



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“APLICACIÓN DE LA ELECTRODIÁLISIS
A LA ELIMINACIÓN DE NITRATO EN
AGUA”**

PRESENTADO POR:

ULISES MIGUEL LÓPEZ GARCÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Febrero 2005.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

IQ. ULISES MIGUEL LÓPEZ GARCÍA

DIRIGIDA POR

Dr. FEDERICO CASTAÑEDA ZALDÍVAR

SINODALES

Dr. Federico Castañeda Zaldívar.

Presidente

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa.

Secretario

Firma

Dr. Leonardo Bernal Haro.

Vocal

Firma

Dr. Francisco J. Rodríguez Valadez.

Suplente

Firma

RESUMEN

Actualmente muchos países sufren el déficit de utilizar agua con calidad para sus diferentes usos, este problema se ha incrementado por la degradación de las fuentes naturales de agua debido a la contaminación con diferentes sales resultado de las aguas residuales industriales y de agricultura. Uno de los compuestos contaminantes que exhibe una máxima preocupación entorno a la contaminación son las sales de nitrato, ya que los nitratos (NO_3^-) constituyen actualmente la principal “fuente de contaminación difusa” de las aguas, superficiales y subterráneas. La electrodiálisis en particular es un proceso que ha demostrado su fiabilidad y eficacia para remover nitratos de las aguas. En el presente trabajo inicialmente se estudia el modelamiento del flujo en el reactor, analizando los efectos del gap y flujo sobre el comportamiento del fluido, basando dicho estudio en el modelo de dispersión axial de Levenspiel, el cual predice un flujo tipo pistón en el interior del reactor. En este punto se encuentra que se está muy cerca de flujo pistón en cualquiera de las condiciones probadas de flujo y gap.

Posteriormente se realiza la caracterización in-situ mediante espectroscopia de impedancia de las membranas de intercambio iónico durante el proceso de electrodiálisis. Se muestra, la potencialidad de la impedancia para poner en evidencia procesos interferentes no detectables por técnicas electroquímicas convencionales.

Finalmente se estudia el proceso de electrodiálisis para nueve de las combinaciones de membranas obtenidas, con la finalidad de comparar cada par de membranas en términos de la remoción de los iones presentes, concluyendo que la combinación de membrana más eficaz en la eliminación del ion nitrato y ion sodio, es la combinación CMV-AMV, de todas las combinaciones de membranas estudiadas en este trabajo.

ABSTRACT

In our days, many countries suffer for the need of natural resources of water to be used in different ways, this problem is getting even worse by the degeneration of natural sources with the salts coming from industrial pollution and agriculture. Some of the most important and harmful compounds are nitrates (NO_3^-), they exhibit the principal "source of diffusional pollution" of waters, both surface water and groundwater. Electrodialysis process proved to be very useful to eliminate nitrates from sources of polluted waters. In this work we studied the modeling of the fluent waters within the reactor, analyzing both gap and flow effects over the fluid nature. Using the axial modeling of Levenspiel, which predicts a piston flow in the reactor. In this part we can see that for any flow and gap, the fluid resembles to a piston flow.

Then we continue with the in-situ characterization of the ionic exchange membranes using impedance spectroscopy during the electrodialysis processes, this method we can observe many interferential phenomena which aren't seen with other electrochemical techniques.

Finally we studied the electrodialysis process for nine combinations of membranes to be compared with every single pair of this in terms of ions removal efficiency, this conclusion shows that the pair CMV-AMV has the best nitrate and sodium ions removal of all the combinations studied in this project.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ S.C), bajo la
dirección del Dr. Federico Castañeda Zaldívar**

*Este trabajo lo dedico a los tres pilares en mí vida, a Dios por no abandonarme nunca y ayudarme a confiar mas en mí.....a mis padres con todo mi amor, admiración y respeto porque sin ustedes nunca hubiese podido lograr este sueño tan anhelado.....y a ti Irma por amarme y ayudarme a vivir mejor cada día, por enseñarme amar y estar ahí siempre.....nunca podré agradecer tanto amor.
Solo espero recompensar todo lo que me han dado....eternamente estaré agradecido, los amo.*

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por la hermosa vida que me brindas, por cuidarme y por estar ahí en otro proyecto más en mi vida.

A mis padres que amo, respeto y valoro por darme tanto, por enseñarme a ser un hombre de bien...por siempre estar en las buenas y en las malas a mí lado.....nunca podré agradecer tanto...solo espero tener la suficiente vida para devolver con creces todo lo que me han dado. Nunca olviden que aquel niño grosero que les saco canas verdes los ama y siempre piensa en ustedes, ha cada día intento ser mejor para que ustedes estén orgullosos de mí y espero en Dios nunca de los nunca defraudarlos.....eternamente gracias.

A ti Irma porque sin ti yo no hubiese podido seguir adelante, a ti por enseñarme amar y saber que el amor es libertad, comprensión, confianza y apoyo; tu devolviste ese deseo de vivir.....llegaste y te apropiaste de mi vida llenándola de luz y felicidad, y ahora eres parte indispensable en mí...sin ti este sueño no hubiese podido concluir, pero juntos lo logramos.

A mis hermanos que quiero y que siempre han estado conmigo a Miryam, Ibeth, Omar, Lennin y al pequeño duende que es mi hermanito y sobrino Omarcito.

Muy especialmente a Alejandra y Aarón por acogerme en sus brazos y brindarme todo su cariño y apoyo.....gracias por todo los quiero mucho.

A toda la cerillada y a todos los García....o sea a toda esta bella familia que Dios me dio.

Aquellos amigos y compañeros que estuvieron conmigo en las buenas y en las malas, a Irma, Johan, Aarón, Alejandra, Fabián, Rodo, Jocsan, Daniel, Beto, Idalid, Diana, Sandra, Merith, Estela, Janet, Cuara, Vidrios, Lupita, Jorge, Tamayín, Víctor Vega, Kiko, Kika, Axel, Chava, Puma, Lorena, Brenda, Lety, Elena, Alondra, Juan Manuel, Juan, Erica y a ustedes Chalio y Cuic que sé que me miran desde el cielo.

A mi asesor Dr. Federico Castañeda Zaldívar por todo su apoyo y comprensión durante la realización de este proyecto, aunque tarde lo comprendí ahora sé el bien que hizo en mí, por enseñarme a ser independiente y valerme por mí mismo.

Un agradecimiento muy especial al Dr. René Antaño López por su incondicional colaboración y comprensión durante la realización de este proyecto, por creer en mí cuando muchos no lo hicieron, para usted mi admiración y respeto.

A Daniel Beltrán Suárez y Juan Carlos Olvera Chacón por su ayuda y colaboración en este proyecto. Y ante todo por su amistad.

A Lupita Olvera, Isabel Mendoza, Dr. Gabriel Trejo, Dr. Jesús Pérez Bueno, Alfredo Ramírez y Luis Ramírez, por su ayuda durante la realización de este proyecto.

A mis maestros al Dr. Yunny Meas Vong, Dr. Luis Godínez, Gabriel Trejo, Dr. Germán Orozco, Dr. Leonardo Salgado, Dr. Adrián Gil y Dr. René Antaño.

*A todos ustedes que son importantes en mi vida.
Gracias de todo corazón.*

Ulises Miguel López García.

Yo no fracase 1000 veces durante la realización de la maestría, si no que fueron 1001 pasos los que tuve que seguir para lograr este sueño.

Ulises Miguel López García.

ÍNDICE

<i>INTRODUCCIÓN</i>	¡Error! Marcador no definido.
<i>OBJETIVOS</i>	¡Error! Marcador no definido.
OBJETIVO GENERAL	¡Error! Marcador no definido.
OBJETIVOS PARTICULARES	¡Error! Marcador no definido.

CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

I.1. PROBLEMÁTICA DEL AGUA.	¡Error! Marcador no definido.
1.1.1. Problemática Ambiental.....	¡Error! Marcador no definido.
1.1.2. Efectos de la Contaminación del Agua.	¡Error! Marcador no definido.
I.2. NITRATOS EN EL AGUA.....	¡Error! Marcador no definido.
1.2.1. Generalidades.	¡Error! Marcador no definido.
1.2.2. Contaminación del Medio Ambiente por Nitratos.¡Error! Marcador no definido.	
1.2.3. Impacto de los Nitratos en la Salud Humana.....	¡Error! Marcador no definido.
I.3. TECNOLOGIAS PARA DESNITRIFICACION DE AGUA.¡Error! Marcador no definido.	
I.3.1. Proceso Biológico.	¡Error! Marcador no definido.
I.3.2. Destilación.	¡Error! Marcador no definido.
I.3.3. Diálisis Donan.....	¡Error! Marcador no definido.
I.3.4. Electrodesionización.....	¡Error! Marcador no definido.
I.3.5. Intercambio Iónico.....	¡Error! Marcador no definido.
I.3.6. Osmosis Inversa.	¡Error! Marcador no definido.
I.3.7. Electrodialisis.....	¡Error! Marcador no definido.
I.4. ELECTRODIÁLISIS.....	¡Error! Marcador no definido.
I.4.1. Definición.	¡Error! Marcador no definido.
I.4.2. Teoría de Electrodialisis.....	¡Error! Marcador no definido.
I.4.3. Componentes del Módulo de Electrodialisis.	¡Error! Marcador no definido.
I.4.3.1. Electrodo.	¡Error! Marcador no definido.
I.4.3.2. Membranas.	¡Error! Marcador no definido.

1.4.3.3. Promotores de Turbulencia.	¡Error! Marcador no definido.
1.4.3.4. Distribuidores de Flujo.....	¡Error! Marcador no definido.
1.4.3.5. Espaciador.	¡Error! Marcador no definido.
1.4.3.6. Electrolito.	¡Error! Marcador no definido.
1.4.3.7. Rectificadores.....	¡Error! Marcador no definido.
1.4.3.8. Cuerpo de celda.	¡Error! Marcador no definido.
I.4.4. Configuraciones de Celdas de Electrodiálisis.	¡Error! Marcador no definido.
I.4.5. Modos de Operación.....	¡Error! Marcador no definido.
I.4.6. Electrodiálisis Inversa.	¡Error! Marcador no definido.
I.4.7. Salt splitting.	¡Error! Marcador no definido.
I.4.8. Aplicaciones de las Electrodiálisis.	¡Error! Marcador no definido.
I.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACION DE ELECTRODIALIZADORES.	¡Error! Marcador no defini
I.5.1. Hidrodinámica de reactor tipo filtro prensa.	¡Error! Marcador no definido.
I.5.2. Caracterización de membranas usando impedancia.	¡Error! Marcador no definido.
I.5.2.1. Impedancia Electroquímica.	¡Error! Marcador no definido.
I.5.3. Obtención de corriente límite.	¡Error! Marcador no definido.
I.6. CONCLUSIONES.....	¡Error! Marcador no definido.

CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1. CARACTERIZACION DE LA UNIDAD DE ELECTRODIALISIS.	¡Error! Marcador no definido.
II.1.1-Especificaciones del electrodializador.	¡Error! Marcador no definido.
II.1.2. Componentes más importantes del reactor.	¡Error! Marcador no definido.
II.2. MODELAMIENTO DE FLUJO.....	¡Error! Marcador no definido.
II.2.1- Sistema utilizado en el modelamiento de flujo. ...	¡Error! Marcador no definido.
II.2.2. Influencia de gap y caudal sobre la distribución del fluido.	¡Error! Marcador no definido.
II.3. SELECCIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO Y CATIONICO.	¡Error! Marcador no definido.
II.4. ARREGLO DE CELDA UTILIZADO EN EXPERIMENTACION.	¡Error! Marcador no definido.
II.5. CARACTERIZACION DE MEMBRANAS POR IMPEDANCIA.	¡Error! Marcador no definido.
II.6. ESTUDIO DE ELECTRODIALISIS.....	¡Error! Marcador no definido.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL MODELAMIENTO DE FLUJO

III.1. MODELAMIENTO DE FLUJO. ¡Error! Marcador no definido.

III.1.1. Influencia del gap y caudal sobre el modelamiento de flujo. ¡Error! Marcador no definido.

III.1.1.1. Gap de 1.5 mm, Entrada 1. ¡Error! Marcador no definido.

III.1.1.2. Gap de 1.5 mm, Entrada 2. ¡Error! Marcador no definido.

III.1.1.3. Tiempo de residencia promedio. ¡Error! Marcador no definido.

III.1.1.8. Número de Péclet..... ¡Error! Marcador no definido.

III.1.1.9. Coeficiente de dispersión axial..... ¡Error! Marcador no definido.

III.2. CONCLUSIONES DEL MODELAMIENTO DE FLUJO. ¡Error! Marcador no definido.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACION DE MEMBRANAS POR IMPEDANCIA.

IV.1. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POR IMPEDANCIA. ¡Error! Marcador no definido.

IV.1.1 Obtención de las combinaciones de membranas. ¡Error! Marcador no definido.

TABLA IV.1. COMBINACIONES DE MEMBRANAS A PROBAR. ¡Error! Marcador no definido.

IV.1.2. Determinación de la resistencia eléctrica del par de membranas. ¡Error! Marcador no de

TABLA IV.2. VALORES DE RESISTENCIA TOTAL DE LA CELDA. ¡Error! Marcador no definido.

TABLAIV.3. VALORES DE RESISTENCIA DE PAR DE MEMBRANAS. ¡Error! Marcador no defini

IV.1.3. Comportamiento de las combinaciones relacionadas con la membrana

AAV. ¡Error! Marcador no definido.

IV.2. CONCLUSIONES DE LA CARACTERIZACION POR IMPEDANCIA. ¡Error! Marcador no defi

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL ESTUDIO DE ELCTRODIALISIS

V.1. ESTUDIO DE ELLECTRODIALISIS. ¡Error! Marcador no definido.

V.1.1. Determinación de corriente límite. ¡Error! Marcador no definido.

V.1.2. Remoción de nitrato (NO_3^-) y sodio (Na^+) mediante el proceso de electrodiálisis. ¡Error! Marcador no definido.

V.1.2.1. Remoción nitrato de sodio a 25 l/hr. ¡Error! Marcador no definido.

COMBINACIONES..... ¡Error! Marcador no definido.

V.1.2.2. Remoción de nitrato de sodio a 50 l/hr. ¡Error! Marcador no definido.

V.1.2.3. Fenómeno de acidificación del compartimento central durante la electrodiálisis (ED).	¡Error! Marcador no definido.
V.1.2.4. Eficiencias faradicas del proceso de electrodiálisis para cada par de membranas.	¡Error! Marcador no definido.
V.1.4. Calculo de etapas hidráulicas.....	¡Error! Marcador no definido.
V.1. CONCLUSIONES DEL PROCESO DE ELECTRODIALISIS.	¡Error! Marcador no definido.

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES.....	¡Error! Marcador no definido.
RECOMENDACIONES	¡Error! Marcador no definido.

ANEXOS

ANEXO I.....	¡Error! Marcador no definido.
A1.1 TRANSPORTE DE MASA.....	¡Error! Marcador no definido.
ANEXO II.....	¡Error! Marcador no definido.
A2.1.FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS USADAS DURANTE EL PROYECTO.	¡Error! Marcador no definido.
Espectroscopia de Micro- Raman.	¡Error! Marcador no definido.
Espectrofotometría de emisión inducida acoplado con plasma (ICP).	¡Error! Marcador no definido.
Espectrofotometría HACH (ESPECTROFOTOMETRO HACH DR/2010).	¡Error! Marcador no definido.
Titulación ácido-base.	¡Error! Marcador no definido.
ANEXO III.....	¡Error! Marcador no definido.
A III.1. Gap de 3 mm, Entrada 1.	¡Error! Marcador no definido.
.....	¡Error! Marcador no definido.
A III.2. Gap de 4.5 mm, Entrada 1.	¡Error! Marcador no definido.
A III.3. Gap de 3 mm, Entrada 2.	¡Error! Marcador no definido.
A III.18. Gap de 4.5 mm, Entrada 2.	¡Error! Marcador no definido.
ANEXO IV	¡Error! Marcador no definido.
A IV.1. Simulación del proceso de migración y proceso de difusión.	¡Error! Marcador no definido.

El agua es el componente más abundante de la superficie terrestre y constituye un elemento vital para los seres vivos, y aunque $\frac{3}{4}$ partes de la Tierra son agua, es poca la que puede usarse directamente, ya que la mayoría se encuentra contenida en los océanos, ríos, mares, presente como hielo en los casquetes polares y en los glaciares, presente en la atmósfera o en los acuíferos subterráneos ^{5,31,32,40,51,56,68,,87} . Más aún la enorme escasez y contaminación del vital líquido provocan que actualmente los suministros de agua de muchos países puedan estar limitados en cantidad y/o calidad.

Esta limitante de utilizar agua con calidad se ha incrementado por la degradación constante de las fuentes receptoras naturales de agua debido a la contaminación con sales, resultado de las aguas residuales de actividades agrícolas e industriales ⁵. Uno de los compuestos que exhibe una máxima preocupación en torno a la contaminación son las sales de nitrato (NO_3^-), ya que los nitratos constituyen actualmente la principal “fuente de contaminación difusa” de las aguas (superficiales y subterráneas)⁵³.

En muchos lugares del planeta existen frecuentes reportes sobre niveles elevados de nitratos en aguas para consumo humano excediendo los niveles permisibles. La concentración elevada de nitratos (NO_3^-) puede ser tóxica en seres humanos. En niños puede causar asfixia (metahemoglobinemia o “enfermedad del niño azul”) o riesgo de cáncer por nitrosamidas y nitrosaminas ^{12,2048,52,53}. Por consiguiente, hoy en día, de acuerdo a estándares internacionales, la cantidad de nitrato en el manejo de agua es entre 25 ppm y 50 ppm como máximo ¹.

Las fuentes de contaminación de nitratos (NO_3^-) en suelos y en aguas (superficiales y subterráneas), aunque pueden ser diversas, se asocian mayoritariamente a actividades agrícolas y ganaderas, aunque en determinadas áreas pueden aparecer asociadas a ciertas actividades industriales ^{20,84}. Por ejemplo, los efluentes con nitrato de sodio producido en la industria nuclear durante la producción de uranio, nitratos de uranio y hexafluoruros de sodio, y efluentes provenientes del tratamiento fisicoquímico de la industria del acero inoxidable, entre otras.

Existen diferentes métodos para tratamiento de aguas contaminadas con sales entre los que destacan intercambio iónico, destilación, y métodos de membrana: osmosis inversa (OR) y electrodiálisis (ED) ^{1,2,89}. De los procesos mencionados la ED y OR tiempo atrás han demostrado su fiabilidad y eficacia para remover nitratos de las aguas. La ventaja de estos dos métodos es su baja demanda de reactivos en comparación con el proceso de intercambio iónico.

La electrodiálisis en particular combina ventajas de selectividad y baja demanda de reactivos, incluso menor que la osmosis inversa, la recuperación de agua es mayor y se pueden obtener subproductos con cierto valor económico. De aquí el interés de utilizar electrodiálisis en el presente trabajo. La electrodiálisis es un proceso electroquímico relativamente nuevo para el tratamiento de agua ^{8,13,23,26,39,46,53,66,82,85} con el cual es posible tratar efluentes acuosos que contengan sustancias susceptibles de ser separadas en su forma iónica a través de membranas selectivas cuando se someten a un campo eléctrico provocado por una diferencia de potencial existente entre dos electrodos ^{26,39,86}.

De las aplicaciones más importantes de la electrodiálisis podemos mencionar las siguientes: desalación / concentración de agua marina, desmineralización de vino, azúcar y suero, recuperación de metales y recuperación de ácidos y bases.

Pese a la importancia de este proceso, y a sus múltiples aplicaciones, México aun no cuenta con esta tecnología, y dada su naturaleza electroquímica, CIDETEQ.S.C. es uno de los candidatos para desarrollar y aplicar dicha tecnología a problemas de carácter ambiental e industrial y evitar la dependencia tecnológica que existente hoy en día.

Dentro de este contexto, en el presente trabajo se pretende aplicar la tecnología de electrodiálisis al tratamiento de efluentes contaminados con NaNO_3 provenientes del sector industrial que afectan severamente el medio ambiente, con el fin de reciclar agua y recuperar compuestos valiosos, evitando con ello problemas ambientales y obteniendo beneficios económicos.

En este trabajo se abordará como aportación la caracterización hidrodinámica del reactor, caracterización electroquímica de membranas, balances y eficiencias que alcanza la unidad de electrodiálisis escala piloto.

OBJETIVO GENERAL

Aplicar el proceso de electrodiálisis para eliminar nitrato de sodio presente en agua, con el fin de recuperar agua de baja conductividad, y en su caso ácido nítrico e hidróxido de sodio de cierto valor económico.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Comprobar la uniformidad de flujo dentro del reactor filtro prensa.
- Determinar las condiciones hidrodinámicas del reactor escala piloto para proceso de electrodiálisis.
- Encontrar el mejor arreglo de membranas de acuerdo a sus propiedades conductoras utilizando espectroscopia de impedancia.
- Determinar el mejor arreglo de membranas de acuerdo a la eficiencia de separación en el proceso de electrodiálisis.
- Encontrar el número óptimo de etapas eléctricas e hidráulicas en el reactor tipo filtro prensa.

JUSTIFICACION

Por la gran importancia de este proceso de separación, y sus variables aplicaciones, y dado que no existe en México un proveedor nacional de esta tecnología, de ahí el esfuerzo de CIDETEQ.S.C., de desarrollar una tecnología, y aplicar dicha tecnología a problemas de carácter ambiental e industrial, como lo son los efluentes contaminados con nitrato.

I.1. PROBLEMÁTICA DEL AGUA.

I.1.1 Problemática Ambiental.

En la últimas décadas ha tenido lugar un notable incremento de la demanda de agua debido en parte a la mejora de calidad de vida y, en parte al mayor desarrollo industrial y agrícola.^{15,16,17,18,19}

Existen factores externos, especialmente de origen antrópico, que alteran la composición natural de las aguas al introducir sustancias ajenas susceptibles de modificar su naturaleza original, deteriorando su calidad y limitando la utilización para ciertos usos. En definitiva, *la contaminación de las aguas* (Figura 1.1) aparece asociada a actividades antrópicas, ya sea de forma directa (vertidos) o a causa de accidentes.

Obviando las consideraciones económicas, la contaminación del agua es, *a priori*, indeseable por razones no sólo de salud pública sino también por razones estéticas y éticas. La contaminación reduce seriamente la cantidad de agua utilizable para diferentes fines, y contribuye a conformar una situación de escasez y de degradación del medio ambiente. La tendencia actual es la de obligar a los causantes de la contaminación a pagar por el uso del agua y a asumir los costos de su tratamiento.



Figura 1.1. Contaminación de las aguas superficiales y subterráneas ⁵³.



En el caso de las aguas superficiales, la fuente de contaminación se puede identificar fácilmente siendo fácilmente controlable y la solución del problema relativamente sencilla. En cambio, en el caso de las aguas subterráneas aunque se encuentran más protegidas, debido fundamentalmente a la capacidad purificadora de los suelos, sin embargo, cuando se produce su contaminación es mucho más compleja de detectar, volviéndose con frecuencia un proceso irreversible debido a que la degradación de la calidad del agua se advierte después de cierto tiempo cuando la contaminación ha afectado a amplias zonas del acuífero.

Existen diferentes contaminantes de agua, una clasificación general los clasifica en residuos urbanos y residuos industriales. Las aguas urbanas o aguas residuales son aquellas que trasladan desechos domésticos de la ciudad, en estas aguas existen bacterias cuya función es degradar los desechos cuando estos son moderados. En cambio, cuando estos desechos aumentan, las bacterias no son capaces de realizar su trabajo y las aguas se enturbian lentamente. Otro factor contaminante de esta agua es la presencia de parásitos, bacterias y virus, que cuando esta agua, es usada para regadío, dichos microorganismos se depositan en alimentos de consumo humano ocasionando serias enfermedades.

Las aguas que arrastran residuos industriales son más complejas ya que son portadoras de un gran número y diversidad de contaminantes. Algunos de estos son: productos químicos, derivados de petróleo, productos agrícolas, sustancias radiactivas, residuos minerales y sales metálicas, entre otros ^{15,16,17,18,19,29,84}. Se calcula que en nuestro país se produce diariamente 450,000 toneladas de desechos industriales, de las cuales 14,500 tienen características peligrosas, siendo generada por procesos de petroquímica y química principalmente¹⁸.

En muchos países, la contaminación del agua por las diversas actividades constituye ya un serio problema, así que ya no se debe de entender por contaminación del agua como un problema local o regional, sino mundial, porque esto nos está afectando a todos.



I.1.2. Efectos de la Contaminación del Agua.

Los diferentes receptores de agua son especialmente vulnerables a la contaminación, en este caso, el problema es la eutroficación, que se produce cuando el agua se enriquece de modo artificial con nutrientes, lo que produce un crecimiento anormal de las plantas.

Los contaminantes industriales como fertilizantes arrastrados por el agua desde los campos de cultivo contribuyen en gran medida a este proceso. El proceso de eutroficación puede ocasionar problemas estéticos, como mal sabor y olor del agua, y un cúmulo de algas que puede resultar estéticamente poco agradable, así como un crecimiento denso de las plantas con raíces, el agotamiento del oxígeno en las aguas más profundas y la acumulación de sedimentos en el fondo de los lagos, así como otros cambios químicos, tales como la precipitación del carbonato de calcio en las aguas duras.

Además del deterioro de los diversos receptores que acarrea la contaminación de las aguas, ocasionando un drástico impacto sobre el medio ambiente; se incluyen los efectos de ésta en la salud humana, diversas sustancias inorgánicas como el cadmio, mercurio, el arsénico, el plomo y los nitratos pueden ocasionar serias enfermedades muchas veces mortales ⁵⁰.

I.2. NITRATOS EN EL AGUA.

I.2.1. Generalidades.

El nitrógeno es un elemento esencial para todas las formas de vida ^{57,60,89}, ya que es el componente básico de las proteínas, DNA, RNA y vitaminas, así como también de las hormonas y enzimas. Existe en el medio ambiente en diversas formas que cambian a lo largo de su ciclo.

Un resultado directo del ciclo natural del nitrógeno, es la preocupante contaminación del agua por compuestos de nitrógeno inorgánicos ^{52,89}, tales como, iones amonio (NH_4^+), iones nitrito (NO_2^-), y iones nitrato (NO_3^-), que perjudican seriamente la calidad del agua ya que provocan disminución de oxígeno disuelto (O_2), toxicidad, eutroficación y metahemoglobinemia (tabla 1.1).



TABLA I.1. EFECTO CONTAMINANTE DE IONES NH_4^+ , NO_2^- Y NO_3^- EN EL AGUA⁵² .

IONES NITROGENADOS	EFECTO CONTAMINANTE
Ion Amonio (NH_4^+)	<ul style="list-style-type: none"> • Sobre abúndate crecimiento de plantas acuáticas. • Disminución de oxígeno disuelto. • Toxicidad como NH_3.
Ion Nitrito (NO_2^-)	<ul style="list-style-type: none"> • Sobreabundante crecimiento de plantas acuáticas. • Disminución de oxígeno disuelto. • Toxicidad.
Ion Nitrato (NO_3^-)	<ul style="list-style-type: none"> • Sobreabundante crecimiento de plantas acuáticas. • Disminución de oxígeno disuelto. • Toxicidad. • Metahemoglobinemia.

De los compuestos nitrogenados inorgánicos, el ion nitrato (NO_3^-) es el contaminante de mayor preocupación debido a su estabilidad química⁸⁹. Es la forma química oxidada del nitrógeno y es uno de los aniones (carga negativa) más solubles en agua que se conocen⁶⁰.

Estos compuestos se encuentran presentes naturalmente en suelos, vegetales, tejidos animales y en el agua; representan la especie nitrogenada más abundante y de mayor interés en todos los cuerpos de agua naturales. Los nitratos se encuentran comúnmente en forma de sales, como, nitrato de potasio (KNO_3), nitrato de calcio (CaNO_3^-), nitrato de magnesio (MgNO_3^-), o nitrato de sodio, NaNO_3^- ^{60,63,64}.

I.2.2. Contaminación del Medio Ambiente por Nitratos.

Los nitratos constituyen la principal fuente de “contaminación difusa o no puntual” de aguas subterráneas y superficiales, este tipo de contaminación se caracteriza por una gran cantidad de puntos de entrada en el terreno y por la dificultad de localización precisa de las zonas donde se produce la entrada de contaminantes^{12,53,59,89}.



El problema de la contaminación de agua por nitratos ha recibido atención pública desde los años 70's, por lo que se han establecido estándares de 44.3 ppm (WHO, US. EPA, y Canadá) a 50 ppm (EEC) como NO_3^- , O 10-11.3 ppm como N, como nivel máximo, esto para la mayoría de los países ^{1,3,59,89}.

En muchos países desarrollados está presente la contaminación de aguas con nitratos, por ejemplo, en Inglaterra se tiene reportes de un número de fuentes de agua subterránea contienen concentraciones que exceden los 50 ppm, incrementándose de 60 ppm en 1970 a 105 ppm en 1984 y 142 ppm 1987, y de 154 ppm a 192 ppm entre 1989 y 1990 ⁸⁹. Algunas áreas de Dinamarca y Países Bajos, han informado que los niveles de nitratos se han incrementado de 0.2 ppm a 1.3 ppm⁵⁵. En potencias como Estados Unidos, el 75% de sus estados han informado como contaminante mayor al nitrato en aguas subterráneas ⁸⁹.

Países en vías de desarrollo cuentan también con el problema de contaminación de nitratos en aguas superficiales y subterráneas, como por ejemplo, en algunas regiones de Marruecos se tienen concentraciones por arriba de las 250 ppm ³; en Israel la mitad de sus pozos del acuífero costero que proporciona el 30% del consumo total de agua aproximadamente exceden los estándares internacionales⁵⁵. En América países como Uruguay, Argentina y México se tienen frecuentes reportes sobre niveles elevados de nitratos ^{12, 16,53, 57}.

Este problema, actualmente está empezando a cobrar importancia en el ámbito mundial, por lo que se está tomando conciencia, y muchos países se están uniendo en una lucha para prevenir y remediar la contaminación de nitratos en aguas subterráneas y superficiales, y su impacto en el medio ambiente.

Las fuentes de contaminación de nitratos en suelos y aguas (subterráneas y superficiales), aunque pueden ser muy diversas, se asocian mayoritariamente a actividades agrícolas y ganaderas, pero en determinadas áreas, también pueden aparecer asociadas a ciertas actividades industriales ^{1,3,12,53, 57,58,59,89}.

En la siguiente tabla I.2 se muestran las principales fuentes de contaminación de nitratos en suelos y agua.



TABLA I.2. FUENTES DE NITRATO ⁵³.

Aporte en el agua de lluvia de formas nitrogenadas*	
Fenómeno de nitrificación	
Actividades agrícolas	<ul style="list-style-type: none"> • Fertilizantes inorgánicos y orgánicos.** • Uso excesivo de purines. • Herbicidas y pesticidas que contienen nitratos. • Fertilización por fetirrigación.
Actividades ganaderas	<ul style="list-style-type: none"> • Almacenamiento de estiércoles.
Actividades industriales	<ul style="list-style-type: none"> • Vertidos efluentes.
Actividades urbanas	<ul style="list-style-type: none"> • Aguas residuales.

*En general, el aporte de nitrato derivado del agua de lluvia en condiciones naturales frente a las demás fuentes de nitrato es inapreciable.** El uso indiscriminado de fertilizantes solubles vía fetirrigación, origina concentraciones muy altas en el suelo, y consecuentemente, eleva de forma notable el riesgo de lixiviación de nitratos.

Además factores como la precipitación, los modelos de cultivo existentes, la hidrológica del acuífero determinan la magnitud de esta contaminación de agua.

También existe una contaminación por nitratos de tipo puntual. En este caso la fuente de contaminación es más fácil de identificar ya que el foco de contaminación esta muy localizado afectando una zona en concreto y frecuentemente se asocian con vertidos urbanos o industriales ^{12,53,57,59}.

De una u otra forma todas las fuentes de contaminación de nitratos tienen un impacto perjudicial en el ambiente, pero en particular, los efluentes industriales pese a que su localización es detectable fácilmente, poco se hace por remediar el problema; muchas industrias vierten sus residuos sin tratamiento alguno, los cuales tienen concentraciones excesivamente elevadas. De hecho, en muchos trabajos de investigación se ha concluido que el principal factor responsable de la contaminación de las aguas subterráneas por nitratos es la agricultura por el uso de fertilizantes y herbicidas nitrogenados y de aguas superficiales la industria ⁶².

Algunas de las principales industrias contaminantes de nitratos en el agua, se muestran en la tabla 1.3.



TABLA I.3. INDUSTRIAS CONTAMINANTES CON EFLUENTES DE NITRATOS^{1,52,64} .

SECTOR INDUSTRIAL	CONTAMINANTE
<ul style="list-style-type: none"> • Industria de Fertilizantes. • Industria de Herbicidas y pesticidas • Industria del Acero (tratamiento fisicoquímico de los efluentes de decapado químico y enjuague). • Industria de carnes (conservación). • Industria láctea (pretratamiento). • Industria Nuclear (en la producción de hexafluoruros de uranio, nitratos de uranio y hexafluoruros de sodio). 	<p>NO₃⁻(en forma de NaNO₃, CaNO₃, KNO₃, MgNO₃ y NH₄NO₃)</p> <p>NO₃⁻</p> <p>NO₃⁻ (en forma de NaNO₃, CaNO₃ o KNO₃)</p> <p>NO₃⁻</p> <p>NO₃⁻</p> <p>NO₃⁻(en forma de NaNO₃)</p>

I.2.3. Impacto de los Nitratos en la Salud Humana.

Beber aguas siempre se ha considerado un hábito saludable, y en efecto, lo es, pero la presencia de ciertos contaminantes, como en su caso los nitratos, puede ocasionar estragos en los humanos, causando serias enfermedades. La presencia de nitratos en el agua potable es importante en lo que a salud humana se refiere, ya que cuando supera el nivel de máxima concentración, los microorganismos en el tracto digestivo pueden convertir los nitratos en nitritos, estos compiten con el oxígeno en la corriente sanguínea y hace ineficiente su transporte, causando una enfermedad denominada metahemoglobinemia (Figura 1.2), comúnmente llamada “enfermedad del niño azul”^{1,3,12,48,52,57,58,59,60,63,64,58,89} o riesgo de cáncer por nitrosamidas o nitrosaminas³.

Aunque puede ocurrir a cualquier edad, el agua contaminada con nitratos principalmente puede causar esta enfermedad en niños menores de seis meses e incluso ser mortal, los infantes tienen más riesgo de adquirir metahemoglobinemia que los niños mayores y adultos debido a que tienen una acidez estomacal más baja, lo que permite el crecimiento de ciertos tipos de bacterias en estómago y los intestinos (estas bacterias son las que transforman los nitratos en nitritos)⁴⁸.



Un niño con metahemoglobinemia moderada puede sufrir letargo (sueño profundo y continuo), diarrea y vómito. Esto se puede diagnosticar equivocadamente como un estado nutricional pobre o trastorno estomacal. Aunque la metahemoglobinemia se diagnostica fácilmente a partir de un análisis de sangre, frecuentemente se reconoce cuando ya está en una etapa aguda cianótica, cuando el niño adquiere un color café azulado (este síntoma puede no notarse en niños con piel oscura) y tiene hipoxia (bajo nivel de oxígeno), así como taquicardia^{48,58,64}.

Si bien la enfermedad es rara, la posibilidad de que ocurra puede darse cuando el nivel de concentración máxima es de 10 ppm de N o de 45-50 ppm de NO_3^- ^{1,3,48,59,89}.

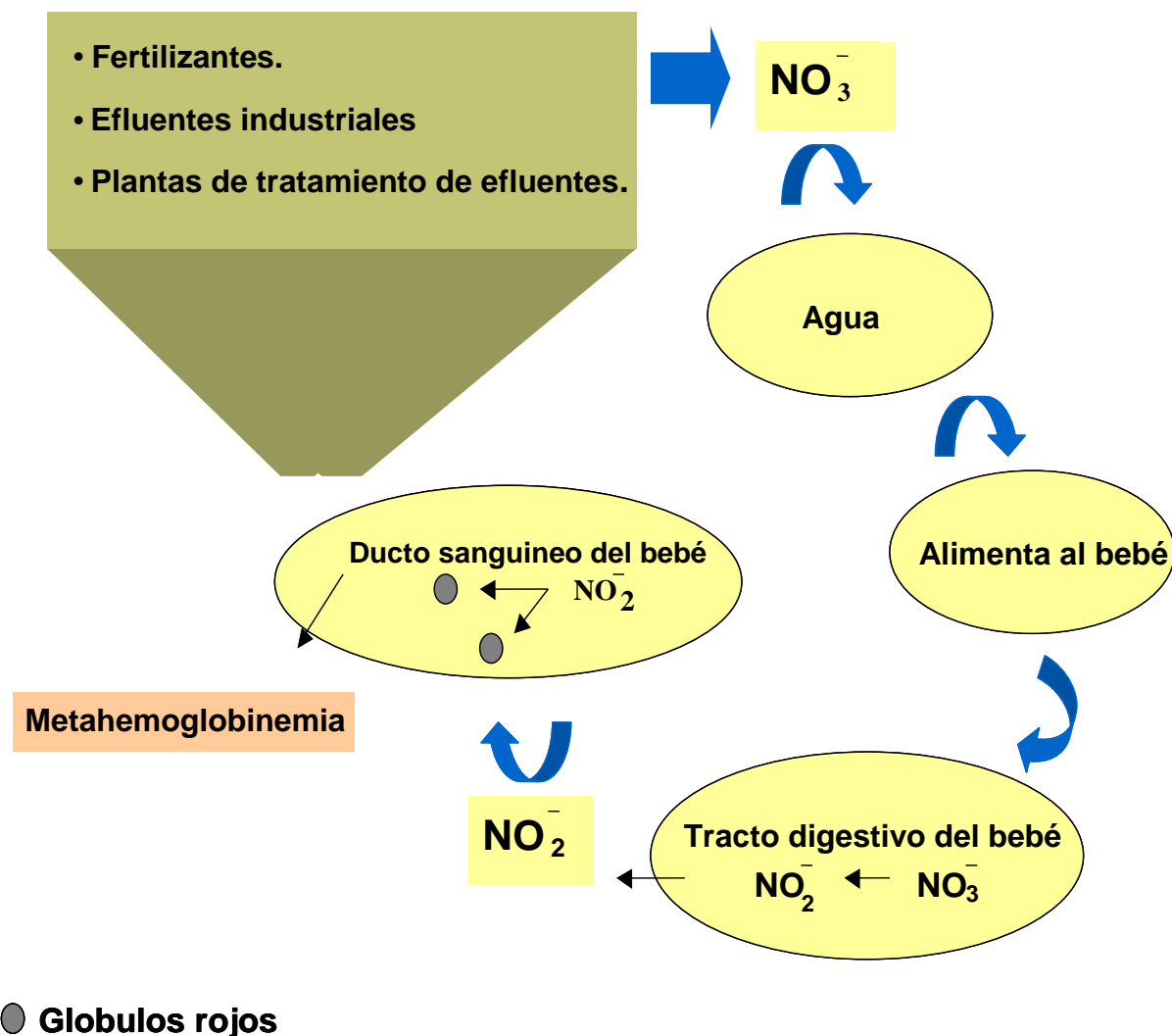


Figura 1.2. Metahemoglobinemia.



También se tienen estudios reportados en *International Journal of Epidemiology*²²,²⁴, que reflejan una conexión entre la exposición al nitrato y el cáncer de colon en algunos individuos.

Personas con carencias de vitamina C, al consumir agua contaminada con nitratos (superiores a 25 mg/l NO_3^- aunque lo permitido por las autoridades es de 50 mg/l de NO_3^-) en altas dosis y durante un largo tiempo (durante más de diez años), puede estar relacionado con el incremento en el riesgo de sufrir cáncer de colon⁶⁸.

Se debe de tener cuidado en el consumo de agua potable, ya que los nitratos no son detectables fácilmente ya que son incoloros, inodoros, e insípidos, por lo que es necesario analizar las aguas para confirmar su presencia.

I.3. TECNOLOGIAS PARA DESNITRIFICACION DE AGUA.

Aunque siempre se han generado efluentes con nitratos producidos por las actividades humanas, es a raíz del desarrollo urbano e industrial que surge la necesidad de tratarlos y no solo vertirlos al medio ambiente, debido a que sobrepasa la capacidad de asimilación de los receptores (lagos, mares y ríos); por lo que la manera de pensar hacia este tipo de aguas ha venido cambiando a través de los años, y por tanto la manera de tratarla. Debido a la relevancia del problema que constituyen los nitratos en el agua, muchas instituciones de investigación, instituciones tecnológicas y universidades se están sumando a la larga fila de estudios y trabajos para la eliminación de nitratos del agua. Durante los últimos 15 años, principalmente en Europa, se han venido investigando y desarrollando tecnologías para remover nitratos del agua. Estas tecnologías se dividen en dos categorías: procesos biológicos y procesos de separación avanzada^{3,14,89}. Dentro de la categoría de procesos biológicos se clasifican en tres tipos: *desnitrificación autotrófica*, *desnitrificación heterotrófica* y *desnitrificación biológica in situ*; y los procesos de separación se pueden clasificar de una forma general acuerdo a su fuerza motriz, cuya división se muestra a continuación en la tabla 1.4^{51, 56, 89}.

A continuación se da una breve descripción de cada uno de estos procesos:



TABLA I.4. TECNOLOGÍAS PARA DESNITRIFICACION POR PROCESOS DE SEPARACION^{51,56}.

CONSTITUYENTE REMOVIDO DEL AGUA	FASE A LA QUE SE TRANSPORTA	PROCESO	FUERZA MOTRIZ
Agua	Vapor	Destilación	Entalpía (o presión)
Agua	Líquido	Ósmosis Inversa	Presión
Sal	Líquido	Diálisis Donnan	Gradiente de concentración
Sal	Líquido	Electrodesionización	Eléctrica
Sal	Líquido	Electrodiálisis	Eléctrica
Sal	Sólido	Intercambio iónico	Químico

I.3.1. Proceso Biológico.

La desnitrificación biológica es la reducción de nitrato o nitrito a gas nitrógeno a través de la reducción de los óxidos de nitrógeno gaseosos. Generalmente la desnitrificación se considera un proceso anóxico que se lleva a cabo por bacterias facultativas, bacterias que utilizan al nitrato como aceptor de electrón, así como oxígeno⁸⁹. La reducción de nitrato a nitrógeno gas se lleva a cabo a través de cuatro etapas:



Lo cual requiere de muchas bacterias para realizar sólo parte de estos pasos consecutivos. De las tres últimas etapas puede ser que al final uno dependa de las especies involucradas, temperatura y el pH; un cambio brusco de estos dos últimos factores puede eliminar por completo a los microorganismos^{32, 40, 51, 52, 56, 68, 83,89}.

- *Desnitrificación autotrófica.* La desnitrificación autotrófica se refiere a la reducción de óxidos de nitrógeno por bacterias autotróficas. Esta bacteria usa hidrógeno, sulfuro, o derivados de sulfuros como donadores de electrones para propósitos de energía para la reducción del nitrato y dióxido de carbono o bicarbonato como fuente de carbono para el crecimiento celular^{52, 89}.



- *Desnitrificación heterotrófica.* El proceso consiste en el uso de bacterias heterotróficas para la remoción de nitrato. Este proceso es el más estudiado y el más usado como proceso biológico comercial para la remoción de nitrato de aguas subterráneas. En este proceso se usa carbón orgánico como fuente donadora de electrones. El etanol es la fuente de carbón más comúnmente usada, seguido por el metanol y ácido acético. Otros sustratos estudiados incluyen metano, dióxido de carbono, celulosa, y PHA (ácido poly B-hidroxybutirico). La adición de fosfato, además de carbón orgánico es necesario para una operación optima ^{52, 89}.
- *Desnitrificación biológica in situ.* Este proceso se aplica para el tratamiento de aguas subterráneas, el cual se basa en la inyección de varios sustratos y nutrientes en el acuífero para simular y acelerar el proceso natural. Se han realizado varias investigaciones en el uso de diferentes fuentes de carbono y diferentes donadores de electrones, incluyendo metanol, etanol, sacarosa, ácido acético, metano, agua residual tratada y hidrógeno + CO₂ ^{52, 89}.

I.3.2. Destilación.

Esta tecnología utiliza fases de vapor y liquido, esencialmente a la misma temperatura y presión para las zonas coexistentes. Se usan varios dispositivos para que las dos fases entren en contacto optimo (empaques vaciados, platos, etc.) siendo los más comunes los platos; estos se colocan uno sobre otro y se encierran con una cubierta cilíndrica para formar una columna ^{51, 79}.

El material a separar se introduce en uno o más puntos de la columna, el liquido fluye hacia abajo cayendo en cascada de plato en plato, mientras el vapor asciende por la columna. El liquido que llega al fondo de la columna se vaporiza parcialmente en un recalentador para proporcionar vapor rehervido que asciende por la columna, el resto se retira como producto del fondo.

Por otra parte, el vapor que llega a la parte superior de la columna se enfría y condensa, una parte de este liquido regresa a la columna como reflujo y otra se retira como producto del destilado. Los componentes más ligeros se concentran en la fase gaseosa y los mas pesados en la liquida.



I.3.3. Diálisis Donan.

Esta es una variante especial de la diálisis, que combina la exclusión de Donan que se consigue con las membranas de intercambio iónico y el gradiente de fuerzas directrices (gradiente de concentración) del proceso de diálisis convencional. También puede definirse como el proceso continuo de intercambio iónico. Se usa comúnmente para recuperar iones del mismo signo de una disolución concentrada que sea más barata que el material a recuperar ^{43, 47}.

I.3.4. Electrodesionización.

La electrodesionización (EDI) es un proceso por el cual se separa los iones presentes en el agua mediante la aplicación de una corriente continua, como fuerza de movimiento. La celda de electrodesionización se compone de membranas selectivas de iones: aniónicas y catiónicas, además de la resina de intercambio iónico entre las membranas. Precisamente es esta incorporación de resina la modificación significativa respecto a la electrodiálisis. El proceso de EDI reemplaza a los sistemas convencionales de desionización (desmineralización) por resinas mediante columnas de lecho mixto. La producción del agua puede ser de elevada pureza, hasta una conductividad de $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ⁷³.

I.3.5. Intercambio Iónico.

Se utiliza una fase sólida que contiene grupos de enlace que transportan una carga iónica (ya sea positiva o negativa) junto con iones desplazables de carga opuesta. La mayor parte de los intercambiadores de iones a gran escala se basan en resinas sintéticas, ya sea preformadas y posteriormente sometidas a una reacción química (como el poliestireno) o formadas a partir de monómeros activos (aminas, fenoles). Las resinas para intercambios catiónicos generalmente contienen grupos de enlace de ácido sulfónico; en un grado menor estos grupos pueden ser de tipo carboxilo, fosfórico, etc. En contraparte las resinas de intercambio aniónico comprenden grupos de amonio cuaternario (fuertemente básicos) u otros grupos amino (débilmente básicos). Generalmente se colocan en forma de columnas de intercambio iónico. El intercambio se desarrolla hasta que se ha agotado casi por completo la capacidad estequiométrica del intercambiador ^{51, 23, 79, 73,6,82}.



Una vez saturada la resina, ésta puede regenerarse, pero para ello se requieren sustancias químicas peligrosas (ácidos y bases).

I.3.6. Osmosis Inversa.

La osmosis es un proceso en el cual un disolvente fluye a través de una membrana, logrando así separar una disolución con gran cantidad de iones (concentrado) de otra que contiene menos (diluido); el disolvente fluye en la dirección que disminuye la concentración de la disolución más fuerte ^{79, 82}.

La osmosis inversa separa un soluto de una disolución obligando al disolvente a fluir a través de una membrana mediante la aplicación de una presión mayor que la osmótica pero hacia la disolución más diluida ^{6, 23, 39, 51}.

Uno de los principales problemas en este proceso es el bloqueo de las membranas, ya que las moléculas de soluto de dimensiones similares a los poros de la membrana pueden estancarse; reduciendo así la permeabilidad, y provocando así flujos inferiores a los previstos.

I.3.7. Electrodialisis.

Proceso de separación que se lleva a cabo en un equipo en forma de filtro prensa formado por compartimentos delgados entre un par de electrodos que generan una diferencia de potencial y hacen posible el movimiento de los iones. Estos compartimentos están formados por membranas de intercambio catiónico y aniónico colocadas intercaladamente, las primeras permiten el paso a cationes y las segundas a aniones, de esta forma, algunos compartimentos van quedándose sin iones (diluido) y otros compartimentos van teniendo cada vez mayor cantidad de iones (concentrado).

Es difícil precisar cuál de estos procesos puede considerarse el mejor, ya que son muchos los factores que deben considerarse, tales como, la cantidad de energía que necesitan durante la operación, los costos de instalación y operación, la concentración inicial del agua, la concentración deseada y la temperatura.

El intercambio iónico, la osmosis inversa y la electrodialisis son las que mantienen una competencia muy cerrada, pues todos ellos se aplican a aguas con características similares, sobre todo referente al tamaño de las especies (iones).



La osmosis inversa y la electrodiálisis tiempo atrás han demostrado su fiabilidad y eficacia para remover nitratos de las aguas, la ventaja de estos dos procesos es su baja demanda de reactivos en comparación con el proceso de intercambio iónico^{21, 22}.

La electrodiálisis en específico combina ventajas de selectividad y baja demanda de reactivos, incluso menor que la osmosis inversa, y la recuperación de agua es mayor^{2,3, 26,86}.

Por consiguiente, la aplicación de estas tecnologías de tratamiento es una alternativa justificada para disminuir la contaminación y encontrar los niveles requeridos de nitratos en un futuro cercano, y dar solución a este grave problema que impacta en nuestra salud y medio ambiente.

I.4. ELECTRODIÁLISIS.

Debido a que la electrodiálisis es la parte central de este trabajo abordaremos más profunda y detalladamente sobre el tema.

I.4.1. Definición.

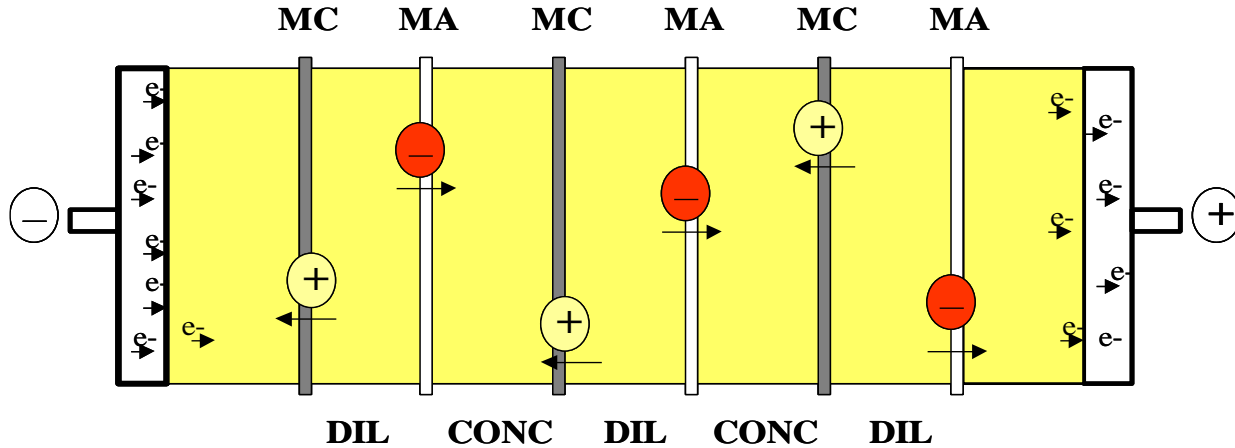
La electrodiálisis puede definirse como una tecnología de membrana que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo como fuerza directora, extraer sustancias ionizadas disueltas en una disolución acuosa, a través de membranas de intercambio iónico^{8, 49,50,78, 81, 86}.

I.4.2. Teoría de Electrodiálisis.

Con objeto de ilustrar de una manera sencilla este proceso es necesario esquematizar una unidad de electrodiálisis de dos compartimentos, el cual se muestra en la figura 1.3.

Este sistema consta de un conjunto de membranas de intercambio catiónico (permeable sólo a cationes) y de intercambio aniónico (permeable sólo aniones) espaciadas alternadamente entre dos electrodos, de tal forma que dan lugar a dos compartimentos. Por el compartimento diluido circula una disolución cuyos iones se desea extraer, y por el concentrado, la disolución en la que dichos iones se van a concentrar.





MC: Membrana Catiónica.

MA: Membrana Aniónica.

Figura 1.3. Esquema general de electrodiálisis.

Aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos causa una corriente eléctrica que pasa a través de la disolución, lo cual causa la migración de los cationes hacia el cátodo (electrodo negativo) a través de la membrana de intercambio catiónico desde los compartimentos diluidos (el que se diluye) hacia los concentrados (el que concentra), donde quedan atrapados, pues en su camino se interpone la barrera iónica constituida por las membranas de intercambio aniónico.

Análogamente, los aniones migran, a través de las membranas de intercambio aniónico, desde los compartimentos diluidos a los concentrados, donde se concentran al impedirles las membranas de intercambio catiónico su migración hacia el ánodo ^{21,36,39,47,51}.

Se denomina par de celda a la unidad básica formada, para el caso de electrodiálisis de dos compartimentos, por una membrana catiónica, una membrana aniónica y dos espaciadores, los cuales se encuentran entre las dos membranas de intercambio iónico.

Al conjunto de celdas se le denomina modulo de electrodiálisis, en el cual puede haber hasta 500 celdas de dos compartimentos. La configuración de dos compartimentos no es la única, existen también de tres y cuatro compartimentos, los cuales siguen también el mismo principio³⁹.





1.4. Modulo de electrodiálisis⁵⁴.

La distancia intermembranica (gap intermembranico) existente en los equipos industriales esta comprendida entre 0.4 y 2 mm. Está definida por la presencia entre cada par de membranas por un espaciador y/o promotores de turbulencia, que además de proporcionar un flujo uniforme, aumentan la transferencia de masa. En los electrodiálizadores, la corriente que fluye entre los dos electrodos a través de los diferentes pares de celda que componen el módulo, por lo que un equivalente de electricidad es capaz de transferir tantos equivalentes de una sustancia iónica como número de pares de celda tenga el equipo, suponiendo una eficiencia del 100%. La eficiencia la dan las membranas, y en ciertos casos, las reacciones en los electrodos carecen de importancia excepto para proporcionar la fuerza impulsora del proceso³⁹.

En electrodiálisis un parámetro de operación es la denominada densidad de corriente límite, la cual se define como un valor máximo de corriente eléctrica que puede alcanzar el sistema sin existencia de reacciones indeseables. La densidad de corriente límite es determinada por la concentración del ion en el diluido y está asociada al fenómeno de polarización de concentración como se indica en la figura 1.5; el transporte de especies cargadas del ánodo o cátodo a través de la membrana de intercambio iónico decrece la concentración de los contra iones en la capa límite laminar de la superficie de la membrana de la celda del diluido e incrementa en la superficie de la membrana de la celda del concentrado³⁰.



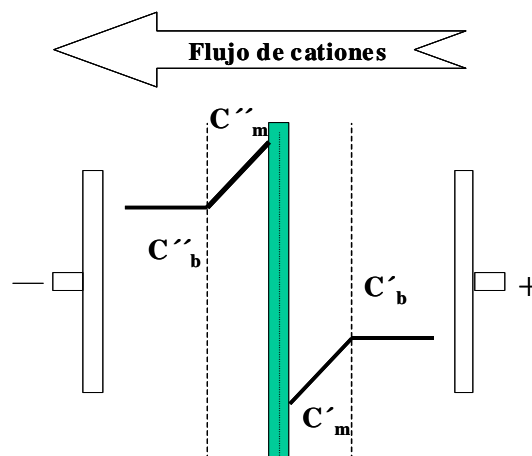


Figura 1.5. Polarización por concentración ³⁰.

En este diagrama esquemático se muestran los perfiles de concentración de los cationes en la capa límite en ambas superficies de la membrana de intercambio catiónico durante la electrodiálisis, donde C es la concentración del catión, los subíndices b y m se refieren al seno de la disolución y a la superficie de la membrana y los superíndices $'$ y $''$ al diluido y al concentrado, respectivamente.

Es decir, que la densidad de corriente límite está relacionada a la capa límite laminar existente en la interfase electrodo-disolución o membrana-disolución y entre más delgada sea esta capa límite laminar, la corriente límite se incrementa pues los iones llegan más rápido a la superficie, ya sea del electrodo o de la membrana²⁵.

En electrodiálisis uno de los problemas principales que se presentan a lo largo del proceso, es el transporte del disolvente del compartimento del diluido al compartimento del concentrado, esto debido a la solvatación de los iones que realizan el mismo camino; y se ha encontrado que son proporcionales principalmente a la corriente, área, número de pares de celda y tiempo^{76,77}.

I.4.3. Componentes del Módulo de Electrodiálisis.

El reactor electroquímico, la celda, constituye el corazón del proceso de electrodiálisis, por lo que su adecuado diseño es de capital importancia para el éxito de tal proceso.

A continuación sin pretender ilustrar una descripción exhaustiva, se describirán brevemente los componentes que comprenden a un módulo de electrodiálisis.



I.4.3.1. Electroodos.

Son materiales conductores de la electricidad, a través de las cuales se realiza la transferencia electrónica con la disolución en la que se encuentran las sustancias cuya transformación se desea. En ED su función se limita a la de proporcionar el campo eléctrico necesario para que se produzca el proceso.

Es donde se lleva a cabo la reacción electroquímica de interés y el otro electrodo se denomina contraelectrodo. En un sistema donde se da energía eléctrica a la celda el electrodo negativo (-) se llama cátodo (reducción) y el electrodo positivo (+) se llama ánodo (oxidación).

Los electrodos se pueden clasificar de acuerdo a su geometría, la reacción que realizan, su conexión eléctrica, entre otros, en la tabla I.5 se ilustran los electrodos más usados, divididos en ánodos y cátodos.

TABLA I.5. DIFERENTES MATERIALES DE ÁNODOS Y CÁTODOS MÁS USADOS EN EL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS^{5,39}.

ÁNODOS	Titanio platinado	DSA*	Carbono	Oxido de plomo	Acero al carbón	Níquel
CÁTODOS	Cobre	Aluminio	Níquel	Titanio platinado	Acero inoxidable	Plomo

DSA* = Ánodo dimensionalmente estable (por sus siglas en ingles).

I.4.3.2. Membranas.

Es una película fina de material polimérico capaz de separar sustancias en función de sus propiedades físicas y químicas cuando se aplica una fuerza directora a través de ella. Los sitios de transferencia de iones son añadidos a las membranas, con una carga diferente para cada tipo de membrana permeable catiónica o aniónica, las cuales van a permitir pasar selectivamente cationes o aniones respectivamente.

