
**“ESTUDIO VIRTUAL DE UN REACTOR
ELECTROQUÍMICO Y SU PERSPECTIVA PARA LA
PURIFICACIÓN DE EFLUENTES CON FOSFATOS”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. MARCOS FERNANDO RODRIGUEZ ORDOÑEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

07 DE DICIEMBRE DEL 2018

**Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
en
Electroquímica**

REALIZADO POR:

I.Q. MARCOS FERNANDO RODRIGUEZ ORDOÑEZ

DIRIGIDA POR:

**Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe en Co-Dirección con el
Dr. Germán Orozco Gamboa**

SINODALES

Dr. Germán Orozco Gamboa
Presidente

Firma

Dr. Fabricio Espejel Ayala
Secretario

Firma

M. en C. Jesús Cárdenas Mijangos
Vocal

Firma

Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe
Suplente

Firma



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de:

Dr. Fernando Felipe Rivera Iturbe en Co-Dirección con el Dr. Germán Orozco Gamboa.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1	1
CONCEPTOS GENERALES ACERCA DEL ÁCIDO FOSFÓRICO	1
1.1 LA IMPORTANCIA DEL ÁCIDO FOSFÓRICO.	1
1.2 PROBLEMAS AMBIENTALES DE LA INDUSTRIA DE LA ROCA DE FOSFATO.	2
1.3 MÉTODOS PARA PRODUCIR ÁCIDO FOSFÓRICO DE PROCESO HUMEDO.	4
1.4 LA NATURALEZA DE LAS IMPUREZAS EN EL ÁCIDO FOSFÓRICO-HÚMEDO.	7
CAPÍTULO 2	9
MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO FOSFÓRICO	9
2.1 MÉTODOS INDUSTRIALES DE PURIFICACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO OBTENIDO POR EL PROCESO DE VÍA HÚMEDA.	9
2.2 ESTUDIOS ACADÉMICOS SOBRE LOS MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE ACIDO FÓSFORICO DEL PROCESO OBTENIDO VÍA HÚMEDA.	13
2.2.1 ESTUDIOS DE MÉTODOS NO ELECTROQUÍMICOS PARA LA PURIFICACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO.....	15
CAPÍTULO 3	33
ESPECIACIÓN DE FOSFATOS	33
3.1 INTRODUCCIÓN	33
3.2 DIAGRAMAS DE PREDOMINIO DE ESPECIES DE FOSFATOS	37
CAPÍTULO 4	52
SIMULACIÓN BÁSICA DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS PARA PURIFICAR FOSFATOS	52
4.1 TEORÍA.....	52
4.1.1 CONDICIONES DE CONTORNO EN LA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS..	53
4.1.2 POTENCIAL ELÉCTRICO Y DISTRIBUCIONES DE CORRIENTE ELÉCTRICA.	57
4.1.3 ECUACIONES DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE ELÉCTRICA.	58
4.1.4 CONDICIONES LÍMITE O DE FRONTERA DEL ELECTROLITO FUERA DE LA MEMBRANA.	61
4.2 METODOLOGÍA.....	62
4.3 RESULTADOS	63
CAPÍTULO 5	67

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	67
5.1 CONCLUSIONES DEL TRABAJO.....	67
5.2 PERSPECTIVAS.....	68
REFERENCIAS.....	69
APÉNDICE A	76
REFERENCIAS DE 1974 A 2015 USADAS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA FIGURA 2.3 Y 2.4.....	76
APÉNDICE B	87
ELECTRODIÁLISIS	87
APÉNDICE C	88
DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE PRIMARIA.....	88
DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE SECUNDARIA.....	89
DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE TERCIARIA.....	89

RESUMEN

Alrededor de 181 millones de toneladas de roca de fosfato fueron comercializadas en el 2012 y el ácido fosfórico es el segundo ácido más producido después del ácido sulfúrico. Por lo tanto, hay gran número de estudios acerca del ácido fosfórico y su proceso de producción a partir de roca de fosfato. Los diversos métodos de purificación del ácido fosfórico, fueron clasificados como electroquímico, no electroquímico y electrostático. Con base en 193 publicaciones revisadas se obtuvo un panorama amplio y diverso sobre estos métodos, y se cuantificó que sólo el 8.81 % son métodos electroquímicos. En la industria el método de purificación utilizado es la extracción con disolventes y en la académica sigue siendo el método más estudiado. Podemos afirmar que la comparación de métodos es difícil, ya que no existe una materia prima de referencia para todos y los parámetros reportados son muy diversos. La importancia del tema se demuestra con el aumento a 9 publicaciones por año en la primera década del siglo XXI. De la revisión de la amplia literatura se concluyó que existe la gran necesidad de conocer la especiación de las impurezas en el ácido. Por lo que contribuyó con la presentación de diagramas de especiación, donde se observa que la formación de dímeros limita el proceso electroquímico. Los cationes pueden eliminarse del ácido en valores cercanos a un pH -0.25. Por otra parte, la evaluación de conductancia indica claramente que el proceso de concentración o de desalado en electrodiálisis, debe de considerar una concentración, de ácido fosfórico, de 6 Molar como referencia. El conocimiento de la conductancia del ácido fosfórico es esencial en electroquímica, y se identificaron tres regiones: 1) concentraciones menores a 1 molL^{-1} ; 2) una región intermedia de concentraciones, entre 1 molL^{-1} a 6 molL^{-1} ; 3) región de concentraciones mayores a 6 molL^{-1} . El grupo inició el proceso de análisis computacionales mediante la resolución de ecuaciones en los dominios de una celda de electrodiálisis, donde se desaliniza $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. El potencial aplicado se distribuye en cada dominio siendo los mayores cambios de potencial dentro de las membranas.

ABSTRACT

Around 181 million tons of phosphate rock were commercialized in 2012 and phosphoric acid is the second most produced acid than sulfuric acid. There is a large number of studies on phosphoric acid and its production process from phosphate rock. The various methods of phosphoric acid purification have been classified as electrochemical, non-electrochemical and electrostatic. Based on 193 publications reviewed in this document, a broad overview of these methods was obtained. Focusing on the electrochemical methods (which are only 8.81% of the total of these), a simulation was carried out for its introduction to the application in electrochemical engineering. It can be said that the comparison of methods is difficult, and that there is no reference raw material for all the parameters. The importance of the subject is demonstrated by the increase to 9 publications per year in the first decade of the 21st century. From the review of the extensive literature it is concluded that there is a great need to know the speciation of impurities in the acid. What refers to the presentation of speciation diagrams, where it is observed that the formation of dimers limits the electrochemical process. The cations can be removed from the acid at values close to pH -0.25. On the other hand, the evaluation of the conductivity clearly indicates the concentration process or the development in electrodialysis, a concentration of phosphoric acid of 6 Molar should be considered as a reference. Knowledge of the behavior of phosphoric acid is essential in electrochemistry, and three regions were identified: 1) concentrates less than 1 molL⁻¹; 2) an intermediate region of concentrations, between 1 molL⁻¹ to 6 molL⁻¹; 3) region of concentrations greater than 6 molL⁻¹. As part of the perspectives for this work, a basic simulation of an electrodialysis cell was carried out with COMSOL multiphysics software, in which a scheme of two diluted channels at the ends and one concentrated in the center separated by ion exchange membranes are presented, where sodium triphosphate (Na₅P₃O₁₀) is desalinated, in the present text it is reported that the potential has been distributed in each of the domains finding the biggest changes within the membrane.

Agradecimientos.

Quiero agradecer a CONACYT por el apoyo económico recibido.

Al CIDETEQ por otorgarme una oportunidad que nunca había tenido.

A la Dra. Julieta Torres porque me abrió las puertas al centro de investigación.

A mi asesor el Dr. Fernando Rivera por todo su apoyo y paciencia, sobre todo por haberme enseñado a ser un mejor ser humano.

A mi co-asesor Dr. German Orozco Gamboa por su guía y por sus sabios consejos.

A mi hermana Rosy quien nunca me dejó solo.

A Rebeca Banda por todo lo que invirtió en mí, aun cuando yo no escuchaba.

A David Eduardo Sánchez Campos, por más de lo que puedo escribir aquí.

A mis amigos (Marañón, Guadalupe, Mateo), por hacerme sentir acompañado en una ciudad extraña.

A mis compañeros de Maestría por ser el mejor espejo de vida.

A todos mis Maestros por su calidad de enseñanza.

A Rosa Camacho, por soportar estos años de quejas y berrinches y por no rendirse conmigo.

En especial a mi madre, por haber sido el combustible de mi existencia y seguirlo siendo.

CAPÍTULO 1

CONCEPTOS GENERALES ACERCA DEL ÁCIDO FOSFÓRICO

1.1 LA IMPORTANCIA DEL ÁCIDO FOSFÓRICO

La producción mundial de ácido fosfórico impuro ascendió a 42.4 millones de toneladas de P_2O_5 en el 2005, 34.2 millones de toneladas de ácido P_2O_5 en el 2006 y 5.7 millones de toneladas de P_2O_5 en el 2010, La tendencia alcista fue la esperada de acuerdo con Liu y Villalba. [1-2]. Considerando un incremento anual del 2 % se puede esperar en el futuro inmediato que el consumo mundial de roca de fosfato se acerque a los 214 millones de toneladas por año. El ácido fosfórico puede ser usado en la producción de fertilizantes (86%), comida fosfatada (6%), y sales alimenticias y técnicas (7%) y otros usos como dispositivos electrónicos y celdas de combustible ($\leq 1\%$). Se estimó que el 75-80% de los elementos traza (concentración menor de 100 partes por millón), presentes en la roca no son eliminados en el proceso de producción, y en consecuencia se vuelven parte del fertilizante fosfatado [3-10]. La pureza de los ácidos fosfóricos se establece de acuerdo a su concentración de impurezas, y los siguientes grados de pureza están comercialmente disponibles: ácido de grado técnico; ácido de grado alimenticio; ácido de grado farmacéutico; ácido de grado analítico; grado electrónico. La tabla 1.1 enlista el contenido de impurezas tolerable para cada grado. El uso más común del ácido fosfórico grado alimenticio es en refrescos de cola, por ejemplo, en México el consumo de bebidas gaseosas es de 119 L por persona por año y si cada litro de refresco contiene 0.5 mL de ácido fosfórico grado alimenticio, se obtiene un promedio de consumo anual de 59.5 mL de ácido fosfórico grado alimenticio por persona. Las rocas de fosfato son producidas en 40 países y las principales fuentes están localizadas en Marruecos y Sahara occidental, Túnez, Egipto, Iraq, Argelia, Brasil, Israel, Siria, Sudáfrica, Jordania, Australia, Senegal, Estados Unidos, China, India, Togo, Canadá y Rusia [6]. Es importante mencionar que el fertilizante se produce actualmente a partir de recursos no renovables como las rocas de fosfato y, en consecuencia, se especula que se producirá un total agotamiento de la roca lo que

aumentará excesivamente los costos de producción, al tenerse que utilizar otras fuentes de fosfato [5]. Existen varios estudios sobre la posibilidad de un agotamiento del recurso de la roca fosfática con opiniones muy divergentes [5].

Tabla 1.1. Contenido de impurezas de diferentes grados de ácido fosfórico. Ácido grado farmacéutico AGF; Ácido grado alimenticio AGAL; Ácido grado analítico AGA; Ácido grado técnico AGT; Grado electrónico GE. (% en peso en agua).

Componente	Grados de ácido fosfórico				
	AGT	AGAL	AGF	AGA	GE
H ₃ PO ₄ %w/w	85.0%	85.0%	85.0%	86.0%	85.0%
P ₂ O ₅ % w/w	61.6%	61.6%	61.6%	62.0	61.6%
Concentración					
ppm					
Ca	80 máx.				
Metales pesados	≤10.0	≤5.0	≤5.0	≤2.0	≤2
F ⁻	100.0	10.0	10.0	10.0	
NO ₃ ⁻	20.0	5.0	5.0	5.0	
SO ₄ ²⁻	200.0	100.0	50.0	20.0	

1.2 PROBLEMAS AMBIENTALES DE LA INDUSTRIA DE LA ROCA DE FOSFATO

El ciclo del uso del fósforo en la agricultura moderna establece las siguientes etapas: minería, la producción de fertilizantes, la aplicación de fertilizantes a los suelos agrícolas, la recolección de cultivos, el procesamiento de alimentos, el consumo de alimentos por animales y seres humanos, la excreción y la recirculación al sistema alimentario [4]. En cada paso, existe la posibilidad de fugas de los sistemas industriales a su entorno, lo que daña los entornos naturales. Liu [1-2] comentó que la pérdida neta del fósforo de las tierras de cultivo es aproximadamente la mitad del fósforo extraído anualmente en el mundo. De acuerdo con Cordell [4], cada tonelada

de fosfato procesado a partir de roca de fosfato genera 5 toneladas de sulfato de calcio insoluble (fosfoyeso), con lo cual se tiene el riesgo de fuga de este material al agua subterránea. La producción de fertilizantes a partir de roca de fosfato implica contaminantes de metales pesados y emisiones de carbono significativas. Hay algunas rocas de fosfato que contienen radionucleidos de Torio y Uranio y otros varios metales pesados. Entonces, si la roca de fosfato no purificada se aplicará directamente a los suelos, estos metales serán distribuidos a suelos agrícolas, arriesgándose a la sobreexposición a humanos y animales [2]. Por ejemplo, Acosta [7] mide la concentración de metales pesados (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) presentes en suelos agrícolas de Mezquital (México) en niveles, que aún no son tóxicos para los humanos, pero que se tienen que estar monitoreando continuamente. Por otra parte, Conceição [10] comentó que en Brasil los radionucleidos procedentes de los fertilizantes fosfatados, aún no representan un peligro para el ecosistema ni para la salud humana. Sin embargo, es importante monitorear las variaciones en las concentraciones de áreas particulares cuando el uso del fertilizante es muy intenso.

Debe tenerse en cuenta que el futuro contenido de fósforo decreciente en las rocas de fosfato produce simultáneamente un aumento en las concentraciones de metales pesados [5]. Está claro que será necesario abordar la reducción de la concentración de metales pesados en la roca de fosfato, y este tema motiva el presente estudio.

Otro aspecto relevante a considerar, además de las fugas de contaminantes al medio ambiente, es la energía utilizada para producir los fertilizantes, la cual se tiene que realizar de manera eficiente; por ejemplo, la energía necesaria para transportar millones de toneladas de fertilizantes de fosfato de la mina al lugar de uso, lo que implica un costo energético que debe ser minimizado. Por lo tanto, existe la necesidad de reevaluar el uso de energía para la producción de fósforo. El uso de la energía mediante procesos electroquímicos eficientes, en el proceso de purificación de fosfatos motiva nuestro estudio.

El fósforo es indispensable para la seguridad alimentaria; por lo tanto, es esencial crear la tecnología eficiente para el reciclaje de los fosfatos. Las revisiones de Liu [3], Cordell [4], Van Vuuren [5] amplían la información de los flujos mundiales de

fósforo a través de las actividades humanas. En particular, en 1998, el informe de la Asociación Internacional de Fertilizantes [1] recopiló un conjunto de buenas prácticas ambientales para la industria de fertilizantes. Además, el informe proporciona la dirección futura de la investigación para encontrar una solución viable a los problemas de impurezas. En este sentido, desde 1998, la industria de fertilizantes y la academia han intentado desarrollar procesos de separación de metales pesados. El capítulo 2 contribuye con una revisión de diversos estudios, concluyendo con que algunas propuestas de procesos de separación muestran serias limitaciones, con respecto al costo y consumo de energía. Este escenario motiva este estudio de métodos alternativos para la purificación de ácido fosfórico. Los desafíos más importantes de la tecnología del fósforo son responder a la creciente demanda para actividades agrícolas sin agotar los recursos minerales de fosfato y simultáneamente no afectar la calidad del agua superficial.

