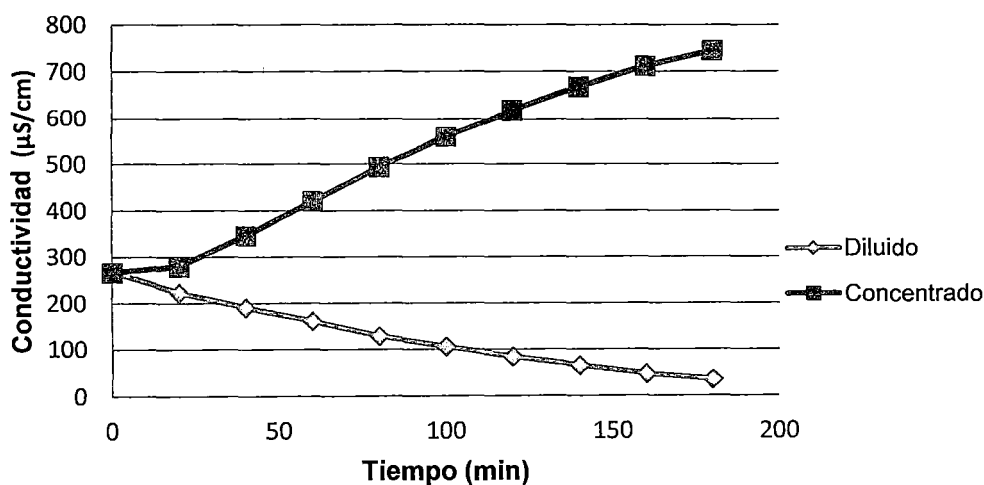


Figura 6.7. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje aplicado 15 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración inicial 200 mg/L).

A partir de la Tabla 7.15, se han tomado los datos para construir dos gráficas de concentración del ion Níquel a la entrada y a la salida del compartimiento del diluido respecto al tiempo, ver Figura 7.39. Como se puede ver, la concentración de los iones Níquel, tanto a la entrada y a la salida del compartimiento del diluido disminuyen con respecto al tiempo, y se puede ver que para tiempos mayores a 180 minutos su tendencia es a seguir disminuyendo.

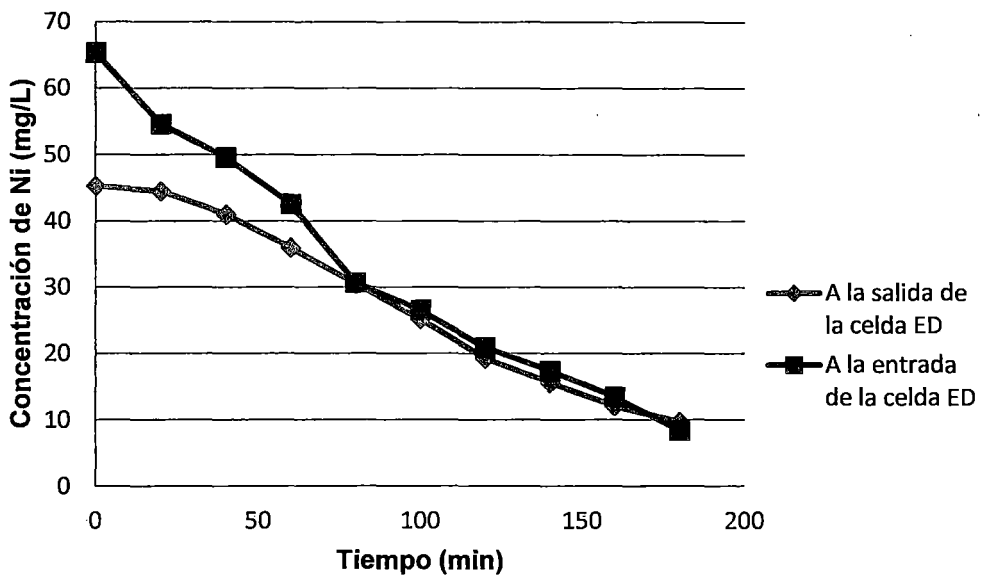


Figura 6.8. Concentración de níquel respecto al tiempo a la entrada y salida de la celda de electrodiálisis (ED): voltaje 15 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 200 mg/L.

Asimismo se puede ver en la Figura 7. 39, que al inicio, la concentración del ion Níquel en la entrada es mayor a la de salida del compartimiento del diluido, y que al pasar el tiempo esta diferencia comienza a disminuir. Esto tiene una explicación y es que las muestras que se tomaron a la entrada del compartimiento del diluido fueron del recipiente del diluido a diferencia que las muestras tomadas de la salida es del compartimiento del diluido. La disminución de esta diferencia de concentraciones respecto al tiempo, es debido al proceso de dilución, y que aproximadamente a partir de los 80 minutos no es necesario tomar muestras del recipiente.



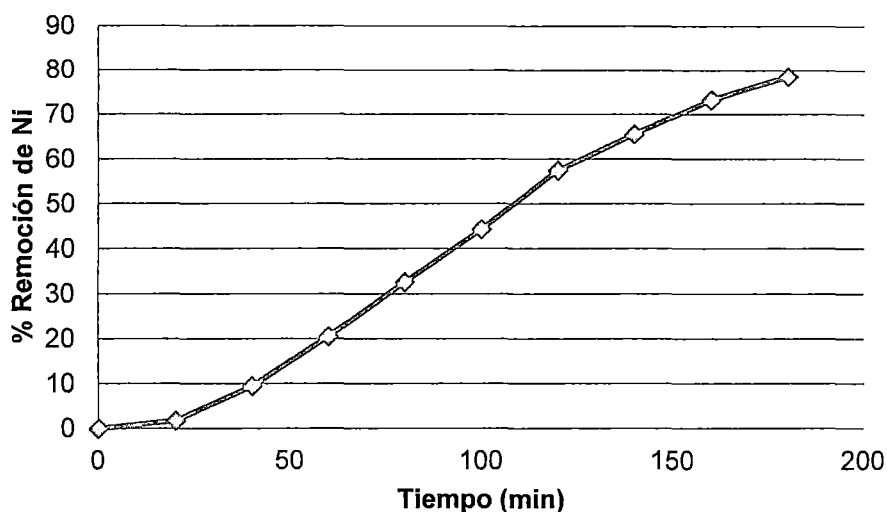


Figura 6.9. Porcentaje de remoción de níquel respecto al tiempo: voltaje 15 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 200 mg/L.

Se ha calculado el porcentaje de separación de los iones Níquel respecto al tiempo, correspondiente al compartimiento del diluido de la celda de electrodiálisis, haciendo uso de la Ecuación (7.1):

$$\% \text{ Separación de iones Níquel} = \frac{C_{t=0} - C_{t=t}}{C_{t=0}} \cdot 100 \quad (7.1)$$

donde  $C_{t=0}$  es la concentración de los iones Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) al inicio de la prueba y  $C_{t=t}$  es la concentración de los iones Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en un tiempo determinado de la prueba.

En Tabla 7.15 se indican dichos cálculos de porcentaje de separación de los iones Níquel respecto al tiempo y en la Figura 7.40 se representa gráficamente. Se puede ver en la gráfica que el porcentaje de separación de iones Níquel aumenta con el tiempo y que al finalizar la prueba a los 180 minutos alcanza 78.59%.

## BIBLIOGRAFÍA

1. MENG H., DENG D., CHEN S., ZHANG G. A new method to determine the optimal operating current ( $I'_{lim}$ ) in the electro dialysis process. *Desalination* 181 (2005) 101-108.
2. THANG V. H., KOSCHUH W., KULBE K. D., KROMUS S., KROTSCHKEK C., NOVALIN S. Desalination of high salt content mixture by two-stage electro dialysis as the first step of separating valuable substances from grass silage. *Desalination* 162 (2004) 343-353.
3. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION. Tratamiento del agua por procesos de membrana: Principio, procesos y aplicaciones. McGraw-Hill Inc. 1998.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 7.1 Conclusiones

- a) La determinación de las tres corrientes límites a partir de curvas de polarización  $V/I - I$ , ha sido un criterio muy práctico sin necesidad de recurrir a trazar tangentes como otros criterios lo hacen. De los valores de corrientes límites que son 55.8, 84.2 y 97 mA se pudo elegir la condiciones de operación del modulo de electrodiálisis.
- b) De las pruebas realizadas a diferentes condiciones de operación, se ha podido conocer que el  $pH$  y la concentración de las soluciones acuosas de  $NiSO_4$  que corresponden a los compartimientos del diluido y concentrado no conducen a la reacción de precipitación de  $Ni(OH)_2$ .
- c) El modelo de la capa de disociación del agua ha sido útil para describir la variación del  $pH$  (sin haber usado una solución tampón) de las soluciones acuosas de los compartimientos del diluido y concentrado a medida que transcurre el tiempo.
- d) De los resultados de las corrientes límites y de los porcentajes de separación de los sólidos totales disueltos, entre los que se considera los iones  $Ni^{2+}$  y  $SO_4^{2-}$ , se ha podido seleccionar la condición de operación que conduzca a obtener el mayor porcentaje de separación de iones  $Ni^{2+}$ , obteniéndose el 78.59% al cabo de 180 minutos.

#### 7.2 Recomendaciones para futuros estudios

- a) Se recomienda determinar la permselectividad de las membranas de intercambio catiónico y aniónico utilizadas en este estudio, con el objetivo de conocer su capacidad para separar preferencialmente unos iones de otros.
- b) Se recomienda micrografías de las membranas de intercambio iónico antes de ser usadas (membranas nuevas) y usadas hasta los 180 minutos, mediante el Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope).
- c) Se recomienda realizar un análisis para determinar la formación de algún compuesto químico ajeno a este estudio, porque puede representar un inconveniente para el

proceso de electrodiálisis, dado que su formación en una membrana de intercambio iónico puede reducir el área efectiva de la membrana y consecuentemente la eficiencia del proceso de separación del ión Níquel.

- d) Se recomienda realizar más pruebas con flujos de alimentación correspondiente al compartimiento del diluido, menores a 400 mL/min y mayores a 600 mL/min, de tal manera que se pueda apreciar su influencia en el porcentaje de separación de iones.
- e) Se recomienda hacer uso de las membranas de intercambio iónico que se utilizaron en este estudio en un proceso de electrodiálisis para otros estudios de separación de un ion o un grupo de iones metálicos que usualmente se encuentran en los efluentes líquidos que provienen de la industria galvánica.
- f) Se recomienda diseñar un nuevo tipo de separador entre las membranas para conocer su influencia en la separación de iones.
- g) Se recomienda para estudios de separación de un ion o grupo de iones metálicos, iniciar con un número mínimo de compartimientos (diluido y concentrado) como fue el caso de este estudio y luego llevar a cabo estudios como un número mayor de compartimientos, de tal manera que se pueda ver los cambios que ocurren en el proceso.
- h) Se recomienda un estudio de la relación de la disociación del agua con el cambio de pH de la solución acuosa conteniendo un ion o grupo de iones metálicos en compartimientos de diluido y concentrado.
- i) Se recomienda un método para la visualización de la capa límite de concentración cuando la celda de electrodiálisis opera por encima de la corriente límite y a su vez se pueda determinar la formación de iones  $H^+$ .

## ANEXO A

### MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE TRANSPORTE DE IONES EN PROCESOS DE ELECTRODIÁLISIS

#### A.1. Introducción

Rohman y Aziz, [1], presentaron un resumen de los modelos matemáticos de transporte de iones en los procesos de electrodiálisis, y asimismo estos son discutidos.

La realización del transporte de iones a través de una membrana de intercambio iónico depende esencialmente de dos factores: de las propiedades fisicoquímicas de las membranas utilizadas, y de las condiciones hidrodinámicas y la transferencia de masa entre la entrada y salida de la membrana.

En un proceso de electrodiálisis el modelamiento matemático del transporte de iones es importante, dado que puede describir el mecanismo del transporte de iones y se puede predecir el comportamiento de la electrodiálisis. Los modelos matemáticos para el transporte de iones y agua en electrodiálisis pueden ser divididos en algunos tipos de escalas geométricas de estudio, estas son: (1) la membrana; (2) un sistema de tres capas, siendo la membrana y dos capas de difusión adyacentes; y (3) flujo hidráulico en dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D) en la celda de electrodiálisis. Estas tres escalas serán discutidas a continuación.

#### A.2. Transporte a través de la membrana

La circulación de una solución en el espacio comprendido entre las membranas de un sistema hidráulico y el transporte de iones a través de las membranas son muy importantes en el proceso de electrodiálisis, pero este último determina su rendimiento.

El enfoque por la termodinámica irreversible es efectivo para describir el transporte de iones y agua a través de una membrana, que considera a la membrana como una "caja negra", y

considera los efectos cruzados de todos los flujos a través de la membrana por completo. Nakagaki, [2], presenta un estudio detallado sobre la físico-química de la membrana, más no es mencionado por Rohman y Aziz.

Otro tipo de modelo es el modelo matemático que toma en cuenta la estructura geométrica de la membrana, por lo tanto, permite establecer la relación entre la estructura y los parámetros locales físico-químicos con las propiedades físico-químicos globales de la membrana.

#### **A.2.1. Enfoque desde el punto de vista de la Termodinámica Irreversible (TI)**

En la teoría TI, el flujo material y el flujo de energía son expresados mediante la ecuación de Gibbs, aplicada a los procesos reversibles. Debido a esta suposición, la TI estima las circunstancias de estar cerca de los estados reversibles. Sin embargo, la teoría se considera que es aplicable en cierta medida en las circunstancias de estar alejados del estado reversible. En la TI, los fenómenos de la membrana son tratados mediante la combinación de las fuerzas impulsoras con las densidades de flujo de permeación resultantes a través de la membrana usando las ecuaciones fenomenológicas a partir de la función de disipación. La TI representa la más simple herramienta matemática para vincular la densidad de flujo de la especie a través de la membrana con las concentraciones de esta especie en la interfase del lado izquierdo y derecho de la membrana, así también con las fuerzas impulsoras externas, como es en el caso de la corriente eléctrica en la electrodiálisis.

Las ecuaciones de Nerst-Planck (NP), utilizadas ampliamente en este siglo, ofrecen un enfoque simplificado a desarrollos matemáticos, que resultan expresiones muy fáciles para usar en diseño de membranas de intercambio iónico, los cuales pueden ser considerados como una forma reducida de la ecuación de TI. La ecuación NP contiene dos términos que reflejan la contribución de la difusión y la electromigración en el transporte de iones. La ecuación de NP puede ser relativamente fácil junto con otras ecuaciones que describen las condiciones hidrodinámicas y el transporte de iones alrededor de las soluciones, reacciones químicas en las soluciones y en la membrana, condiciones límite y otros. La ecuación Nerts-Einstein (NE) relaciona la conductividad molar de un electrolito y los coeficientes de difusión de sus iones. Una aplicación de esta ecuación es la determinación de los coeficientes de

difusión de los iones a partir de medidas de conductividad; otra es la predicción de conductividades usando modelos de difusión iónica, [3]. Si el transporte por convección es anexada, se obtendrá la NP extendida en el que se incluye la velocidad de la solución. Sin embargo hay varias restricciones en el cual se reducen las aplicaciones de esta ecuación y en particular, no permite que esta ecuación tenga una base teórica para el ion.

Las ecuaciones de Kedem – Katchalsky (KK) y de Maxwell – Stefan (MS) no tienen restricciones como las ecuaciones de NP y son convenientes para la caracterización de la membrana. Sin embargo, son muy complicadas debido a un alto número de coeficientes de transporte que dependen de la concentración utilizada.

### **A.2.2. Modelos de estructura de la membrana**

En este enfoque, la estructura de la membrana es tomada en cuenta. Se sabe que hay muchos hechos que demuestran directa o indirectamente que los materiales de intercambio iónico, incluyendo las membranas homogéneas y los intercambiadores iónicos de gel, son espacialmente no uniformes. La no uniformidad de las membranas de intercambio iónico tiene una gran influencia en muchas propiedades físicas y químicas de sistemas de intercambio iónico y de sus características de operación.

Tres clases principales de modelos matemáticos se pueden distinguir, dependiendo de la escala de no homogeneidad que se toma en cuenta cuando el transporte del ion y la molécula en la membrana está siendo simulado. Las teorías clásicas consideran a una membrana como una fase homogénea: una solución de matriz de cadenas poliméricas, iones fijos y móviles, y agua. Los tratamientos cuantitativos son basados en las ecuaciones de la termodinámica reversible. La modelo de gel clásico es el modelo más simple que asume que la membrana tiene una estructura homogénea. La relación de electroneutralidad en equilibrio entre los iones en la solución y en la membrana, pueden ser descritos por la ecuación de Donnan, que depende de la capacidad de intercambio y coeficientes de actividad promedio e la solución. Un modelo de transporte, que considera la fase de la membrana como una especie, basado en una modificación de la ecuación NP, tomando en cuenta la tortuosidad de la estructura de la membrana, fue propuesto por Higa y Kira [4]. Se

demonstró que la movilidad iónica aparente no sólo depende de la valencia del ion y del potencial de la membrana, sino también de la tortuosidad.

Wesselingh y otros hicieron uso de la ecuación de MS para considerar el coeficiente de transporte del ion dentro de una membrana homogénea usando la corrección de la tortuosidad.

La segunda clase de modelos se refiere a la estructura de una membrana delgada a nivel submicroscópico, entre los modelos se tiene: NP-Poisson, fase cuasi homogénea, propuesto por Selvey y Reiss en 1985; teorías de percolación y de velocidades absolutas de reacción, propuesto por Hsu y Gierke en 1983.

La tercera clase de modelos estudia la no homogeneidad de la membrana a nivel microscópico. Una membrana es considerada como un sistema de dos o más fases, y las propiedades de conductividad se encuentran en función de las propiedades de la fase correspondiente. Entre los modelos se tiene: NP, membrana de dos fases (gel-intergel), propuesto por Zabolotsky y Nikenko en 1993; y NE, membrana de tres fases, propuesto por Tugay y otros en 1993.

Todos los modelos de estructura cinética son propuestos para un pequeño rango de concentraciones bajas del electrolito. La ventaja de este enfoque es el detalle del coeficiente de transporte en el interior de la estructura de la membrana. Sin embargo, este enfoque genera una tarea bastante complicada para el modelamiento y medición de los coeficientes locales en la estructura, con el objetivo de validar el modelo.

### **A.3. Modelo de tres capas**

El modelo de tres capas toma en cuenta las capas límites de difusión que se encuentran adyacentes a la membrana, bueno para describir el rol de la polarización por concentración en el transporte de los iones a través de la membrana. Una variación de las concentraciones en las interfases conduce a una variación de la densidad de flujo o en el número de transporte efectivo, que es la carga transportada por el ion. Este tipo de modelo permite considerar la relación entre el transporte de los iones a través de la membrana con los



diferentes efectos de la polarización por concentración, como por ejemplo: la densidad de corriente límite, la disociación del agua, reacción química homogénea y una región de carga espacial macroscópica.

Tanaka [5] desarrolló un modelo que considera el efecto de la densidad de corriente límite. Se asume que la membrana es homogénea. Mediante la aplicación de la densidad de corriente límite y la ecuaciones extendidas NP se puede determinar la velocidad de la solución en la capa límite, el espesor de la capa límite, la distribución de la concentración en la capa límite, la densidad de flujo de iones en la capa límite, la densidad de corriente eléctrica en la capa límite y el gradiente de potencial en la capa límite. Tanaka desarrolló la teoría de distribución de densidad de corriente en una membrana de intercambio iónico de electrodiálisis [6], asimismo realizó estudios de densidad de corriente límite de una membrana de intercambio iónico y densidad de corriente límite de un electrodiálizador [7].

Zabolotsky y otros propusieron un modelo matemático que considera la desviación de la electroneutralidad en la región espacial de carga próxima a la interfase de la solución diluida – membrana. El transporte de dos contra iones a través de una membrana es descrito por las ecuaciones NP y Poisson. Se demuestra que la región espacial de carga aumenta con el voltaje aplicado.

Nikonenko y otros propusieron un modelo que considera las reacciones químicas homogéneas en las capas límites de difusión externas con la solución de poros internos. Un mecanismo de competitividad en el transporte de un ion con un solo electrón y un ion con dos electrones de electrolitos débiles a través de membranas de intercambio iónico es descrito en base de las ecuaciones de NP y Donnan. El modelo supone la electroneutralidad local, así como el equilibrio químico y equilibrio termodinámico. Demuestra que el pH de la solución diluida disminuye y que de la solución concentrada aumenta durante el proceso de la electrodiálisis.

Tanaka [8, 9] propuso un modelo que considera el fenómeno de la disociación del agua en el proceso de la electrodiálisis. Las reacciones en la disociación del agua fueron analizadas por las ecuaciones de NP y pH. El equilibrio alcanzado entre el  $H_2O$ , iones  $H^+$  e iones  $OH^-$  consiste de una reacción directa y una reacción inversa. La velocidad de reacción directa

aumenta a medida que aumenta la diferencia de potencial eléctrico en la capa de disociación del agua. Mediante la aplicación de este modelo propuesto se hace uso de la constante de la velocidad de reacción directa de la reacción de disociación del agua, el espesor de la capa de disociación del agua; y la distribución de concentración de iones  $H^+$  y  $OH^-$  y el gradiente de potencial eléctrico en la capa de disociación del agua.

Este enfoque es sobre el supuesto que la membrana sea homogénea. Una tarea complicada del modelo será cuando se tome en cuenta que la estructura de la membrana sea heterogénea.

#### **A.4 Acoplamiento hidráulico en electrodiálisis usando un modelo de convección - difusión en dos y tres dimensiones**

En este modelo, el transporte por convección y difusión en dos y tres dimensiones es considerado en la solución que circula entre las membranas de los compartimientos de las soluciones diluida y concentrada. El modelo de convección y difusión permite calcular las curvas de corriente – voltaje para un par de compartimientos del electrodiálizador, la distribución de las concentraciones y potencial en los compartimientos de soluciones diluida y concentrada, y la distribución longitudinal de la densidad de corriente y la distribución de la velocidad y la presión en todos los compartimientos.

Shaposhnik y otros propusieron el modelo de dos dimensiones, donde la condición del flujo de la solución asumida es un flujo de pistón y laminar. La cinética en la estructura de la membrana se desprecia. Los perfiles de velocidad obtenidos de acuerdo con la solución de la ecuación de Navier – Stokes, tienen la forma de la distribución de Poiseuille. La solución analítica obtenida permite calcular las concentraciones de los campos antes y después de la superposición de las capas límites de difusión.

Tanaka propuso el modelo de dos dimensiones para demostrar la no uniformidad de la velocidad de la solución y la densidad de corriente debido a la distribución de la presión en un módulo de electrodiálisis. Mediante la implementación de este modelo se puede obtener el factor de fricción de la solución, el coeficiente de distribución de la velocidad de distribución y la densidad de corriente.