Membranas selectivas. Las membranas de intercambio catiónico (Figura 1.6 A) generalmente son hechas de poliestireno como base conteniendo grupos funcionales fuertes como el sulfonato (-SO₃⁻) y/o grupos débiles como el carboxilato (-COO⁻). Las aniónicas (Figura 1.6 B) por otro lado usualmente son a base de poliestireno con grupos fuertes amino cuaternario (-NR₃⁺) y/o grupos más débiles amino terciario (-NR₂⁺). El grupo que contengan la membrana, le brindará en gran parte sus características propias.





Figura 1.6. Membranas de intercambio iónico. A) membrana de intercambio aniónico, B) membrana de intercambio catiónico.

Ambas membranas son selectivas ya sea a cationes o aniones por el efecto de exclusión de Donan, el cual describe la repulsión electrostática que sufren los iones de la misma carga presente en la membrana. Este fenómeno se aprecia en la figura 1.7 (membrana de intercambio catiónico).

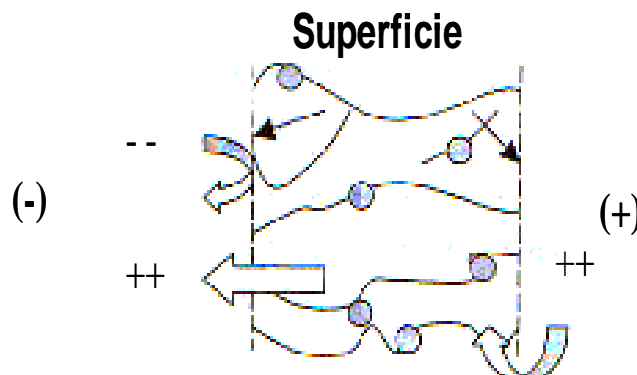


Figura. 1.7. Principio De exclusión de Donan de una membrana de intercambio catiónico ⁸.

La selectividad hacia los aniones o cationes es una forma de clasificar a las membranas, aunque también existen otras, como la de Hellferich de acuerdo a su estructura:

1. Heterogéneas. Este tipo de membranas están formadas por más de un material polimérico; éstas presentan alta resistencia eléctrica, baja resistencia mecánica, y como tienen canales de flujo grandes existe un flujo de agua y de elementos neutros elevado.



2. Homogéneas. Este tipo de membranas son las más empleadas comercialmente, éstas tienen una composición uniforme, por lo que tienen las mismas características en toda la membrana y el canal de flujo es más cerrado.

También se pueden clasificar las membranas de acuerdo a su estructura química:

1. Perfluoradas. Inicialmente estas membranas fueron desarrolladas por Dupont en los años sesenta bajo el nombre de Nafion; su estructura se basa en un copolímero de tetrafluoroetileno y un éster vinílico perfluorado que porta un grupo sulfónico. Cabe mencionar que la mayor parte de estas membranas son cationicas.
2. No perfluoradas. No contienen en su estructura el elemento de las anteriores; están disponibles fácilmente en el mercado y existen tanto aniónicas como cationicas en igual proporción.

Éstas son similares a las resinas de intercambio iónico, la diferencia es que las membranas están soportadas sobre un material base, el cual le permite tener una resistencia mecánica necesaria y la estabilidad dimensional. Este material permite que el polímero que soporta los grupos intercambiadores de iones sufra grandes cambios dimensionales sin que se modifiquen excesivamente las dimensiones de la membrana. El material soporte con el que cuenta la membrana, generalmente es una malla de poliéster, cloruro de polivinilo entre otros más; cada material da características específicas a la membrana.

En la elección de una membrana de intercambio iónico, las principales propiedades que deben considerarse son descritas a continuación ⁵:

- Selectividad.- Mide la capacidad de separar preferencialmente (al permitirle el paso) iones de carga opuesta a las fijadas en la estructura de la membrana. Esta se puede expresar ya sea en función de los contraiones (iones de carga opuesta de la de la membrana, con respecto a los iones de la misma carga) o de los coiones (la separación de los iones de la misma carga pero opuesta a la de la membrana). La selectividad deber ser lo más alto posible. La afectan varios factores, entre ellos la movilidad y el tamaño de los iones.



- Resistencia eléctrica.- Es de suma importancia que sea lo más baja posible para minimizar el consumo específico de energía. Depende principalmente de los grupos intercambiadores de iones, los poco disociados aumentan la resistencia eléctrica, del entrecruzamiento del material soporte, entre mayor sea mayor es la resistencia, del espesor de la membrana (son proporcionales también).
- Resistencia mecánica.-Se recomienda que esta sea alta y con una escasa variación de sus dimensiones para evitar su ruptura como consecuencia de las fuerzas que deben soportar cuando se colocan en los módulos de electrodiálisis. Depende sobre todo del polímero base y del grado de entrecruzamiento, entre mayor sea este se tiene mejor resistencia.
- Resistencia térmica.- Debe ser buena ya que en algunos procesos la temperatura es elevada. Depende del material polimérico base, así como del material polimérico de refuerzo.
- Resistencia química.- Es fundamental que sea alta para resistir los cambios de pH, ambiente oxidante y reductor, y la presencia de disolventes orgánicos, depende también en gran parte del material polimérico.
- Permeabilidad a moléculas neutras.- Se espera que sea lo menor posible, ya que si pasa agua por difusión, la concentración final del compartimento concentrado no será tan alta como se desea. Depende del grado de entrecruzamiento, del tipo y concentración del ión, tipo de cargas en las membranas (los débiles la disminuyen).
- Relación costo / vida.- Esta debe ser lo más bajo posible; esto es, que la vida de las membranas sea prolongada y que el costo sea bajo.

Membranas bipolares.

Un caso especial de membranas son las *membranas bipolares* (MB); éstas tienen 3 partes: la primera es una cara de grupos intercambiadores de aniones, otra de grupos intercambiadores de cationes y entre estas dos una tercera la cual es únicamente una interfase^{17,80}. La membrana funciona por una cara como membrana aniónica y por la otra como catiónica. La interfase entre ellas está llena de agua. Cuando se aplica una corriente directa, el transporte iónico se realiza por los iones hidrónios e hidroxilos que resultan de la disociación del agua en la interfase. Este proceso se aprecia en la siguiente figura:



MEMBRANA BIPOLAR

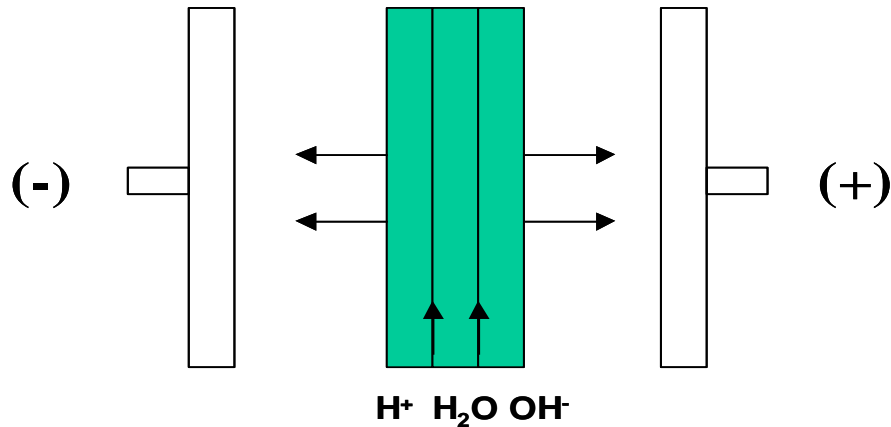


Fig. 1.8. Esquema de una membrana bipolar.

1.4.3.3. Promotores de Turbulencia.

Están formados por redes de materiales poliméricos o bolas de vidrio, encontrándose localizados entre las membranas, de tal forma que el electrolito fluye a través de ellos. Su misión es incrementar la turbulencia y en consecuencia favorecer la transferencia de masa.

1.4.3.4. Distribuidores de Flujo.

Su misión consiste en distribuir el flujo a la entrada y salida de los compartimentos intermembránicos para lograr una distribución de flujo uniforme en dichos compartimentos.

1.4.3.5. Espaciador.

Una de sus principales funciones es separar una membrana de otra y dar el espesor del canal, así como también proporcionar una distribución de flujo uniforme dentro de cada compartimento. Su principal característica es que deben ser lo más delgados posible ya que en electrodiálisis se necesita que la distancia existente entre membranas sea lo más pequeña posible para disminuir la resistencia eléctrica.

En el mercado pueden encontrarse desde 0,4 milímetros de espesor. Son materiales plásticos (polietileno-poliéster) en forma de malla que se colocan entre cada par de celda; sus funciones son:



1. Actuar como promotores de turbulencia y controlar la distribución de flujo. Lo que se desea es disminuir la capa límite laminar para de esta manera aumentar la transferencia de masa.
2. Sellar las celdas. El propósito es evitar que se produzcan fugas del líquido de un compartimento a otro.
3. Soportar las membranas. Además de servir como soporte evitan que las membranas se deformen con el flujo de las disoluciones.
4. Proporcionar los canales de flujo. Por medio de estos fluyen las disoluciones y se pretende que exista una buena distribución de fluidos.

Las celdas constan de 2 membranas con un espaciador intermedio. Están dispuestas con apilamiento alternativo de concentración y dilución para formar una etapa.

De los diseños de espaciadores que se conocen, existen dos diseños básicos, que básicamente se diferencian en el recorrido que realiza el fluido al interior del electrodiálizador. Los cuales se describen brevemente a continuación:

- A) Flujo laminar. La disolución viaja directamente de la entrada a la salida entre un par de membranas en un paso simple, pero cubre la superficie total de ambas membranas; donde este canal único cuenta con una malla de plástico³⁹.
- B) Camino tortuoso. Este tipo de espaciador forma un sólo conjunto con la junta y está diseñado para obligar a la disolución a viajar en forma serpenteante de la entrada a la salida por canales que contienen bandas cruzadas para facilitar la turbulencia; aumentando así el tiempo de residencia³⁹.

Cabe mencionar que la circulación de los canales se hace generalmente en paralelo, ya que si se hace a contracorriente, la diferencia de presión en cada entrada puede causar transferencia de agua no deseada⁵.



1.4.3.6. Electrolito.

Disolución de especies conductoras en un disolvente que generalmente es agua. Todos aquellos líquidos capaces de conducir carga iónica.

1.4.3.7. Rectificadores.

Dado que el suministro de energía debe de realizarse a través de una fuente de alimentación de corriente continua es preciso emplear aparatos para rectificar la corriente alterna en continua.

1.4.3.8. Cuerpo de celda.

Engloba en su interior todos los componentes de dicha celda.

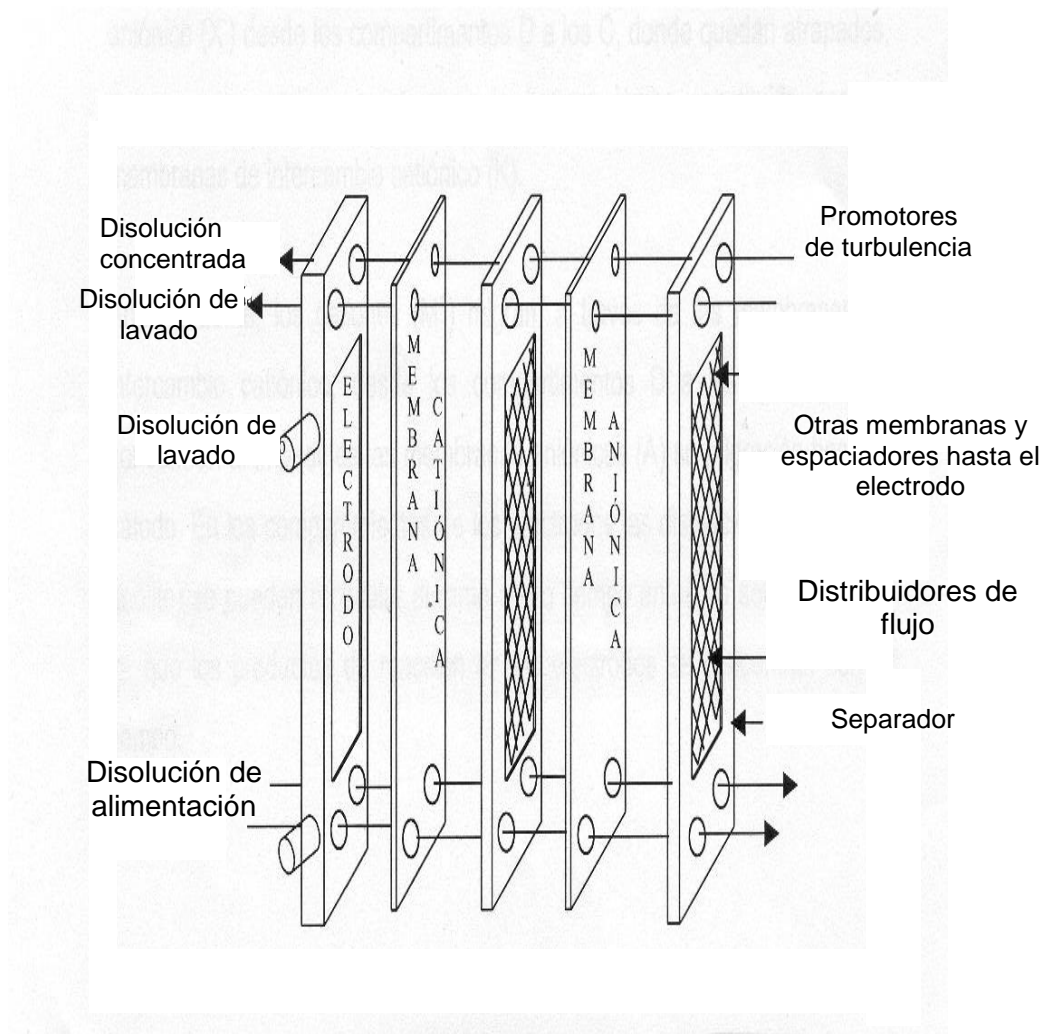


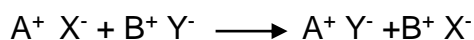
Figura. 1.9. Esquema de elementos principales de un módulo de ED ³⁹.



I.4.4. Configuraciones de Celdas de Electrodiálisis.

Las celdas para electrodiálisis están formadas por un conjunto de celdas unitarias entre dos electrodos, los cuales están separados por membranas y separadores-promotores de turbulencia en una configuración similar a la de un filtro prensa. Para los electrodiálizadores comerciales, los electrodos tienen una área geométrica que varía desde 0.1 m² hasta 1 m², y el número de pares de celda va desde diez hasta varios cientos ⁵. Existen tres tipos de configuraciones de celda, es decir de acuerdo al arreglo de membrana que presentan, formando dos, tres y cuatro compartimentos, de acuerdo al número de fluidos diferentes que alimentan y salen del reactor¹⁷.

- *Celdas de dos compartimentos.* Este tipo de configuración es la más usada, están formadas por una membrana de intercambio aniónico, un espaciador, una membrana catiónica y un espaciador, mejor conocido como par de celda. Esta configuración encuentra su aplicación fundamental en la desalación, concentración, separación de iones de diferente carga o de especies iónicas de especies neutras.
- *Celdas de tres compartimentos.* Esta da a lugar a la existencia de tres circuitos de alimentación, pueden ser dos membranas cationicas y una aniónica, o viceversa. Se usa cuando es suficientes, una reacción parcial de doble descomposición, se aplica ya sea para acidificar una disolución (2 MC y 1 MA), o para neutralizar un ácido orgánico (2 MA y 1MC).
- *Celdas de cuatro compartimentos.* Se utilizan para realizar reacciones de doble descomposición, proceso en el que la combinación iónica de dos compuestos se modifica para producir dos nuevos, según el esquema de reacción:



Cada celda esta compuesta por dos membranas de intercambio catiónico y dos de intercambio aniónico, con sus espaciadores. Se usa para purificar productos difíciles de sintetizar por procesos convencionales.



I.4.5. Modos de Operación.

Otro factor importante a considerar en electrodiálisis es el modo de operación del reactor a nivel industrial, el cual se clasifica en continuo, discontinuo o semicontinuo.

El primero es cuando se alimenta la disolución y únicamente pasa una vez por el equipo, generalmente la disolución pasa por varios módulos que trabajan a diferentes densidades de corriente. Este modo de operación se utiliza cuando la cantidad a tratar es grande.

El proceso discontinuo opera recirculando la disolución del compartimento diluido hasta alcanzar el grado de desmineralización deseada, se usa para plantas de capacidad pequeña.

Finalmente el modo semicontinuo, el cual es una combinación del modo continuo y discontinuo, es decir tratar el efluente todo el tiempo, pero a la vez recircular una parte.

Cabe mencionar que para estudios de investigación es común utilizar un modo de operación batch con recirculación, el cual consiste en tratar el efluente durante un tiempo determinado recirculando el compartimento del diluido y concentrado durante la duración del proceso de electrodiálisis.

I.4.6. Electrodiálisis Inversa.

Este proceso de EDI opera sobre los mismos principios básicos del proceso de ED. Sin embargo, en el proceso de EDI, la polaridad de los electrodos se invierte periódicamente (aproximadamente de 3 a 4 veces por hora). Los iones son transferidos así en direcciones opuestas a través de las membranas.

Esta se utiliza cuando las sales presentes en el agua de alimentación son poco solubles. Al llegar a ciertos valores de concentración en el canal del compartimento concentrado, se puede presentar la precipitación de estas sales tanto en la superficie como dentro de las membranas (aniónica y catiónica) que forman dicho canal, esto provoca un aumento en la resistencia de las membranas que en algunos casos es significativo.

Al realizar la operación de EDI se redisuelve el material que pudo haberse quedado en la superficie o en el interior de las membranas ^{8,39}.

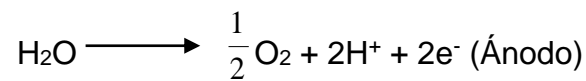


La desventaja de esta forma de operación es que durante el cambio de polaridad, existe una cierta cantidad de producto que no cumple con la calidad deseada.

I.4.7. Salt splitting.

Salt splitting es un proceso electrolítico que sigue el mismo principio de electrodiálisis, el cual se utiliza para la conversión de una sal en un ácido y una base. La configuración de dos compartimentos (Figura 1.10.).

Las reacciones de electrodo son de reducción y oxidación del agua



y

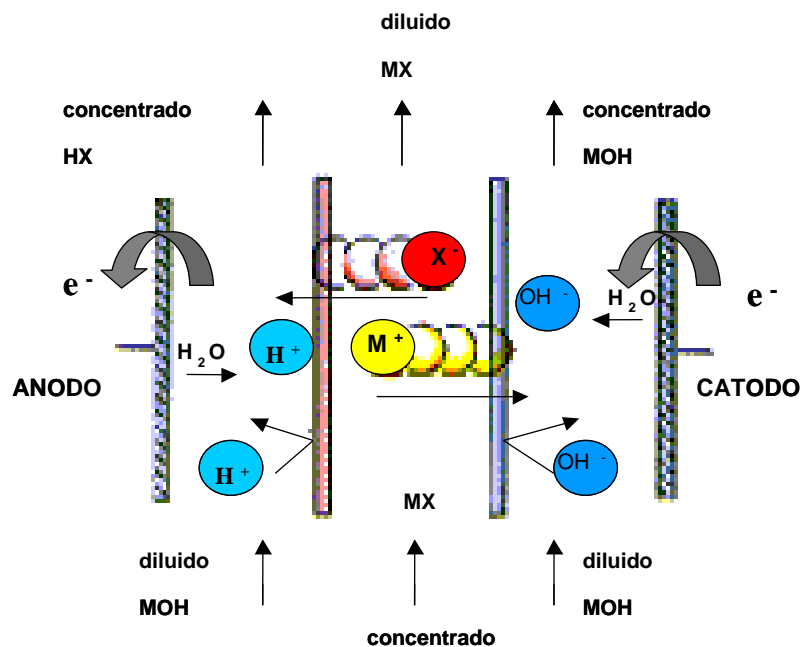


Figura 1.10. Proceso de sal splitting.

para crear al protón y al ion hidroxilo respectivamente, mientras el anión y el catión son transportados a través de membranas desde el canal central de la celda.



Las membranas son expuestas a extremos regímenes de pH. La migración del protón a través de la membrana aniónica y del hidroxilo a través de la membrana catiónica puede disminuir la eficiencia del proceso. En este proceso la calidad de las reacciones en los electrodos y las membranas determinan la eficiencia.

I.4.8. Aplicaciones de las Electrodiálisis.

Actualmente no se consideran un problema ambiental preocupante los efluentes con contenido de metales, ácidos, sales, o mezclas de estas sustancias, sino como una oportunidad de obtener beneficios económicos^{79,83}, al poder recuperar por medio de la tecnología de electrodiálisis estos ácidos, bases o sales en concentraciones tales que puedan ser enviadas de nuevo a proceso, y a su vez obtener agua de buena calidad para enviar a proceso, para descargar a los cuerpos receptores, o para darle otro uso; por lo que no solo se obtienen beneficios económicos, sino que se cumple con las normas ecológicas establecidas, evitando sanciones, que no sólo son pérdidas económicas, sino que también provocan un impacto en el ambiente y salud humana.

Cabe mencionar que la electrodiálisis puede emplearse para acondicionar agua tomarla de la naturaleza (mares, lagos o de lagunas) y darle un tratamiento para poder emplearla para consumo humano^{47,79}.

Entre las aplicaciones industriales más sobresalientes podemos mencionar la siguiente lista:

- Desalinización de aguas salobres (<5.000 ppm contenido salino inicial).
- Recuperación de ácidos y bases⁷⁹ de aguas que contienen sales (por ejemplo: recuperación de ácido sulfúrico y sosa de una disolución de sulfato sódico).
- Recuperación de componentes valiosos de acabados metálicos o tratamiento de sus efluentes.
- Desalinización de suero de queso y leches no grasas.
- Eliminación de cenizas de melazas y zumos de remolacha, caña y otros azúcares.
- Desalinización de efluentes residuales industriales y urbanos.
- Desalinización de productos de fermentación.
- Desmineralización de plasma sanguíneo.



Con todo lo mencionado anteriormente queda demostrado que la electrodiálisis tiene una gran variedad de aplicaciones con muy buenos resultados económicos y una gran contribución a la conservación del medio ambiente. Además esta tecnología puede combinarse con otras técnicas logrando muy buenos resultados de cero descarga.

I.5. TECNICAS DE CARACTERIZACION DE ELECTRODIALIZADORES.

I.5.1. Hidrodinámica de reactor tipo filtro prensa.

En todo estudio en donde se utilizan y diseñan reactores es importante conocer la forma en que se comportan los fluidos al interior de los mismos, lo cual se conoce como *hidrodinámica del reactor*. Los parámetros a determinar son el número de Péclet, coeficiente de dispersión axial y el tiempo de residencia promedio.

Los dos primeros nos dan una idea de como se distribuye el fluido al interior del reactor. Para el estudio hidrodinámico se utilizan pruebas estimulo-respuesta, dentro de las cuales se encuentran las pruebas colorimétricas, amperométricas, potenciométricas y conductimétricas.

Las pruebas colorimétricas son pruebas visuales por lo que carecen de tratamiento matemático de los resultados experimentales, aportan información acerca de la dispersión presente en el reactor y si se tiene o no una distribución uniforme de los fluidos (flujo pistón) en el interior del mismo. El resto de las pruebas requieren el uso de modelos matemáticos para expresar numéricamente el fenómeno que ocurre al interior del reactor.

Estas técnicas estimulo-respuesta se imponen a la entrada del reactor y se observa la respuesta a la salida del mismo; el estimulo dado puede ser en forma aleatoria, escalón, sinusoidal o de impulso unitario⁵. Existen diversos modelos para caracterizar el grado de dispersión y mezclado existente al interior del reactor, algunos ejemplos se citan en la siguiente tabla^{44, 45}.



TABLA I.6. MODELOS MATEMATICOS EMPELADOS COMUNMENTE.

NOMBRE	SIMPLIFICACION	PARAMETROS
Dispersión general con reacción química	<ul style="list-style-type: none"> Densidad constante. 	D, V
Dispersión general en coordenadas cilíndricas	<ul style="list-style-type: none"> Flujo en dirección axial. Simetría radial. 	D_R, D_L, V
Dispersión uniforme	<ul style="list-style-type: none"> Coefficiente de dispersión independiente de posición. Coefficiente de dispersión constante. 	D_{Rm}, D_{Lm}, V
Flujo pistón disperso	<ul style="list-style-type: none"> Flujo constante. Flujo a velocidad constante. 	D_R, D_L, V
Flujo pistón con dispersión axial	<ul style="list-style-type: none"> No hay variación de las propiedades en la dirección radial. 	D_L, V

Uno de los modelos más empleados para realizar este tipo de estudios es el modelo de dispersión axial de Levenspiel ^{28,38,65,90} cuya expresión matemática es la siguiente:

$$C(t) = \frac{Pe^{1/2}}{2\tau(\pi\theta)^{1/2}} \exp\left[-\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right]$$

en donde:

$$Pe = \frac{vl}{D_0}$$

$$\theta = \frac{t}{\tau}$$

El significado de las variables es:

$C(t)$ = Respuesta arbitraria.

Pe = Número adimensional *Péclet*, que expresa el grado de dispersión,

v = Velocidad promedio [cm/s],

l = Longitud característica [cm],

D_0 = Coeficiente de dispersión axial [cm²/s],

θ = Factor adimensional de tiempo,

t = Cualquier tiempo de prueba [s] y

τ = Tiempo de residencia promedio.



Este modelo no sólo se utiliza para reactores tipo filtro prensa, sino también para caracterizar la transferencia de masa en electrodos³⁵, así como en reactores de camas empacadas⁶⁷. En este modelo se asume que existe un flujo tipo pistón (figura 1.11) en el área de reacción.

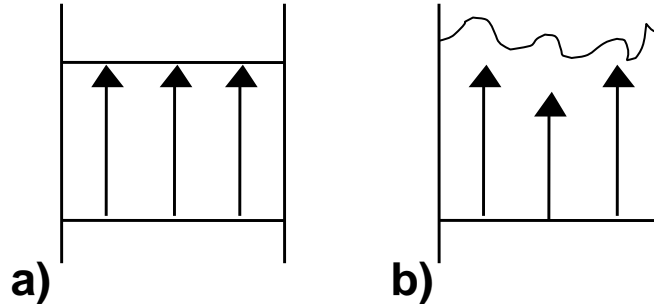


Figura 1.11. a) Flujo tipo pistón (a) y flujo disperso (b)⁵.

El modelo de Levenspiel aplica como estímulo un impulso unitario (también conocido como impulso delta de Dirac) y se espera una respuesta en forma de campana de Gauss, obteniendo dos curvas como resultado, una de distribución normal (curva teórica) y una experimental (la real, formada por los puntos experimentales); entre más alejada esté la curva experimental de la teórica, más alejado se está de un flujo tipo pistón al interior del reactor. Las curvas experimentales que se obtienen tienen una cierta amplitud, la cual depende de la dispersión presente en el reactor (figura 1.12), entre más amplia es la curva más grande es la dispersión existente en el interior del reactor.

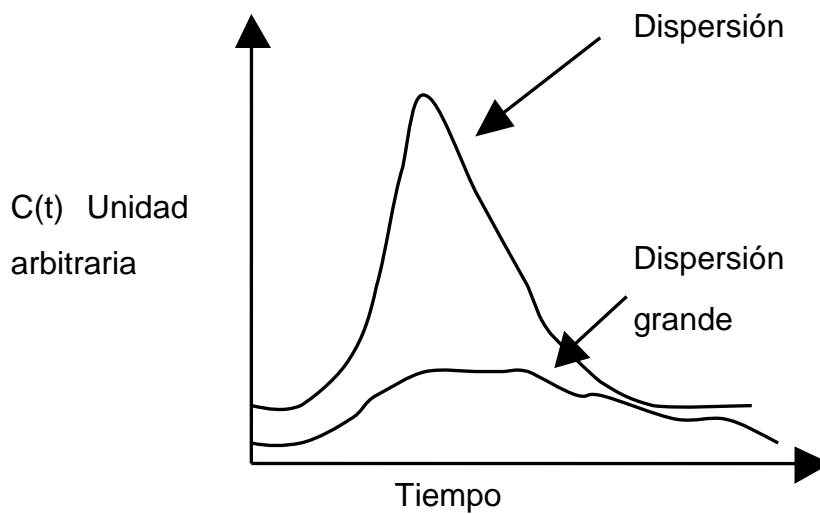


Figura 1.12. Efecto de la dispersión en la forma de las curvas⁵.



I.5.2. Caracterización de membranas usando impedancia.

Mediciones experimentales de las características eléctricas de membranas sintéticas y celulares son usadas en investigaciones de la estructura de la membrana, su función y la relación entre éstas.

Las mediciones de impedancia han sido usadas por décadas para caracterizar membranas. Realmente, las mediciones de impedancia proveen en primera instancia evidencia directa de membranas, por ejemplo en células viva⁸⁸. Estas mediciones de impedancia dieron una buena primera estimación de los espesores de dichas membranas.

Igualmente, mediciones de impedancia permitieron obtener estimaciones sobre los espesores y propiedades de membranas, por ejemplo de lípidos artificiales⁸⁸.

Esta técnica ha incrementado su aplicación en estudios de membranas sintéticas usadas en procesos industriales de separación y fundamentalmente en sensores basados en membranas.

Las propiedades funcionales de membranas y sistemas sólido-acuosos en general, son ligadas a procesos electroquímicos que ocurren dentro de regiones interfaciales entre la superficie de la membrana y el seno del electrolito. La espectroscopia de impedancia ha demostrado ser una potente técnica para el estudio de estas estructuras obteniendo información relevante y permitiendo caracterizar propiedades específicas de las membranas.

I.5.2.1. Impedancia Electroquímica.

La impedancia es una técnica electroquímica en la cual se aplica una señal de corriente alterna (AC) \tilde{I} de una frecuencia angular conocida ω y amplitud a pequeña a un sistema, normalmente se aplica una pequeña señal de voltaje (diferencia de potencial ΔE) y se mide corriente (diferencia de corriente ΔI), tal y como se muestra en el siguiente esquema.



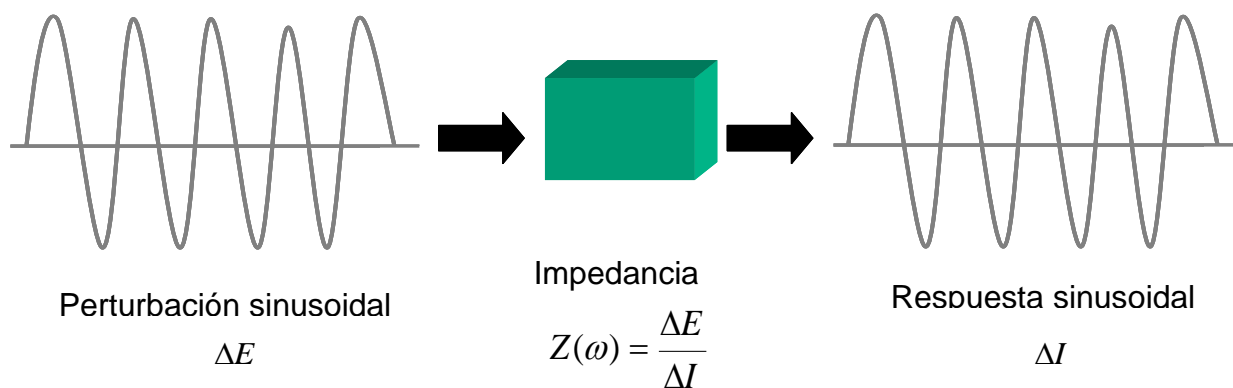


Figura 1.13. Definición de impedancia.

Si se aplica al electrodo en equilibrio un voltaje sinusoidal, la respuesta de corriente obtenida es también sinusoidal. Dado que la curva de polarización tiene tendencia lineal en la zona de potencial próxima al potencial de equilibrio, si la amplitud del voltaje aplicado es suficientemente pequeña para estar dentro del intervalo lineal de dicha curva, la respuesta de corriente es también sinusoidal y de igual frecuencia que el voltaje aplicado^{37, 80}. La técnica de impedancia electroquímica se basa en la impedancia que presenta la reacción de electrodo a la señal de corriente alterna impuesta. La impedancia del sistema electródico está constituida por la resistencia de la disolución en serie con la impedancia del electrodo, y esta última está formada por la capacitancia de la doble capa en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga, conocida como impedancia faradaica¹³⁷. El principio básico de la impedancia electroquímica se basa en conceptos eléctricos denominados circuitos equivalentes, como son capacitores, inductores, resistores, entre otros, los cuales nos permiten simular los fenómenos que ocurren en la interfase metal disolución. Un ejemplo de circuito equivalente (circuito de Randles) que representa en una forma general la doble capa electroquímica de acuerdo a la siguiente figura:

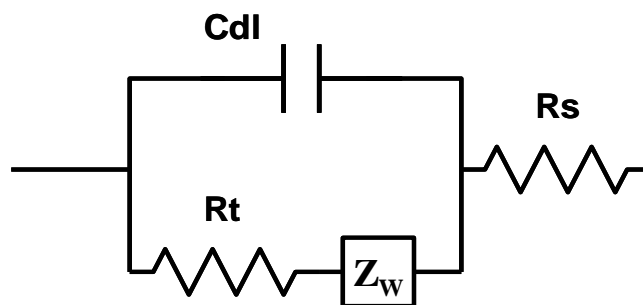


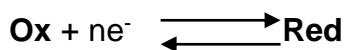
Figura 1.14. Circuito de Randles



cuya ecuación es:

$$Z_{(RC)} = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_t + Z_w} + j\omega C_{dl}}$$

representando la transferencia de masa y carga para la reacción:



en donde Cdl representa la capacitancia de la doble capa, Rs la resistencia de la disolución, Rt la resistencia a la transferencia de carga y Zw la difusión de los iones en la doble capa.

Este circuito equivalente se representa en impedancia en forma de diagrama de Nyquist y diagrama de Bode como se muestra en la figura siguiente:

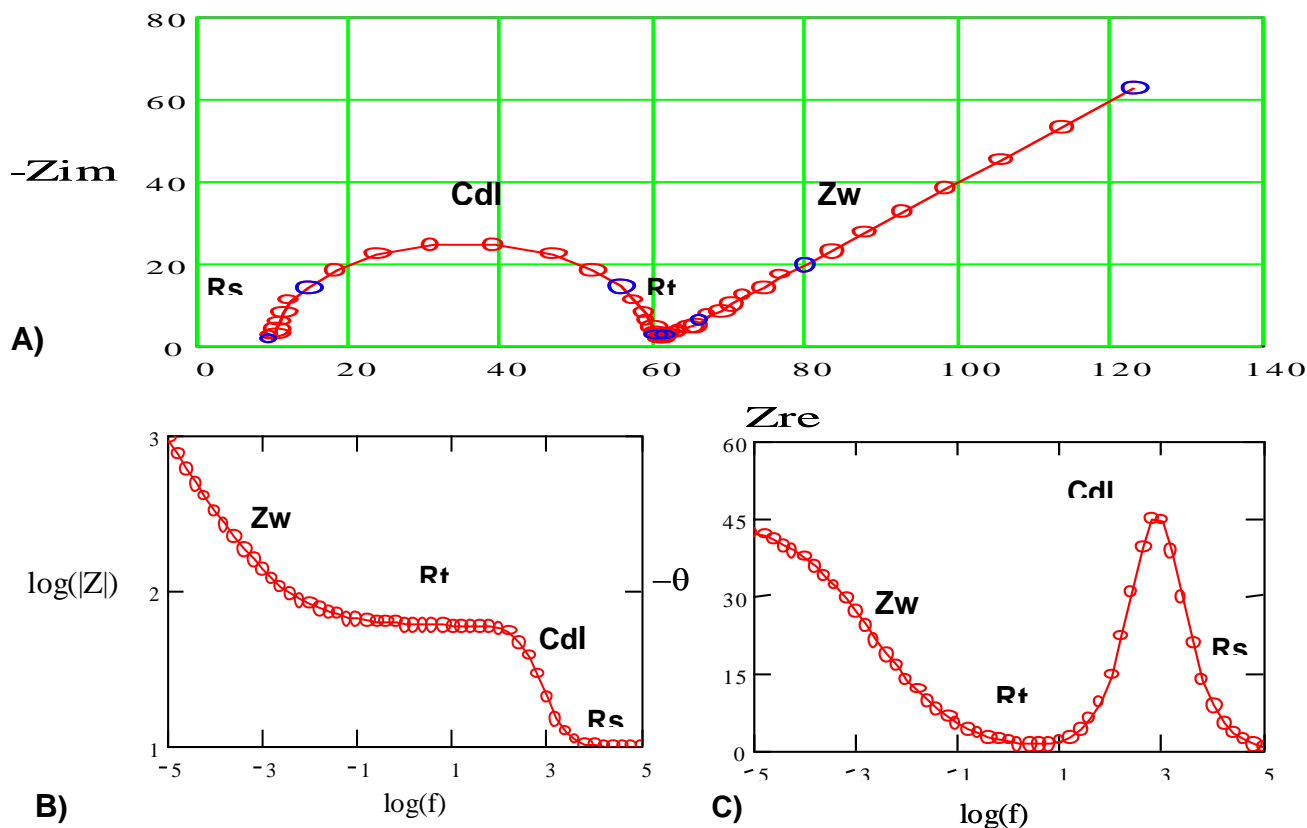


Figura 1.15. A) Diagrama de Nyquist, B) diagrama de Bode-Modulo, C) diagrama de Bode-Fase. A) Representación de las componentes real vs imaginaria en el plano complejo; B) representación de las componentes logaritmo de la frecuencia Vs logaritmo del modulo; C) representación de las componentes logaritmo de la frecuencia vs ángulo de fase.



La impedancia electroquímica permite obtener información valiosa sobre los procesos con comportamientos resistivos, ya que mediante el estudio de la corriente alterna, es posible obtener el valor de la resistencia de la disolución, transferencia de carga, y el valor de la capacitancia o inductancia en diversos sistemas. Así como procesos capacitivos o de difusión, procesos con características inductivas, etapas de corrosión entre otros⁴.

I.5.3. Obtención de corriente límite.

La forma de determinar la densidad de corriente límite es descrita ampliamente en la literatura, a continuación se expondrá una breve explicación.

La densidad de corriente límite puede ser determinada por mediciones de corriente como función del voltaje (diferencia de potencial) aplicado a través del par de celda.

Al variar la diferencia de potencial entre dos electrodos, la corriente fluye entre ellos hasta que esta diferencia alcanza cierto valor, si se llega al valor de oxidoreducción de un elemento, la corriente aumenta rápidamente debido a la reacción de este momento, pero en ciertos valores de diferencia de potencial la corriente no incrementa ya que la fuerza de la diferencia de potencial es compensada por la cantidad de iones que llegan a la superficie del electrodo (difusión de la especie electroactiva), y es a este rango al cual se obtiene una corriente prácticamente constante o límite, ese valor constante es conocido como *densidad de corriente límite*.

Después de este intervalo de diferencia de potencial, la corriente aumenta debido a que se llega a valores que se atacan otros iones, ya sea otra especie electroactiva o los iones del disolvente.

Resultado de este tipo de mediciones es mostrado en la figura 1.16, en la cual se muestra la medición de la densidad de corriente límite con una membrana de intercambio catiónico (CMX de Tokuyama Soda) en una disolución de NaCl 0.05 molar. La meseta de la curva es inversamente proporcional a la resistencia de la celda.



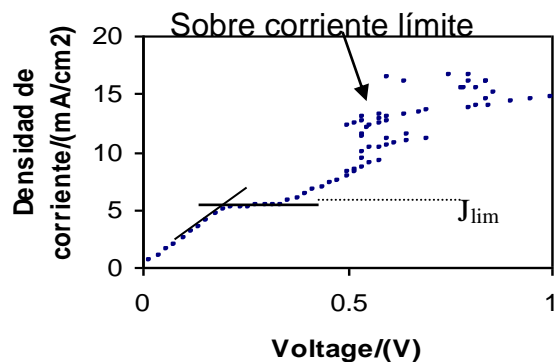


Figura 1.16. Densidad de corriente límite.

Cuando la concentración de los contraiones en el diluido decrece, afecta directamente la densidad de corriente límite, esto es por la disociación del agua, porque se incrementa la resistencia de la disolución en la doble capa y por efectos de electro-convección; por ende la resistencia eléctrica de la celda se incrementa drásticamente, esto quiere decir que la densidad de corriente límite ha sido rebasada, a esto se le llama sobre-corriente límite. La densidad de corriente límite es determinada por la intersección de la primera y segunda inclinación de la curva.

La densidad de corriente límite es la densidad de corriente en la cual la concentración del ion en la superficie de la membrana de intercambio aniónico y/o catiónico tiende a cero³⁴. En electrodiálisis si esta densidad de corriente límite se excede, la eficiencia del proceso disminuye drásticamente y esto conduce a cambios en ambos pH y problemas adicionales de operación.

Otros métodos para determinar la densidad de corriente límite, es el sugerido por Cowan y Brown, que consiste en mediciones de resistencia total de la celda y, del valor del pH en el diluido como función de la densidad de corriente I .

Cuando el valor del pH es graficado versus $1/I$, se observa una disminución en el valor del pH cuando la densidad de corriente límite es excedida. Del mismo modo, cuando la resistencia total del par de celda es graficado versus $1/I$, un mínimo es obtenido siendo este la densidad de corriente límite. Esto se muestra esquemáticamente en la siguiente figura.



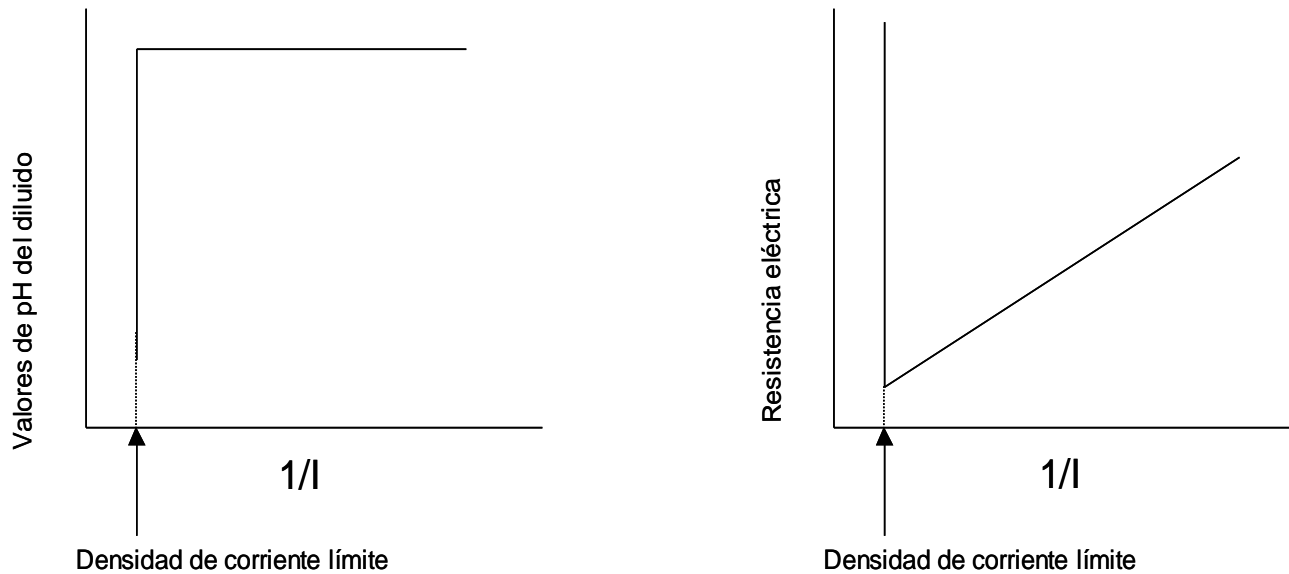


Figura 1.17. Diagramas esquemáticos que ilustran la determinación de la densidad de corriente límite. A) Grafica de pH del diluido versus $1/I$ y B) la resistencia total del par de celda versus $1/I$.

I.6. CONCLUSIONES.

- El agua nitrificada perjudicial para el medio ambiente y no apta para consumo humano.
- Las tecnologías existentes para la desnitrificación de efluentes son desarrolladas en el extranjero lo que representa una variable económica extra.
- La opción viable es la Electrodiálisis ya que combinando ventajas de selectividad y baja demanda de reactivos, se obtiene mayor recuperación de agua y subproductos de cierto valor económico que pueden rehusarse en proceso o vender a la industria. ya que su pureza es alta.
- Es posible la caracterización del electrodiálizador en lo que se refiere a flujo, membranas y corriente límite.



En este capítulo se describe el desarrollo experimental que se llevó a cabo en este proyecto. Este desarrollo experimental está dividido en cuatro secciones; la primera referida a las características del reactor utilizado en el proyecto; una segunda parte que aborda lo concerniente al modelamiento de flujo; la tercera parte lo relacionado con la selección y caracterización por impedancia de las membranas utilizadas; y por último una cuarta parte referida al estudio de electrodiálisis.

II.1. CARACTERIZACION DE LA UNIDAD DE ELECTRODIALISIS.

II.1.1-Especificaciones del electrodiálizador.

La operación de electrodiálisis para el presente trabajo fue llevada a cabo en un reactor tipo filtro prensa modelo DS-0 Asahi Glass escala piloto, con un modo de operación tipo batch con recirculación, como se muestra en la figura 2.1, cuyas características de la unidad de electrodiálisis se muestran en la tabla II.1.

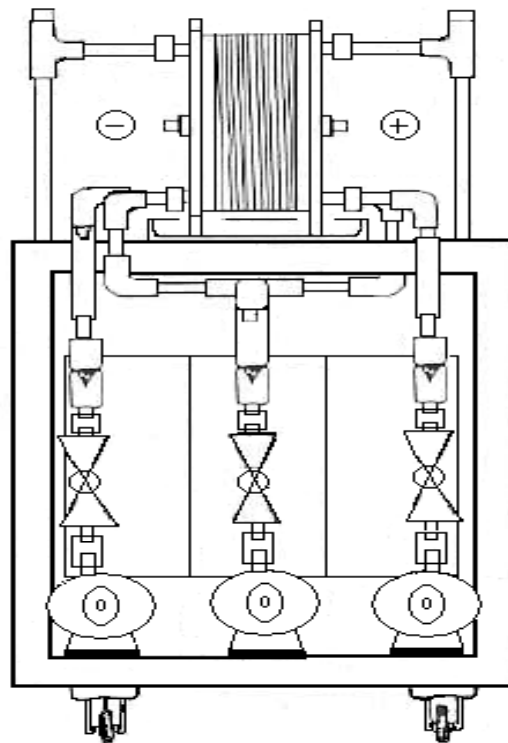


Figura 2.1 Esquema de unidad de electrodiálisis Asahi Glass escala piloto.



TABLA II.1- ESPECIFICACIONES DE LA UNIDAD DE ELECTRODIÁLISIS (ED).

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	DATOS DE LA UNIDAD DE ED
Medidas de la estructura externa de la celda	16 cm * 24 cm
Medidas de la estructura interna de la celda	10 cm * 18 cm
Área activa de las membranas y electrodos	172 cm ²
Numero de productos	Diluido y concentrado
Materiales de Electrodos	
Ánodo	Titanio platinado
Cátodo	Acero inoxidable

II.1.2. Componentes más importantes del reactor.

La forma al interior de la celda es octagonal, esto es importante ya que su forma evita que se formen zonas muertas de acuerdo a información reportada en trabajos anteriores⁸. Los separadores / promotores de turbulencia que se utilizaron como parte fundamental para lograr un buen funcionamiento del reactor, parte de tesis anteriores en las que se estudió el funcionamiento y diseño de los mismos^{5, 9}.

En la figura 2.2 se observan partes fundamentales en el reactor; en la parte superior de izquierda se aprecia en primera instancia la *placa de apriete*, cuyas funciones son distribuir uniformemente la presión que se aplica al momento de cerrar el reactor.

En la parte inferior se tienen *los electrodos*, los cuales distribuyen la corriente aplicada; la corriente es suministrada a partir del vástago que cruza la placa de apriete, teniendo el reactor sólo un punto de alimentación de corriente asumiendo que se tiene una buena distribución de esta.

Por ultimo en la parte superior derecha se aprecia el *separador / promotor de turbulencia*, que distribuyen uniformemente el fluido por toda la superficie del reactor, además de aumentar la transferencia de masa de acuerdo a lo reportado^{5, 9, 91, 27}.



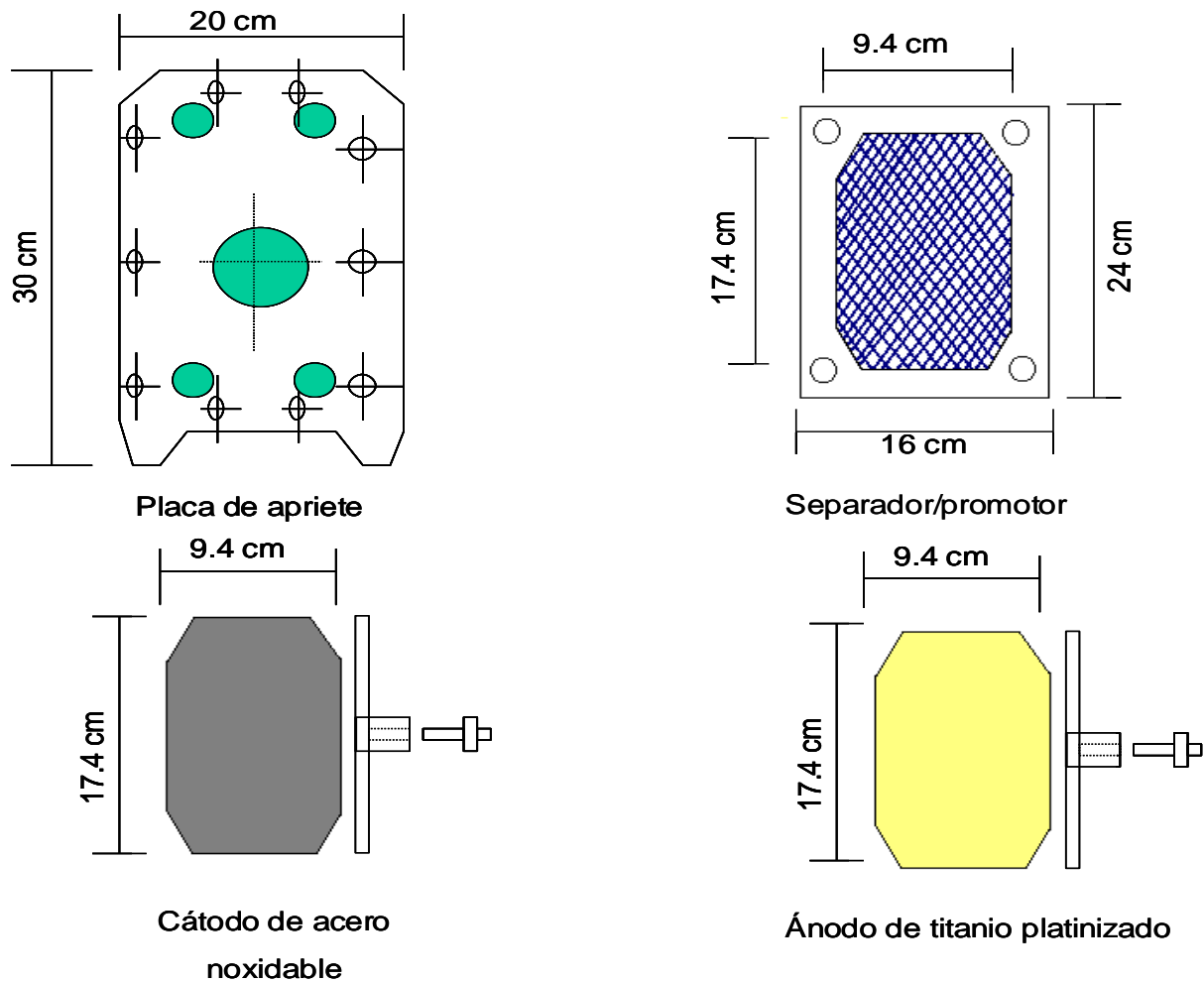


Figura 2.2. Esquema general de las partes del electrodiálisis Asahi Glass

Los fluidos a tratar tanto el diluido como el concentrado, así como el enjuague de los electrodos son transportados mediante bombas magnéticas-centrifugas modelo MD-30, controlando el flujo del fluido mediante rotámetros con una capacidad máxima de 250 l/hr. Estos fluidos son transportados desde los reservorios de un volumen máximo de tres litros.

Cada una de las partes que conforman el electrodiálisis tienen su importancia y contribuyen en la eficiencia del proceso de electrodiálisis por lo que es importante conocer en su totalidad el funcionamiento y las características de cada una de estas partes que los conforman.



II.2. MODELAMIENTO DE FLUJO.

II.2.1- Sistema utilizado en el modelamiento de flujo.

La realización de estos experimentos fue con la finalidad de determinar el tipo de flujo existente al interior del electrodilizador, comprobar si el flujo al interior se comporta de la forma deseada “flujo tipo pistón”, ya que de esta manera se evitan problemas de hidrodinámica que afectan en algunos casos la eficiencia del proceso de electrodiálisis.

Se tomo como herramienta el modelo de dispersión axial de Levenspiel (el cual supone un flujo pistón), para determinar si el flujo al interior del electrodilizador se comporta de la forma deseada (en forma de flujo pistón).

Las pruebas experimentales que se realizaron fueron del tipo amperométricas, para las cuales se desarrollo un sistema como se muestra en el siguiente esquema:

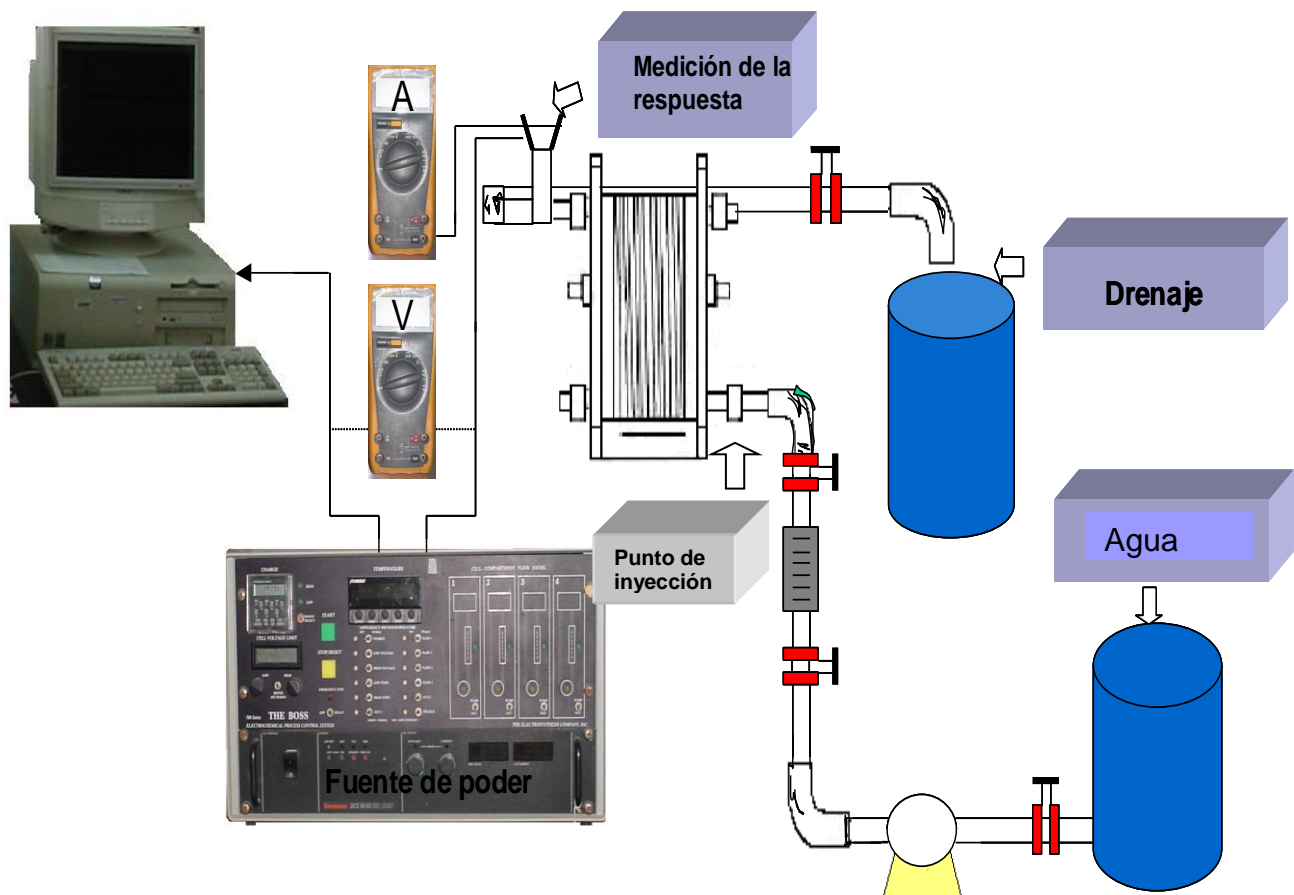


Figura 2.3. Sistema utilizado en las pruebas de modelamiento de flujo.



El estímulo en estas pruebas es un impulso tipo delta de Dirac⁵, el cual consiste en inyectar diez mililitros (mL) de una disolución de sulfato de cobre 0.25 molar, aplicado en el lugar denominado a la entrada del reactor; la respuesta es la corriente medida entre dos electrodos de cobre colocados a la salida del reactor (entre estos se lleva a cabo una reacción de oxidación-reducción) y se mantiene una diferencia de potencial de un Volt. El amperímetro se encuentra conectado a una computadora en el cual se almacenan los datos mediante el programa computacional.

II.2.2. Influencia de gap y caudal sobre la distribución del fluido.

A partir de estas pruebas se pretende seleccionar las condiciones en las cuales se presenta mejor distribución del fluido para operar el reactor en una etapa posterior.

Para la realización de los experimentos amperométricos se probaron las dos entradas con las que cuenta el reactor, para verificar que el comportamiento fuese de la manera deseada para ambas entradas, variando parámetros, tales como, gap (formado por separador / promotor) y caudal. Estos experimentos se resumen en la tabla II.2.

TABLA II.2. EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA MODELAMIENTO DE FLUJO.