1.3 MÉTODOS PARA PRODUCIR ÁCIDO FOSFÓRICO DE PROCESO HUMEDO

Este ácido se fabrica utilizando dos procesos diferentes: proceso térmico y húmedo. En el proceso térmico, el ácido fosfórico se produce inicialmente mediante la reducción de la roca de fosfato, seguido por una oxidación e hidratación. El proceso húmedo implica la reacción de la roca de fosfato con un ácido sulfúrico, nítrico o clorhídrico para producir ácido fosfórico en bruto, que puede contener impurezas inorgánicas y orgánicas que varían según el depósito de mineral [6]. Aproximadamente el 90% del ácido fosfórico producido en todo el mundo se obtiene a partir del ácido fosfórico en proceso húmedo (WPA por sus siglas en inglés) derivado de la digestión ácida. Para producir ácido fosfórico por proceso húmedo, la roca de fosfato concentrada se hace reaccionar con el ácido (generalmente ácido sulfúrico) para formar cristales de sulfato de calcio dihidratado. La principal reacción es la siguiente:



La reacción (1.1) es exotérmica y produce la formación de una capa insoluble de sulfato de calcio (yeso) sobre las partículas de fosfato.

Para evitar la capa insoluble, es necesaria una alta recirculación. La filtración separa el sulfato de calcio sólido del ácido fosfórico. El producto de la reacción (1.1) o reacciones similares es el denominado ácido fosfórico húmedo (AFH), sin embargo, se producen diferentes tipos de ácido fosfórico en varias plantas de fertilizantes. Las condiciones de operación, como la temperatura y la concentración de ácido, producen diferentes cantidades de moléculas de agua unidas con sulfato de calcio deshidratado (2 moléculas), hemihidrato (1/2 molécula) y anhídrido (0 moléculas). La concentración del ácido grado comercial es generalmente 10-11 M y contiene aproximadamente 50-55% P_2O_5 con una gravedad específica en el rango de 1.55-1.6.

La Figura 1.1 es un diseño esquemático básico del proceso de producción de AFH y el diagrama ilustra dónde se pueden eliminar algunas impurezas a través de la filtración. El flujo de entrada contiene roca, ácido sulfúrico, agua e impurezas. Las etapas de filtración son realizadas para separar el yeso sólido del ácido fosfórico. En las etapas posteriores de filtración y concentración, se eliminan más impurezas. Sin embargo, varias impurezas no se eliminan en estas etapas y permanecen en el ácido grado comercial.

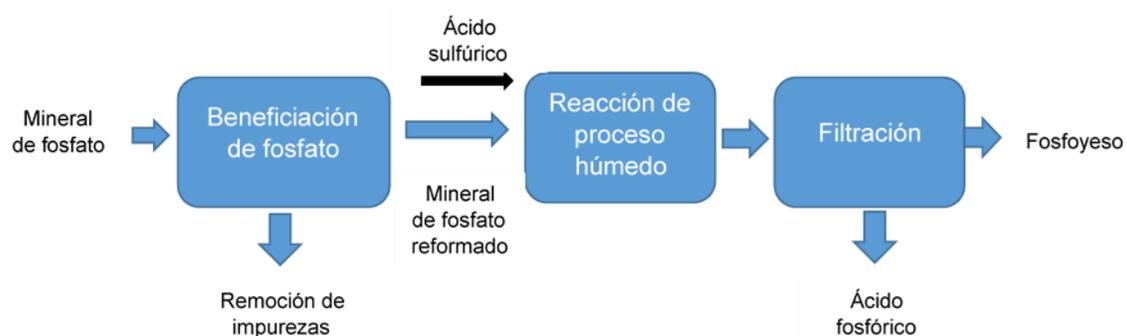


Figura 1.1 Diagrama de flujo del proceso simplificado para producción de ácido fosfórico [8].

La fluorapatita es una fuente de fosfato con la reacción de lixiviación (1.1). Posteriormente, el fluoruro de hidrógeno reacciona con la sílice de acuerdo con la reacción (1.2) y produce tetrafluoruro de silicio.



Algunas moléculas de SiF_4 se volatilizan y otras reaccionan para formar ácido hexafluorosilícico de acuerdo con la reacción (1.3) o forman compuestos insolubles como Na_2SiF_4 y K_2SiF_4 .



En la figura 1.2 se presenta el proceso por vía húmeda de producción muy esquematizado.

Gilmour [8] resume el estado actual de los procesos de producción de fosfatos en la industria en México y en el mundo. En el proceso térmico, primero se requiere la reducción de la roca de fosfato, seguida de la oxidación y la hidratación. En este proceso térmico, el monóxido de carbono y el fósforo se producen como gases, junto con SiF_4 . Este proceso produce una buena calidad de ácido fosfórico; sin embargo, demanda un uso muy alto de energía en el horno de resistencia eléctrica y, en consecuencia, los costos son muy altos. De esta manera, el proceso térmico se está abandonando gradualmente.

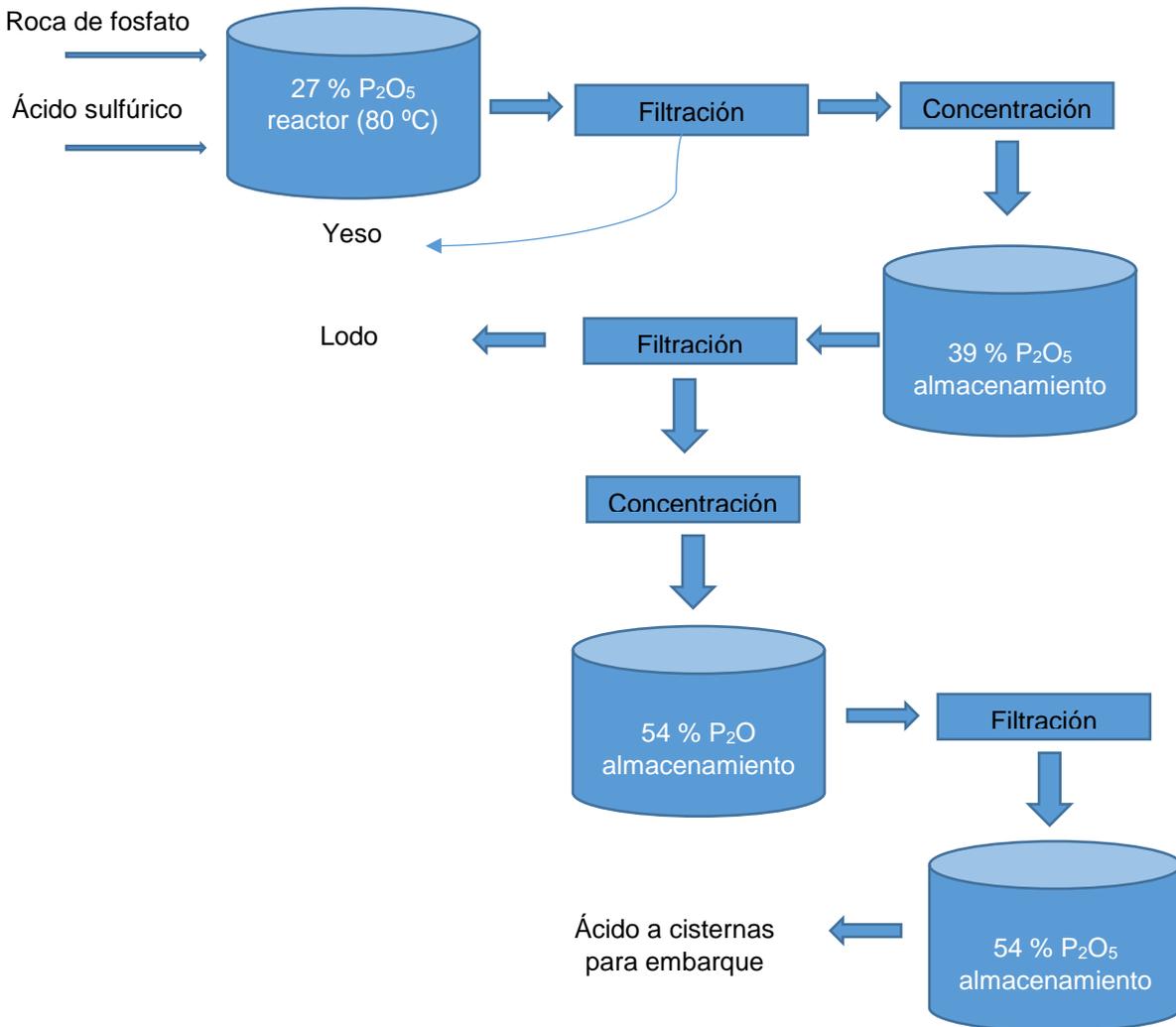


Figura 1.2. Diseño de proceso simplificado de una planta de ácido fosfórico proceso-húmedo [8].

1.4 LA NATURALEZA DE LAS IMPUREZAS EN EL ÁCIDO FOSFÓRICO-HÚMEDO

La presencia de impurezas en WPA afectó la calidad del producto y, en consecuencia, el 95% del ácido producido por el proceso húmedo se excluye del uso en aplicaciones no fertilizadas [1-8]. Las impurezas provienen de las rocas de fosfato, como la fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(s)}$), que son las fuentes más comunes de fósforo. El mineral de fosfato se extrae con un contenido promedio P de 13% por

minería a cielo abierto y contiene F y muchas otras impurezas inorgánicas u orgánicas [8-9].

Abdel-Zaher [9] revisó los tipos de rocas de fosfato en todo el mundo, y concluyó que las técnicas de procesamiento de los minerales de fosfato dependen comúnmente del tipo de minerales, es decir, los procesos son similares de manera general, pero se diferencian por el tratamiento específico que debe darse a los elementos asociados que existen en la roca extraída. Simplificando, las impurezas resultantes del procesamiento de las rocas producen diversas impurezas metálicas, características en cada sitio de explotación. Los principales constituyentes de WPA (P₂O₅) son Al, Ca, K, Fe, F, Hg, Mg, Na, Si, S. Otros elementos secundarios son Ag, As, B, Ba, Ce, Cl, Cd, Cr, Cu, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Li, C, Pb, tierras raras, Se, Sb, Sn, Sr, Ti, Th, V, U, Y, Zn, Zr. Sin embargo, la mayoría de las impurezas concentradas son Cd, Mg, Fe, U, Si y los aniones F⁻, SO₄²⁻. Si estos los elementos no se recuperan, pueden acumularse en el suelo y, en consecuencia, las plantas las incorporan, lo que representan un peligro para la salud. Los minerales de fosfato se asocian frecuentemente con la materia orgánica (fosfatos negros). Dependiendo del origen de las rocas de fosfato, el contenido de materia orgánica generalmente está entre 300 y 700 ppm [9], estas impurezas orgánicas afectan el grado de pureza del ácido. Abdel-Zaher [9] comentó que, cuando una cantidad considerable de materia orgánica constituye el material principal de la ganga, la separación de los fosfatos se vuelve difícil.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DEL ÁCIDO FOSFÓRICO

2.1 MÉTODOS INDUSTRIALES DE PURIFICACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO OBTENIDO POR EL PROCESO DE VÍA HÚMEDA

Un mercado industrial, ya sea farmacéutico o alimenticio, requiere tanto de ácido fosfórico de alta calidad como de fosfatos derivados de este ácido de alta pureza. En el mundo la producción de fosfatos de alta calidad se ha producido históricamente mediante la incineración de roca fosfórica o fósforo elemental (proceso térmico descrito en la sección 1.3). Sin embargo, en 1990, el ácido fosfórico de alta calidad comenzó a producirse comercialmente lixiviando la roca con ácidos, para una posterior purificación mediante extracción con disolventes. Este proceso u otros se clasifican como ácido fosfórico obtenido por vía húmeda para distinguirlos del proceso de calentamiento a evaporación de la roca fosfórico, llamado proceso térmico (sección 1.3). El método industrial más usado llamado de extracción con disolventes se describe detalladamente en la Tabla 2.1. Gilmour [8] revisó la tecnología para la producción de ácido fosfórico desde la década de 1960. Este autor comenta que la palabra purificación en la industria fosfórica se aplica con una interpretación muy amplia, es decir, que hay varias tolerancias diferentes para las impurezas. En este aspecto, el ácido fosfórico húmedo (WPA), también es conocido como ácido verde, negro (debido a su color producido por las impurezas) o ácido grado comercial (MGA). A grandes rasgos, todos estos términos abarcan un ácido fosfórico impuro formado por la acidificación de la roca de fosfato con ácido sulfúrico o clorhídrico. Por otro lado, un ácido fosfórico húmedo grado purificado (PPA) se ha sometido a una serie de pasos de purificación, lo que le da una calidad similar a la del ácido obtenido por vía térmica.

Muchas compañías de fosfatos realizan la purificación con base en la ruta de extracción con disolventes. Por ejemplo, el instituto para investigación industrial Israel Mining Industries (IMI), a fines de la década de 1950, inventó las rutas de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico para convertir roca fosfórica a ácido fosfórico. En

este proceso el método con extracción con disolventes es un paso esencial. En México la producción de fosfatos se realiza en la planta Innophos Fosfatados de México Complejo Industrial Pajaritos Coatzacoalcos [11] con base en el método IMI. El sitio de producción se encuentra en el Golfo de México y tiene acceso directo al transporte por barco, ferrocarril y carretera. El proceso IMI Coatzacoalcos se muestra en la Figura 2.1. El proceso utiliza rocas de azufre y fosfato importadas, durante muchos años fueron la Khourigba marroquí K-10, pero más recientemente se usan otras fuentes. En esta planta el azufre, en una unidad de tipo Monsanto, el azufre mineral es incinerado hasta ácido sulfúrico y usado para lixiviar, por otra parte, el ácido fosfórico húmedo se produce en una planta tipo Prayon, de dos vías paralelas, donde ocurre una deshidratación, véase Figura 2.1.

En San Juan del Rio existe una industria que produce fosfatos a partir de la fosforita un mineral proveniente de San Luís Potosí [12], el cual se presenta en forma de arena fina de color verde pardo a café con tonalidades en color rosa, generalmente alojada en fracturas originando vetas,. El mineral usado en esta planta es de tipo alumínica en su variedad de variscita ($\text{Al}(\text{PO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y otros fosfatos de aluminio básicos e hidratos, donde el óxido de aluminio sustituye al óxido de calcio de la roca fosfórica en concentraciones del orden de 12.58% o 20.0% en peso. Esta roca fosfórica se compone en promedio de 30% en peso de pentóxido de fósforo, 20% en peso de óxido de aluminio (Al_2O_3), y el resto es humedad otros materiales insolubles, como sílice y óxido de fierro. El proceso se presenta en la Figura 2.2

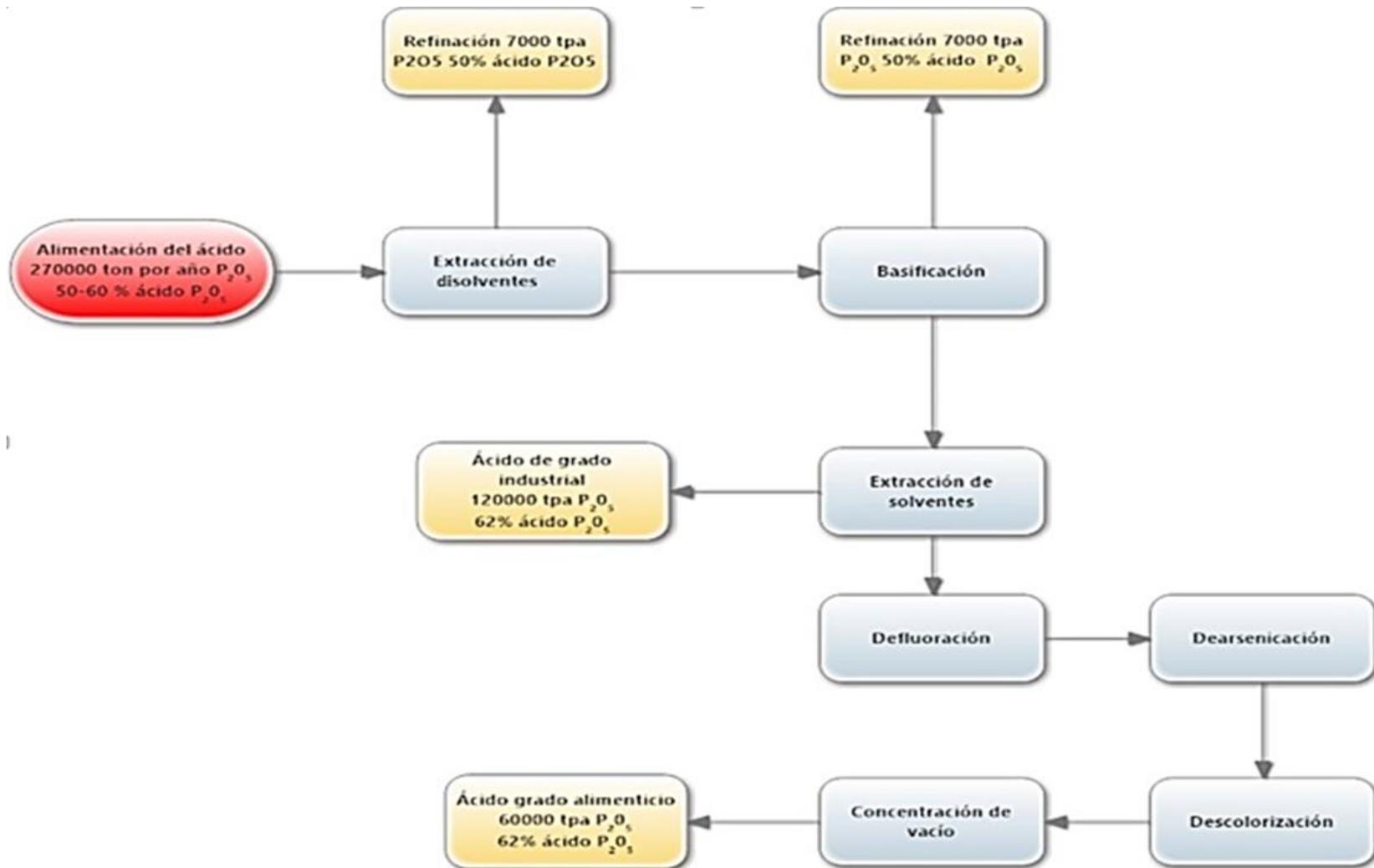


Figura 2.1 Diagrama de bloques planta IMI Coatzacoalcos [11].