Tabla A.1. Resumen de los modelos aplicados en los procesos de electrodiálisis

N°	Modelo	Clase de modelo	Escala geométrica	Referencia
1	Nerst-Planck (NP)	Termodinámica irreversible	Membrana	Buck, R. P., 1984
2	Nerst-Einstein (NE)	Termodinámica irreversible	Membrana	Pourcelly, y otros, 1996
3	Nerst-Planck extendida	Termodinámica irreversible	Membrana	Tanaka, 2003
4	Kedem-Katchalsky (KK)	Termodinámica irreversible	Membrana	Kedem y Katchalsky, 1963
5	Maxwell-Stefan (MS)	Termodinámica irreversible	Membrana	Wesselingh, y otros, 1995
6	Donnan, membrana de gel	Estructura homogénea	Membrana	Lakshminarayanaiah, 1969
7	NP, tortuosidad de la membrana	Estructura homogénea	Membrana	Higa y Kira, 1994
8	MS, tortuosidad de la membrana, fracción vacío de Marshall	Estructura homogénea	Membrana	Wesselingh, y otros, 1995
9	NP-Poisson, fase casi homogénea	Estructura submicroscópica	Membrana	Selvey y Reiss, 1985
10	Teorías de percolación y de velocidades absolutas de reacción, grupo de redes de canales	Estructura submicroscópica	Membrana	Hsu y Gierke, 1983
11	NP, membrana de dos fases (gel-intergel)	Estructura microscópica	Membrana	Zabolotsky y Nikenko, 1993
12	NE, membrana de tres fases	Estructura microscópica	Membrana	Tugas, y otros, 1993
13	NP extendido	Densidad de corriente límite en capas dobles	Tres capas	Tanaka, 2003

Continuación: Tabla A.1. Resumen de los modelos aplicados en los procesos de electrodiálisis

N°	Modelo	Clase de modelo	Escala geométrica	Referencia
14	NP-Poison	Desviación del espacio cargado en capas dobles	Tres capas	Zabolotsky y otros, 2002
15	NP-Donnan, equilibrio químico	Reacción química homogénea en una capa doble	Tres capas	Nikonenko y otros, 2003
16	NP-ecuación del pH	Disociación del agua en capas dobles	Tres capas	Tanaka, 2002
17	Convección-difusión, Navier-Stokes	Flujo uniforme 2D	Acoplamiento hidráulico	Shaposhnik y otros, 1997
18	Convección-difusión, teorema de Fanning y Bernoulli	Flujo no uniforme 2D	Acoplamiento hidráulico	Tanaka, 2004
19	Convección-difusión, factor de pulsación	Flujo pulsado 2D	Acoplamiento hidráulico	Heranz y otros, 1999
20	Convección-difusión, continuidad	Convección natural acoplado 3D	Acoplamiento hidráulico	Tanaka, 2004

Heranz y otros propusieron un modelo de dos dimensiones donde la condición de flujo es por pulsación. Como una consecuencia de la pulsación, la forma y el espesor de la capa límite por concentración cambia con el tiempo, y los vórtices son desarrollados a través de un periodo de pulsación.

Tanaka [10] desarrolló el modelo de convección – difusión en tres dimensiones el cual se obtuvo debido al acoplamiento con el fenómeno de convección natural. El transporte de masa con convección natural en una capa límite cerca de la superficie de una membrana en posición vertical es un proceso de tres dimensiones. La densidad de flujo de iones en una capa límite es dividida en densidades de flujo de difusión, migración y convección. La velocidad de la solución en una capa límite es dividida en velocidades de electro – ósmosis,

concentración – ósmosis y convección natural. Ellos son consistentes con la ecuación de continuidad. El modelo de convección – difusión en tres dimensiones permite determinar la velocidad de convección en tres componentes. El modelo de convección – difusión es el acoplamiento del sistema hidrodinámico con la membrana y los modelos de tres capas. De esta manera, todo el sistema de electrodiálisis puede ser representado. En la Tabla A.1 se presenta un resumen de los modelos que se aplican en los procesos de electrodiálisis.

### A.5. Fenómenos de transporte de iones

Un estudio teórico de fenómenos de transporte de iones, fue presentado por Tanaka [10]. El estudio El transporte de masa con convección natural en una capa límite cerca de la superficie de una membrana vertical es un proceso de tres dimensiones como se muestra en la Figura A.1. La teoría de la convección libre de tres dimensiones en un líquido se entiende a partir de la ecuación de continuidad y la ecuación de movimiento como se expresa a continuación.

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial x} \rho v_x + \frac{\partial}{\partial y} \rho v_y + \frac{\partial}{\partial z} \rho v_z = 0 \quad (\text{A.1})$$

donde  $\rho$  es la densidad de la solución;  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  son los componentes de la velocidad de la solución en la dirección  $x$ ,  $y$  y  $z$ .

Ecuación de movimiento:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} = g \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \quad (\text{A.3})$$

$$v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.4})$$

donde  $\rho_0$  es la densidad de la solución global y  $g$  es la aceleración de la gravedad.

Aquí, separamos la densidad de flujo de iones  $J$  en una capa límite en una componente  $J_x$  en la dirección  $x$ , una componente  $J_y$  en la dirección  $y$  y en una componente  $J_z$  en la dirección  $z$ , tal como se muestra en la Figura A.1, y se expresa el balance material de estos componentes de la siguiente manera:

$$J_{x/\delta} + J_{y,in/x-\delta} + J_{z,in/x-\delta} = J_{x/x} + J_{y,out/x-\delta} + J_{z,out/x-\delta} \quad (A.5)$$

$$J_{x/x} + J_{y,in/0-x} + J_{z,in/0-x} = J_{x/0} + J_{y,out/0-x} + J_{z,out/0-x} \quad (A.6)$$

A partir del balance material de densidades de flujo de iones respecto al componente  $x$ :

$$J_{x/\delta} = J_{x/x} = J_{x/0} = J_{x/m} \quad (A.7)$$

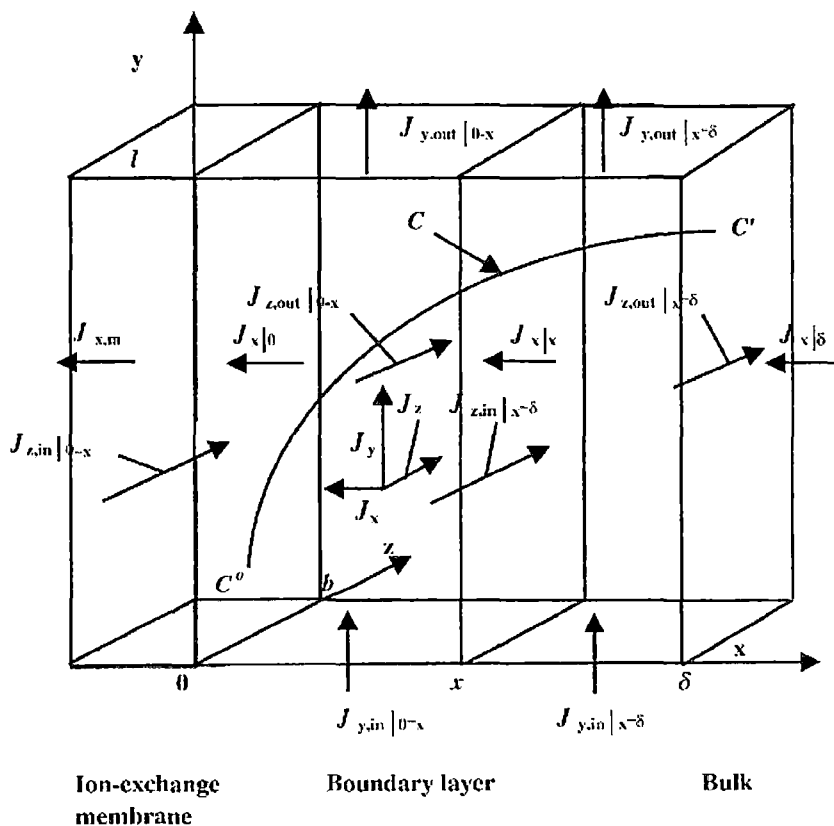


Figura A.1. Densidades de flujo de iones en la capa límite formada en una membrana de intercambio iónico correspondiente a un compartimiento diluido.

Cada término de la Ecuación (A.7) se refiere a una corriente eléctrica, y es que la Ecuación (A.7) representa indirectamente el balance de la corriente eléctrica, ver Figura A.1.  $J_{x/m}$  es la densidad de flujo de iones a través de una membrana de intercambio iónico, el cual corresponde a una corriente eléctrica a través de una membrana de intercambio iónico. El balance material del componente en la dirección  $y$  y del componente en la dirección  $z$  es expresado por las siguientes ecuaciones:

$$J_{y,in/x-\delta} = J_{y,out/x-\delta} \quad (A.8)$$

$$J_{y,in/0-x} = J_{y,out/0-x} \quad (A.9)$$

$$J_{z,in/x-\delta} = J_{z,out/x-\delta} \quad (A.10)$$

$$J_{z,in/0-x} = J_{z,out/0-x} \quad (A.11)$$

Las ecuaciones (A-8) – (A-11) no se refieren a una corriente eléctrica y son excluidos del balance de la corriente eléctrica. Las ecuaciones (A-7) – (A-11) son expresiones unidimensionales de los fenómenos de transporte de masa tridimensional en la capa límite [11]. Ellas son consistentes con la ecuación de continuidad y la ecuación de movimiento y pueden denominarse la ecuación de balance material.

Basado en la Ecuación (A-7), usando la ecuación NP extendida que incluye la difusión, migración y convección, el transporte de iones  $j$  en la dirección  $x$  en la capa límite es expresado mediante  $J_{j,x}$ :

$$J_{j,x} = -D_j \frac{dC_j}{dx} - \frac{F D_j z_j C_j}{RT} \frac{d\phi}{dx} + C_j v_x \quad (A-12)$$

donde  $C_j$  es la concentración de los iones  $j$ ,  $\phi$  es el potencial eléctrico,  $D_j$  es la constante de difusión de los iones  $j$ ,  $z_j$  es el número de carga iónica de los iones  $j$ ,  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta. Para una solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$ , la Ecuación (A-12) se expresa mediante las Ecuaciones (A-13) y (A-14):

$$J_{Ni} = -D_{Ni} \frac{dC_{Ni}}{dx} - \frac{F D_{Ni} z_{Ni} C_{Ni}}{RT} \frac{d\phi}{dx} + C_{Ni} v \quad (A-13)$$

$$J_{SO_4} = -D_{SO_4} \frac{dC_{SO_4}}{dx} - \frac{F D_{SO_4} z_{SO_4} C_{SO_4}}{RT} \frac{d\phi}{dx} + C_{SO_4} v \quad (A-14)$$

Para estudios como el fenómeno de la polarización por concentración en membranas de intercambio iónico por electrodiálisis, la ecuación NP extendida que incluye la difusión, migración y convección, puede describir dicho fenómeno en la capa límite bajo determinadas condiciones. Un estudio de los términos que tiene la ecuación NP extendida se hace mención en [12].

## **A.6. Conclusiones**

Se ha presentado los estudios entorno a las tres escalas geométricas principales: la membrana; un sistema de tres capas, siendo la membrana una de ellas y dos capas de difusión adjuntas a la superficies de la membrana; y el acoplamiento del flujo hidráulico en un proceso de electrodiálisis de dos y tres dimensiones. Se ha encontrado que en la mayoría de los trabajos se han utilizado las ecuaciones de NP por su facilidad para trabajar con otras ecuaciones con el objetivo de describir las condiciones hidrodinámicas y el transporte de iones alrededor de las soluciones, reacciones químicas en las soluciones y en la membrana, y otras condiciones. Sin embargo, esto se limita a señalar el transporte de iones en fases con estructura homogénea y uniforme.

Es una necesidad que se desarrolle un modelo que pueda representar en su totalidad a un proceso de electrodiálisis, considerando la estructura de la membrana, las tres capas y la condición hidrodinámica en un amplio rango de concentración y velocidad de flujo.



## BIBLIOGRAFÍA

1. ROHMAN F. S., AZIZ N. Mathematical model of ion transport in electro dialysis process. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 3(1-3), 2008.
2. NAKAGAKI M. Físico-química de la membrana. Editorial Mir. 1991. (En Ruso).
3. ATKINS P., DE PAULA J. Química Física. 8ª Edición. Editorial Médica Panamericana. 2008.
4. HIGA, M., KIRA A. A new equation of ion flux in a membrane: inclusion of frictional force generated by the electric field. J. Phys. Chem., 98 (1994) 6339-6342.
5. TANAKA Y. Concentration polarization in ion-exchange membrane electro dialysis - the events arising in a flowing solution in a desalting cell. Journal of Membrane Science 216 (2003) 149-164.
6. TANAKA Y. Current density distribution and limiting current density in ion- exchange membrane electro dialysis. Journal of Membrane Science 173 (2000) 179-190.
7. TANAKA Y. Limiting current density of an ion-exchange membrane and of an electro dialyzer. Journal of Membrane Science 266 (2005) 6-17.
8. TANAKA Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. Journal of Membrane Science 203 (2002) 227-244.
9. TANAKA Y. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane. Journal of Membrane Science 350 (2010) 347-360.
10. TANAKA Y. Concentration polarization in ion-exchange membrane electro dialysis - the events arising in an unforced flowing solution in a desalting cell. Journal of Membrane Science 244 (2004) 1-16.
11. BIRD R., STEWART W., LIGHTFOOT W. Fenómenos de Transporte. 2ª Edición. Editorial Limusa S.A. 2007.
12. DAMASKÍN B. B., PETRI O. A. Fundamentos de la Electroquímica Teórica. Editorial Mir. 1980.

## ANEXO B

### ESTRATEGIAS PARA UNA EFICIENTE EXPERIMENTACIÓN

#### B.1. Introducción

Los investigadores de casi todos los campos de estudio llevan a cabo experimentos, por lo general para descubrir algo acerca de un proceso o sistema particular. En un sentido literal, un experimento es una prueba. En una perspectiva más formal, un experimento puede definirse como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida.

En cualquier experimento, los resultados y las conclusiones que puedan sacarse dependen en gran medida de la manera en que se recabaron los datos. En general, los experimentos se usan para estudiar el desempeño de procesos y sistemas. El proceso o sistema puede representarse con el modelo ilustrado en la Figura B.1. El proceso puede por lo general visualizarse como una combinación de máquinas, métodos, personas u otros recursos que transforman cierta entrada (con frecuencia un material) en una salida que tiene una o más respuestas observables.

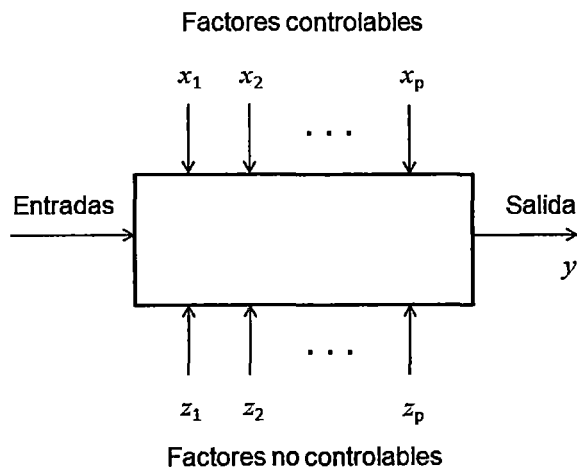


Figura B.1. Modelo general de un proceso o sistema.

Algunas variables del proceso  $x_1, x_2, \dots, x_p$  son controlables, mientras que otras  $z_1, z_2, \dots, z_p$  son no controlables (aunque pueden serlo para los fines de una prueba). Los objetivos del experimento podrían comprender los siguientes [1]:

1. Determinar cuáles son las variables que tienen mayor influencia sobre la respuesta  $y$ .
2. Determinar cuál es el ajuste de las  $x$  que tiene mayor influencia para que  $y$  esté casi siempre cerca del valor nominal deseado.
3. Determinar cuál es el ajuste de las  $x$  que tiene mayor influencia para que la variabilidad de  $y$  sea reducida.
4. Determinar cuál es el ajuste de las  $x$  que tiene mayor influencia para que los efectos de las variables no controlables  $z_1, z_2, \dots, z_p$  sean mínimos.

Como se puede ver por el análisis anterior, los experimentos incluyen muchas veces varios factores (variables). Habitualmente, uno de los objetivos de la persona que realiza un experimento (experimentador) es determinar que tienen estos factores sobre la respuesta de salida del sistema. Al enfoque general para planear y llevar a cabo el experimento se llama estrategia de experimentación. Existen varias estrategias que podría usar un experimentador.

## **B.2. Diseño experimental factorial $2^k$ y $3^k$**

Uno de los aspectos más importantes de la construcción de un modelo empírico es el diseño de experimentos, esto es, la selección de una estrategia para obtener un adecuado modelo con un mínimo de experimentación [2].

El enfoque correcto para trabajar con varios factores es conducir un experimento factorial. Se trata de una estrategia experimental en la que los factores se hacen variar en conjunto, en lugar de uno a la vez. El concepto de diseño experimental factorial es de suma importancia.

Para ilustrar la forma en que se lleva a cabo un experimento factorial, consideramos que el experimento factorial está conformado de dos factores, y cada factor tiene dos niveles y que en el diseño se usan todas las combinaciones posibles de los niveles de ambos factores, para obtener cuatro combinaciones de prueba. Geométricamente, las cuatro pruebas forman

los vértices de un cuadrado. A este tipo de particular de experimento factorial se le llama **diseño factorial  $2^2$**  (dos factores, cada uno con dos niveles).

El concepto de experimento factorial, puede extenderse a tres factores. Suponiendo que cada factor tiene dos niveles, puede establecerse un diseño factorial de ocho combinaciones de prueba y que pueden representarse geoméricamente con los vértices de un cubo. Se trata de un ejemplo de un diseño factorial **diseño factorial  $2^3$**  (tres factores, cada uno con dos niveles).

En general, si hay  $k$  factores, cada uno con dos niveles, el diseño factorial requeriría  $2^k$  pruebas. Evidentemente, cuando el número de factores de interés aumenta, el número de pruebas requeridas se incrementa con rapidez; por ejemplo, un experimento con 10 factores en el que todos los factores tienen dos niveles requeriría 1024 pruebas, esto pronto se vuelve impracticable en lo que se refiere al tiempo y los recursos.

Un diseño factorial  $3^k$  consta de  $k$  factores con tres niveles cada uno. Sin pérdida de generalidad, los tres niveles de los factores pueden referirse como nivel inferior, intermedio y superior. Estos niveles se representan mediante los dígitos 0 (nivel inferior), 1 (intermedio) y 2 (superior). Si bien este tipo de diseño factorial  $3^k$  no es tan difundido como es el caso del diseño factorial  $2^k$ , en ocasiones son útiles.

### **B.3. Diseño experimental Taguchi**

Los métodos de diseño experimental se han aprovechado más como un instrumento de ingeniería en Japón que en Estados Unidos [3]. A principio de la década de 1980, el profesor Genichi Taguchi introdujo su método para usar el diseño experimental en:

- Diseño de productos o procesos de modo que sean robustos ante las condiciones ambientales.
- Diseño y desarrollo de productos de modo que sean robustos a la variación de componentes.
- Minimización de las variaciones respecto a un valor objetivo.

Por robusto o consistente se entiende que el producto o proceso funciona de manera consistente como se planeó, y es relativamente insensible a factores difíciles de controlar. Taguchi se refiere como parámetros de diseño a las tres metas de su método, más detalle en [3].

Pueden emplearse métodos de diseño experimental para hallar un mejor diseño del producto o del proceso, donde por “mejor” quiere decirse un producto o proceso que es robusto o insensible a factores incontrolables que influirán en ese producto o proceso una vez que se encuentre en funcionamiento normal.

La noción de diseño robusto o consistente no es nueva. Los ingenieros siempre han tratado de diseñar productos que funcionen bien en condiciones incontrolables. Taguchi merece el crédito por haber observado que el diseño experimental puede utilizarse como una parte formal del proceso de diseño técnico (o de ingeniería) para ayudar alcanzar este objetivo. Un componente clave de la filosofía de Taguchi es la reducción de la variabilidad.

#### **B.4 Plan de experimentos**

El estudio de Medina [4] que consistió en el proceso de desalinización de aguas salobres hizo uso del diseño experimental Taguchi, consideró 4 factores con 3 niveles cada uno, lo que corresponde a un arreglo ortogonal  $L_9$  para los factores controlables, lo que significa que se debe realizar 9 pruebas, según el diseño experimental Taguchi. La aplicación de este tipo de diseño experimental comienza a tener aceptación en electrodiálisis, tal como se puede ver el trabajo de Mohammadi y otros, en la separación de iones cobre mediante la electrodiálisis [5].

Para el presente estudio, para la separación de iones de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$ , se ha seleccionado un diseño experimental de 3 factores con 3 niveles cada uno, como se puede ver en la Tabla B.1, esto es una tabla de enteros cuyos elementos de la columna (1, 2 y 3) representan los niveles bajo, intermedio y alto de los factores controlables de columna, y cada fila representa una prueba. El arreglo dará un total de 9 pruebas a realizar. El diseño experimental obtenido se podría considerar del tipo  $3^k$  pero con razonamientos intuitivos a partir del diseño experimental que utilizó Medina [4]. Asimismo, se consideró realizar una

sola réplica por cada prueba, por lo que el diseño experimental utilizado para este estudio puede llamarse diseño experimental no replicado.

Tabla B.1. Diseño para los factores controlables.

Prueba	Factor controlable (variable)		
	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

## BIBLIOGRAFÍA

1. MONTGOMERY D. C. Diseño y Análisis de Experimentos. 2ª Edición. Editorial Limusa S.A. 2004.
2. KAFAROV V. Cybernetic Methods in Chemistry & Chemical Engineering. Mir Publishers Moscow. 1976.
3. MONTGOMERY D. C. Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. 1991.
4. MEDINA J. Desarrollo de Módulos de Electrodialisis para la Desalinización de Aguas Salobres, Determinación de Parámetros Físicos y Evaluación Experimental de Modelo Difusional. Tesis de Maestría, FIQT-UNI, 2009.
5. MOHAMMADI T., MOHEB A., SADRZADEH M., RAZMI A. Separation of cooper ions by electrodialysis using Taguchi experimental design. Desalination 169 (2004) 21-31.

## ANEXO C

### DETERMINACIÓN DE LOS SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS

Con el objetivo de obtener el mayor porcentaje de separación de iones Níquel y Sulfato, a partir de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  en el compartimiento de diluido de la celda de electrodiálisis, bajo una determinada condición de operación, se hizo uso del plan de experimentos, presentado en el Anexo B.

Se eligió como factores controlables: voltaje aplicado a la celda de electrodiálisis, flujo volumétrico de alimentación y concentración de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$ . Asimismo para cada una de las pruebas se indica los valores de los factores controlables en la Tabla C.1.

Cabe mencionar que cuando se hace referencia al flujo volumétrico de alimentación significa que los volumétricos del diluido, concentrado y de enjuague son iguales y constantes durante el tiempo que dura la prueba. En el caso de la concentración de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$ , hace referencia a la concentración inicial con que se cargo en los dos tanques que corresponden al diluido y concentrado.

En cada prueba se realizaron las mediciones de corriente, pH y conductividad con respecto al tiempo. Para las mediciones de la corriente se tomaron directamente las lecturas del multímetro; para las mediciones de pH, previamente se tomaron muestras de la corriente de salida de los compartimientos de diluido, concentrado y enjuague, y se tomaron las lecturas del instrumento de medición de pH; y para las mediciones de la conductividad, también previamente se tomaron muestras de la corriente de salida de los compartimientos de diluido y concentrado, y se tomaron las lecturas del conductímetro. Todas la pruebas se llevaron a cabo a condiciones ambiente.

De Tabla C.2 hasta la C.10 se reportan las lecturas de las mediciones de la corriente de la celda de electrodiálisis, de la conductividad de las soluciones diluida y concentrada, y del pH de las soluciones diluida, concentrada y enjuague, respecto al tiempo.



En cada prueba, las lecturas de las mediciones se realizaron cada 10 minutos durante 180 minutos (3 horas) y se representaron gráficamente la conductividad de las soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4$  a las salidas de los compartimientos del diluido y concentrado de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo, el pH de las soluciones acuosas de  $\text{NiSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a las salidas de los compartimientos del diluido, concentrado y enjuague de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo y por último la corriente alimentada a la celda de electrodiálisis respecto al tiempo, tal como se puede ver desde las Figuras C.1 hasta la C.27.

Para todas las pruebas, la conductividad de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  correspondiente al compartimiento del diluido, su tendencia es a disminuir respecto al tiempo, y en el caso del compartimiento del concentrado, su tendencia es a aumentar respecto al tiempo.

Para todas las pruebas, excepto la N° 8, el pH de la solución de enjuague (solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) se ha mantenido casi constante, en el orden de 6.

Para todas las pruebas, el pH de la solución acuosa correspondiente al compartimiento del diluido, se ha mantenido en el orden de 6 con una ligera tendencia a subir y/o bajar respecto al tiempo. Esto se puede explicar de la siguiente manera: en el caso que no se ha llegado a la corriente límite, no se produciría la formación de iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , por lo que no llevaría a tener una solución muy ácida o muy alcalina; en el caso que se aplique una corriente por encima de la corriente límite, se produciría la formación de iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$ , pero el ión  $\text{H}^+$  pasará a través de la membrana de intercambio catiónico y el ion  $\text{OH}^-$  pasará a través de la membrana de intercambio aniónico.