GAP (mm)	NUMERO DE ENTRADAS USADAS	FLUJO (l/hr)	VELOCIDAD LINEAL (cm/s)
1.5	2	25, 50,75	4.9, 9.8, 14.7
		100, 125	19.7, 24.6
3	2	25, 50,75	2.4, 4.9, 7.3
		100, 125	9.8, 12.3
4.5	2	25, 50,75	1.6, 3.2, 4.9
		100, 125	6.5, 8.2

En una etapa posterior se comparan y discutirán los resultados de las dos entradas y se determinarán las mejores de operación.



II.3. SELECCIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO Y CATIONICO.

Una preselección minuciosa de membranas comerciales se llevó a cabo para designar las mejores membranas de intercambio catiónico y aniónico para la remoción de nitrato y sodio. Se seleccionaron tres tipos de membranas de intercambio catiónico, denominadas CMV, CMS y 3470, cuatro membranas de intercambio aniónico: AMV, AAV, ACM, y 3475, de acuerdo a las propiedades reportadas por el proveedor. Las membranas CMV, AMV Y AAV son fabricadas por Asahi Glass, CMS y ACM por Tokuyama, y 3470 y 3475 por Sybron. Estas membranas se colocaron en una disolución de KCl al 1% para hidratarlas durante 48 hrs. En la tabla II.3 y II.4 se listan las propiedades de las membranas seleccionadas.

TABLA II.3. PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIONICO.

TIPO DE MUESTRA	GRUPO INTERCAMBIADOR	NUMERO DE TRANSPORTE	RESISTENCIA A LA RUPTURA	APLICACIÓN Y OBSERVACION
CMS (Tokuyama)	Catión	0.99<	3-4 kg/cm ²	Permeable especialmente a cationes monovalentes
CMV (Asahi)	Catión	0.98<	3-5 kg/cm ²	Uso general
MC 3470 (Sybron)	Catión	>0.93	13.2561 kg/cm ²	Producción periódica de ácido Desalación de agua salobre Desalación de agua de mar Recuperación de metales

TABLA II.4. PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO.

TIPO DE MUESTRA	GRUPO INTERCAMBIADOR	NUMERO DE TRANSPORTE	RESISTENCIA A LA RUPTURA	APLICACIÓN Y OBSERVACION
ACM (Tokuyama)	Anión	0.98<	2-3 kg/cm ²	Baja permeabilidad del protón
AMV (Asahi)	Anión	0.98<	3-5 kg/cm ²	Uso general
AAV (Asahi)	Anión	0.98<	1.5-2 kg/cm ²	Concentración de ácido Previene la difusión del protón
MC 3470 (Sybron)	Anión	>0.99	13.2561 kg/cm ²	Producción periódica de ácido Desalación de agua salobre Desalación de agua de mar Recuperación de metales



II.4. ARREGLO DE CELDA UTILIZADO EN EXPERIMENTACION.

Para los fines que se perseguían en este trabajo se seleccionó el arreglo más sencillo y más usado en electrodiálisis, conocido como salt splitting el cual fue explicado el capítulo I de este trabajo.

Este arreglo consta de una sola celda de tres secciones separadas alternativamente por una membrana de intercambio catiónico (MC), y una membrana de intercambio aniónico (MA), mejor conocido como par de celda o celda de dos compartimentos.

Entre el electrodo-membrana y membrana-membrana se encuentran dos espaciadores (separador / promotor) para separar la membrana del electrodo y una membrana de otra. El esquema usado es mostrado en la figura 2.4.

Se utilizaron efluentes sintéticos con un volumen de un litro para el estudio de impedancia, 2 litros en la determinación de corriente limitante y 3 litros en el proceso de electrodiálisis. Las disoluciones utilizadas fueron NaOH 0.01 M, NaNO₃ 0.05 M, HNO₃ 0.01 M.

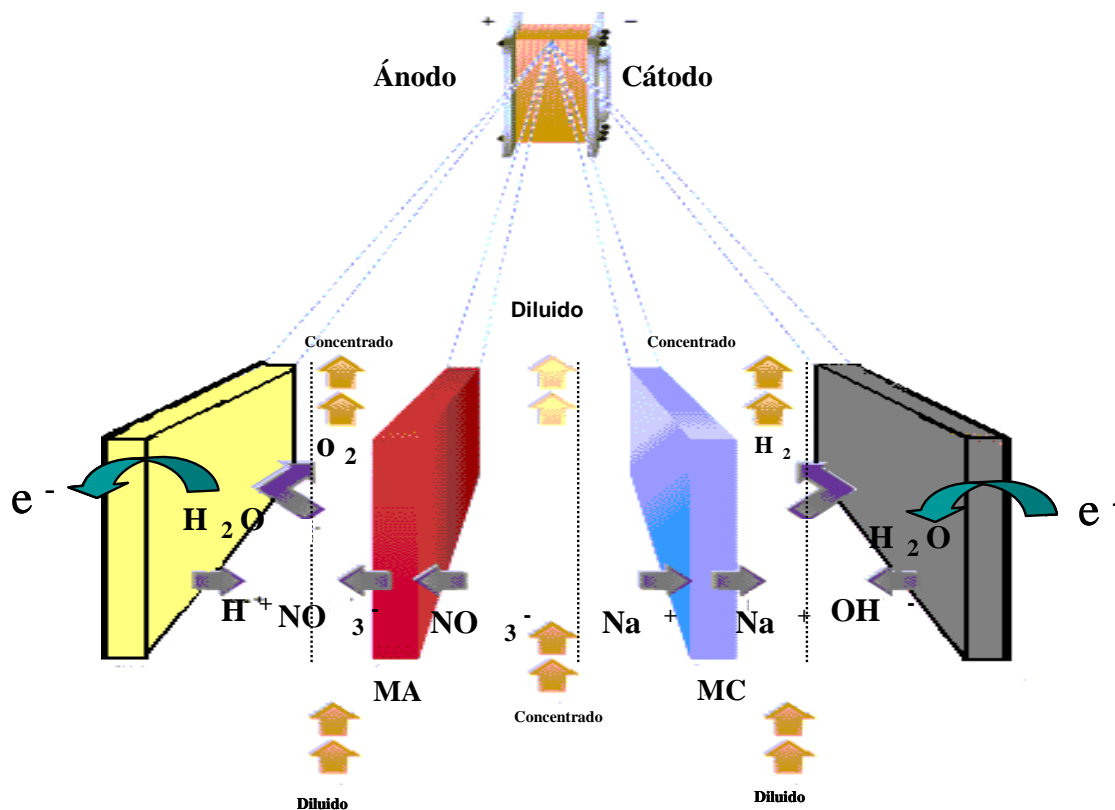


Figura 2.4. Arreglo de celda utilizado.



En la figura 2.4 se ilustra la remoción de nitrato y sodio. Bajo la influencia de un potencial eléctrico aplicado entre los dos electrodos, los cationes (Na^+) y aniones (NO_3^-) abandonan el compartimiento de dilución moviéndose en direcciones opuestas hacia los compartimientos de concentración a través de la membrana catiónica y la membrana aniónica, respectivamente, formando la base y ácido por combinación de los iones hidroxilo y los protones generados en el ánodo y cátodo, respectivamente

II.5. CARACTERIZACION DE MEMBRANAS POR IMPEDANCIA.

Para la determinación de la resistencia eléctrica de las membranas en operación se recurrió al uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica, utilizando un equipo Voltalab PGZ 301, con software voltmaster. El bosquejo del sistema utilizado para la determinación de la resistencia eléctrica se muestra en la figura 2.5.

Esta técnica permite determinar la resistencia total de celda a altas frecuencias y a partir de este dato obtener el valor de la resistencia de cada combinación de membranas. La celda se mantuvo a condiciones de operación de flujo de 25 l/hr simplemente para mantener cubierto el volumen interno de la celda y un gap de 2 milímetros de espesor para separar electrodo-membrana y membrana-membrana.

Para las medidas de impedancia se trabajó en un arreglo a dos electrodos, a cuatro potenciales diferentes: a 0 mV, a -100 mV, -200 mV y a -500 mV, respecto al potencial de circuito abierto.

Se aplicó una perturbación sinusoidal de 10 mV de amplitud y se barrió un intervalo de frecuencias de 100kHz a 100mHz. Antes de iniciar cada espectro el sistema se sometió a un período de estabilización en el potencial de polarización, hasta obtener una corriente constante.

Para obtener los valores individuales de resistencia para cada combinación a los valores de resistencia total de celda obtenidas mediante la espectroscopia de impedancia se les restó la contribución de las resistencias de las disoluciones de trabajo.



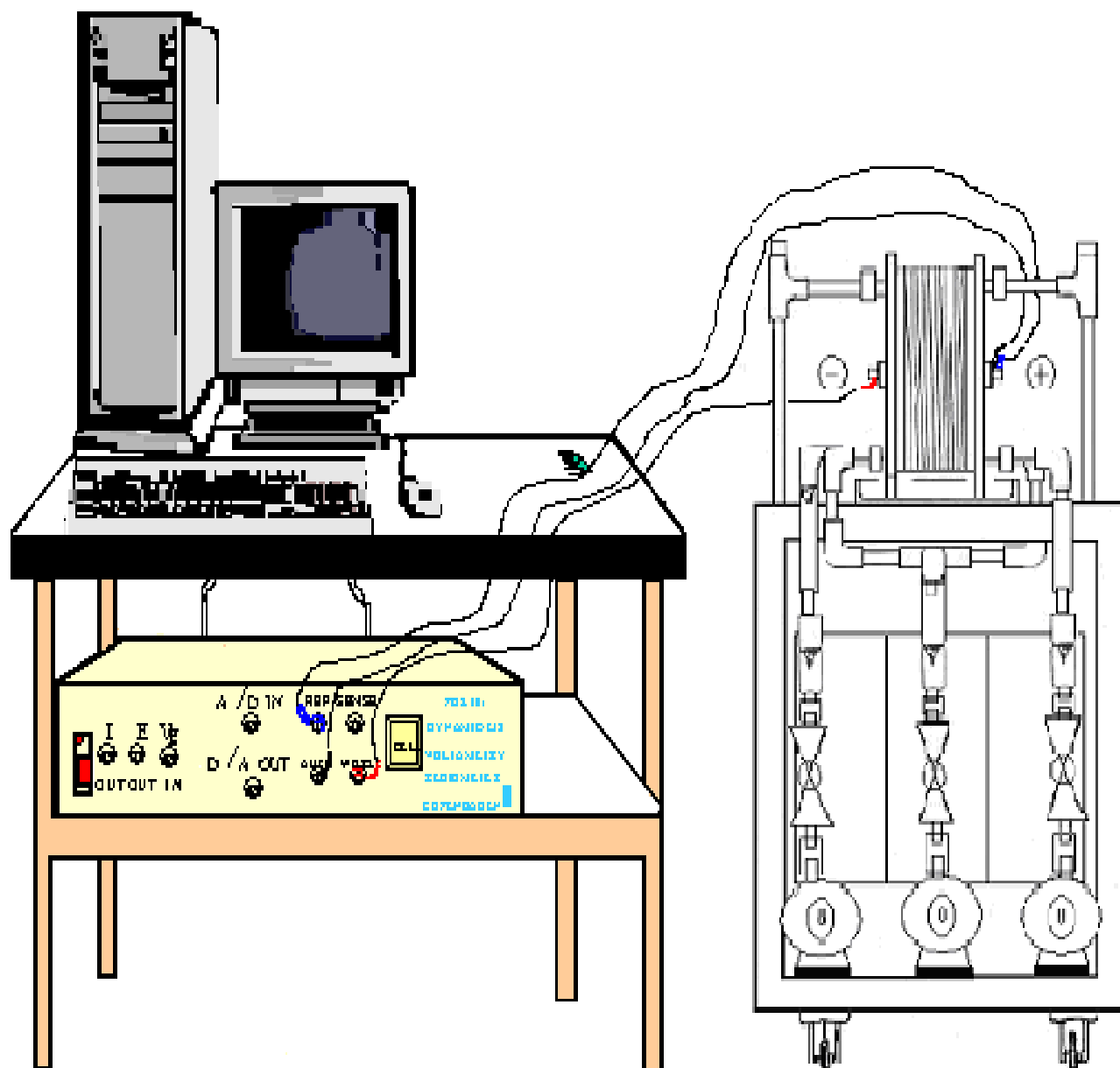


Figura 2.5. Montaje experimental para los experimentos de impedancia.

La suma de resistencias de estas soluciones de trabajo se obtuvo mediante mediciones independientes de la conductancia utilizando un conductímetro marca YSI de sensor de placa. Primero se obtuvo la conductividad k de las disoluciones en los reservorios de la unidad de electrodiálisis.



Con estos valores de conductividad y las dimensiones de la celda (área transversal A y espesor de compartimiento d) se estima la conductancia K de las soluciones dentro de la celda mediante la fórmula siguiente:

$$K = k \frac{A}{d}$$

Por último a la resistencia total de la celda se restó el recíproco de la conductancia de las tres disoluciones de trabajo para estimar la resistencia de cada combinación de membranas a probar. Para ilustrar lo anterior se muestra el siguiente esquema:

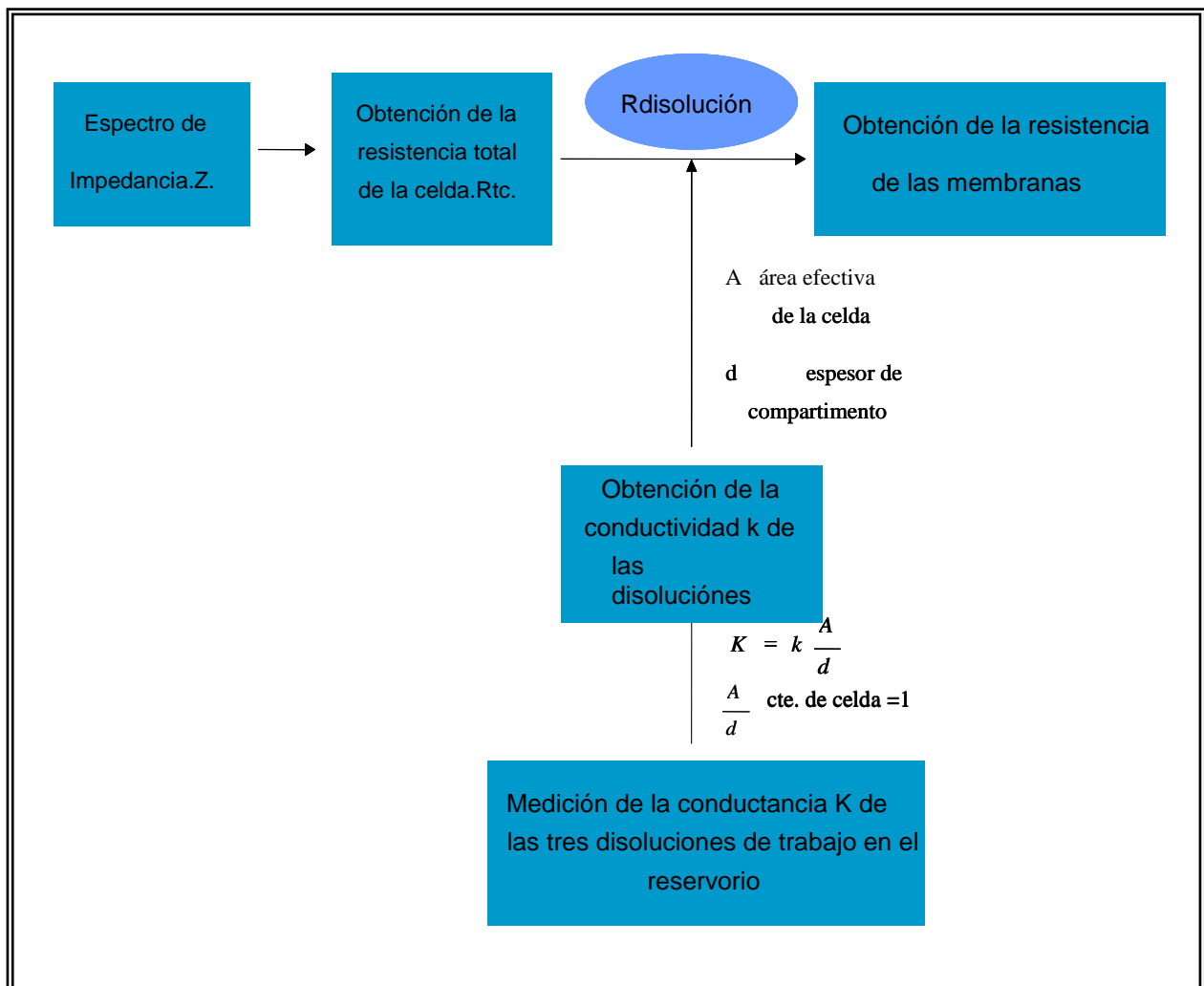


Figura 2.6. Diagrama ilustrativo para determinación de la resistencia de las combinaciones de membranas.



II.6. ESTUDIO DE ELECTRODIALISIS.

En esta etapa primeramente se realizan experimentos de determinación de corriente límite para cada una de las combinaciones de membranas (membrana catiónica-membrana aniónica) a estudiar, ya que este parámetro es la condición a la que se trabaja el proceso de electrodiálisis. El arreglo de celda y sistema químico utilizado es el descrito en la sección II.4. Se utilizaron dos métodos propuestos en literatura (descritos en el apartado I.5.4), uno utilizando gráficos de E vs I y otro utilizando gráficos de $1/I$ vs R ; en el primero se hace un barrido de potencial y se lee la corriente (régimen potencioestático) entre los dos electrodos del reactor, las cuales son monitoreadas utilizando multímetros FLUKE 45, donde la corriente medida es producto de todas las partes que conforman el sistema al interior del reactor; el segundo se hace midiendo la conductividad en el diluido, medida con un conductímetro YSI de sensor de placas, y posteriormente obteniendo la conductancia al interior de la celda mediante la fórmula $K = k.(A / d)$ (con las dimensiones del compartimento de la celda) descrita en el apartado II.5, y obteniendo él recíproco de esta se determina la resistencia eléctrica de la disolución, que es la que provoca las caídas de resistencia de la celda. Cabe señalar que la lectura de la conductancia se midió en la salida del reservorio debido a que no fue posible monitorearla al interior de la celda, por lo que se está conciente que se arrastra un error de dilución. Posteriormente se realizaron las pruebas de electrodiálisis para cada par de membranas, utilizando un régimen galvanostático (corriente constante) a las corrientes límites encontradas, que es la forma en que se trabaja el proceso de electrodiálisis industrialmente. Las disoluciones de los tres compartimentos (NaOH , NaNO_3 y HNO_3) se mantuvieron a la temperatura ejercida por el sistema. Se monitorearon las concentraciones de cada compartimento tomando 10 mililitros de muestra cada hora durante un tiempo de duración de proceso de 3 horas, cuyas composiciones se determinaron por titulación ácido-base para H^+ y OH^- , por espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente para Na^+ y por espectrofotometría HACH para NO_3^- .



Durante los experimentos se siguió la lectura de diferentes parámetros, pH del diluido utilizando un potenciómetro de la marca Corning, potencial de celda ΔE , monitoreado mediante un multímetro FLUKE 45, temperatura y conductividad del

compartimento del diluido siguiendo la lectura de estos parámetros mediante un conductímetro YSI de sensor de placas para conductividad y sensor de temperatura.

Las condiciones que se mantuvieron en el sistema para determinar la corriente límite y electrodiálisis se muestran en la tabla II.5.

TABLA II.5. CONDICIONES EXPERIMENTOS DE DETERMINACIÓN CORRIENTE LÍMITE (ILIM) Y ELECTRODIÁLISIS (ED).

FLUJO (l/hr) (PT)	GAP (mm)	VOLUMEN DEL RESERVORIO (Litros)	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN EN EL COMPARTIMIENTO CATODICO (M)	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN EN EL COMPARTIMIENTO CENTRAL (M)	CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN EN EL COMPARTIMIENTO ANODICO (M)
25	1.5	2	0.01 M	0.5 M	0.01 M
50	1.5	2	0.01 M	0.5 M	0.01 M

PT= Promotor de turbulencia.

Para realizar estas pruebas se utilizó el montaje experimental que se muestra en la figura 2.7.

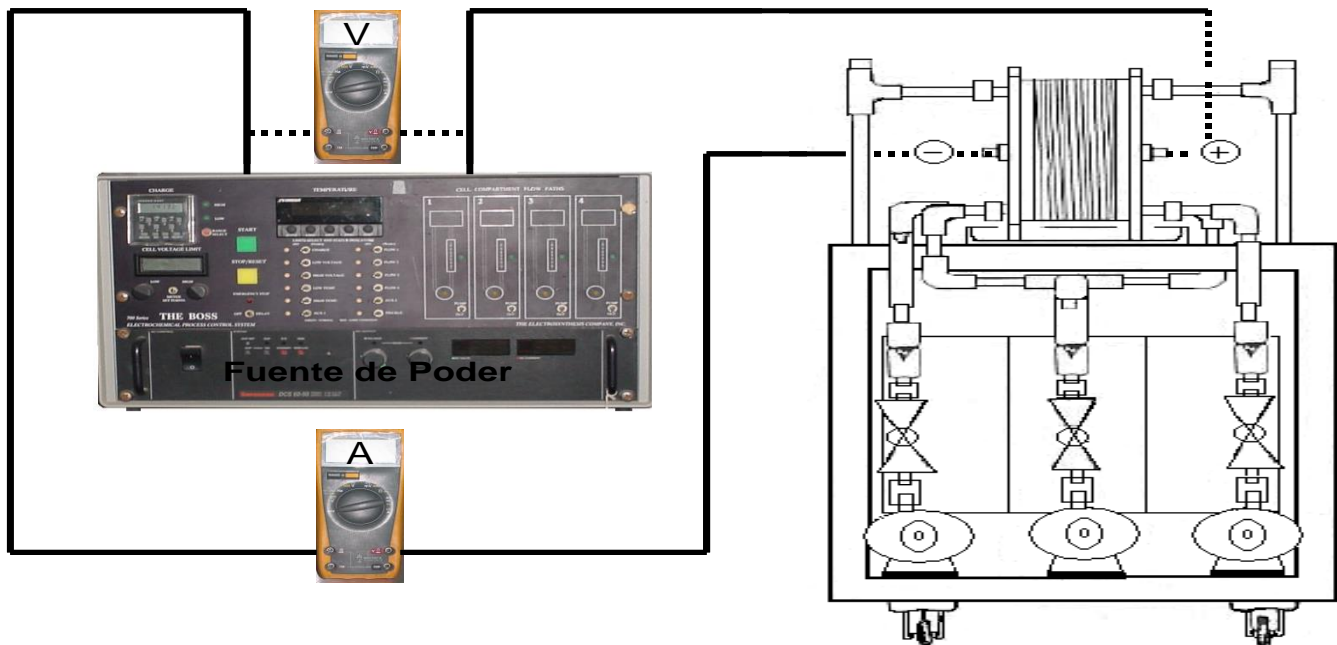


Figura 2.7. Esquema del sistema utilizado para la realización de las pruebas de corriente límite (Ilim) y electrodiálisis (ED).



III.1. MODELAMIENTO DE FLUJO.

Como ya se puntualizó en la sección I.5, para la determinación del tiempo de residencia de las especies al interior del reactor tipo filtro prensa, es utilizado comúnmente el modelo de dispersión axial de Levenspiel, el cual supone un flujo tipo pistón al interior del electrodiálizador. Dicho modelo, se muestra a continuación:

$$C(t) = \frac{Pe^{1/2}}{2\tau(\pi\theta)^{1/2}} \exp\left[\frac{-Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right]$$

Estas pruebas se realizan como se ha descrito en la sección II.2. Datos de tiempo y corriente son alimentados a la ecuación, en donde las únicas incógnitas son:

- Número de Péclet (Pe) y
- Tiempo de residencia promedio (τ).

Con la información que arroja este modelo, al ser tratados los datos, se obtiene como resultado dos curvas en forma de campana de Gauss, una primera derivada de la ecuación con valores ideales y una segunda emanada de los datos experimentales; la primera se denominará *curva modelo*, y la segunda *curva experimental*. Cabe mencionar que entre más alejadas estén estas dos curvas (la experimental de la ideal) más lejos se está de tener un flujo tipo pistón o tapón al interior del reactor.

Estos gráficos, además de dar información del tiempo de residencia y del número de Péclet, dan información extra a cerca de la presencia de zonas de alta o de baja velocidad, lo cual se asocia a la presencia de prepicos o de colas en el Gaussiano.

Con el objeto de tener un entendimiento más sencillo acerca de este tipo de gráficos, describiremos de una forma clara y sencilla algunos términos que comúnmente se emplean para describir la forma de las curvas⁶⁵.



- *Zona de alta velocidad.* Esto es cuando una parte del fluido sale más rápido que el promedio; es conocido también como camino preferencial o corto circuito. Este fenómeno se aprecia cuando la curva de respuesta presenta un prepico (figura 3.1).
- *Zona de baja velocidad.* Se le denomina con este nombre cuando existe una zona en la cual el fluido se transporta a una rapidez menor que la promedio, y se dice que existe una zona de baja velocidad; el fenómeno es conocido también como zona de estancamiento. Su representación grafica es representada por una disminución asintótica en la curva (figura 3.1).
- *Zona muerta.* Esta es la parte del reactor por la cual el fluido prácticamente no pasa, esto quiere decir que existe una velocidad cero. Es difícil detectar esta zona con estas pruebas, pero sí pueden ser apreciadas con pruebas colorimétricas. Para evitar este fenómeno que comúnmente se da en las esquinas del reactor, se recomienda en muchas ocasiones que la geometría del mismo sea en forma octagonal⁵.

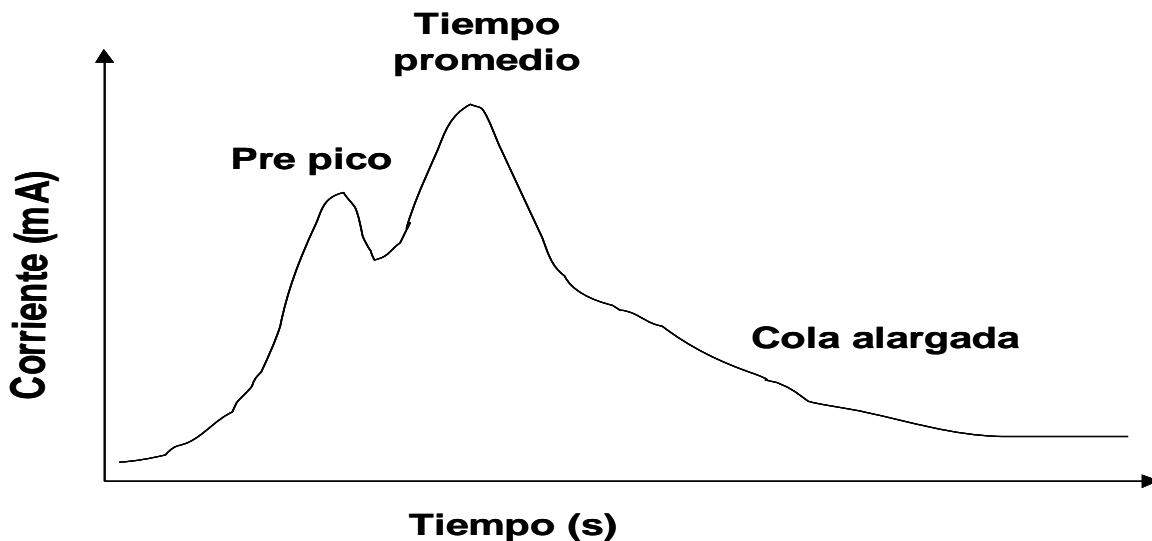


Figura 3.1. Esquema de forma de zonas de alta y baja velocidad en las curvas de respuesta.



En este tipo de pruebas, se desea que los valores de tiempo de residencia, Péclet y coeficiente de dispersión axial sean lo más similar posible en todas las entradas con las que cuenta el reactor, y que todas se aproximen a flujo tipo pistón.

En la sección siguiente se presentan las curvas gaussianas obtenidas para las pruebas realizadas en la entrada 1 (E1) y entrada 2 (E2) a 1.5 milímetros de gap a 5 diferentes velocidades de flujo, los resultados de las pruebas restantes se muestra en el anexo A III, ya que en todos los casos se presentan los mismos fenómenos.

III.1.1. Influencia del gap y caudal sobre el modelamiento de flujo.

III.1.1.1. Gap de 1.5 mm, Entrada 1.

Estas pruebas de hidrodinámica son realizadas inyectando una disolución de sulfato de cobre y monitoreando la corriente a la salida del reactor con dos electrodos, en los que se lleva acabo una reducción de oxido-reducción. Se mostrará a continuación en las siguientes figuras los resultados obtenidos a 1.5 milímetros de gap, en la entrada 1 a 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr.

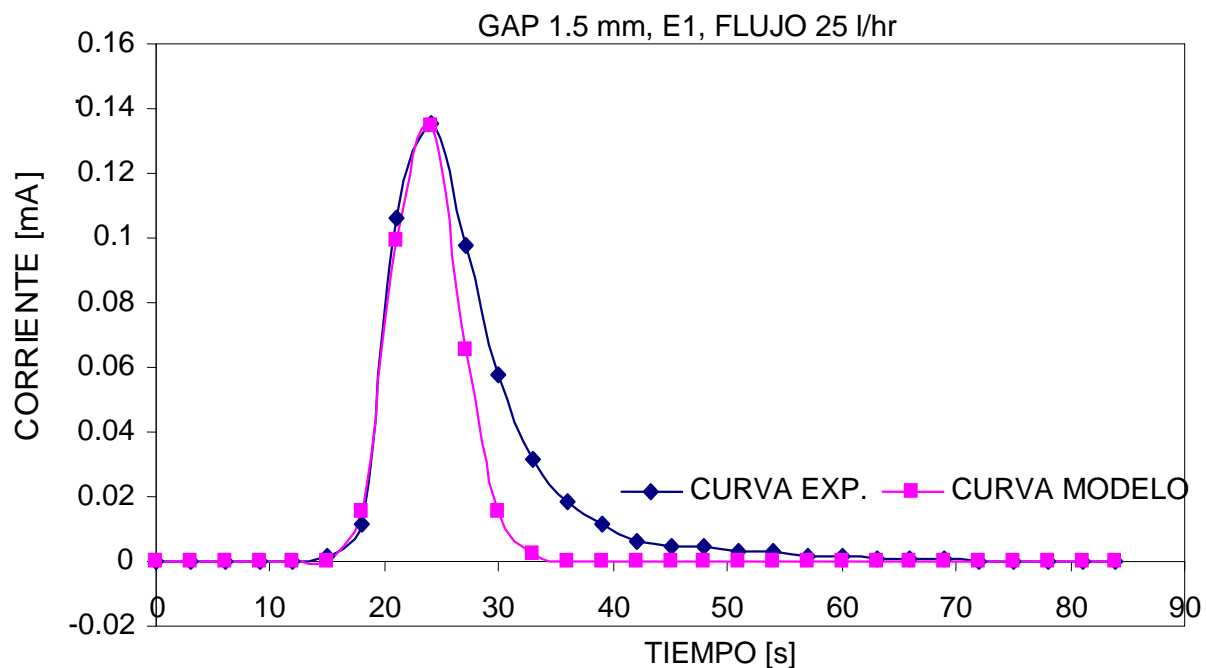


Figura 3.2. Distribución de tiempo de residencia: gap 1.5 mm, entrada 1 y 25 l/hr.



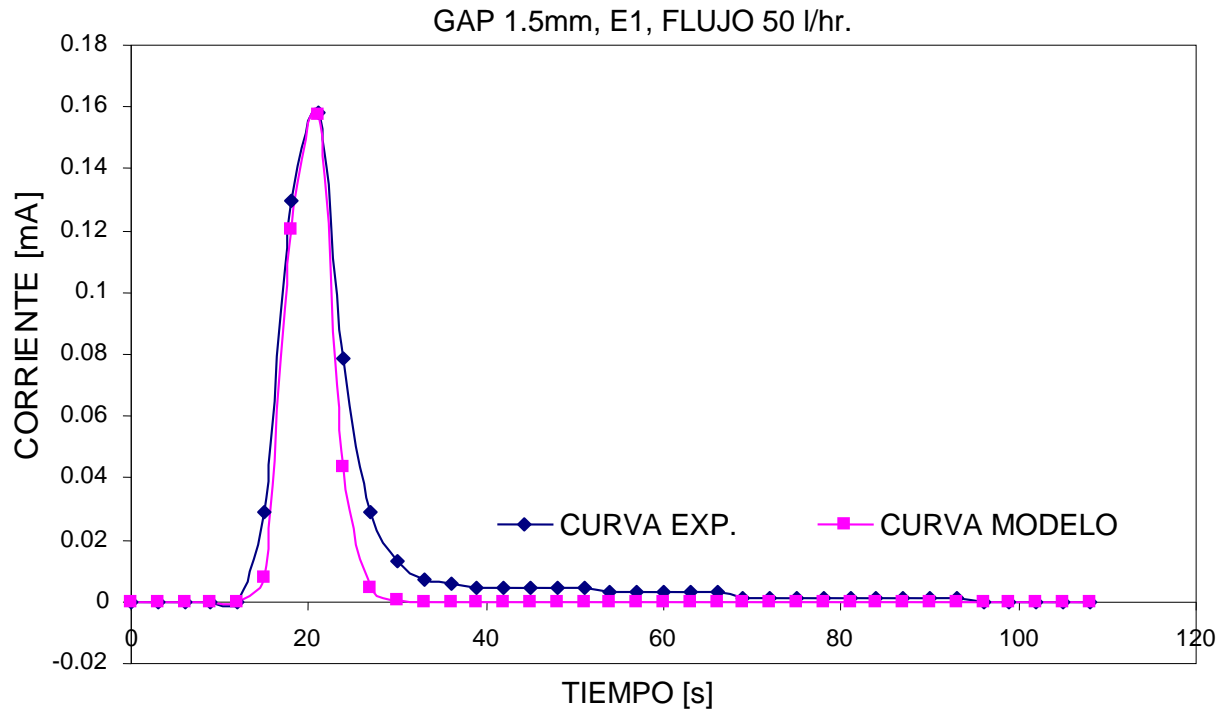


Figura 3.3. Distribución de tiempo de residencia: gap 1.5 mm, entrada 1 y 50 l/hr.

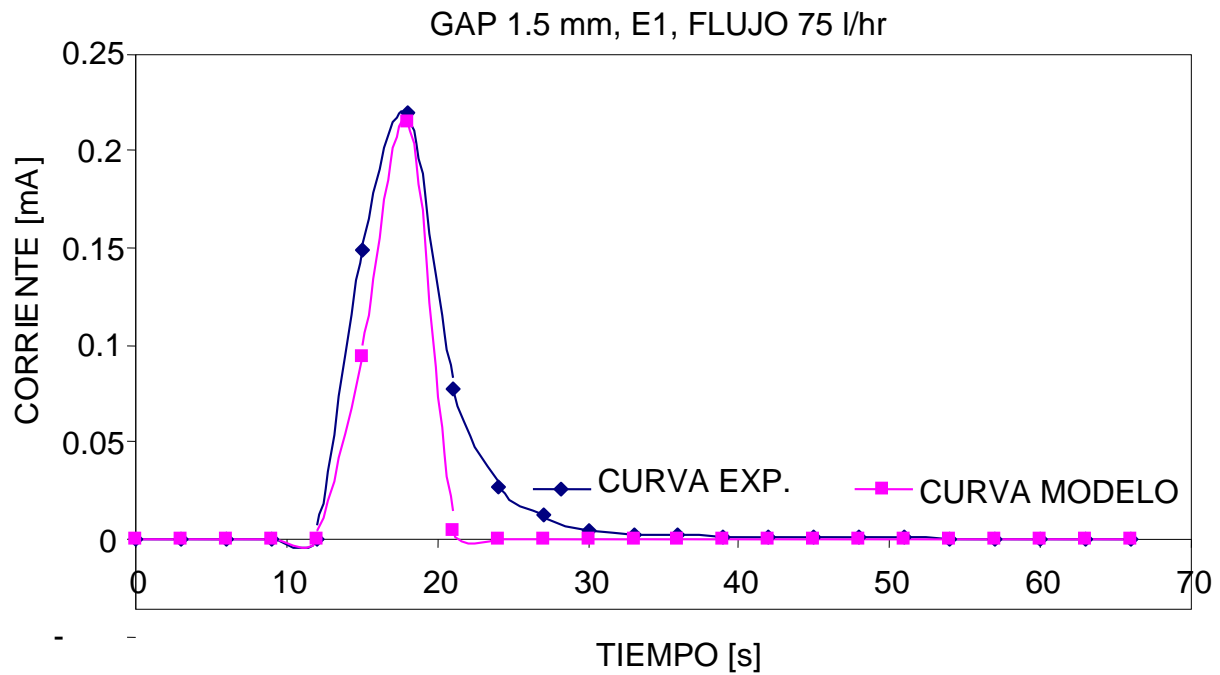


Figura 3.4. Distribución de tiempo de residencia: gap 1.5 mm, entrada 1 y 75 l/hr.



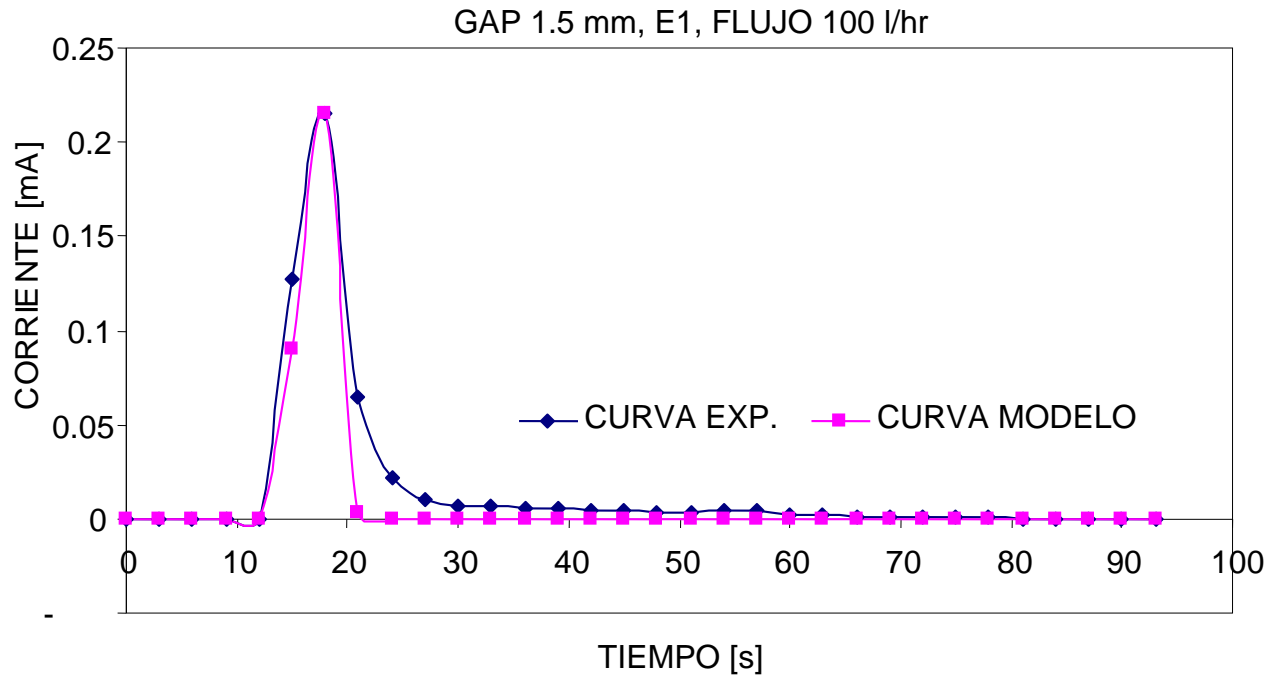


Figura 3.5. Distribución de tiempo de residencia: gap 1.5 mm, entrada 1 y 100 l/hr.

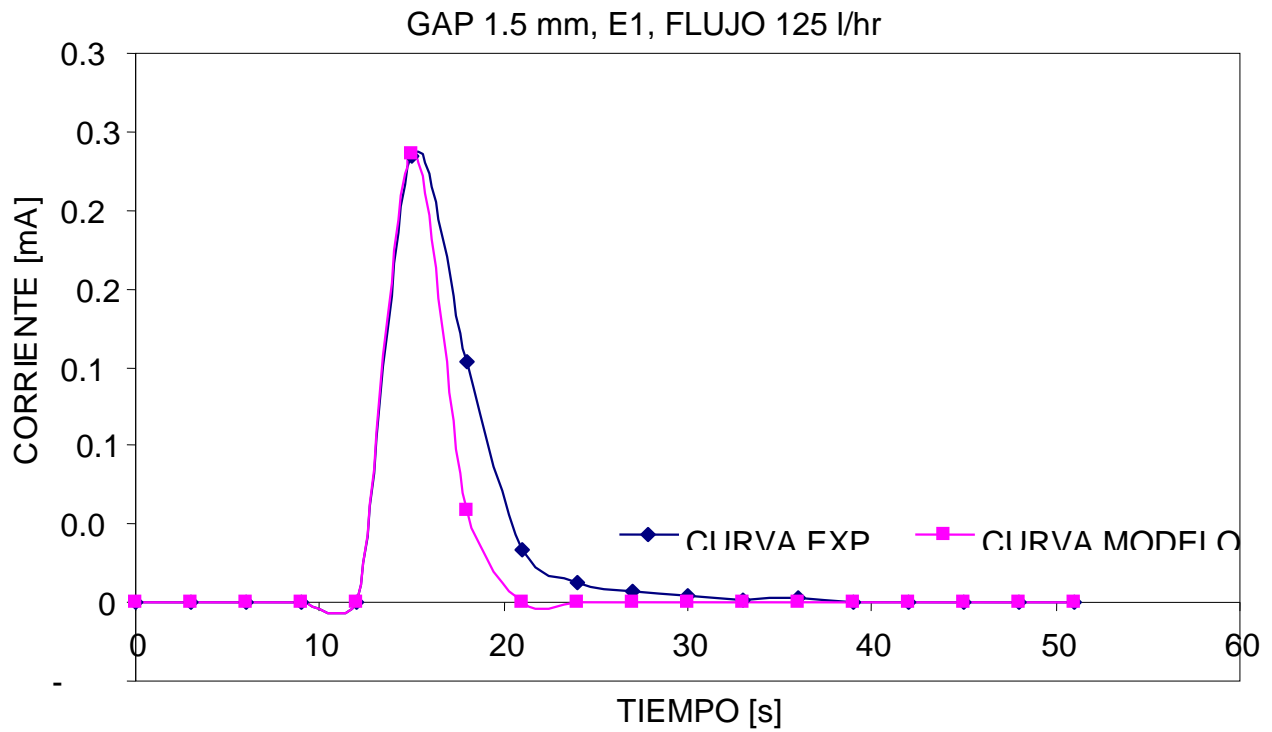


Figura 3.6. Distribución de tiempo de residencia: gap de 1.5 mm, entrada 1 y 125 l/hr.



En la figura 3.7 se muestra las cinco graficas anteriores superpuestas a condiciones de 1.5 milímetros, entrada 1 y a las cinco diferentes velocidades de flujo.

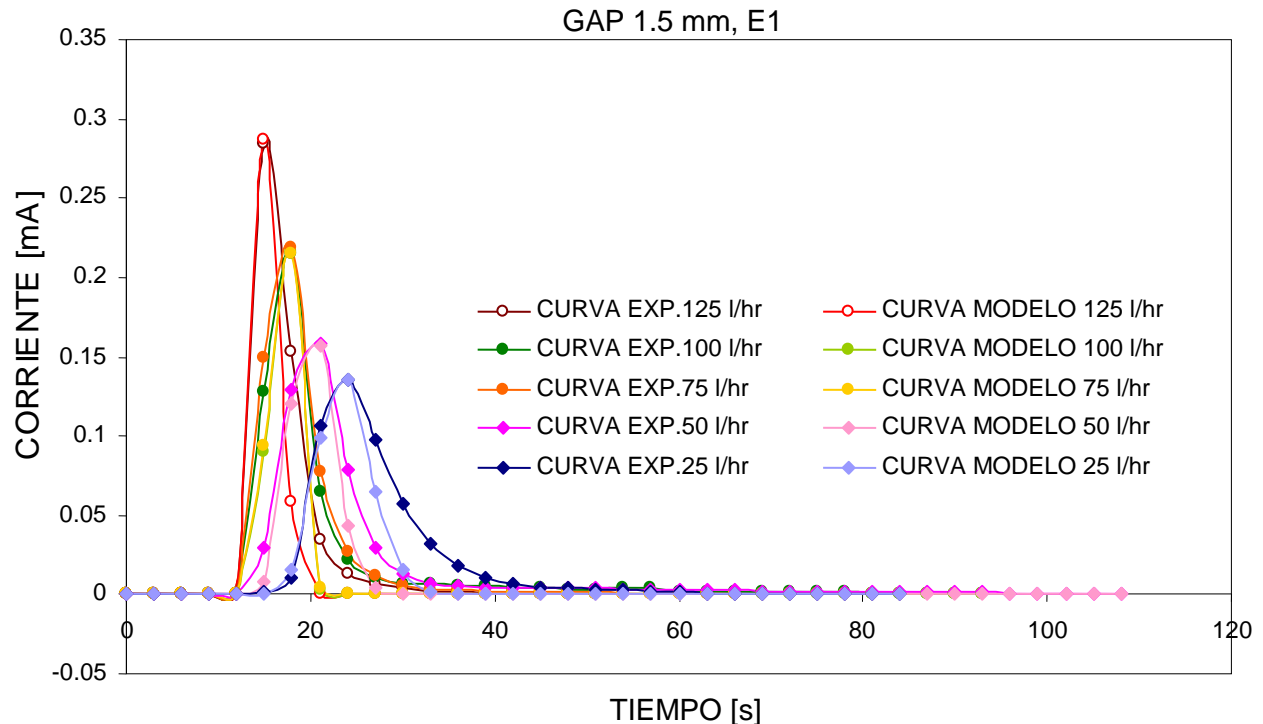


Figura 3.7. Resultados a un gap de 1.5 mm, entrada 1 y 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr.

Las figuras 3.2-3.6 nos muestran las curvas gaussianas experimental y modelo. Puede observarse que todas las graficas tienen comportamientos muy parecidos, a condiciones de 25 l/hr, el flujo más bajo, muestra que las graficas modelo y experimental son ligeramente diferentes y a flujos más altos, el comportamiento de las dos curvas (experimental y modelo) se ajusta mejor (refiriéndose al ajuste del punto superior); sin embargo debido a esta mínima diferencia, se puede concluir que los gráficos a todos los flujos estudiados tienen buena conducta, es decir que a las diferentes condiciones denota un flujo pistón al interior del reactor, aunque se observa una pequeña zona de baja velocidad del flujo más bajo.

En la figura 3.7 se observa que la disminución del tiempo de residencia no es lineal conforme aumenta la velocidad del flujo, sino que primero disminuye exponencialmente y después asintóticamente tal y como se reporta en literatura^{5,11,65,90}. Este fenómeno es analizado en la siguiente sección.



Bajo estas condiciones hidrodinámicas, se puede trabajar a cualquiera de estos flujos estudiados, ya que se observa que en cualquier condición se está cerca de flujo pistón al interior del reactor, que es lo que se desea en este tipo de reactores tipo filtro prensa.

III.1.1.2. Gap de 1.5 mm, Entrada 2.

Las siguientes 6 figuras corresponden a los resultados obtenidos de las pruebas a 1.5 milímetros de gap en la entrada 2, utilizando los mismos cinco flujos.

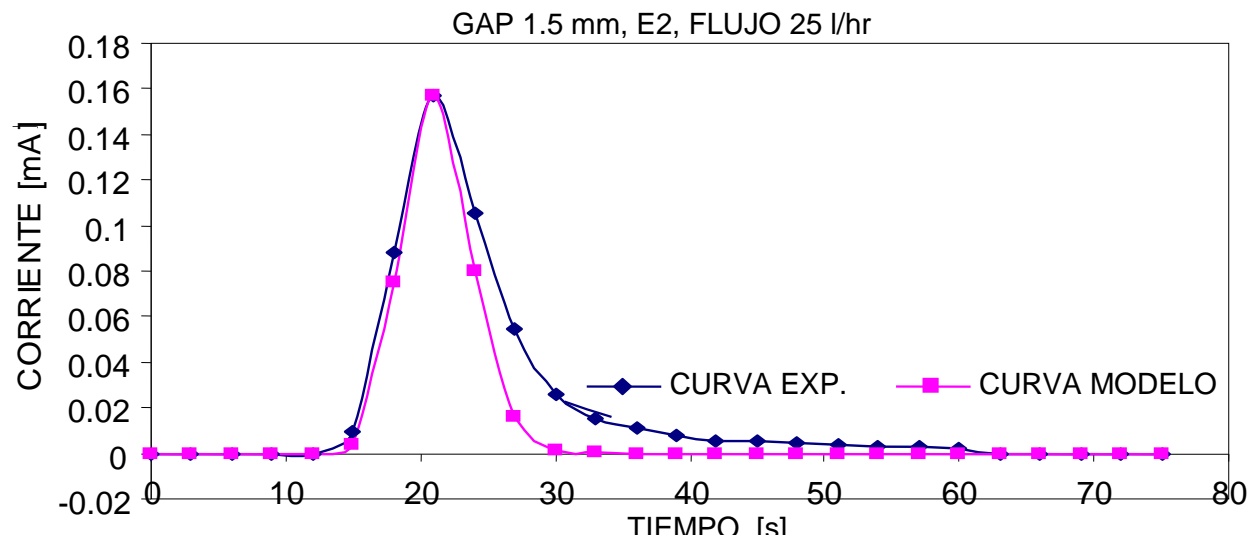


Figura 3.8. Distribución de tiempo de residencia: gap de 1.5 mm, entrada 2 y 25 l/hr.

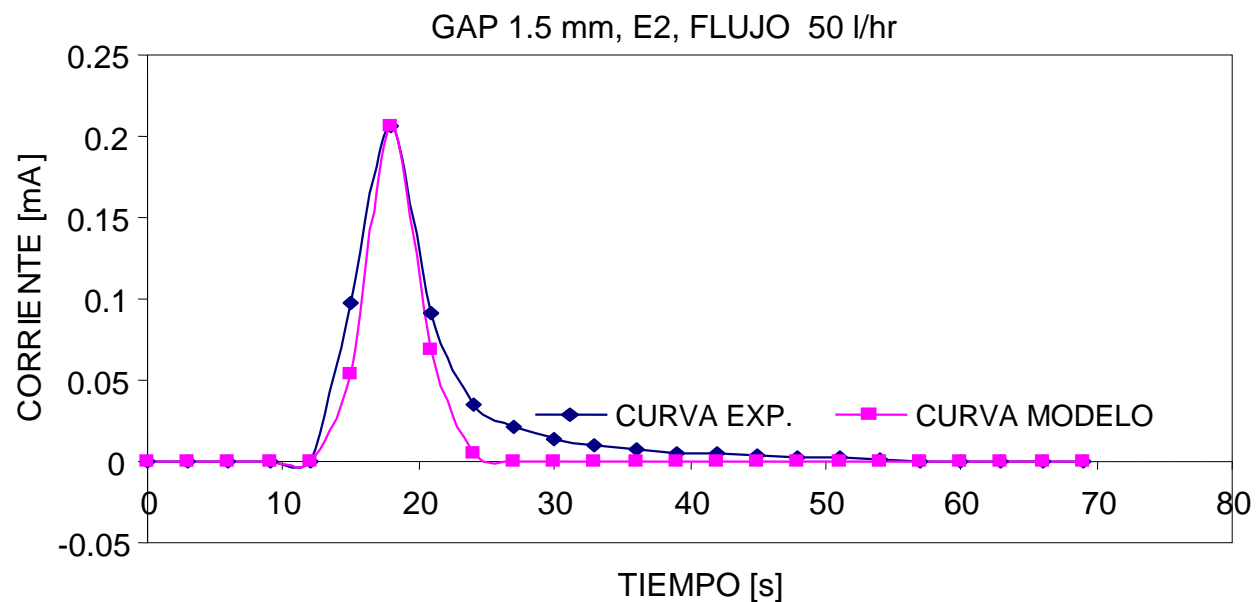


Figura 3.9. Distribución de tiempo de residencia: gap de 1.5 mm, entrada 2 y 50 l/hr.



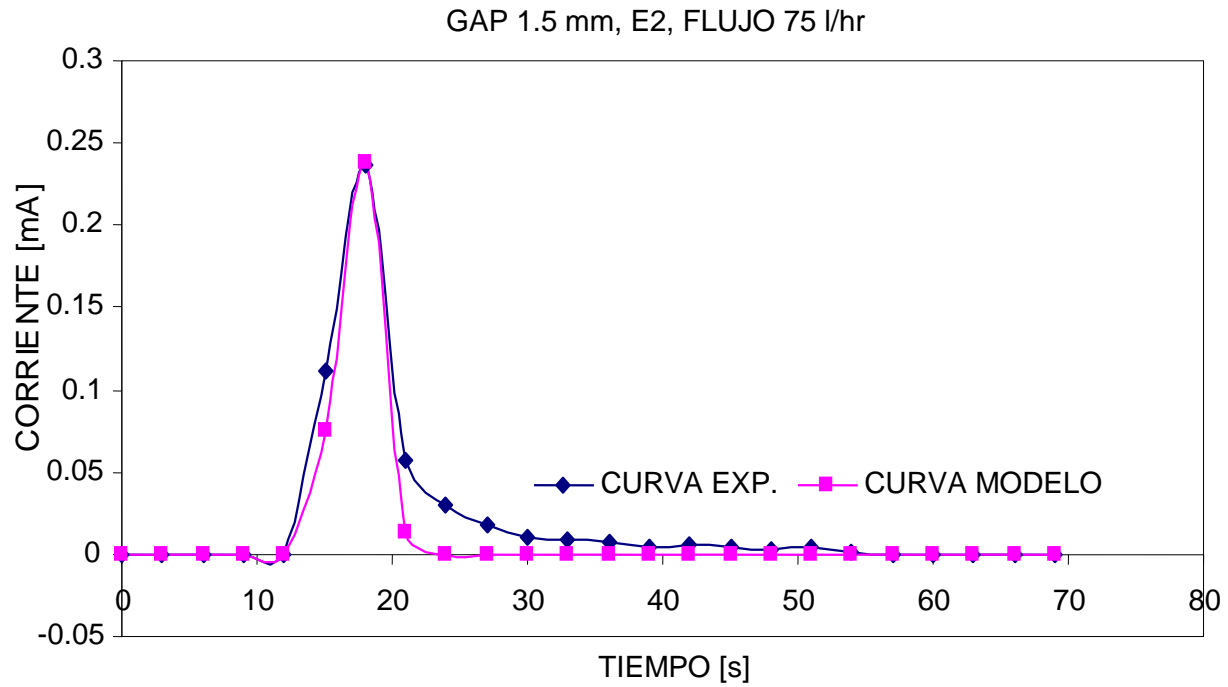


Figura 3.10. Distribución de tiempo de residencia: gap de 1.5 mm, entrada 2 y 75 l/hr.

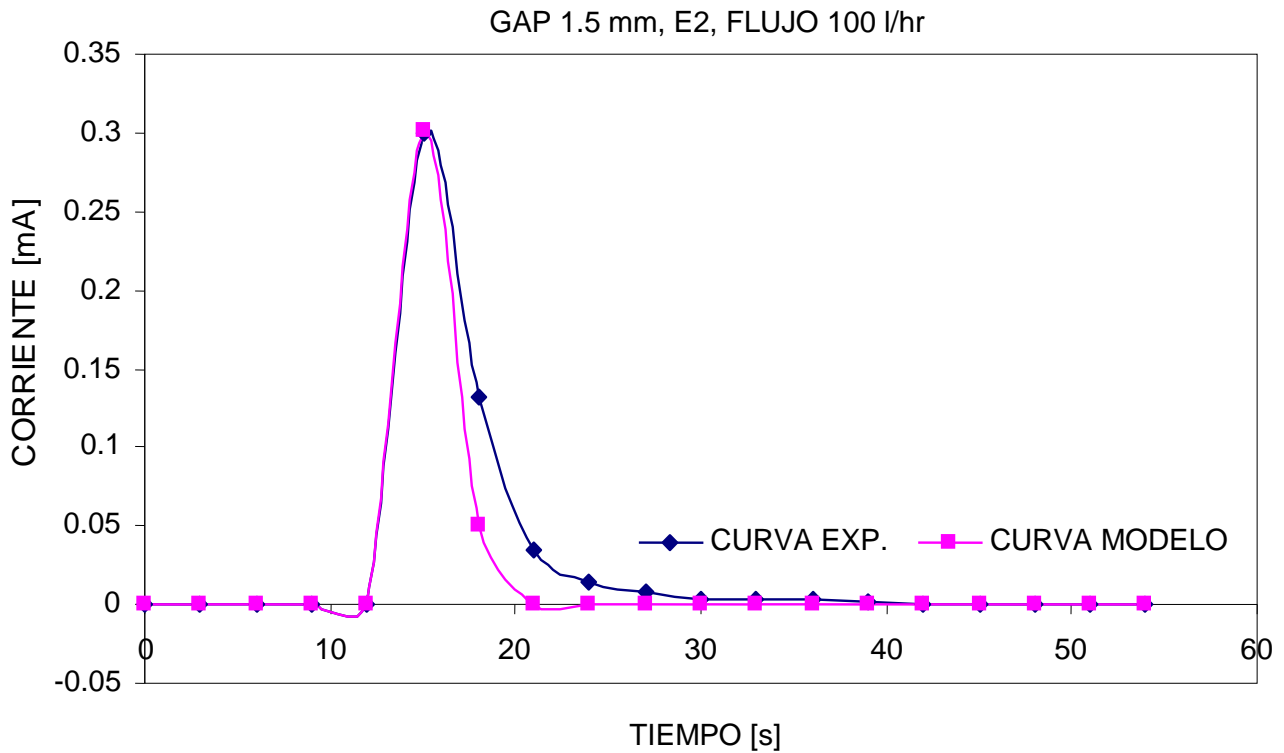


Figura 3.11. Distribución de tiempo de residencia: gap de 1.5 mm, entrada 2 y 100 l/hr.