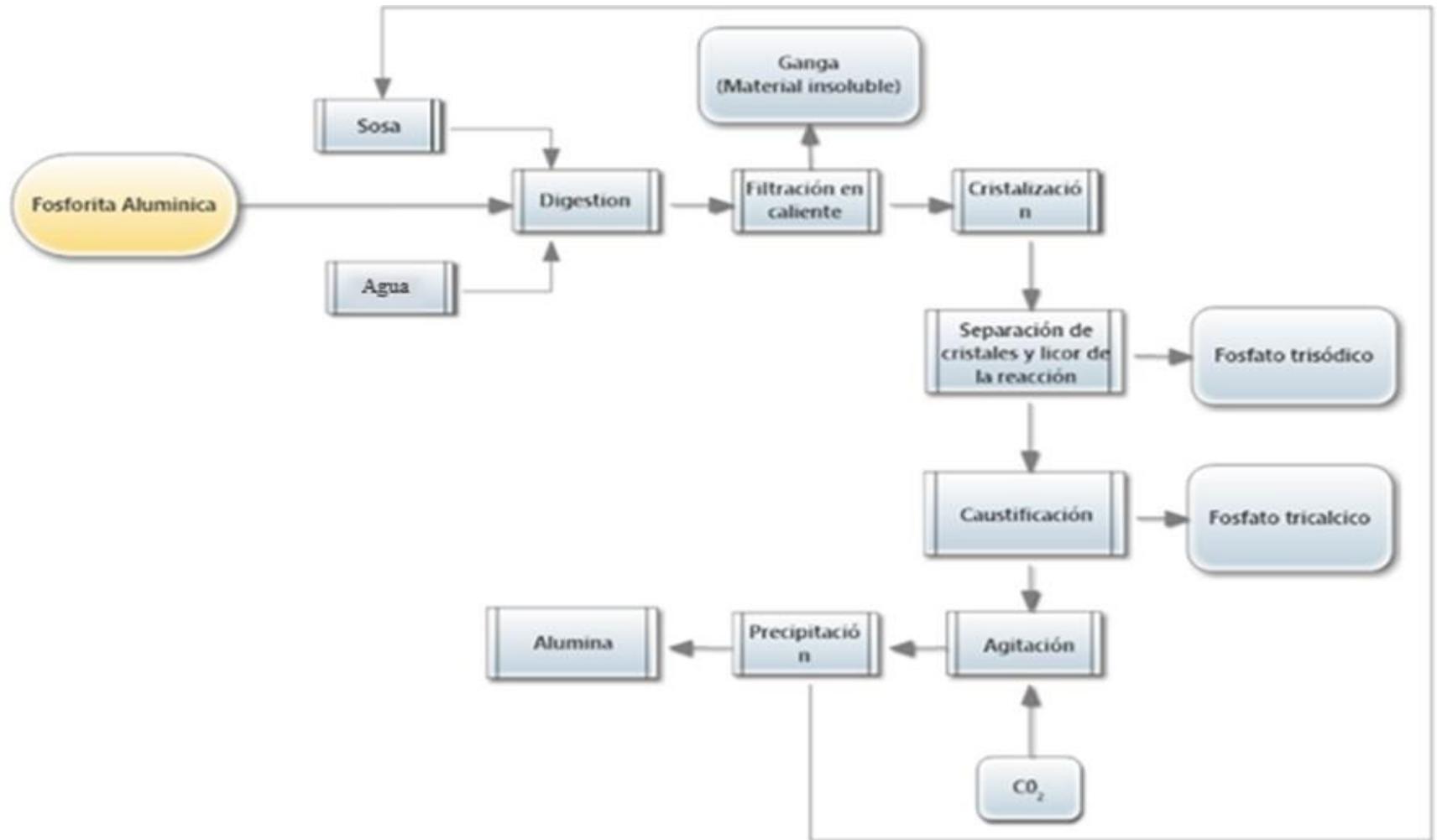


Figura 2.2 Diagrama de proceso a escala para la obtención de fosfato trisódico y alúmina [8].

2.2 ESTUDIOS ACADÉMICOS SOBRE LOS MÉTODOS DE PURIFICACIÓN DE ACIDO FÓSFORICO DEL PROCESO OBTENIDO VÍA HÚMEDA

Gilmour [8] realizó un amplio estudio de los procesos industriales de producción y uso de fosfatos. Sin embargo, no existe un resumen de estudios académicos, y por lo tanto, presentar el siguiente resumen será una primera contribución de este trabajo de tesis. Las publicaciones consultadas, las cuales están enlistadas en el Apéndice A, se pueden clasificar en cuatro categorías de estudios, respecto a la aplicación de la ciencia de la electroquímica para la purificación de ácido fosfórico. Además, se incluyen las referencias [13-53] para esta misma clasificación. Estas categorías son las siguientes:

1. Métodos no electroquímicos, los cuales son descritos detalladamente en la sección 2.2.1. La Figura 2.3 muestra que tipo de estudios son la mayoría de los reportados en literatura. Cabe mencionar que en algunos de estos estudios existe el uso de dispositivos electroquímicos para análisis químico, y que no son usados directamente para purificar el ácido. Se usan determinaciones potenciométricas o electrodos selectivos donde, unas reacciones oxido-reducción, permiten determinar concentraciones de fosfatos u otros iones. Por ejemplo, mediante un electrodo de ion selectivo Al-Harabsheh determina concentraciones de iones fluoruro. [13]. Otro ejemplo es el estudio de Gouider [14], quien encontró evidencia de que el fluoruro está presente tanto en forma libre (HF) como combinada (H_2SiF_6) en un efluente que contiene fosfato. Las evidencias fueron obtenidas al comparar las curvas de valoración potenciométricas de una muestra de agua residual bruta y mezclas de ácidos sintéticos que contienen H_3PO_4 , HF y H_2SiF_6 . Además, existen algunos estudios donde se puede usar reacciones oxidación-reducción en el seno de la disolución para realizar la purificación [15-18] y no es explorada la posibilidad de regenerar el agente reductor u oxidante por métodos electroquímicos; sin embargo, las concentraciones de estos agentes son medidas potenciométricamente.
2. Método electrostático propuesto por Ciccu [19], véase Fig. 2.3. Este método consiste en el enriquecimiento de minerales de fosfato aplicando un campo

eléctrico. El proceso se basa en la separación selectiva de diversos componentes minerales, mediante el uso de un turbocompresor. En la primera etapa y una segunda etapa de separación se emplea una cámara de caída libre. Los resultados muestran que se recuperaciones bastante buenas de los algunos minerales deseados; pero desafortunadamente, la separación electrostática de la pirita de la fase de fosfato es bastante ineficiente, y por lo tanto el concentrado estaba contaminado en gran medida.

3. Electrodialisis es una técnica explorada para la purificación del ácido y este tipo de estudios se describen muy detalladamente en la sección 2.2.3. La explicación de esta técnica se presenta en el Apéndice B. Véase Fig. 2.3.
4. Métodos de electrooxidación o electroreducción de especies. Estos métodos se describen en la sección 2.2.4. Véase Fig. 2.3

Estudios reportados sobre la purificación de ácido fosfórico WPPA

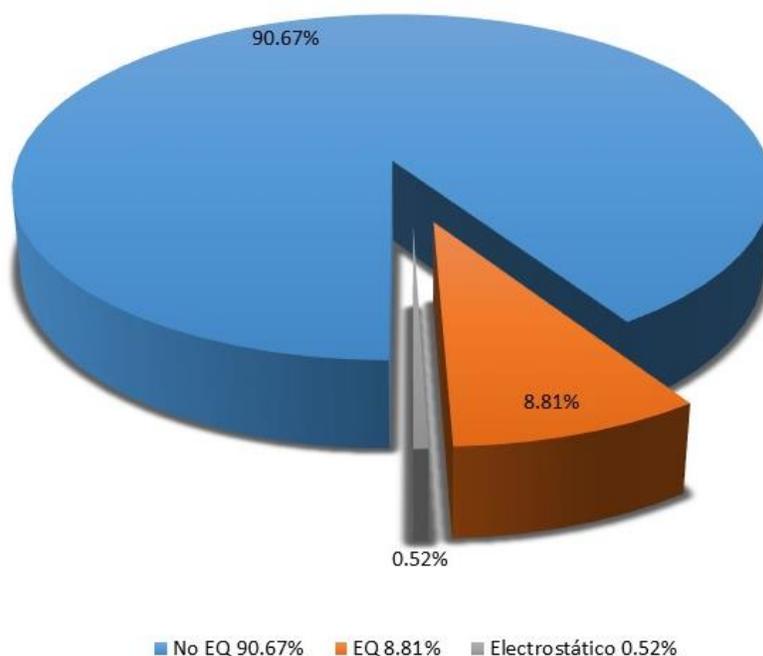


Figura. 2.3. Estudios reportados (193) sobre la purificación de ácido fosfórico WPA. Métodos no electroquímicos (175 publicaciones en categoría 1 en color azul), método electrostático (1 publicación en categoría 2 en color plomo) y métodos electroquímicos (15 publicaciones categoría 3 y 2 publicaciones en categoría 4, la suma de ambas en color naranja) (Apéndice A).

Se identificaron 193 publicaciones desde 1973 a 2017, cuyos objetivos eran aumentar la pureza y calidad del ácido fosfórico, obtenido por vía húmeda o WPA. La clasificación de cada artículo según técnica usada se encuentra el Apéndice A. De estos solamente el 8.18 % se pueden considerar estudios electroquímicos, como se muestra en la Figura 2.3. Esta falta de información da la posibilidad de aplicar dispositivos o métodos electroquímicos motivo el presente estudio.

2.2.1 ESTUDIOS DE MÉTODOS NO ELECTROQUÍMICOS PARA LA PURIFICACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO

La fabricación de ácido fosfórico se realiza mediante procesos húmedos (sección 1.3). Estos procesos se basan en la lixiviación de fosfatos mediante un ataque ácido, utilizando por ejemplo ácido sulfúrico concentrado. En resumen, hay cuatro pasos principales: molienda de roca de fosfato; digestión de mineral de fosfato - reacción y lixiviación; separación de sulfato de calcio u otros minerales y en una última etapa la separación y concentración de ácido fosfórico.

Las técnicas de purificación descritas en esta sección se centran mayormente en las últimas etapas de concentración del ácido. En la Fig. 2.4 se observa que existe en la académica un interés constante, para crear o mejorar los métodos de purificación de ácido fosfórico. Sin embargo, el 89 % de los 175 artículos considerados, en el gráfico, se publicaron en el siglo XXI. Por ejemplo, entre el 1974 y el año 2000 se publicaron un promedio de 0.7 artículos por año, y este siglo XXI el promedio está alrededor de 9 artículos por año. Una posible explicación del aumento de este ritmo de publicación, puede ser la política editorial que tuvieron varios países del medio oriente, donde se dieron muchas facilidades a los investigadores de divulgar su información en formato abierto (*open access*). En la Tabla 2.1 se enlistan los métodos de purificación con una explicación de los mismos, pero es importante hacer énfasis que estos métodos no son electroquímicos. La Fig.2.5 muestra que el porcentaje mayor de estudios se enfoca a las técnicas de extracción por disolventes, adsorción en matrices porosas y precipitación química, las cuales son las mayormente usadas en la industria.

Hayet [21] revisa, en su publicación del año 2013, la mayoría técnicas de procesamiento del WPA. Estas técnicas mostraron las desventajas siguientes: a) la formación de precipitados en contacto con el ácido fosfórico, que causa la obstrucción del dispositivo de extracción e influye en un bajo rendimiento de filtración; b) una complejidad para el uso de la tecnología, ya que se necesitan integrar varios reactores, filtros, agitadores, entre otros; c) usan productos caros y no regenerativos. Por lo tanto, Hayet [20] concluye, que, aunque estos procesos son efectivos químicamente, son costosos. Actualmente, para resolver este problema económico se continúa con una gran cantidad de investigaciones, las cuales tienen el objetivo de mejorar la purificación del ácido fosfórico de todas las impurezas catiónicas y aniónicas. Hayet [20] resume varios estudios antes del año 2013, y desde ese año hasta el 2018, se han publicado alrededor de 55 estudios no electroquímicos (Apéndice A y Figura 2.4) sobre purificación del ácido. El estudio de Hayet [20] informa que ninguna técnica por si sola puede lograr una alta pureza, es decir, es necesaria la realización de varias etapas. Es cierto que Hayet [20] detalla los resultados obtenidos en cada técnica, pero no contiene una información donde se puedan comparar las energías aplicadas para purificar, una cantidad de ácido a una calidad deseada. Lo anterior, dificulta la comparación de procesos de varias etapas, donde no se informa del gasto energético global, con los métodos electroquímicos de una sola etapa, que tienen una clara información del gasto energético. Una excepción es el trabajo de Gorazda [21], quien estudia la producción de fosfato trisódico (STPP por sus siglas en inglés), y estima que el consumo de electricidad, en su método no electroquímico, es de 30.4 kWh / t STPP. Además, en su estudio disminuye el gasto energético del calentamiento de todos los líquidos.

El resumen del párrafo anterior es que aún no se puede determinar que técnica es superior a otras. La mayoría de estudios realizados sobre la purificación no son electroquímicos (Fig. 2.3), y dentro de este tipo de estudios la mitad corresponde al método de extracción con disolventes (Fig. 2.5), seguido por los métodos de precipitación y adsorción. Estos tres métodos representan cerca del 85 % de los artículos publicados. Los estudios sobre método de purificación por intercambio

iónico y nanofiltración, escasamente alcanzan un 6 %, cada una de ellas, y otras técnicas a lo más representan el 1%, cada una de ellas. La comparación entre técnicas es muy difícil, ya que no existe un parámetro común; como, por ejemplo, costo energético por 1 kg de ácido producido a partir una concentración de impurezas bien determinada, y que sirva de referencia. En este caso se supone que es la tradición y comodidad de utilizar unos procesos muy conocidos, lo que orienta a los grupos de investigación a refinar conocimientos sobre estos, y solamente un 5% de los estudios plantea técnicas muy novedosas, lo que debería ser el objetivo último de la investigación.