Para todas las pruebas, excepto la N° 1, 2 y 3, el pH de la solución acuosa correspondiente al compartimiento del concentrado, ha disminuido de 6 hasta 3 aproximadamente. Esta disminución muy notaria podría relacionarse con los voltajes altos que se aplicaron a la celda de electrodiálisis, es decir 10 y 15 V, y que esto está directamente relacionado con altas corrientes que pasan por la celda de electrodiálisis. Esta corriente puede ser mayor a la corriente límite, lo que provocaría la disociación del agua en la capa de disociación del agua formado sobre la superficie de la membrana de intercambio catiónico del compartimiento del diluido (se detalló en el Capítulo V). Como resultado se tendría el paso de iones  $\text{H}^+$  del compartimiento del diluido a concentrado a través de la membrana de intercambio catiónico.

Para todas las pruebas, el comportamiento del pH respecto al tiempo para el compartimiento del diluido no podrá conducir a una reacción de precipitación del hidróxido de Níquel, porque en el tiempo la concentración de la solución disminuye. En el compartimiento de concentrado no se producirá la reacción de precipitación del hidróxido de Níquel porque su pH al pasar el tiempo se hace más ácido, (se detalló en el Capítulo V).

Para las tres primeras pruebas, N° 1, 2 y 3, la corriente requerida por el sistema en estudio es muy fluctuante hasta los 70 minutos aproximadamente, y luego tiende a ser constante con un ligera disminución. Esta fluctuación se debería a la inestabilidad en sus inicios del circuito hidráulico del sistema, como por el ejemplo la falta de un buen mezclado de la solución acuosa, espacios vacios en el circuito o estanqueidad de la solución acuosa en un punto del circuito hidráulico.

De las pruebas que se realizaron a 5 V, la prueba N° 3; a 10 V, la prueba N° 5 y a 15 V, la prueba N° 7, el sistema requirió mayor corriente, y con la misma concentración inicial de la solución acuosa de NiSO<sub>4</sub> de 400 mg/L.

Tabla C.1. Factores controlables para cada prueba: voltaje aplicado a la celda de electrodiálisis, flujo de alimentación del diluido y la concentración inicial del sulfato de níquel.

<b>N° de Prueba</b>	<b>Voltaje aplicado a la celda de electrodiálisis (V)</b>	<b>Flujo de alimentación del diluido (mL/min)</b>	<b>Concentración de la solución acuosa de NiSO<sub>4</sub> (mg/L)</b>
1	5	400	200
2	5	500	300
3	5	600	400
4	10	400	300
5	10	500	400
6	10	600	200
7	15	400	400
8	15	500	200
9	15	600	300

Tabla C.2. Resultados experimentales de la prueba N° 1, con factores controlables: voltaje 5 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 200 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	12.30	270	272	5.82	5.83	6.03
10	13.88	262	276	5.95	5.90	6.10
20	12.40	258	277	6.07	6.03	6.14
30	13.57	259	280	6.06	6.11	5.65
40	13.64	257	283	6.38	6.07	6.30
50	13.90	254	287	6.44	6.10	6.46
60	13.88	252	287	6.55	6.11	6.54
70	13.67	248	292	6.33	5.92	6.50
80	13.47	246	297	6.37	5.96	6.51
90	13.67	243	297	6.47	5.95	6.56
100	13.46	242	301	6.40	5.82	6.55
110	13.57	238	303	6.45	5.87	6.52
120	13.28	235	306	6.37	5.71	5.59
130	13.58	234	303	6.51	5.50	6.73
140	13.34	229	311	6.41	5.55	6.54
150	13.32	230	313	6.50	5.35	6.52
160	13.25	228	315	6.36	5.21	6.39
170	13.06	223	317	6.44	5.10	6.41
180	12.83	220	318	6.47	5.17	6.49

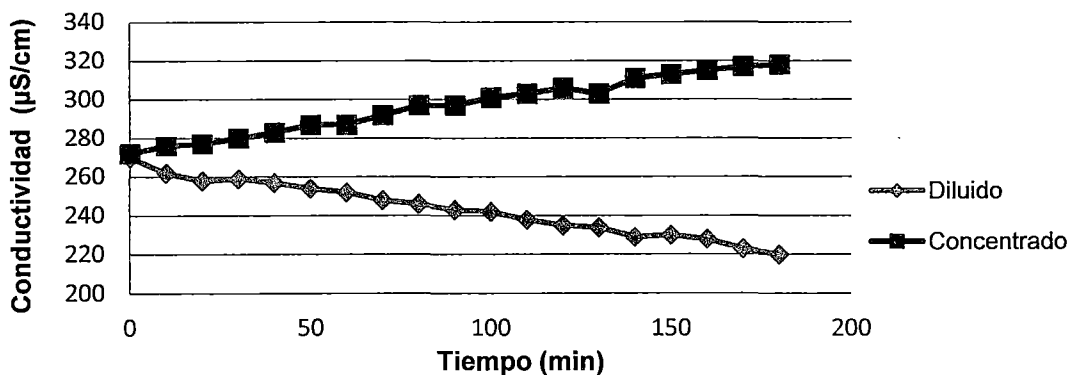


Figura C.1. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 200 mg/L).

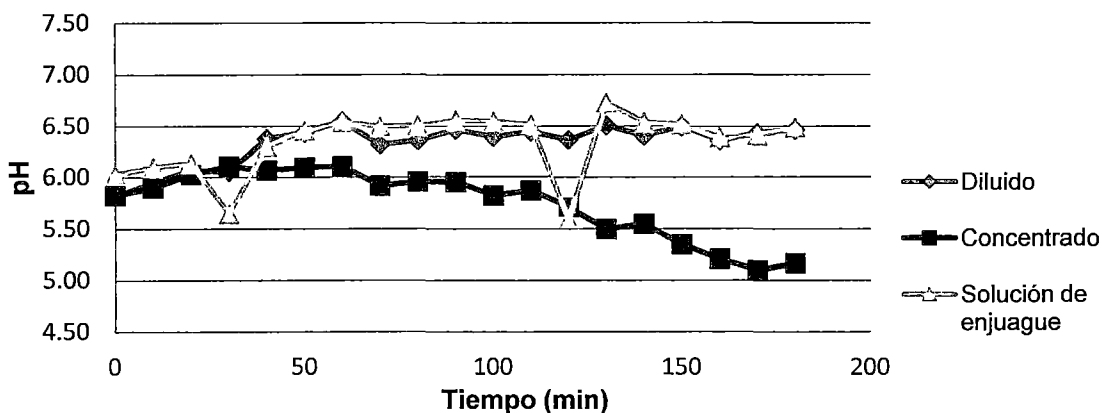


Figura C.2. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 200 mg/L).

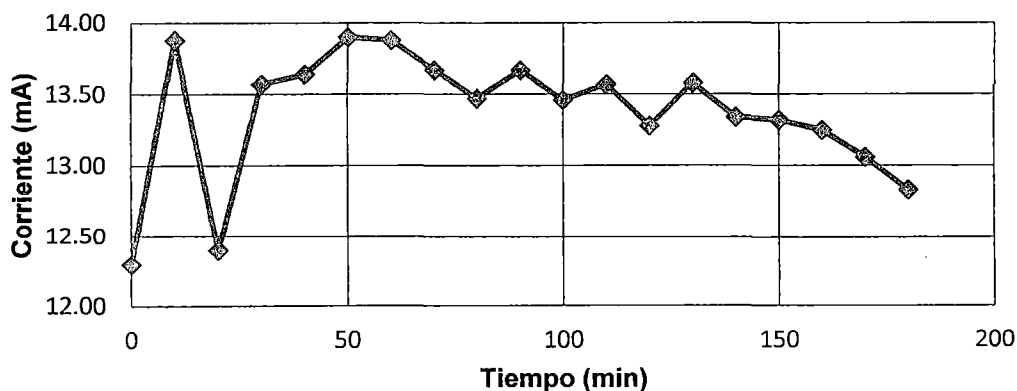


Figura C.3. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 200 mg/L).

Tabla C.3. Resultados experimentales de la prueba N° 2, con factores controlables: voltaje 5 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 300 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	14.72	379	375	6.00	6.00	6.07
10	13.98	333	336	6.12	6.05	6.22
20	13.34	327	338	6.17	6.14	6.42
30	13.95	332	341	6.21	6.14	6.36
40	13.33	319	344	6.15	6.70	6.39
50	14.05	318	346	6.20	6.00	6.34
60	13.69	327	347	6.27	6.07	6.32
70	13.51	324	339	6.26	6.08	6.32
80	13.28	321	350	6.2	6.10	6.33
90	13.36	319	356	6.23	6.06	6.23
100	13.38	321	358	6.25	6.10	6.40
110	13.16	316	361	6.26	6.10	6.39
120	13.28	315	362	6.26	6.40	6.04
130	13.33	315	368	6.3	6.04	6.34
140	13.39	312	369	6.22	6.04	6.35
150	13.42	310	370	6.19	6.04	6.38
160	13.36	309	374	6.37	6.38	6.47
170	13.35	307	377	6.24	6.21	6.45
180	13.34	301	380	6.37	6.21	6.42

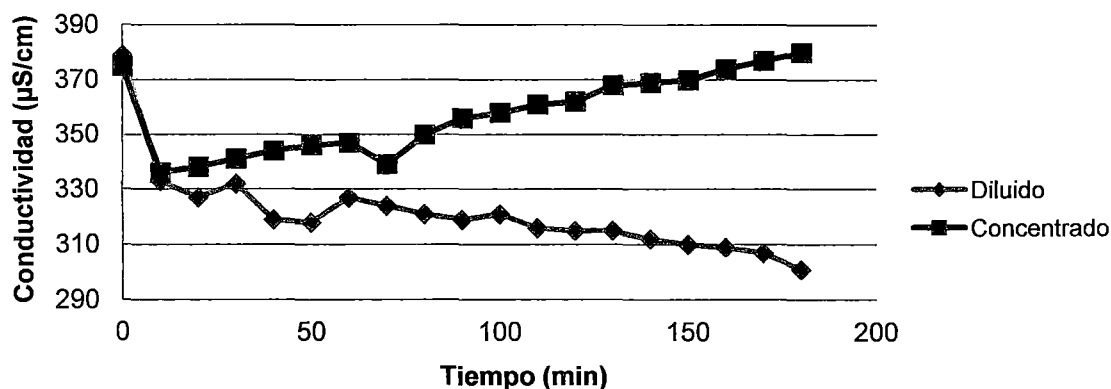


Figura C.4. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 300 mg/L).

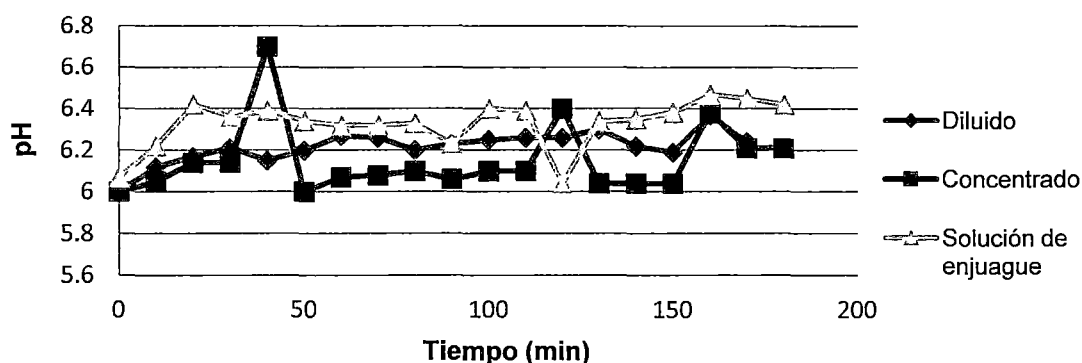


Figura C.5. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 300 mg/L).

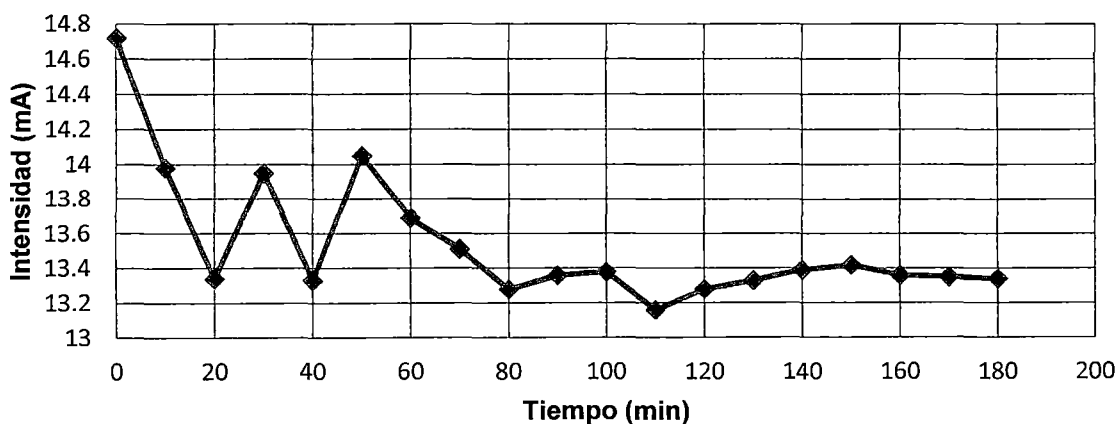


Figura C.6. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 300 mg/L).

Tabla C.4. Resultados experimentales de la prueba N° 3, con factores controlables: voltaje 5 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 400 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	16.54	482	486	5.87	5.87	6.1
10	16.18	450	434	6.1	5.91	6.19
20	16.46	442	438	6.1	5.99	6.26
30	16.62	443	440	6.14	6	6.27
40	16.5	445	435	6.2	6.11	6.45
50	16.54	439	446	6.17	6.1	6.42
60	16.33	434	448	6.22	6.05	6.49
70	18.15	441	451	6.45	6.13	6.4
80	18.17	434	452	6.39	6.05	6.34
90	18.15	434	458	6.29	6.1	6.35
100	18.17	427	458	6.39	6.15	6.4
110	18.21	435	461	6.29	6.14	6.32
120	18.19	430	463	6.35	6.14	6.38
130	18.17	429	466	6.21	6.16	6.29
140	18.16	425	466	6.37	6.25	6.34
150	18.14	424	469	6.27	6.19	6.17
160	18.17	423	474	6.36	6.07	6.08
170	18.1	420	475	6.46	6.27	6.2
180	18.03	419	475	6.45	6.19	6.18

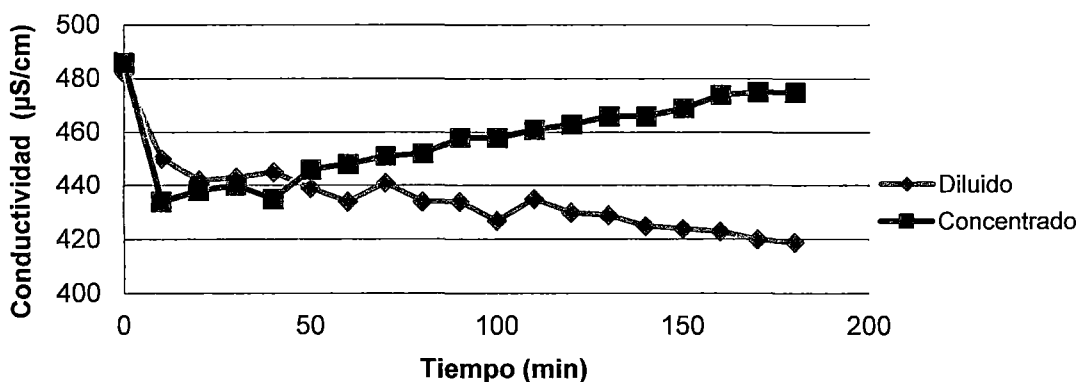


Figura C.7. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 400 mg/L).

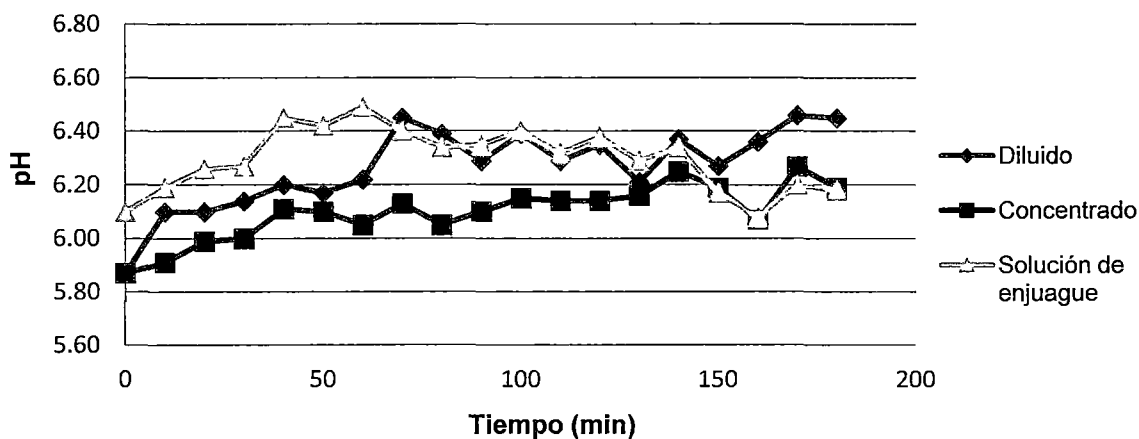


Figura C.8. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 400 mg/L).

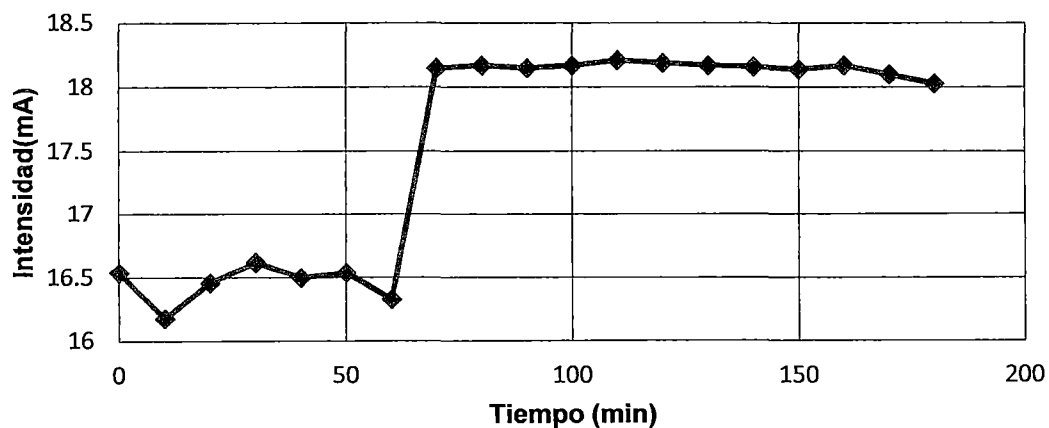


Figura C.9. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 5 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 400 mg/L).



Tabla C.5. Resultados experimentales de la prueba N° 4, con factores controlables: voltaje 10 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 300 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	41.80	379	377	6.00	5.98	6.54
10	40.30	341	344	6.20	6.12	6.38
20	41.40	332	352	6.28	5.58	6.32
30	43.20	323	369	6.4	4.46	6.37
40	43.20	312	397	6.49	4.54	6.39
50	42.30	302	417	6.34	3.91	6.36
60	42.30	297	438	6.83	3.93	6.45
70	41.50	286	461	6.72	3.75	6.31
80	41.10	277	483	6.95	3.65	6.32
90	40.40	270	506	7.02	3.12	6.31
100	40.10	262	528	6.80	3.49	6.23
110	39.16	253	548	7.01	3.41	6.25
120	38.12	244	570	6.88	3.43	6.24
130	41.40	234	591	6.80	3.46	6.24
140	38.44	227	610	7.00	3.39	6.31
150	37.50	218	630	7.02	3.42	6.35
160	37.47	211	653	7.11	3.26	6.29
170	34.50	204	673	7.07	3.31	6.39
180	33.58	195	696	7.10	3.23	6.19

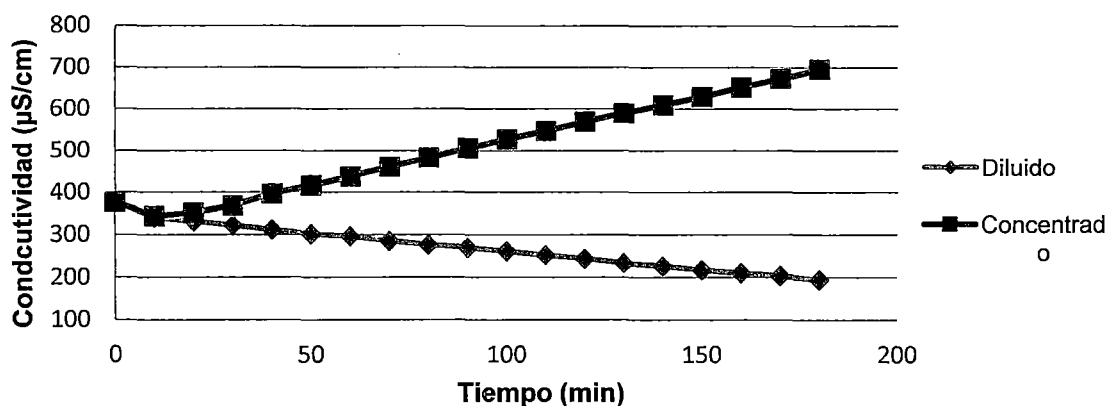


Figura C.10. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 300 mg/L).

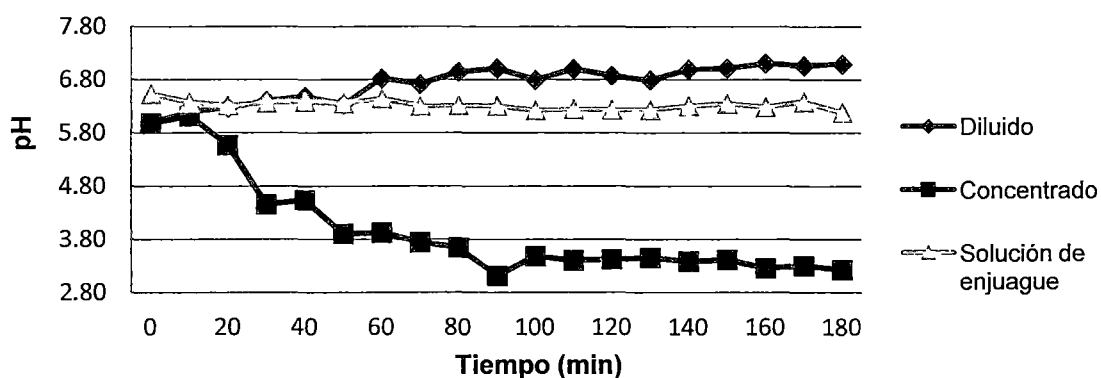


Figura C.11. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 300 mg/L).

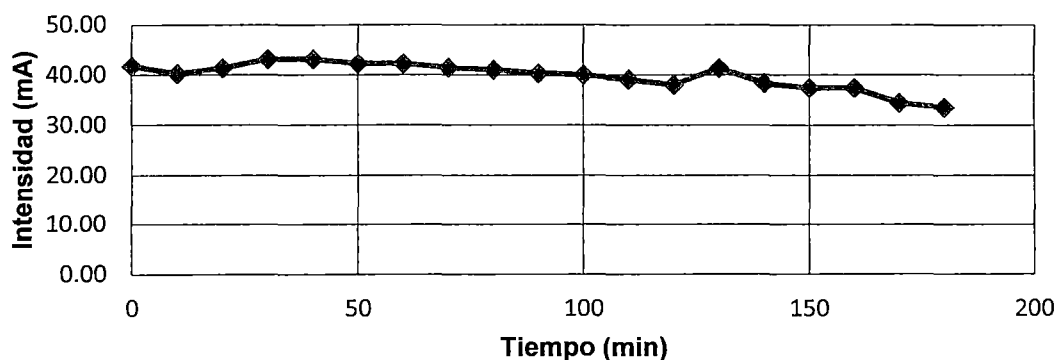


Figura C.12. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 300 mg/L).