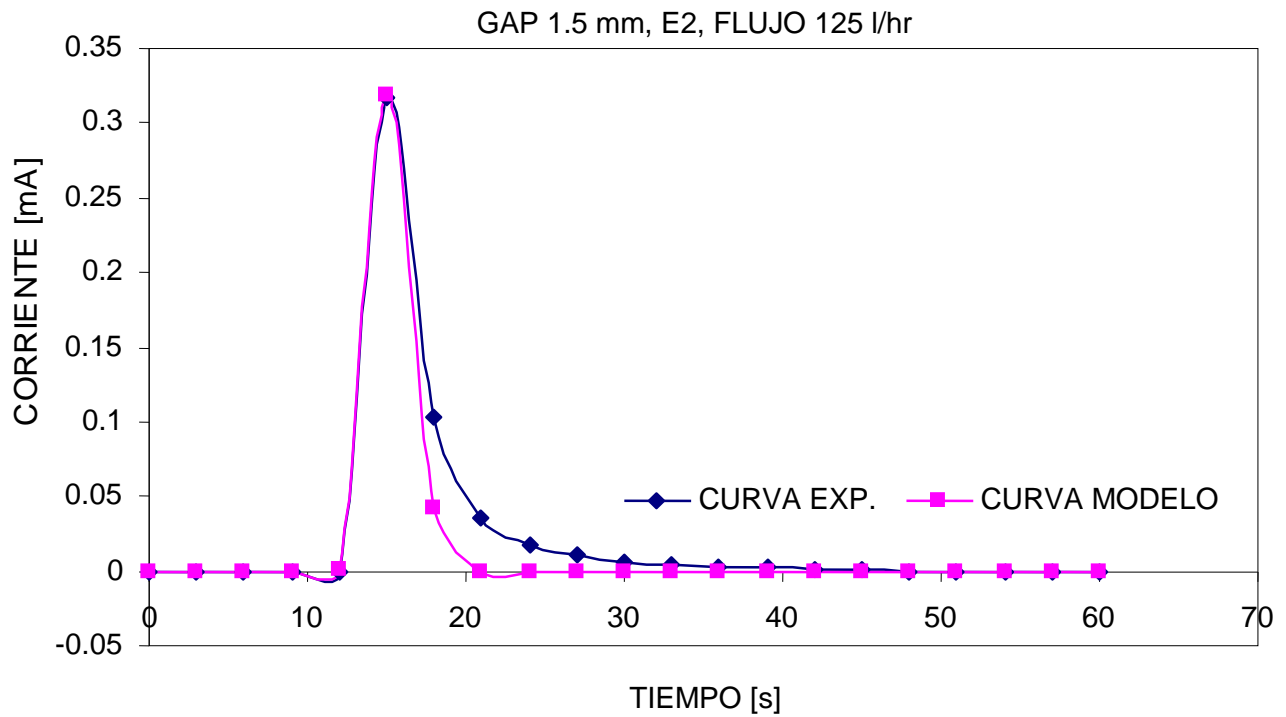


Figura 3.12. Distribución de tiempo de residencia: gap de 1.5 mm, entrada 2 y 125 l/hr.

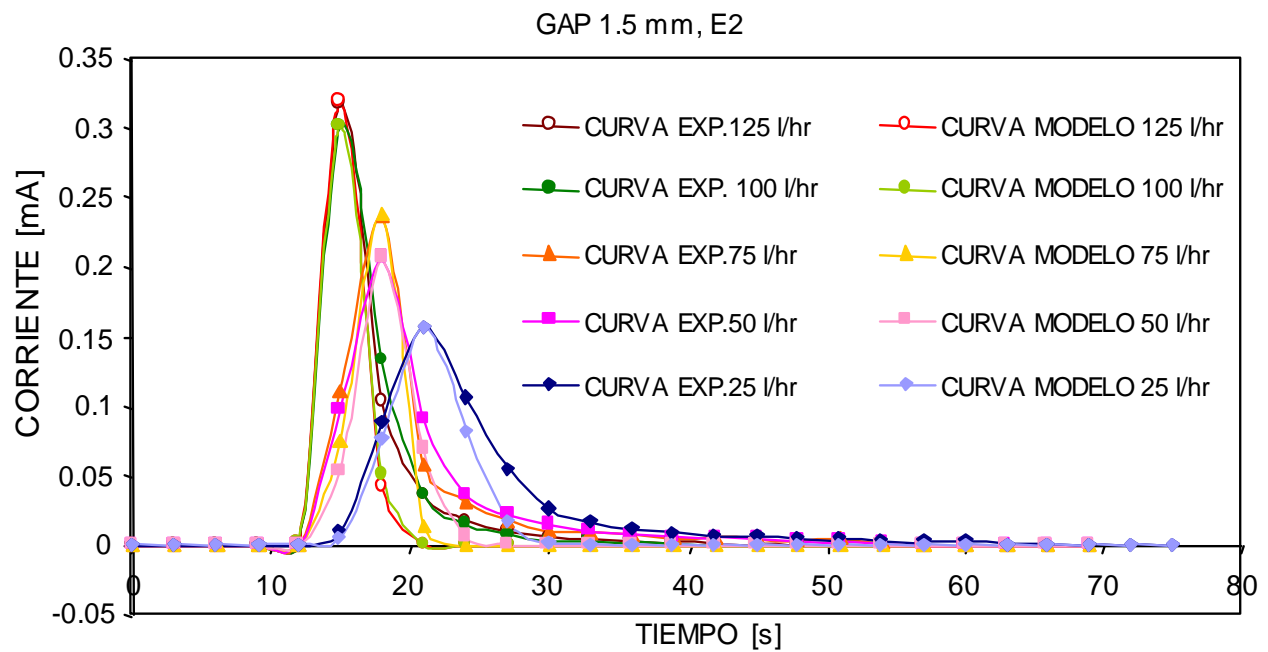


Figura 3.13. Resultados a un gap de 1.5 mm, entrada 2 y 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr.



En las figuras 3.8-3.12 se muestran las curvas experimental y modelo. Se observa que todas las graficas tienen comportamientos similares, en estas graficas se aprecia una mínima zona de baja velocidad, notándose también que la diferencia entre la curva experimental y la curva modelo tiende a disminuir conforme la velocidad de flujo se incrementa, lo cual se presenta también en la entrada 1.

Estos resultados denotan que a este gap de 1.5 mm en las dos entradas son muy parecidos, los tiempos de residencia son prácticamente iguales, y se asegura que el comportamiento del fluido al interior del reactor se comporta como flujo pistón al momento de operar el reactor sin importar la entrada usada. Esto nos permite suponer que la geometría del mismo es igual en las dos entradas, es decir que el ángulo de entrada es igual para los dos casos.

En la figura 3.13 muestra que el comportamiento referente al tiempo de residencia promedio es congruente con los resultados obtenidos en la entrada 1 a este gap en todos los flujos, este disminuye primero exponencialmente y posteriormente tiende a un comportamiento asintótico conforme se aumenta el flujo.

En estas graficas se observa que a cualquier flujo tiende a comportarse en forma de flujo pistón, pero dicho comportamiento es mejor cuando se opera a flujos altos, ya que en estos casos la similitud entre las curvas experimental y modelo es mayor.

En los resultados a las condiciones hidrodinámicas de 3 milímetros y 4.5 milímetros de gap para las dos entradas (E1 Y E2) se encontraron resultados similares a los obtenidos a un gap de 1.5 milímetros. Estos presentaron comportamientos similares a todas las condiciones de flujo para ambas entradas y pudo observarse que a cualquier condición el flujo al interior del reactor se asemeja a un flujo tipo pistón. Dichos resultados se presentan en el anexo III.

De acuerdo a los resultados obtenidos se verifica que en todas las condiciones estudiadas en los experimentos el comportamiento del fluido se apega a un flujo tipo pistón o tapón necesario para este tipo de reactores tipo filtro prensa por lo que se concluye que el reactor puede ser operado a cualquiera de estas condiciones hidrodinámicas a pesar de la ligera zona de baja velocidad observada en los gráficos, sobre todo a flujos bajos. De este modo se tiene la certeza de que la eficiencia del proceso de electrodiálisis no se verá afectada por cuestiones hidrodinámicas.



III.1.1.3. Tiempo de residencia promedio.

Como ya se puntualizó, el tiempo de residencia promedio, tiene un comportamiento primeramente exponencial y posteriormente tiende a un comportamiento asintótico conforme se aumenta la velocidad de flujo, sin importar el gap utilizado. Los resultados numéricos obtenidos se desglosan en la tabla III.1.

TABLA III.1. TIEMPO DE RESIDENCIA PROMEDIO VS FLUJO.

TIEMPO DE RESIDENCIA PROMEDIO Vs FLUJO		
Gap	Tiempo de Residencia Promedio (s)	
1.5 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	25	24.33
50	20.16	18.9
75	18.67	17.23
100	16.88	16.33
125	15.95	15.64
Gap	Tiempo de Residencia Promedio (s)	
3 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	25.3	25
50	22.15	21
75	21	20
100	18.75	18.30
125	18.06	17.5
Gap	Tiempo de Residencia Promedio (s)	
4.5 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	30.16	29
50	23.33	23
75	21.6	22
100	20.90	18.6
125	18.47	18

Una representación gráfica de los resultados presentados en la tabla III. se muestra en las siguientes figuras.



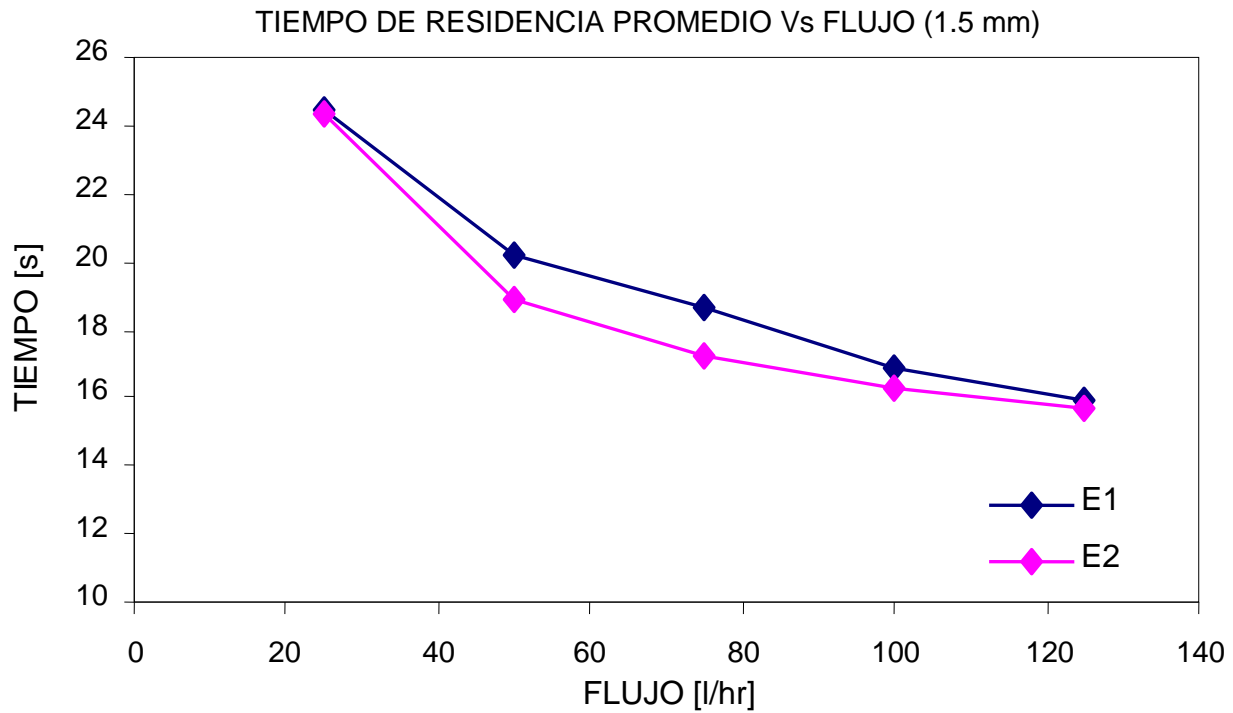


Figura 3.14. Tiempo de residencia promedio a un gap de 1.5 mm, para la entrada 1 y entrada 2.

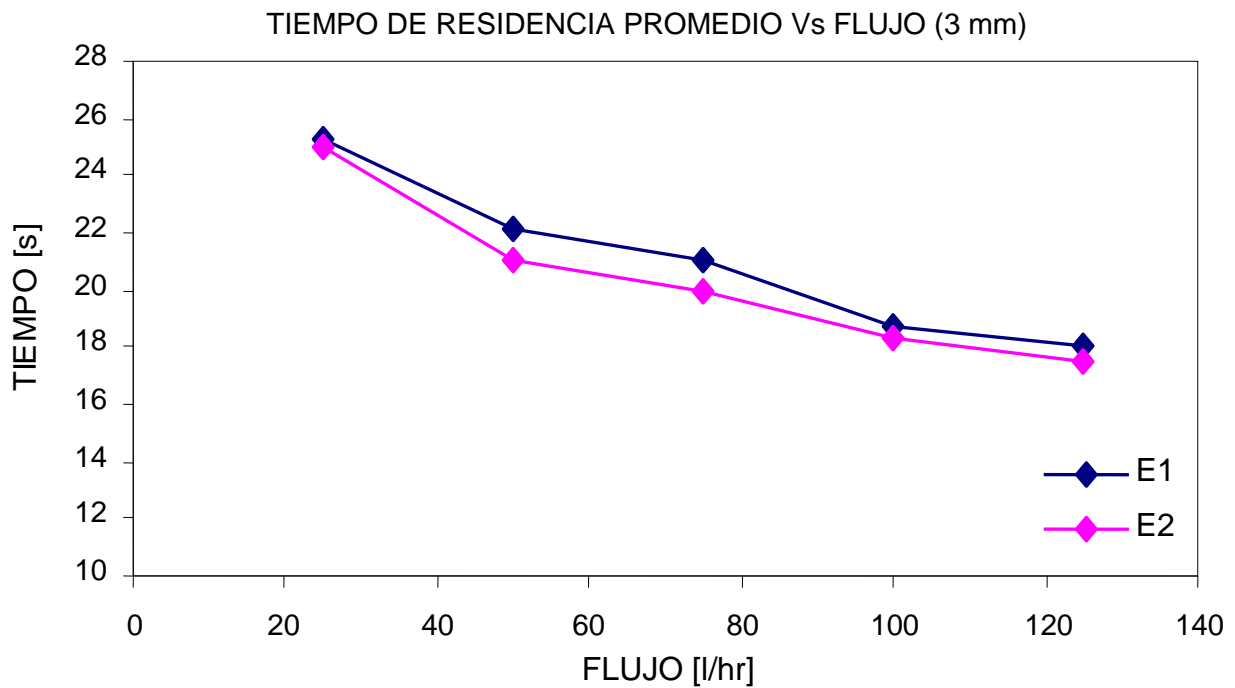


Figura 3.15. Tiempo de residencia promedio a un gap de 3 mm, para la entrada 1 y entrada 2.



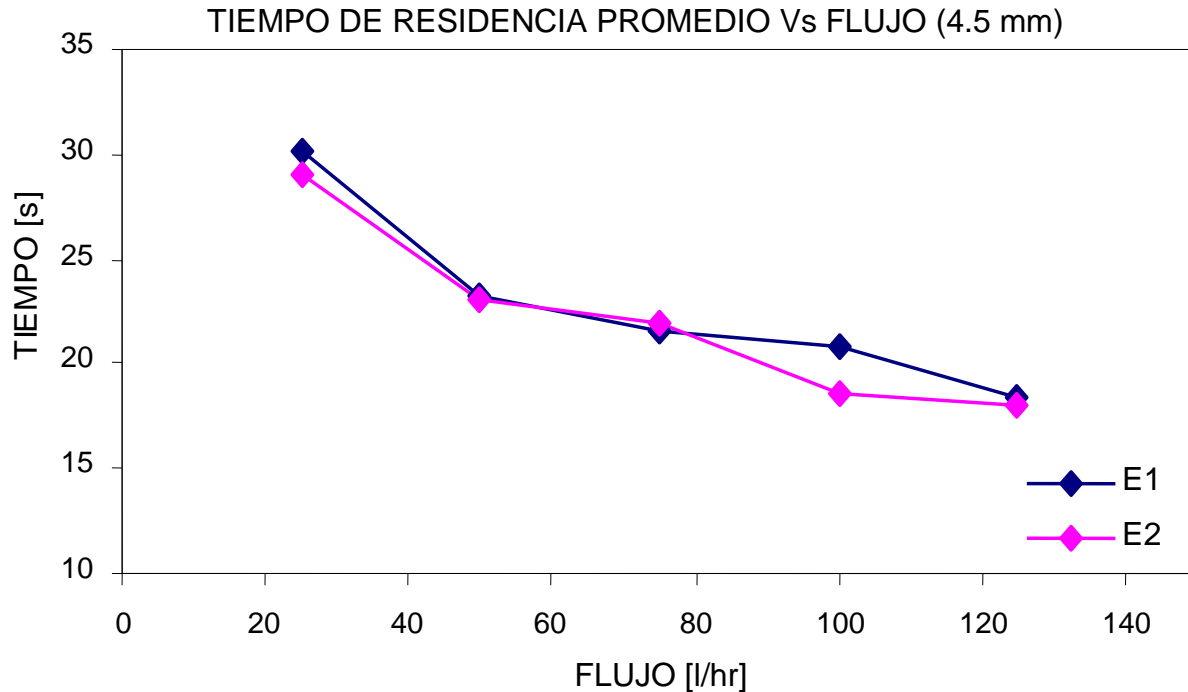


Figura 3.16. Tiempo de residencia promedio en función del flujo a un gap de 4.5 mm, para la entrada 1 y entrada 2.

En las figuras 3.14-3.16 se observa una tendencia a disminuir del tiempo de residencia promedio, inicialmente con una pequeña tendencia exponencial para después caer asintóticamente.

Este comportamiento del tiempo de residencia promedio anteriormente mencionado se presenta de forma parecida para las dos entradas del reactor estudiadas, es decir, los tiempos de residencia promedio son muy similares para las dos entradas. Esto da indicio de que el tamaño del ángulo para las entradas son iguales.

En la tabla III.1 y en las figuras 3.14-3.16 se aprecia que a un mismo tamaño de gap, para la entrada 1 y entrada 2, los tiempos de residencia promedio son similares.

Puede observarse que en general, el tiempo de residencia promedio tiende a variar con el gap y el caudal; al incrementar el flujo a un sólo tamaño de gap el tiempo de residencia promedio tiende a disminuir, y conforme se aumenta el tamaño de gap el tiempo de residencia promedio tiende a aumentar, mostrando este comportamiento para las dos entradas del reactor estudiadas.



III.1.1.8. Número de Péclet.

El modelo de dispersión axial de Levenspiel lleva implícito el número de Péclet, que nos proporciona el grado de dispersión axial al interior del reactor. Los resultados obtenidos para cada condición con el modelo son desglosados en la tabla III.2.

TABLA III.2. NÚMERO DE PÉCLET VS FLUJO.

PECLET Vs FLUJO		
Gap	Número de Péclet	
1.5 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	133	137.66
50	218.33	211
75	350	350
100	374	378
125	411.33	410
Gap	Número de Péclet	
3 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	178.5	160
50	230	235
75	330	333.33
100	348	372
125	395	405
Gap	Número de Péclet	
4.5 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	151	130
50	223.66	232
75	311	320
100	356.66	355
125	390	370

Una representación gráfica de los resultados presentados en la tabla III. se muestran en las siguientes figuras.



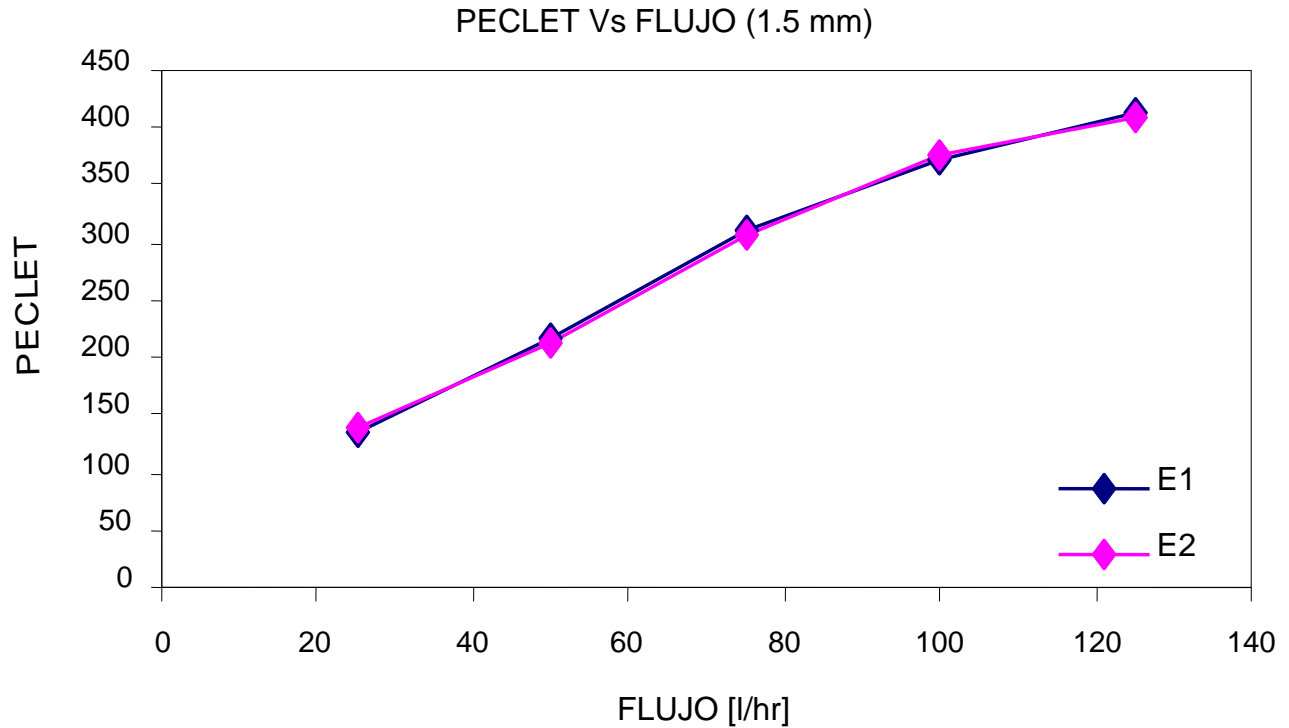


Figura 3.17. Número de Péclet en función del flujo a un gap de 1.5 mm, para la entrada 1 y entrada 2.

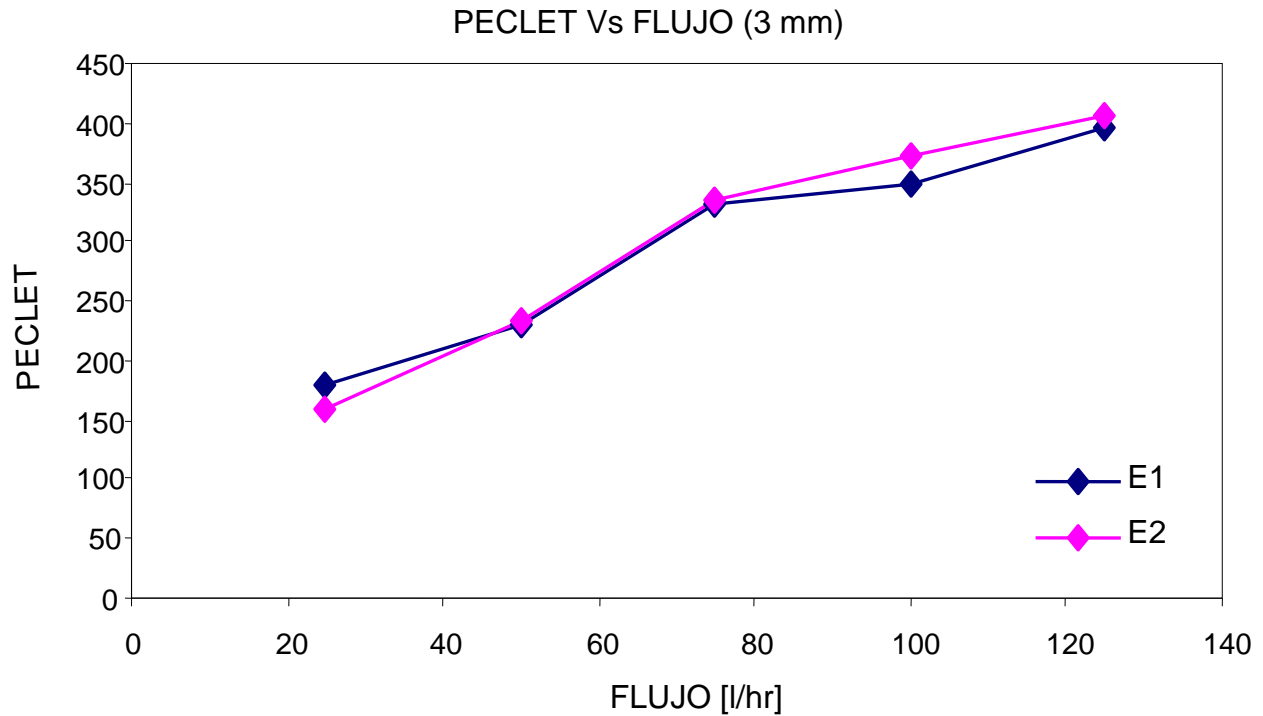


Figura 3.18. Número de Péclet en función del flujo a un gap de 3 mm, para la entrada 1 y entrada 2.



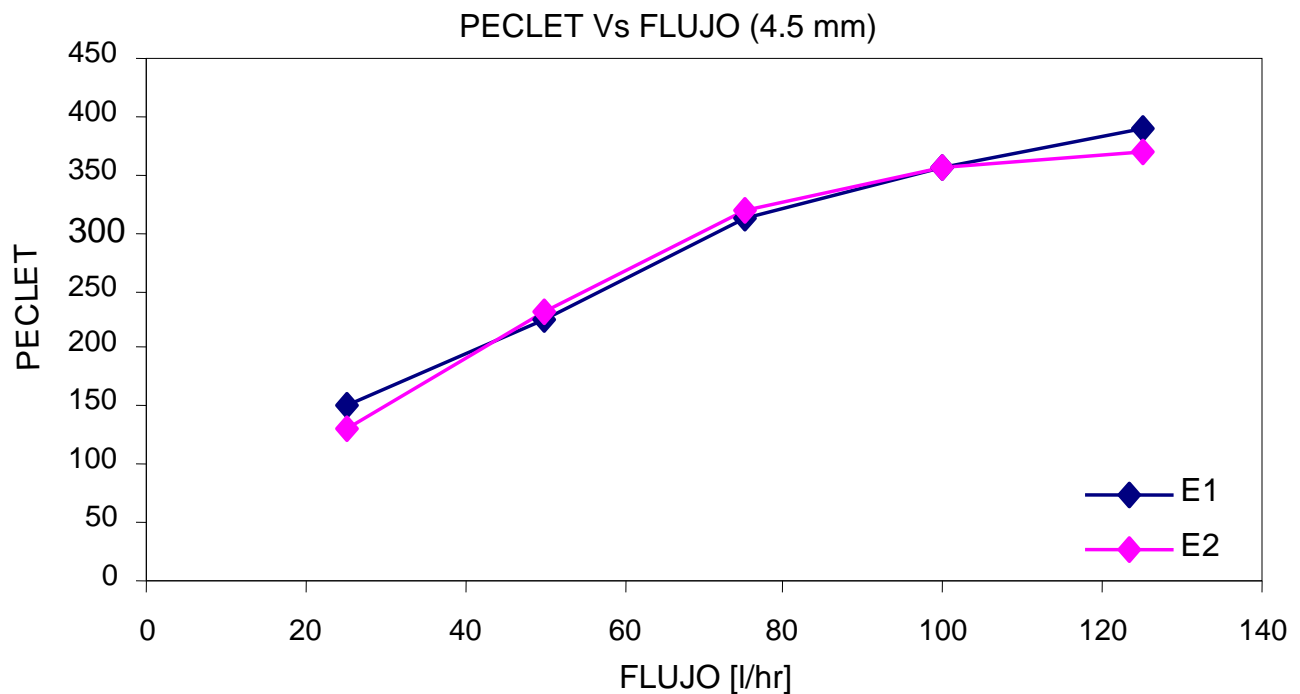


Figura 3.19. Número de Péclet en función del flujo a un gap de 4.5 mm, para la entrada 1 y entrada 2.

En la figura 3.17 a la condición experimental de 1.5 milímetros de gap se observa que para la paridad de entradas en todos los casos, tiene una tendencia a incrementar el valor de número de Péclet conforme aumenta el flujo; todos los valores numéricos de número de Péclet tienen valores muy similares para las dos entradas estudiadas, lo cual es ideal para electrodiálizadores.

El comportamiento del número adimensional Péclet en función del flujo a un gap de 3 milímetros es mostrado en la figura 3.18; en ella se aprecia una la tendencia a incrementar, aunque entre los flujos de 75 y 100 litros por hora el incremento del valor numérico de Péclet tiende a aumentar en menor proporción para la entrada 1. En este gap se obtienen valores del número de Péclet muy cercanos para las dos entradas a todos los flujos estudiados. La figura 3.19 muestra un comportamiento del número de Péclet en función del flujo a un gap de 4.5 milímetros de gap. En esta figura se observa una tendencia a incrementar el valor del número adimensional conforme el flujo aumenta, también se aprecia que para el par de entradas se obtienen valores numéricos muy cercanos, comportamiento deseado para este tipo de reactores.



Las figuras 3.17, 3.18 y 3.19 muestran que el número de Péclet depende del flujo empleado, entre mayor es la velocidad mayor es el valor numérico del número de Péclet, lo cual es congruente, pues al incrementarse la velocidad del fluido en el interior del reactor se incrementa la turbulencia, que es reflejada en el número adimensional Péclet. Para un mejor entendimiento de la influencia del gap y flujo sobre el número adimensional Péclet se muestran a continuación las figuras 3.20 y 3.21.

En la figura 3.20 se muestra más claramente el comportamiento del número de Péclet respecto al gap, en ella se observa que en todos los casos el valor del número adimensional se incrementa al aumentar el flujo. Los valores del Péclet en todos los gaps son muy aproximados entre sí, a flujos mayores se observa que los valores de Péclet más grandes se presentan a un gap de 1.5 mm, mientras que los valores más pequeños se presentan a un gap de 4.5 mm.

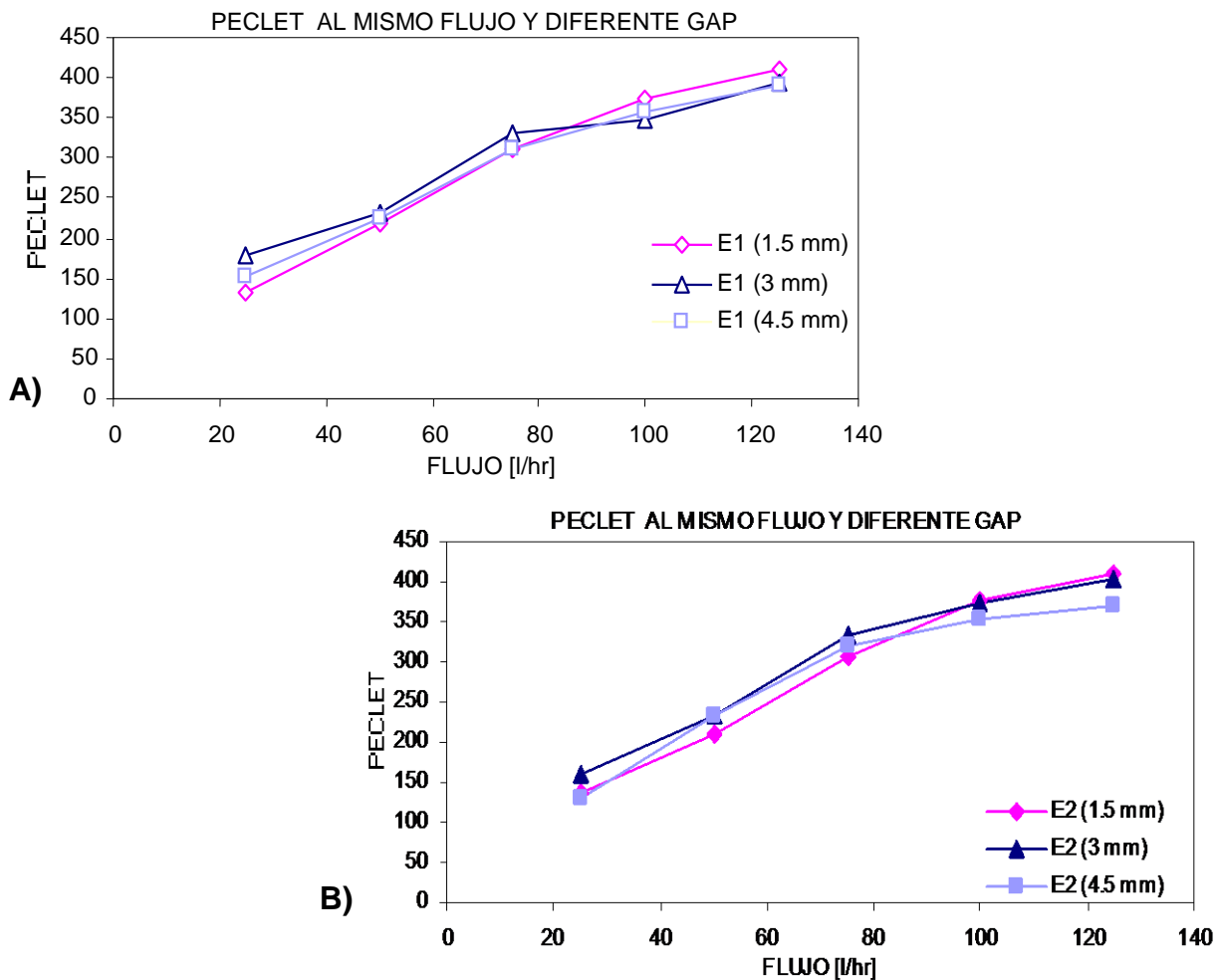


Figura 3.20. Comportamiento del número de Péclet a diferentes flujos pero a un mismo gap. A) Entrada 1, B) entrada 2.



En la figura 3.21 se aprecia que el comportamiento del número adimensional Péclet se incrementa con el flujo a cualquier gap.

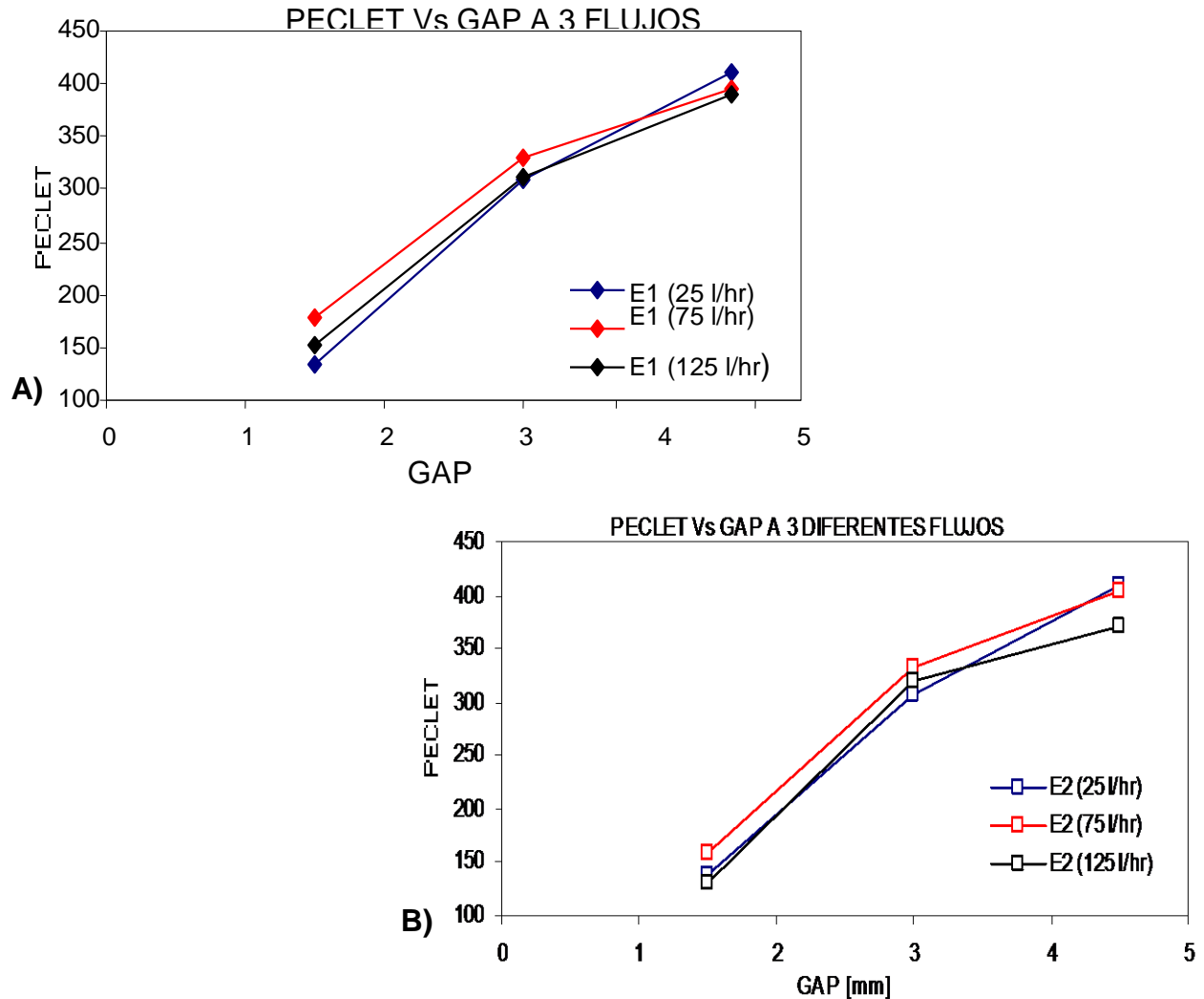


Figura 3.21. Comportamiento del numero de Péclet al mismo gap a diferente flujo. A) Entrada 1, B) entrada 2.

También se puede apreciar que a un gap de 4.5 milímetros se presentan los valores más altos de Péclet conforme se aumenta el flujo. Por su parte, a un gap de 1.5 milímetros los valores del número de Péclet para las dos entradas estudiadas muestran comportamientos muy similares.



Este comportamiento del número de Péclet es consecuencia del coeficiente de dispersión axial, es decir, el valor obtenido de Péclet envuelve un valor de coeficiente axial, el cual representa el grado de retromezcla al interior del reactor.

III.1.1.9. Coeficiente de dispersión axial.

El coeficiente de dispersión axial indica la dispersión existente al interior del reactor, es decir representa el grado de retromezcla en el reactor. Este coeficiente se obtiene partiendo de la siguiente ecuación:

$$Pe = \frac{vl}{D_0}$$

al despejar se tiene:

$$D_0 = \frac{vl}{Pe}$$

en donde:

- D_0 = Coeficiente de dispersión axial [cm^2/s],
- v = Velocidad lineal al interior del reactor [cm/s],
- l = Longitud del reactor [cm] y
- Pe = Número adimensional *Péclet*.

Para tener idea del grado de retromezcla existente en el reactor tipo filtro prensa escala piloto se obtuvieron los valores numéricos del coeficiente de dispersión axial para cada una de las condiciones experimentales estudiadas, estos resultados se muestran en la tabla III.3.



TABLA III.2. COEFICIENTE DE DISPERSIÓN AXIAL VS FLUJO.

COEFICIENTE DE DISPERSIÓN AXIAL Vs FLUJO		
Gap	Coeficiente de Dispersión Axial D_0	
1.5 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	0.64	0.62
50	0.78	0.81
75	0.83	0.83
100	0.92	0.91
125	1.04	1.04
Gap	Coeficiente de Dispersión Axial D_0	
3 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	0.23	0.26
50	0.37	0.36
75	0.38	0.38
100	0.49	0.46
125	0.54	0.53
Gap	Coeficiente de Dispersión Axial D_0	
4.5 mm		
Flujo (l/hr)	E1	E2
25	0.18	0.21
50	0.25	0.24
75	0.27	0.27
100	0.32	0.32
125	0.37	0.39

Las representaciones gráficas de los resultados que se mostraron en la tabla anterior se esquematizan en las figuras 3.22, 3.23 y 3.24.



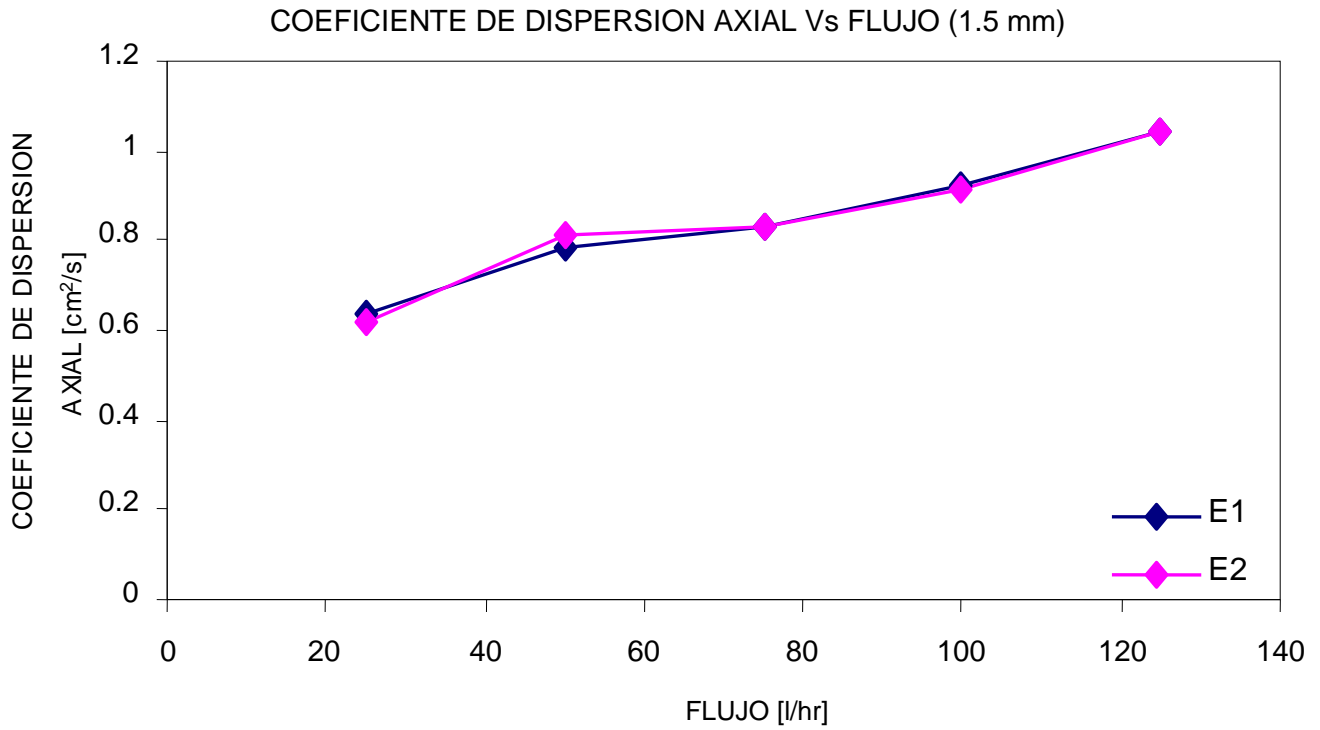


Figura 3.22. Comportamiento del coeficiente de dispersión axial en función del flujo a un gap de 1.5 mm.

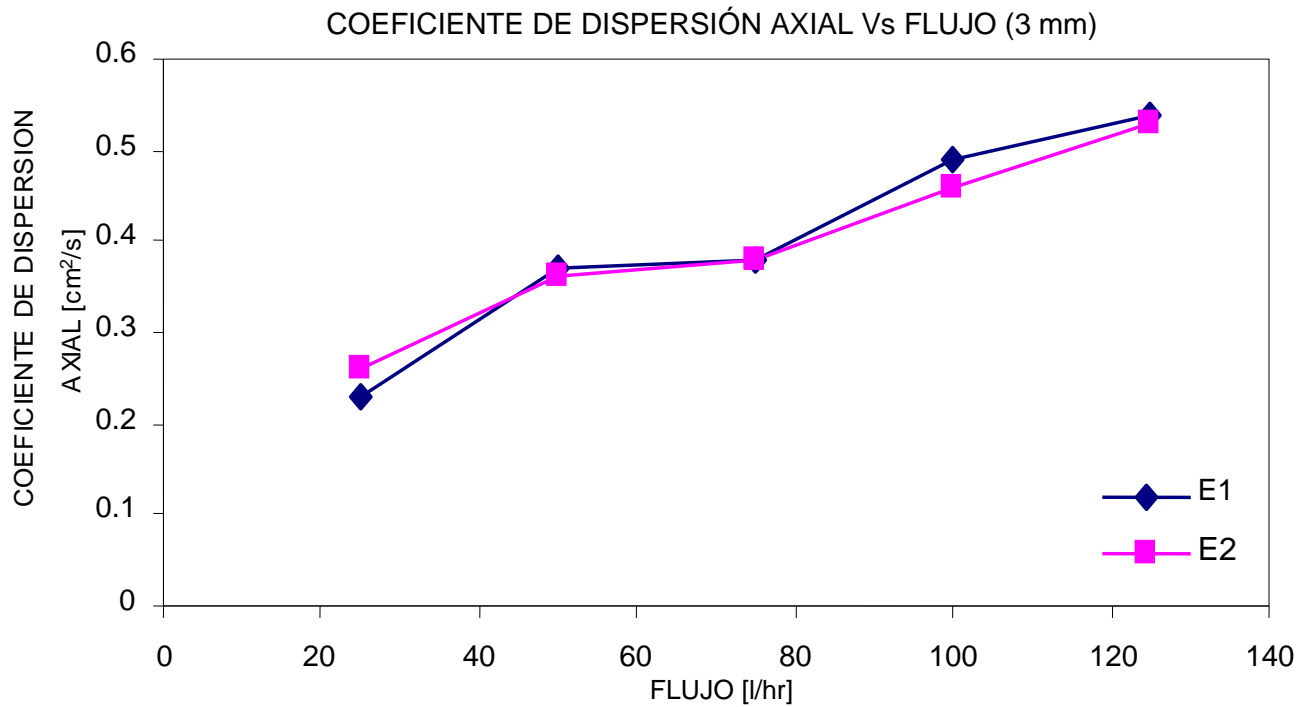


Figura 3.23. Comportamiento del coeficiente de dispersión axial en función del flujo a un gap de 3 mm.



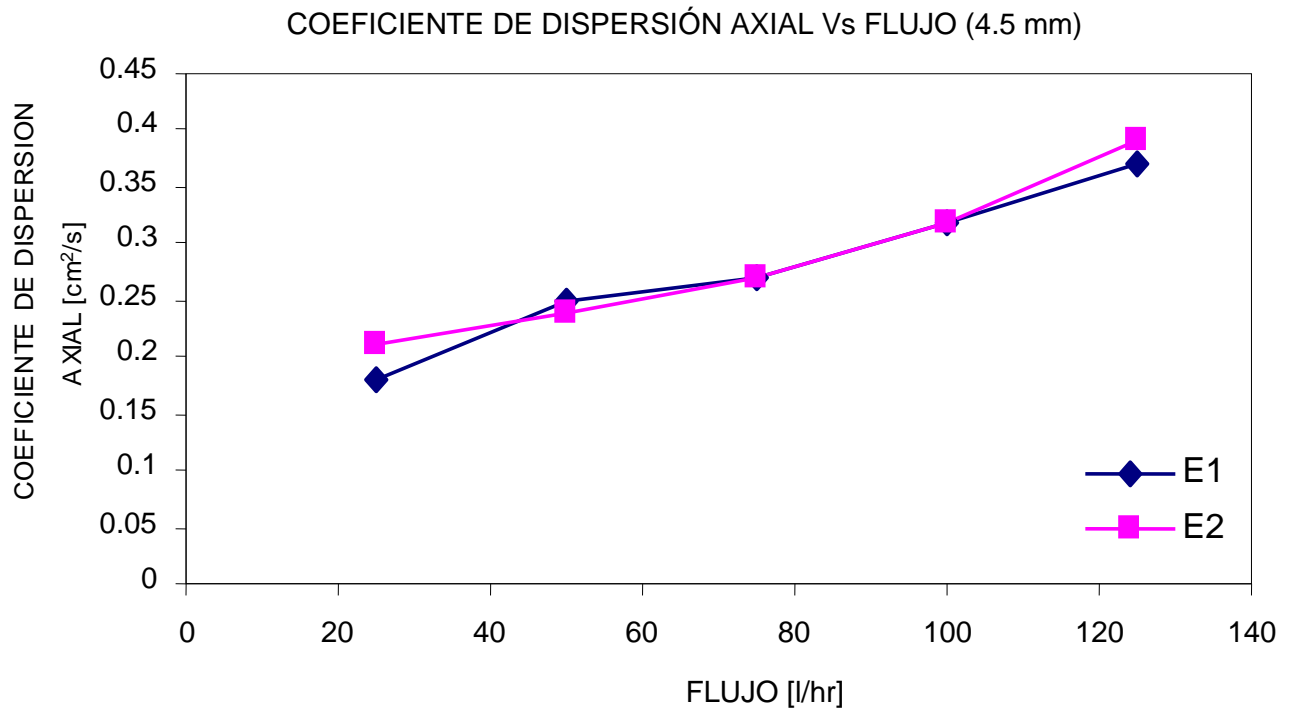


Figura 3.24. Comportamiento del coeficiente de dispersión axial en función del flujo a un gap de 4.5 mm.

Las figuras 3.22-3.24 muestran el comportamiento del coeficiente de dispersión axial a los gaps empleados en las entradas 1 y 2 a los flujos probados en el estudio hidrodinámico. En ellas se observa un incremento del coeficiente de dispersión axial conforme se aumenta el flujo, es decir que el grado de retromezcla al interior del reactor se incrementa conforme se aumenta el flujo. Podemos imaginar que las partículas al interior del reactor se comportan en forma no ordenada, en otras palabras, éstas se mueven en todas direcciones al aumentar el flujo, aumentando así la dispersión axial al interior del mismo.

Estos valores numéricos del coeficiente de dispersión axial se consideran bajos a todas las condiciones, ya que en las secciones III.1.1.1-III.1.1.7 se puede observar que las curvas no tienen una forma achatada que es indicador de una dispersión grande al interior del reactor, de acuerdo a lo reportado en literatura^{8, 110}; por lo que se puede concluir que a cualquier condición hidrodinámica el reactor puede ser operado, ya que la dispersión axial al interior es mínima.



El comportamiento del coeficiente de dispersión axial de las pruebas realizadas, con respecto al flujo y gap se muestran en las figuras 3.25 y 3.26.

COEFICIENTE DE DISPERSION AXIAL A LA MISMA VELOCIDAD Y DIFERENTE GAP

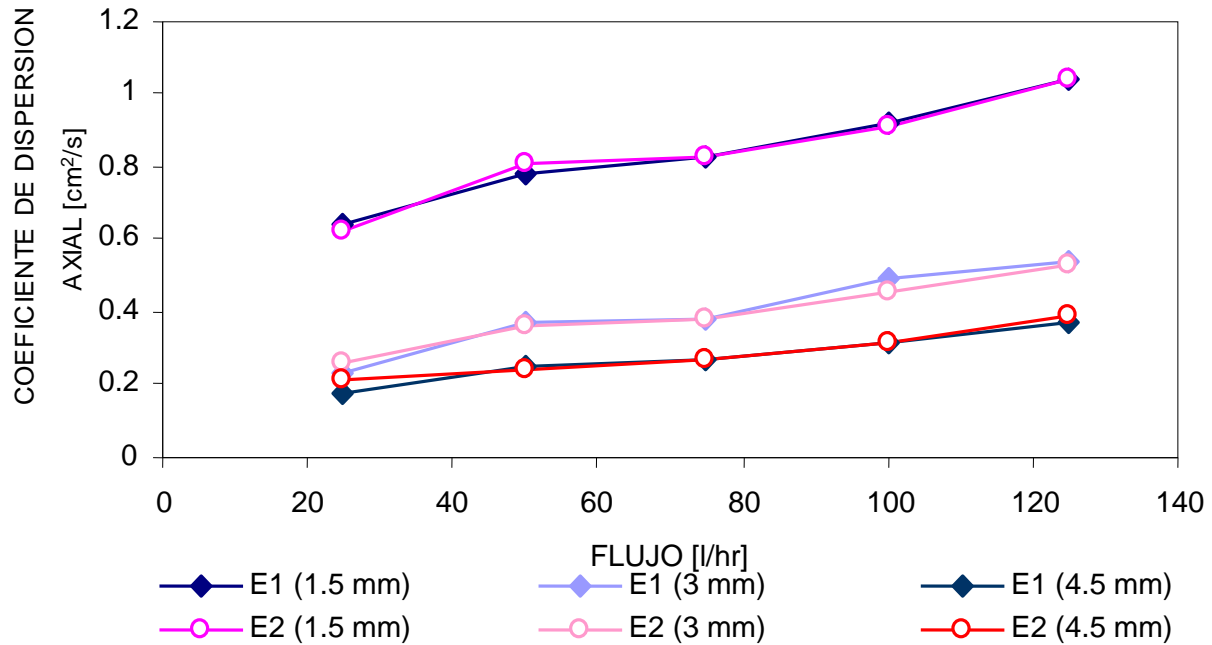


Figura 3.25. Comportamiento del coeficiente de dispersión axial aun mismo flujo pero a diferente gap.

COEFICIENTE DE DISPERSION AXIAL Vs GAP A 3 FLUJOS

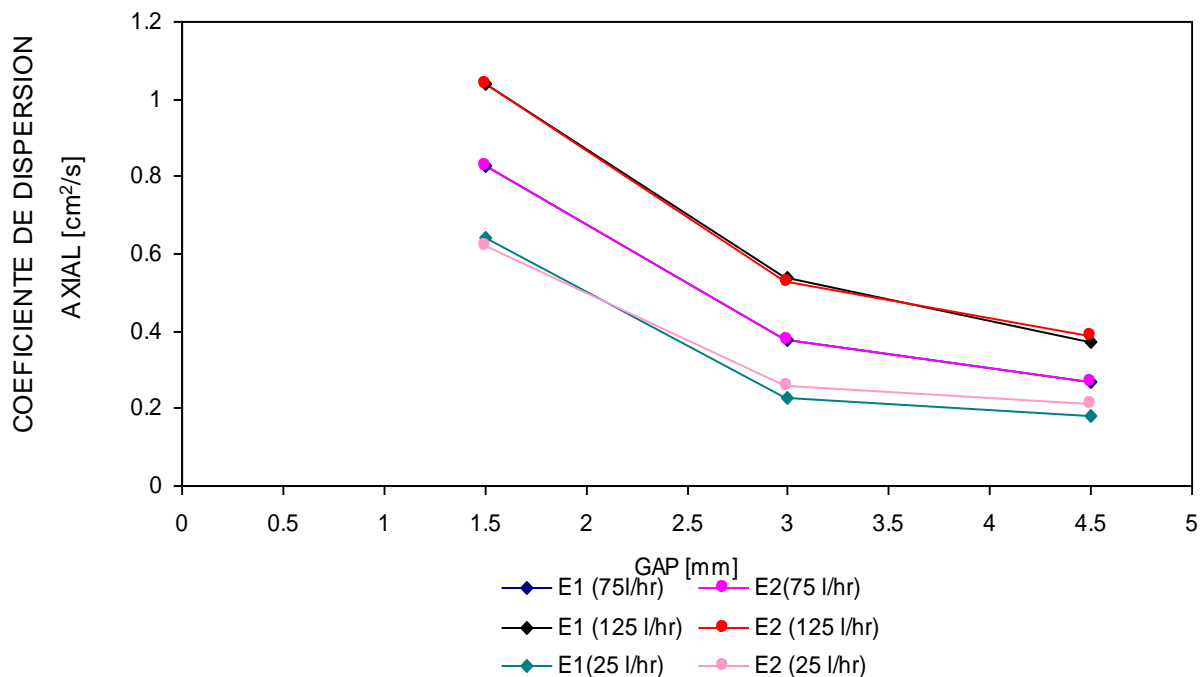


Figura 3.26. Comportamiento del coeficiente de dispersión axial a un mismo gap a diferente flujo.



La figura 3.25 muestra el comportamiento del coeficiente de dispersión axial para los 3 gaps estudiados a flujos iguales; en ella se aprecia que el valor del coeficiente de dispersión axial es más alto cuando se tiene un gap de 1.5 milímetros, más pequeño cuando se tiene un gap de 4.5 milímetros de gap e intermedio para un gap de 3 milímetros. En la figura 3.26 se aprecia que, en general, la dispersión axial más pequeña se presenta a un gap de 4.5 milímetros de gap. Se asume que estos resultados obtenidos son válidos para las condiciones de ángulo de entrada, gaps, flujos y ante todo promotor de turbulencia empleado en dichas pruebas. Con estos resultados, se concluye que la mejor opción es usar el gap de 4.5 milímetros, pues es a este gap cuando se presentan los valores de Péclet más altos y los coeficientes de dispersión axial más bajos; aunque cabe mencionar que a cualquier gap se tienen valores de Péclet altos, así como valores de dispersión axial bajos; por lo que se puede decir que a cualquier condición probada se tienen aceptables condiciones hidrodinámicas para operar el reactor.

III.2. CONCLUSIONES DEL MODELAMIENTO DE FLUJO.

Con los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- A todos los gaps, en el par de entradas probadas, se tienen comportamientos similares, lo cual es deseado para los electrodiálizadores.
- El tiempo de residencia sigue el mismo comportamiento para el par de entradas estudiadas, primero un comportamiento exponencial y posteriormente asintótico
- Al operar a cualquiera de los flujos se está muy cerca de flujo pistón para cualquier gap en cualquiera de las dos entradas, aunque la mejor condición encontrada es a 4.5 milímetros, pues a este gap se presentan los valores de Péclet más altos y los coeficientes de dispersión axial más bajos en todos los flujos probados.
- Los coeficientes de dispersión encontrados, pueden considerarse bajos, ya que las curvas del modelamiento de flujo no presentaron una forma achatada a ninguna condición, que es característica de una dispersión grande el interior del reactor.



IV.1. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POR IMPEDANCIA.

IV.1.1 Obtención de las combinaciones de membranas.

Con las membranas preseleccionadas se realizó un diagrama de árbol para obtener las combinaciones posibles (membrana catiónica-membrana aniónica) que se utilizarían, doce en total, para posteriormente obtener la mejor combinación de membrana en la remoción de los iones nitrato y sodio del agua.

Las combinaciones encontradas se muestran en la tabla IV.1. De éstas, se requiere determinar la mejor combinación con base en su desempeño global, el cual depende de varios factores, tales como la selectividad, fenómeno de acidificación, costo, vida de la membrana, entre otras.

Pero en el aspecto de eficiencia electroquímica un parámetro crítico es su resistencia eléctrica en condiciones de operación, ya que de ella depende en gran medida el gasto energético que se requiera para el proceso. En consecuencia el criterio inicial para la selección de la mejor combinación es una resistencia mínima.