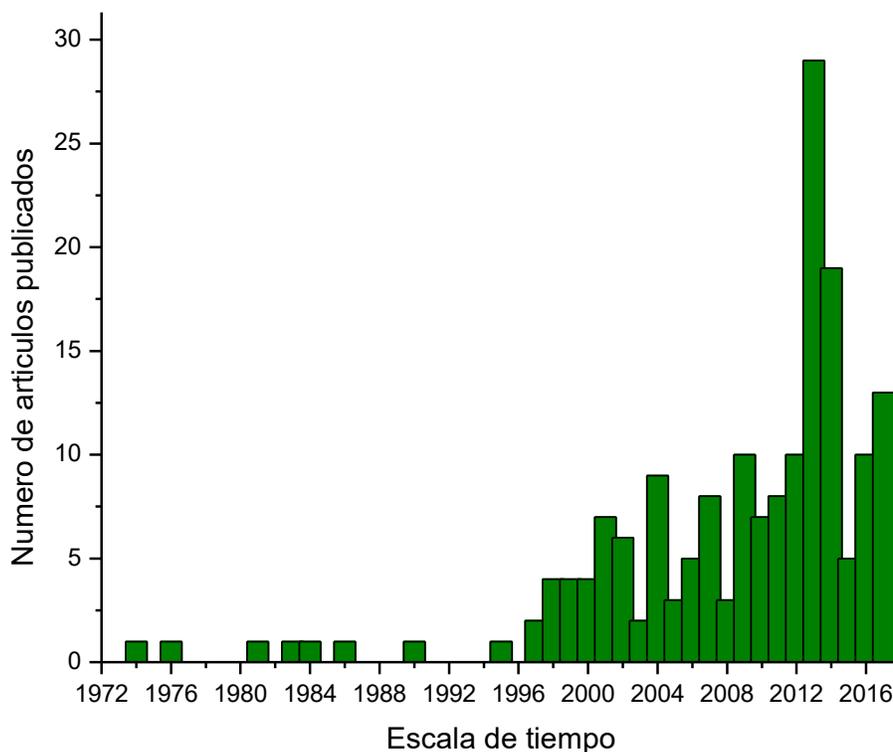


Figura 2.4. Artículos publicados en revistas científicas o tecnológicas sobre la purificación de ácido fosfórico. La escala de tiempo considera los años de 1974 a 2017. Este grafico fue construido con base en los artículos enlistados en el Apéndice A.

Tabla 2.1 Métodos no electroquímicos usados para purificar de ácido fosfórico. (Referencias en apéndice A)

Método de purificación	Descripción del proceso
Extracción con disolvente	La extracción con disolvente es el proceso de separar un constituyente de una mezcla disolviéndolo en un disolvente en el que es soluble, pero en el que los otros constituyentes de la mezcla no lo son. El proceso generalmente se realiza en la fase líquida, en cuyo caso también se conoce como extracción líquido-líquido. En este proceso líquido-líquido, la disolución que contiene el constituyente deseado debe ser inmisible con el resto de la mezcla. Además, el refinado es el líquido purificado por extracción con disolvente.
Flotación	La flotación es un proceso heterogéneo que involucra una fase sólida (precipitado de tenso-activo (collector en inglés) y iones), fase líquida (roca fosfórica lixiviada) y fase gaseosa (burbujas). Al ácido se le agrega un tenso-activo que pueda formar un complejo tanto en forma soluble o como en forma de precipitado con el ion que se desea separar. Al precipitado (sublate en inglés) se le adsorben moléculas de gas, con lo cual se puede flotar y salir a la superficie donde se le puede remover.
Intercambio iónico	Se basa en el proceso de adsorción competitivo entre dos iones en una superficie sólida cargada. Este proceso es reversible; el intercambiador de iones puede regenerarse o cargarse lavando con los iones apropiados. Las resinas de intercambio iónico son estructuras de soporte poroso, hechas de un sustrato de polímero orgánico insoluble. Los poros en la superficie se usan para atrapar y liberar fácilmente iones. La captura de iones tiene lugar solo con la liberación simultánea de otros iones.
Nanofiltración	El proceso de separar partículas sólidas usando un filtro, que es en este caso una membrana. Este proceso de purificación de ácido se basa en el modelo de exclusión iónica, que supone que los iones solvatados de gran tamaño son excluidos por la membrana, mientras que las pequeñas moléculas neutras pasan a través de la membrana.

Tabla 2.1 Continua en página siguiente.

Tabla 2.1 Continua.

<p>Adsorción</p>	<p>La adsorción ocurre, al menos en parte, como resultado de las fuerzas activas dentro de los límites de fase, o los límites de la superficie: estas fuerzas resultan en energías límite características. La eliminación de impurezas ha sido realizada por adsorción en polvos de carbón activado, sílice, bentonita, montmorillonitas, zeolitas, silicatos, arcillas, polímeros de arena de sílice carbono. Los modelos cinéticos de pseudo- primer orden y pseudo-segundo orden se pueden aplicar a los datos experimentales para examinar la eficiencia del proceso de adsorción.</p>
<p>Paramagnetismo o Magnético</p>	<p>Los átomos de las sustancias tienen un orbital neto o momentos magnéticos giratorios que pueden alinearse en la dirección del campo magnético aplicado. Se aplicó una técnica de separación de dos pasos. El primer paso fue usado un hidrociclón (separación de suspensiones sólido – líquido por fuerza centrífuga) y en el segundo se aplicó un campo magnético. Esta técnica es esencialmente usada para separar hierro.</p>
<p>Etapas de fundición o Derretimiento</p>	<p>El sólido se calienta formando una zona donde se funde (Zona melting) la cual es una usada para una ultra-purificación por el movimiento lento unidireccional del fundido, el cual pasa a una zona de enfriamiento y a otra zona de calentamiento, tantas veces sea necesario. Se supone que las diferentes impurezas tienen diferentes puntos de fusión y mediante etapas sucesivas dejaran al final el ácido puro.</p>
<p>Biolixiviación</p>	<p>La biolixiviación de metales utilizando la actividad fúngica generalmente se atribuye al efecto de los ácidos orgánicos, cítricos y oxálicos, que se producen naturalmente en el metabolismo del hongo, y proporcionan el medio apropiado de bajo pH para el proceso de lixiviación.</p>
<p>Precipitación química</p>	<p>Método que utiliza la formación de un precipitado. La optimización de la operación de sobresaturación requiere un conocimiento profundo de las condiciones óptimas de la solubilidad, y la movilidad de las impurezas en las disoluciones de ácido fosfórico. Por lo tanto, el objetivo de estos estudios fue determinar los fenómenos de incrustación y precipitación de las impurezas involucradas (CaO, MgO, K₂O, Na₂O, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂SO₄ y F), además de estudiar su evolución en función de la temperatura u otros parámetros fisicoquímicos.</p>

Métodos de purificación del ácido fosfórico

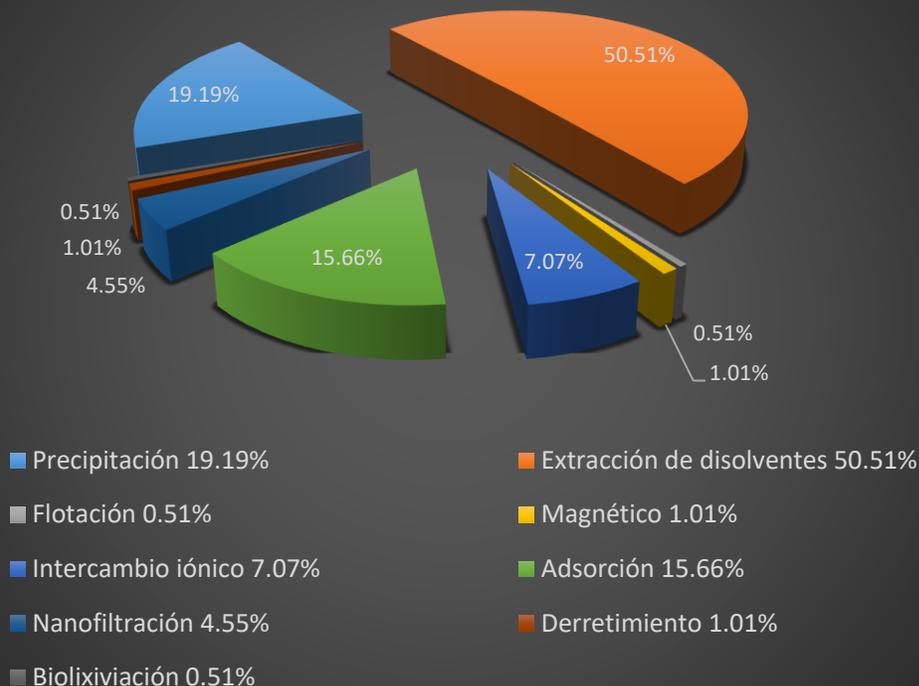


Figura 2.5. Métodos de purificación del ácido fosfórico presentados en artículos publicados en revistas científicas o tecnológicas: precipitación, extracción por disolventes, flotación, magnético, intercambio iónico, adsorción, nanofiltración, derretimiento, biolixiviación. Este gráfico fue construido con base en los artículos enlistados en el Apéndice A.

2.2.2 Estudios de métodos electroquímicos para la purificación de ácido fosfórico

No se encontró en la literatura una revisión de métodos electroquímicos usados para la purificación de ácido fosfórico. Scott [22] revisa dos estudios de electrodiálisis (ED) realizados alrededor de 1995 y comenta que esta aplicación tradicional de electrodiálisis fue capaz de concentrar el ácido de grado reactivo en un factor de 2-3 veces, hasta una concentración de 1.0 mol/dm^3 y con los consumos de energía de 1.73-2.5 kWh/kg de P_2O_5 . El costo de la ED en ese momento fue aproximadamente un 17% mayor que la evaporación. El proceso puede lograr una

mayor concentración, pero a expensas de un costo de energía significativamente mayor. El disminuir el costo de operación motivo esta investigación.

La descripción detallada de cada celda utilizada en las referencias [23-40], en la Tabla 2.2, permite afirmar que es factible técnicamente purificar el ácido fosfórico o fosfatos por métodos electroquímicos, hasta lograr una alta pureza. En la década de los 70 casi cada dos años salía una patente o artículo sobre la aplicación de la electrodiálisis. En las dos décadas siguientes se publicaron, ampliamente espaciados, solamente tres artículos. Una posible explicación, de esta falta de estudios, fue originada por no existir membranas novedosas que evaluar. En el siglo XXI las publicaciones también son muy espaciadas, lo que sugiere que también existieron pocas novedades en membranas para esta aplicación. Sin embargo, los resultados son variados respecto al gasto energético. En la tabla se observa que las celdas tienen diferente configuración y utilizan diferentes tipos y marcas de membranas. La elección de la membrana específica, para ser usada en la celda de electrodiálisis, es determinante en la efectividad del proceso. Por ejemplo, Pismenskaya [41] evaluó cinco membranas aniónicas, observando que la conductividad eléctrica de estas membranas en contacto con una disolución de fosfato (0.05 eq/dm^3) variaba en un rango desde 0.02 ms/cm hasta 9.4 ms/cm , es decir, variaba dos órdenes de magnitud. Este cambio en conductividad tiene efecto inmediato sobre el rendimiento energético del proceso de electrodiálisis. Además, Pismenskaya [41-42] explica que el transporte de los fosfatos en las membranas aniónicas ocurre mediante la exclusión de iones o efecto Donnan, y este efecto es explicado en el Apéndice B.

Tabla 2.2. Estudios de electrodiálisis (ED) de purificación fosfórica industrial (54% P₂O₅ o 74.5% H₃PO₄).

Características del proceso de electrodiálisis	Referencia
<p>La celda con dos compartimentos se dividió por una membrana. El ácido fosfórico crudo se alimentaba al compartimento del cátodo, y una disolución ácida se alimentada al compartimento del ánodo. El catolito era WPA del 10 al 55% por ciento de P₂O₅ y el anolito era del 1 al 40% de P₂O₅. La densidad de corriente eléctrica oscila entre 100 y 3000 A/m².</p>	23
<p>Celda con membrana de alcohol amílico líquido con la adición de trialquilamina. El catolito era H₃PO₄ 1.0M y el anolito era H₂O. El material del cátodo fue acero inoxidable y del ánodo platino o titanio recubierto con dióxido de rutenio. Esta membrana líquida permitió la transferencia selectiva del ion fosfato y evitó la transferencia de impurezas catiónicas, obteniendo una disolución de ácido fosfórico purificada. La extracción de iones fosfato de la disolución de partida fue del 95%.</p>	24
<p>a) La materia prima fue H₃PO₄ contenía principalmente fosfato de calcio. Se introdujo una baja concentración de ácido en compartimentos alternados formadas por membranas de intercambio catiónico entre el ánodo y el cátodo. El ácido fue introducido en los efluentes que corresponden a los compartimentos anódicos de donde el ácido migra por la membrana. El proceso se realizó en condiciones ácidas, evitando los precipitados de las impurezas como el hierro y el aluminio. Se puede obtener alta densidad de corriente y el proceso de electrodiálisis se puede realizar a una eficiencia extremadamente alta.</p> <p>b) La descomposición de fosforita (Ca(H₂PO₄)_{2(aq)}) con H₃PO₄ y ácidos (HCl o HOAc) produce una disolución que contiene impurezas, tales como Fe, As, Al, etc. Una disolución de fosforita se coloca en los compartimentos de obtención de una disolución diluida, debido a la migración de los iones entre membranas catiónicas. Se usan membranas Selemion AMV y CMV, una corriente de 1-3-A/m².</p>	25
<p>El ácido fosfórico se concentró utilizando una combinación de la digestión de apatita (Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH)) por ácido sulfúrico, con la producción de aluminio a partir de alunita (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆). El catolito (H₃PO₄) se separó del compartimento central (K₂SO₄) por una membrana de intercambio catiónica y del anolito (agua) por una membrana aniónica. Los productos fueron KH₂PO₄ (catolito), una disolución diluida de K₂SO₄ y H₂SO₄ (anolito). En el compartimento central se eliminan los sulfatos de la alunita. Se utilizó un voltaje de celda de 6 V y una corriente de 4.5 A. La eficiencia de la corriente eléctrica fue aproximadamente del 96%. El consumo de energía eléctrica fue de 1.27 KWh / Kg de P₂O₅.</p>	26

Continúa Tabla 2.2 en la siguiente página

Continúa Tabla 2.2

Características del proceso de electrodiálisis	Referencia
<p>En la celda las membranas catiónicas o aniónicas se dispusieron alternativamente. Se suministraron WPA al compartimento anódico y ácido fosfórico puro diluido (10-44% P₂O₅) al catódico. La densidad de corriente era 100-2000 A/m². El requerimiento de energía oscila entre 3.95-15.78 kWh/Kg de P₂O₅ para el procesamiento de 10 a 44% P₂O₅.</p>	<p>27</p>
<p>Se removieron Vanadio y Uranio de ácido fosfórico. Las membranas se construyeron con 3 capas de papel Eaton-Dykman número 250 de aproximadamente 0.006 pulgadas de espesor cada una, y una única capa de material de separación de polietileno convencional de 0.001 pulgada. El voltaje fue de 4 V con una corriente de 10 A. Después de 3-4 horas se removió el 28 % del ácido. Propone tres celdas con diferentes configuraciones. El símbolo / indica la presencia de una membrana, pero el texto no especifica si son aniónicas o catiónicas. En la celda catolito/H₃PO₄/ anolito, espera que migren los fosfatos del compartimento central al anolito y los iones al catolito. Una variante es colocar un cátodo central, es decir, anodo/anolito/catolito/catodo/catolito/anolito/anodo. En un último arreglo coloca membranas aniónicas dividiendo compartimientos donde se introduce el ácido, entonces los fosfatos migran sucesivamente de los compartimientos, hasta el anolito donde se produce fosfato grado alimenticio y en los compartimientos se producen ácidos menos impuros</p>	<p>28</p>
<p>En la investigación fue usada una celda de Electro-electrodiálisis, a escala de laboratorio. Los apilamientos de membranas formaron 20 compartimientos, en cada uno de ellos las paredes estaban constituidas por una membrana de transferencia catiónica CR-61 y una membrana de transferencia de aniones AR-103. El ácido se concentraba de 0.1 a 1.0 M concentrar por electrodiálisis. En el estudio se varió la concentración del ácido de 0.1 M a 1 M. Las corrientes eléctricas aplicadas fueron 8, 10, 12 y 14 A y los voltajes variaban de 10 a 43 V. La corriente de la celda fue de 60.9 mA/cm², con una eficiencia de la corriente fue 34.8%. Las bajas eficiencias de corriente pueden atribuirse a baja selectividad de la membrana, el transporte de agua por osmosis, resistencias eléctricas en los contactos. Otro posible obstáculo es la retro-difusión, ya que la migración aumenta la concentración en las paredes de las membranas, pero establece un gradiente de concentración que genera difusión en dirección opuesta. Los requerimientos de energía variaron de 1.73 a 2.50 kWh / Kg de P₂O₅, por ejemplo, se obtuvo 2.5 % en peso de P₂O₅ con 1.27 kWh/kg.</p>	<p>29</p>