Tabla C.6. Resultados experimentales de la prueba N° 5, con factores controlables: voltaje 10 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 400 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	55.40	483	482	5.93	6.06	6.23
10	44.00	438	436	6.15	5.85	6.31
20	44.50	424	447	6.26	4.71	6.27
30	51.10	410	474	6.35	4.13	6.25
40	52.60	404	505	6.49	4.00	6.37
50	53.70	398	533	6.48	3.73	6.26
60	54.00	387	565	6.66	3.65	6.27
70	54.10	374	600	6.74	3.57	6.27
80	53.80	367	637	6.84	3.44	6.31
90	54.10	356	669	6.93	3.43	6.26
100	54.20	342	706	6.80	3.20	6.26
110	53.80	333	736	6.89	3.24	6.24
120	53.00	322	765	6.80	3.23	6.13
130	52.00	311	799	6.78	3.14	6.12
140	50.20	298	831	6.80	3.22	6.21
150	49.00	290	864	6.97	3.16	6.22
160	49.00	279	883	6.82	3.19	6.17
170	46.10	269	919	6.90	3.19	6.24
180	45.90	259	951	6.80	3.22	6.21

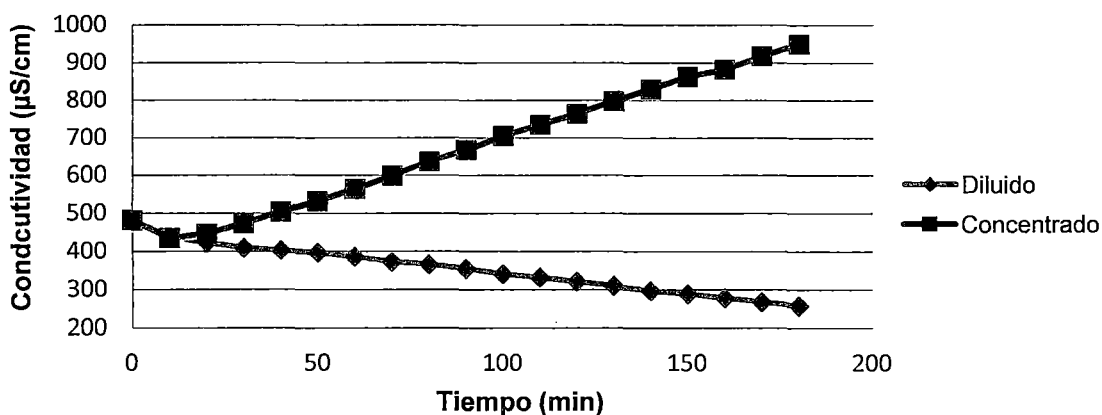


Figura C.13. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 400 mg/L).

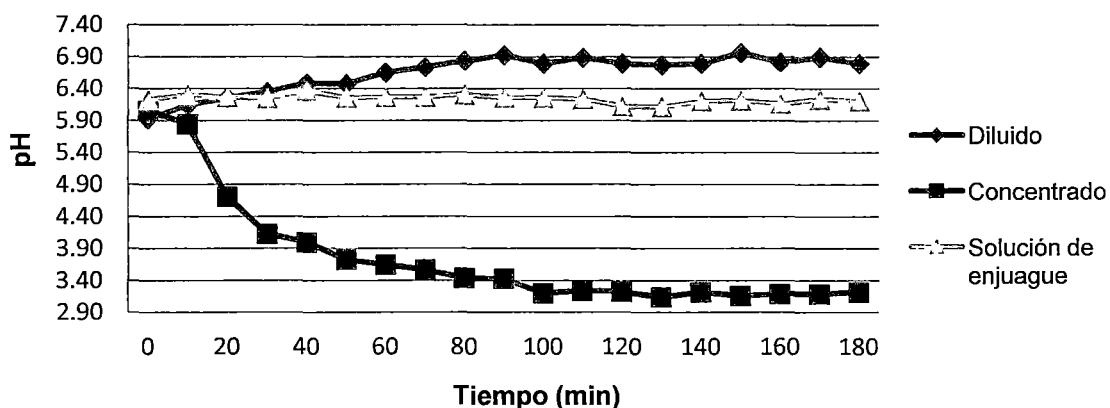


Figura C.14. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 400 mg/L).

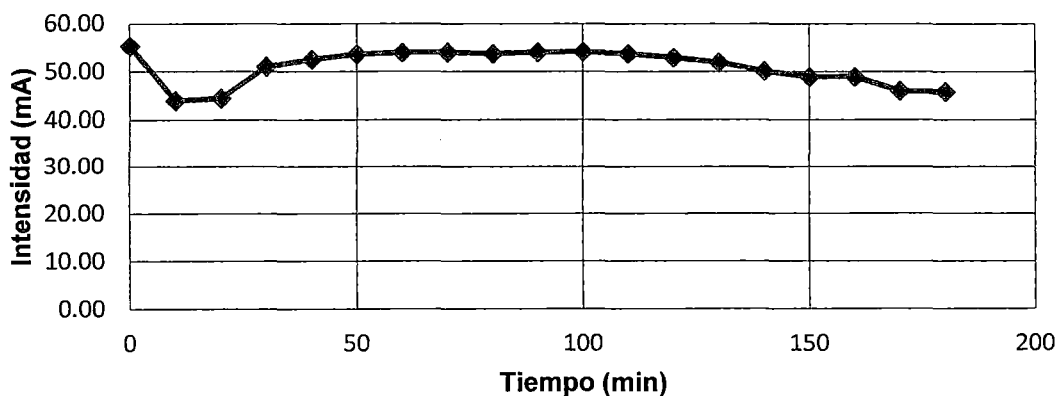


Figura C.15. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 400 mg/L).

Tabla C.7. Resultados experimentales de la prueba N° 6, con factores controlables: voltaje 10 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 200 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	30.73	264	273	5.94	5.88	6.81
10	31.05	237	256	6.11	4.54	6.53
20	31.68	223	277	6.13	4.18	6.64
30	32.41	216	296	6.2	4.00	6.62
40	32.66	213	317	6.25	3.88	6.63
50	32.90	206	341	6.40	3.53	6.63
60	32.85	199	364	6.52	3.68	6.85
70	32.54	192	388	6.49	3.20	6.84
80	32.34	184	409	6.53	3.56	6.90
90	31.94	176	433	6.52	3.54	6.68
100	31.52	169	452	6.72	3.56	6.66
110	30.88	162	478	6.71	3.47	6.71
120	30.30	150	496	6.64	3.46	6.63
130	30.18	143	515	6.68	3.30	6.55
140	29.01	141	535	6.91	3.38	6.65
150	28.15	134	558	6.72	3.37	6.74
160	27.35	128	578	6.78	3.35	6.75
170	26.39	123	596	6.76	3.30	6.42
180	27.23	116	611	6.76	3.75	6.16

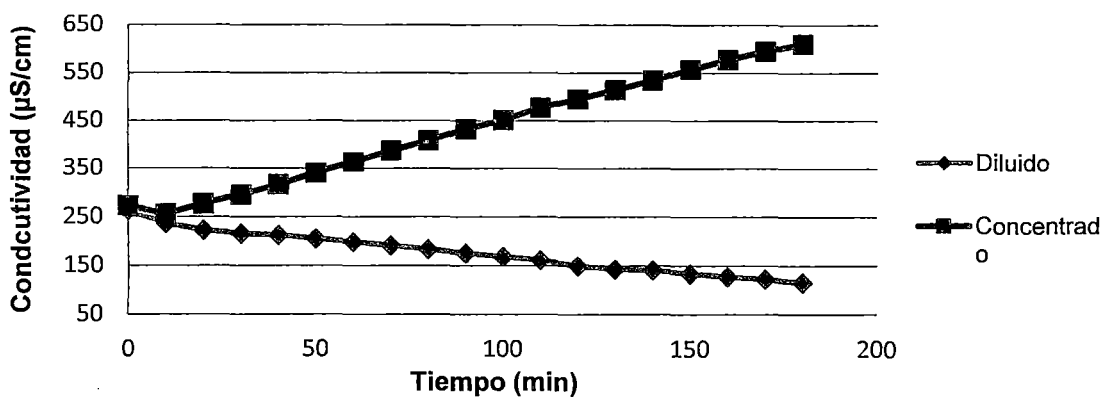


Figura C.16. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 200 mg/L).

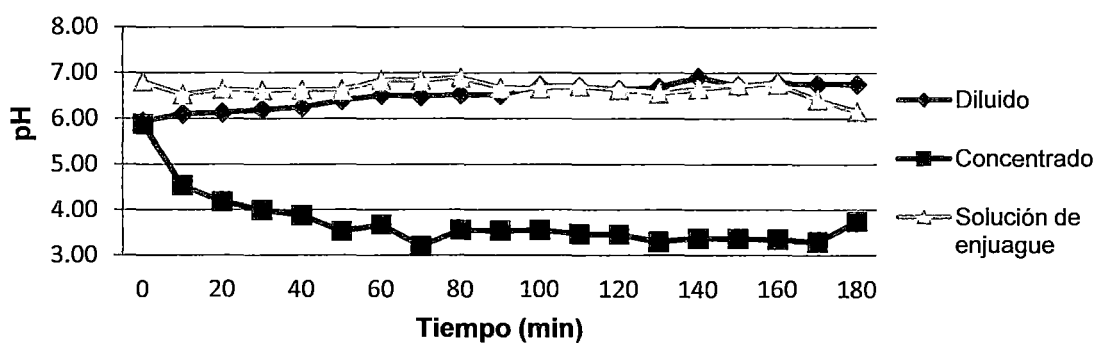


Figura C.17. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 200 mg/L).

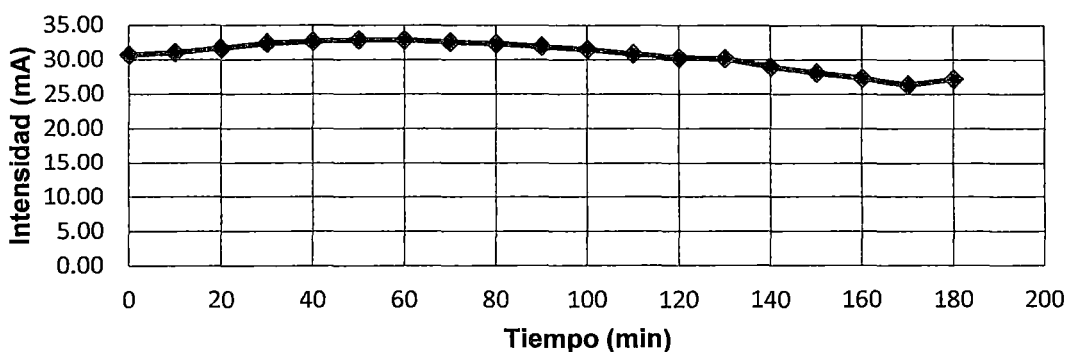


Figura C.18. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 10 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 200 mg/L).

Tabla C.8. Resultados experimentales de la prueba N° 7, con factores controlables: voltaje 15 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 400 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	78.68	476	473	6.03	5.94	6.13
10	78.30	424	463	6.30	5.41	6.12
20	82.70	405	502	6.47	4.20	6.02
30	81.90	389	552	6.41	3.18	6.65
40	80.80	373	606	6.66	3.66	6.28
50	79.60	355	656	6.80	3.43	6.18
60	78.60	338	714	6.91	3.42	6.23
70	74.70	310	766	6.86	3.41	6.44
80	76.20	305	816	6.72	3.26	6.33
90	73.60	289	874	6.96	3.16	6.32
100	72.50	274	923	6.85	3.22	6.52
110	70.01	259	965	6.70	3.23	6.32
120	66.80	244	1024	6.84	3.11	6.30
130	64.80	229	1071	6.88	3.12	6.54
140	61.00	219	1111	6.88	3.03	6.38
150	59.20	207	1146	7.01	3.16	6.55
160	60.20	194	1181	6.80	3.04	6.62
170	58.50	180	1208	6.80	2.95	6.57
180	55.40	169	1239	6.93	2.94	6.50

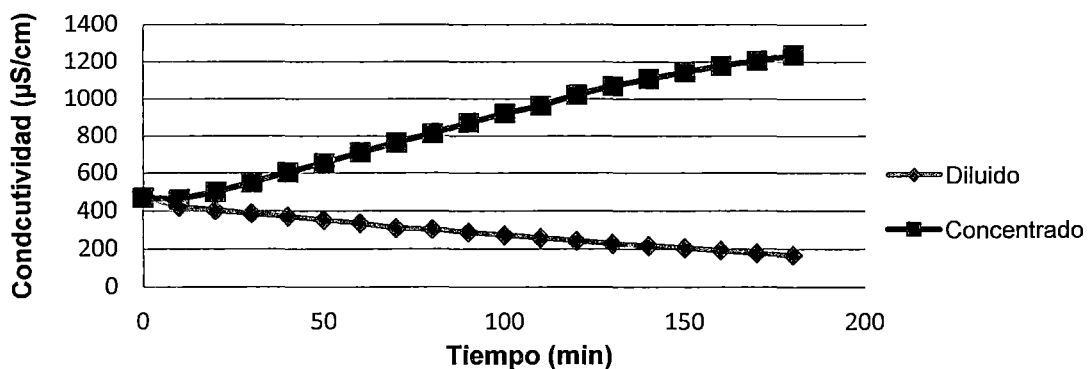


Figura C.19. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 400 mg/L).

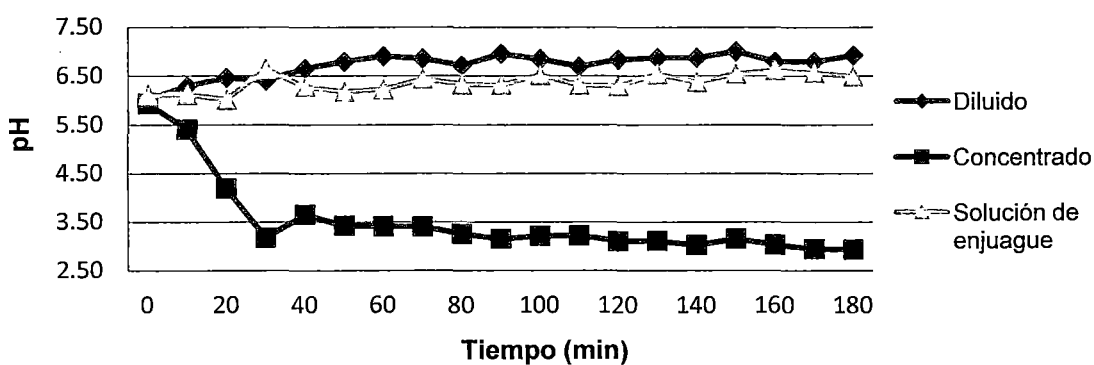


Figura C.20. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 400 mg/L).

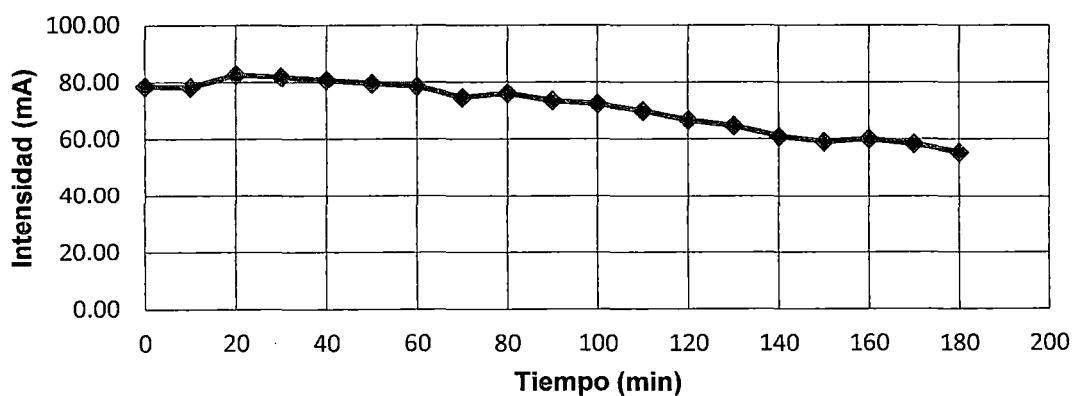


Figura C.21. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 400 mL/min, y concentración 400 mg/L).



Tabla C.9. Resultados experimentales de la prueba N° 8, con factores controlables: voltaje 15 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 200 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu\text{S/cm}$ )		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	45.70	269	266	5.92	5.93	6.35
10	46.10	233	250	6.12	5.82	6.54
20	47.50	222	265	6.40	4.96	6.47
30	48.90	212	290	6.38	4.26	6.57
40	49.70	201	321	6.51	3.98	6.76
50	48.70	191	352	6.62	3.81	6.89
60	47.90	180	380	6.68	3.71	6.95
70	46.70	169	411	6.50	3.63	7.12
80	46.10	159	443	6.68	3.53	7.20
90	44.80	149	474	6.77	3.50	7.31
100	43.70	133	503	6.60	3.46	7.22
110	42.30	131	532	6.50	3.41	7.28
120	40.60	122	560	6.66	3.36	7.54
130	39.10	114	584	6.60	3.32	7.62
140	38.77	106	611	6.74	3.32	7.61
150	31.23	99	635	6.76	3.28	7.49
160	35.96	91	659	7.06	3.26	7.64
170	34.81	84	680	6.98	3.25	7.54
180	33.51	78	696	6.83	3.24	7.33

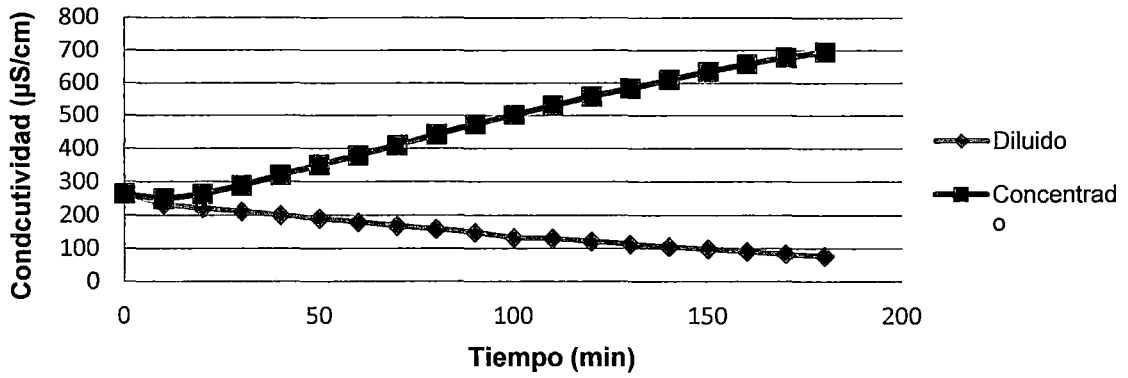


Figura C.22. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 200 mg/L).

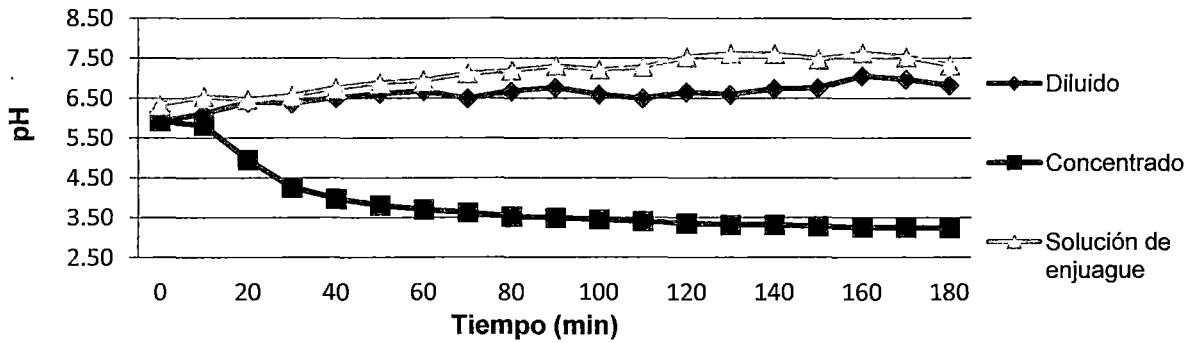


Figura C.23. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 200 mg/L).

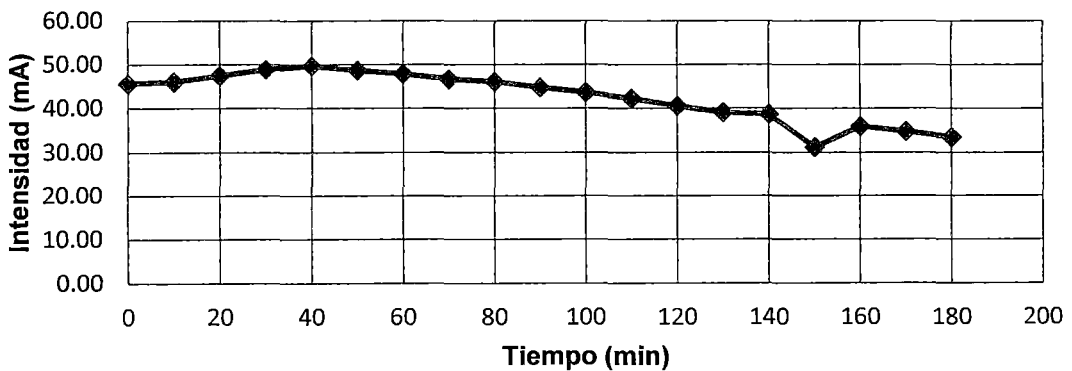


Figura C.24. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 500 mL/min, y concentración 200 mg/L).

Tabla C.10. Resultados experimentales de la prueba N° 9, con factores controlables: voltaje 15 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 300 mg/L.

TIEMPO (min)	CORRIENTE (mA)	CONDUCTIVIDAD ( $\mu$ S/cm)		pH		
		DILUIDO	CONCENTRADO	DILUIDO	CONCENTRADO	ENJUAGUE
0	62.80	371	369	6.18	6.11	7.06
10	64.50	320	381	6.19	4.28	6.13
20	67.10	313	433	6.52	3.91	6.70
30	67.80	297	477	6.57	3.74	6.64
40	69.20	280	528	6.64	3.61	6.83
50	69.40	266	570	6.71	3.47	6.42
60	68.00	251	623	6.76	3.50	6.75
70	68.40	236	681	6.91	3.35	6.63
80	66.00	220	729	6.65	3.60	6.82
90	62.30	202	774	6.74	3.28	6.13
100	60.10	190	822	6.82	3.32	6.63
110	57.10	176	858	6.75	3.18	6.35
120	54.10	163	899	6.79	3.25	6.57
130	50.30	151	934	6.80	3.30	6.60
140	50.50	139	971	6.82	3.17	6.55
150	47.60	130	1002	6.90	3.18	6.44
160	44.90	120	1027	7.20	3.09	6.45
170	41.70	111	1057	6.70	3.06	6.50
180	39.90	101	1086	6.61	3.01	6.35

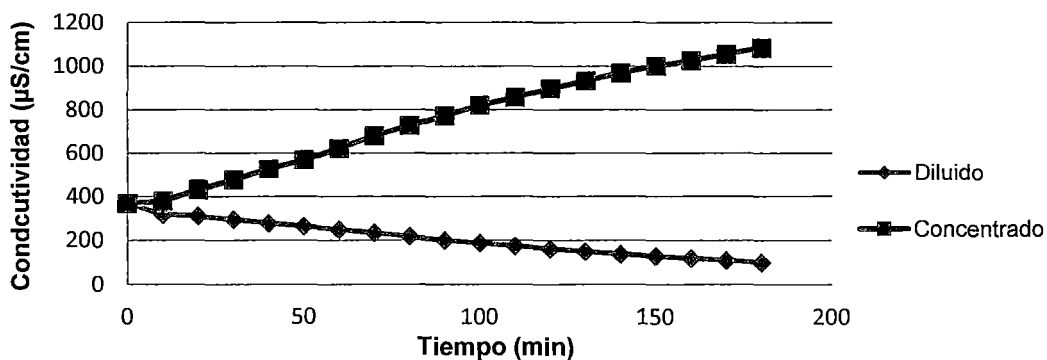


Figura C.25. Conductividad de las soluciones del diluido y concentrado respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 300 mg/L).