TABLA IV.1. COMBINACIONES DE MEMBRANAS A PROBAR.

CONBINACIONES	MARCA DE MEMBRANAS
3470-3475	Sybron-Sybron
3470-AMV	Sybron-Asahi
3470-AAV	Sybron-Asahi
3470-ACM	Sybron-Tokuyama
CMV-3475	Asahi-Sybron
CMV-AMV	Asahi-Asahi
CMV-AAV	Asahi-Asahi
CMV-ACM	Asahi-Tokuyama
CMS-3475	Tokuyama-Sybron
CMS-AMV	Tokuyama-Asahi
CMS-AAV	Tokuyama-Asahi
CMS-ACM	Tokuyama-Tokuyama



IV.1.2. Determinación de la resistencia eléctrica del par de membranas.

De las propiedades que se toman en cuenta para la selección de una membrana de intercambio iónico para electrodiálisis, la resistencia eléctrica es un parámetro importante a considerar.

En muchas ocasiones tal parámetro es reportado por el fabricante en seco, o en muchas ocasiones no es reportado. Para fines prácticos es importante conocer el valor de este parámetro en húmedo, ya que dependiendo de su valor (el cual debe de ser lo mas bajo posible) es el consumo de energía requerido. De ahí la relevancia de conocer los valores de resistencia eléctrica de las membranas en contacto con la disolución de trabajo durante el proceso de electrodiálisis. En el presente trabajo se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia para la caracterización in situ de las diferentes membranas de intercambio iónico comerciales. Esta caracterización es una etapa básica en la selección de la mejor combinación de membranas para la eliminación de efluentes contaminados con nitrato de sodio.

La presencia de las membranas no debe inducir caídas de potencial importantes por efecto de la migración de los iones a través de ellas. La estimación de estas caídas de potencial se debe hacer a través de la medición de la resistencia de las membranas cuando están en operación.

Sin embargo sólo se puede medir de manera directa la resistencia total de la celda, la cual incluye tanto las resistencias individuales de las membranas como resistencias propias de las disoluciones y eventualmente las resistencias debidas a las reacciones en los electrodos. Diseñando una estrategia pudo ser posible estimar las resistencias de las combinaciones de membranas a partir de la resistencia total de la celda en operación.

Para cada una de las combinaciones mostradas en la tabla IV.I se determinó el espectro de impedancia a diferentes potenciales para extraer la resistencia total de la celda. Para el rango de potenciales explorados se parte de la hipótesis que las reacciones electroquímicas en los electrodos son inexistentes o despreciables. De esta manera la resistencia total de la celda es únicamente la contribución de las caídas óhmicas debidas a las membranas y a las disoluciones de trabajo.



Estas caídas óhmicas se asocian al valor de la componente real de la impedancia en el límite de altas frecuencias del espectro.

Las representaciones gráficas de los espectros de impedancia de la celda de electrodiálisis a los diferentes potenciales para cada una de las combinaciones resultantes, son mostrados en las siguientes figuras

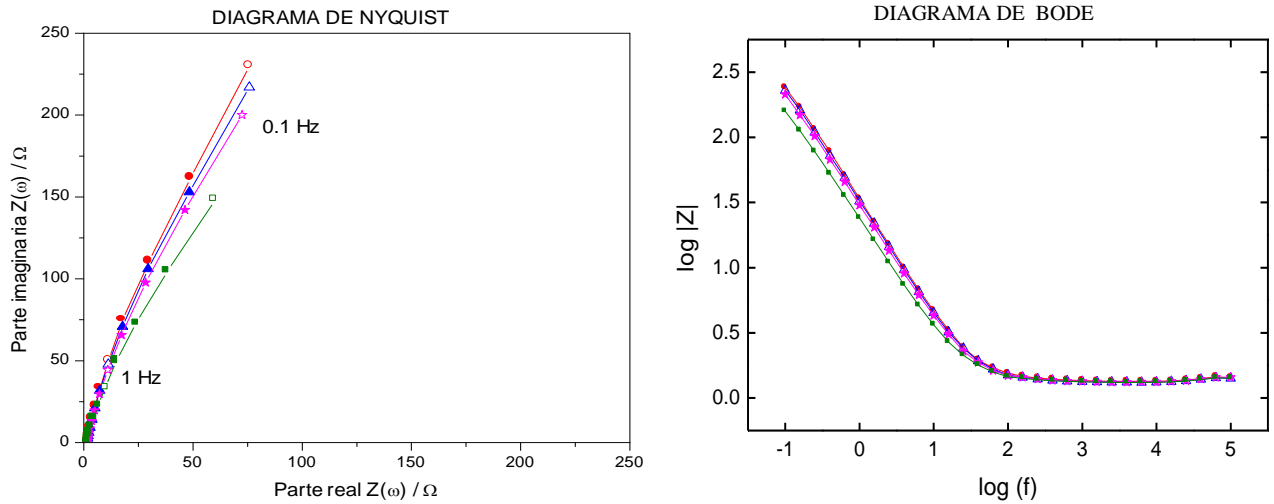


Fig.4.1. Espectros típicos para la combinación de membranas CMV-AMV.

A diferentes potenciales a ● 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.

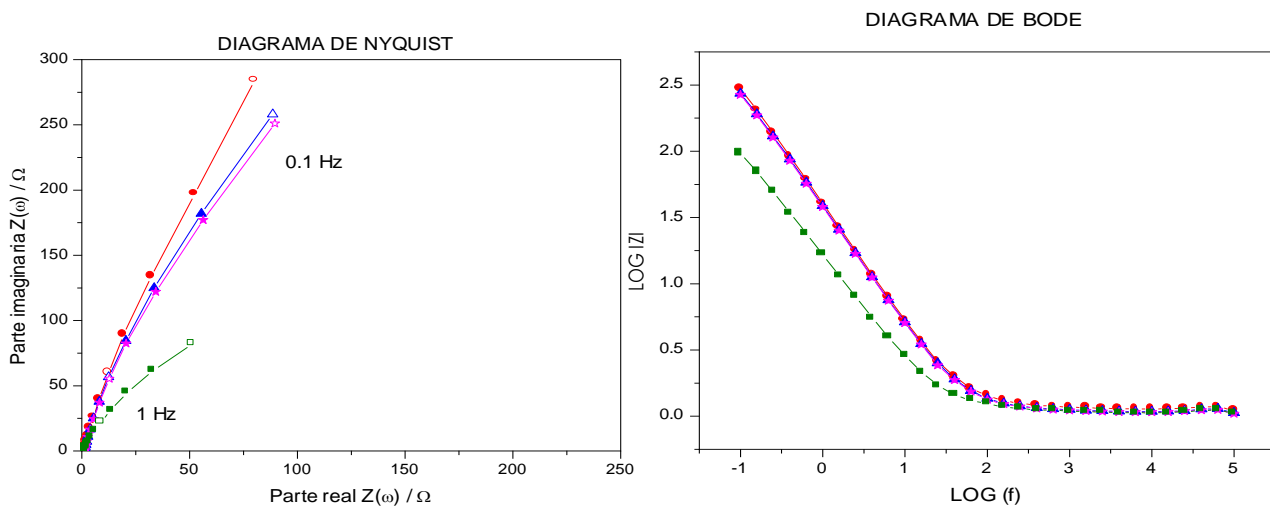


Figura 4.2. Espectros típicos para la combinación de membranas CMV-3475.

A diferentes potenciales ● a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.



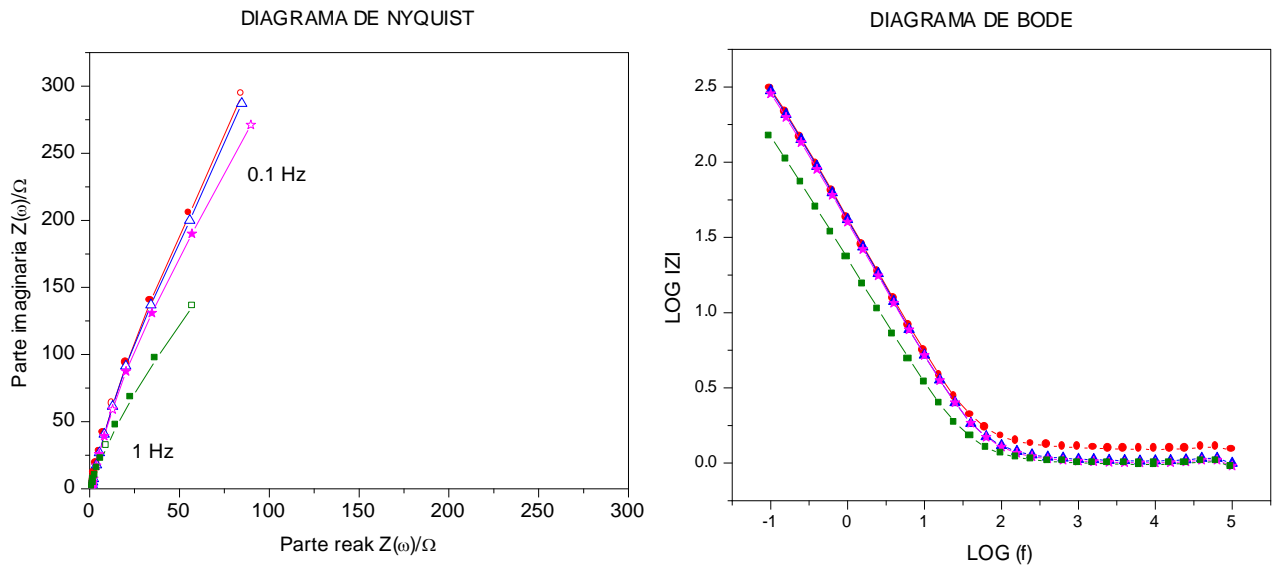


Figura 4.3. Espectros típicos para la combinación de membranas CMV-ACM.

A diferentes potenciales ● a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.

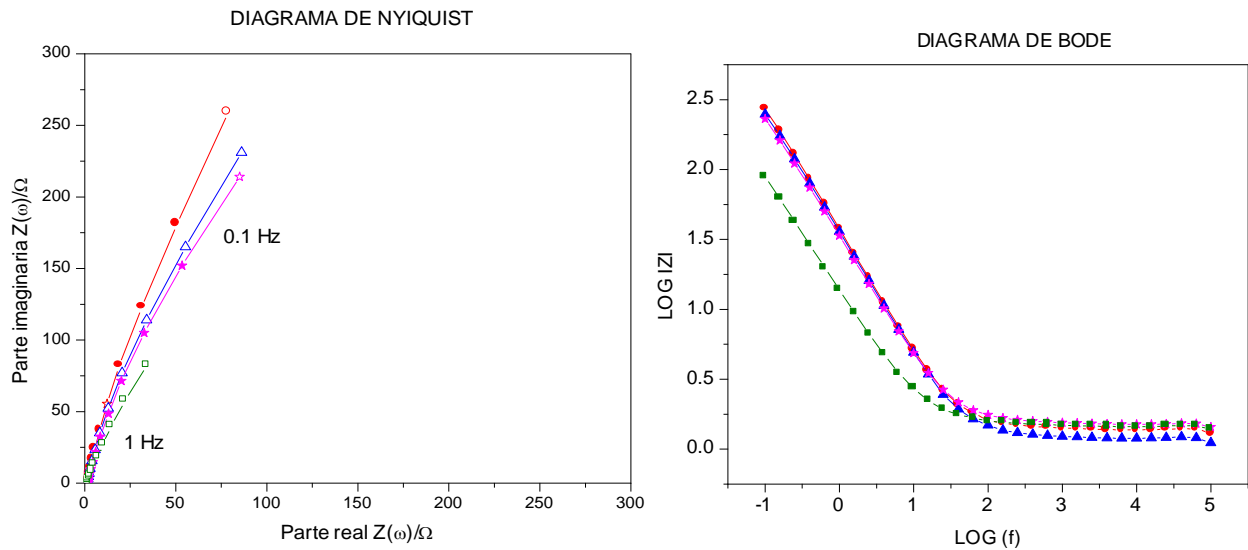


Figura 4.3. Espectros típicos para la combinación de membranas 3470-3475.

A diferentes potenciales ● a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.



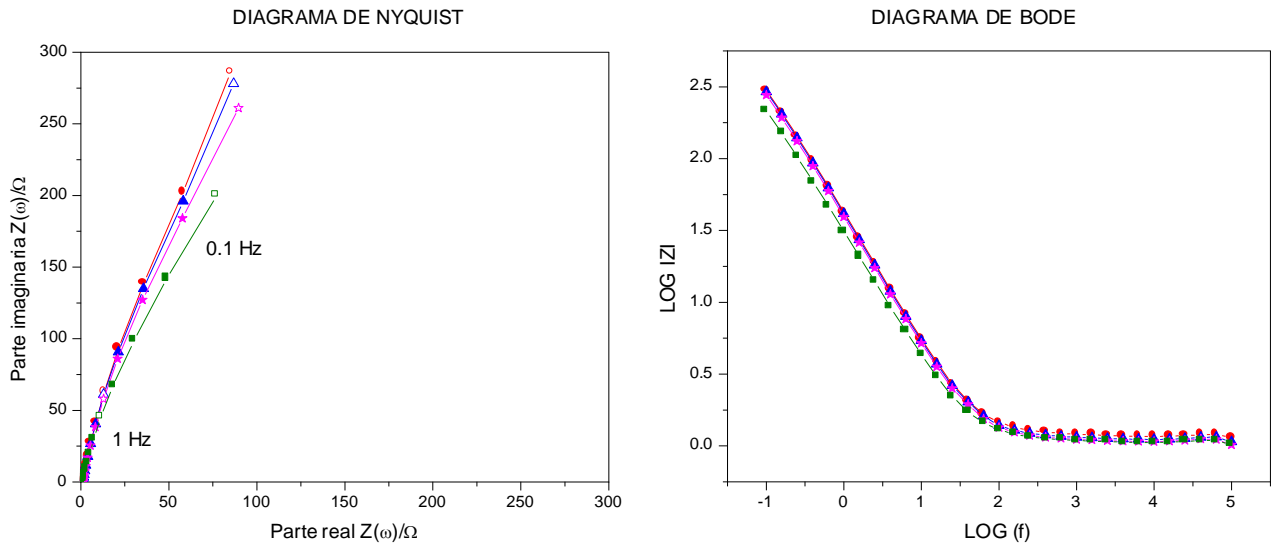


Figura 4.4. Espectros típicos para la combinación de membranas 3470-AMV.

A diferentes potenciales ● a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.

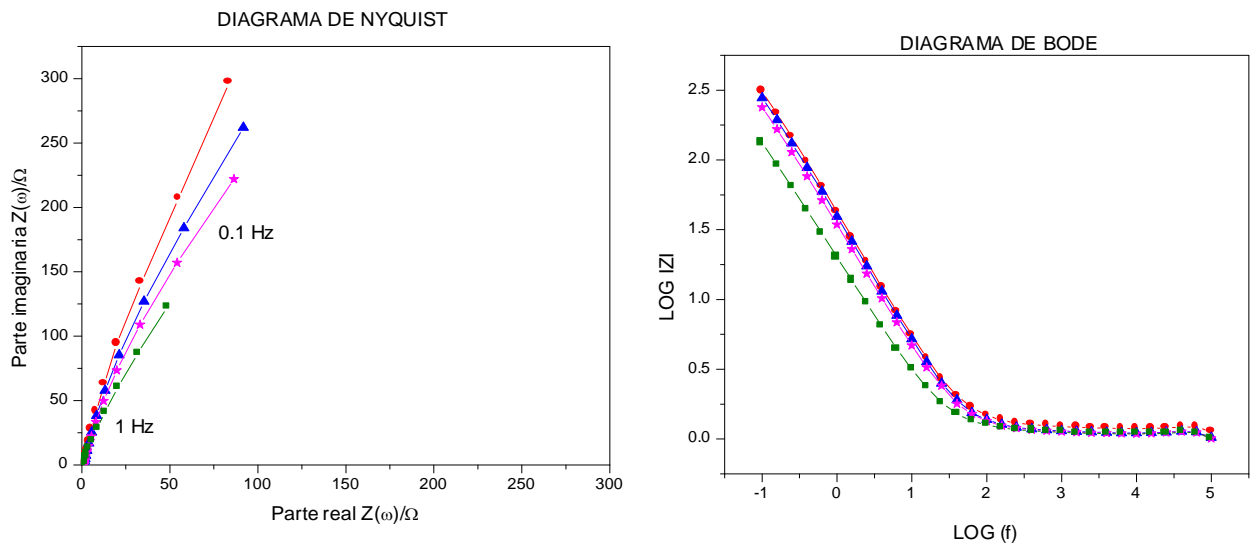


Figura 4.5. Espectros típicos para la combinación de membranas 3470-ACM.

A diferentes potenciales ● a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.



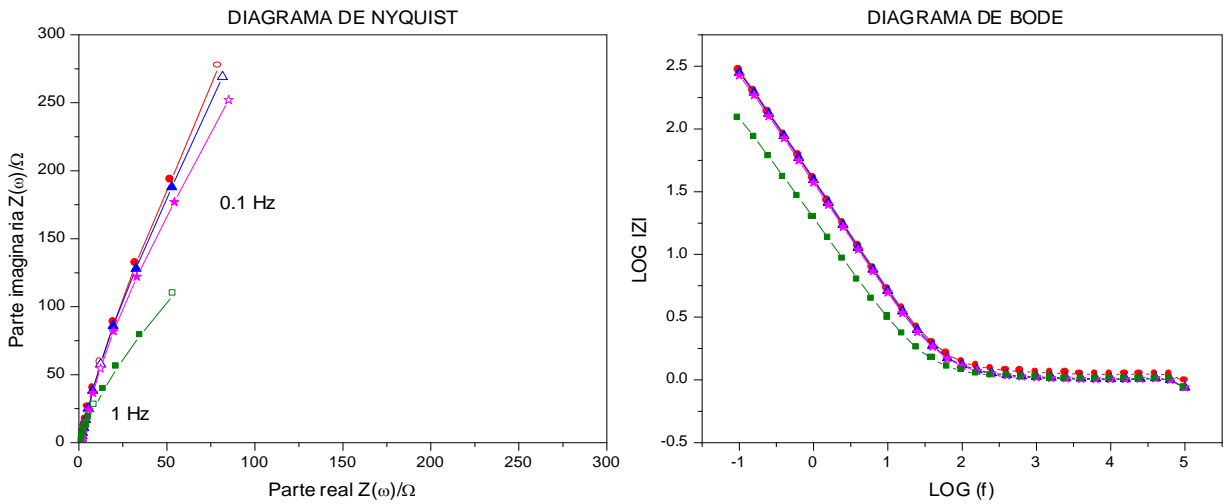


Figura 4.6. Espectros típicos para la combinación de membranas CMS-ACM.

A diferentes potenciales ● a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.

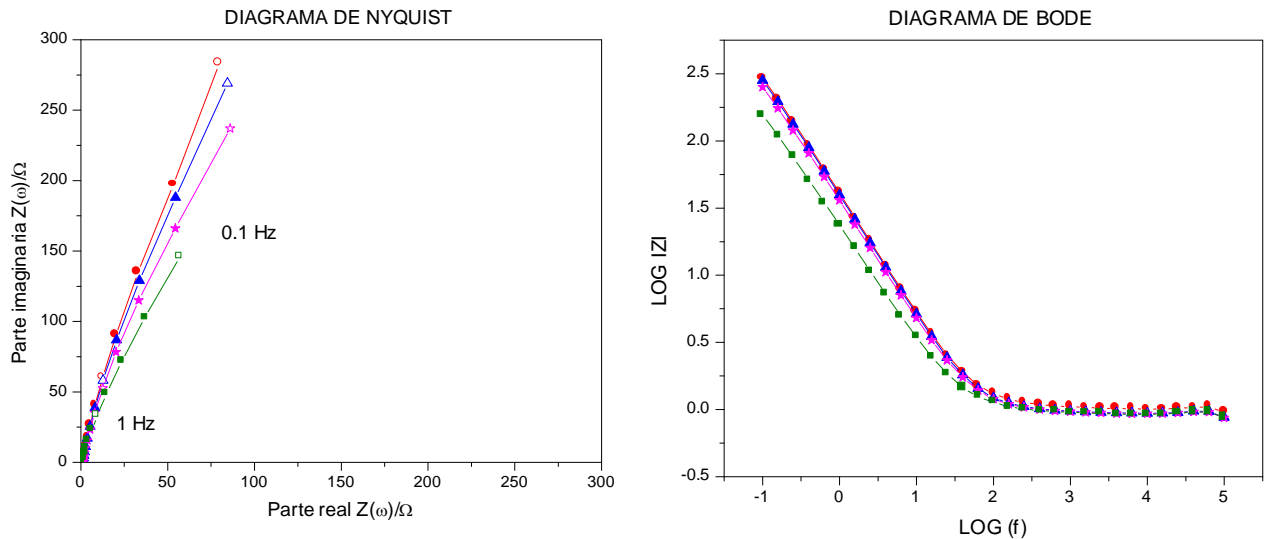


Figura 4.7. Espectros típicos para la combinación de membranas CMS-AMV.

A diferentes potenciales ● a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.



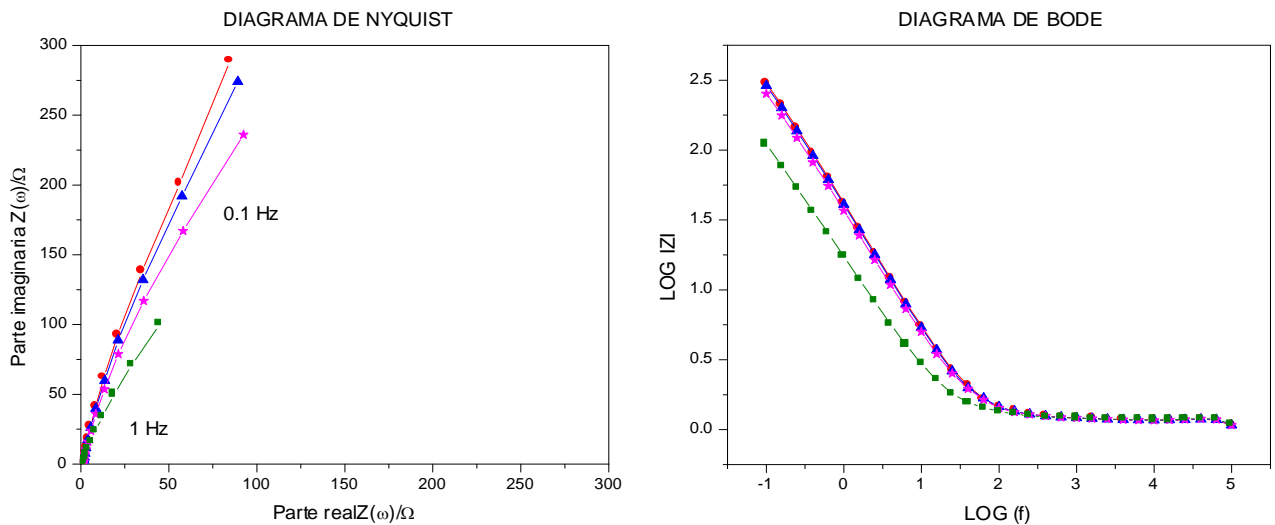


Figura 4.8. Espectros típicos para la combinación de membranas CMS-3475.

A diferentes potenciales ● a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, ▲ a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, ★ a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, ■ a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.

En las figuras 4.1-4.8 se muestra el diagrama Nyquist para nueve de las combinaciones resultantes, en el que se observa un comportamiento aparentemente lineal que puede ser asociado únicamente a una contribución resistiva en serie con una contribución capacitiva a la impedancia (figura 4.9).

Esto coincide con nuestra hipótesis inicial de ausencia de reacción electroquímica apreciable. La contribución resistiva, el parámetro que nos interesa, se asocia a la suma de caídas óhmicas provocadas por las conductancias de las membranas y de las disoluciones.

La contribución capacitiva se relaciona con las capacitancias de doble capa de los electrodos. Comparando los espectros a diferente potencial se constata el mismo comportamiento, confirmando ausencia de reacción apreciable en el rango de potenciales estudiado. Además, los espectros son casi idénticos en todo el rango de frecuencias, como se puede apreciar en el diagrama de Bode (figura 4.1-4.8).

Los espectros anteriormente mencionados fueron ajustados a un circuito equivalente, el cual interpreta cada una de las partes al interior de la celda. Este circuito equivalente se muestra en la siguiente figura.



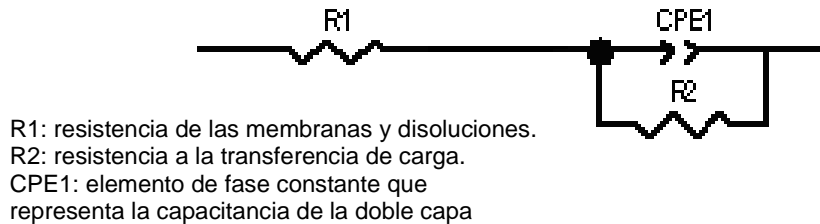


Figura 4.9. Circuito RC que representa el comportamiento de los diagramas de Nyquist para 9 de las combinaciones estudiadas. Las combinaciones son:CMV-AMV, CMV-ACM, CMV-3475, 3470-3475, 3470-ACM, 3470-AMV, CMS-ACM, CMS-3475 Y CMS-AMV.

Por otro lado se debe remarcar que las combinaciones de membranas probadas siguieron un mismo comportamiento, a excepción de las combinaciones relacionadas con la membrana aniónica AAV. Los resultados para esta membrana se discuten en un apartado posterior. En la tabla IV.2 se muestran las resistencias totales de celda de combinaciones de membranas estudiadas, obtenidas de los espectros de impedancia (límite de altas frecuencias).

TABLA IV.2. VALORES DE RESISTENCIA TOTAL DE LA CELDA.

PAR DE MEMBRANAS	RESISTENCIA TOTAL DE LA CELDA/ohms	DESVIACIÓN ESTANDAR
CMV-AAV	2.3930	0.1411
CMS-AAV	1.6390	0.016
3470-AAV	1.6380	0.0078
3470.3475	1.4150	0.1494
CMS-3475	1.189	0.0514
3470-ACM	1.143	.0273
3470-AMV	1.138	.0295
CMV-3475	1.100	0.0620
CMS-ACM	1.042	0.0491
CMV-ACM	1.041	0.0816
CMV-AMV	1.027	0.0314
CMS-AMV	0.977	0.0221



La tabla anterior muestra los valores de resistencia total de celda, sin embargo, la contribución individual de las membranas a esta resistencia no se conoce. De hecho lo único que se puede conocer es la suma de las resistencias de cada combinación, sin la contribución de la resistencia de las disoluciones.

Esta suma de resistencias de la combinación se puede conocer con ayuda de mediciones independientes de la conductancia de las disoluciones de trabajo (62.46 mS para NaNO_3 , 3.250 mS para NaOH y 5.460 mS para HNO_3). Para ello se obtiene primero la conductividad k de las disoluciones en los reservorios de la unidad de electrodiálisis.

Con estos valores de conductividad y las dimensiones de la celda (área transversal A y espesor de compartimiento d) se estima la conductancia K de las disoluciones dentro de la celda mediante la fórmula $K = k (A / d)$ descrita en el apartado II.5 del capítulo II.

Como paso final a la resistencia total de la celda se restó el recíproco de la conductancia de las tres disoluciones para estimar la resistencia de cada combinación de membranas. Las resistencias de las combinaciones de membranas así obtenidas se muestran en la tabla IV.3.

TABLAIV.3. VALORES DE RESISTENCIA DE PAR DE MEMBRANAS.

PAR DE MEMBRANAS	RESISTENCIA ELECTRICA DE PAR DE MEMBRANAS/ohms
CMV-AAV	1.9138
CMS-AAV	1.1598
3470-AAV	1.1588
3470-3475	0.9358
CMS-3475	0.7104
3470-ACM	0.6643
3470-AMV	0.6595
CMV-3475	0.6208
CMS-ACM	0.5633
CMV-ACM	0.5620
CMV-AMV	0.5478
CMS-AMV	0.4982



Puede observarse en las tablas IV.2 y IV.3 que la mayor parte de las combinaciones de membranas seleccionadas se encuentran entre un intervalo de 0.9358-0.4982 ohms a excepción de las combinaciones relacionadas con la membrana AAV, las cuales presentan valores de resistencia muy altos. Las combinaciones CMV-AMV y CMS-AMV son las que presentan menor resistencia, por lo que se esperaría que fueran las más eficaces durante el proceso de electrodiálisis.

IV.1.3. Comportamiento de las combinaciones relacionadas con la membrana AAV.

Como se mencionó arriba, las combinaciones de membranas relacionadas con la membrana AAV (CMV-AAV, CMS-AAV y 3470-AAV) presentaron un comportamiento de impedancia diferente al de las otras combinaciones, así como valores de resistencia muy altos debido a este bucle que presenta. En la figura 4.10 se muestran el comportamiento de los espectros de impedancia a diferentes potenciales para estas combinaciones.

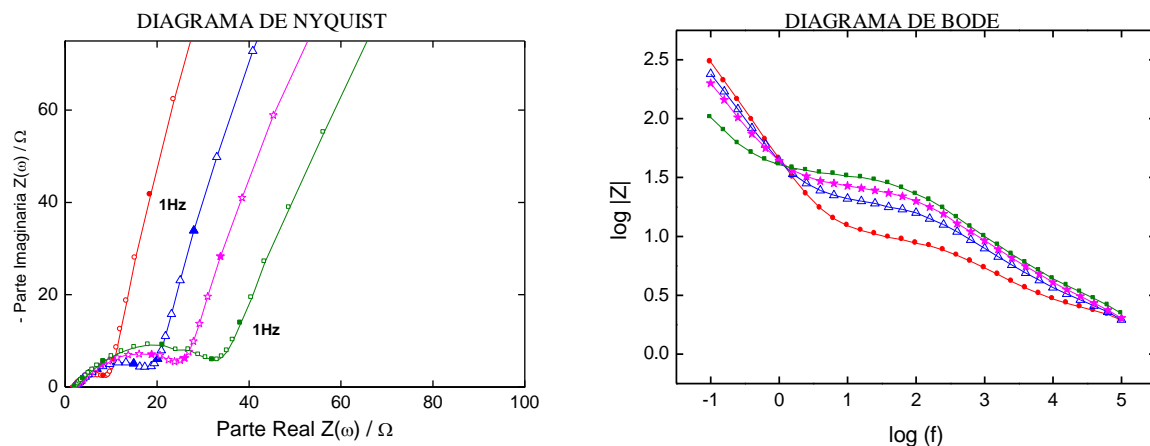


Figura.4.10. Espectros de impedancia de las combinaciones relacionadas con la membrana AAV Asahi. A diferentes potenciales \circ a 0 mV respecto al potencial a circuito abierto, \blacktriangle a -100 mV respecto al potencial a circuito abierto, \star a -200 mV respecto al potencial a circuito abierto, \square a -500 mV respecto al potencial a circuito abierto.

En la figura 4.10 se puede observar claramente la presencia de un bucle bien definido a frecuencias mayores a 1 Hz. A frecuencias menores tiene un comportamiento similar a los espectros de las otras combinaciones.

La existencia de un bucle puede ser indicativo ya sea de una reacción de transferencia de carga en los electrodos o de un fenómeno de transporte de masa.



Si se tratara de una transferencia de carga en los electrodos implicaría que en las disoluciones se tienen especies electroactivas, producto tal vez de la descomposición de una de las membranas.

Esto se podría comprobar utilizando las disoluciones ya usadas en las que se observó el bucle pero con una combinación diferente a las membranas CMV-AAV. Este experimento se realizó utilizando la combinación diferente CMV-AMV, constatándose la ausencia del bucle en estas condiciones, esto puede observarse en la siguiente figura.

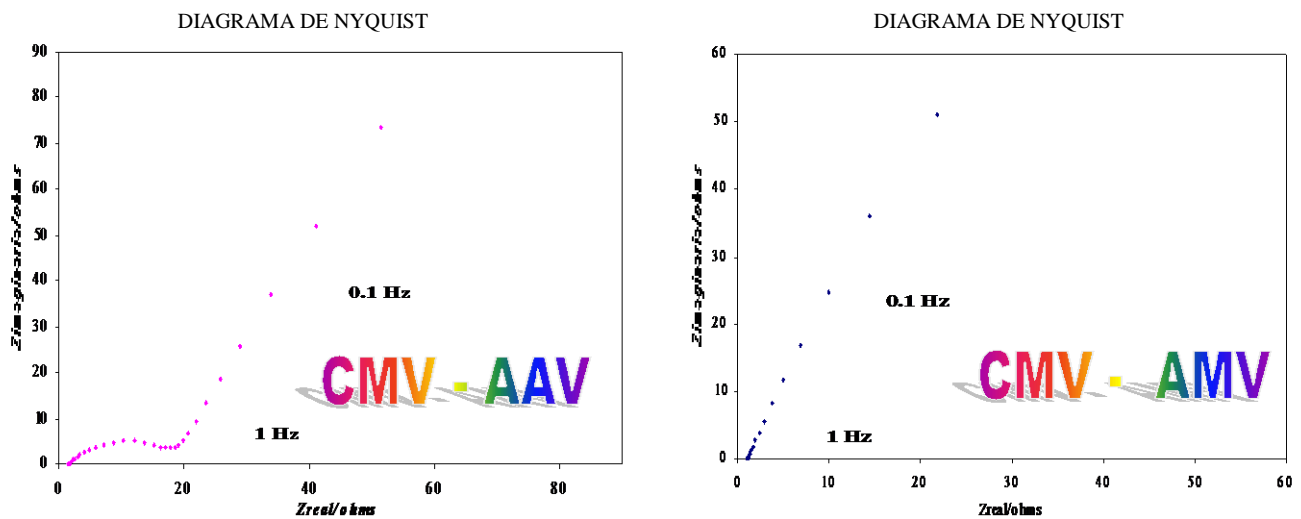


Figura.4.10. Espectros de impedancia de las combinaciones CMV-AAV y CMV-AMV con las disoluciones ya usadas. Experimentos realizados a un potencial de -500 Mv respecto al potencial de equilibrio.

En consecuencia se puede concluir que no existe una especie electroactiva en la disolución y que la generación del bucle se deba muy probablemente a fenómenos de transporte.

Además el bucle se puede atribuir inequívocamente a la presencia de la membrana AAV. El ajuste al modelo de transporte que presenta la membrana aniónica AAV se presenta en la siguiente figura.



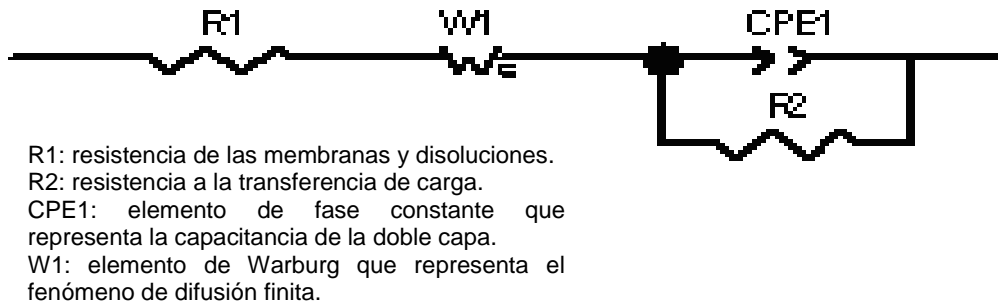


Figura 4.11. Modelo de ajuste para los espectros de impedancia de las combinaciones CMV-AAV, CMS-AAV y 3470-AAV, que presentan el bucle.

Se hizo un seguimiento de la evolución del espectro con el tiempo de inmersión en KCL de la membrana AAV para observar si existía alguna modificación en el mismo. En la figura 4.12 se presentan los espectros de estas membranas a dos diferentes tiempos. En esta figura se observa que a un tiempo de 24 horas de inmersión no se percibe el bucle. Sin embargo a un tiempo de 72 horas de inmersión ya se percibe claramente el bucle.

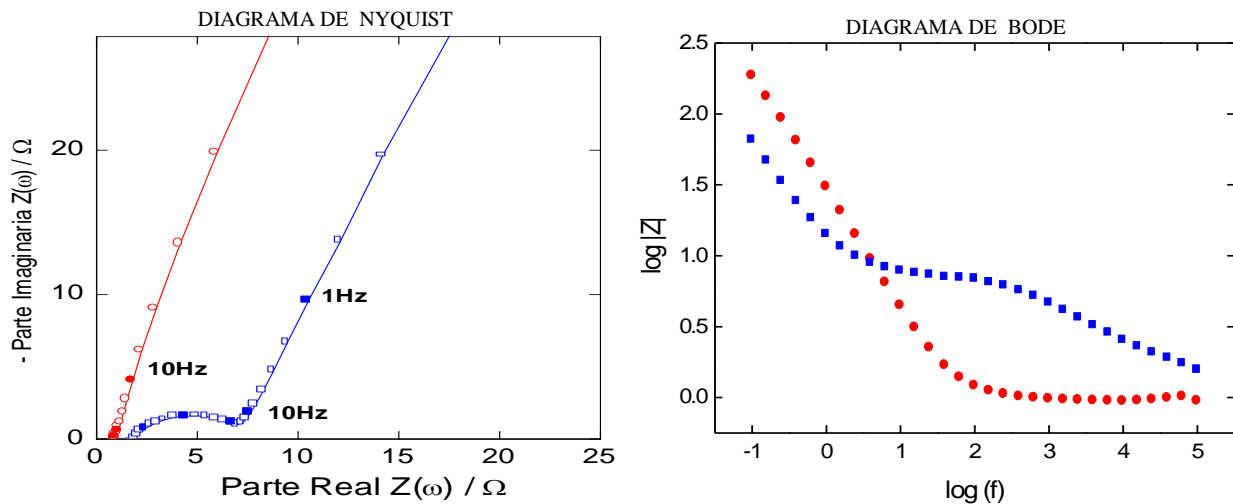


Figura 4.12. Espectros de impedancia a diferentes tiempos de inmersión en KCL, para la membrana AAV Asahi.

A un potencial de -500 mv respecto al potencial a circuito abierto. \circ a 24 horas de hidratación, \square a 72 horas de hidratación.

Este fenómeno puede atribuirse a un posible cambio químico o degradación en la estructura de la membrana que modifica sus propiedades de transporte. Para comprobar estas posibles hipótesis se recurrió a la espectroscopia de Micro-Raman para revelar si existen cambios estructurales o de grupos funcionales en la membrana.



Se realizaron espectros Raman para todas las membranas, sin embargo solamente presentamos espectros (Figura 4.13) representativos de la membrana AMV y espectros (Figura 4.14) de la membrana AAV.

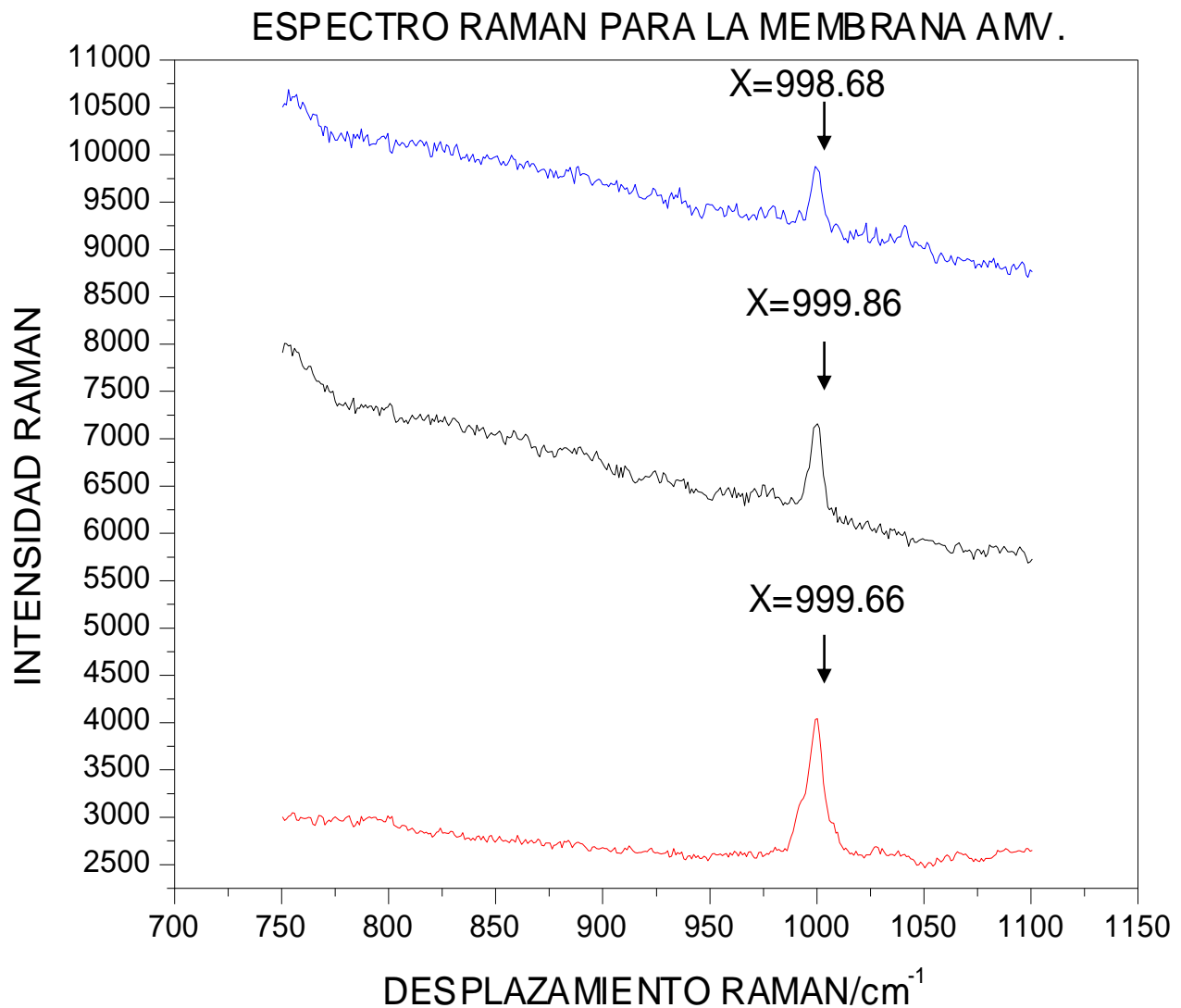


Figura 4.13. Espectros de Raman para la membrana AMV a diferentes condiciones: — virgen, — en KCl seca y — de proceso en seco.

En la figura se presenta el espectro Raman de la membrana AMV, en el cual se observa un pico a 999 cm^{-1} para las tres combinaciones estudiadas. Con base a lo anterior concluimos que esta membrana no sufrió modificación química.



Este resultado confirma el comportamiento observado en los experimentos de impedancia, es decir que la membrana aniónica AMV de la marca Asahi no sufre ningún cambio durante el tiempo que se somete a proceso.

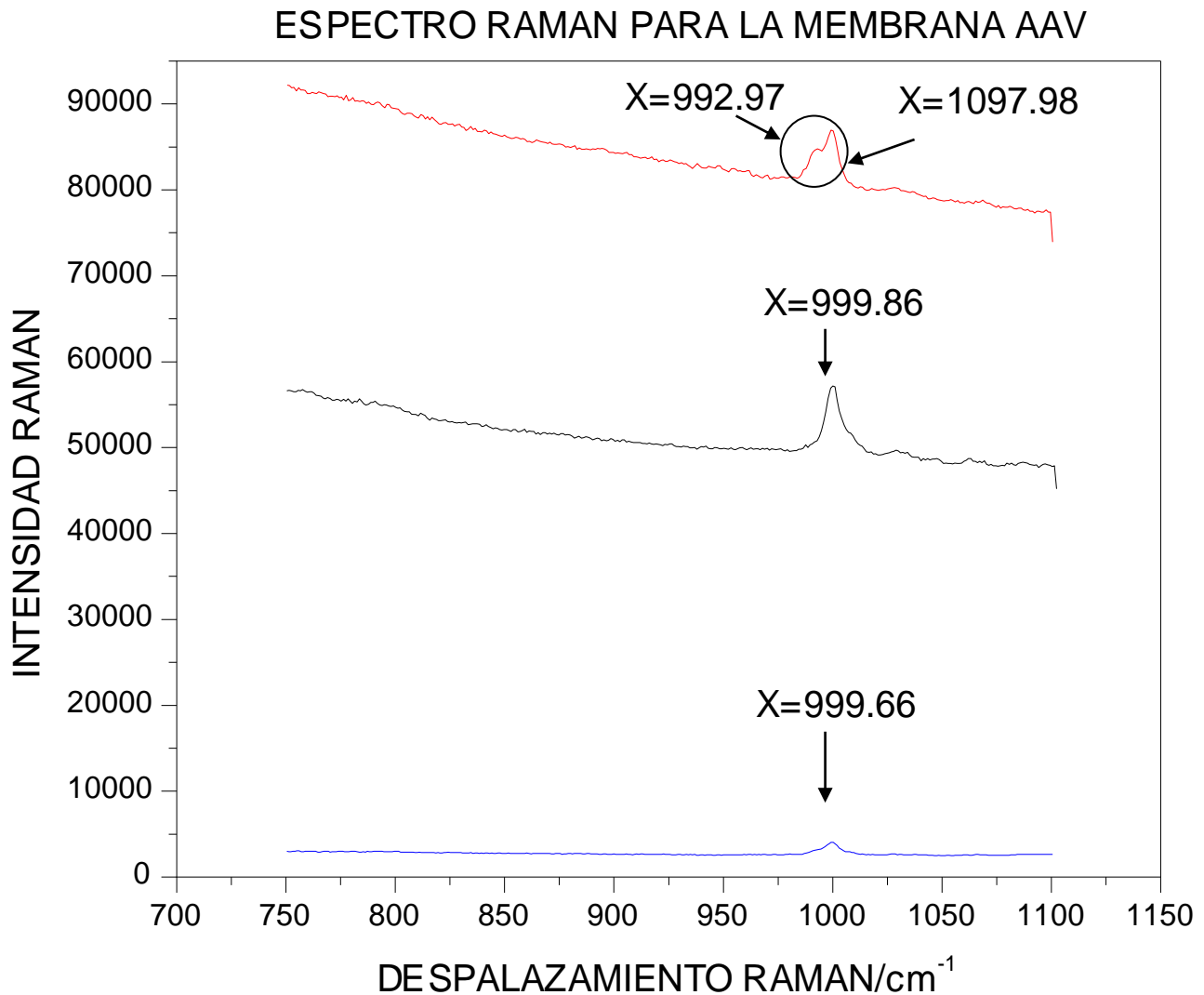


Figura 4.14. Espectro de Raman para la membrana AAV a diferentes condiciones: — virgen, — en KCl seca y — de proceso en seco.

Por otro lado en la figura 4.14 puede observarse que la membrana AAV tiene características similares con la membrana AMV ya que también se observa un pico a 999 cm^{-1} de desplazamiento Raman.



Sin embargo cuando la membrana se somete a un proceso de electrodiálisis comienza a observarse un pico convolucionado a 1097.98 cm^{-1} de desplazamiento Raman, con una diferencia de 100 cm^{-1} de desplazamiento Raman, lo cual nos da un indicio de que la membrana está sufriendo un cambio químico en su estructura, que refuerza lo observado en los experimentos de impedancia.

Los espectros Raman de las membranas enumeradas en la tabla IV.1, excepto la membrana AAV, no muestran cambio químico en tres condiciones estudiadas, que son la membrana virgen, después de 24 horas de inmersión en KCL y después de ser utilizada en proceso.

Cabe señalar que hasta el momento con los resultados obtenidos de impedancia y espectroscopia de Micro-Raman, se puede concluir que la membrana AAV no es apta para usarse en el proceso de electrodiálisis, por lo que se descarta de la lista de membranas a probar en proceso, ya que esta presenta resistencias eléctricas muy altas que se vería reflejado en el consumo energético, además de que está sufriendo una probable degradación química como ya fue mencionado, por lo que se pretende seguir investigando al respecto planeando experimentos más profundos para tener evidencia y dar una conclusión más detallada.

IV.2. CONCLUSIONES DE LA CARACTERIZACION POR IMPEDANCIA.

Con los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- Los valores de resistencia para la mayoría de las combinaciones seleccionadas se encontraron en un mismo intervalo a excepción de las combinaciones relacionadas con la membrana AAV que presenta valores de resistencia más altos.
- De acuerdo a los resultados de impedancia las combinaciones de membranas CMV-AMV y CMS-AMV son las combinaciones de membranas más eficaces para utilizarse en el proceso de electrodiálisis ya que tienen los valores de resistencia más bajos.
- Con la espectroscopía de impedancia se pusieron en evidencia fenómenos presentes que no son detectables mediante técnicas electroquímicas convencionales.



- El bucle encontrado se atribuye inequívocamente a la membrana AAV, este bucle se debe a una difusión existente en esta membrana.
- Con impedancia se puede caracterizar membranas comerciales en un tiempo más corto que con las técnicas convencionales utilizadas en electrodiálisis.
- Con la espectroscopia Micro-Raman se reforzaron los resultados obtenidos con impedancia; que nos dieron un primer indicio de la membrana AAV esta sufriendo algún cambio química en su estructura, por lo que se considera inadecuado para usarse en electrodiálisis.



V.1. ESTUDIO DE ELLECTRODIALISIS.

V.1.1. Determinación de corriente límite.

Como ya se ha mencionado en un apartado anterior (capítulo I), la corriente límite es un parámetro importante en electrodiálisis. Se define como un valor máximo de corriente eléctrica que puede alcanzar el sistema sin existencia de reacciones indeseables. Si se trabaja por arriba del valor de corriente límite, se presentan dos efectos principales, la polarización por concentración y consecuentemente reacciones indeseables.

En electrodiálisis se requiere que este parámetro sea lo más alto posible ya que en función de este más alta será la tasa de conversión⁵.

Para que este término sea grande se requiere que la capa de difusión sea lo más pequeño posible, y los parámetros que nos ayudan a disminuir esta capa de difusión son el gap intermembranico, altas velocidades de flujo, alta concentración y los promotores de turbulencia.^{9,25}

En la determinación de este parámetro se usaron promotores de turbulencia y el gap más pequeño que se puede alcanzar con nuestro prototipo a dos flujos.

Cabe señalar que de acuerdo a los resultados de modelamiento hidrodinámico, a este gap con promotor de turbulencia a todos los flujos se tiene un flujo tipo pistón al interior del reactor, así como una dispersión baja, ya que las curvas del modelamiento no están achatadas, indicador de una dispersión grande, indeseable para electrodiálizadores.

La corriente límite para cada una de las combinaciones, a excepción de las combinaciones relacionadas con la membrana aniónica AAV, que fue descartada para usarse en el proceso de electrodiálisis debido al fenómeno detectado en los espectros de impedancia como parte preliminar en la selección de mejor membrana.

Esta serie de experimentos es mostrado en la tabla V.1.



TABLA V.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

COMBINACIÓN DE MEMBRANAS	FLUJO (l/hr) (PT)	GAP (mm)	VOLUMEN DEL RESERVORIO (LITROS)	CONCENTRACIONES EN LOS RESERVORIOS (MOLAR)
3470-3475	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A
3470-AMV	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A
3470-ACM	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A
CMV-AMV	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A
CMV-3475	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A
CMV-ACM	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A
CMS-ACM	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A
CMS-AMV	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A
CMS-3475	25, 50	1.5	2	0.01 C, 0.5 CEN, 0.01 A

C= compartimento catódico. CEN= compartimento central. A= compartimento anódico.

En las gráficas 5.1 se presentan los resultados obtenidos al realizar el barrido de potencial, es decir el método de I Vs E que se reporta en literatura. Los resultados se presentan en función de las combinaciones relacionadas con las membranas catiónicas 3470 de Sybron, CMV de Asahi y CMS de Tokuyama.

En la figura 5.1 puede observarse que para todos los casos la corriente es mayor cuando se tiene un flujo de 50 litros por hora que cuando se tiene un flujo de 25 litros por hora, lo cual es esperado ya que como se dijo anteriormente cuando se tiene flujos altos se genera una mayor turbulencia y la capa de difusión es mucho menor que cuando se tienen flujos bajos; esto permite a la especie electroactiva llegar más rápido a la superficie de la membrana, y dado que la corriente está relacionada con la velocidad del ion este parámetro es mucho mayor en flujos altos. En la figura 5.1(A) se observa que la combinación que presenta corrientes más altas es 3470-AMV; en la figura 5.1(B) la combinación que presenta corrientes más altas es la combinación CMV-AMV; y en la figura 5.1(C) la combinación de membrana que presenta corrientes más altas es la combinación de membranas CMS-AMV, es decir las corrientes más altas las presentaron las combinaciones relacionadas con la membrana aniónica AMV.



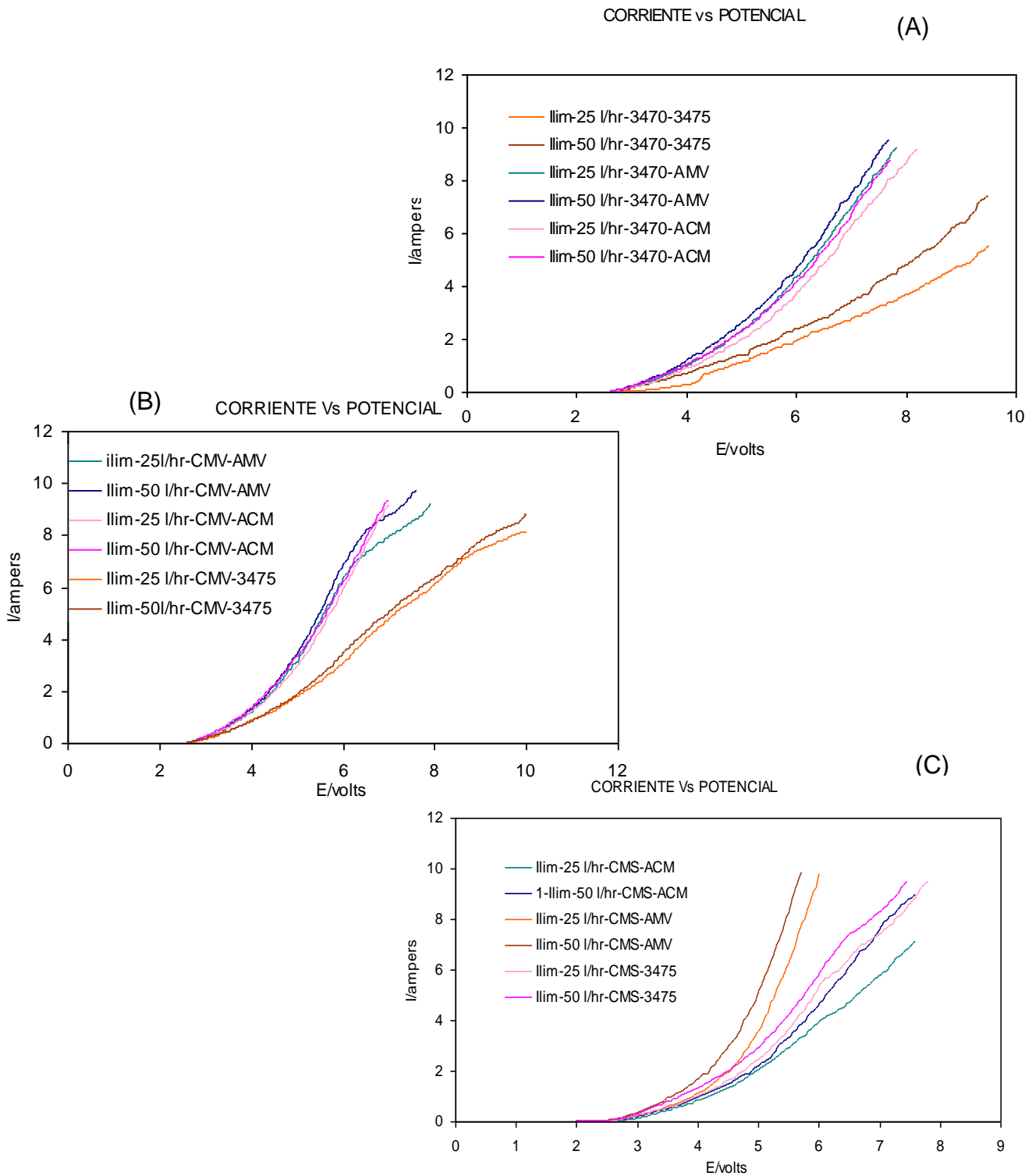


Figura 5.1. Gráficos de I Vs E a 25 y 50 l/hr para determinación de corriente límite. (Donde I es la corriente ejercida entre ánodo y cátodo y E es el potencial de celda). (A) Combinaciones relacionadas con la membrana catiónica 3470, (B) Combinaciones relacionadas con la membrana catiónica CMV, (C) Combinaciones relacionadas con la membrana catiónica CMS.



Sin embargo la meseta de difusión no es clara. Esto es probablemente debido a la fuerza del campo eléctrico que impide ver claramente el valor de la corriente límite. Sumado a esta posible causa, se ha evidenciado en trabajos anteriores que la presencia de promotores de turbulencia al interior del canal tiende a minimizar la visualización de la meseta^{5,9}.

Se comprobó la hipótesis mencionada anteriormente realizando una simulación en el programa computacional matcad, para observar las contribuciones debida a la difusión y migración. Los resultados de dicha simulación se presentan en anexo IV.

Por lo anterior se utilizó otro método reportado en literatura para determinar la corriente límite, el método de resistencia ohmica que consiste en graficar la resistencia en función del inverso de corriente⁸⁸. Para esto fue necesario monitorear la conductancia en el reservorio del diluido (NaNO_3) y transformar este valor a las dimensiones de compartimento central al interior de la celda, para lo que se siguió el procedimiento descrito en la figura 2.6 en el apartado II.5. En las figuras 5.4-5.6 se muestran los resultados obtenidos con este método para cada una de las combinaciones a estudiar en el proceso de electrodiálisis.

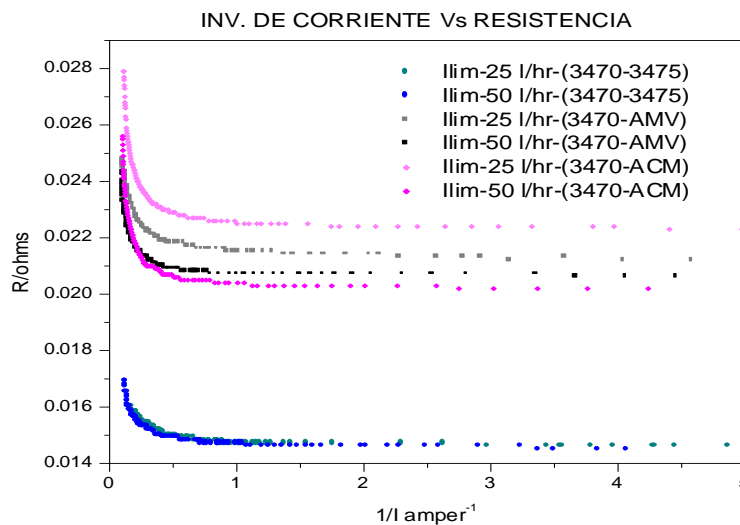


Figura 5.4. Determinación de corriente límite mediante el método de R Vs $1/I$ para las combinaciones relacionadas con la membrana catiónica 3470 a 25 y 50 l/hr.