Continúa Tabla 2.2 en la página siguiente

Continúa Tabla 2.2

Características del proceso de electrodiálisis	Referencia
<p>Una celda (13.3 cm²) se dividió en dos compartimentos por una membrana de intercambio aniónico. El cátodo era grafito y el ánodo era titanio platinizado. El volumen del catolito (WPA de grado 4.11 M, con iones de amonio añadidos o no) fue de 100 cm³, y el volumen del anolito (H₃PO₄ puro de 1 M) fue de 1000 cm³. Las impurezas se retuvieron en el compartimiento del catolito. En el compartimiento de anolito se formó H₃PO₄ con los aniones que atraviesan la membrana de intercambio aniónico y los protones producidos en el ánodo. Se utilizaron ARA 17/10 de Solvay (Francia) y RAI 5035 de Raipore (EE. UU.). Se aplicó una corriente constante de 60 Am⁻² durante 90 min. La concentración de ácido cambió de 1 M a 4.11 M con un 63% de rendimiento. Se obtuvo una disolución ácida de 4 M para una eficacia de corriente del 74% en el compartimiento de anolito. Mg, Al y Fe, se eliminaron al 95-100%. La eficiencia estaba limitada por la migración de protones a través de la membrana aniónica (en inglés se considera como "proton leakage").</p>	30
<p>Se utiliza Na₃PO₄ como materia prima obtenidos de sucesivas neutralizaciones de ácido fosfórico. En un apilamiento (en inglés stack) en la que cada celda tiene dos compartimentos, los protones ocupan el lugar de los iones de sodio moviéndose a través de las membranas de intercambio catiónico, bajo el efecto del campo eléctrico. En este caso, no es posible removedor impurezas aniónicas.</p>	31
<p>La materia prima se puede obtener de sucesivas neutralizaciones de ácido fosfórico. Una disolución de fosfato de sodio fluye en un compartimiento formado entre una membrana de intercambio catiónico y otra de intercambio aniónico. Bajo la influencia del campo eléctrico aplicado los iones sodio y fosfatos se mueven en direcciones opuestas, el ion sodio se mueve a través de la membrana de intercambio catiónico e ingresa a un compartimiento formado por esa membrana catiónica y una membrana bipolar, en la cual ocurre la disociación del agua en su superficie, de esta manera el sodio se puede combinar con el ion hidroxilo para formar sosa. En otro compartimiento formado entre membrana aniónica y bipolar, el ion fosfatos se mueve a través de la membrana de intercambio aniónico y se combina con el protón procedente de la membrana bipolar, de esta manera se forma ácido fosfórico. Las membranas de intercambio catiónico, aniónico y bipolar se prepararon en la investigación. Electrodo de titanio recubiertos con óxido de metal precioso, fueron usados como tanto para el cátodo como para el ánodo. El requerimiento de energía fue 2.43 kWh por kg de sal eliminada.</p>	32

Continúa Tabla 2.2 en la página siguiente

Continúa Tabla 2.2

Características del proceso de electrodiálisis	Referencia
<p>A partir de ácido fosfórico se obtiene fosfato de sodio e hidrógeno. El ánodo estaba hecho de $\text{TiO}_2 + 40\%$ con un recubrimiento activo de RuO_2, mientras que el cátodo era una red de acero CrNi resistente a la corrosión en medio ácido. Se usaron membranas Nafion DuPont de los tipos N-423, N-901 y N-961. La celda de membrana consistía en dos compartimentos: ánodo y cátodo, separados por una membrana de intercambio catiónico de membranas de intercambio catiónico. En este esquema las impurezas iónicas se eliminan muy poco. Se realizan una sucesión de reacciones en compartimiento donde el catolito, es decir, a partir H_3PO_4 al alcalinizarse el medio y migrar el sodio se producen sucesivamente NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 y Na_3PO_4. En este proceso se observa decrecimiento de la eficiencia de la corriente. Se variaron voltajes y corrientes y se observó que el mejor consumo de energía eléctrica, para obtener Na_3PO_4 a partir de H_3PO_4 fue de 2.11 kWh kg^{-1}.</p>	33
<p>Se estudió la Electro-desionización con una celda a escala de laboratorio (36 cm^2), con un compartimento central (WPA 11% P_2O_5) fue delimitada por paredes formadas por una membrana de intercambio aniónico y otra de intercambio catiónico. En medio de este compartimento se colocó una membrana textil. La membrana aniónica fue Ionac 3475 de Sybron y la catiónica fue Nafion 450 de DuPont de Nemours. Se observaron eficiencias de corriente muy bajas para cationes y aniones después de 5 h de tratamiento. Reporta eficiencias de corriente para cada especie y se observa que es baja para cationes, excepto como es obvio para el protón. La eficiencia es alta para iones sulfato. Este método produjo 11% de ácido fosfórico con bajas concentraciones de impurezas: Mg (1.4 gdm^{-3}), Fe (0.9 gdm^{-3}), Zn (0.4 gdm^{-3}), Cd (0.01 gdm^{-3}) y sulfatos (16.5 gdm^{-3}). La mayor eficiencia actual para cationes se encontró para Mg^{2+}. El área efectiva de membranas y textiles fue de 36 cm^2 ($4 \text{ cm} \times 9 \text{ cm}$).</p>	34
<p>Se estudió una disolución de ácido fosfórico que contenía impurezas de aluminio y molibdeno. Se usaron compartimentos formados por membranas de intercambio aniónico y catiónico de la marca Astom Japón. Se logró eliminar al menos 30 % del aluminio y 7 % del molibdeno. El área electrodos fue de 71 cm^2 y aplica un voltaje de 15 V. La temperatura de la disolución fue $60 \text{ }^\circ\text{C}$. No informa de la densidad de corriente. El análisis de datos se basa en los diagramas de especies de fosfato y aluminio, sin embargo, no considera la formación de aluminatos de fosfato. Considera que los aniones molibdatos tienen una mayor movilidad en la membrana aniónica que los iones fosfato.</p>	35

Continúa Tabla 2.2 en la página siguiente

Continúa Tabla 2.2

Características del proceso de electrodiálisis	Referencia
<p>La purificación y la concentración del ácido fosfórico se realizó mediante una celda de laboratorio de forma cilíndrica, constituida por cinco compartimentos, dos compartimentos laterales idénticos llamados electrodo de compartimento (E1, E2) en el que circula una disolución de ácido nítrico, otros dos compartimentos llamados compartimentos de concentración; uno para la concentración de la impureza de metal (C1) en el que circula una disolución de ácido nítrico, y el otro para la concentración del ácido en la que circula una disolución de ácido fosfórico puro al 28% (C2). El quinto compartimento central fue llamado diluido (D) y circula una disolución de ácido a tratar, que era ácido fosfórico al 28% con 0.965×10^{-4} M Pb^{2+}. Las disoluciones circulan en la celda en un circuito cerrado. En los extremos de la celda hay electrodos fijos en titanio platino, con una superficie igual a 12.56 cm^2, por medio de los cuales se inyecta la corriente eléctrica en la celda. La cohesión y la estanqueidad (sellado) del conjunto están garantizadas por juntas y un sistema de apriete. Se usaron una membranas tanto intercambio catiónico o aniónica de las marcas Asahi-glass (Japón) y Morgane-Solvay (Francia).</p>	36
<p>Se usó una membrana de intercambio de cationes CMX-Neosepta y una membrana de intercambio aniónico AMX-Neosepta. Se usaron dos compartimentos. Los electrodos fueron de titanio recubierto con platino y acero inoxidable. El sistema estaba formado por una celda de electrodiálisis de Asahi Glass Co., DS-0 (Japón), tres tanques de almacenamiento, tres bombas hidráulicas y una fuente de alimentación eléctrica de corriente continua. Los electrodos (cada uno con un área efectiva de 0.02 m^2) estaban hechos de titanio recubierto con platino y acero inoxidable. En el compartimento del anolito se formó H_3PO_4 a 0.01 M con los aniones que atraviesan la membrana y los protones producidos en el ánodo. Se observó baja eficiencia</p>	37
<p>Se patenta una invención una celda de electrodiálisis con membranas de intercambio catiónico y aniónico, dispuestas alternadamente formando cinco compartimentos. En uno se alimenta el ácido fosfórico impuro, y existe la migración de los fosfatos al compartimento donde se aumenta la concentración de protones, producidos por la reacción de disociación del agua. Esta reacción ocurre en la superficie de una membrana bipolar o en la superficie de un electrodo. El ácido que se utiliza como materia prima tiene alta concentración de calcio, que migra por la membrana catiónica a un compartimento con alta concentración de cloruros, por lo tanto se forma también cloruro de calcio, como otro producto de valor agregado.</p>	38

Continúa Tabla 2.2 en la página siguiente

Continúa Tabla 2.2

Características del proceso de electrodiálisis	Referencia
<p>Se usaron dos electrodos de titanio con revestimiento de iridio y tántalo como ánodo y cátodo, respectivamente. El flujo constante fue de 4.5 L / h y la densidad de corriente fue de 40 mA / cm². Los compartimentos de cátodo y ánodo se llenaron con disolución simulada de ácido fosfórico húmedo (H₃PO₄ 0.52 mol / L, 500 cm³) y disolución de ácido fosfórico puro (0.52 mol / L, 500 cm³), respectivamente. La membrana de intercambio aniónico fue preparado en esta investigación y se comparó con una membrana comercial de Aladdin Industrial Co. Ltd. (China). El proceso puede eliminar hasta un 90% de Ca, Mg y Fe. Considera un gasto energético de 2.73 KWh / Kg. El estudio detalla el costo de todos los elementos necesarios para poner una planta industrial, y por lo tanto estos datos se distinguen esta publicación de los otros estudios presentados en la presente tabla.</p>	<p>39</p>
<p>Se purifica hipofosfito (Na₂HPO₄). Se tiene un arreglo alternado de membrana de intercambio catiónico y de intercambio aniónico, para un proceso de desalado. En compartimiento de desalado se introduce Na₂HPO₄ crudo, y en el compartimiento donde concentrará las sustancias se introduce en una disolución diluida de Na₂HPO₄ puro, por lo tanto se aumenta la concentración Na₂HPO₄ como producto al migrar los fosfatos por la membrana aniónica.</p>	<p>40</p>

Jörissen [43] considera que, el mayor fallo que pueden tener las membranas aniónicas, es impedir que los protones migren a través de ellas, y postula que los iones de mayor carga influyen más en el fallo por migración del protón (en inglés *proton leakage*). Jörissen et al. [43] discutieron el transporte de fosfatos a través de membranas de intercambio aniónico principalmente desde un punto de vista cualitativo.

Por los problemas observados en las membranas disponibles, Duan [39] se le propuso desarrollar membranas especialmente para la purificación de ácido fosfórico por electrodiálisis. Los resultados indican que con las membranas desarrolladas se logra una eficiencia de corriente del 68.13%, lo que indica que la membrana y la configuración usadas son prometedoras. Más detalles de este desarrollo se presentan en la Tabla 2.2.

Una mejor comprensión de los mecanismos de transporte de las membranas de intercambio iónico es un requisito previo importante, si se quiere optimizar su estructura y condiciones de operación para los procesos de electrólisis y electrodiálisis. Koter [44] investigó el transporte eléctrico de la mezcla de H_2SO_4 y H_3PO_4 a través de dos tipos de membranas de intercambio aniónico. El transporte de ácidos se describió cuantitativamente mediante el modelo basado en la ecuación ampliada de Nernst-Planck y los equilibrios de Donnan (Apéndice B). Este modelo describe satisfactoriamente el proceso experimental de electromembrana. Sin embargo, no considera el transporte cuando existen iones presentes en los ácidos, como por ejemplo Cd^{2+} , Fe^{2+} o Mg^{2+} , que son las usuales impurezas inorgánicas del ácido. Por otra parte, Diallo [45] sí incluye la existencia de iones Fe^{2+} y supone la formación de complejos de hierro y fosfatos. Diallo [45] explica que la fortaleza de la interacción electrostática en membranas usadas para nanofiltración determina la eficiencia de estas. Por otra parte, señala que el primer paso para entender los procesos de separación por membranas es la correcta especiación de los metales en el ácido fosfórico. Aunque este autor investigó los procesos de separación por nanofiltración usando de membranas, consideramos que esta especiación es imprescindible para entender los procesos de electrodiálisis del ácido fosfórico. A este respecto Machorro [37] presenta algunos diagramas de especiación, sin embargo, son incompletos y usa la aproximación de usar las constantes de formación de complejos, sin considerar la alta fuerza iónica de las disoluciones de ácido industrial o WPA. Por lo anterior, se planteó en este trabajo aumentar la información de los diagramas de predominio, los cuales se presentan en el siguiente Capítulo 3.

Es interesante observar que los esfuerzos para purificar ácido fosfórico, se han considerado para explorar la posibilidad de purificar ácido pirofosfórico por electrodiálisis [46].

Los procesos de electrodiálisis se han aplicado también para recuperar el fosfato de aguas residuales de algún proceso industrial no relacionado con la industria de fertilizantes. El uso de la electrodiálisis como método ha tenido resultados mixtos, dependiendo de efluente y la propuesta de celdas a usar, se han observado bajos rendimientos [47], desempeños aceptables [48], resultados prometedores [49-52] o una recuperación de hasta un 93 % de los fosfatos [53]. Bagastyo [53] investigó la eficiencia de un reactor de electrodiálisis para recuperar el fosfato de las aguas residuales provenientes de la industria de fertilizantes, y por lo tanto en efluentes ricos en fosfato. El módulo de electrodiálisis unitario estaba formado por un conjunto de tres compartimientos, y puede separar el fluoruro y el calcio. Obtuvo como resultado que se puede lograr una gran recuperación de fosfato. Zixue [54] combina una celda de electrodiálisis con membrana bipolar con un procedimiento de osmosis inversa para recuperar fosfatos de aguas residuales, y no informa las eficiencias del proceso para obtener fosfatos y ácido fosfórico a partir de efluentes donde se ajustó el pH 5-7.

Wang [55] usa una combinación de electrodiálisis con membranas bipolares. La materia prima son lodos obtenidos de tratamiento de aguas, y tiene una producción de ácido de aproximadamente 0.075M cuando se aplica una corriente de 50 mA/cm², y el consumo de energía es de 29.3 kWh/kg H₃PO₄ con una eficiencia de corriente de apropiadamente del 75%.

Existen estudios de purificación de fosfatos o ácido fosfórico, que utilizan electrodiálisis, pero no usan WPA como materia prima de partida, sino parten de un ácido de alta pureza. Por ejemplo, Cohen [56] propone el uso de la membrana ARA-17-10 (Morgan Co) para manufacturar varios ácidos, entre ellos ácido fosfórico, e indica que el desempeño es prometedor. Yuanhan [57] prepara ácido fosfórico grado electrónico mediante electrodiálisis acoplada a un sistema de osmosis inversa, esta manera obtiene una pureza mayor a 99.99%.