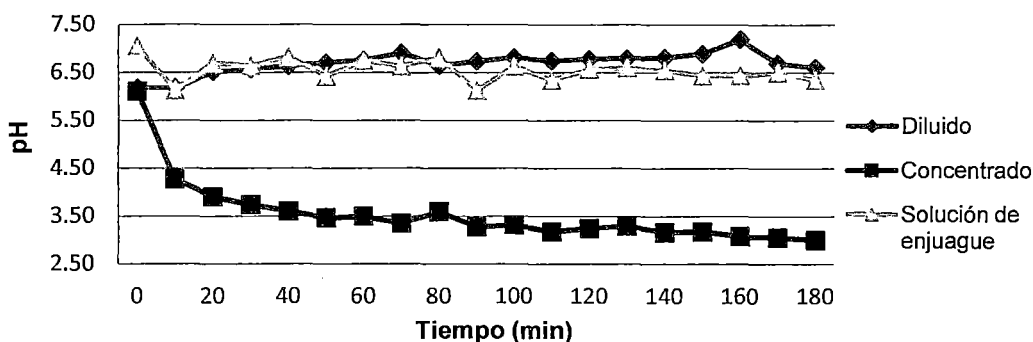


Figura C.26. pH de las soluciones del diluido, concentrado y de enjuague respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 300 mg/L).

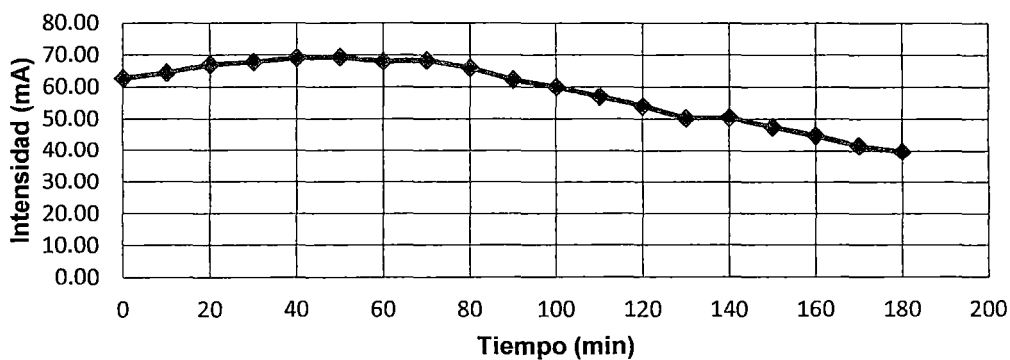


Figura C.27. Corriente de la celda de electrodiálisis respecto al tiempo (voltaje 15 V, flujo de alimentación 600 mL/min, y concentración 300 mg/L).

Conociendo las concentraciones iniciales y finales de un ión metálico en estudio, determinaron sus porcentajes de separación mediante electrodiálisis [42-44]. En nuestro caso, se utilizó la conductividad que es directamente proporcional a la concentración de los sólidos totales disueltos (STD) en la solución acuosa, entre los que se encuentran los iones Níquel y Sulfato. Para determinar el porcentaje de separación de los sólidos totales disueltos correspondiente al compartimiento de diluido de la celda de electrodiálisis, se presenta la Ecuación (C.1):

$$\% \text{ Separación de los sólidos totales disueltos} = \frac{k_{t=0} - k_{t=180}}{k_{t=0}} \cdot 100 \quad (\text{C.1})$$

donde  $k_{t=0}$  es la conductividad de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  al inicio y  $k_{t=180}$  es la conductividad de la solución acuosa de  $\text{NiSO}_4$  a los 180 minutos.

Tabla C.11. Porcentaje de separación de los sólidos totales disueltos en función de los factores controlables.

Nº de Prueba	Voltaje aplicado a la celda de electrodiálisis (V)	Flujo de alimentación al compartimiento del diluido (mL/min)	Concentración inicial del $\text{NiSO}_4$ (mg/L)	Separación de los STD (%)
1	5	400	200	18.52
2	5	500	300	20.58
3	5	600	400	13.07
4	10	400	300	48.55
5	10	500	400	46.38
6	10	600	200	56.06
7	15	400	400	64.50
8	15	500	200	71.00
9	15	600	300	72.78

En la Tabla C.11 se puede ver que los mayores porcentajes de separación se obtuvieron en las pruebas N° 7, 8 y 9, para un voltaje de 15 V.

De las tablas C.8, C.9 y C.10, que corresponden a las pruebas 7, 8 y 9, se obtuvieron las gráficas del porcentaje de separación de los sólidos totales disueltos respecto al tiempo, ver Figuras C.28, C.29 y C.30. En estas tres gráficas se nota claramente la tendencia de aumento del porcentaje de separación sólidos totales disueltos a medida que aumenta el tiempo, por lo tanto, una operación de separación mayor a 180 minutos se puede esperar mayor porcentaje de separación de iones.

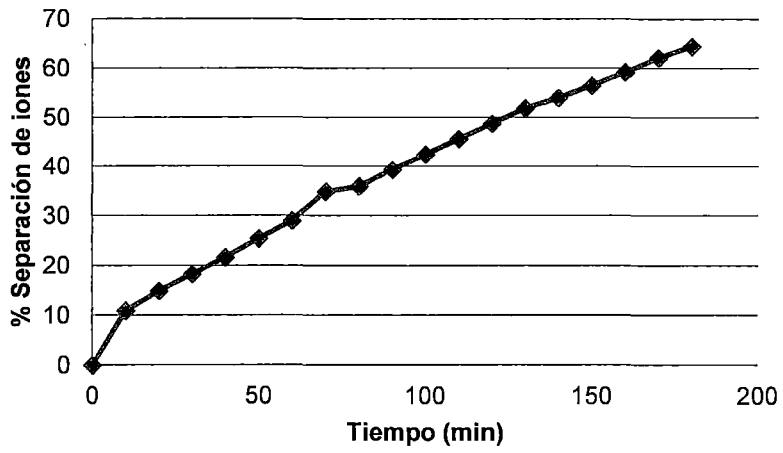


Figura C.28. Porcentaje de separación de iones que corresponde al compartimiento del diluido respecto al tiempo, de la prueba N° 7.

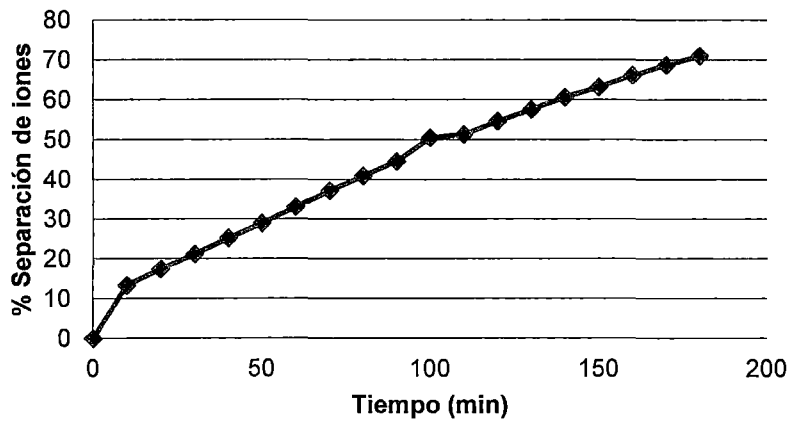


Figura C.29. Porcentaje de separación de iones que corresponde al compartimiento del diluido respecto al tiempo, de la prueba N° 8.

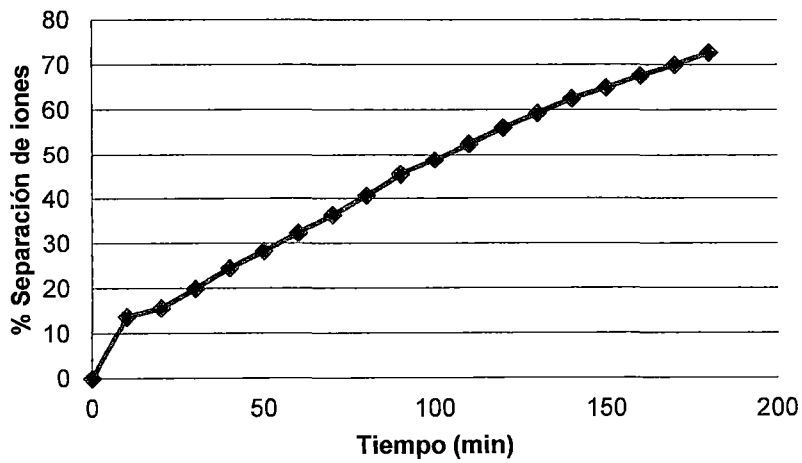


Figura C.30. Porcentaje de separación de iones que corresponde al compartimiento del diluido respecto al tiempo, en la prueba N° 9.

## BIBLIOGRAFÍA

1. MARDER L., SULZBACH G. O., BERNARDES A. M., FERREIRA J. Z. Removal of Cadmium and Cyanide from Aqueous Solutions through Electrodialysis. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 14, N° 4, 610-615, 2003.
2. SADRZADEH M., RAZMI A., MOHAMMADI T. Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis. Separation and Purification Technology 54 (2007) 147-156.
3. DALLA COSTA R. F., KLEIN C. W., BERNARDES A. M., FERREIRA J. Z. Evaluation of the Electrodialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 13, N° 4, 540-547, 2002.

**ANEXO D**

**ARTÍCULOS**



## Study of ion-selective membranes from electro dialysis removal of industrial effluent metals II: Zn and Ni

V.E. Santarosa<sup>a</sup>, F. Peretti<sup>a</sup>, V. Caldart<sup>a</sup>, J. Zoppas<sup>b</sup>, M. Zeni<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brazil*

<sup>b</sup>*Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil*

*Tel./Fax +55 (54) 2121133; e-mail: mzandrad@ucs.tche.br*

Received 1 February 2002; accepted 28 March 2002

### Abstract

Electrodialysis (ED) with ion-exchange membranes represents one of the most important membrane methods of treatment of industrial effluents discharged. Attention to the deep ecological aspect of this method implies favourable forecasts for its future. Preparation and analysis of the properties of asymmetric membranes prepared photochemically with one epoxy resin and zeolite are related to the ion-selective transport when compared with Nafion 417 commercial membranes. Excellent results are shown from Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> recuperation with solution prepared and industrial effluent (90% recovery in 2 h from ED).

*Keywords* : Electrodialysis; Ion-selective membrane; Photosynthetic membrane

### 1. Introduction

Electrodialysis (ED) is one of the techniques widely used for demineralization, separation and concentration of salts, acids and basis. The ED system utilizes the ion-selective membranes under the applied driving force of an electric field. That

process of ED is applied for treatment of effluents from washing after galvanization and washing after metal galvanization. Under the influence of the electric field, the anions and cations contained in the washing solution originated from surface deposits of the bath. The results are principally recovered of raw material and decrease in pollution with recycling of water and metals [1,2]. The

\*Corresponding author.

*Presented at the International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), Toulouse, France, July 7–12, 2002*

water from washing for nickel or zinc galvanization bath is generally treated as the mean of ED or ion-exchange columns [3].

The commercial ion-selective membranes from ED have been described as a technology of the future in separations processes [4]. Menegold et al. [5], used the first permselective anion and cation exchange membranes prepared from cellulose acetate and tested them in a three-compartment ED apparatus.

The ion-exchange membrane compartment was examined to compare the MZA cationic membranes of Nafion 417 commercial cationic membranes in an electrodialyser system with concentrations of Zn and Ni in the industrial effluent with a conventional chemical solution of the cations.

## 2. Experimental

The experimental apparatus consists of a mini-ED cell having an acrylic two-compartment configuration with parallel platin electrodes. The system had an effective membrane/electrode surface area of approximately 10 cm<sup>2</sup>, resulting in approximately 150 cm<sup>3</sup> for the volume of each compartment, and the current density used was 40 mA.cm<sup>-2</sup>. The Nafion 417 and MZA cationic membranes [6] were used for the Zn<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> separation gradient and to analyse the ion-selective membranes in the system. The current electrical

resistance in the ED system with the other MZA membranes was 500 and 280 W.cm<sup>-2</sup> from Nafion 417 membranes.

The initial concentration of Ni and Zn sulphate solutions was 50 ppm; the temperature was 37°C in other tests in the controlled cell.

The concentration of cations in the feed and strip solutions was monitored by atomic absorption analysis Varian 250 Plus spectrophotometry.

## 3. Results and discussion

ED and related electromembrane techniques have thus revealed themselves to be fairly flexible tools used in the treatment of effluents after galvanic phosphatization.

The greatest degree of recovered Zn and Ni ion occurred after 5 h when the industrial effluent was used with the other membrane from the 90% recovered rate (Figs. 1 and 2). Zn and Ni ion analysed in chemical solution changes in magnitude the separation efficiency from 90% recovered rate in 2 h (Figs. 3 and 4). This is probably due to all of the anions present in the feed effluent such as sulfate, nitrate, chloride, phosphate and other anions at enough concentration to disturb the membrane selectivity or cationic mobility with this low current density [4].

For the purpose of industrial effluent treatment our MZA cationic membranes give a similar compartment as the commercial cationic membranes

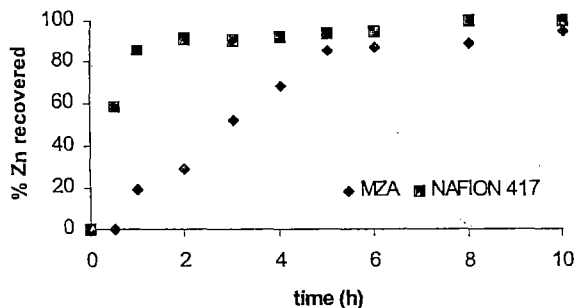


Fig. 1. Recovered rate (%) Zn ion as a function time ED (feed Co 50ppm) with chemical solution prepared.

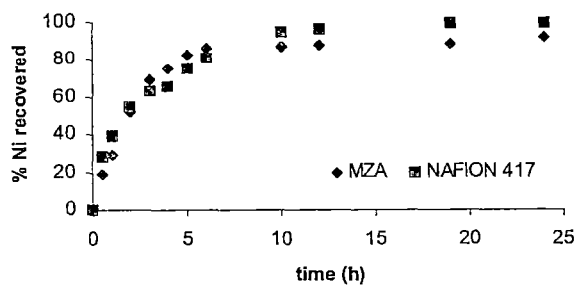


Fig. 2. Recovered rate (%) Ni ion as a function time ED (feed Co 50ppm) with chemical solution prepared.

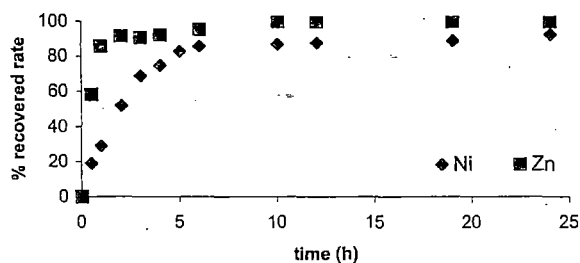


Fig. 3. Recovered rate (%) Ni and Zn ions as a function time ED (feed Co 50 ppm) with industrial effluent and NAFION 417 cationic membrane.

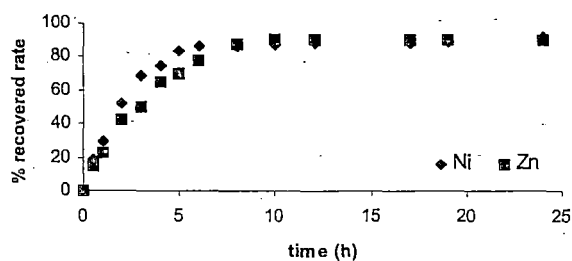


Fig. 4. Recovered rate (%) Ni and Zn ions as a function time ED (feed Co 50 ppm) with industrial effluent and MZA cationic membrane.

Nafion 417 under these ED experimental conditions.

The morphology and capacity for swelling in water from these MZA photosynthetic membranes were described by Zeni et al. [7].

#### Acknowledgments

This work was supported by the UCS, CNPq, FAPERGS and Enxuta S.A.

#### References

- [1] S. Itoi, *Desalination*, 28 (1979) 193.
- [2] R. Audinos, *Chem. Eng. Sci.*, 38 (1983) 431.
- [3] G. Xie and T. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3057.
- [4] R. Rautenbach and R. Albrecht, *Membrane Process*, Wiley, New York, 1989, p. 336.
- [5] V.K. Shahi and K. Singh, *J. Membr. Sci.*, 140 (1988) 51.
- [6] I.R. Bellobono, M. Zeni, E. Selli, and B. Marcandalli, *J. Photochem.*, 35 (1986) 367.
- [7] M. Zeni, I.R. Bellobono, E. Selli, F. Muffato and B. Marcandalli, *J. Membr. Sci.*, 36 (1988) 277.



ELSEVIER

Journal of Membrane Science 203 (2002) 227–244

Journal of  
MEMBRANE  
SCIENCE

www.elsevier.com/locate/memsci

# Water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis

Yoshinobu Tanaka\*

*IEM Research, Kamiya 1-46-3, Ushiku-shi, Ibaraki 300-1216, Japan*

Received 23 July 2001; accepted 19 December 2001

## Abstract

When an electrical current larger than the limiting current density passes across an ion-exchange membrane,  $H^+$  ions and  $OH^-$  ions are generated and transported in a water dissociation layer formed between the ion-exchange membrane and the boundary layer. Water dissociation reactions consist of a forward reaction and a reverse reaction. The forward reaction rate increases along with the increase of electrical potential difference in the water dissociation layer. From this, we introduced equations expressing pH changes in the concentrating and desalting side of the membrane; electrical current efficiency and the forward reaction rate constant of the water dissociation reaction; thickness of the water dissociation layer; and concentration distribution of  $H^+$  and  $OH^-$  ions, electrical resistance, electrical potential difference and electrical potential gradient in the water dissociation layer. The reasonability of values calculated using these equations was confirmed by electrodialysis of several electrolyte solutions. The intensity of water dissociation on an anion-exchange membrane was generally greater than on a cation-exchange membrane. This phenomenon is explained by the fact that the hydrophilicity of the anion-exchange membrane is less than that of the cation-exchange membrane. When a cation-exchange membrane was electrodialyzed in a  $MgCl_2$  or a  $NiCl_2$  solution, violent water dissociation occurred. This phenomenon is due to the hydrophilic effect of  $Mg(OH)_2$  or  $Ni(OH)_2$  crystals formed in the water dissociation layer. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Ion-exchange membrane; Electrodialysis; Water dissociation; Concentration polarization; HLB

## 1. Introduction

In the course of demineralization and concentration of ionic solutions by ion-exchange membrane electrodialysis, the concentration of ions in the boundary layer formed on the membrane surface falls on the desalting side owing to concentration polarization. This phenomenon occurs because of the difference between ion transport number in the solution and the membrane. At limiting current density, the ionic concentration at the interface between the solution and the membrane reaches zero then water dissociation occurs at densities above that [1–3]. Water dissociation has

been analyzed on the basis of the equilibrium reached between  $H_2O$ ,  $H^+$  ions and  $OH^-$  ions assuming definite forward and reverse reaction rate constants. However, the reaction rate obtained applying these constants is drastically slower than the observed one. To solve this inconsistency, we assumed that the forward reaction rate increases constantly along with the increase in potential difference in the water dissociation layer formed at the interface between the membrane and the boundary layer. It has been recognized that concentration polarization occurs more easily on a cation-exchange membrane than on an anion-exchange one. This is because the transport number of counter ions in the boundary layer in contact with the cation-exchange membrane is generally less than the number in contact with an anion-exchange membrane.

\* Tel.: +81-298745400; fax: +81-298745400.

E-mail address: fwis1202@mb.infoweb.ne.jp (Y. Tanaka).

**Nomenclature**

$A_R$	ion-exchange capacity of an ion-exchange membrane (meq/dry g membrane)
$A_W$	concentration of ion-exchange groups in an ion-exchange membrane (meq g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)
$C$	ionic concentration (eq cm <sup>-3</sup> )
$D$	diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
$F$	Faraday constant (A s mol <sup>-1</sup> )
$i$	electrical current density (A cm <sup>-2</sup> )
$J$	ionic flux (eq cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
$k_1$	forward equilibrium reaction rate constant (s <sup>-1</sup> )
$k_2$	reverse equilibrium reaction rate constant (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$k_3$	forward splitting reaction rate constant (s <sup>-1</sup> )
$k_a$	forward dissociation reaction rate constant (s <sup>-1</sup> )
$k_{a,0}$	forward dissociation reaction constant at $i = 0$ (s <sup>-1</sup> )
$k_b$	reverse dissociation reaction rate constant (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$K$	converted electrical potential gradient (cm <sup>-1</sup> )
$K_W$	osmotic coefficient of an ion-exchange membrane (eq cm <sup>-4</sup> h <sup>-1</sup> )
$l$	thickness of a water dissociation layer (cm)
$m$	converted concentration ratio of H <sup>+</sup> and OH <sup>-</sup> ions at the end of a water dissociation layer
$R$	gas constant (V A s K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
$S$	converted ionic product of H <sup>+</sup> and OH <sup>-</sup> ions at the outside of a water dissociation layer (eq <sup>2</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-2</sup> )
$T$	absolute temperature (K)
$W$	water content of an ion-exchange membrane (meq/dry g membrane)
$x$	distance from the membrane surface in the water dissociation layer (cm)
$X$	converted ionic concentration (eq cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )

*Greek letters*

$\beta$	electro-osmotic coefficient of an ion-exchange membrane (cm <sup>3</sup> eq <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
---------	---

$\epsilon_r$	relative dielectric constant
$\eta$	electrical current efficiency
$\nu$	specific electrical resistance of a water dissociation layer ( $\Omega$ cm)
$\xi$	dimensionless distance from a membrane surface ( $x/l$ )

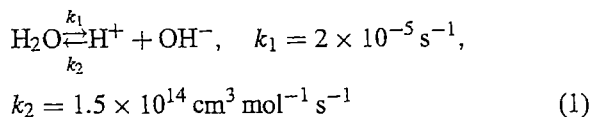
*Subscripts*

A	electrolyte cations
B	electrolyte anions
H	H <sup>+</sup> ions
OH	OH <sup>-</sup> ions

From consideration of the transport number, water dissociation is expected to occur easily on a cation-exchange membrane. On the contrary, experiments show that water dissociation on a cation-exchange membrane generally tends to be suppressed [4–7]. However, violent water dissociation has been seen on a cation-exchange membrane placed in aqueous MgCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> or CoCl<sub>2</sub> solutions [8]. Considering the phenomena cited above, it can be concluded that the mechanism of water dissociation has not been completely clarified. This is a problem to be solved in ion-exchange membrane electro dialysis and will be discussed in this report.

**2. Theory***2.1. Water dissociation reaction in the water dissociation layer*

Water dissociation is estimated to occur in a water dissociation layer formed between an ion-exchange membrane and the boundary layer on the desalting side of the membrane as depicted in Fig. 1. Under an unapplied electrical potential field, water dissociation is an equilibrium reaction as shown in Eq. (1) [9].



When an electrical potential field is applied, a water splitting reaction as shown in Eq. (2) is expected to

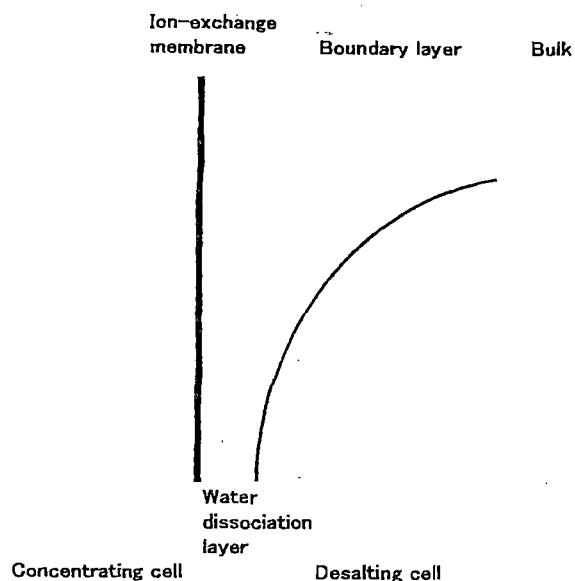


Fig. 1. Water dissociation layer formed on the desalting surface of an ion-exchange membrane.

arise. The reaction rate constant,  $k_3$ , is expected to increase along with the increase in the electrical potential gradient.