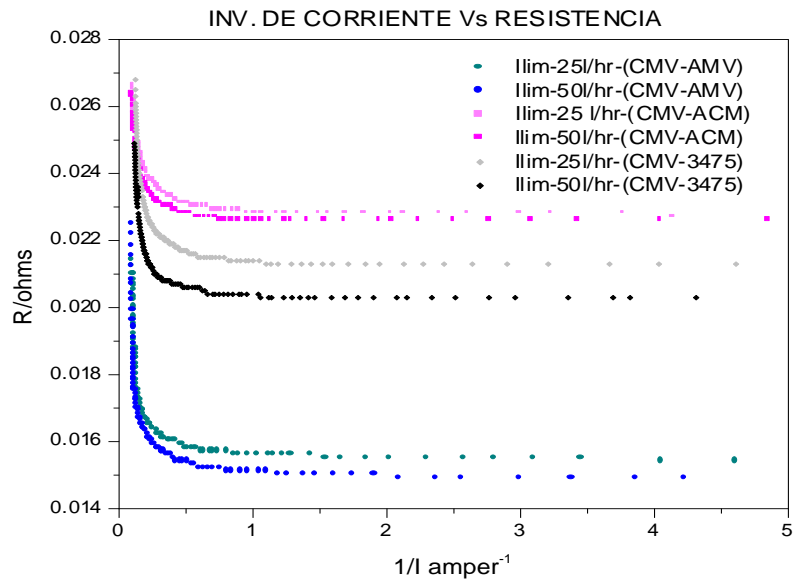


Figura 5.5. Determinación de corriente límite mediante el método de R Vs 1/I para las combinaciones relacionadas con la membrana catiónica CMV a 25 y 50 l/hr.

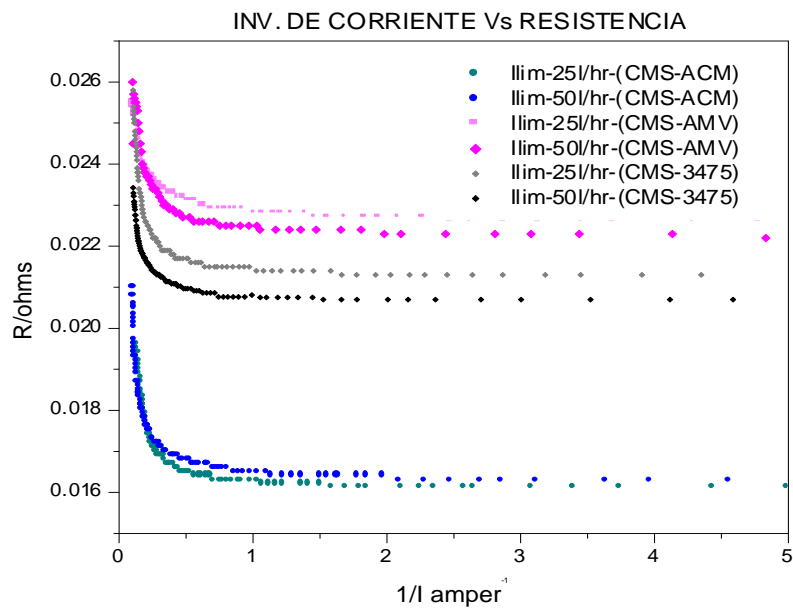


Figura 5.6. Determinación de corriente límite mediante el método de R Vs 1/I para las combinaciones relacionadas con la membrana catiónica CMS a 25 y 50 l/hr.

En las figuras 5.4 a 5.6 se observa un mínimo en todos los casos indicativo de corriente límite, este fenómeno ocurre cuando la concentración del electrolito en el diluido tiende a cero en la capa de difusión sobre la superficie de la membrana. Puede observarse que se sigue manteniendo para todas las combinaciones, y que al trabajar a flujos altos se obtienen valores de corriente más altos que al trabajar a flujos bajos, fenómeno que ya había sido observado en el método de I Vs E. Es evidente que utilizando este método de resistencia ohmica, la inflexión, que indica la corriente límite del sistema, es más visible y por lo tanto el método es más adecuado.

Cabe señalar que debido a que la lectura de resistencia de la disolución del compartimento central se realizó en el reservorio y no al interior de la celda o a la salida de la misma por imposibilidad experimental, se arrastra un error de dilución, de lo cual se está conciente, pero se considera que, en primera aproximación, la medición es aceptable.

De los valores de corriente límite se obtiene el 70% (porcentaje de corriente límite reportado en literatura para trabajar en electrodiálisis) de la misma para operar en electrodiálisis, que nos da la certeza de que la corriente aplicada será utilizada únicamente para el transporte de los iones de interés.

En la tabla siguiente se desglosan en forma descendente los valores a 100% de corriente límite y a 70% de corriente límite obtenidos mediante la inflexión de las gráficas de las figuras 5.4-5.6 para todas las combinaciones a 25 y 50 l/hr.

TABLA V.2. 100% Y 70% DE CORRIENTE LÍMITE, A 25 l/hr.

COMBINACIONES	100% DE CORRIENTE LÍMITE (A)	70% DE CORRIENTE LÍMITE (A)
CMV-AMV	5.5804	3.9063



CMV-3475	4.8239	3.3767
CMS-3475	4.0161	2.8113
3470-ACM	3.7679	2.6375
CMV-ACM	3.6982	2.5887
CMS-ACM	3.5323	2.4726
CMS-AMV	3.4807	2.4365
3470-AMV	3.4188	2.3932
3470-3475	2.2910	1.6037

TABLA V.3. 100% Y 70% DE CORRIENTE LÍMITE, A 50 l/hr.

COMBINACIONES	100% DE CORRIENTE LÍMITE	70% DE CORRIENTE LÍMITE
	(A)	(A)
CMV-AMV	6.0241	4.2169
CMV-3475	5.1151	3.5806
CMS-3475	5.1073	3.5751
3470-ACM	5.0761	3.5533
CMV-ACM	5.0684	3.5479
CMS-ACM	5.0251	3.5176
CMS-AMV	5	3.5000
3470-AMV	4.9505	3.4654
3470-3475	3.0609	2.1426

Los valores mostrados en las tablas V.2 y V.3 son las corrientes límite de cada prueba y estos son graficados y mostrados en la figura 5.7.

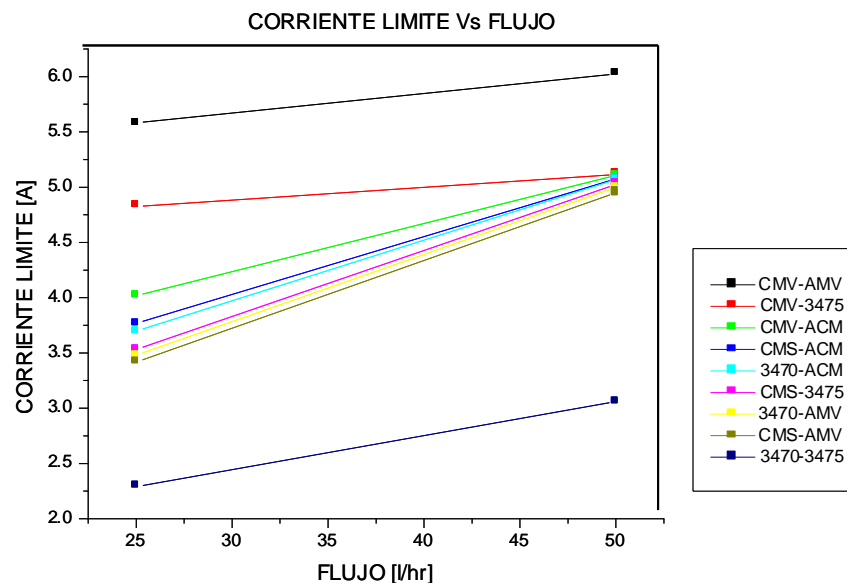


Figura 5.7. Corrientes límite en función del flujo para cada combinación de membrana.

En la figura 5.7 se aprecia un incremento de la corriente límite para todas las combinaciones de membranas al aumentar el flujo (véanse también las tablas V.2 y V.3), lo cual es lógico y esperado, pues el aumento de la velocidad lineal en el interior del reactor trae como consecuencia una mayor turbulencia, y por ende, una mayor transferencia de masa que se ve reflejado en la corriente límite.

En las tablas V.2 y V.3 se tienen que el par de membranas que presenta el valor de corriente límite mayor, la combinación CMV-AMV y el par de membranas que presenta el valor de corriente límite menor la combinación 3470-3475, esto para ambas condiciones de flujo, 25 y 50 l/hr. A un flujo de 25 litros por hora el resto de combinaciones de membrana se encuentran entre un intervalo de 3.42-4.82, y aun flujo de 50 litros por hora se encuentran en un intervalo de 4.9-5.1, cuyos valores se encuentran muy cercanos entre sí para ambas condiciones de flujo, en donde se nota una diferencia pronunciada es entre las combinaciones de membranas de misma marca, 3470-3475, CMV-AMV y CMS-ACM, siendo la combinación CMV-AMV la que presenta valores de corriente mas altos, los más bajos la combinación 3470-3475, y valores intermedios la combinación CMS-ACM.

V.1.2. Remoción de nitrato (NO_3^-) y sodio (Na^+) mediante el proceso de electrodiálisis.

V.1.2.1. Remoción nitrato de sodio a 25 l/hr.

El estudio de electrodiálisis fue llevado acabo para cada una de las combinaciones de membrana a estudiar, con la finalidad de comparar cada una de las combinaciones en términos de la remoción de los iones presentes, y así permitirnos obtener el par de membranas más eficaz en la eliminación del ion nitrato y ion sodio. Por otro lado, cabe señalar que esta etapa es crucial en la selección de membranas, dado que podremos visualizar las cantidades removidas de cada ion de interés presente en el efluente a tratar. Cada par de membranas se somete a corriente constante (70% de I_{lim}) en el stack de electrodiálisis con la configuración de celda



seleccionada (II.4) de acuerdo al fin requerido durante un tiempo determinado de proceso. La serie de experimentos es mostrado en la tabla V.4.

Las concentraciones de los iones presentes del efluente sintético experimental probado en el proceso de electrodiálisis (Na^+ , NO_3^- , H^+ y OH^-) fueron obtenidas para cada una de las condiciones propuestas mediante técnicas analíticas (II.6); Los resultados se desglosan en las tablas V.5-V.10, primeramente los resultados obtenidos a la condición de 25 l/hr y posteriormente los resultados obtenidos a 50 l/hr.

TABLA V.4. CONDICIONES EXPERIMENTALES EN EL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS.

COMBINACIONES	70% DE Ilim A 25 l/hr (A)	70% DE Ilim A 50 l/hr (A)	TIEMPO DE DURACIÓN DE PROCESO (HRS)
CMV-AMV	3.9063	4.2169	3
CMV-3475	3.3767	3.5806	3
CMS-3475	2.8113	3.5751	3
3470-ACM	2.6375	3.5533	3
CMV-ACM	2.5887	3.5479	3
CMS-ACM	2.4726	3.5176	3
CMS-AMV	2.4365	3.5000	3
3470-AMV	2.3932	3.4654	3
3470-3475	1.6037	2.1426	3

TABLA V.5. CONCENTRACIONES A DIFERENTES TIEMPOS PARA LAS COMBINACIONES RELACIONADAS CON LA MEMBRANA CATIÓNICA CMV A 25 l/hr.

F L U J O D E	COMBINACIÓN DEL PAR DE MEMBRANAS	CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO (M)			CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CENTRAL (M)				CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CATÓDICO (M)		
	TIEMPO (hrs)	Na^+	NO_3^-	H^+	Na^+	NO_3^-	H^+	OH^-	Na^+	NO_3^-	OH^-
2	CMV-AMV										
	0	6.92E-06	0.0100	0.0117	0.5062	0.5087	3.98E-10	2.51E-05	0.0102	0.0021	0.0119
	1	7.09E-06	0.0530	0.0527	0.4615	0.4706	1.02E-04	9.77E-11	0.0534	0.0023	0.0534
	2	7.22E-06	0.1023	0.1016	0.4130	0.4213	7.94E-04	1.26E-11	0.1019	0.0025	0.1028
	3	7.31E-06	0.1505	0.1494	0.3672	0.3761	4.57E-03	2.19E-12	0.1507	0.0025	0.1507
2	CMV-3475										
	0	7.00E-06	0.0096	0.0100	0.4997	0.4983	2.82E-10	3.55E-05	0.0096	0.0021	0.0099
	1	7.92E-06	0.0449	0.0441	0.4676	0.4625	6.03E-04	1.66E-11	0.0447	0.0023	0.0454



5 L p h	2	8.35E-06	0.0811	0.0820	0.4238	0.4239	1.45E-03	6.92E-12	0.0804	0.0025	0.0830
	3	8.48E-06	0.1279	0.1270	0.3799	0.3834	2.75E-03	3.63E-13	0.1278	0.0027	0.1275
	CMV-ACM										
	TIEMPO (hrs)	Na⁺	NO₃⁻	H⁺	Na⁺	NO₃⁻	H⁺	OH⁻	Na⁺	NO₃⁻	OH⁻
	0	7.00E-06	0.0100	0.0098	0.5023	0.5057	3.80E-10	2.63E-05	0.0100	0.0021	0.0099
	1	7.87E-06	0.0336	0.0332	0.4787	0.4828	1.51E-05	6.61E-10	0.0337	0.0022	0.0336
	2	8.61E-06	0.0645	0.0645	0.4480	0.4540	2.04E-04	4.90E-11	0.0642	0.0024	0.0642
	3	9.00E-06	0.0961	0.0967	0.4166	0.4177	4.68E-04	2.14E-11	0.09557	0.0026	0.0958

- **COMPARTIMIENTO ANÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de HNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CENTRAL:** compartimento del diluido que contiene la disolución de NaNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CATÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de NaOH.

TABLA V.6. CONCENTRACIONES DE LOS IONES PRESENTES A DIFERENTES TIEMPOS PARA LAS COMBINACIONES DE MEMBRANAS RELACIONADAS CON LA MEMBRANA CATIÓNICA 3470 A 25 l/hr.

F L U J O D E	COMBINACION DELPAR DE MEMBRANAS	CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO (M)			CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CENTRAL (M)				CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CATÓDICO (M)		
	TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
2 5 L p h	3470-3475										
	0	6.92E-06	0.0096	0.0111	0.4997	0.4983	3.89E-10	2.57E-05	0.0096	0.0021	0.0178
	1	7.83E-06	0.0208	0.0215	0.4899	0.4868	7.76E-10	1.29E-05	0.0209	0.0023	0.0217
	2	7.96E-06	0.0419	0.0410	0.4688	0.4656	3.63E-04	2.75E-11	0.0410	0.0025	0.0415
	3	8.05E-06	0.0607	0.0596	0.4485	0.4462	7.59E-04	1.32E-11	0.0610	0.0025	0.0613
	3470-AMV										
	0	7.05E-06	0.0100	0.0098	0.5023	0.5057	3.16E-10	3.16E-05	0.0100	0.0021	0.0099
	1	7.18E-06	0.0291	0.0307	0.4840	0.4845	3.72E-09	2.69E-06	0.0292	0.0023	0.0296
	2	7.31E-06	0.0579	0.0580	0.4548	0.4571	1.62E-04	6.17E-11	0.0580	0.0027	0.0583
	3	7.61E-06	0.085	0.0865	0.4271	0.4355	4.90E-04	2.04E-11	0.0851	0.0027	0.0860
3470-ACM											
TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻	



0	7.05E-06	0.0100	0.0098	0.5023	0.5057	3.98E-10	2.51E-05	0.0100	0.0021	0.0099
1	8.48E-06	0.0353	0.0361	0.4778	0.4811	6.31E-06	1.58E-09	0.0353	0.0022	0.0358
2	9.22E-06	0.0667	0.0664	0.4466	0.4470	2.14E-04	4.68E-09	0.0666	0.0023	0.0662
3	9.48E-06	0.0983	0.0982	0.4155	0.4189	5.50E-04	1.82E-11	0.0985	0.0026	0.0988

- **COMPARTIMIENTO ANÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de HNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CENTRAL:** compartimento del diluido que contiene la disolución de NaNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CATÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de NaOH.

TABLA V.7. CONCENTRACIONES DE LOS IONES PRESENTES A DIFERENTES TIEMPOS PARA LAS COMBINACIONES DE MEMBRANAS RELACIONADAS CON LA MEMBRANA CATIÓNICA CMS

A 25 l/hr.

F L U J O D E	COMBINACIÓN DEL PAR DE MEMBRANAS	CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO (M)			CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CENTRAL (M)				CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CATÓDICO (M)		
		Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
2 5 L p h	CMS-ACM										
	TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
	0	6.92E-06	0.0096	0.0111	0.4997	0.4983	3.55E-10	2.82E-05	0.0096	0.0021	0.0178
	1	7.87E-06	0.0321	0.0320	0.4780	0.4787	2.88E-09	3.47E-06	0.0321	0.0023	0.0316
	2	8.44E-06	0.0625	0.0625	0.4480	0.4462	5.50E-08	1.82E-07	0.0617	0.0027	0.0622
3	9.13E-06	0.0928	0.0918	0.4172	0.4165	1.51E-04	6.61E-11	0.0924	0.0027	0.0919	
	CMS-AMV										
	TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
0	7.00E-06	0.0096	0.0111	0.4997	0.4983	3.47E-10	2.88E-05	0.0096	0.0021	0.0178	
1	7.09E-06	0.0303	0.0307	0.4772	0.4774	1.70E-09	5.89E-06	0.0309	0.0021	0.0306	
2	7.22E-06	0.0589	0.0586	0.4497	0.4458	4.27E-05	2.34E-10	0.0590	0.0023	0.0593	
3	7.26E-06	0.892	0.0908	0.4183	0.4231	4.17E-04	2.40E-11	0.0896	0.0025	0.0909	
	CMS-3475										
	TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
0	7.00E-06	0.0096	0.0100	0.4997	0.4983	3.38E-10	2.51E-05	0.0096	0.0021	0.0099	



1	7.79E-06	0.0367	0.0364	0.4748	0.4706	4.57E-04	2.19E-11	0.0367	0.0025	0.0366
2	8.22E-06	0.0714	0.0723	0.4379	0.4346	1.35E-03	7.41E-12	0.0720	0.0027	0.0711
3	8.31E-06	0.1066	0.1064	0.4020	0.4050	2.40E-03	4.17E-12	0.1057	0.0029	0.1067

- **COMPARTIMIENTO ANÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de HNO_3 .
- **COMPARTIMIENTO CENTRAL:** compartimento del diluido que contiene la disolución de NaNO_3 .
- **COMPARTIMIENTO CATÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de NaOH .

Los resultados desglosados en las tablas V.5-V.7 son graficados y mostrados en las siguientes figuras, con el objetivo de tener una mejor apreciación de la remoción de los iones de interés de cada una de las combinaciones de membranas probadas a la condición experimental de 25 l/hr.

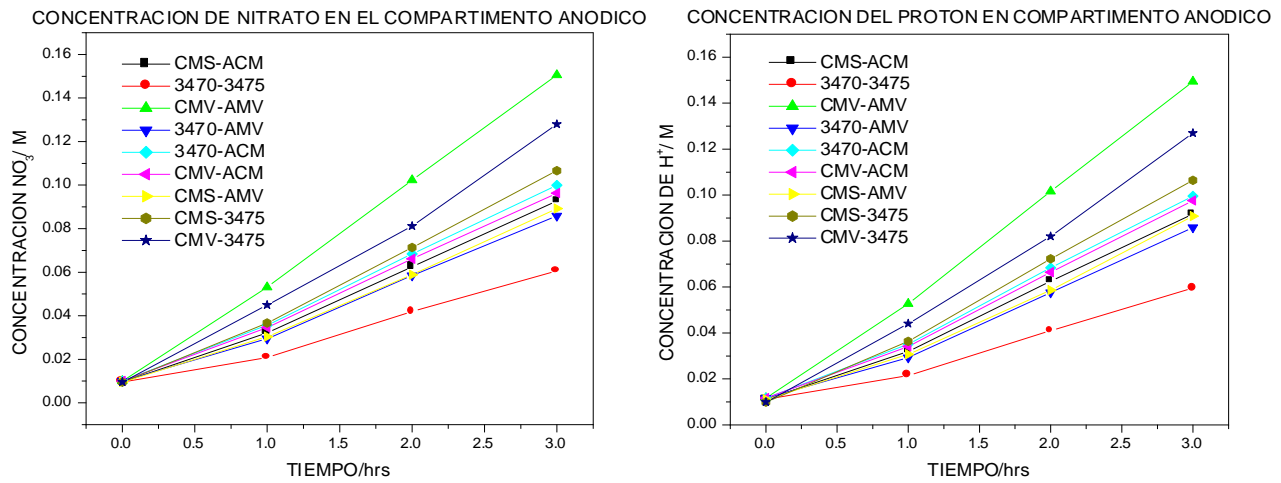


Figura 5.8. Comportamiento de nitrato y protón en el compartimento anódico a 25 l/hr.

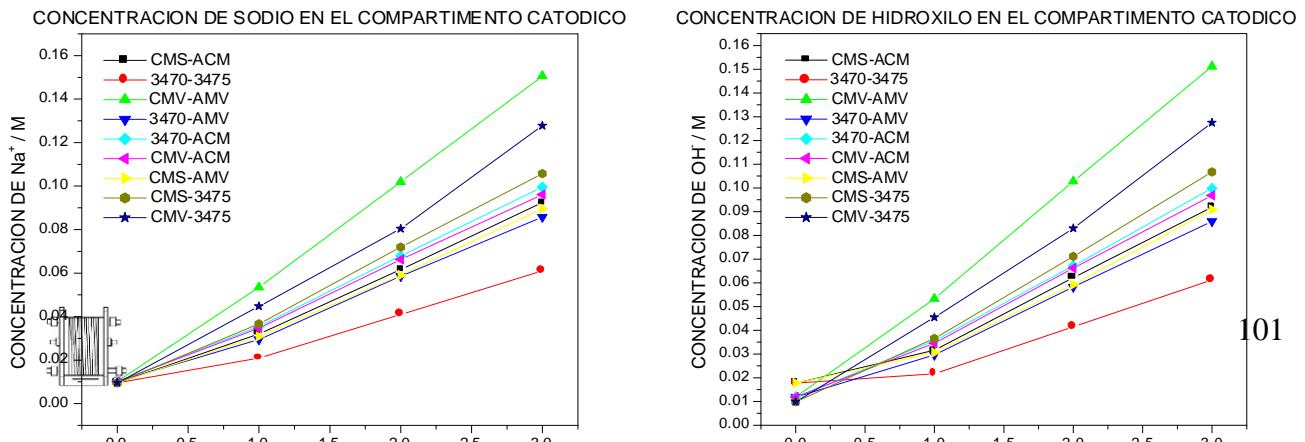


Figura 5.9. Comportamiento de sodio e hidroxilo en el compartimento catódico a 25 l/hr.

En las figuras 5.8 y 5.9 se aprecia claramente un incremento lineal de la concentración del ión nitrato y de protones en el compartimento anódico y de iones sodio e hidroxilo en el compartimento catódico, conforme el tiempo de electrodiálisis avanza.

Este comportamiento es observado para todas las combinaciones de membranas probadas experimentalmente, notándose un comportamiento similar para todos los casos.

Se observa claramente que el incremento de sodio y nitrato es de la misma proporción, es decir que el incremento en moles es de uno a uno. En el análisis de concentraciones de cada uno de los iones se encontraron valores numéricos de concentraciones similares para las especies presentes en cada efluente, en decir las concentraciones de sodio e hidroxilo para el compartimento catódico son muy similares salvo algunas diferencias debidas a la precisión de cada técnica empleada, del mismo modo ocurre para nitrato y protón en el compartimento anódico; lo cual se aprecia en las tablas V-5-V.6.

En ambos compartimentos (anódico y catódico) se observó que el par de membranas o combinación con las que se logra una mayor concentración de nitrato y sodio en forma de ácido nítrico e hidróxido de sodio es con la combinación de membrana CMV-AMV, y la menor concentración se logra con la combinación de membrana 3470-3475. El resto de las combinaciones se encuentran muy cercanas entre sí, es decir se logran concentraciones muy similares en la mayoría de las membranas lo cual es comprensible ya que los valores de corriente límite aplicada son muy similares, por lo que los iones se transportan a una velocidad similar (tabla V.4). Cabe resaltar que con las combinaciones en las que se observa una diferencia clara de concentración es en combinaciones de la misma marca tales como CMV-AMV,



CMS-ACM y 3470-3475, debido a que las corrientes aplicadas son diferentes entre sí por lo que los iones se transportan a velocidades diferentes (tabla V.4).

Los resultados nos arrojaron pequeñas cantidades, trazas, de sodio en el compartimeto anódico y nitrato en el compartimento catódico, lo cual se aprecia en la figura 5.10. En las tablas V.5-V.7 se puede visualizar que las cantidades son muy pequeñas y del mismo orden de magnitud por lo que no influyen negativamente en la eficiencia del proceso. Este fenómeno ocurre debido a que las membranas no son 100% selectivas sólo a iones de carga contraria a ella, sino que un pequeño porcentaje de la misma permite al paso a iones de su misma polaridad, es decir las membranas catiónica no son 100% selectivas a cationes y la membrana aniónica no es 100% selectiva a aniones.

Este fenómeno puede observarse en los valores de número de transporte para cada membrana en las tablas II.3 y II.4 en él capitulo II del presente trabajo.

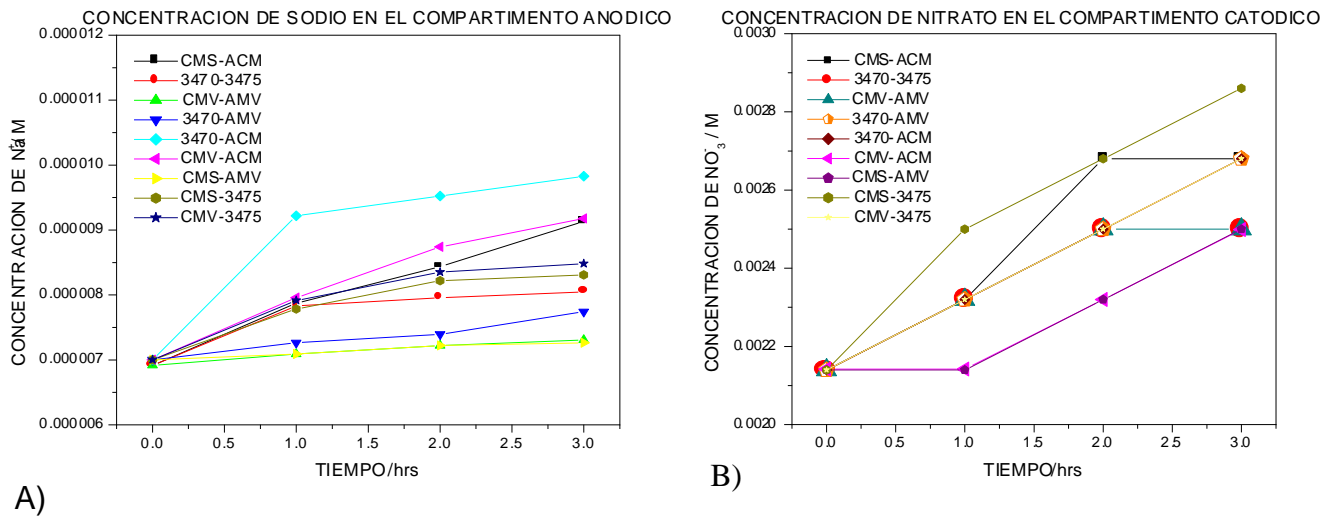


Figura 5.10. Cantidades traza de sodio y nitrato a 25 l/hr: (A) sodio en el compartimento anódico, (B) nitrato en el compartimento catódico.

El proceso de desalación ocurrido en el compartimento central (el diluido) se observa en la siguiente figura.

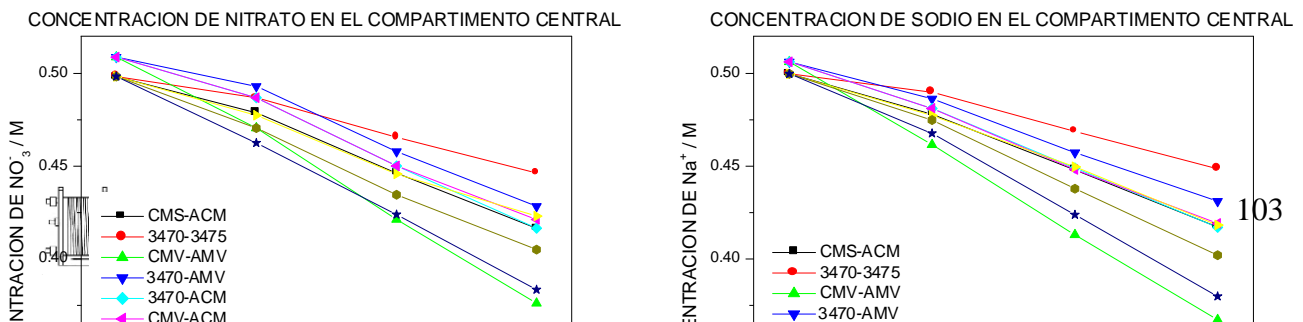


Figura 5.11. Disminución de la concentración de nitrato y sodio en el compartimento central (diluido) a 25 l/hr.

El aumento de concentración en los compartimentos anódico y catódico es reflejado con la disminución de la concentración de NaNO_3 en el compartimento del diluido, tal como se aprecia en la figura 5.11.

Puede observarse en dicha figura, que conforme el tiempo de proceso de electrodiálisis avanza, la concentración de nitrato y sodio decae manteniéndose la tendencia lineal observada en el aumento de las concentraciones en los concentrados (anódico y catódico). Las concentraciones de nitrato y sodio disminuyen en la misma proporción, salvo algunas diferencias mínimas debidas a la precisión de cada técnica utilizada. La mayor remoción de nitrato y sodio se logra con la combinación de membranas CMV-AMV y la menor disminución se logra utilizando la combinación de membranas 3470-3475, con el resto de las combinaciones de membranas se logran remociones con valores numéricos similares.

Las diferencias son más visibles cuando se utilizan combinaciones de membrana de la misma marca, tales como CMV-AMV, CMS-ACM y 3470-3475, ya que las corrientes aplicadas para cada caso tienen valores muy diferentes entre sí, por lo que los iones se transportan a velocidades diferentes.

Con esto podemos concluir que la combinación de membrana más eficaz para la remover sodio y nitrato del efluente probado experimentalmente, es la combinación CMV-AMV.

Por otro lado, se pudo apreciar que conforme el tiempo de proceso avanzaba se tenía una disminución drástica del pH del compartimento del diluido, tal como se observa en las tablas V.5-V.7; cabe señalar que dicho fenómeno no tuvo repercusiones



negativas en la eficiencia del proceso de electrodiálisis. Este fenómeno será discutido y analizado con mayor detalle en un apartado posterior.

V.1.2.2. Remoción de nitrato de sodio a 50 l/hr.

Ahora se mostrarán los resultados que se obtuvieron para cada una de las membranas probadas a la condición de 50 l/hr. Estos resultados se desglosan a continuación en las tablas V.8-V.9. Los resultados se mostraran de acuerdo a las combinaciones relacionadas con las membranas catiónicas.

Primeramente se mostrarán los resultados de las combinaciones relacionadas con la membrana catiónica CMV, posteriormente los resultados de las combinaciones relacionadas con la membrana catiónica 3475 y por ultimo los resultados de las combinaciones relacionadas con la membrana catiónica CMS.

TABLA V.8. CONCENTRACIONES DE LOS IONES PRESENTES A DIFERENTES TIEMPOS PARA LAS COMBINACIONES DE MEMBRANAS RELACIONADAS CON LA MEMBRANA CATIÓNICA CMV A 50 l/hr.

F L U J O D E 5 O P	COMBINACIÓN DEL PAR DE MEMBRANAS	CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO (M)			CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CENTRAL (M)				CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CATÓDICO (M)		
	TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
	CMV-AMV										
	0	7.00E-06	0.0100	0.0098	0.5022	0.5057	3.89E-10	2.57E-05	0.0100	0.0021	0.0099
	1	7.05E-06	0.0581	0.0586	0.4620	0.4579	1.51E-07	6.61E-08	0.0583	0.0022	0.0583
	2	7.13E-06	0.1109	0.1113	0.4072	0.4016	2.75E-04	3.63E-11	0.1103	0.0023	0.1107
	3	7.22E-06	0.1625	0.1621	0.3533	0.3539	7.94E-04	1.26E-11	0.1623	0.0024	0.1620
	CMV-3475										
	0	7.00E-06	0.0096	0.0100	0.4997	0.4983	2.40E-10	4.17E-05	0.0096	0.0021	0.0099
	1	8.00E-06	0.0482	0.0479	0.4673	0.4544	3.63E-04	2.75E-11	0.0488	0.0023	0.0494
	2	8.26E-06	0.0914	0.0928	0.4111	0.4141	1.32E-03	7.59E-12	0.0917	0.0023	0.0929
	3	8.35E-06	0.1339	0.1338	0.3768	0.3761	2.51E-03	3.98E-12	0.1337	0.0025	0.1334



h	CMV-ACM										
	TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
	0	7.00E-06	0.0100	0.0117	0.5062	0.5087	4.79E-10	2.09E-05	0.0102	0.0021	0.0119
	1	7.83E-06	0.0458	0.0469	0.4673	0.4706	1.55E-09	6.46E-06	0.0463	0.0021	0.0464
	2	8.83E-06	0.0914	0.0918	0.4214	0.4284	2.88E-05	3.47E-10	0.0914	0.0023	0.0929
	3	9.05E-06	0.1338	0.1348	0.3851	0.3825	4.47E-04	2.24E-11	0.1337	0.0025	0.1344

- **COMPARTIMIENTO ANÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de HNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CENTRAL:** compartimento del diluido que contiene la disolución de NaNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CATÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de NaOH.

TABLA V.9. CONCENTRACIONES DE LOS IONES PRESENTES A DIFERENTES TIEMPOS PARA LAS COMBINACIONES DE MEMBRANAS RELACIONADAS CON LA MEMBRANA CATIÓDICA 3470 A 50 l/hr.

F L U J O D E 5 0 L P h	COMBINACIÓN DEL PAR DE MEMBRANAS	CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO (M)			CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CENTRAL (M)				CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CATÓDICO (M)		
	TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
	3470-3475										
	0	7.00E-06	0.0100	0.0098	0.5023	0.5057	3.80E-10	2.63E-05	0.0100	0.0021	0.0099
	1	7.26E-06	0.0239	0.0234	0.4887	0.4930	7.94E-09	1.26E-06	0.0238	0.0022	0.0237
	2	7.44E-06	0.0506	0.0508	0.4617	0.4656	1.10E-04	9.12E-11	0.0508	0.0023	0.0504
	3	7.70E-06	0.0764	0.0762	0.4360	0.4388	3.16E-04	3.16E-11	0.0764	0.0024	0.0761
	3470-AMV										
	0	7.00E-06	0.0100	0.0117	0.5062	0.5087	3.98E-10	2.51E-05	0.0102	0.0021	0.0119
	1	7.05E-06	0.0449	0.0449	0.4729	0.4787	2.19E-09	4.47E-06	0.0444	0.0023	0.0445
	2	7.22E-06	0.0860	0.0859	0.4300	0.4314	5.01E-05	2.00E-10	0.0867	0.0023	0.0869
	3	7.52E-06	0.1284	0.1289	0.3882	0.3900	4.47E-04	2.24E-11	0.1280	0.0025	0.1284
	3470-ACM										



TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
0	7.00E-06	0.0100	0.0117	0.5062	0.5087	2.09E-10	4.79E-05	0.0102	0.0021	0.0119
1	9.05E-06	0.0455	0.0449	0.4707	0.4706	1.29E-07	7.76E-08	0.0457	0.0025	0.0454
2	9.35E-06	0.08992	0.0898	0.4273	0.4284	1.55E-04	6.46E-11	0.0897	0.0027	0.0909
3	9.70E-06	0.1315	0.1318	0.3845	0.3858	3.72E-04	2.69E-11	0.1319	0.0027	0.1324

- **COMPARTIMIENTO ANÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de HNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CENTRAL:** compartimento del diluido que contiene la disolución de NaNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CATÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de NaOH.

TABLA V.10. CONCENTRACIONES DE LOS IONES PRESENTES A DIFERENTES TIEMPOS PARA LAS COMBINACIONES DE MEMBRANAS RELACIONADAS CON LA MEMBRANA CATIÓNICA 3470 A 50 l/hr.

COMBINACIÓN DEL PAR DE MEMBRANAS	CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO (M)			CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CENTRAL (M)				CONCENTRACION EN EL COMPARTIMIENTO CATÓDICO (M)			
	TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
CMS-ACM											
0	7.00E-06	0.0100	0.0098	0.5023	0.5057	3.89E-10	2.57E-05	0.0100	0.0021	0.0099	
1	7.70E-06	0.0422	0.0422	0.4698	0.4787	3.47E-09	2.88E-06	0.0423	0.0023	0.0425	
2	8.00E-06	0.0881	0.0879	0.4250	0.4284	6.17E-08	1.62E-07	0.0889	0.0025	0.0889	
3	8.26E-06	0.1306	0.1318	0.3809	0.3889	4.47E-06	2.24E-09	0.1317	0.0027	0.1314	
CMS-AMV											
0	7.00E-06	0.0096	0.0111	0.4997	0.4983	2.51E-10	3.98E-05	0.0096	0.0021	0.0178	
1	7.05E-06	0.0399	0.0403	0.4683	0.4706	7.59E-10	1.32E-05	0.0398	0.0021	0.0395	
2	7.09E-06	0.0829	0.0830	0.4258	0.4239	9.55E-06	1.05E-09	0.0829	0.0023	0.0830	
3	7.13E-06	0.1262	0.1260	0.3832	0.3834	2.14E-04	4.68E-11	0.1267	0.0023	0.1265	
CMS-3475											



TIEMPO (hrs)	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	NO ₃ ⁻	OH ⁻
0	7.00E-06	0.0096	0.0100	0.4997	0.4983	3.80E-10	2.63E-05	0.0096	0.0021	0.0099
1	7.61E-06	0.0440	0.0441	0.4621	0.4625	3.80E-04	2.63E-11	0.0447	0.0023	0.0454
2	8.13E-06	0.0882	0.0879	0.4230	0.4141	1.12E-03	8.91E-12	0.0884	0.0025	0.0889
3	8.22E-06	0.1284	0.1289	0.3812	0.3768	1.70E-03	5.89E-12	0.1280	0.0027	0.1284

- **COMPARTIMIENTO ANÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de HNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CENTRAL:** compartimento del diluido que contiene la disolución de NaNO₃.
- **COMPARTIMIENTO CATÓDICO:** compartimento del concentrado que contiene la disolución de NaOH.

Los resultados obtenidos se desglosan en las tablas V.8-V.10 se muestran gráficamente en las siguientes figuras para observar el comportamiento de la remoción de los iones de interés para cada una de las membranas estudiadas.

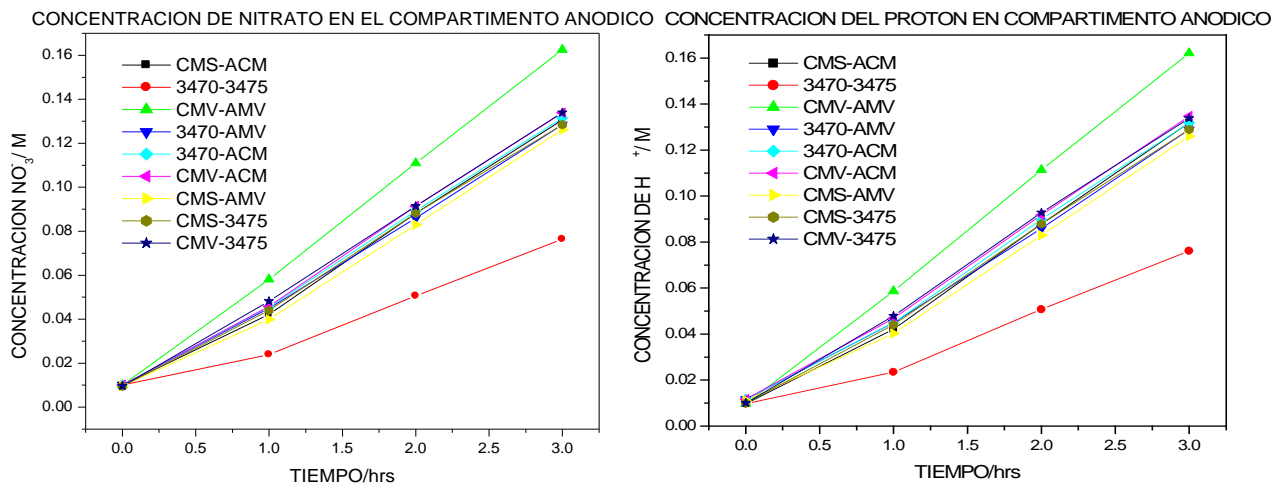


Figura 5.12. Comportamiento de nitrato en el compartimento anódico a 50

l/hr.

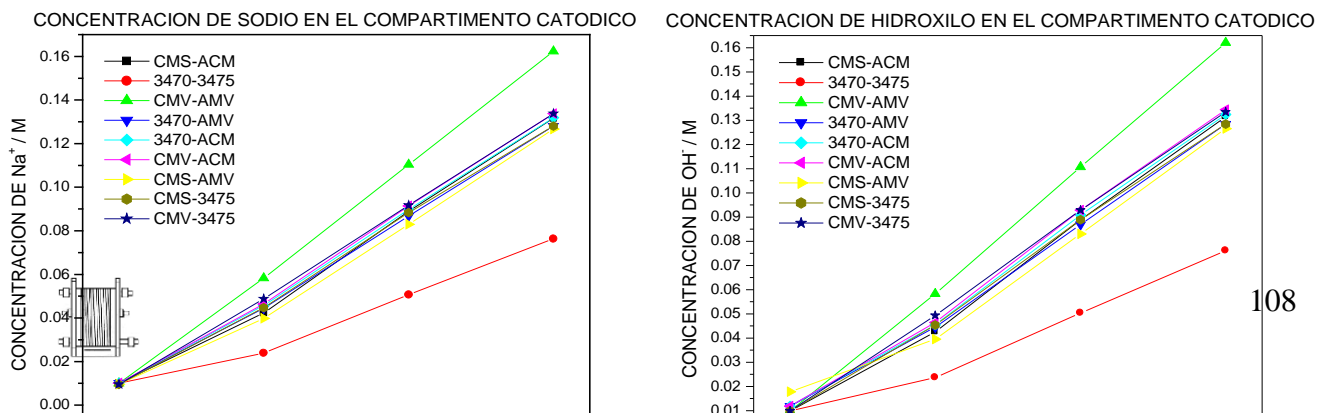


Figura 5.13. Comportamiento de sodio en el compartimento catódico a 50 l/hr.

En las figuras 5.12 y 5.13 puede observarse el incremento de nitrato y protón en el compartimento anódico, y el incremento de sodio e hidroxilo en el compartimento catódico.

Puede apreciarse que el incremento de las concentraciones en los dos casos es lineal conforme el tiempo de proceso avanza, lo cual ya había sido observado también en la condición de 25 l/hr.

Este comportamiento se presenta para todas las combinaciones de membrana sin excepción alguna, donde el incremento de las concentraciones de nitrato y sodio se da en una misma proporción para todos los casos.

Puede observarse que tanto en el compartimiento anódico y catódico los valores de las concentraciones de nitrato y protón, sodio e hidroxilo son muy similares salvo algunas pequeñas diferencias entre dichos valores, debida posiblemente a la precisión entre cada una de las técnicas utilizadas, siguiendo el mismo comportamiento observado en la condición de 25 l/ pero en mayor proporción, ya que los valores de corriente aplicada a 50 l/hr son mayores, dado que a una corriente mayor el transporte del ion es más rápido que a corrientes menores¹², esto puede observarse en los valores contenidos en las tablas V.8-V.10.

Ambos gráficos (5.12 y 5.13) denotan que la combinación de membrana más eficaz para lograr mayores concentraciones de nitrato y sodio (en forma de ácido nítrico e hidróxido de sodio respectivamente) es con la combinación CMV-AMV, y la membrana con la que se obtienen concentraciones menores es con la combinación de membranas 3470-3475, lo cual coincide con lo observado en la condición de 25 l/hr.

En esta condición son más evidentes los valores tan similares entre el resto de combinaciones de membranas, ya que los valores de corriente aplicada de cada combinación son muy cercanos entre sí, transportándose los iones a una velocidad



prácticamente igual, por lo que se logran valores de concentración muy cercanos entre sí (tabla V.8-V.10).

Resaltando que a esta condición de 50 l/hr también se aprecia que con las combinaciones CMV-AMV, CMS-ACM y 3470-3475 se tienen diferencias de valores de concentración más evidentes que para el resto de los casos, ya que sus valores de corriente aplicada son distintos entre sí, y por ende, las velocidades a la que se transportan los iones. En esta condición de 50 l/hr también se tuvieron pequeñas cantidades de sodio en el compartimiento anódico y nitrato en el compartimiento catódico, tal como se pudo ver en las tablas V.8-V.10. Estos resultados son presentados gráficamente en la siguiente figura.

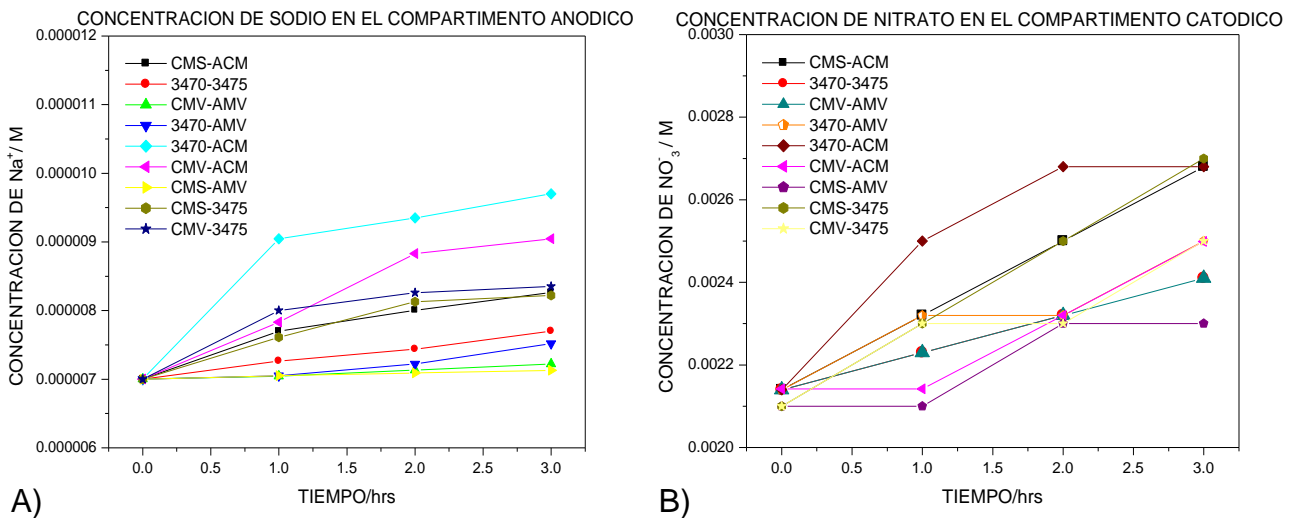


Figura 5.14. Cantidades traza de sodio y nitrato a 50 l/hr: (A) sodio en el compartimiento anódico, (B) nitrato en el compartimiento catódico.

En la grafica 5.14 puede observarse que para ambos casos se tienen pequeños incrementos y del mismo orden de magnitud que no influyen considerablemente en la eficiencia del proceso de electrodiálisis, tal y como lo reflejaron los gráficos que denotan el incremento de las concentraciones de nitrato y sodio en el compartimiento anódico y catódico respectivamente. Como ya se había dicho anteriormente este fenómeno se debe a que las membranas no son 100% selectivas solo a iones de carga opuesta a ellas.

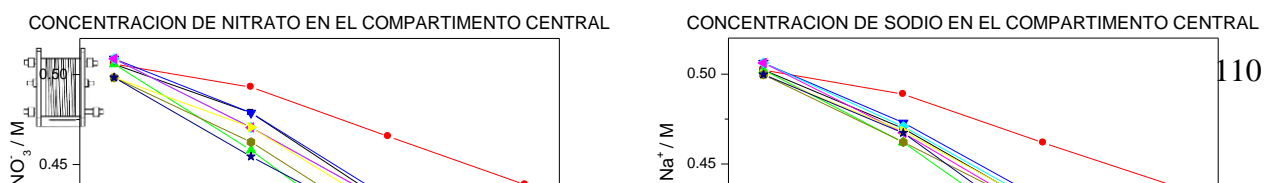


Figura 5.15. Disminución de la concentración de nitrato y sodio en el compartimento central (diluido) a 50 l/hr

Por otro lado, los valores de remoción de nitrato de sodio (mostrados en la tabla V.8-V.10) llevados a cabo en el compartimento central (diluido) se muestran gráficamente a en la figura 5.15.

En esta figura puede apreciarse el decremento lineal de la concentración de NaNO_3 como reflejo del aumento de las concentraciones de sodio y nitrato, en el compartimento catódico y anódico respectivamente. Las concentraciones de nitrato y sodio decaen en la misma proporción, ya que las diferencias de precisión entre cada técnica analítica utilizada son muy pequeñas.

Al igual que la condición de 25 l/hr, la mayor remoción de nitrato y sodio se logra con la combinación de membranas CMV-AMV y la mínima remoción se logra con la combinación 3470-3475. Valores numéricos similares de remoción de nitrato de sodio se logran con el resto de combinaciones de membranas tal y como lo denota la grafica 5.15.

Visibles diferencias de remoción de nitrato de sodio pueden observarse cuando se utilizan combinaciones de membrana de la misma marca, tales como CMV-AMV, CMS-ACM y 3470-3475, ya que las corrientes aplicadas para cada caso tienen valores muy diferentes entre sí, por lo que los iones se transportan a velocidades diferentes, comportamiento observado también a 25 l/hr.

De acuerdo a lo anterior se concluye que a esta condición de 50 l/hr la membrana eficaz para la remoción de nitrato de sodio se logra con la combinación CMV-AMV.



Por otra parte, se presentó la misma tendencia de acidificarse el compartimiento del diluido (compartimiento central) conforme el tiempo de proceso avanzaba, lo cual se aprecia en las tablas V.8-V.10.; a pesar de la presencia de este fenómeno, no se tuvo repercusiones negativas en la eficiencia del proceso de electrodiálisis. Este fenómeno será discutido y analizado con mayor detalle en un apartado posterior.

V.1.2.3. Fenómeno de acidificación del compartimiento central durante la electrodiálisis (ED).

Este fenómeno de acidificación fue observado para todas las combinaciones de membranas probadas en el proceso de electrodiálisis a las dos condiciones de flujo (25 l/hr y 50 l/hr). Este comportamiento es graficado para cada una de las combinaciones de membranas a las dos condiciones de flujo se puede apreciar en las figuras 5.16 y 5.17.

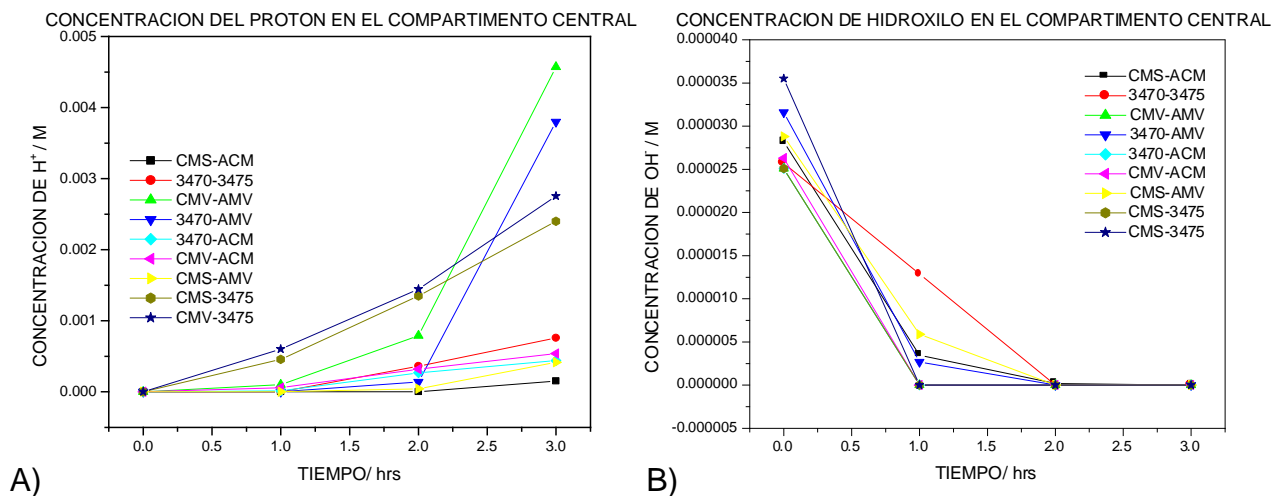
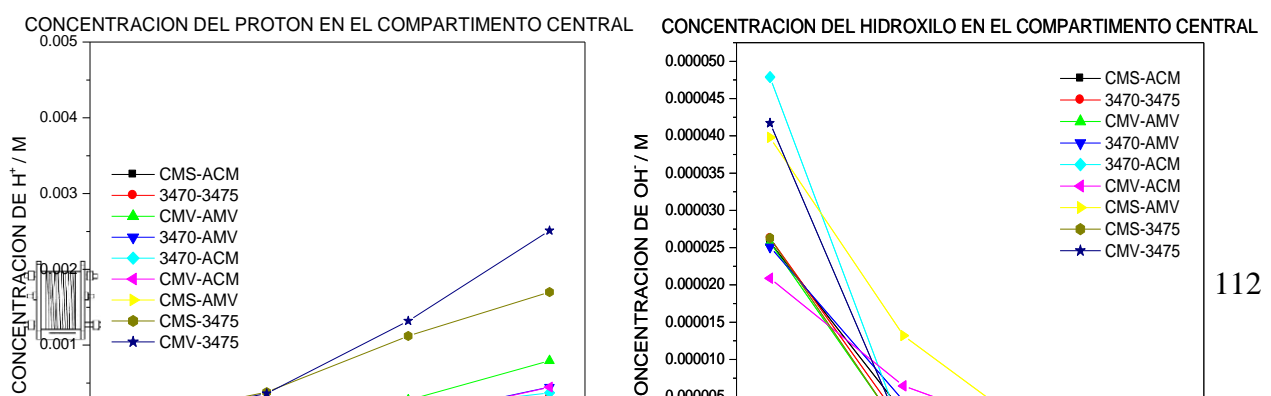


Figura 5.16. Acidificación del compartimiento central a 25 l/hr.(A) aumento de la concentración del protón, (B) disminución del hidroxilo.



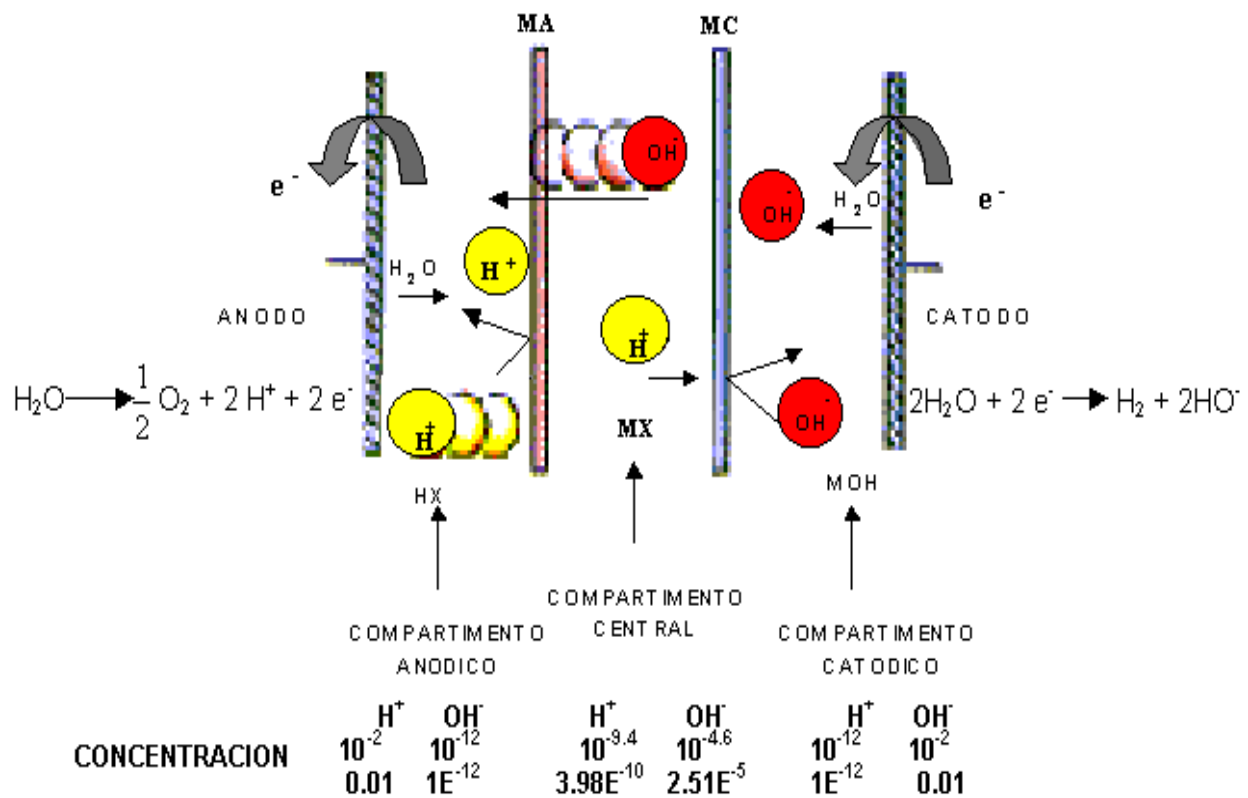
A) B)

Figura 5.17. Acidificación del compartimiento central a 50 l/hr. A) aumento de la concentración del protón, (B) disminución del hidroxilo.