2.2.4 Métodos de electrooxidación o electro reducción de especies

Los electrodos de oxidación avanzada pueden ser utilizados para eliminar la materia orgánica contenida en el ácido fosfórico (WPA). Por ejemplo, Nars [58] propone utilizar de electrodos de Boro dopado con diamante para eliminar la materia orgánica y compara este proceso electroquímico con la adición un agente oxidante como H_2O_2 . Además, en su estudio utiliza la técnica tradicional de eliminar materia orgánica mediante absorción en carbono activado. Sus resultados demuestran que solamente el proceso electroquímico puede completamente remover la materia orgánica. La celda de laboratorio operaba a 60 mAcm^{-2} a temperatura ambiente y se observaban altas eficiencias de corriente hasta obtener que el proceso está limitado por transporte de masa. En la voltametría lineal se observa un pico de oxidación de materia orgánica a 1.0 V respecto a electrodo estándar de calomel, y observa la evolución de oxígeno a potenciales mayores. En el estudio galvanostático se observa un decrecimiento lineal de la concentración de la materia orgánica con el tiempo, de tal manera que se puede remover el 95 % de esta materia, después existe una zona donde se ocupa más tiempo para remover lo restante, con lo que deduce que esta final el proceso está controlado por el transporte de masa.

Jayachandran [59] estudia la extracción de uranio combinando sistema de extracción por disolventes con una celda de electrólisis donde se regenera Fe^{2+} . El uranio es extraído en la fase orgánica como U (IV); sin embargo, en el ácido se presenta como U (VI) en el ácido fosfórico. Entonces, cuando ocurre una reacción redox entre uranio y hierro, en la fase acuosa de ácido fosfórico grado comercial (WPA), el U (VI) se transforma a U (IV) y el Fe^{2+} a Fe^{3+} , y una vez formado U (IV) tiende a disolverse preferencia en la fase orgánica. Esta reacción ya había sido explorada en varios estudios, además, lo novedoso de la propuesta es la regeneración in situ mediante la reducción electrolítica de Fe^{3+} inicialmente presente como impureza. Esto elimina la necesidad de la adición externa de un gran exceso de sales de hierro para la generación de Fe^{2+} , lo que dificultaba el proceso. Jayachandran [59] propone este proceso con celdas de electrólisis en donde fluyen

a contracorriente la fase acuosa y la fase orgánica. Según los autores, el proceso es altamente eficiente. Yang [53] tiene el propósito de purificar efluentes con alto contenido de hierro, y explora la posibilidad de separarlo por electrodeposición al agregar fosfatos al efluente. Esta posibilidad de separar iones de esta manera no es explorada para la purificación el WPA.

Jdid [61] aplica la técnica de flotación (Tabla 2.1) para purificar el ácido de impurezas de iones como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , y comenta que la reacción de reducción del ion férrico es necesaria para que la flotación opere. Este proceso se podría explorar como una aplicación de electroflotación realizada, ya para minerales sulfurados o procesos de disminución de la dureza de aguas. Cabe mencionar que usa polarografía para determinar con precisión las concentraciones de los iones en presencia y en ausencia de agentes complejantes.

Neuman [62] añade un agente oxidante para oxidar la materia orgánica y el carbón que contiene el WPA. Este proceso podría explorarse también como un proceso electroquímico de oxidación avanzada. Kawang-Hyun [63] utiliza un método electroquímico sin dar detalles en su patente; sin embargo, menciona que existe un intercambio catiónico y se deduce que no es un proceso de electrodiálisis.

En los efluentes industriales resultantes de electro-pulido es necesario eliminar los residuos de fosfatos e iones metálicos. Charlot [64] evaluó un proceso de electrólisis para remover las impurezas de disoluciones con ácido fosfórico, El autor, observó que se necesitaba una gran superficie del cátodo para tratar un volumen a escala industrial. El electrodo para reducir los iones metálicos estaba compuesto de mercurio y presentaba con alta eficiencia en la remoción, pero el escalamiento para tratar grandes volúmenes era un problema [64].

La mayoría de las plantas de WPA tienen que eliminar el arsénico antes de la extracción con disolvente. Bisang et al. [65] también estudió la posibilidad de eliminar el arsénico del ácido fosfórico electroquímicamente. Usaron Cu, Pb, acero inoxidable 316L y grafito como discos giratorios catódicos. Los mejores resultados se obtuvieron para el cobre donde la deposición de arsénico tiene lugar en un rango de potenciales sin evolución de hidrógeno. Los experimentos a largo plazo con un

reactor electroquímico de planta piloto, con un cátodo tridimensional, demostraron también que es posible eliminar el arsénico con un 24% de eficiencia. También existe la producción de gases tóxicos durante la electrodeposición del arsénico elemental. Los autores señalan que este es el punto clave para el estudio de la deposición de arsénico que proponen.

CAPÍTULO 3

ESPECIACIÓN DE FOSFATOS

3.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo 1 se expone de manera general la producción de ácido fosfórico húmedo (WPA por sus siglas en inglés). En el capítulo 2, Se contribuye con un amplio resumen de estudios sobre la purificación del WPA. En ambos capítulos Se identifica que la nuestra motivación es purificar WPA por un método electroquímica con eficiencia energética. Sin embargo, en lugar de realizar un estudio electroquímico, como por ejemplo de electrodiálisis, es necesario conocer cuál es la real especiación de impurezas y los fosfatos en las condiciones donde se purifica WPA. Esta necesidad de determinar la especiación motivó el estudio presentado en este capítulo 3.

El ácido fosfórico grado mercantil contiene al menos 30 contaminantes diferentes, entre los que se encuentran elementos metálicos muy tóxicos que deben eliminarse para obtener ácido purificado para uso humano. El primer paso para entender los procesos de purificación por membranas o electrodiálisis es la correcta especiación de los metales en el ácido fosfórico. Esto permitirá una mejor comprensión de los mecanismos de transporte en las membranas de intercambio iónico, lo que posteriormente ayudará a optimizar las condiciones de operación para los procesos de electrólisis y electrodiálisis.

Las mayores concentraciones de los iones de los fosfatos usados en Querétaro son Fe, Cu, Al y los aniones SO_4^{2-} . La pregunta que surge es: ¿qué especies se encuentran estos metales en el ácido fosfórico mercantil o en disoluciones acuosas del mismo? Una primera respuesta es tomar las constantes de formación de especies reportadas en literatura [66-73] y crear diagramas de predominio de especies.

3.1 Teoría de los diagramas de especies

El balance de masa de las especies de fosfatos esta expresado en la ecuación (3.1), que indica que la concentración total de los fosfatos es la suma de cada una de las concentraciones de las especies de fosfato.

$$P_t = [H_3PO_4^0] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad (3.1)$$

La fracción alfa de la especie es cuánto de la especie $H_xPO_4^{x-3}$ se encuentra en esta forma con relación a la concentración total

$$\alpha_{H_xPO_4^{x-3}} = \frac{[H_xPO_4^{x-3}]}{P_t} \quad (3.2)$$

La fracción alfa puede ser calculada con base en las constantes de reacción (Tabla 3.1). Por ejemplo la $\alpha_{PO_4^{3-}}$ es definida por la siguiente ecuación:

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{P_t} = \frac{[PO_4^{3-}]}{[PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4^0]} \quad (3.3)$$

Sustituyendo concentraciones con la constante K_{H1} - K_{H3} en (4) esto puede ser obtenido:

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{P_t} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{(K_{H3})} + \frac{[H^+]^2}{(K_{H3})(K_{H2})} + \frac{[H^+]^3}{(K_{H3})(K_{H2})(K_{H1})}} \quad (3.4)$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{P_t} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{(10^{-10.79})} + \frac{[H^+]^2}{(10^{-10.79})(10^{-6.46})} + \frac{[H^+]^3}{(10^{-10.79})(10^{-6.46})(10^{-1.70})}} \quad (3.5)$$

Las Tablas 3.1-.3.4 presentan los valores de las constantes que se usaron para calcular las fracciones alfa de los metales de interés.

Tabla 3.1. Equilibrio considerado en el diagrama de especiación [69]. Se consideraron constantes con diferente fuerza iónica (I)

Reacción	Constantes
$H_3PO_4^0 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	$K_{H1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4^0]}$ I=1, $K_{H1}=10^{-1.70}$; I=0, $K_{H1}=10^{-2.148}$
$H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{H2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ I=1, $K_{H2}=10^{-6.46}$, I=0, $K_{H2}, 10^{-7.199}$,
$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$	$K_{H3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$ I=1, $K_{H3}=10^{-10.79}$; I=0, $K_{H3}=10^{-12.35}$

Tabla 3.2. Equilibrios y constantes de formación de dímeros de fosfatos [67]. Se consideró para construir el gráfico el balance de masa presentado por Elmore [67].

Reacción	Constante
$H_3PO_4^0 + H_2PO_4^- \leftrightarrow H_5P_2O_8^-$	$K_{4H} = \frac{[H_5P_2O_8^-]}{[H_3PO_4^0][H_2PO_4^-]} = 1.263$
$H_6P_2O_8^0 \leftrightarrow H^+ + H_5P_2O_8^-$	$K_{5H} = \frac{[H^+][H_5P_2O_8^-]}{[H_6P_2O_8^0]} = 0.3$

Tabla 3.3 Equilibrios y sus constantes de disociación de complejos sodio [73]. En los equilibrios se consideró las constantes de fosfatos de la tabla 1 con I=1. Para encontrar la K_6 del $NaH_2PO_4^0$ que no se reporta en la literatura se utilizaron los datos del trabajo de Weber [68], quien reporta la concentración total de fosfatos y la concentración de sodio. Se consideró que por cada trifosfato hay 3.25 sodios y que el pH era 12 según la ecuación (1b) de Weber.

Reacción	Constante
$\text{NaH}_2\text{PO}_4^0 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_6 = \frac{[\text{Na}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4^0]} = 10^{0.31}$
$\text{NaHPO}_4^- \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_7 = \frac{[\text{Na}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{NaHPO}_4^-]} = 10^{-0.114}$
$\text{NaPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_8 = \frac{[\text{Na}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{NaPO}_4^{2-}]} = 10^{0.453}$

Tabla 3.4. Equilibrios y sus constantes de disociación de complejos cationes divalentes-fosfato [69-70].

$\text{CaPO}_4^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$K_9 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{CaPO}_4^-]} = 10^{-6.46}$
$\text{CaHPO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{10} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{CaHPO}_4]} = 10^{-2.74}$
$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{11} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{CaH}_2\text{PO}_4^+]} = 10^{-1.4}$
$\text{MgPO}_4^- \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{12} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{MgPO}_4^-]} = 10^{-6.43}$
$\text{MgHPO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{13} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{MgHPO}_4]} = 10^{-3.08}$
$\text{MgH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{14} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{MgH}_2\text{PO}_4^+]} = 10^{-1.38}$

Continúa Tabla 3.4 página siguiente

Continúa Tabla 3.4

$\text{CuPO}_4^- \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{15} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{CuPO}_4^-]} = 10^6$
$\text{CuHPO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{16} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{CuHPO}_4]} = 10^{-2.14}$

$\text{CuH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{17} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{CuH}_2\text{PO}_4^+]} = 10^{-1.3}$
$\text{FePO}_4^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	$K_{18} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{FePO}_4^-]} = 10^6$
$\text{FeHPO}_4 \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{19} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{FeHPO}_4]} = 10^{-3.6}$
$\text{FeH}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{20} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{FeH}_2\text{PO}_4^+]} = 10^{-2.7}$

Tabla 3.5. Equilibrios y sus constantes de disociación de complejos cationes trivalentes-fosfato [69,72]

$\text{AlHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{21} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{AlHPO}_4^+]} = 10^{-7}$
$\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{22} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{AlH}_2\text{PO}_4^{2+}]} = 10^{-3}$
$\text{FeHPO}_4^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_{23} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{FeHPO}_4^+]} = 10^{-7}$
$\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_{24} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}]} = 10^{-3}$

Es importante mencionar que los gráficos, presentados en este capítulo, se construyen con base en datos reportados en literatura [66-73], sin embargo, no están presentados en la literatura los diagramas tal cual, y por lo tanto la construcción de estos, su análisis y discusión son nuestra contribución. No se encontraron constantes de la formación de PO_4^{3-} con cationes trivalentes.

3.2 DIAGRAMAS DE PREDOMINIO DE ESPECIES DE FOSFATOS

La Fig. 3.1 muestra el diagrama de especies de fosfatos ampliamente reportado (línea en trazos), comparado con un diagrama calculado a una alta concentración (líneas continuas). Se observa que la fuerza iónica de valor 1, a 25 °C, cambia más

la posición de las líneas de equilibrio de formación del PO_4^{3-} en comparación con otras especies. Estos diagramas indican que se puede sobrestimar las concentraciones sino se considera el efecto de la fuerza iónica. Es claro que existen zonas de claro predominio de especies, por ejemplo, el fosfato estará entre el 50 % al 99% como $\text{H}_2\text{PO}_4^{3-}$ en el rango $\text{pK}_{\text{H1}} \leq \text{pH} \leq \text{pK}_{\text{H2}}$.

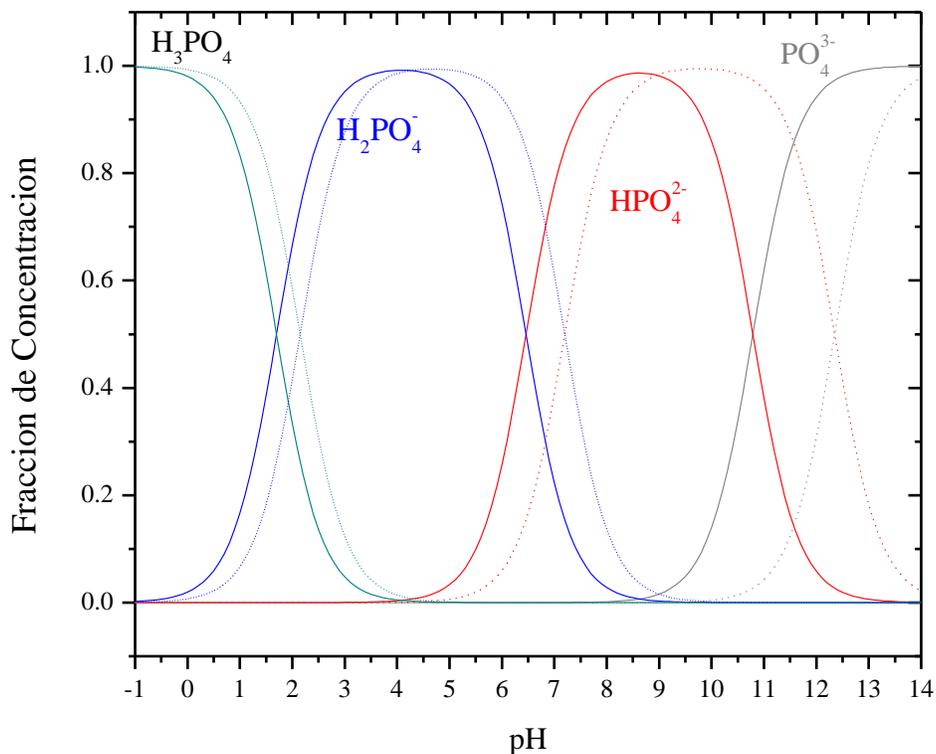


Figura. 3.1. El diagrama de fosfatos se obtuvo utilizando estos valores de pK indicados en la Tabla 3.1. Curvas en líneas punteadas corresponden a una fuerza $I=0$ y curvas en líneas continuas corresponden $I=1$.