Joining Eqs. (1) and (2), the water dissociation reaction is expressed as Eq. (3).



in which the forward reaction rate constant  $k_a$  is equal to  $k_1$  at  $i = 0$ ;  $k_a = k_1$  and nearly equal to  $k_3$  at  $i > 0$ ;  $k_a \doteq k_3$  and the reverse reaction rate constant  $k_b$  is equal to  $k_2$ ;  $k_b = k_2$ .

## 2.2. Generation and transport of $\text{H}^+$ and $\text{OH}^-$ ions in the water dissociation layer

When an electrical current larger than the limiting value passes across an anion-exchange membrane placed in an ionic solution as shown in Fig. 2,  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions are generated and are transported in the water dissociation layer.  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions are generated due to the difference between the forward and

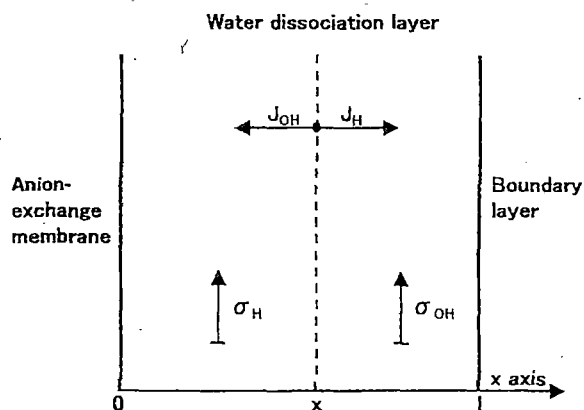


Fig. 2. Formation and transport of  $\text{H}^+$  ions and  $\text{OH}^-$  ions in the water dissociation layer.

reverse reaction rates:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{H}} &= \int_0^x (k_a C_{\text{H}_2\text{O}} - k_b C_{\text{H}} C_{\text{OH}}) dx \\ &= k_a C_{\text{H}_2\text{O}} x - k_b \int_0^x C_{\text{H}} C_{\text{OH}} dx \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{OH}} &= \int_x^l (k_a C_{\text{H}_2\text{O}} - k_b C_{\text{H}} C_{\text{OH}}) dx \\ &= k_a C_{\text{H}_2\text{O}} (l - x) - k_b \int_x^l C_{\text{H}} C_{\text{OH}} dx \end{aligned} \quad (5)$$

where  $\sigma_{\text{H}}$  is the generation rate of  $\text{H}^+$  ions at  $0 \sim x$ ;  $\sigma_{\text{OH}}$  the rate for  $\text{OH}^-$  ions at  $x \sim l$ ;  $x$  an imaginary axis drawn in the water dissociation layer;  $C_{\text{H}}$ ,  $C_{\text{OH}}$  and  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  the concentration of  $\text{H}^+$  ions,  $\text{OH}^-$  ions and  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively, at  $x$ ; and  $l$  is the thickness of the water dissociation layer.

$\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions generated are transported by electro-migration and diffusion. The transport rates (fluxes) are obtained from the Nernst-Planck equation as follows:

$$J_{\text{H}} = -D_{\text{H}} \frac{dC_{\text{H}}}{dx} - \frac{FD_{\text{H}}C_{\text{H}}}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad (6)$$

$$J_{\text{OH}} = -D_{\text{OH}} \frac{dC_{\text{OH}}}{dx} + \frac{FD_{\text{OH}}C_{\text{OH}}}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad (7)$$

where  $J_{\text{H}}$  and  $J_{\text{OH}}$  are the fluxes of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions at  $x$ ,  $D_{\text{H}}$  and  $D_{\text{OH}}$  the diffusion constants of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions,  $F$  the Faraday constant,  $R$  the gas constant,

$T$  the absolute temperature and  $\phi$  is the electrical potential.

The following formulae hold between generation and transport from the mass balance:

$$\sigma_{\text{H}} = J_{\text{H}} = \left(\frac{i}{F}\right) \eta_{\text{OH}} \quad (8)$$

$$\sigma_{\text{OH}} = -J_{\text{OH}} = \left(\frac{i}{F}\right) \eta_{\text{OH}} \quad (9)$$

where  $i$  is current density. Current efficiencies can be defined as follows:

$$\eta = \eta_{\text{H}} + \eta_{\text{OH}} = 1 - \eta_{\text{AB}} \quad (10)$$

$$\eta_{\text{AB}} = \eta_{\text{A}} + \eta_{\text{B}} \quad (11)$$

where  $\eta_{\text{H}}$ ,  $\eta_{\text{OH}}$ ,  $\eta_{\text{A}}$  and  $\eta_{\text{B}}$  are the current efficiencies at  $x$  for  $\text{H}^+$  ions,  $\text{OH}^-$  ions, cations A and anions B, respectively. The following equation which combines the generation and transport of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions in the water dissociation layer is obtained from Eqs. (4)–(9):

$$\left(\frac{i}{F}\right) \eta = k_{\text{a}} C_{\text{H}_2\text{O}} l - k_{\text{b}} \int_0^l C_{\text{H}} C_{\text{OH}} dx \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{i}{F}\right) \eta = & -D_{\text{H}} \frac{dC_{\text{H}}}{dx} - \frac{FD_{\text{H}}C_{\text{H}}}{RT} \frac{d\phi}{dx} \\ & + D_{\text{OH}} \frac{dC_{\text{OH}}}{dx} - \frac{FD_{\text{OH}}C_{\text{OH}}}{RT} \frac{d\phi}{dx} \end{aligned} \quad (13)$$

### 2.3. Concentration distribution of $\text{H}^+$ and $\text{OH}^-$ ions in the water dissociation layer

The concentrations of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions ( $C_{\text{H}}$  and  $C_{\text{OH}}$ ) can be multiplied by diffusion constants ( $D_{\text{H}}$  and  $D_{\text{OH}}$ ), respectively, in the water dissociation layer. The distributions of these quantities (the converted ionic concentrations  $X_{\text{H}}$  and  $X_{\text{OH}}$ ), are expressed as polynomials of  $x$  as follows:

$$X_{\text{H}} = D_{\text{H}} C_{\text{H}} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad (14)$$

$$X_{\text{OH}} = D_{\text{OH}} C_{\text{OH}} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n (l-x)^n \quad (15)$$

From Eqs. (13)–(15) we obtain:

$$\left(\frac{i}{F}\right) \eta = -\frac{dX_{\text{H}}}{dx} + KX_{\text{H}} + \frac{dX_{\text{OH}}}{dx} + KX_{\text{OH}} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{i}{F}\right) \eta = & \sum_{n=0}^{\infty} \{K[a_n x^n + b_n (l-x)^n] \\ & - (n+1)[a_{n+1} x^n + b_{n+1} (l-x)^n]\} \end{aligned} \quad (17)$$

where  $K$  is the converted electrical potential gradient given by

$$K = -\frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} = \frac{F}{RT} \nu i \quad (18)$$

where  $\nu$  is specific electrical resistance of the water dissociation layer. Above the limiting current density,  $\eta$  increases as  $k_{\text{a}}$  and  $d\phi/dx$  in Eqs. (12) and (13) increase. These increases are shown as the increases of  $d\phi/dx$ ,  $K$  and  $\nu$  in Eqs. (16) and (18).

Eq. (17) indicates that  $(i/F)\eta$  should be independent of  $x$ . Therefore, with the exception of the first term, all other terms in the polynomials in Eq. (17) can be regarded as zero; setting  $n = 0$  in the first term

$$\left(\frac{i}{F}\right) \eta = K(a_0 + b_0) - (a_1 + b_1) \quad (19)$$

Setting  $n = 1, 2, 3, \dots$ , in all other terms

$$\begin{aligned} K = & 2 \frac{a_2 x + b_2 (l-x)}{a_1 x + b_1 (l-x)} \\ = & 3 \frac{a_3 x^2 + b_3 (l-x)^2}{a_2 x^2 + b_2 (l-x)^2} = \dots \\ = & (n+1) \frac{a_{n+1} x^n + b_{n+1} (l-x)^n}{a_n x^n + b_n (l-x)^n} = \dots \end{aligned} \quad (20)$$

Substituting  $x = l$  in Eq. (20), we arrive at

$$\begin{aligned} K = & 2 \left(\frac{a_2}{a_1}\right) = 3 \left(\frac{a_3}{a_2}\right) = \dots \\ = & (n+1) \left(\frac{a_{n+1}}{a_n}\right) = \dots \end{aligned} \quad (21)$$

From Eq. (21), the coefficients in the polynomials can be obtained as follows:

$$\begin{aligned}
 a_2 &= \left(\frac{K}{2}\right) a_1 = \left(\frac{K}{2!}\right) a_1 \\
 a_3 &= \left(\frac{K}{3}\right) a_2 = \left(\frac{K^2}{3!}\right) a_1 \\
 &\vdots \\
 a_n &= \left(\frac{K}{n}\right) a_{n-1} = \left(\frac{K^{n-1}}{n!}\right) a_1
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

In the same way, substituting  $x = 0$  in Eq. (20), we get

$$\begin{aligned}
 K &= 2 \left(\frac{b_2}{b_1}\right) = 3 \left(\frac{b_3}{b_2}\right) = \dots \\
 &= (n+1) \left(\frac{b_{n+1}}{b_n}\right) = \dots
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

$$\begin{aligned}
 b_2 &= \left(\frac{K}{2}\right) b_1 = \left(\frac{K}{2!}\right) b_1 \\
 b_3 &= \left(\frac{K}{3}\right) b_2 = \left(\frac{K^2}{3!}\right) b_1 \\
 &\vdots \\
 b_n &= \left(\frac{K}{n}\right) b_{n-1} = \left(\frac{K^{n-1}}{n!}\right) b_1
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Using Eqs. (22) and (24), Eqs. (14) and (15) can be simplified as

$$\begin{aligned}
 X_H &= a_0 + \left(\frac{a_1}{K}\right) \left(\frac{Kx}{1!} + \frac{K^2x^2}{2!} + \dots + \frac{K^n x^n}{n!} + \dots\right) \\
 &= a_0 + \left(\frac{a_1}{K}\right) [\exp(Kx) - 1]
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

$$\begin{aligned}
 X_{OH} &= b_0 + \left(\frac{b_1}{K}\right) \left(\frac{K(l-x)}{1!} + \frac{K^2(l-x)^2}{2!} + \dots \right. \\
 &\quad \left. + \frac{K^n(l-x)^n}{n!} + \dots\right) = b_0 + \left(\frac{b_1}{K}\right) \\
 &\quad \times [\exp\{K(l-x)\} - 1]
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

Further, in order to eliminate the coefficients of the polynomials remaining in Eqs. (25) and (26), the distribution of  $X_H$  and  $X_{OH}$  in the water dissociation layer are depicted as the model shown in Fig. 3.  $X'_H$  and  $X'_{OH}$  are  $X_H$  and  $X_{OH}$  at  $x = 0$ ;  $X''_H$  and  $X''_{OH}$  are these at  $x = l$ . Setting  $S$  as the converted ionic product of  $H^+$  and  $OH^-$  ions at the outside of the water dissociation layer, the following relation is obtained between these values:

$$\begin{aligned}
 X'_H X'_{OH} &= X''_H X''_{OH} = X^{\circ}_H X^{\circ}_{OH} = D_H D_{OH} C^{\circ}_H C^{\circ}_{OH} \\
 &= S > X_H X_{OH} = D_H D_{OH} C_H C_{OH}
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

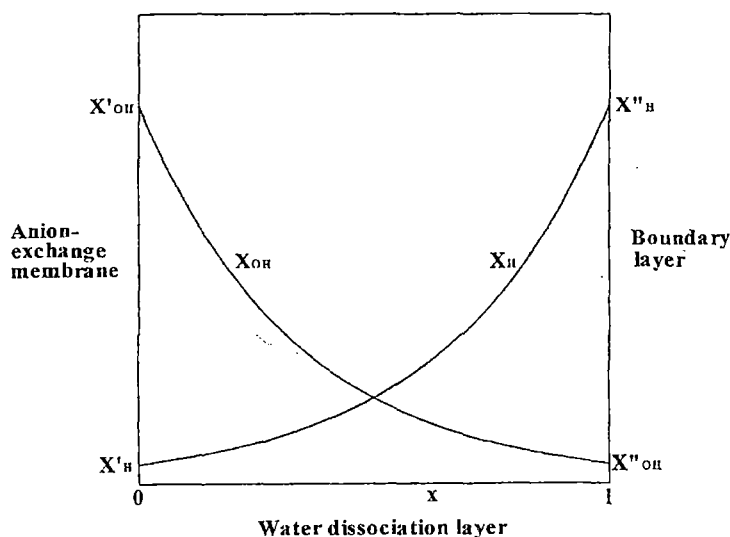


Fig. 3. Distribution of  $X_H$  and  $X_{OH}$  in the water dissociation layer (model).



$X_{\text{H}}^{\circ}$ ,  $X_{\text{OH}}^{\circ}$ ,  $C_{\text{H}}^{\circ}$  and  $C_{\text{OH}}^{\circ}$  are  $X_{\text{H}}$ ,  $X_{\text{OH}}$ ,  $C_{\text{H}}$  and  $C_{\text{OH}}$  at the outside of the water dissociation layer, respectively. Whereupon, using Eq. (27), the ratio of the concentration of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions at  $x = 0$  and  $x = l$  is defined as

$$m = \frac{X_{\text{H}}''}{X_{\text{H}}'} = \frac{X_{\text{OH}}'}{X_{\text{OH}}''} \quad (28)$$

The quantity of  $\text{H}^+$  ions generated in the water dissociation layer is equal the quantity of  $\text{OH}^-$  ions, and the contributions of  $\text{H}^+$  ions and  $\text{OH}^-$  ions in Eq. (16) are equivalent to each other. Accordingly, the following equations are obtained from Eqs. (27) and (28).

$$X_{\text{H}}' = X_{\text{OH}}'' = \sqrt{\frac{S}{m}} \quad (29)$$

$$X_{\text{OH}}' = X_{\text{H}}'' = \sqrt{mS} \quad (30)$$

Using Eqs. (29) and (30), the coefficient remaining in Eqs. (25) and (26) can be replaced by  $m$  as shown in Eqs. (31) and (32).

$$X_{\text{H}} = \sqrt{mS} \left[ \frac{1}{m} + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \frac{\exp(Kx) - 1}{\exp(Kl) - 1} \right] \quad (31)$$

$$X_{\text{OH}} = \sqrt{mS} \left[ \frac{1}{m} + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \frac{\exp K(l-x) - 1}{\exp(Kl) - 1} \right] \quad (32)$$

In Eqs. (31) and (32),  $Kl$  and  $m$  increase as,  $i$  increases above the limiting current density. So, we define the ratio of  $\ln m$  to  $Kl$  by

$$r = \frac{\ln m}{Kl} \quad (33)$$

The phenomenological meaning of  $r$  is given by Eq. (34) [10].

$$r = \frac{\text{thickness of the region in which the concentration of } \text{H}^+ \text{ and } \text{OH}^- \text{ ions change}}{\text{thickness of the water dissociation layer}} \quad (34)$$

We can substitute  $r = 1$ , because the concentration of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions changes all within the water dissociation layer, so that Eq. (33) is

$$m = \exp(Kl) \quad (35)$$

Substituting  $X_{\text{H}} = D_{\text{H}}C_{\text{H}}$ ,  $X_{\text{OH}} = D_{\text{OH}}C_{\text{OH}}$ ,  $S = D_{\text{H}}D_{\text{OH}}C_{\text{H}}^{\circ}C_{\text{OH}}^{\circ}$ , Eqs. (18) and (35) into Eqs. (31) and (32), we obtain the distribution of  $C_{\text{H}}$  and  $C_{\text{OH}}$  in the

water dissociation layer:

$$C_{\text{H}} = \sqrt{\frac{D_{\text{OH}}}{D_{\text{H}}}} C_{\text{H}}^{\circ} C_{\text{OH}}^{\circ} \exp \left\{ \left( \frac{F}{2RT} \right) i \nu l \right\} \times \left[ \exp \left\{ - \left( \frac{F}{RT} \right) i \nu l \right\} + \left[ 1 - \exp \left\{ \left( - \frac{F}{RT} \right) i \nu l \right\} \right] \times \frac{\exp \{ (F/RT) i \nu l \xi \} - 1}{\exp \{ (F/RT) i \nu l \} - 1} \right] \quad (36)$$

$$C_{\text{OH}} = \sqrt{\frac{D_{\text{H}}}{D_{\text{OH}}}} C_{\text{H}}^{\circ} C_{\text{OH}}^{\circ} \exp \left\{ \left( \frac{F}{2RT} \right) i \nu l \right\} \times \left[ \exp \left\{ - \left( \frac{F}{RT} \right) i \nu l \right\} + \left[ 1 - \exp \left\{ \left( - \frac{F}{RT} \right) i \nu l \right\} \right] \times \frac{\exp \{ (F/RT) i \nu l (1 - \xi) \} - 1}{\exp \{ (F/RT) i \nu l \} - 1} \right] \quad (37)$$

where  $\xi = x/l$ .

#### 2.4. The relationship between current density and solution pH

When water dissociation occurs in the water dissociation layer and solution pH reaches a steady value, pH on the desalting side of an anion-exchange membrane,  $\text{pH}_{\text{de}}$ , is obtained by setting  $\xi = 1$  in Eq. (36):

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{de}} &= -\log C_{\text{H}}(\xi = 1) \\ &= -\log \left[ \frac{D_{\text{OH}}}{D_{\text{H}}} C_{\text{H}}^{\circ} C_{\text{OH}}^{\circ} \exp \left\{ \left( \frac{F}{RT} \right) i \nu l \right\} \right] \end{aligned} \quad (38)$$

At the same time, pH on the concentrating side,  $\text{pH}_{\text{con}}$ , is obtained by setting  $\xi = 0$  in Eq. (37):

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{con}} &= 14 + \log C_{\text{OH}}(\xi = 0) \\ &= 14 + \log \left[ \frac{D_{\text{H}}}{D_{\text{OH}}} C_{\text{H}}^{\circ} C_{\text{OH}}^{\circ} \exp \left\{ \left( \frac{F}{RT} \right) i \nu l \right\} \right] \end{aligned} \quad (39)$$

Using Eqs. (38) and (39), we can examine current density versus solution pH curves obtained by experimental electro dialysis.

### 2.5. Current efficiency of $H^+$ and $OH^-$ ions generated in the water dissociation layer

For obtaining current efficiency of  $H^+$  and  $OH^-$  ions,  $\eta$ , using Eq. (12), we must know  $\int_0^l C_H C_{OH} dx$ , which is calculated by multiplying Eq. (36) by Eq. (37) and integrating them as follows:

$$\begin{aligned} \int_0^l C_H C_{OH} dx &= \int_0^l C_H^{\circ} C_{OH}^{\circ} \exp \left\{ 2 \left( \frac{F}{RT} \right) i v l \right\} \\ &\quad \times \left[ \frac{1 - \exp \{ -(F/RT) i v l \}}{\exp \{ (F/RT) i v l \} - 1} \right]^2 dx \\ &= C_H^{\circ} C_{OH}^{\circ} \exp \left\{ 2 \left( \frac{F}{RT} \right) i v l \right\} \\ &\quad \times \left[ \frac{1 - \exp \{ -(F/RT) i v l \}}{\exp \{ (F/RT) i v l \} - 1} \right]^2 l \quad (40) \end{aligned}$$

Substituting Eq. (40) into Eq. (12),  $\eta$  is introduced in simple form

$$\eta = F (k_a C_{H_2O} - k_b C_H^{\circ} C_{OH}^{\circ}) \left( \frac{l}{i} \right) \quad (41)$$

## 3. Experimental

### 3.1. Measurement of water dissociation on the desalting surface of an ion-exchange membrane

Fig. 4(a) and (b) illustrate the apparatus for measuring water dissociation on an anion-exchange membrane  $A^*$  and a cation-exchange membrane  $K^*$ , respectively. Aciplex K-102 and A-102 membranes were integrated in the apparatus. The effective membrane areas of membranes  $A^*$  and  $K^*$  were reduced to  $0.264 \text{ cm}^2$  by a gasket, so that water dissociation on these membranes would occur more easily than on the other membranes. D and C are the desalting cell and concentrating cell, respectively. If an electrical current passes across  $A^*$  or  $K^*$ , the ionic concentration changes in D are small, but the ionic concentration in the boundary layer formed on  $A^*$

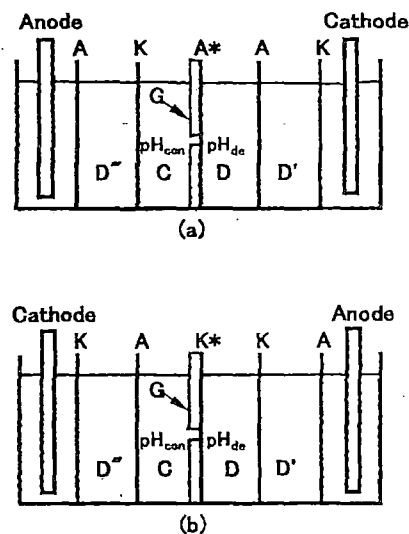


Fig. 4. Electrolytic apparatus for measuring water dissociation (K: cation-exchange membrane, A: anion-exchange membrane, D: desalting cell, C: concentrating cell, G: gasket).

or  $K^*$  decreases steadily owing to concentration polarization and water dissociation takes place above the limiting current density. A  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  aqueous solution of several chlorides or  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  aqueous solution of several sodium salts were supplied to D by a pump at the rate of  $0.1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . This  $1 \text{ eq dm}^{-3}$  aqueous solutions of the same electrolytes which were supplied to D were added into  $D'$ . Aqueous  $1 \text{ eq dm}^{-3}$  NaCl solutions were into C ( $5 \text{ cm}^3$ ) and  $D''$  as well. Electrolyte diffusion from C to D or  $D'$  to D is considered to be negligible, because the diffusion constant of the membranes is low. Aqueous  $1 \text{ eq dm}^{-3}$  NaCl solutions were also supplied to electrode cells.

After these preparations, an electrical current was passed for 10 min between Ag/AgCl electrodes. When water dissociation takes place on the surface of  $A^*$  or  $K^*$  in D,  $H^+$  and  $OH^-$  ions generated are transported into C and accumulate there. Solution pH of the NaCl solution in C was confirmed almost steady, 10 min after applying the electrical current. This electro dialysis procedure was repeated changing the current densities incrementally. Current efficiencies of  $H^+$  and  $OH^-$  ions were calculated from the measurement of pH changes in the solution in C.

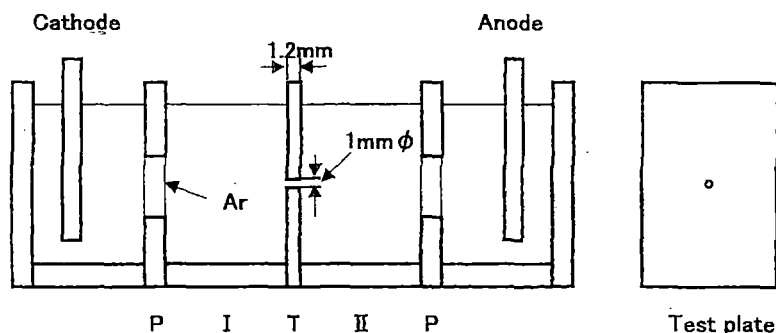


Fig. 5. Experimental apparatus for observing the intensity of water dissociation reaction in a diluted electrolyte concentration solution placed in a high electrical potential field (T: test plate, I: cell I, II: cell II, P: partition, Ar: agar).