Se puede apreciar en ambas figuras que conforme avanza el tiempo del proceso el pH del efluente del compartimiento central tiende a acidificarse y por ende la concentración de hidroxilos decae en la misma proporción.

Puede visualizarse en ambas graficas que desde que empieza a operar la celda el pH del compartimiento central tiende a decaer, siendo más evidente a partir de 15 minutos de proceso (0.25 horas).

Para entender el fenómeno presente, se analizaron los posibles efectos que provocarían dicha acidificación. Para ejemplificar y analizar esta tendencia, se esquematiza en la siguiente figura los posibles comportamientos de los iones que



provocarían dicho efecto.

Figura. 5.18. Esquema del fenómeno de acidificación del compartimiento central.

En esta figura puede observarse que existen dos posibilidades que provocarían una acidificación del compartimiento central, una posibilidad es que el ion H^+ se transfiera del compartimiento anódico al compartimiento central, y otra de las posibilidades es que el ion OH^- se transfiera del compartimiento central al compartimiento anódico.

Analizando la primera posibilidad, se aprecia que el ion H^+ puede transferirse del compartimiento anódico al compartimiento central debido al campo eléctrico (migración) existente entre los dos electrodos, es decir que el ion puede ser atraído hacia el cátodo por su polaridad, llegando al compartimiento central, además, el gradiente de concentración que existe entre el compartimiento anódico y el central, favorecería la difusión del protón hacia este último. Sin embargo el protón encuentra a su paso la membrana aniónica selectiva sólo a aniones (iones cargados negativamente) que le impide el paso, por lo que para que esa posibilidad exista se necesita vencer esa barrera que le impide el paso al compartimiento central.

Sin embargo, en la segunda posibilidad mencionada, podemos apreciar que el ion OH^- puede transferirse del compartimiento central al compartimiento anódico debido a que se ve beneficiado por el campo eléctrico existente entre ánodo y cátodo, es decir es atraído por el ánodo, adicionado a esto se ve favorecido por el gradiente de concentración existente entre los dos compartimentos, además a su paso no existe ninguna barrera que le impida el paso ya que el obstáculo existente entre el compartimiento central y el compartimiento anódico es una membrana selectiva a aniones (iones cargados negativamente).

Con lo mencionado anteriormente podemos concluir que el fenómeno con mayor probabilidad de que ocurra, es que el ion OH^- se transfiera del compartimiento central al compartimiento anódico, ya que se ve favorecida por todos los efectos que ocurren al interior de la celda de electrodiálisis descritos con anterioridad.

Si se hace la suposición de que todos los iones OH^- (0.00002 M) presentes en el compartimiento central se trasfirieran desde un inicio de proceso al compartimiento anódico, su valor no se vería afectado ya que de una concentración de 0.01 M de



HNO₃ pasaríamos a una concentración de 0.00998 M, es decir, esta cantidad de OH⁻ no tiene un efecto significativo en la concentración de HNO₃ en el compartimento anódico, porque dicha cantidad transferida es muy pequeña, por lo que no se ve reflejado en los valores numéricos de concentración de dicho compartimento. Para comprobar y sustentar dicha suposición se realizó una titulación potenciométrica del efluente de NaNO₃ 0.5 M (volumen de muestra 50 ml) usado en los experimentos con

HCL 0.01M (valorado 0.00997 M), con el fin de visualizar la cantidad de OH⁻ que se transfiere al compartimento anódico durante el proceso de electrodiálisis, al pasar de un pH de 9.4 promedio a 2.5 promedio, tal y como sucede cuando se lleva a cabo en dicho proceso. Los resultados nos arrojaron la siguiente información desglosada en la siguiente tabla.

TABLA V.11. TITILACIÓN POTECIOMÉTRICA.

DATOS DE TITULACION POTECIOMETRICA				
MILILITROS GASTADOS DE HCL	pH DEL NaNO ₃	CONCENTRACION DE H ⁺ (M)	pOH DEL NaNO ₃	CONCENTRACION DE OH ⁻ (M)
0	9.4	3.98E-10	4.6	2.51E-05
0.5	8.85	1.41E-09	5.15	7.08E-06
1	6.11	7.76E-07	7.89	1.29E-08
1.5	2.53	2.95E-03	11.47	3.39E-12
2	2.37	4.27E-03	11.63	2.34E-12
2.5	2.25	5.62E-03	11.75	1.78E-12
3	2.16	6.92E-03	11.84	1.45E-12
3.5	2.09	8.13E-03	11.91	1.23E-12
4	2.01	9.77E-03	11.99	1.02E-12
4.5	1.97	1.07E-02	12.03	9.33E-13
5	1.93	1.17E-02	12.07	8.51E-13
5.5	1.91	1.23E-02	12.09	8.13E-13
6	1.89	1.29E-02	12.11	7.76E-13
6.5	1.88	1.35E-02	12.13	7.41E-13
7	1.85	1.41E-02	12.15	7.08E-13

Obteniendo la curva de titulación de los datos mostrados en la tabla V.11, se grafica el pH contra los mililitros de titulante (mililitros gastados de HCL), cuya figura se muestra a continuación.

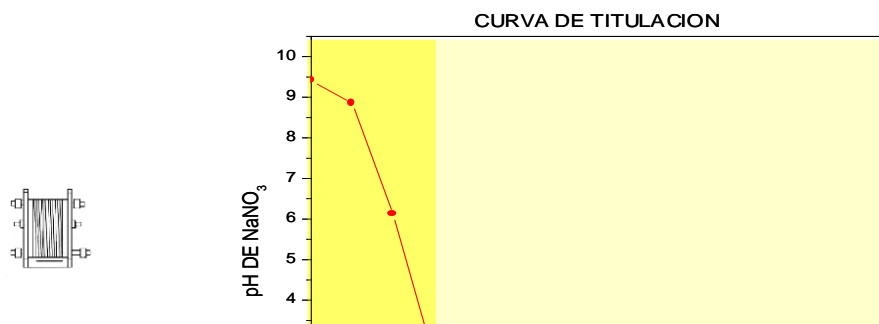


Figura 5.19. Curva de titulación potenciométrica de NaNO₃.

Puede apreciarse en los datos de la tabla V.11 que si se transfiere una pequeña cantidad de OH⁻, el pH del NaNO₃ decae drásticamente, tal como se observa en la figura 5.19. Solamente 1.5 ml de titulante, que representaría la cantidad de iones OH⁻ que abandonan el compartimento central, ocasiona cambios drásticos en el efluente presente en dicho compartimento, pero que no repercute en la concentración del compartimento anódico, debido a que es una cantidad traza. Con estos resultados obtenidos experimentalmente podemos sustentar la suposición anteriormente descrita.

V.1.2.4. Eficiencias faradicas del proceso de electrodiálisis para cada par de membranas.

Para cada una de las combinaciones a las dos condiciones de flujo se obtuvo la eficiencia de remoción de nitrato y sodio durante la electrodiálisis. Para este cálculo se utilizo la ley de Faraday, la cual es la base para determinar la cantidad de corriente eléctrica necesaria en el proceso de electrodiálisis para transferir una cantidad específica de sal. La ley denota que al pasar 96500 A de corriente eléctrica en un segundo se transfiere 1 equivalente gramo de sal. La cantidad de 96500 A.s es el valor de la llamada constante de Faraday. En la disolución de nitrato de sodio, 1 Faraday transfiere 1 equivalente gramo de iones sodio al cátodo y 1 equivalente gramo de iones nitrato al ánodo a un 100% de eficiencia. En otros términos, en el caso del NaNO₃, el peso molecular de sodio es 23, el cual es 1 equivalente gramo, y el peso molecular del nitrato es de 62; por lo que un faraday transfiere 23 gramos de sodio al cátodo y 62 gramos de nitrato al ánodo.

La siguiente ecuación forma la base para calcular la cantidad de iones transferidos a una corriente determinada, la cual es expresada de la siguiente forma:

$$m = \frac{I * t * PM}{nF} = \frac{Q * PM}{nF}$$



donde:

m = masa transferida (gramos),

I = corriente aplicada (ampere),

t = tiempo de duración del proceso (segundos),

PM = peso molecular (gramos/mol),

n = número de electrones transferidos,

F = constante de Faraday (96500 ampere. segundo. mol^{-1}), y

Q = carga, cantidad de corriente por unidad de tiempo (ampere. segundo).

En las tablas siguientes se muestran para cada par de membranas, los resultados obtenidos de moles transferidos teóricos utilizando la ley de Faraday, y moles transferidos experimentalmente. Con el objeto de visualizar las diferencias entre lo teórico y lo experimental.

TABLA V.12. MOLES TRANSFERIDOS PARA CADA PAR DE MEMBRANAS A 25 l/hr.

COMBINACIÓN DE MEMBRANAS	CORRIENTE APLICADA (ampere)	MOLES TEORICOS		MOLES TRANSFERIDOS EXPERIMENTALMENTE	
		CATIONICA	ANIONICA	CATIONICA	ANIONICA
CMV-AMV	3.9063	0.43715	0.43715	0.41975	0.41724
CMV-3475	3.3767	0.37783	0.37783	0.35366	0.35298
CMS-3475	2.8113	0.31460	0.31460	0.28948	0.29023
3470-ACM	2.6375	0.29515	0.29515	0.26602	0.26672
CMV-ACM	2.5887	0.28964	0.28964	0.25646	0.25829
CMS-ACM	2.4726	0.27666	0.27666	0.23594	0.24586
CMS-AMV	2.4365	0.27263	0.27263	0.22971	0.23904
3470-AMV	2.3932	0.26000	0.26000	0.22462	0.22519
3470-3475	1.6037	0.17940	0.17940	0.14236	0.14932

TABLA V.13. MOLES TRANSFERIDOS PARA CADA PAR DE MEMBRANAS A 50 l/hr.

COMBINACIÓN DE MEMBRANAS	CORRIENTE APLICADA (ampere)	MOLES TEORICOS		MOLES TRNSFERIDOS EXPERIMENTALMENTE	
		CATIONICA	ANIONICA	CATIONICA	ANIONICA
CMV-AMV	4.2169	0.47184	0.47184	0.45666	0.45722
CMV-3475	3.5806	0.40066	0.40066	0.37152	0.37216
CMS-3475	3.5751	0.39361	0.39361	0.35553	0.35661
3470-ACM	3.5533	0.39697	0.39697	0.36340	0.36241
CMV-ACM	3.5479	0.40010	0.40010	0.36916	0.37033
CMS-ACM	3.5176	0.39769	0.39769	0.36482	0.36396



CMS-AMV	3.5000	0.38779	0.38779	0.33879	0.34714
3470-AMV	3.4654	0.39171	0.39171	0.35169	0.35332
3470-3475	2.1426	0.25973	0.25973	0.19880	0.19909

En las tablas anteriores se observa que la combinación de membrana que mayor cantidad de iones transfiere es la combinación de membranas CMV-AMV, apegándose más a los valores teóricos, y la que menos iones transfieren es la combinación de membranas 3470-3475, siendo la que más se aleja del valor teórico.

Este comportamiento se mantuvo para las dos condiciones de flujo probadas. Las diferencias numéricas para una misma combinación entre la membrana catiónica y aniónica, son debidas posiblemente a la diferencia de precisión entre cada técnica analítica utilizada para determinación de nitrato y sodio.

El resto de las combinaciones de membranas se encuentran en valores muy cercanos entre sí, con diferencias mínimas, debido a que los valores de corriente aplicada para estas combinaciones tienen valores similares. Puede apreciarse que la transferencia de iones es dependiente del valor de la corriente aplicada, ya que como se había mencionado en el apartado V.1.2.1 y V.1.2.2. dependiendo del valor de corriente aplicada es la velocidad a la que se transfieren los iones, i.e. con un valor mayor de corriente mayor es la cantidad de iones que se transfieren, y con un valor menor, menor será la transferencia.

Partiendo de la ecuación de Faraday descrita anteriormente fue posible calcular la eficiencia faradaica promedio de remoción de nitrato y sodio del proceso de electrodiálisis para cada par de membranas (utilizando los valores mostrados en las tablas V.12 y V.13), mediante la siguiente expresión:

$$f\% = F \cdot \frac{Me}{Q_t} \cdot 100 = F \frac{Me \cdot PM}{Q_T} \cdot 100$$

donde:

f = eficiencia faradica del proceso (%),

F = constante de Faraday (96500 ampere. segundo.mol⁻¹),

Me = moles transferidos experimentalmente (mol),

PM = peso molecular del ion (gr.mol⁻¹),



$Q_T =$ carga teórica obtenida experimentalmente (ampere.segundo).

Dichos resultados se muestran en las siguientes figuras para las dos condiciones de flujo probadas.

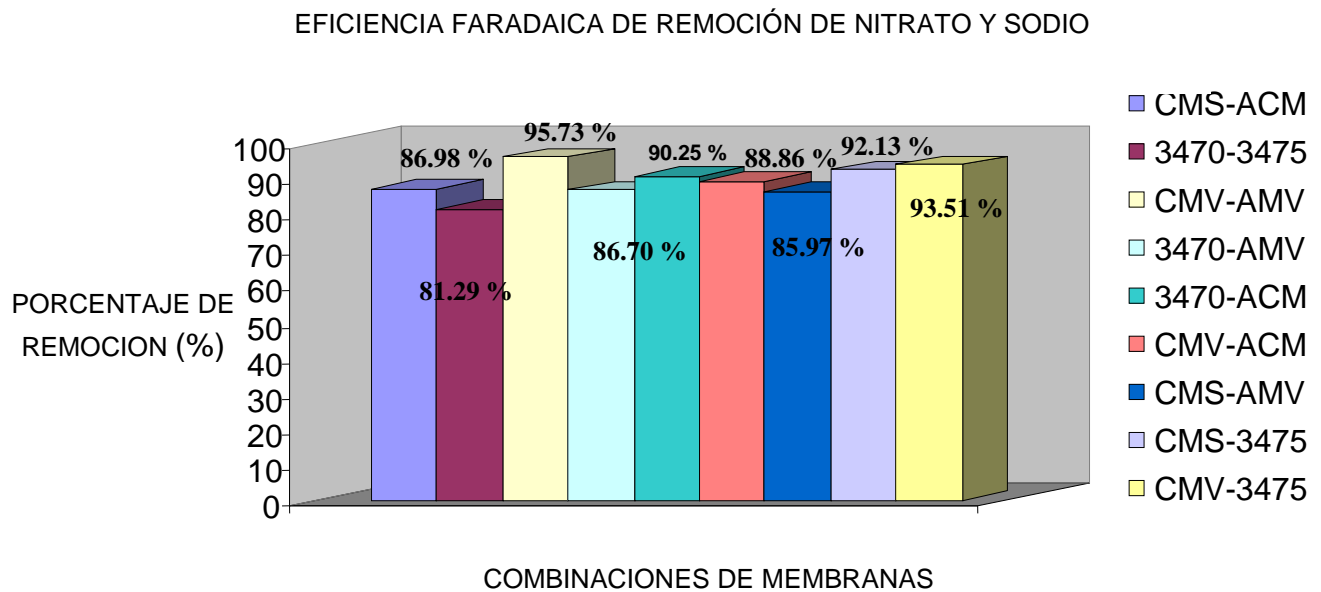


Figura 5.20. Eficiencia faradaica de remoción de nitrato y sodio a 25 l/hr.

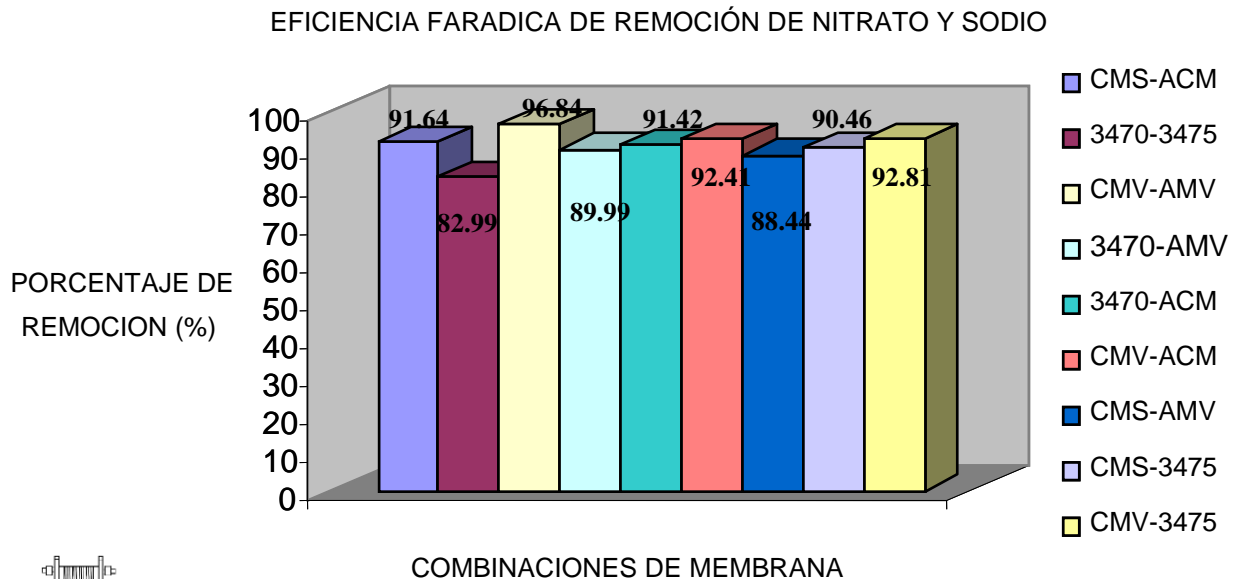


Figura 5.21. Eficiencia faradaica de remoción de nitrato y sodio a 50 l/hr.

En ambas figuras se observa que en todas las combinaciones de membranas probadas se tienen eficiencias altas, con porcentajes que superan el 70 %. La mayoría de las membranas se encuentran en un intervalo de eficiencia entre 85 y 93% en ambas condiciones de operación. Puede observarse claramente que la combinación de membranas CMV-AMV es la que tiene mayores eficiencias para ambas condiciones de flujo probadas, superiores al 95% y la combinación 3470-3475 es la membrana que mas baja eficiencia tiene para ambas condiciones de operación, con eficiencias menores al 83%.

Con lo anterior podemos concluir que la combinación de membranas con la que se logra una mayor remoción de nitrato de sodio es sin duda la combinación de membranas CMV-AMV de la marca Asahi, siendo esta combinación la óptima para usarse en el problema de contaminación de agua con nitratos.

V.1.4. Calculo de etapas hidráulicas.

El diseño del módulo de electrodiálisis depende obviamente del modo de operación y el grado de desalación exigido. Lo que se pretende es proporcionar la suficiente área de membrana y el tiempo de retención necesario para eliminar la fracción deseada de las especies iónicas disueltas en la disolución a tratar. Para esto deben considerarse dos tipos de sistemas:

- Hidráulico.
- Eléctrico.

Un modulo de electrodiálisis puede estar constituido por una o varias etapas hidráulicas y/o eléctricas.

Una etapa hidráulica equivale a un solo paso de la corriente acuosa a través del módulo a un caudal determinado. Las diferentes etapas hidráulicas se diferencian en el caudal de las disoluciones que fluyen por las mismas.

Una etapa eléctrica corresponde al paso de las disoluciones entre los compartimentos comprendidos entre dos electrodos. Lo que diferencia entre sí a las



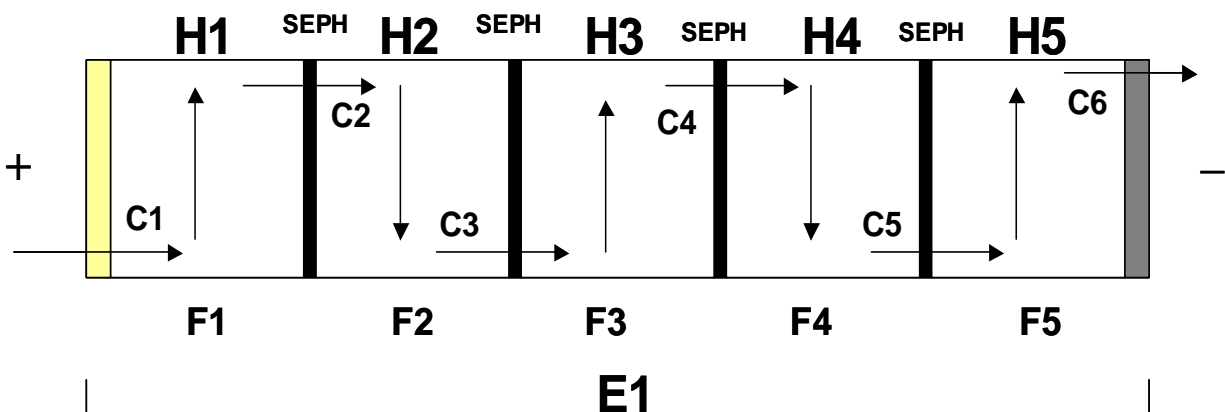
diferentes etapas eléctricas es la intensidad de la corriente eléctrica que circula entre los electrodos y, por tanto, la densidad de corriente de trabajo.

Para el cálculo del número de etapas hidráulicas y eléctricas en cualquier módulo de electrodiálisis se deben conocer parámetros necesarios para obtener el número óptimo de ambas etapas, tales como, corriente límite aplicada a diferentes flujos y a diferentes concentraciones; ya que de acuerdo a literatura se sabe que la cantidad de sal eliminada para un volumen determinado de agua es directamente proporcional a la intensidad de corriente eléctrica aplicada e inversamente proporcional al caudal de la disolución que fluye por cada celda elemental.

En nuestro caso, primeramente se simuló un efluente industrial con contenido de nitrato a una concentración de 255 ppm de acuerdo a literatura¹². De acuerdo a los resultados obtenidos en la remoción de nitrato (apartado V.1.2) se utilizó la combinación de membranas más eficaz para remover nitrato, la combinación CMV-AMV, la combinación de membranas CMV-AMV. Utilizando un tiempo de residencia promedio de 19.53 segundos obtenido en los experimentos de modelamiento de flujo para un gap de 1.5 milímetros a 50 litros por hora, fue posible obtener la cantidad de iones eliminados del efluente en un solo paso a una corriente límite de 0.077 A determinada experimentalmente.

La remoción es de 0.000017 mol/l. Con este valor fue posible calcular la cantidad de pares de celda necesarios para disminuir la concentración del efluente de acuerdo a normas internacionales (intervalo permitido entre 25 y 50 ppm).

A partir de lo anterior se obtuvieron las etapas hidráulicas y etapas eléctricas, esto para las dimensiones del modulo de electrodiálisis escala piloto empleado y condiciones del efluente. Para un mejor entendimiento se muestra la siguiente figura.



SEPH: Separador entre cada etapa hidráulica.

H1: Etapa hidráulica 1 con 60 pares de celda.

C1: Concentración inicial, 255 ppm.

C2: Concentración 2, 195.5 ppm.

F1: Flujo 1, 50 l/hr.

F2: Flujo 2, 62 l/hr.

Figura 5.22. Etapas hidráulicas y etapas eléctricas del stack de electrodiálisis (ED) escala piloto marca Asahi.

En la figura puede observarse el stack de ED con 5 etapas hidráulicas (H1 a H5) y una etapa eléctrica (E1). El flujo (F1 a F5), varía al pasar de una etapa a otra para mantener la corriente límite a un valor determinado dado que se está desmineralizando el efluente en cada etapa. La corriente límite decae ya que es directamente proporcional a la concentración, por lo que se estaría trabajando por encima de corriente límite y daría lugar a la existencia de reacciones parásitas, lo cual afectaría la eficiencia del proceso.

Lo que podemos concluir con lo anterior, es que dadas las características del efluente, el número óptimo necesario de etapas hidráulicas y eléctricas para desmineralizar dicho efluente sería, 5 etapas hidráulicas con una etapa eléctrica, y 210 pares de celda distribuidas en todo el stack, con lo cual se obtiene una concentración bajo normas internacionales.

V.1. CONCLUSIONES DEL PROCESO DE ELECTRODIALISIS.

Con los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- El método de resistencia es eficaz en la determinación de corriente límite, ya que es más visible la inflexión que denota la existencia de corriente límite.
- La combinación de membrana que presenta valores de corriente límite más altos a ambas condiciones de flujo es la combinación de membranas CMV-AMV, siendo los valores menores los de la combinación de membranas 3470-3475.
- La mayoría de las combinaciones de membranas se encuentran en valores numéricos de corriente límite muy cercanos entre sí.



- De acuerdo a los resultados podemos concluir que el fenómeno de acidificación no tiene algún efecto negativo en la eficiencia del proceso de electrodiálisis en ninguna de las combinaciones de membranas estudiadas a las dos condiciones de flujo probadas.
- La mayor parte de las membranas tienen eficiencias faradaicas que superan el 70% de remoción, siendo la combinación de membranas CMV-AMV más eficaz para remover iones nitrato y iones sodio.
- De acuerdo a las características del efluente estudiado, el número óptimo necesario de etapas hidráulicas y eléctricas para desmineralizar dicho efluente sería, 5 etapas hidráulicas con una etapa eléctrica, y 210 pares de celda distribuidas en todo el stack, para obtener una concentración de 34 ppm, que cumple con las normas internacionales que indican un intervalo de nitratos permitido entre 25 ppm y 50 ppm.



La electrodiálisis es un proceso que combinando ventajas de selectividad y baja demanda de reactivos, se obtiene mayor recuperación de agua y subproductos de cierto valor económico que pueden rehusarse en proceso o vender a la industria. ya que su pureza es alta. Esta tecnología representa una opción viable en el tratamiento de aguas contaminadas, la cual puede ser desarrollada en nuestro país sin tener dependencia tecnológica extranjera, por lo que es importante seguir trabajando en este proceso para tener un mayor entendimiento del funcionamiento del proceso.

En el presente trabajo de tesis pretendió evidenciar la eficacia de este proceso electroquímico en la eliminación de compuestos contaminantes de efluentes acuosos, tal como lo son los iones nitrato (NO_3^-) que representan la principal fuente de contaminación difusa y que en pequeñas cantidades resulta perjudicial para el medio ambiente y salud humana.

Con los resultados que arrojo el presente trabajo podemos concluir de manera generalizada que la electrodiálisis es un proceso eficaz en la remoción de nitratos que constituyen un impacto perjudicial para el medio ambiente y peligro para el ser humano. En donde la combinación de membrana CMV-AMV resulta ser el par membrana con un mejor comportamiento en las caracterizaciones por impedancia y corriente limite, teniendo una resistencia ohmica baja y una alta corriente limite, así como también una mayor eliminación de nitrato con eficiencias faradaicas superiores al 95% a las dos condiciones hidrodinámicas probadas.



RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones sobre el tema se recomienda lo siguiente:

- Se recomienda realizar pruebas calorimétricas para observar el comportamiento del fluido al interior del reactor, y descartar la existencia de zonas muertas.
- Caracterizar hidrodinámicamente el reactor filtro prensa a flujos más altos.
- Caracterizar el reactor en transferencia de masa a distintas condiciones hidrodinámicas.
- Realizar experimentos más profundos de impedancia electroquímica y Raman para encontrar la causa que provoca el bucle en la membrana aniónica AAV.
- Escalar el proceso a un sistema de 5 etapas hidráulicas con una etapa eléctrica, y 210 pares de celda distribuidas en todo el stack, para obtener una concentración de 34 ppm, tal como exigen las normas internacionales.
- Realizar experimentos de electrodiálisis con un efluente industrial real.



ANEXO I

A1.1 TRANSPORTE DE MASA.

Para que un proceso electroquímico ocurra, es necesario que la materia llegue a la superficie de las membranas y/o a los electrodos, para lo cual es necesario transportar la especie desde el seno de la disolución hasta la interfase membrana-disolución, que el ion cruce la membrana y después sea transportado al seno de la disolución; en electrodiálisis, generalmente es el transporte de materia el factor limitante.

En forma general, se puede dividir este transporte en tres etapas: cuando la especie llega desde el seno de la disolución hasta la interfase membrana-disolución, cuando cruza la membrana y cuando el producto se transporta de la interfase hacia el seno de la disolución.

El transporte de masa en electroquímica se da por tres mecanismos^{7,66}:

- Difusión. Es debida al gradiente de concentración que existe entre la interfase membrana-disolución y seno de la disolución. Se presenta porque las concentraciones en los compartimentos diluido disminuye y en los concentrados tiende a aumentar; este mecanismo está gobernado por las leyes de Fick.
- Migración. Este transporte de masa se da como consecuencia de la acción de un campo eléctrico, el cual es ocasionado por los electrodos.
- Convección. En este mecanismo es el movimiento de las especies originado por un gradiente de velocidad, existen dos tipos de convección, convección natural (causada por diferencias en densidades, viscosidades, temperatura, etc.) y convección forzada que causa un impacto importante en electrodiálisis que se presenta porque existe una fuerza externa que provoca la transferencia de masa, generalmente es el bombeo de los fluidos.

ANEXO II

A2.1.FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS USADAS DURANTE EL PROYECTO.

Espectroscopia de Micro- Raman.

En 1928 Sir Chandrasekhara Venkata Raman, físico hindú, observó que la longitud de onda de una pequeña fracción de radiación dispersada por ciertas moléculas es muy diferente a la longitud de onda del haz incidente⁴¹. Los desplazamientos de longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión⁴¹. De modo que si un fotón colisiona con una molécula, pueden observarse dos efectos: colisión inelástica o elástica, en la primera será alterada la dirección del fotón (fotón dispersado) y su energía (Efecto Raman), mientras que en la segunda el fotón cambiara su dirección pero no la energía (Efecto Rayleigh)⁴¹.

Así, la técnica de espectroscopia Micro-Raman se basa en captar la forma vibracional particular que ocurre únicamente si cambia la polarizabilidad de una molécula durante la vibración molecular⁴¹.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para analizar una gran variedad de materiales, entre ellos, películas orgánicas, membranas, superficies modificadas, etc.

Sin embargo en la última década ha alcanzado un gran desarrollo la espectroscopia Micro-Raman, la cual se caracteriza por tener mayor sensibilidad que la tradicional espectroscopia Raman, ya que permite enfocar, en el orden de μm ; de modo que se ha aplicado al estudio de semiconductores, películas delgadas, membranas, biomateriales y otros sustratos que se consideran de gran importancia para el desarrollo de la ciencia y la tecnología.

Espectrofotometría de emisión inducida acoplado con plasma (ICP).

Este método se basa en la digestión de la muestra con ácido nítrico para asegurar que los elementos a determinar se encuentren en forma de nitratos que son solubles. La muestra homogénea y aforada, se introduce en el espectrofotómetro por medio de una bomba peristáltica que arrastra la muestra hacia el nebulizador y se genera un aerosol fino. El nebulizador va conectado a una cámara de rocío donde las gotas grandes se depositan en un contenedor de desecho y el aerosol fino se inyecta al plasma.

El plasma es una mezcla gaseosa en la que una fracción significativa de la especie atómica o molecular presente se encuentra en forma de iones. El plasma que se utiliza está constituido por lo general por una mezcla de átomos e iones de argón. Cuando se inyecta la muestra en este medio, se produce la atomización e ionización como consecuencia de la elevada temperatura, que puede alcanzar los 10 000°K. Los átomos o iones excitados emiten luz de longitudes de onda características. Un monocromador y un detector permiten registrar mediante un sistema de cómputo la intensidad de luz para cada longitud de onda seleccionada. Con base en una calibración previa de luz emitida en función de la concentración, se puede determinar la concentración del elemento requerido.

Espectrofotometría HACH (ESPECTROFOTOMETRO HACH DR/2010).

Este método colorimétrico se utiliza para determinar la concentración de un listado de elementos.

El método utilizado para determinación de NO_3^- fue el método de reducción de cadmio, utilizando reactivos de HACH tipo Powder Pillows Nitra Ver 5. El intervalo de concentración de esta técnica es de 0 a 30 mg/L NO_3^- -N .

Los pasos que se siguieron en esta técnica son los siguientes:

- Se selecciona el número del programa para un intervalo de nitrato-nitrógeno (NO_3^- -N), se presiona el número 355 y se presiona la tecla Enter, posteriormente se desglosa en la pantalla una longitud de onda de 500 nm.

- Posteriormente se ajusta a la longitud de onda de 500 nm manualmente. Cuando la longitud de onda es correcta se mostrará en la pantalla: Zero Sample y mg/L NO₃-N.
- Se adiciona 25 mL de muestra a analizar en la celda de análisis del equipo.
- Posteriormente se adiciona el contenido del reactivo Nitra Ver 5 en la muestra a analizar.
- Se presionan las teclas SHIFT TIMER y se programa un tiempo de reposo de un minuto.
- Cuando el minuto cesa se presiona de nuevo la tecla SHIFT TIMER que programa un tiempo de cinco minutos, tiempo en que el reactivo Nitra Ver 5 reacciona con la muestra (esto se aprecia porque en la muestra se desarrolla un color ámbar que indica la presencia de NO₃-N).
- En otra celda de análisis se adicionan 25 mL de agua desionizada como blanco.
- Cuando el tiempo de cinco minutos termina, se desglosa en la pantalla del equipo mg/L NO₃-N.
- Posteriormente se adiciona la celda del blanco en compartimento del equipo y se cierra la compuerta del compartimento.
- Se presiona la tecla ZERO y se desglosara en la pantalla Zeroing que indica 0.0 mg/L NO₃-N HR.
- Posteriormente se retira del compartimento del equipo la celda que contiene el blanco y se introduce en el compartimento del equipo la celda que contiene la muestra preparada. Se cierra la puerta del compartimento.
- Por ultimo se presiona la tecla READ y desglosará en la pantalla la palabra Reading y el resultado en mg/L en forma NO₃-N se desplegará en la pantalla. Nota: para obtener los valores en forma de NO₃ los resultados se multiplicaran por un factor de 4.427).
- Este procedimiento se repite para todas las muestras a analizar.

Titulación ácido-base.

El equilibrio ácido-base es un tema muy importante dentro de la química y de otros campos que utilizan la química, como la agricultura, la biología y la medicina. Las titulaciones en donde se emplean ácidos y bases son muy utilizadas para el control analítico de muchos productos comerciales y la disociación de ácidos y bases ejerce una influencia importante en los procesos metabólicos de la célula viva.

Al evaluar una reacción que se va utilizar como base para una titulación, uno de los aspectos más importantes es el grado de conversión que tiene esta reacción cerca del punto de equivalencia. Los cálculos estequiométricos no toman en cuenta la posición del equilibrio al cual tiende a llegar una reacción. En estequiometría se calcula el rendimiento máximo de productos con la suposición implícita de que la reacción llega a ser completa, mientras que en realidad se requiere que uno de los reactantes esté presente en gran exceso para que la reacción se complete o bien que uno de los productos de la reacción se separe de la mezcla. La volumetría, por su propia naturaleza, por regla general evita forzar una reacción a la cuantitatividad añadiendo un exceso de reactante y veremos que la factibilidad de una titulación depende, al menos en parte, de la posición del equilibrio que se establece cuando se mezclan cantidades equivalentes de reactantes.

Al examinar una reacción para determinar si se puede utilizar para una titulación, es instructivo construir una curva de titulación. Para las titulaciones ácido-base, una curva de titulación consiste en graficar el pH (o el pOH) contra los mililitros de titulante. Estas curvas son muy útiles para juzgar la factibilidad de una titulación y para seleccionar el indicador adecuado.

Existen dos casos de titulación: la titulación de ácido fuerte con una base fuerte y la titulación de un ácido débil con una base fuerte.

ANEXO III

En este anexo se presentan los resultados obtenidos a 3 mm y 4.5 mm de gap para las entradas 1 y 2 a velocidades de flujo de 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr. Nótese que en todas las condiciones se presentan los mismos fenómenos observados a 1.5 mm de gap a las mismas condiciones.

A III.1. Gap de 3 mm, Entrada 1.

Estas pruebas hidrodinámicas se realizan variando una condición y manteniendo los mismos flujos, a un gap de 3 milímetros de espesor y flujos de 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr. A continuación se da seguimiento a los gráficos obtenidos en la experimentación realizada.

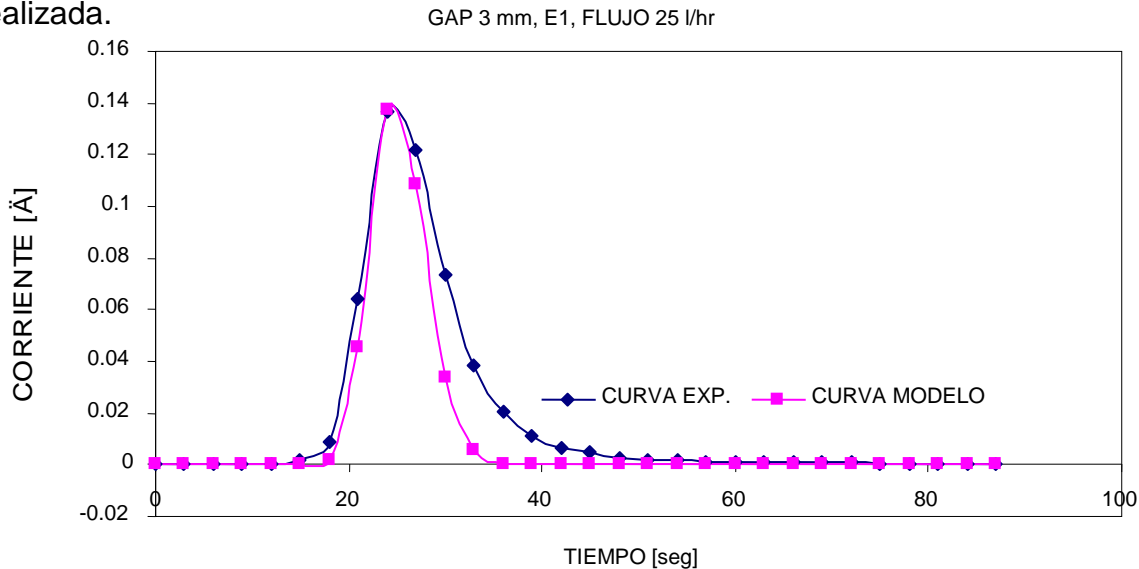


Figura All.1. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 1 y 25 l/hr.

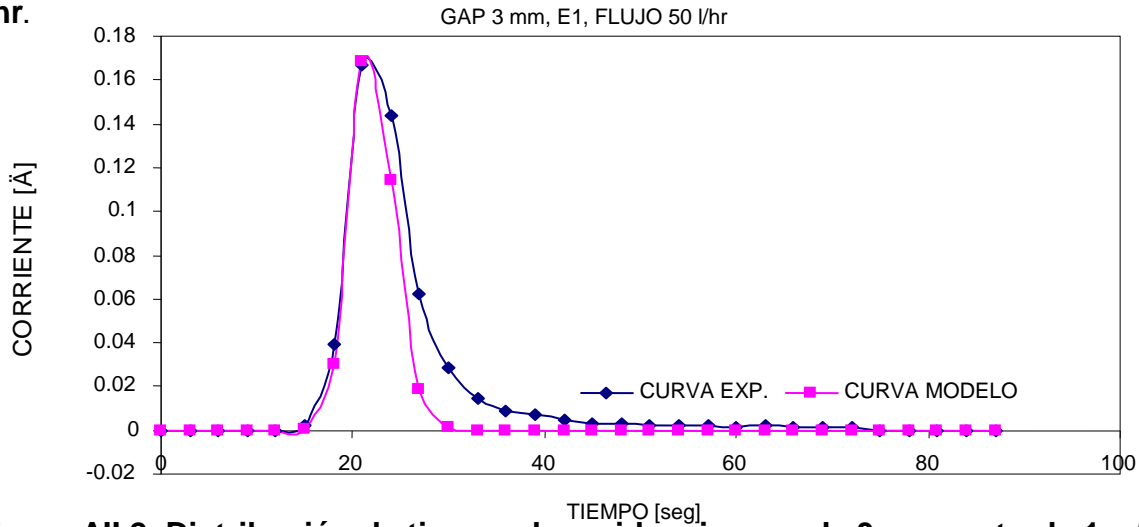


Figura All.2. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 1 y 50 l/hr.

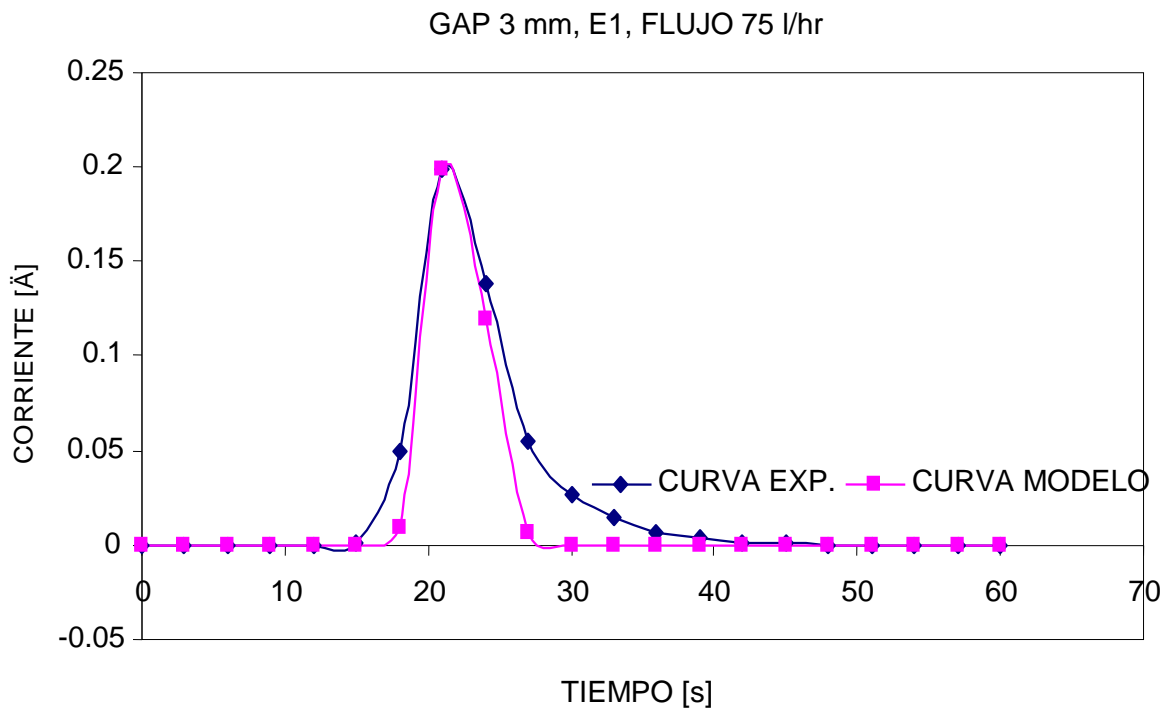


Figura All.3. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 1 y 75 l/hr.

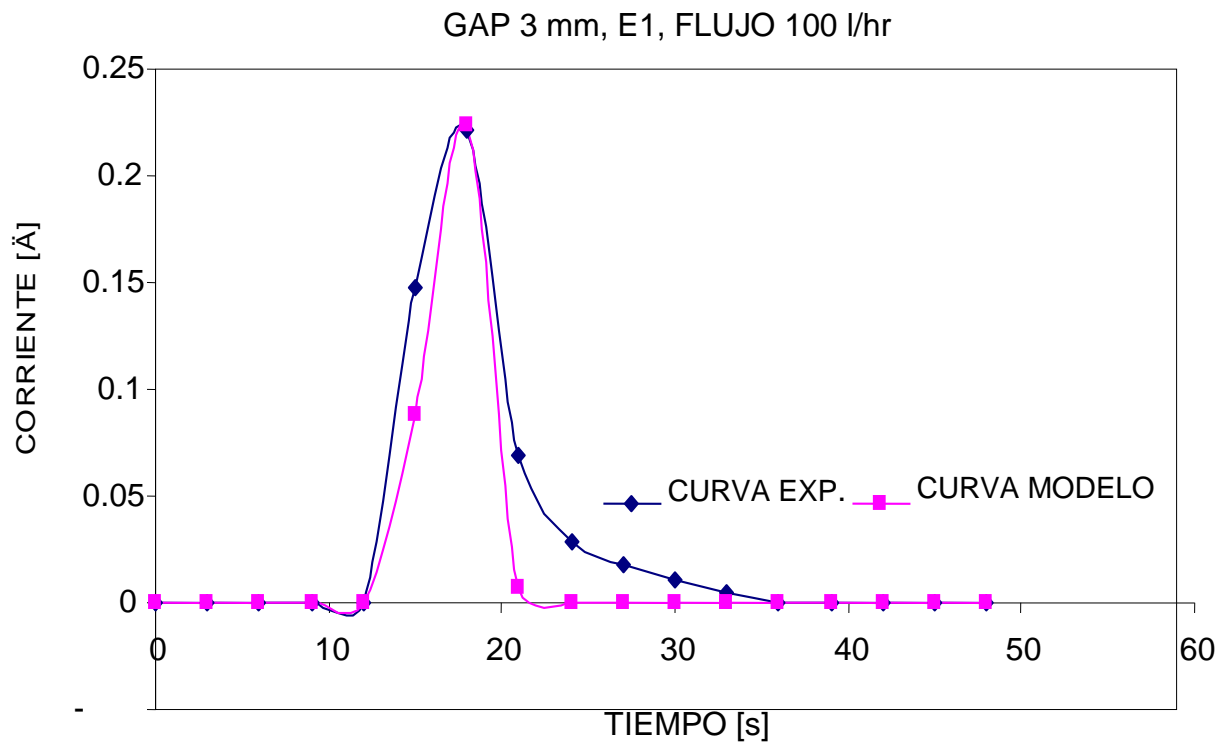


Figura All.4. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 1 y 100 l/hr.

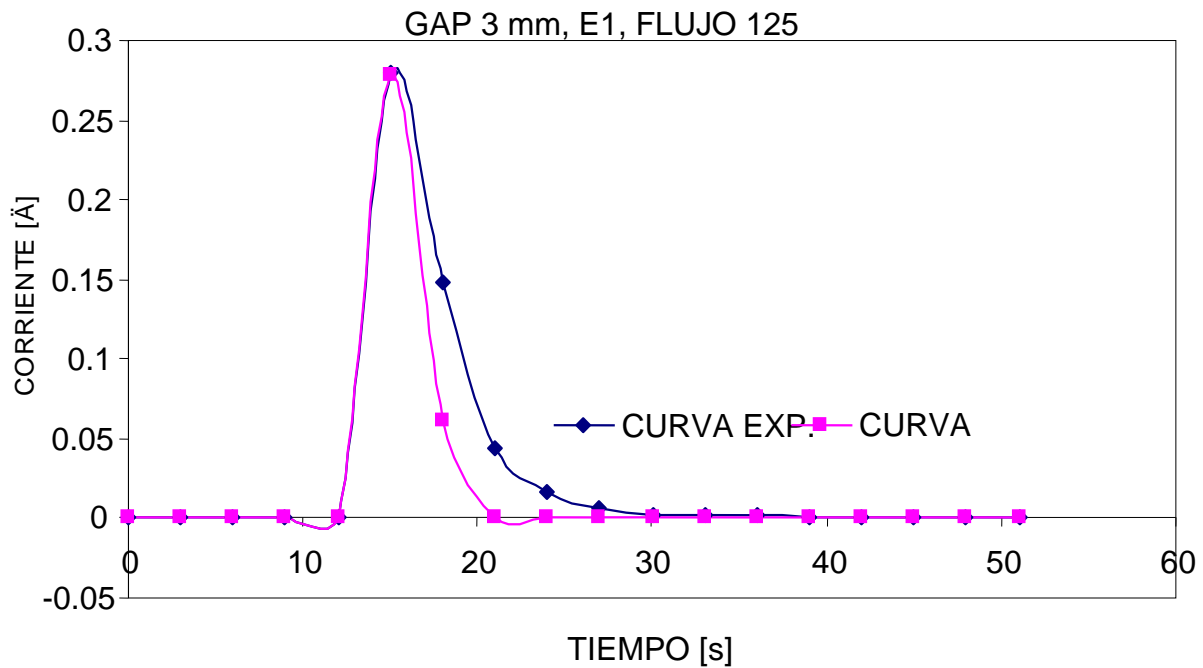


Figura AIII.5. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 1 y 125 l/hr.

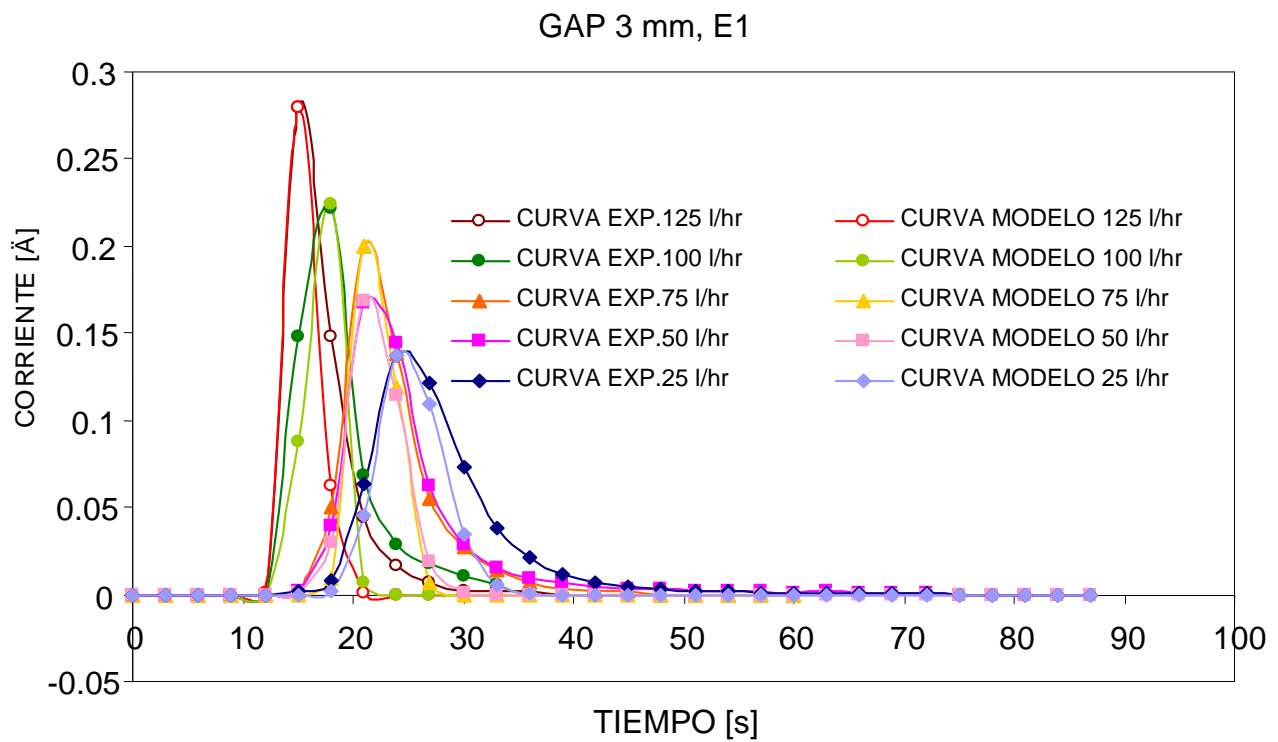


Figura AIII.6. Resultados a un gap de 3 mm, entrada 1 y 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr.

En las figuras AIII.1-AIII.5 se muestran los resultados de la experimentación en las condiciones de 3 mm, en la entrada 1 a cinco diferentes flujos, en ellas se muestra también una ligera zona de baja velocidad, pero con menos intensidad. A pesar de esta zona de baja velocidad puede observarse una gran similitud entre las curvas modelo y experimental.

En estos casos, el gráfico que presenta menor semejanza entre las dos curvas (experimental y modelo) existe a la condición experimental de 100 l/hr.

La figura AIII.6 pone en manifiesto que para este gap y esta entrada existe una disminución primero exponencial y después asintótica del tiempo de residencia promedio, lo cual coincide con los resultados obtenidos usando el gap de 2 mm.

A III.2. Gap de 4.5 mm, Entrada 1.

En esta sección se muestran los resultados de los experimentos de hidrodinámica obtenidos a un gap de 4.5 milímetros, entrada 1 y a 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr; las siguientes graficas nos arrojan información a estas condiciones.

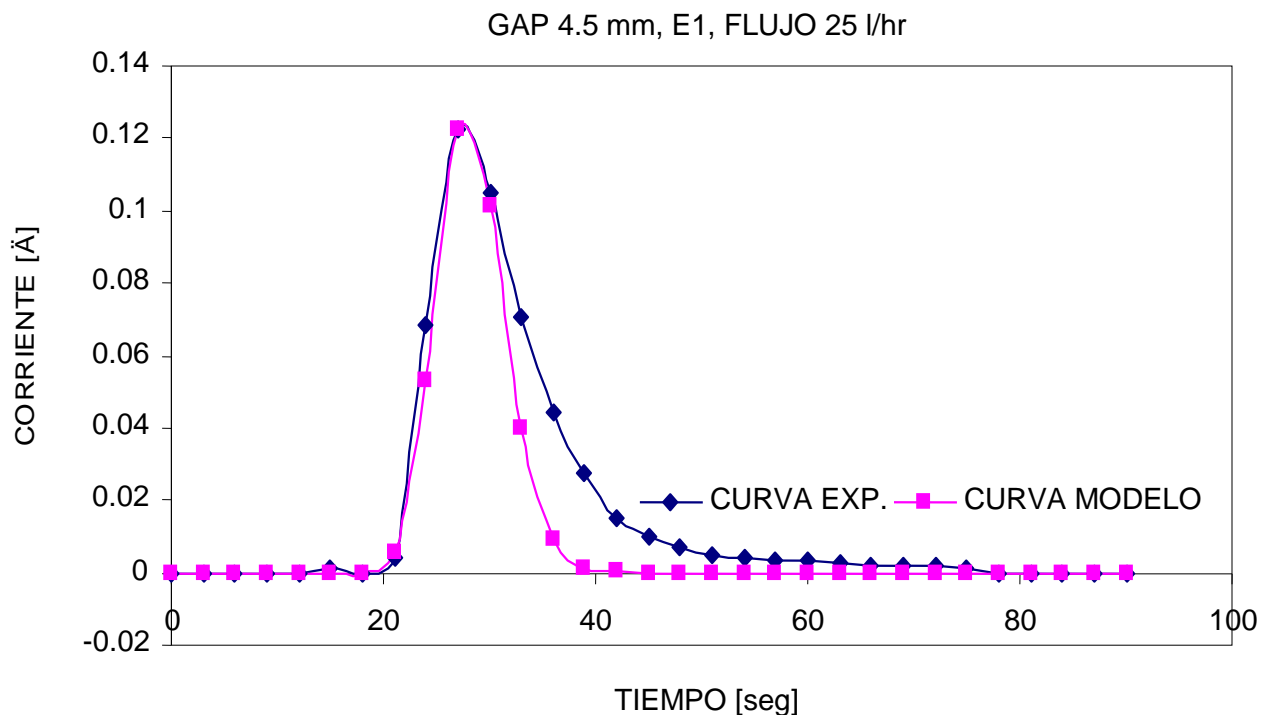


Figura AIII.7. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 1 y 25 l/hr.

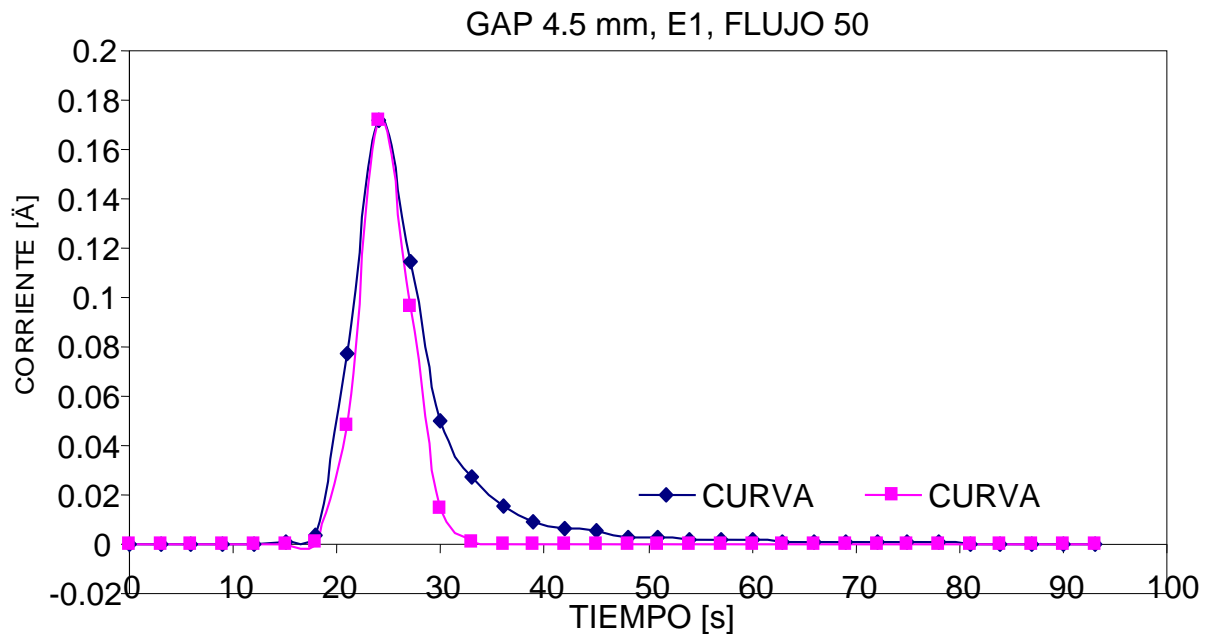


Figura AIII.8. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 1 y 50 l/hr.