Consideramos que el diagrama de la Fig. 3.1 es representativo de las especies fosfato, sin embargo, a altas concentraciones del ácido mercantil se deben considerar la formación de pares iónicos, ya que el ácido fosfórico húmedo tiene una concentración que oscila típicamente entre 4 y 6 mol L⁻¹. Se ha sugerido la formación de especies poliméricas ($\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^-$ and $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$) en altas concentraciones como 85 % en peso (57.8 molal) [74]. Rudolph [75] comenta que en disoluciones diluidas no se observan bandas que se puedan asignar a estas especies

poliméricas. El postulado de la formación de especies poliméricas, se puede plantear porque la formación de pares iónicos en disoluciones acuosas concentradas, es un fenómeno comúnmente observado. El principio se esperaría que altas concentraciones las interacciones ion-ion predominaran sobre las interacciones ion-disolvente. La Fig. 3.2a-d muestra un escenario donde las interacciones ion-ion y ion-disolvente cambian con la concentración, encontrándose equilibradas en un máximo de concentración de 6.24 molar (Fig. 3.2a) o 8.99 molal (Fig. 3.2b) o 50% de porcentaje en peso (Fig. 3.2c). La conductancia eléctrica aumenta cuando se cambia concentración muy diluida a una concentración intermedia, véase la Fig. 3.2a-c. Esto ocurre ya que se aumenta el número de iones que migran al aplicar un campo eléctrico, sin embargo, sobrepasando un valor de 6.24 molar (Fig. 3.2a), o 8.99 molal (Fig. 3.2b), o 50% de porcentaje en peso (Fig. 3.2c) los iones fosfatos se asocian entre si aumentando la viscosidad (Fig. 3.2d) y disminuyendo el número de iones libres que puedan migrar. Los iones fosfatos tienden a formar puentes de hidrógeno con el agua y por ello este ácido tiene una baja conductancia comparada con otros ácidos. Por ejemplo, el ácido sulfúrico puede tener una conductancia 4 veces mayor que el ácido fosfórico (Fig. 3.2c). Cabe mencionar que en trabajos anteriores del grupo [76], se obtuvo una variación de la conductancia eléctrica muy similar al gráfico de la Figura 3.2, usando en aquella ocasión dos sensores toroidales. La Fig. 3.2 indica que el diagrama de especies en la Fig. 3.1 debe ser considerado cuando la interacción ion disolvente es la que domina, es decir, de concentraciones muy bajas hasta 1 molal. En disoluciones de ácido muy concentradas la resistencia eléctrica y la viscosidad son muy altas (Fig. 3.2d), lo que aumentará el costo energético del proceso, debido al bombeo de alimentación se incrementará la caída óhmica en el módulo de electrodiálisis. En estas altas concentraciones, se tiene también que evaluar las eficiencias de la migración en las membranas, que es un parámetro esencial que afecta la rentabilidad del proceso. Los gráficos de la figura 3.2, sugieren que la electrodiálisis puede ser operada con una concentración de alimentación 2.5 mol Kg^{-1} , para concentrar a $10 \text{ mol kgmol}^{-1}$, o alimentar con unas concentraciones entre 20 mol Kg^{-1} para diluir a $10 \text{ mol kgmol}^{-1}$.

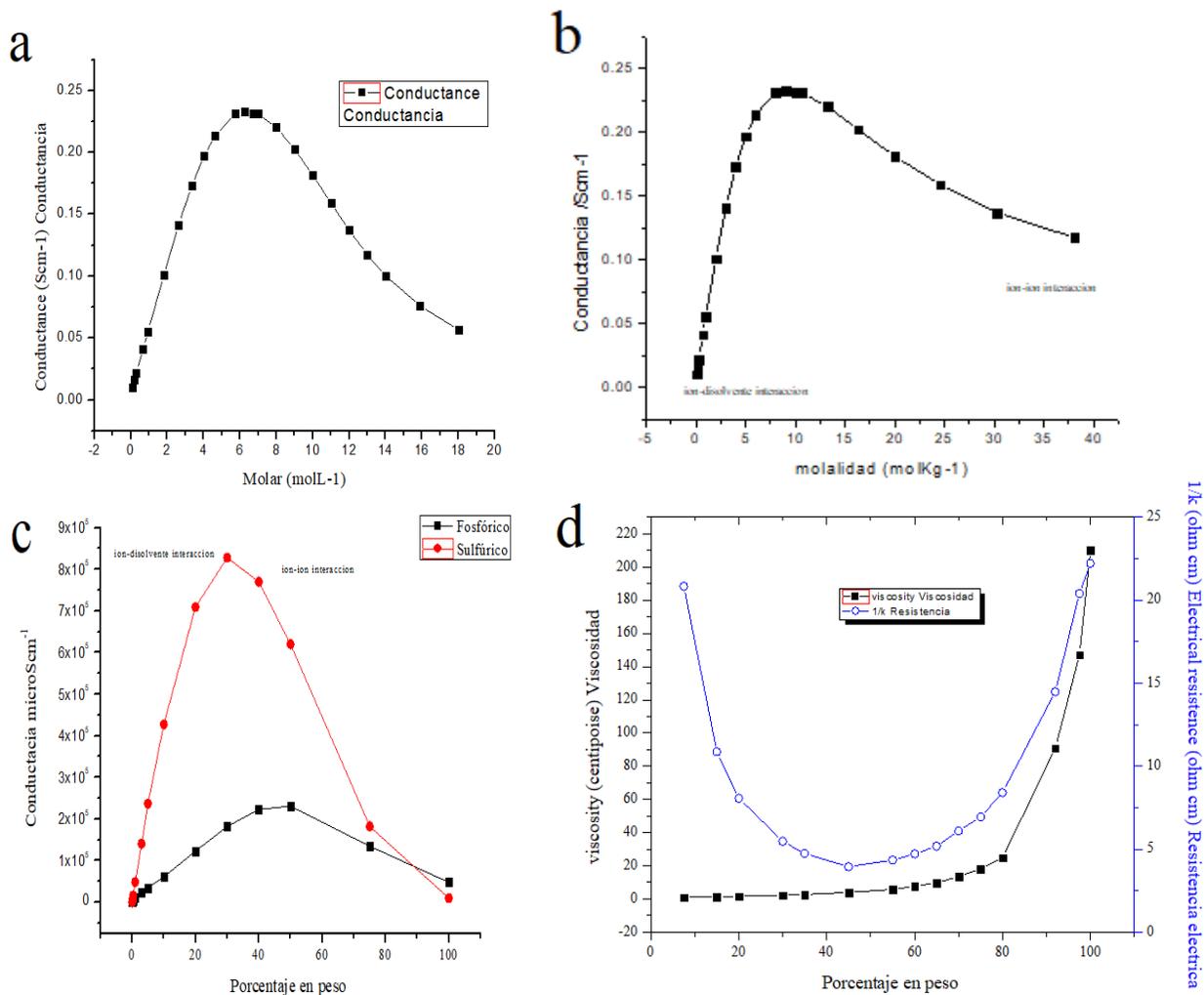


Figura. 3.2. Variación de la conductancia eléctrica del ácido fosfórico con a) la molaridad, b) la molalidad, c) la concentración expresada en porcentaje en peso, y d) la variación de la resistencia eléctrica y viscosidad con la concentración expresada en porcentaje en peso.

La conductancia eléctrica, la densidad y el pH dependerán de la concentración de iones fosfatos libres y asociados. En la literatura existen pequeñas diferencias de valores reportados respecto a estos parámetros. Por ejemplo, Manson [77] reporta una concentración molar de 6.2463 molL⁻¹ con una densidad de 1.3062 gmL⁻¹, por lo que puede calcular una molalidad de 8.996 MolKg⁻¹ mientras que Elmore [67] reporta una concentración molal de 9.000 MolKg⁻¹ correspondiente a una molaridad

de 6.2411 molL^{-1} . Por lo anterior, se sugiere en investigaciones futuras de los fosfatos, en el grupo de trabajo, medir los pesos de las disoluciones preparadas para disminuir la incertidumbre. Las conductancias eléctricas presentadas en la figura 3.2, permiten suponer que el diagrama de especie de la Figura. 3.1, sólo puede considerarse a concentraciones mucho menores que 10 molKg^{-1} (Fig 3.2b) o 7 molL^{-1} (Fig 3.2a) o 50% de porcentaje en peso (Fig. 3.2c). En concentraciones mayores las interacciones ion-disolvente ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$) serán más y más reemplazadas por las interacciones ion-ion ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^-$). Por ejemplo, el anión $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ fue identificado a altas concentraciones por espectroscopia Raman [78]. Por lo tanto, la especiación de fosfatos no variará como indica el diagrama de la Fig. 3.1, sino como revela la especiación presentada en la Figura 3.3. Cuando los dímeros están consideradas en el balance de materia, la especie H_3PO_4 como tiene un porcentaje de 55 % a pH 0 (línea roja en Fig.3.3), mientras que si lo dímeros no se consideran el fosfato como tendría una concentración del 98 % (línea en verde en Fig. 3.1).

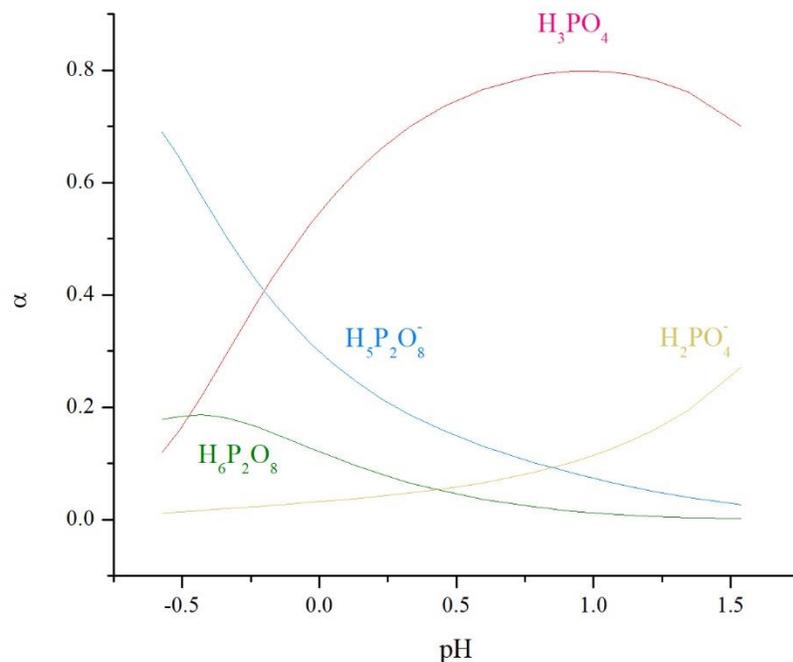


Figura. 3.3 Grado de disociación de H_3PO_4 a $25^\circ C$ frente a la concentración de ácido fosfórico. Grado de disociación fue reportado por Elmore [67]. La $\alpha_{H_3PO_4}$ en la línea roja (—) consideró la formación de fosfato de dímero.

Messnaoui [79] calculó la especiación en el sistema $H_3PO_4-H_2O$ en el intervalo de concentraciones de $0.1-10 \text{ mol kg}^{-1}$, suponiendo la formación de dímeros en esa concentración. En su análisis encuentra que el pH es inferior a 1.7 en el rango de 0.1 a 10 mol kg^{-1} . El resultado es similar al observado en la figura 3.3 y este comportamiento es explicado por Cherif [78] en términos de la formación de dímeros con la fórmula $H_6P_2O_8$ que posteriormente se disocia produciendo $H_5P_2O_8^-$, véase K_{4H} en Tabla 3.3. A pesar de cierta incertidumbre acerca del valor de K_{4H} la espectroscopia Raman si confirma la tendencia de la formación de una interacción entre las especies $H_2PO_4^-$ y H_3PO_4 . Lo anterior indica que el diagrama de la figura 3.1, mostrado en la gran mayoría de libros de texto tiene validez a pH superiores a 1 y bajas concentraciones de fosfatos menores 1 mol kg^{-1} . Además, los gráficos de conductancia de fosfatos (Fig. 3.2), permiten postular una hipótesis, que al

verificarla explicaría la conductancia. Esta gran suposición de posible verificación o discrepancia es la siguiente: Si la interacción ion-disolvente se realiza mediante puentes de hidrógeno entre fosfatos-agua-fosfato, entonces cuando aumente la concentración de fosfatos las esferas de solvatación serán compartidas por más fosfatos-agua-fosfato, formándose conjuntos muy estructurados que apantallen de manera efectiva la repulsión electrostática que los aniones experimentan entre sí. Cabe mencionar que estos conjuntos muy estructurados (en inglés Network) deben balancear las atracciones y repulsiones electrostáticas de los aniones y protones, entonces su estructura será rígida y compacta, lo que explica la alta viscosidad. En caso de cumplirse la hipótesis los protones libres no variarán según las constantes de equilibrio de la Tabla 3.1, sino como corresponde a la Tabla 3.2. También se puede explicar el gráfico de la Fig. 3.4., donde se observa que la relación entre la concentración de fosfatos y el pH no es lineal a pH menores del valor de 1.

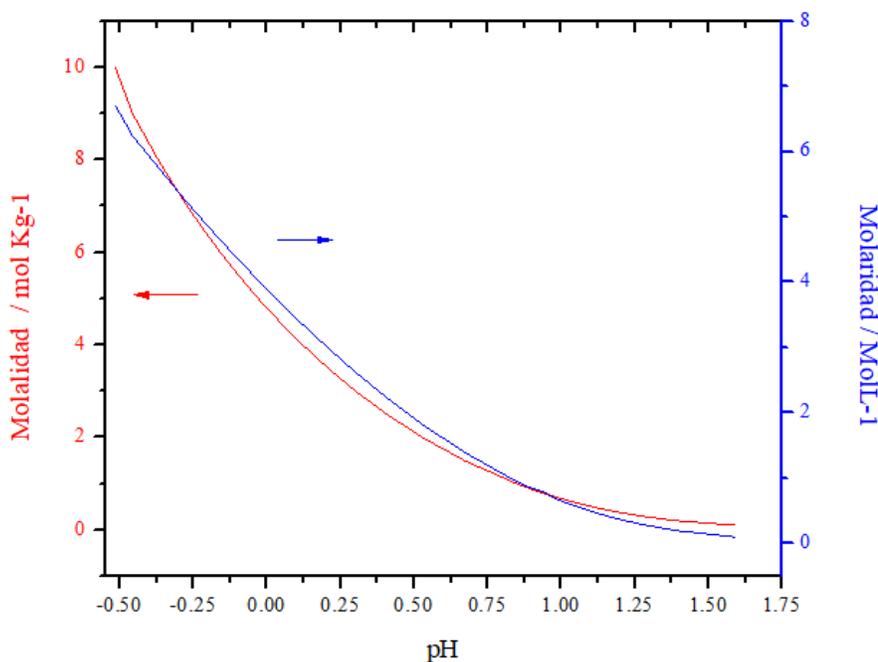


Figura 3.4. Variación del pH con la concentración de fosfatos, donde a la línea roja (—) se presenta la molalidad y a la línea azul (—) representa la molaridad. Datos presentados por Elmore [67].

Los aniones fosfato (PO_4^{3-}) son capaces de establecer uniones simultáneas con el átomo central, que será un metal de transición considerado impureza en el ácido fosfórico. De estos complejos existe mucha información, por ejemplo, Khalid [71] determina las constantes de formación de varios complejos de Co, Ni, Fe, Ag, Cr y Cu. Por otra parte, la formación de complejos con aniones como $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ está muy poco reportada, excepto para Uranio [80], donde se tiene que este anión de fosfato tiene que ser ineludiblemente considerado en altas concentraciones. Por lo tanto, los diagramas reportados por Machorro [37] para cationes no muestran las especies de realmente formadas en el ácido. Se puede especular, que la interacción electrostática entre cation^{n+} y $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ o H_2PO_4^- es muy intensa, y por lo tanto los cationes migrarán en las membranas en forma de complejos de fosfatos. La formación de estos complejos muy estables es el punto clave de la dificultad toda técnica de purificación. Se espera en futuras investigaciones determinar la formación de estos complejos mediante espectroscopias vibracionales.

Sintetizando la discusión anterior, el diagrama de la Fig. 3.1 expuesto en libros de texto [81] o en artículos de educación [82], no puede identificar las especies del ácido fosfórico en concentraciones comerciales de alta concentración. Por lo anterior, se construyó el diagrama considerando la formación de especies diméricas con los valores reportados en literatura. Es claro, que si excluyen estas especies la concentración de los iones fosfato que pueden migrar estará mal estimada.