### 3.2. Measurement of water dissociation arising in electrolyte solutions placed in a high electrical potential field

An electroalytic apparatus consisting of cells I and II was assembled as shown in Fig. 5. A poly vinyl chloride test plate T in which a small hole (diameter 1 mm, length 1.2 mm) was bored at the center was put between cells I and II. A hole was bored in a poly vinyl chloride partition P (thickness 12 mm), and agar made with a  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  electrolyte solution was inserted in the hole then was allowed to solidify. These partitions P were put between an electrode cell and cell I, and an electrode cell and cell II. A  $5 \text{ cm}^3$  of the various diluted electrolyte solutions ( $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  and  $10^{-5} \text{ eq dm}^{-3}$ ) were added to cells I and II with one

or two drops of pH indicators (methyl red and bromo thymol blue). Electrolysis was performed applying an electrical potential of about 500 V to both ends of the small hole in the test plate. The potential gradient in the hole was estimated to be about  $4000 \text{ V cm}^{-1}$ . The water dissociation taking place in the hole in the plate was observed by the color changes of the pH indicators.

### 3.3. Synthesis of ion-exchange membranes and measurement of ion-exchange capacity and water content of the membranes

A high density polyethylene film of  $100 \mu\text{m}$  thickness was irradiated with 200 kGy electron beams under nitrogen gas and free radicals were formed in

Table 1  
Mixing ratio of each components and reaction times in graft polymerization

Number	Membrane	Ratio of reaction component (wt.%)				Reaction time (h)
		St	CMC	DVB	Bz	
1	K	80			20	0.25
	A		30		70	3
2	K	80			20	1
	A		70		30	2
3	K	37		3	60	2
	A		65	5	30	4
4	K	60			40	1
	A		30		70	3
5	K	36		4	36	2
	A		65	5	30	7

K: cation-exchange membrane, A: anion-exchange membrane, St: styrene, CMS: chloro methyl styrene, DVB: divinyl benzene, Bz: benzene.

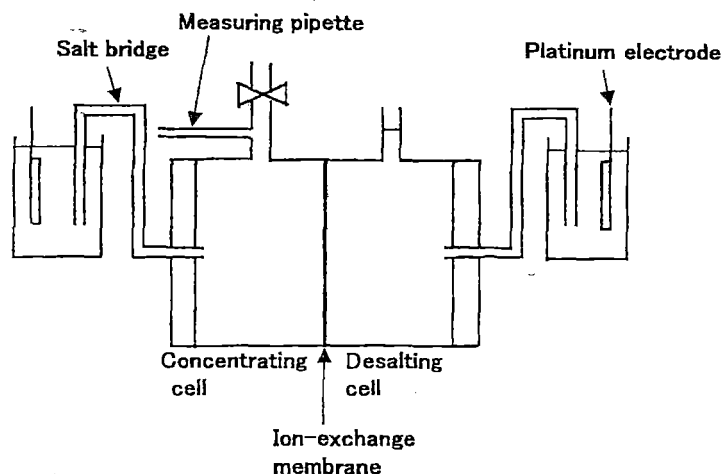


Fig. 6. Apparatus for measuring electro-osmotic coefficient of an ion-exchange membrane.

the film. The irradiated film was put into a glass ampoule which was evacuated. Then, a mixed solution of styrene (or chloromethyl styrene), benzene (swelling solution) and divinyl benzene (cross linking agent), which had been deaerated by nitrogen gas was introduced into the ampoule and graft polymerization was carried out at 50 °C. The mixing ratio of each components and reaction times are shown in Table 1. After the polymerization, the film was washed repeatedly with benzene and methanol and was dried under a vacuum. The styrene grafted film was put into a 10% chlorosulfonic acid solution of dichloro methane at 0–2 °C for 1 h. After sulfonation, a cation-exchange membrane was obtained by washing completely with methanol and distilled water [11]. The chloromethylstyrene grafted film was put into a 10% trimethyl amine aqueous solution at 50 °C for 1 h. After quaternization, an anion-exchange membrane was obtained by washing repeatedly with distilled water [11]. Ion-exchange capacity and water content of ion-exchange membranes were measured using the standard method cited in the previous report [12].

### 3.4. Measurement of electro-osmotic coefficient and osmotic coefficient of ion-exchange membranes

#### 3.4.1. Electro-osmotic coefficient

An ion-exchange membrane (number 3 in Table 1) was integrated into a two cell type apparatus as shown

in Fig. 6. Effective membrane area was adjusted to 3.0 cm<sup>2</sup>. About 35 cm<sup>3</sup> of 0.5, 1.5 or 2.5 eq dm<sup>-3</sup> NaCl solutions were added to a desalting and concentrating cell and maintained at 25 °C. Platinum electrodes were connected to salt bridges in which agar solidified with a saturated NaCl solution was inserted. An electrical current of 2 A dm<sup>-2</sup> was passed for 60 min across the ion-exchange membrane. Electro-osmotic coefficient  $\beta$  was measured from the changes in volume of solution in a measuring pipette owing to the electro-osmotic flow across the membrane.

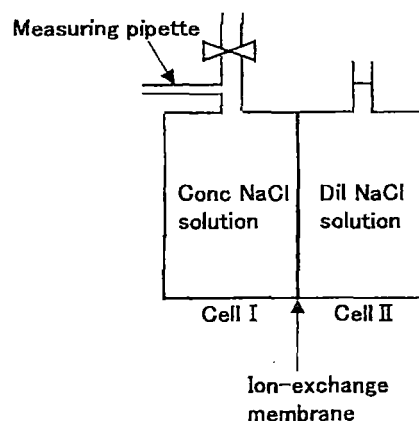


Fig. 7. Apparatus for measuring osmotic coefficient of an ion-exchange membrane.

### 3.4.2. Osmotic coefficient

A  $0.5 \text{ eq dm}^{-3}$  NaCl solution was added to cell I and a  $1.5$  or a  $2.5 \text{ eq dm}^{-3}$  NaCl solution added to cell II in the apparatus indicated in Fig. 7. An ion-exchange membrane (number 3 in Table 1, effective membrane area:  $3.14 \text{ cm}^2$ ) was placed between cells I and II. Temperature was maintained at  $10$ ,  $25$  or  $40^\circ\text{C}$ . Osmotic coefficient  $K_W$  was measured from the changes in volume of the solution in the measuring pipette for  $100 \text{ min}$ .

## 4. Results

### 4.1. Solution pH in a concentrated solution

Solution pH in C,  $\text{pH}_{\text{con}}$ , measured in the experiment cited in Section 3.1 was plotted against current density as shown in Fig. 8 (Na salt solution) and Fig. 9 (chloride solution). The relationships between  $i$  and  $\text{pH}_{\text{con}}$  were calculated using Eq. (39), with  $D_{\text{H}} = 9.314 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_{\text{OH}} = 5.280 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $C_{\text{H}}^{\circ} C_{\text{OH}}^{\circ} = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ,  $F = 96,485 \text{ A s mol}^{-1}$ ,  $R = 8.3143 \text{ V A s K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  and  $T = 298.16 \text{ K}$ , and

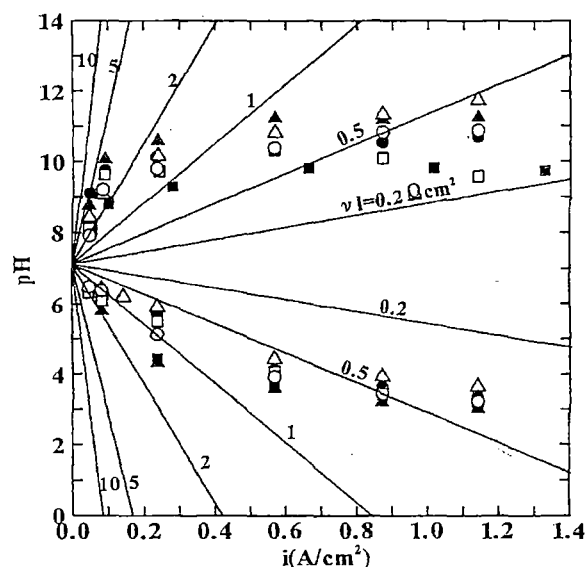


Fig. 8. Current density vs. solution pH plots in electro dialysis of  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  Na salt solutions (cation- and anion-exchange membrane) ((O) NaCl, ( $\Delta$ ) NaBr, ( $\square$ ) NaI, ( $\bullet$ ) NaNO<sub>3</sub>, ( $\blacktriangle$ ) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ( $\blacksquare$ ) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, solid lines show Eq. (39), numbers are  $\nu l$  in Eq. (39)).

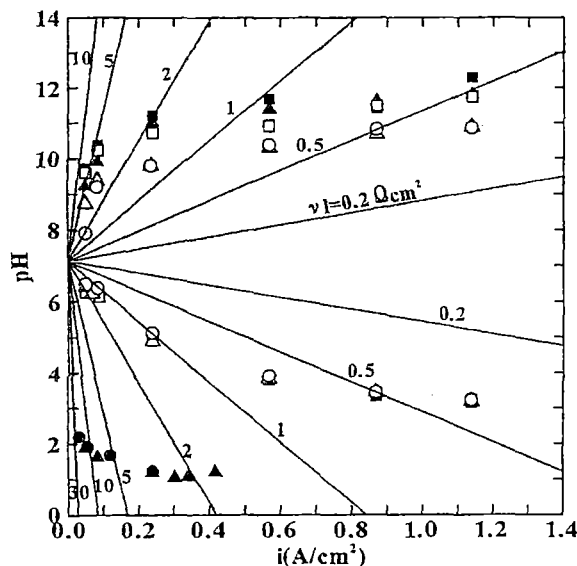


Fig. 9. Current density vs. solution pH plots in electro dialysis of  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  chloride solutions (cation- and anion-exchange membrane) ((O) NaCl, ( $\Delta$ ) KCl, ( $\square$ ) CaCl<sub>2</sub>, ( $\bullet$ ) MgCl<sub>2</sub>, ( $\blacktriangle$ ) NiCl<sub>2</sub>, ( $\blacksquare$ ) BaCl<sub>2</sub>, solid lines show Eq. (39), numbers are  $\nu l$  in Eq. (39)).

taking electrical resistance  $\nu l$  of the water dissociation layer as the parameter. Fig. 8 shows that water dissociation occurs more easily on anion-exchange membranes than on cation-exchange membranes. These phenomena have been widely observed [4–6], and as evident in Fig. 8, occur because  $\nu l$  on anion-exchange membranes is greater than that on cation-exchange membranes. The phenomena observed and illustrated in Fig. 9 are essentially the same as in Fig. 8 excepting that aqueous MgCl<sub>2</sub> or NiCl<sub>2</sub> solutions were used. In our previous report, drastic pH changes observed in the electro dialysis of a MgCl<sub>2</sub> and NiCl<sub>2</sub> solution were proved to be brought about by the formation of Mg(OH)<sub>2</sub> and Ni(OH)<sub>2</sub> crystals at the desalting surface of a cation-exchange membrane [8]. In Fig. 9, the drastic increase of  $\nu l$  is thought to be related to the crystallization of Mg(OH)<sub>2</sub> and Ni(OH)<sub>2</sub> on the desalting surface of a cation-exchange membrane.

### 4.2. Electrical current efficiency of water dissociation

Electrical current efficiencies of water dissociation  $\eta$  were measured in the experiment cited in

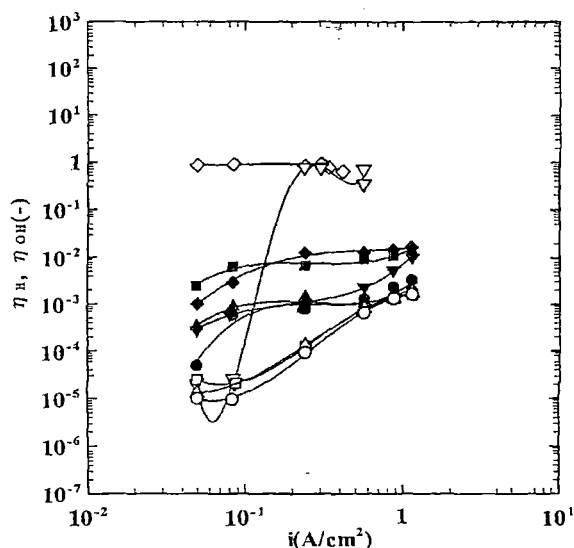


Fig. 10. Electrical current efficiency of water dissociation in electro dialysis of  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  chloride solutions (cation-exchange membrane: (○) NaCl, (△) KCl, (□) CaCl<sub>2</sub>, (▽) MgCl<sub>2</sub>, (◇) NiCl<sub>2</sub>; anion-exchange membrane: (●) NaCl, (▲) KCl, (■) CaCl<sub>2</sub>, (▼) MgCl<sub>2</sub>, (◆) NiCl<sub>2</sub>).

Section 3.1 and plotted against current density  $i$ . The plots for the anion- and cation-exchange membranes measured in  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  chloride solutions are indicated in Fig. 10. This figure shows that water dissociation on cation-exchange membranes is generally tends to be suppressed compared to the phenomenon on anion-exchange membranes. However, exceptionally violent water dissociation was recognized on a cation-exchange membrane placed in aqueous MgCl<sub>2</sub> and NiCl<sub>2</sub> solutions. It should be noted that  $\eta$  is generally small with the exception of the cation-exchange membrane placed in MgCl<sub>2</sub> and NiCl<sub>2</sub> solutions. This means that an electrical current is transported mainly by ionic electrolytes and  $\eta_{AB}$  is estimated nearly equal to 1 in Eqs. (10) and (11) above the limiting current density.

#### 4.3. Water dissociation arising in electrolyte solutions placed in a high electrical potential field

From the color changes of pH indicators observed in the experiment cited in Section 3.2, intensities of water dissociation were classified and are listed in Table 2. The table shows that violent water dissociation occurs when an MnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> or

Table 2  
Water dissociation occurred in diluted solutions placed in a high electrical potential field

Electrolyte	Concentration ( $\text{eq dm}^{-3}$ )			
	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
MnCl <sub>2</sub>	□	○	○	○
CoCl <sub>2</sub>	□	○	○	□
MgCl <sub>2</sub>	□	○	○	△
NiCl <sub>2</sub>	□	□	○	○
AlCl <sub>3</sub>	□	□	△	×
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	□	□	△	×
CuCl <sub>2</sub>	□	□	△	×
ZnCl <sub>2</sub>	□	□	△	×
NaBr	□	□	△	×
NaI	□	□	△	×
NaNO <sub>3</sub>	□	□	△	×
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	□	□	△	×
LiCl	□	□	×	×
NaCl	□	□	×	×
CaCl <sub>2</sub>	□	□	×	×
BaCl <sub>2</sub>	□	□	×	×
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	□	□	×	×
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	□	△	△	×
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl	□	△	△	×
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·SO <sub>3</sub> Na	□	△	△	×
KCl	□	△	×	×
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	□	△	×	×

The symbols stand for: (○) violent, (□) mild, (△) extremely mild, (×) not occurred.

an MgCl<sub>2</sub> solution is electro dialyzed. This is because moderate water dissociation arises first in the hole in the test plate then hydroxides of these electrolytes crystallize in the hole. The hydroxide crystals actually cause the violent water dissociation under conditions of low electrolyte concentration and high electrical potential in the hole. In the electro dialysis of the other electrolyte solutions, violent water dissociation did not occur. However, mild or extremely mild water dissociation did take place when a  $10^{-3}$ , a  $10^{-4}$  or a  $10^{-5} \text{ eq dm}^{-3}$  electrolyte solution were electro dialyzed. These phenomena reveal that water splitting reaction (Eq. (2)) occurs and  $k_3$  increases in electrolyte concentrations less than  $10^{-3} \text{ eq dm}^{-3}$  when an electrical potential of 500 V is applied to both ends of the hole. Such an enhanced water dissociation is based on the so-called second Wien effect which describes the influence of a strong electrical field in the hole on the water dissociation reaction. Simons had reported that the water dissociation is brought

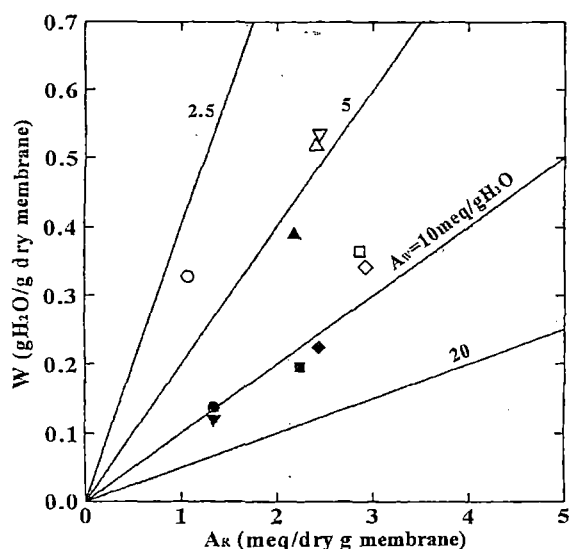


Fig. 11. Relationship between ion-exchange capacity and water content of an ion-exchange membrane. These are the plots for the sum numbers 1,2,3,4 and 5 in Table 1 respectively; cation-exchange membranes: (○), (△), (□), (▽), (◇); anion-exchange membranes: (●), (▲), (■), (▼), (◆).

about by amines in an anion-exchange membrane [b]. Inspecting Table 2, however,  $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$  does not cause the violent water dissociation.

#### 4.4. Ion-exchange capacity and water content of an ion-exchange membrane

Water content  $W$  measured in the experiment cited in Section 3.3 is plotted against ion-exchange capacity  $A_R$  and shown in Fig. 11 with the lines indicating the concentration of ion-exchange groups  $A_W = A_R/W$ . The figure shows that  $W$  of an anion-exchange membrane is lower than that of a cation-exchange membrane.

#### 4.5. Electro-osmotic coefficient and osmotic coefficient of an ion-exchange membrane

Electro-osmotic coefficient  $\beta$  measured in the experiment cited in Section 3.4 is plotted against NaCl concentration and shown in Fig. 12. Osmotic coefficient  $K_W$  is also plotted against temperature and indicated in Fig. 13. Both figures show that  $\beta$  and  $K_W$  of an anion-exchange membrane are lower than those of a cation-exchange membrane.

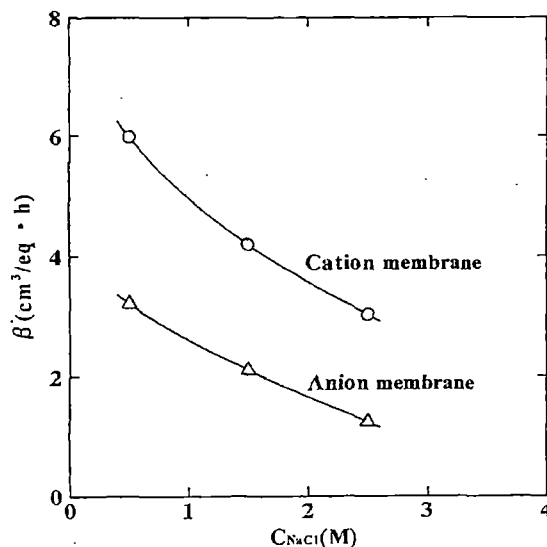


Fig. 12. Relationship between NaCl concentration and electro-osmotic coefficient of an ion-exchange membrane.

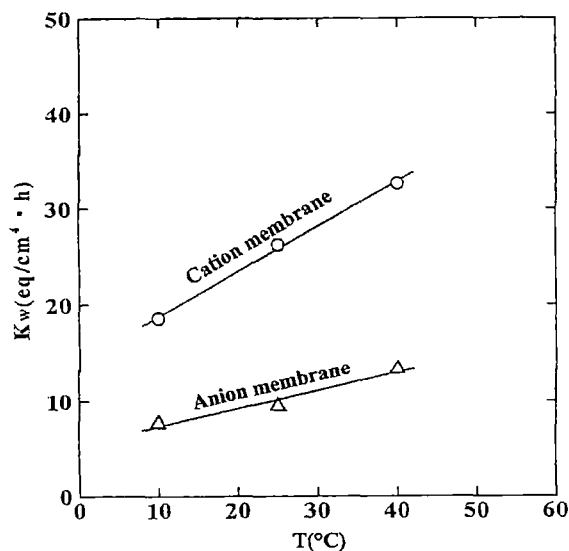


Fig. 13. Relationship between temperature and osmotic-coefficient of an ion-exchange membrane.

## 5. Discussion

### 5.1. Concentration distribution of $\text{H}^+$ and $\text{OH}^-$ ions in the water dissociation layer

Concentration of  $\text{H}^+$  ions,  $C_H$ , and  $\text{OH}^-$  ions,  $C_{OH}$ , in the water dissociation layer is calculated using

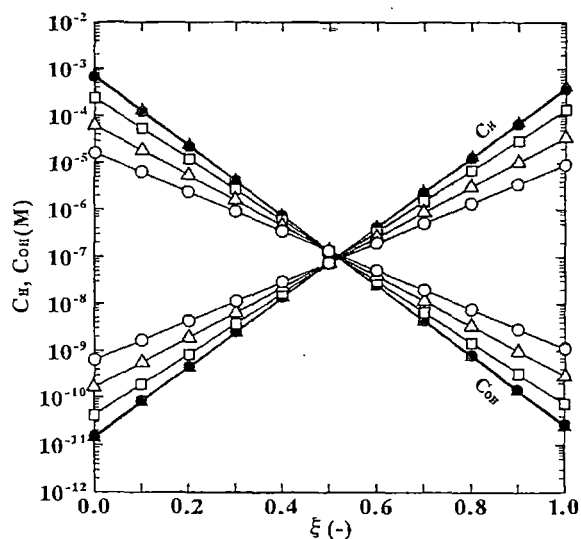


Fig. 14. Concentration distribution of  $H^+$  ions and  $OH^-$  ions in the water dissociation layer (anion-exchange membrane,  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  NaCl) ( $i \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$ : (○) 0.083, (△) 0.235, (□) 0.568, (●) 0.871, (▲) 1.140;  $\nu l \text{ (}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$ : (○) 2.950, (△) 1.343, (□) 0.678, (●) 0.502, (▲) 0.388).

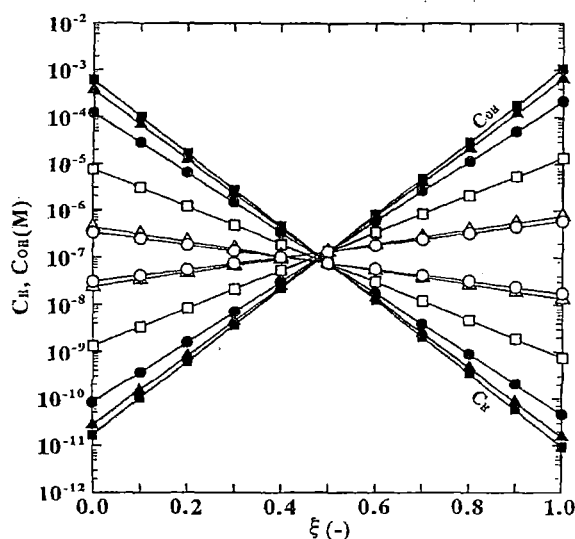


Fig. 15. Concentration distribution of  $H^+$  ions and  $OH^-$  ions in the water dissociation layer (cation-exchange membrane,  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  NaCl) ( $i \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$ : (○) 0.050, (△) 0.083, (□) 0.239, (●) 0.568, (▲) 0.871, (■) 1.140;  $\nu l \text{ (}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$ : (○) 1.522, (△) 1.070, (□) 0.992, (●) 0.669, (▲) 0.502, (■) 0.405).

Eqs. (36) and (37) with current density as the parameter. In the electro dialysis of a NaCl solution, the changes in  $C_H$  and  $C_{OH}$  in the water dissociation layer for an anion-exchange membrane are larger than those for a cation-exchange membrane as shown in Figs. 14 and 15. In the electro dialysis of a  $MgCl_2$  solution, however,  $C_H$  and  $C_{OH}$  changes for a cation-exchange membrane are larger than those for an anion-exchange membrane as shown in Figs. 16 and 17.