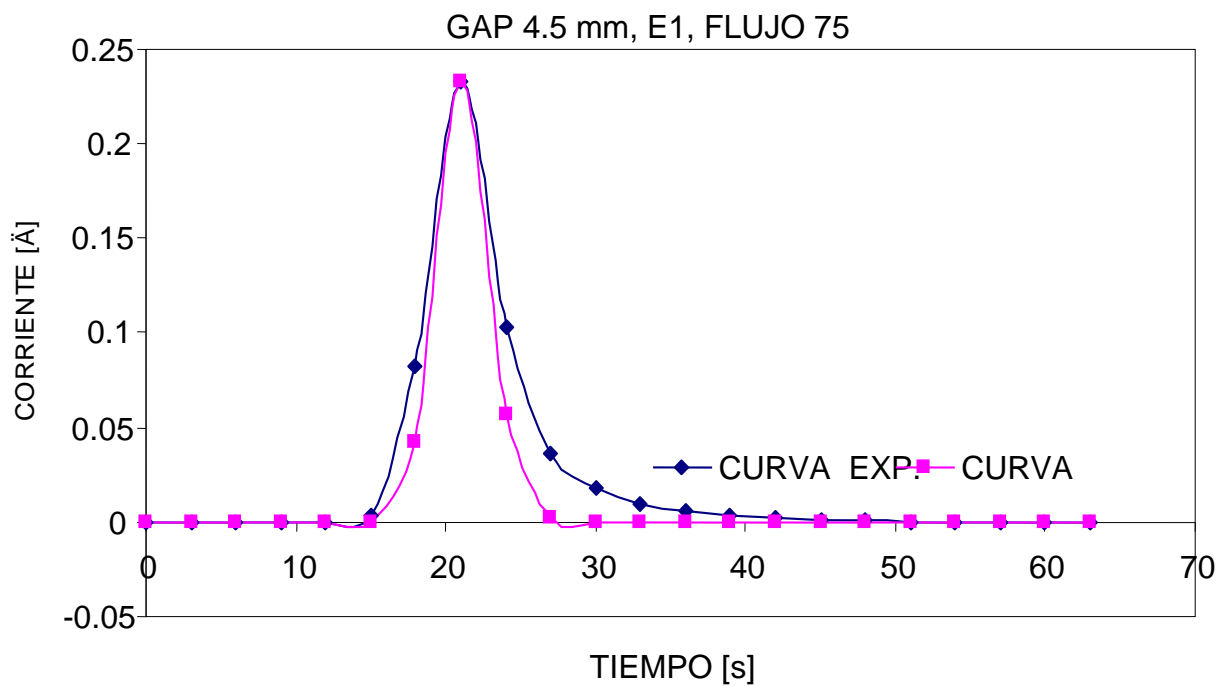


Figura AIII.9. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 1 y 75 l/hr.

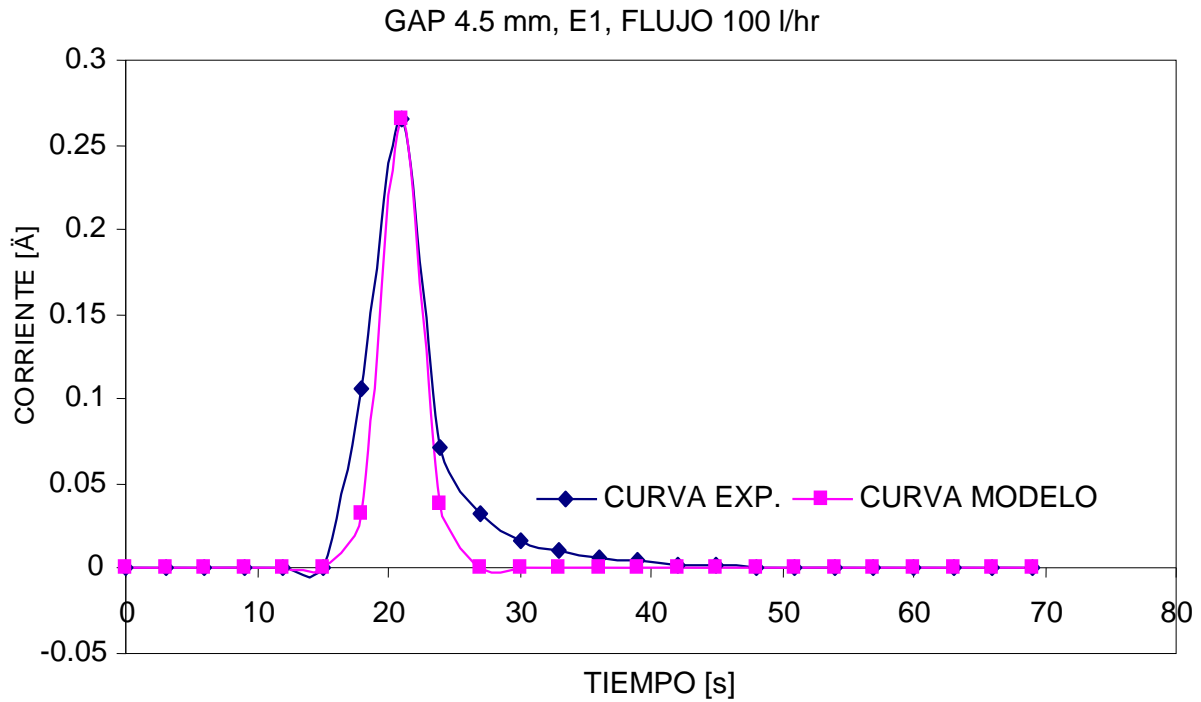


Figura AIII.10. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 1 y 100 l/hr.

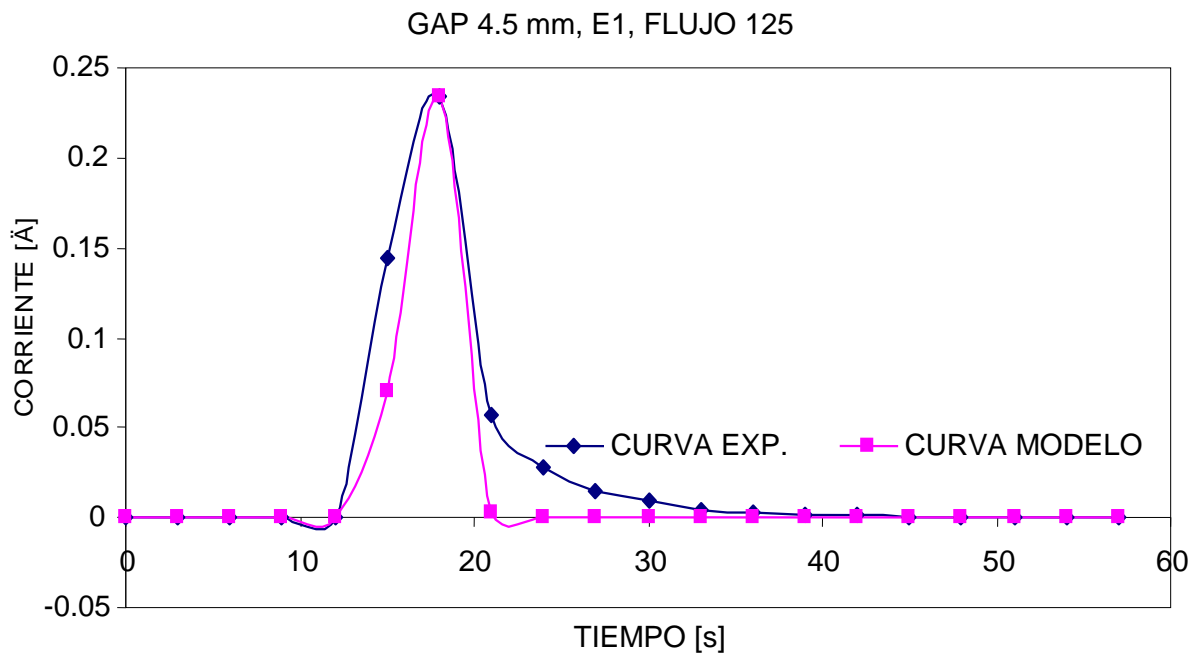


Figura AIII.11. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 1 y 125 l/hr.

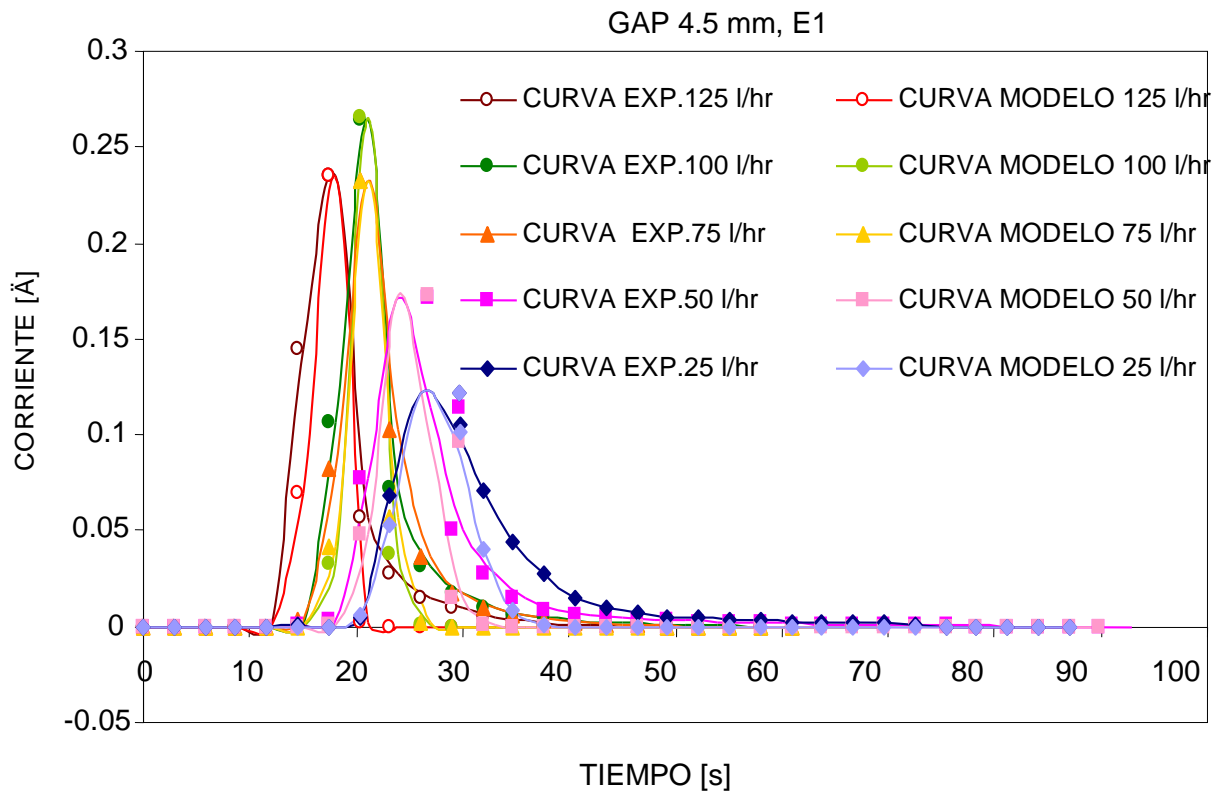


Figura A.III.12. Resultados a un gap de 3 mm, entrada 1 y 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr.

En las figuras AIII.1-AIII.5 se presentan los resultados de los experimentos de distribución de tiempo de residencia hechos a un gap de 4.5 mm en la entrada 1, en ellas se observa, que a todas las condiciones de velocidades de flujo manejados se apega a un flujo tipo pistón al interior del reactor predicho por el modelo de Levenspiel. A todas las condiciones se observa una ligera zona de baja velocidad.

Cabe señalar que en todas las figuras se aleja una pequeña porción la curva experimental de la curva modelo, lo cual fue observado en todos los gaps probados que puede deberse a posibles errores experimentales.

En la figura AIII.6 se muestran los tiempos de residencia promedio de las pruebas realizadas, en donde se aprecia la misma tendencia de disminución exponencial y después asintótica del tiempo de residencia promedio, lo que es congruente con los resultados obtenidos con los otros gaps probados en experimentación.

A III.3. Gap de 3 mm, Entrada 2.

En las siguientes figuras se muestran los gráficos de las pruebas realizadas, ahora variando a un gap de 3 milímetros de espesor, en la entrada 2 a los flujos estudiados (25-125 l/hr).

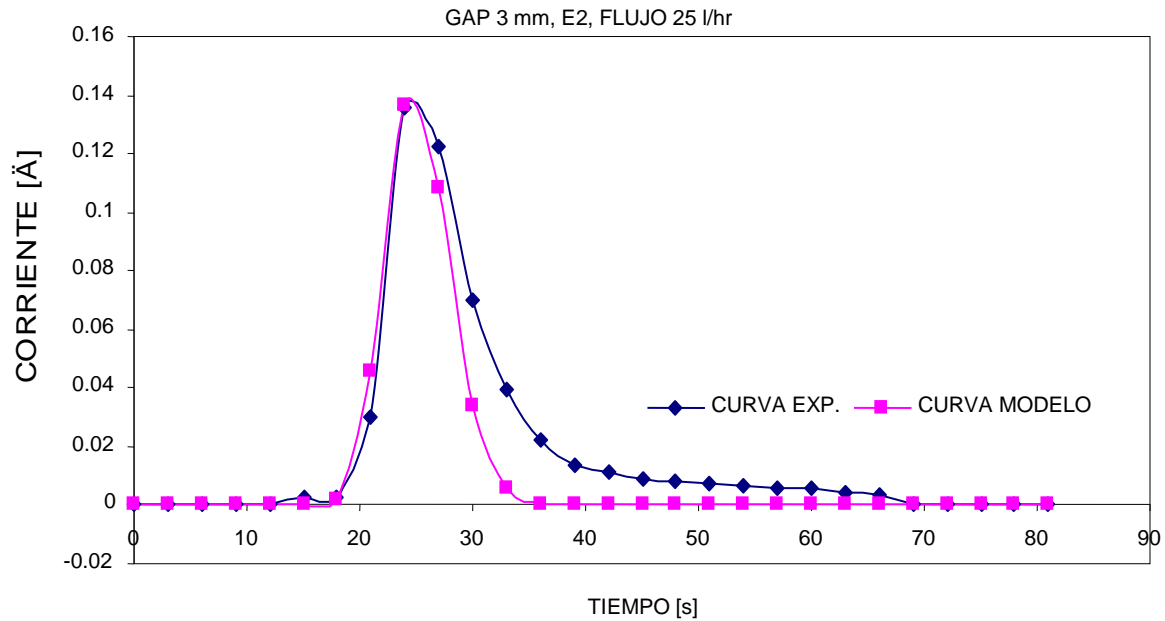


Figura AIII.13. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 2 y 25 l/hr.

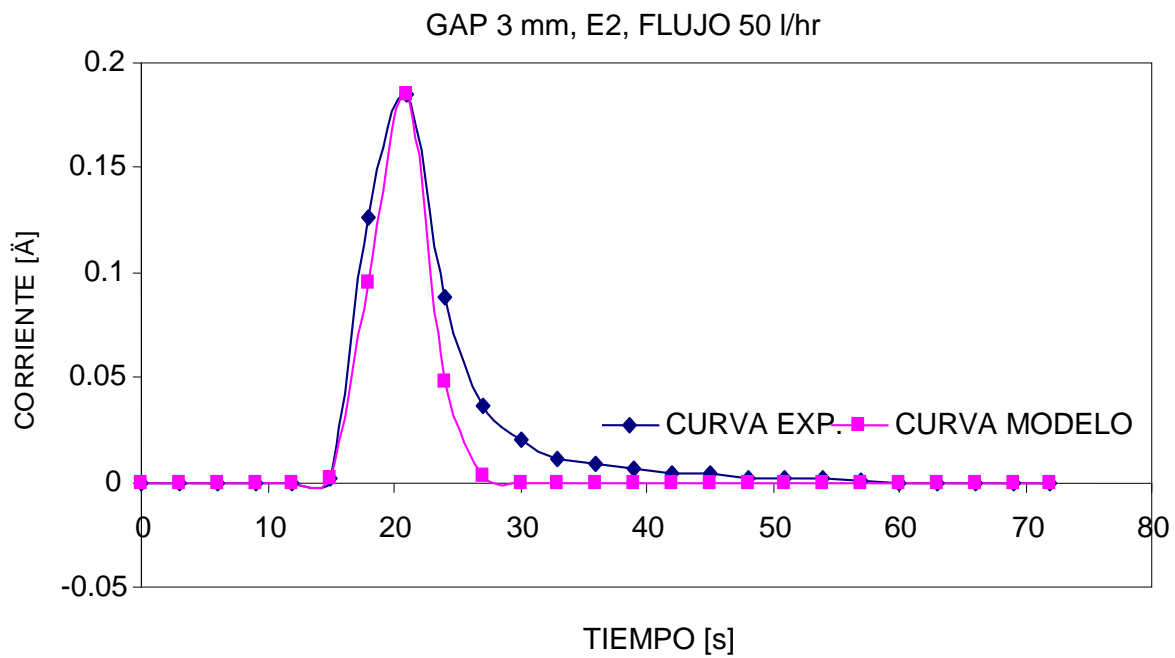


Figura AIII.14. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 2 y 50 l/hr.

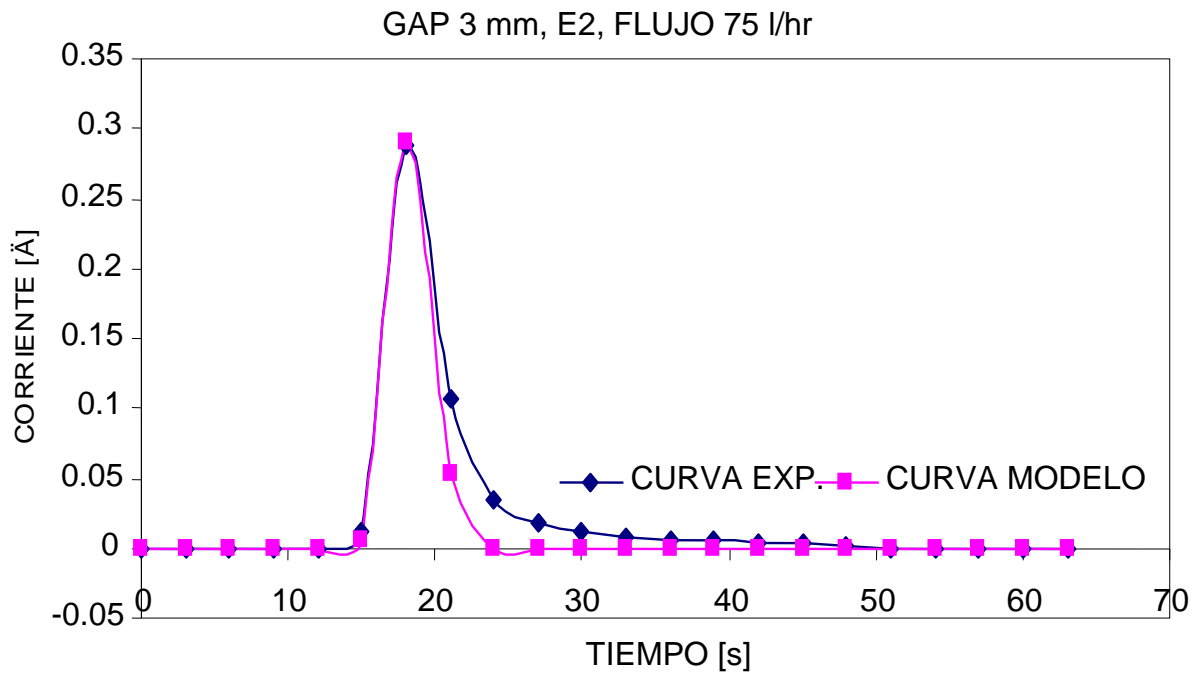


Figura All.15. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 2 y 75 l/hr.

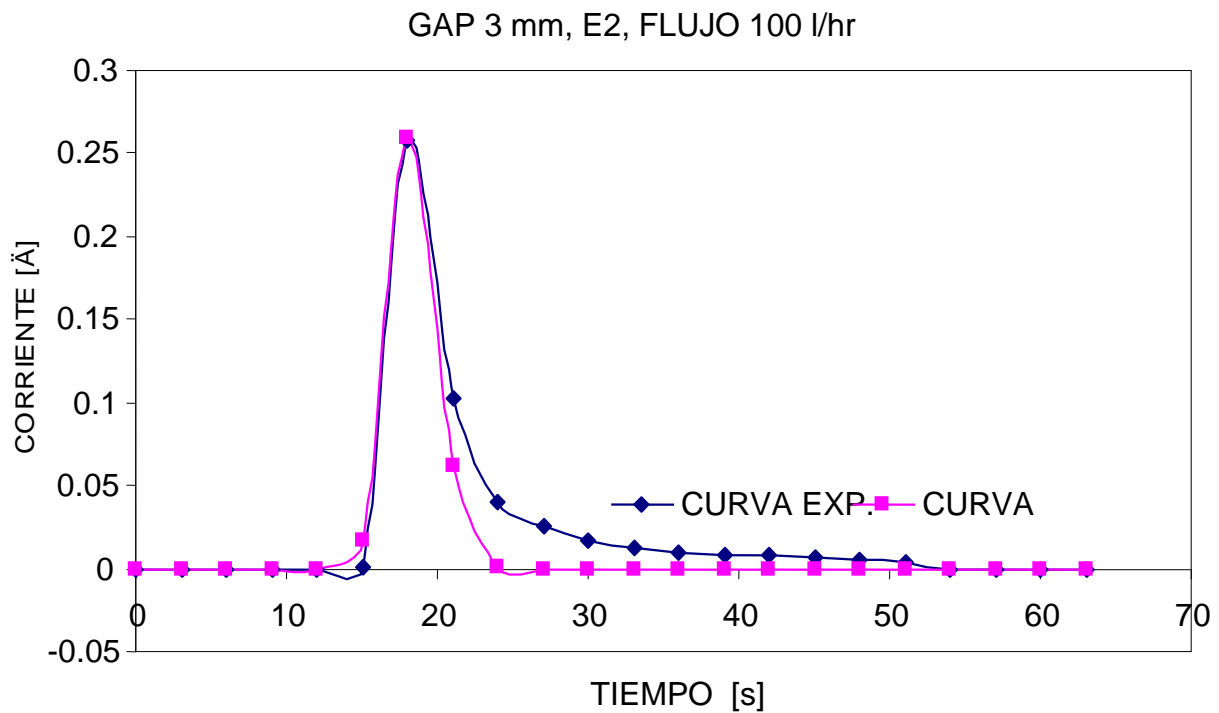


Figura All.16. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 2 y 100 l/hr.

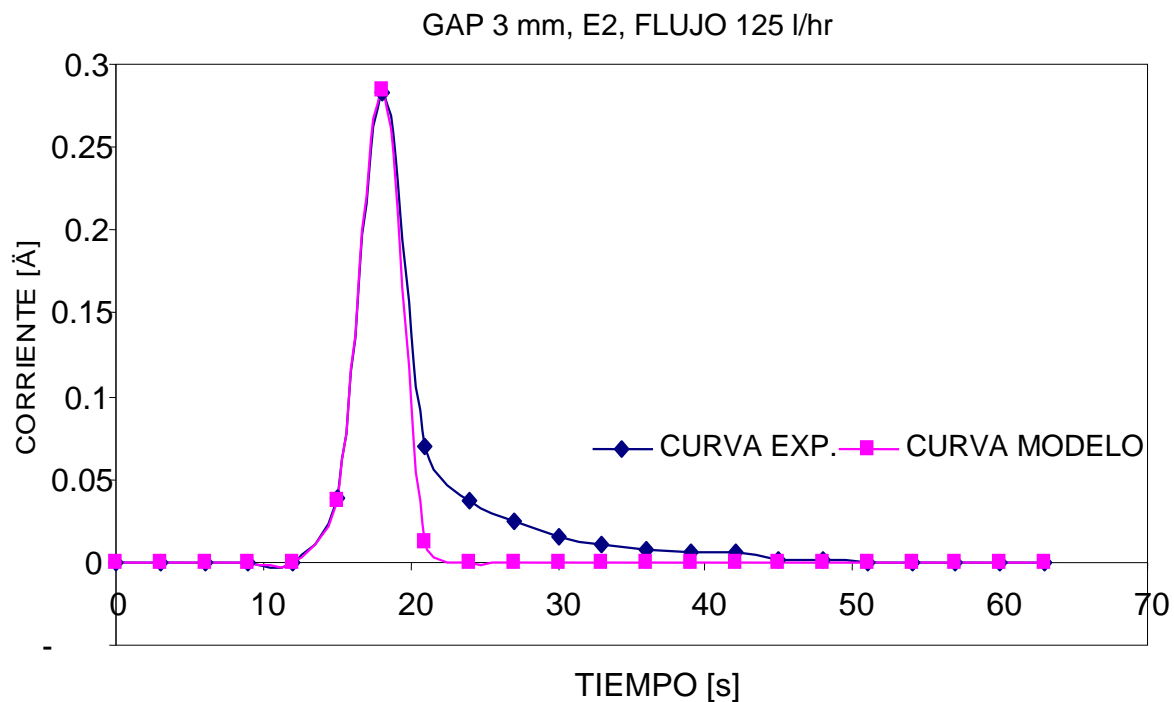


Figura AIII.17. Distribución de tiempo de residencia: gap de 3 mm, entrada 2 y 125 l/hr.

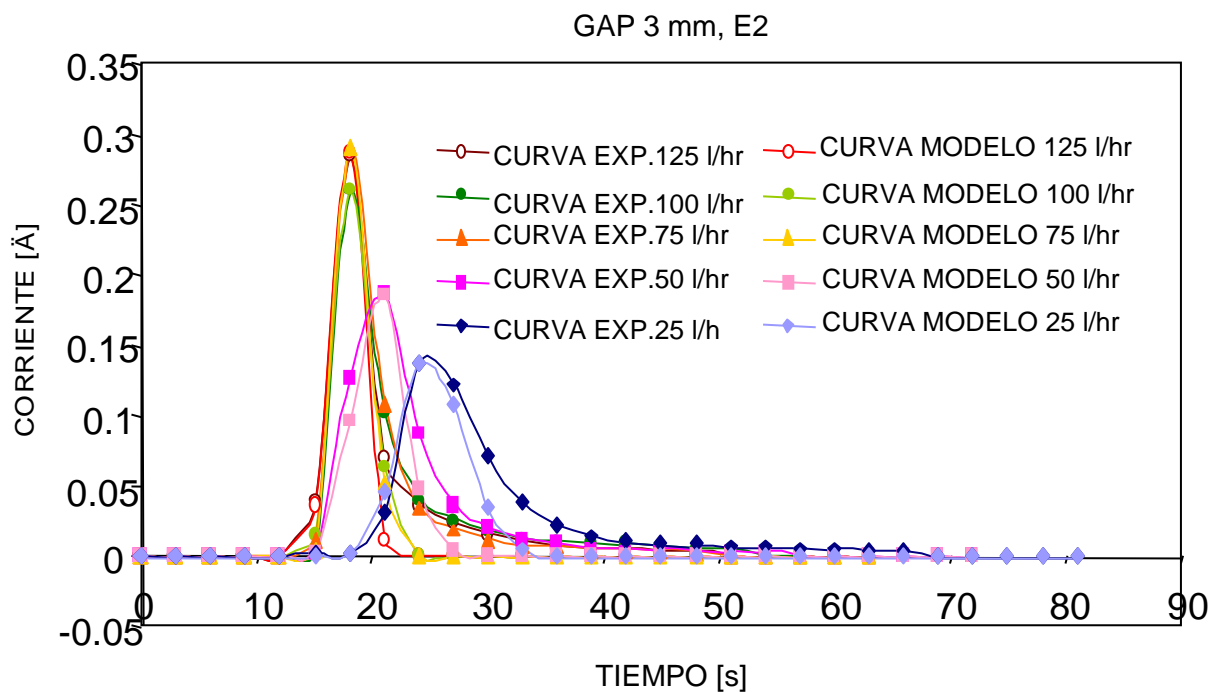


Figura AIII.18. Resultados a un gap de 3 mm, entrada 2 y 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr.

Las figuras AIII.13-AIII.17 muestran los resultados gráficos de la distribución del tiempo de residencia a 3 milímetros de gap, pero ahora en la entrada 2, en ellas se puede observar que existe una gran similitud entre la curva experimental y la curva modelo, sobre todo a flujos altos, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en la entrada 1 a estas mismas condiciones.

La figura AIII.18 denota la disminución exponencial y después asintótica del tiempo de residencia promedio, resultado ya esperado y que además concuerda con todos los resultados previamente mostrados. En la misma puede observarse que la diferencia de altura de las curvas a flujos altos son muy similares, esto quiere decir que las diferencias de tiempo de residencia promedio entre flujos de 100 y 125 l/hr son muy similares, que tarda prácticamente el mismo tiempo en salir la especie electroactiva a 100 l/hr, que a 125 l/hr.

Cabe rescatar que a estas condiciones de gap, entrada y flujo el comportamiento del fluido al interior del reactor se aproxima a un flujo tipo pistón necesario para operar en electrodiálizadores, a pesar de la pequeña zona de baja velocidad que presentan los gráficos a todas las condiciones estudiadas.

A III.18. Gap de 4.5 mm, Entrada 2.

Presentando por ultimo los resultados obtenidos a condiciones de 4.5 milímetros de gap, entrada dos y 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr. En las siguientes figuras se observan los comportamientos resultantes a las condiciones antes descritas.

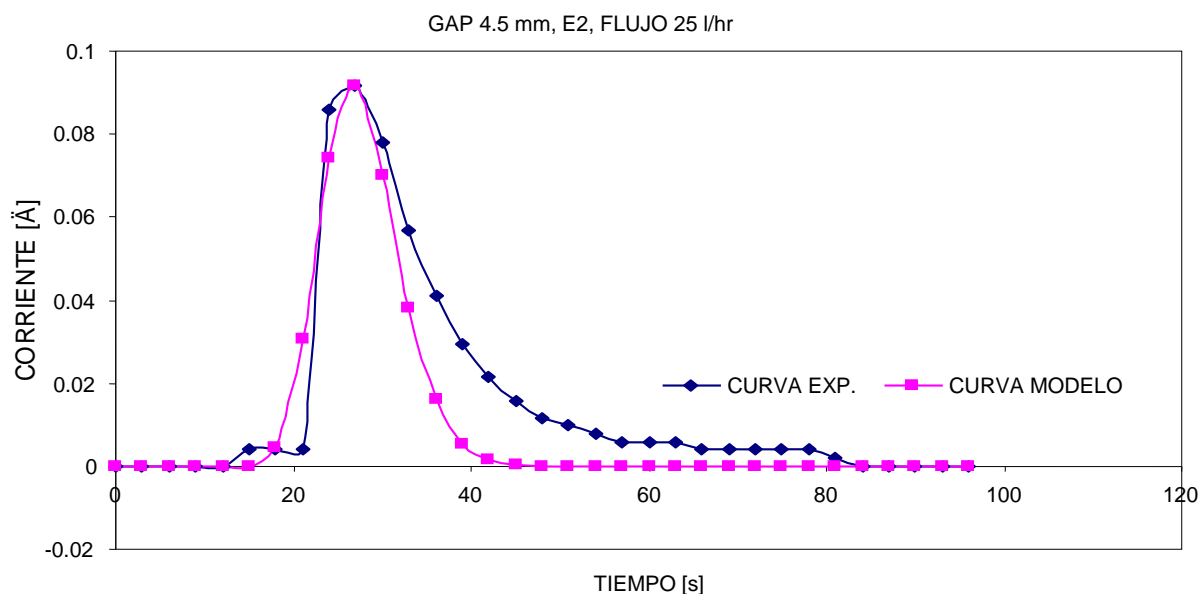


Figura A.III.19. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 2 y 25 l/hr.

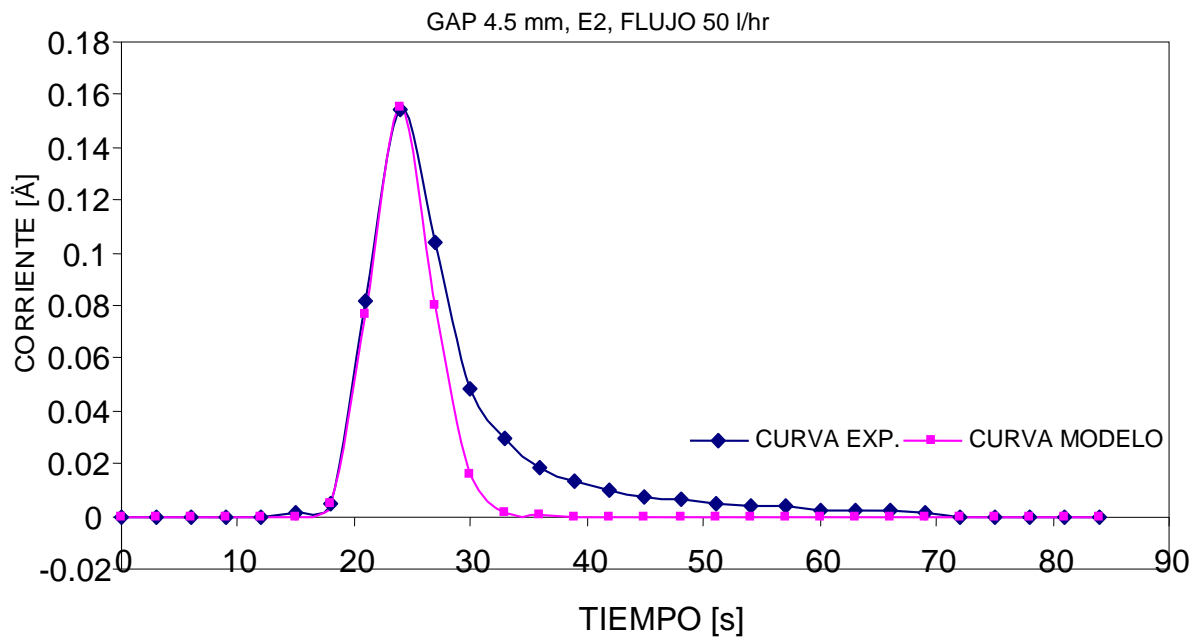


Figura A.III.20. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 2 y 50 l/hr.

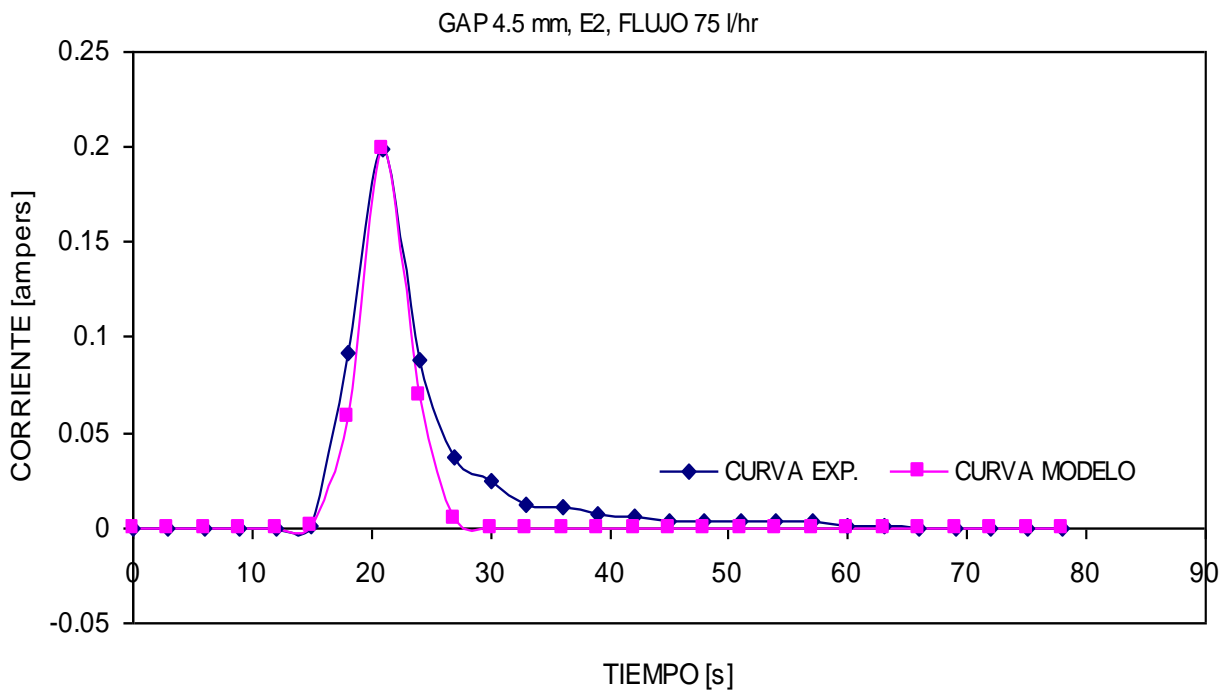


Figura A.III.21. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 2 y 75 l/hr.

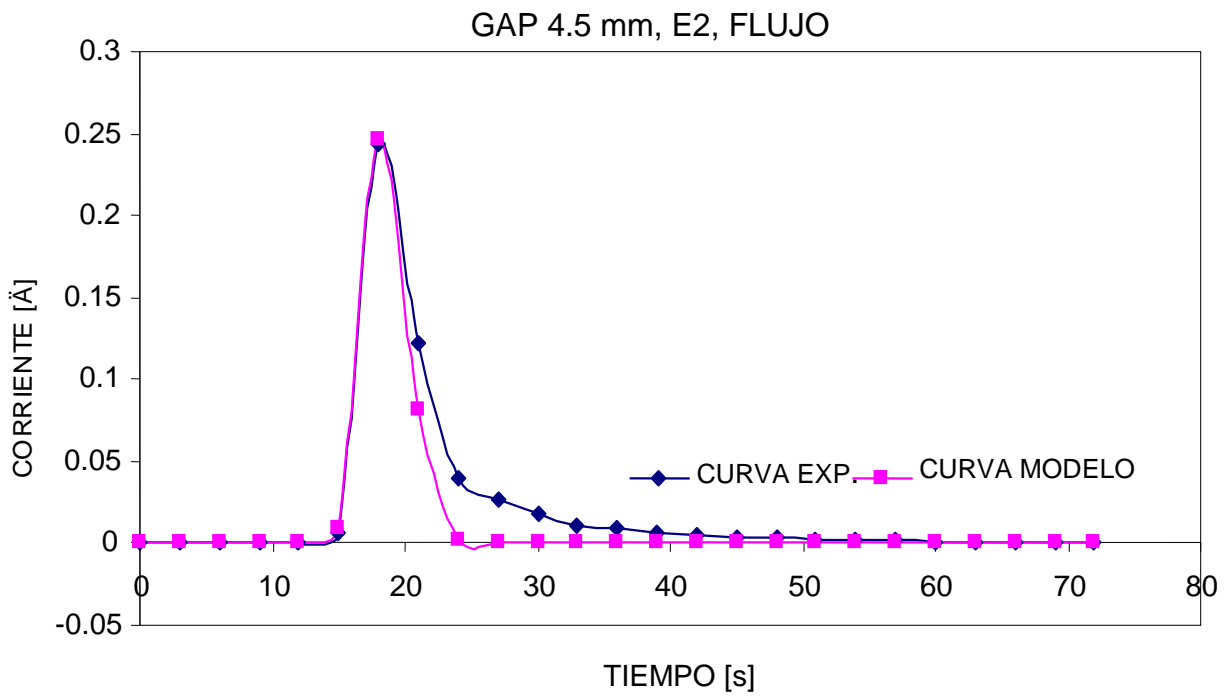


Figura All.22. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 2 y 100 l/hr

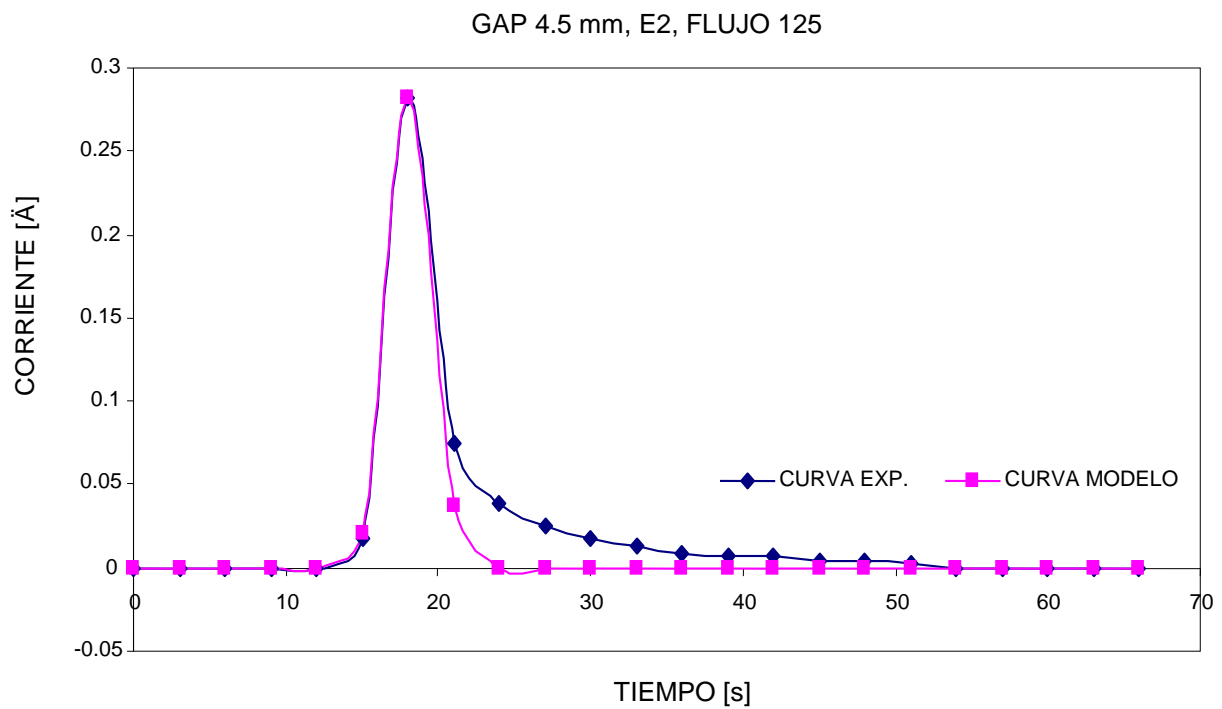


Figura All.23. Distribución de tiempo de residencia: gap de 4.5 mm, entrada 2 y 125 l/hr

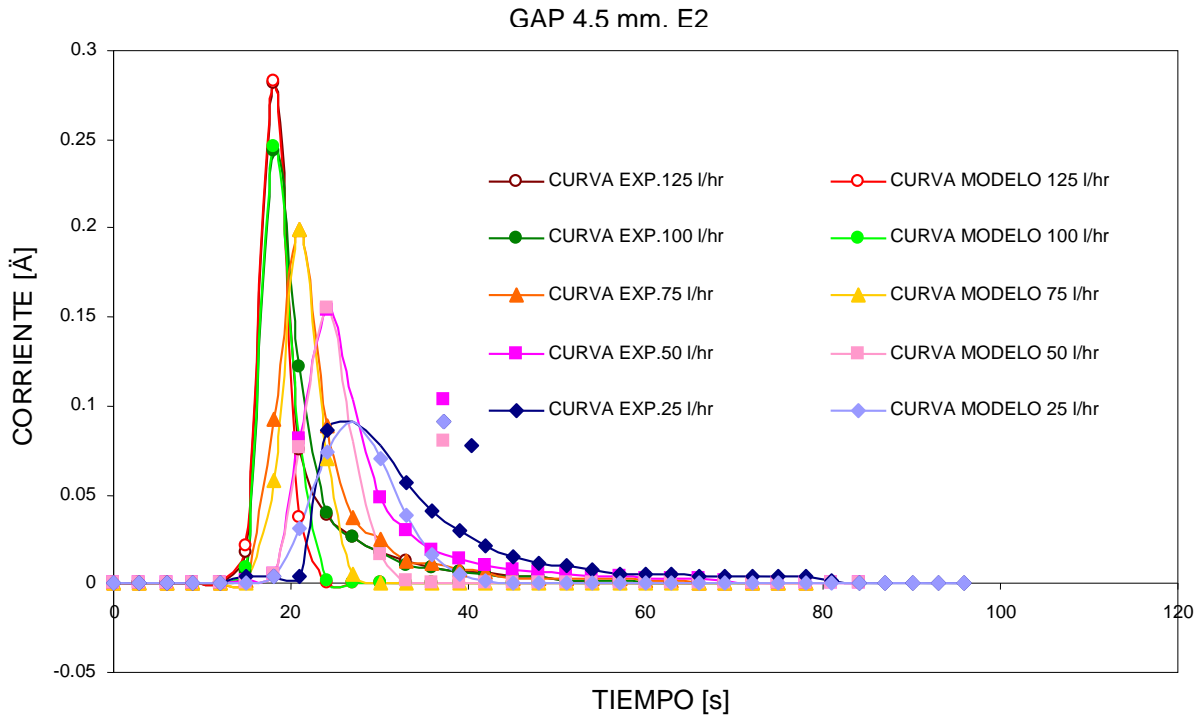


Figura AIII.24. Resultados de 4.5 mm de gap, entrada 2 y 25, 50, 75, 100 y 125 l/hr.

En las figuras AIII.19-AIII.23 se desglosan los resultados de la distribución de tiempo de residencia en las que se observa que a todas las velocidades de flujo utilizadas en el fluido tiene un comportamiento gaussiano apeándose a un flujo tipo pistón o tapón al interior del reactor predicho por el modelo de Levenspiel. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en la entrada 2 a estas condiciones, ya que los tiempos de residencia son prácticamente iguales; esto denota que la geometría del mismo es igual en las dos entradas, es decir que el ángulo de entrada es igual para los dos casos.

En estos gráficos se observa una pequeña zona de baja velocidad, siendo este comportamiento mas pronunciado a los flujos más bajos, lo cual ya había sido observado en todas las condiciones de gaps y en las dos entradas estudiadas.

Se puntualiza que en una pequeña porción de la grafica la curva experimental se aleja de la curva modelo ya observado en otras condiciones experimentales estudiadas, lo cual se atribuyo a un posible errores experimentales.

En la figura AIII.24 se describe un comportamiento del tiempo de residencia promedio, en la que primero tiene una tendencia a disminuir exponencialmente y después asintóticamente, resultado ya esperado y que además congruente con todos los resultados previamente mostrados. En la misma puede observarse que la diferencia de altura de las curvas a flujos altos son muy similares, esto quiere decir que las diferencias de tiempo de residencia promedio entre flujos de 100 y 125 l/hr son muy similares, que tarda prácticamente el mismo tiempo en salir la especie electroactiva a 100 l/hr, que a 125 l/hr.

ANEXO IV

A IV.1. Simulación del proceso de migración y proceso de difusión.

Para realizar esta simulación se utilizaron algunas expresiones tales como, la expresión para la corriente que incluye la contribución por activación y por difusión es:

$$i_{\text{dif}} = \frac{i_{\text{LC}} i_0 e^{-\alpha f \eta}}{i_{\text{LC}} + i_0 e^{-\alpha f \eta}}$$

y la corriente de migración es:

$$i_{\text{mig}} = \sigma \cdot \eta$$

donde η es el sobre-potencial y σ la conductividad de las especies.

En la figura 4.1 puede observarse que cuando la contribución por migración es pequeña la meseta difusional que indica la corriente límite puede ser apreciable, y en la figura 4.2 se observa que cuando la contribución de la corriente por migración es demasiado grande la meseta es apenas apreciable, lo que confirma la hipótesis anteriormente mencionada, que cuando el campo eléctrico es demasiado alto la meseta difusional no es apreciable, por lo que con el método utilizado de I Vs E no es posible determinar la corriente límite y es necesario utilizar otro método para determinar las corriente límite.

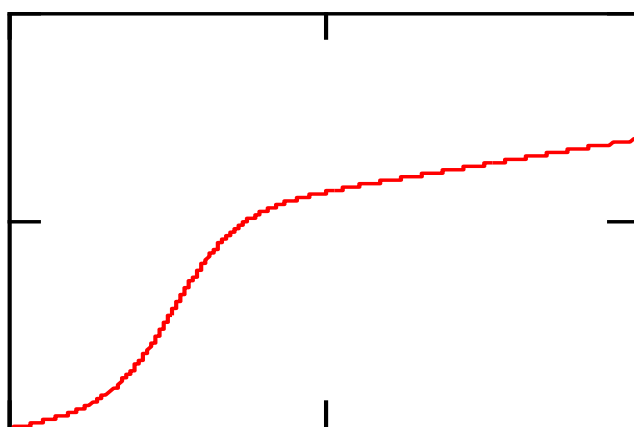


Figura AIV.1. Caso en que la contribución de la corriente de difusión es notoriamente apreciable sobre la corriente de migración.

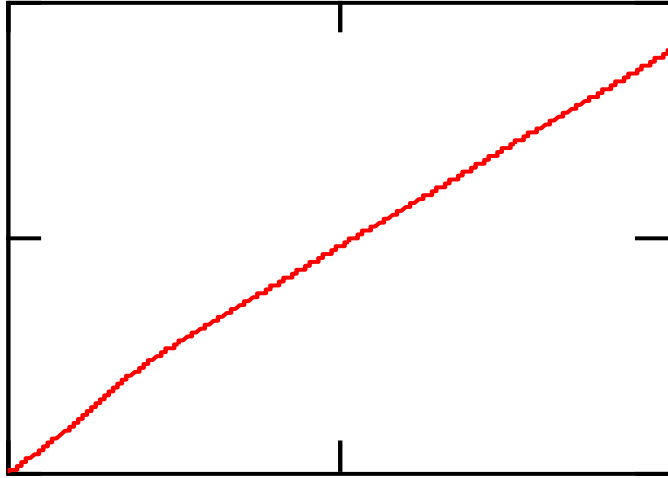


Figura AIV.2. Caso en la contribución de la corriente de difusión es apenas apreciable sobre la corriente de migración

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. A. T. Cherif, J. Molenat. *J.Am Chem.Soc.* (1997) 1069-1074.
2. A. D. Ryabtsev, N.P. Kotsupalo, V.I. Tilarenko, I. K. Igumenov, N. V. Gelfond, N. E. Feddotova, N. B. Morozova, V.A. Shipachev. *Desalination* (2001) 333-336.
3. A. Elimidaoui, F. Elhannouni, M. A. Menkouchi Sahli, L. Chay, H. Elabbassi, M. Hafsi, D. Largeteu. *Desalination* (2001)325-332.
4. A. Ivaska, A. Lewenston, in *Contemporary Electroanalytical Chemistry*. USA, 1990.
5. Aarón Rodríguez López. Tesis de Maestría. CIDETEQ. 2002.
6. Ain A. Sonin y R. F. Probst. Elsevier. **5**. (1968) 293-329.
7. Allen J. Bard y Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods*. USA, 1980.
8. American water works association. *Tratamiento del agua por procesos de membrana*. España, 1995.
9. Angélica R. Arteaga Z. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Tepic. 1999.
10. Asignaturas-Ceit, Ecología (accesado el día 10 de Marzo del 2004). Disponible en <http://www.Ceit.es/Asignaturas/Ecología>
11. C. Bengoa, A. Montillet, P. Lengenthal, J. Legrand. *J. Appl. Electrochem* **27** (1997) 1313-1322.
12. C. H. Perdomo, O. N. Casanova, V. S. Ciganda, *Agrociencia* **5** (2001)10-22.
13. C. S. Brooks. *Metal recovery from industrial waste*. USA, 1991.
14. C. Wisniewski, F. Persin, T. Cherif, R. Sandeaux, A. Grasmick, C. Gavach. *Desalination* **139** (2001)199-205.
15. Contaminación del agua. Disponible en http://carito.latcera.C1/especiales/medio_ambiente/contaminacion/c_agua.htm
16. Contaminación del agua. Disponible en <http://encarta.msn.com/enciclopedia.htm>
17. Contaminación del agua. Disponible en http://www.epagos.com/epagos_gen
18. Contaminación del agua. Disponible en <http://mx.geocities.com/hedtok/contaminación.htm1>
19. Contaminacion. Disponible en <http://www.netsalud.sa.cr/contam.htm>
20. D. D. Bryson, O.C. Boeckman. *J.Am Chem.Soc.* 29 (1) (1989) 18-19.
21. D. Pletcher, F. C. Walsh. *Industrial Electrochemistry*. Italia, 1982.
22. El mundo y salud (accesado el día 12 de Marzo del 2003) Disponible en <http://elmundosalud.elmundo.es/elmundosalud>
23. Elsevier. *Environment oriented electrochemistry*. Países bajos, 1994.

24. Epidemiology. Disponible en <http://ije.oupjournals.or/>
25. F. Goodridge y K. Scott. Electrochemical process engineering. USA, 1995.
26. F. H. Meller, E.P. Geishecker, L. R. Siwak, M.M. Cuzzi. *Manual of water supply practices: Electrodialysis and electrisíntesis reversal*. American Water Works Association., USA, 1995.
27. F. Schwager, P. M. Robertson, N. Ibl, *Electrochim Acta* 25 (1980) 1655-1665.
28. Fleischmann et al. Journal of applied electrochemistry. **9**. (1979) 437-444.
29. Gerard Kiely. Ingeniería Ambiental. *Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de digestión*. 1999.
30. H. Strathmann. Electrodialysis, Desin and Cost Estimates, in W. S. Winston, K. K. Sirker, Von Nostrand Reihald "Membrane Handbook. New York, 1992.
31. Harry M. Freeman. Manual de prevención de la contaminación industrial. México, 1998.
32. Henze, et al. Wastewater treatment. Alemania, 1997.
33. Hong-Joo Lee, F. Sarfert, H. Strathmann, Seung-Hyeon Moon. *Desalination* **142** (2002) 267-286.
34. Hong-Joo Lee, Sunk-Jung Oh, Seung-Hyeon Moon. *Water Reserch* **37** (2003) 1091-1099.
35. I.N. Justinijanovic y M. Fleischmann. Journal of applied electrochemistry. 1980 (143-149).
36. J. David Genders, Nurman L. Weinberg. Electrochemistry for Cleaner Environment. New York, 1992.
37. J. M. Costa, Fundamentos de Electródica Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones. España, 1981.
38. J. Judd et al. Chapman y Hall. (1993) 1117-1124.
39. J. R. Ochoa G. Electrosíntesis y electrodiálisis. España, 1996.
40. J. Weber. Phisicochemical procesos. USA, 1972.
41. Janet Ledesma. Tesis de Maestria. CIDETEQ. 2004
42. Japie J. Schoeman, Modelosde selctividad en Electrodiálisis, en Joel Mallavialle, Peter E. Odendaal, Mark R. Wiesner, "Tratamiento de Agua por Procesos de Membranas" *Principios, procesos y aplicaciones*. España, 1998.
43. Joel Mallavialle, Peter E. Odendaal, Mark R. Wiesner, La incidencia de las membranas en el tratamiento del agua y de las aguas residuales, en Tratamiento del Agua por Procesos de Membranas "*Principios, procesos y aplicaciones*". España, 1998.

44. K. B. Bischoff y O. Levenspiel. Chemical engineering science. **17**. 1962 (245-255).
45. K. B. Bischoff y O. Levenspiel. Chemical engineering science. **17**. 1962 (257-264).
46. K. Rajeshwar y J. Ibáñez. Environmental electrochemistry. USA, 1997.
47. Laurence Smith, Jeffrey Means, Edwin Barth. Recycling and Reuse of Industrial Wastes. EUA, 1995.
48. Librys (accesado el día 16 de Marzo del 2004) disponible en <http://www.librys.com/problemasdequimica/nitratos.htm1>
49. Luz Angélica Ramírez González. Tesis de Licenciatura. CIDETEQ. 2002.
50. Merith Esperanza Hernández Mendoza. Tesis de Licenciatura. CIDETEQ. 2002.
51. Metcalf & Eddy. Ingeniería de aguas residuales. México, 1996.
52. Michael H. Gerardi. Nitrification and desnitrification in the Activated Sludge process. New York. 2002.
53. Miliarium, Monografías (accesado el día 10 de Marzo del 2004) disponible en <http://www.miliarium.com/Monografías/Nitratos>
54. Módulos de electrodiálisis. Disponible en <http://ionic.com>
55. N. Masuko et al. Electrochemical technology. Japón, 1996.
56. Nalco. Manual del agua. México, 1989.
57. Nitratos. Disponible en <http://www.iica.org.uy/p2-17-pon3.hrm>.
58. Nitratos. Disponible en <http://drinkinwater.utah.gov/documents/compliance/public-notice-templates/1-spanish-Nitrate.wpod>.
59. Nitratos. Disponible en <http://rincondelvago.com/contpornitratos-en-lasgaus-subterranas>
60. Nitratos. Disponible en <http://nitrate.com/nitrate.htm>.
61. Nitratos. Disponible en <http://conganas.tripod.com/lin040902.htm>.
62. Nitratos. Disponible http://criecv.org/es/proyectos/pag_agua/nitratos.htm1
63. Nitratos. Disponible en <http://gemini.uddistrital.edu.com/comunidad/grups/fluoreciencia/calidadweb/call4>
64. Nitratos. Disponible en <http://www.cricyt.edu.or/enciclopedia/terminos/contamNitri.htm>
65. O. Levenspiel. Chemical reaction engineering. USA, 1972.
66. Oropeza, T. Mercedes et al. Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos. Universidad autónoma metropolitana. México, 2000.
67. P. Legentilhomme et al. Journal of applied electrochemistry. **19**. 1989. (263-270).

68. P. N. Cheremisinoff. Water treatment and waste recovery. USA, 1993.
69. P. Sistat et al. Journal of applied electrochemistry. **27**. 1997 (65-70).
70. Pankaj M. Shan y John F. Scamehorn. Industrial engineering science. **26**. 1987 (269-277).
71. Patente U. S. 4871431.
72. Patente U. S. 5376250
73. Procesos de separación. Disponible en <http://esles/invest.com>
74. R. A. Day, A. L. Underwood. Química Analítica Cuantitativa. 1989.
75. R. Audinos et al. Journal of membrane science. **76**. (1993) 147-156.
76. R. Audinos. Chemical engineering. **38** No. 3. (1982) 431-438.
77. R. Audinos. Journal of applied electrochemistry. **27**. (1986) 143-154.
78. R. Audinos. Techniques Del 'Ingenieur Separation e 'électrochimiques.
79. R. H. Perry et al. Manual del ingeniero quimico. México, 1992.
80. R. J. Macdonald, in Impedance Spectroscopy Emphazing Solig Materials Sand Systems. USA, 1987.
81. R. S. Ramalha. Tratamiento de aguas. Barcelona, 1996.
82. S. Stucki. Process technologies for water treatment. USA, 1988.
83. Saravanamuthu Vigneswaran y Roger Ban Aim. USA, 1989. Water, wastewater and slugge filtration. USA, 1989.
84. Shun Dor Lin. Water and Wastewater Calculations Manual. 2001.
85. T. A. Davis. Applied electrodialysis. USA, 1999.
86. T.A. Davis, J.D. Genders, D. Pletcher. *Afirst course in ion permeable membranes*. Alresford Press Ltd., Great Britain, 1975.
87. Thomas T. Shen. Industrial pollution prevention. USA, 1999.
88. T. S. Sorensen, Interfacial Electrodynamics of membranes and Polymer Films, in Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes, Vol 79. New York, 1999.
89. Uri Zaller, Marcel Denker. Groundwater Contamination and Control. New York. 1994.
90. W. S. Wu, G. P. Rangaiah, H. Fleischmann. *J. Appl. Electrochem* **23** (1993) 113-119.
91. W. W. Focke, *Electrochim Acta* **28** (1983) 1137-1146.