5.2. Electrical resistance and electrical potential difference in the water dissociation layer

Electrical resistance  $\nu l$  of the water dissociation on an anion-exchange membrane can be expressed from Eq. (39) as

$$\nu l = \frac{\text{pH}_{\text{con}} - 14 - (1/2)\log\{(D_H/D_{OH})C_H^{\circ}C_{OH}^{\circ}\}}{(F/2RT)i \log e} \tag{42}$$

Using Eq. (42), we calculate  $\nu l$  from  $i$  and  $\text{pH}_{\text{con}}$  measured in the experiment described in Section 3.1;  $i$  versus  $\nu l$  plots are shown in Fig. 18. Electrical potential difference  $\Delta V$  in the water dissociation layer is

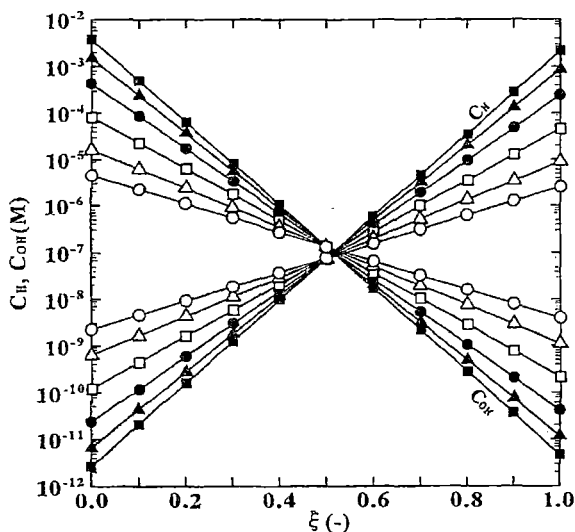


Fig. 16. Concentration distribution of  $H^+$  ions and  $OH^-$  ions in the water dissociation layer (anion-exchange membrane,  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$   $MgCl_2$ ) ( $i \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$ : (○) 0.049, (△) 0.080, (□) 0.239, (●) 0.568, (▲) 0.871, (■) 1.140;  $\nu l \text{ (}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$ : (○) 3.672, (△) 3.091, (□) 1.380, (●) 0.731, (▲) 0.551, (■) 0.463).



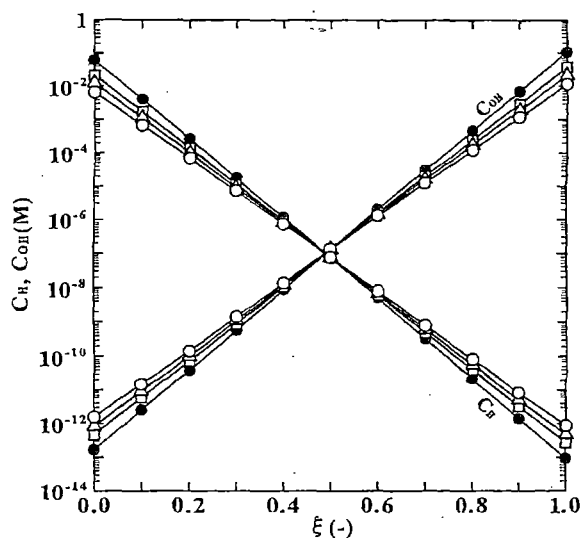


Fig. 17. Concentration distribution of  $H^+$  ions and  $OH^-$  ions in the water dissociation layer (anion-exchange membrane,  $0.1 \text{ eq dm}^{-3} \text{ MgCl}_2$ ) ( $i$  ( $A \text{ cm}^{-2}$ ): (○) 0.032, (△) 0.056, (□) 0.120, (●) 0.240;  $\nu l$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ): (○) 18.241, (△) 10.994, (□) 5.367, (●) 2.910).

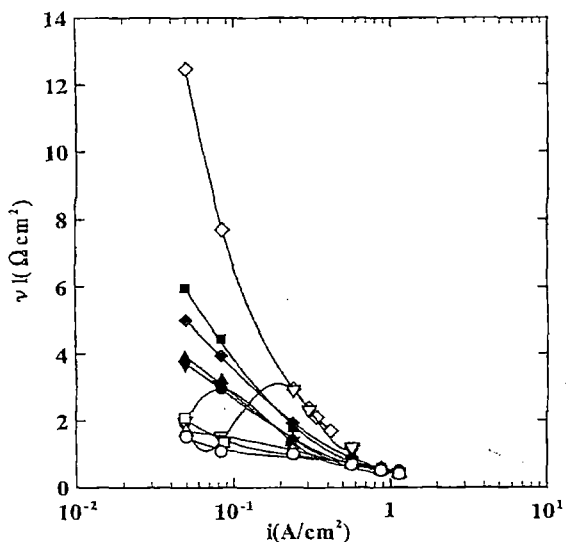


Fig. 18. Electrical resistance of a water dissociation layer in electro-dialysis of  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  chloride solutions (cation-exchange membrane: (○) NaCl, (△) KCl, (□)  $\text{CaCl}_2$ , (▽)  $\text{MgCl}_2$ , (◇)  $\text{NiCl}_2$ ; anion-exchange membrane: (●) NaCl, (▲) KCl, (■)  $\text{CaCl}_2$ , (▼)  $\text{MgCl}_2$ , (◆)  $\text{NiCl}_2$ ).

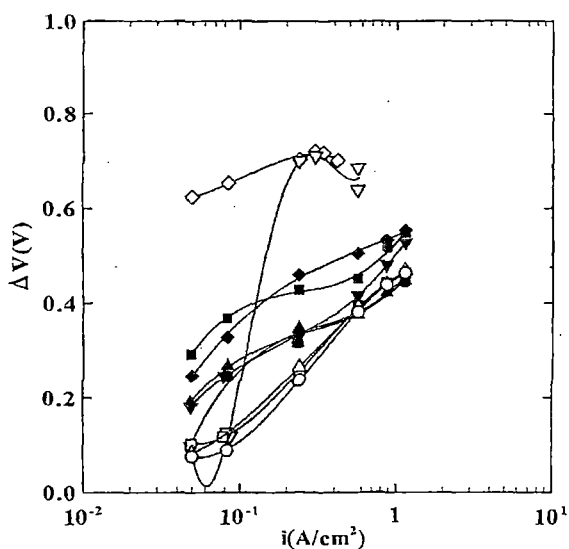


Fig. 19. Potential difference in a water dissociation layer in electro-dialysis of  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  chloride solutions (cation-exchange membrane: (○) NaCl, (△) KCl, (□)  $\text{CaCl}_2$ , (▽)  $\text{MgCl}_2$ , (◇)  $\text{NiCl}_2$ ; anion-exchange membrane: (●) NaCl, (▲) KCl, (■)  $\text{CaCl}_2$ , (▼)  $\text{MgCl}_2$ , (◆)  $\text{NiCl}_2$ ).

obtained using  $\Delta V = \nu li$ . The relations between  $i$  and  $\Delta V$  are illustrated in Fig. 19.

### 5.3. Thickness of the water dissociation layer; potential gradient and specific electrical resistance in the water dissociation layer; and forward reaction rate in the water dissociation reaction

From Eq. (41), we obtain Eq. (43) indicating forward reaction rate constant  $k_a$  in the water dissociation reaction in Eq. (3) as

$$k_a = \frac{k_b C_H^{\circ} C_{OH}^{\circ} + \eta i / Fl}{C_{H_2O}} \quad (43)$$

Electrical resistance gradient  $dV/dx$  in the water dissociation layer is

$$\frac{dV}{dx} = \frac{\nu li}{l} \quad (44)$$

Onsager had introduced  $k_a$  as Eq. (45) which shows the second Wien effect [13]:

$$k_a = k_{a,0} \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} (8b)^{-3/4} e^{(8b)^{1/2}} \quad (45)$$

$$b = \frac{9.686(dV/dx)}{\varepsilon_r/T^2} \quad (46)$$

$k_{a,0}$  is  $k_a$  at  $i = 0$ ,  $\varepsilon_r$  the relative dielectric constant of water (solvent) and  $T$  is the absolute temperature.

Substituting  $k_b = 1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}$ ,  $C_{\text{H}^+}^{\circ} C_{\text{OH}^-}^{\circ} = 10^{-20} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-6}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1/18.02 \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $k_{a,0} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $\varepsilon_r = 78.30$  and  $T = 298.16 \text{ K}$ , the thickness of the water dissociation layer  $l$  was calculated using Eqs. (43)–(46), and setting Eq. (43) = (45). In the process of this calculation, we obtain  $\nu$ ,  $dV/dx$  and  $k_a$ . The relationships between  $i$  and  $l$ ,  $\nu$ ,  $dV/dx$  and  $k_a$  are shown in Figs. 20–23. Fig. 20 indicates that  $l$  is generally lower on the cation-exchange membrane compared to that on the anion-exchange membrane. However,  $l$  on the cation-exchange membrane placed in  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{NiCl}_2$  solutions is exceptionally larger. Moreover, we know that the changes of  $l$  (Fig. 20) exert an influence on the changes of  $\eta$  (Fig. 10),  $\nu l$  (Fig. 18),  $\Delta V$  (Fig. 19),  $\nu$  (Fig. 21),  $dV/dx$  (Fig. 22) and  $k_a$  (Fig. 23). The decreases of  $\nu l$ ,  $\nu$  and  $dV/dx$  with the increase of  $i$  are supposedly because of the increases of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ion concentration in the water dissociation layer as shown in Figs. 14–17.

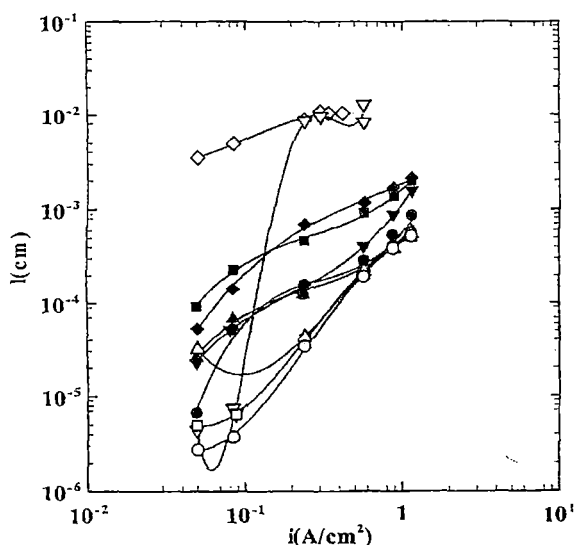


Fig. 20. Thickness of a water dissociation layer in electro dialysis of  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  chloride solutions (cation-exchange membrane: (○) NaCl, (△) KCl, (□)  $\text{CaCl}_2$ , (▽)  $\text{MgCl}_2$ , (◇)  $\text{NiCl}_2$ ; anion-exchange membrane: (●) NaCl, (▲) KCl, (■)  $\text{CaCl}_2$ , (▼)  $\text{MgCl}_2$ , (◆)  $\text{NiCl}_2$ ).

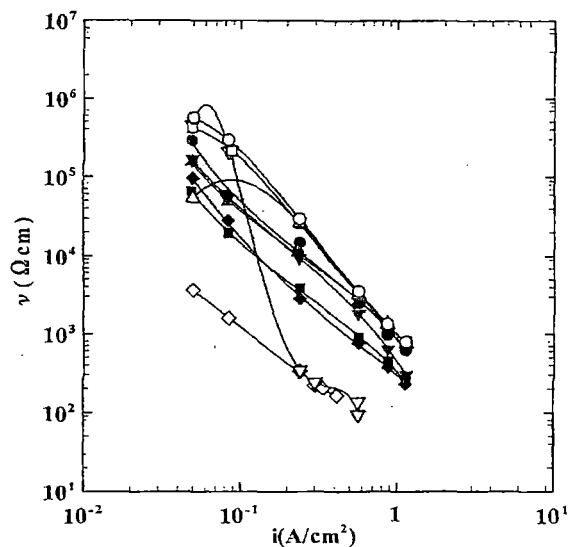


Fig. 21. Specific electrical resistance of a water dissociation layer in electro dialysis of  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  chloride solutions (cation-exchange membrane: (○) NaCl, (△) KCl, (□)  $\text{CaCl}_2$ , (▽)  $\text{MgCl}_2$ , (◇)  $\text{NiCl}_2$ ; anion-exchange membrane: (●) NaCl, (▲) KCl, (■)  $\text{CaCl}_2$ , (▼)  $\text{MgCl}_2$ , (◆)  $\text{NiCl}_2$ ).

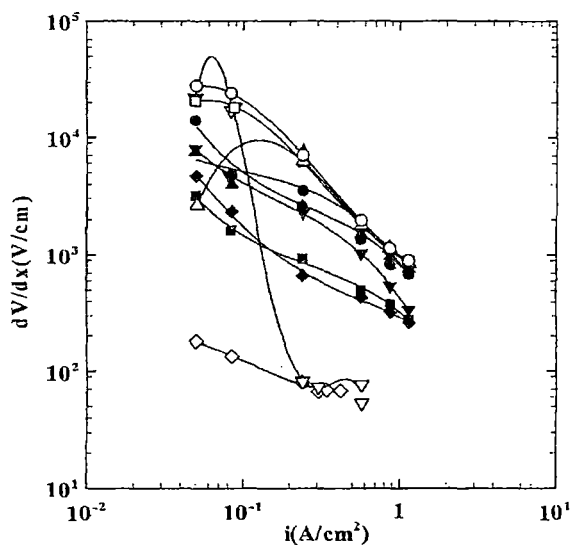


Fig. 22. Potential gradient in a water dissociation layer in electro dialysis of  $0.1 \text{ eq dm}^{-3}$  chloride solutions (cation-exchange membrane: (○) NaCl, (△) KCl, (□)  $\text{CaCl}_2$ , (▽)  $\text{MgCl}_2$ , (◇)  $\text{NiCl}_2$ ; anion-exchange membrane: (●) NaCl, (▲) KCl, (■)  $\text{CaCl}_2$ , (▼)  $\text{MgCl}_2$ , (◆)  $\text{NiCl}_2$ ).

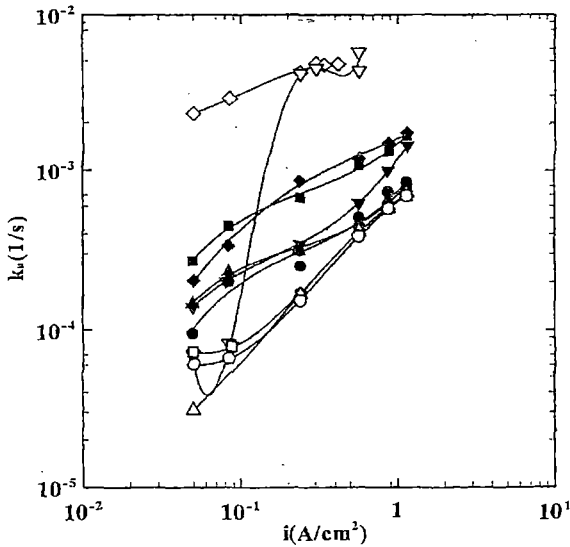


Fig. 23. Forward reaction rate constant of water dissociation in electro dialysis of 0.1 eq dm<sup>-3</sup> chloride solutions (cation-exchange membrane: (○) NaCl, (Δ) KCl, (□) CaCl<sub>2</sub>, (▽) MgCl<sub>2</sub>, (◇) NiCl<sub>2</sub>; anion-exchange membrane: (●) NaCl, (▲) KCl, (■) CaCl<sub>2</sub>, (▼) MgCl<sub>2</sub>, (◆) NiCl<sub>2</sub>).

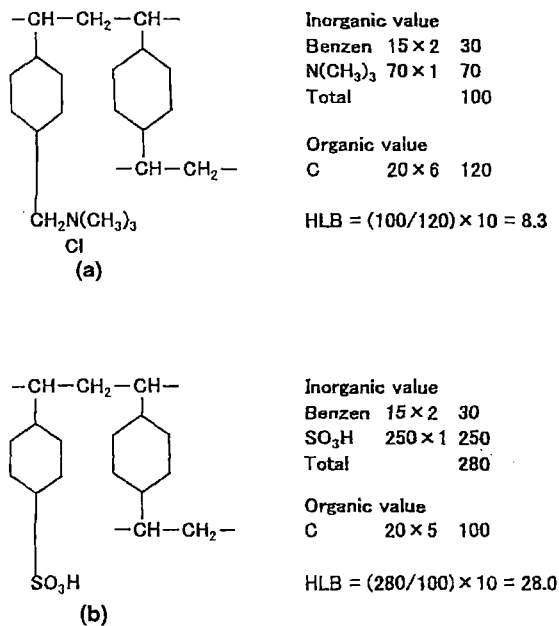


Fig. 24. HLB of ion-exchange membranes (estimation): (a) anion-exchange membrane; (b) cation-exchange membrane.

5.4. Hydrophilicity of an ion-exchange membrane and the intensity of water dissociation reaction (mechanism of water dissociation)

The intensity of the water dissociation reaction relates to the hydrophilicity of an ion-exchange membrane. It is known that the hydrophilicity of surface-active agents increases with the increase of hydrophile-lipophile balance (HLB). HLB of chemical compounds may be estimated using inorganic and organic values and becomes Eq. (47) [14].

$$HLB = \left( \frac{\text{inorganic value}}{\text{organic value}} \right) \times 10 \quad (47)$$

HLB is known to relate to the permselectivity of monovalent anions transported across ion-exchange

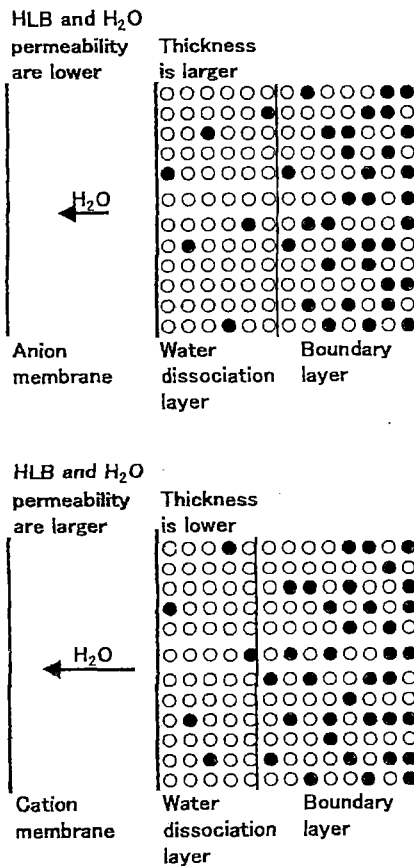


Fig. 25. Structure of a water dissociation layer formed on an anion- and a cation-exchange membrane (model): (○) water molecule, (●) ionic electrolyte.

membranes [15]. However, the relationship between HLB and water dissociation has not yet been examined.

HLB of an anion- and a cation-exchange membrane (see Fig. 24) is estimated to be 8.3 and 28.0, respectively, using Eq. (47). We understand from this that the HLB (or hydrophilic effect) is lower in an anion-exchange membrane and larger in a cation-exchange membrane. Accordingly, water content and permeability are estimated to be lower in an anion-exchange membrane and larger in a cation-exchange membrane. This is confirmed from the measurement of water content, electro-osmotic coefficient and osmotic coefficient cited in Sections 3.3, 3.4, 4.4 and 4.5 and the experimental results shown in Figs. 11–13. In this instance, the thickness of the water dissociation layer on the anion-exchange

membrane would be expected to increase owing to the accumulation of water molecules and the thickness of the water dissociation layer on the cation-exchange membrane must decrease owing to the deaccumulation of water molecules (see the experimental results (Fig. 20) and the model (Fig. 25)).

When a cation-exchange membrane is electrodi-alyzed in a  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{NiCl}_2$ ) solution,  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ions are transported into the water dissociation layer, and form  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) crystals in the layer (Fig. 26). Inorganic value of an OH group is 100 [14], so that HLB of the water dissociation layer is expected to increase due to the hydrophilic effect of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) crystals (Fig. 26). Consequently, the thickness of the water dissociation layer increases and violent water dissociation occurs. When an anion-exchange membrane is electrodi-alyzed in a  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{NiCl}_2$ ) solution,  $\text{Cl}^-$  ions are transported into the water dissociation layer (Fig. 26), but violent water dissociation does not occur because  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) crystals do not form in the layer. In this case, HLB in the water dissociation layer and the thickness of the water dissociation layer do not increase.

## 6. Conclusions

The intensity of the water dissociation reaction relates to HLB or hydrophilicity of an ion-exchange membrane or hydroxide crystals formed in the water dissociation layer.

## Acknowledgements

We wish to thank Mr. S. Matsuda and Mr. Y. Sato, the Faculty of Marine Science and Technology, Tokai University, for their assistance in the experimental work.

## References

- [1] C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz, J. Sinkovic, K.S. Spiegler, Polarization at ion-exchange membranes in electro-dialysis, *Desalination* 10 (1972) 181.
- [2] I. Rubinstein, L. Shiltman, Voltage against current curves of cation exchange membranes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 75 (1979) 231.

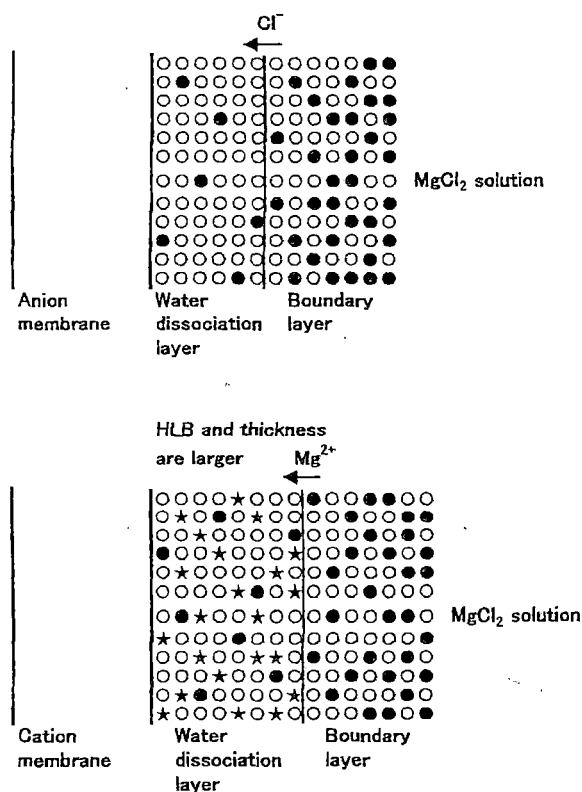


Fig. 26. Structure of a water dissociation layer formed on an anion- and a cation-exchange membrane in electrodi-alysis of a  $\text{MgCl}_2$  solution (model): (○) water molecule, (●) ionic electrolyte, (★)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  crystal.

- [3] B. Gavish, S. Lifson, Membrane polarization at high current densities, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 75 (1979) 463.
- [4] Y. Oda, T. Yawataya, Neutrality-disturbance phenomenon of membrane-solution systems, *Desalination* 5 (1968) 129.
- [5] I. Rubinstein, A diffusional model of water splitting in electro dialysis, *J. Phys. Chem.* 14 (1977) 1431.
- [6] R. Simons, Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 151.
- [7] Y. Tanaka, Concentration polarization and dissociation of water in the ion exchange membrane electro dialysis, *J. Electrochem. Jpn.* 42 (1974) 450.
- [8] Y. Tanaka, S. Matsuda, Y. Sato, M. Seno, Concentration polarization and dissociation of water in ion exchange membrane electro dialysis. III. The effects of electrolytes on the dissociation of water, *J. Electrochem. Jpn.* 50 (1982) 667.
- [9] M. Eigen, Method for investigation of ionic reactions in aqueous solutions with half-times as short as  $10^{-9}$  s, application to neutralization and hydrolysis reactions, *Discussions Faraday Soc.* 17 (1954) 194.
- [10] Y. Tanaka, M. Seno, Concentration polarization and water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis, *J. Chem. Soc., Faraday trans. I* 82 (1986) 2065.
- [11] H. Ohtaka, K. Ohkubo, M. Takeda, Y. Tanaka, T. Sogo, I. Ishigaki, Synthesis of ion-exchange membranes by radiation graft polymerization, in: *Proceedings of the Seventh Symposium on Salt*, Vol. II, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 89.
- [12] Y. Tanaka, Regularity in ion-exchange membrane characteristics and concentration of seawater, *J. Membr. Sci.* 163 (1999) 277.
- [13] L. Onsager, Deviation from Ohm's law in weak electrolytes, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 599.
- [14] R. Oda, K. Teramura, *Synthesis of Surface-Active Agents and Their Application*, Makishoten, 1960, p. 501.
- [15] T. Sata, Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electro dialysis—effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions, *J. Membr. Sci.* 167 (2000) 1.