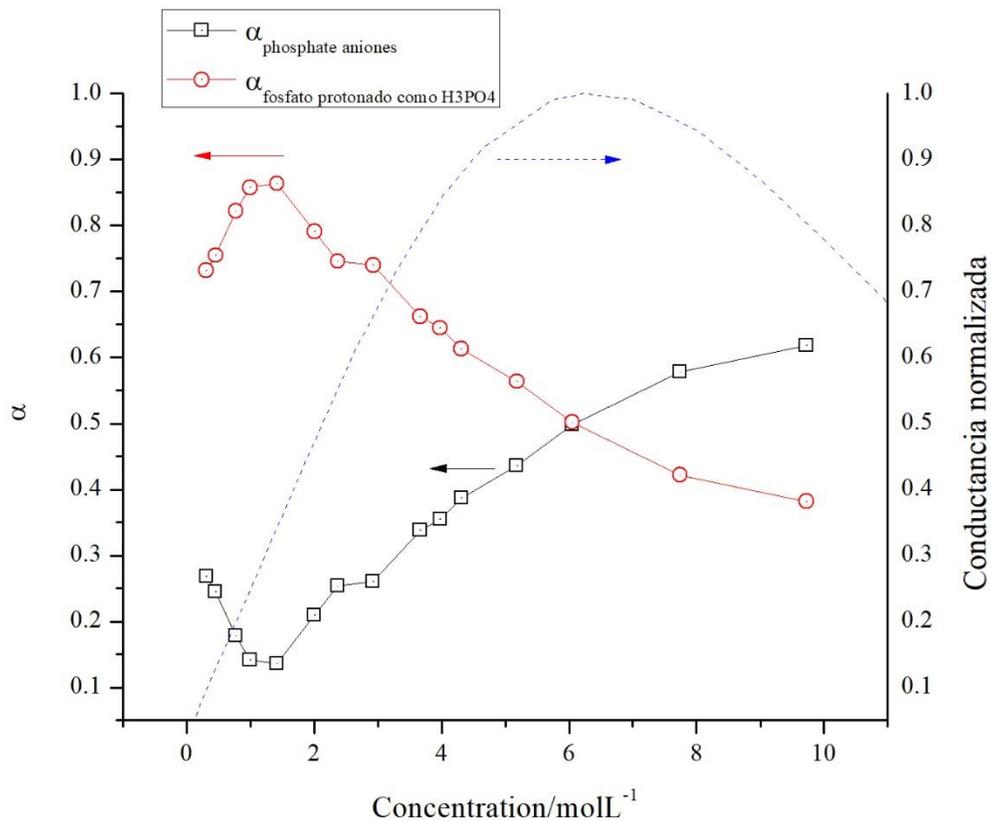


Figura 3.5. Grado de disociación de H₃PO₄ ($\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) frente a la concentración de ácido fosfórico. El grado de disociación se calculó con base en Cherif [78] a partir de los datos obtenidos mediante espectroscopía Raman a 25 ° C. Línea azul (—) es la conductancia normalizada al máximo como valor unitario.

Si el fosfato no estuviera como un anión (línea negra con cuadro vacío Fig.3.5), no se puede explicar el aumento de conductancia observada (línea en azul en trazos en Fig.3.5), cuando aumenta la concentración a 6 molL⁻¹. Sin embargo, aunque aumenta la concentración de iones la viscosidad también aumenta lo que explica el comportamiento del gráfico de la Fig. 3.2d. Este tipo de anión es la especie más presente de los fosfatos en alta concentración. En párrafos anteriores, y con base en la figura 3.2, se sugirió que la electrodiálisis puede ser operada tomando como referencia una concentración 10 mol kgmol⁻¹ o 6.2 molL⁻¹. El gráfico de la Fig. 3.5 permite suponer que a esa concentración de fosfato total (6.2 molL⁻¹), un 36 % del fosfato estará neutro eléctricamente como ácido protonado (H₃PO₄, H₆P₂O₈ en

Fig.3.3) y un 64 % como algún anión (H_2PO_4^- (0.5%), $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ (63.5 %) en Fig. 3.3). Además, el pH será cercano a un valor de -0.5 (Fig. 3.4). Cabe mencionar, que existe un poco de discrepancia entre los datos de la Fig. 3.3 y Fig. 3.5, debido a que se construyeron con base en diferente literatura, sin embargo, los valores son cercanos.

La Fig. 3.5 no está reportada en la literatura, por lo que a continuación se presenta la interpretación. El comportamiento en el gráfico se puede entender identificando tres regiones: 1) concentraciones menores a 1 molL^{-1} , donde la baja conductividad se debe a la ausencia de iones y una excesiva interacción ion-disolvente o agua-fosfato; 2) una región intermedia de concentraciones, entre 1 molL^{-1} a 6 molL^{-1} , la presencia de moléculas de agua permite aún la formación de puentes de hidrógeno, pero la interacción fosfato-agua-fosfato se incrementa, es decir, la interacción ion-ion se incrementa; a pesar de ser de naturaleza electrostáticamente repulsiva, las esferas de solvatación de los iones de fosfatos es compartida entre ellos, quizás mediante puentes de hidrógeno, permitiendo la existe de aniones, que como un todo que responde al campo eléctrico para migrar; 3) región de concentraciones mayores a 6 molL^{-1} , la cual es difícil de explicar solamente considerando fuerzas coulombicas, y una pista es que la viscosidad del medio aumenta (Fig. 3.2d), por lo tanto la ecuación de Stokes establece que la movilidad iónica es inversamente proporcional a la viscosidad, y por lo tanto a pesar de aumentar la cantidad de aniones, cada uno de ellos es retardado por una fuerza mecánica opositora a su movimiento.

Resumiendo, la electrodiálisis debe operar en ácido en la segunda región, ya sea concentrando o diluyendo el ácido en esas concentraciones, ya que la conductividad es relativamente alta. Además, es importante mencionar, que otro hecho que refuerza operar en la segunda región, es que la viscosidad no es tan alta como en la región tres, ya que cabe recordar esta variable, también influirá en el gasto energético del bombeo al módulo de electrodiálisis.

Una posibilidad a evaluar en la purificación de los fosfatos es la lixiviación de la roca con una base, situación que se presentó en el capítulo 2 en la figura 2.2. En este caso, es necesario conocer la especiación a pH superiores al valor de 7. No existe

mucha información de la especiación en altas concentraciones de fosfato en pH alcalinos. En pH superiores a 10 se formarán preferentemente complejos del tipo MPO_4^{2-} y $M_2PO_4^-$ [83], donde M es un metal. No existe mucha información sobre estos complejos fosfato-metales de transición. Existen algunos estudios de la formación de pares iónicos entre fosfatos, sodio y potasio [84] y se tiene que a concentraciones menores a 0.3 molKg^{-1} , existen varias especies incluyendo los iones $H_2PO_4^-$, sin embargo a concentraciones entre 0.3 molKg^{-1} y 0.7 molKg^{-1} la mayoría del fosfato está formando complejos como $NaH_2PO_4^-$. En dilución infinita se han calculado las conductividades molares de complejos o pares iónicos de sodio o potasio [73], donde la concentración de PO_4^{3-} libre es 8.2 veces mayor con iones potasio que con sodio [85]. Es altamente probable que cationes de los metales de transición muestran una significativa formación de pares de iónicos, como está bien determinado para sodio y potasio [86].

Las moléculas de agua están fuertemente unidas a los iones HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} , en altas concentraciones y las esferas primarias de hidratación se superponen, es decir, las moléculas de agua forman puentes entre estos aniones [87-88]. Por lo anterior, se puede suponer que los cationes, las moléculas de agua y los aniones fosfatos presentarán una gran interacción, entonces la migración no será de cationes, sino de complejos de fosfato-catión, quizás con sus esferas de hidratación compartidas. No se encontró información sobre la formación de pares iónicos a altas concentraciones para metales como aluminio, hierro, cobre etc.; sin embargo, es posible construir gráficos de especiación considerando fuerza iónica nula. Para el caso de sodio no existe información completa de las constantes de formación de los complejos a pH superiores a 12 (Fig. 3.6). Sin embargo, a pH inferiores a 7 el sodio migrará como catión y en pH superiores a ese valor migrará como anión. Además, en un pH alrededor de valor 3 se formará una especie con poca tendencia a migrar, por ser eléctricamente neutra. Otros cationes con estado de oxidación 1+, presentarán una situación similar. Los metales con un estado de oxidación 2+ migrarán como cationes, en la Fig. 3.7, hasta un pH inferior a 4. A pH intermedios formarán especies neutras con poca tendencia a migrar, y por último a pH

superiores formarán aniones y migrarán con el fosfato libre. La Figs. 3.6 y 3.7 indican que la purificación de fosfatos de metales con estado de oxidación (I) y (II), no se podrá realizar en pH muy alcalinos, ya que tanto fosfatos libres como complejos de metal-fosfato serán aniones y migrarán a través de una membrana aniónica al mismo compartimiento.

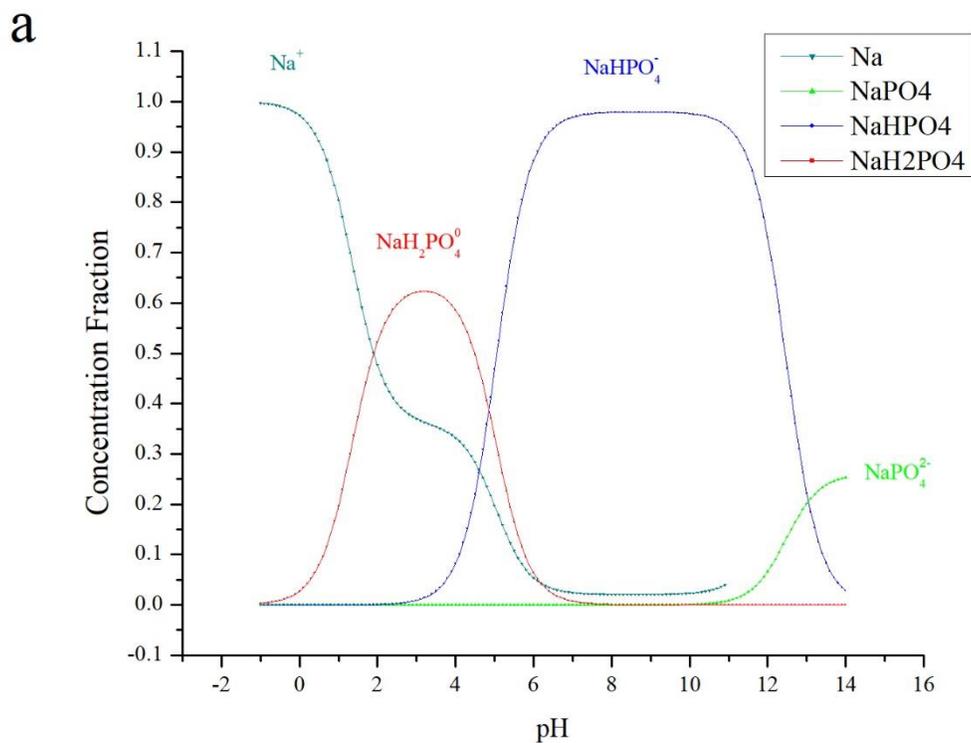


Figura 3.6 Diagrama de predominio de un catión monovalente como sodio. Constantes en Tabla 3.3.

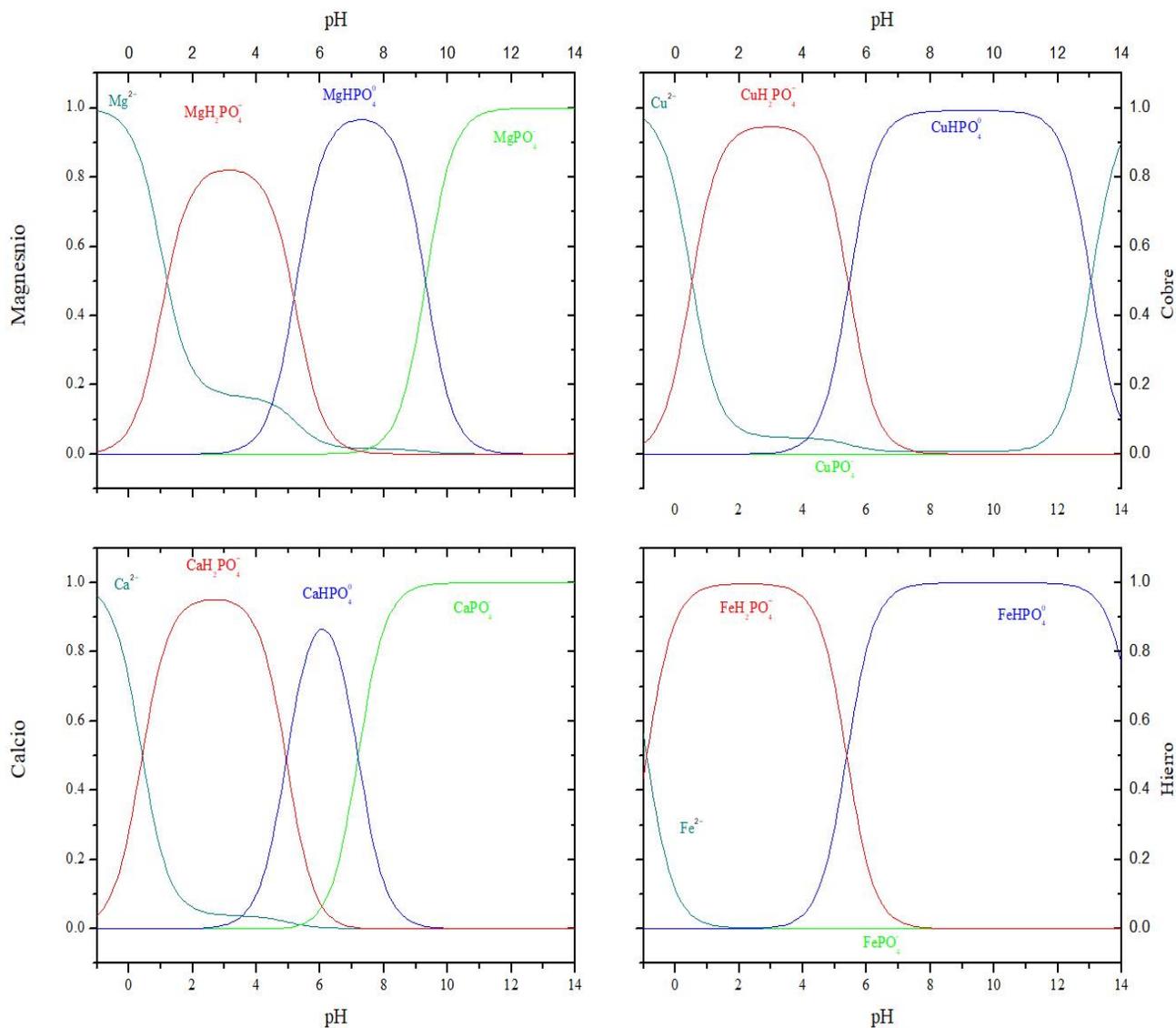


Figura 3.7 Diagramas de predominio para cationes monovalentes como calcio, magnesio, hierro y cobre. Constantes en Tabla 3.4.

Las interacciones entre el aluminio y el fosfato en disoluciones acuosas, han sido notoriamente difíciles de determinar y están poco estudiadas. Por ejemplo, las constantes reportadas en la tabla 3.5 son de las pocas existentes, aunque se especula que existen más compuestos de coordinación. En estos compuestos un átomo central, (un ion de aluminio con orbitales de valencia vacíos) puede interactuar con los fosfatos que tienen pares de electrones libres. En estos compuestos pueden existir como intermediarios para la precipitación de $AlPO_4$ [89].

Se plantea la existencia de compuestos de coordinación con carga negativa o positiva o neutra [90-91], sin embargo, los estudios sobre mecanismos de precipitación o disolución de AlPO_4 no consideran compuestos de carga negativa [92-93]. En el caso de hierro se han propuesto 14 compuestos de coordinación posibles con cargas negativa o positiva, sin embargo, Fe(III) forma complejos de carga positiva [94-96]. La constante aparente de disociación de complejos de hierro y aluminio fueron determinadas por Mustafa [97], resultando muy cercanos los valores de hierro y aluminio. La Fig. 3.8 muestra que los metales cuyo estado de oxidación sea (III) podrán migrar como cationes en todo el rango de pH.

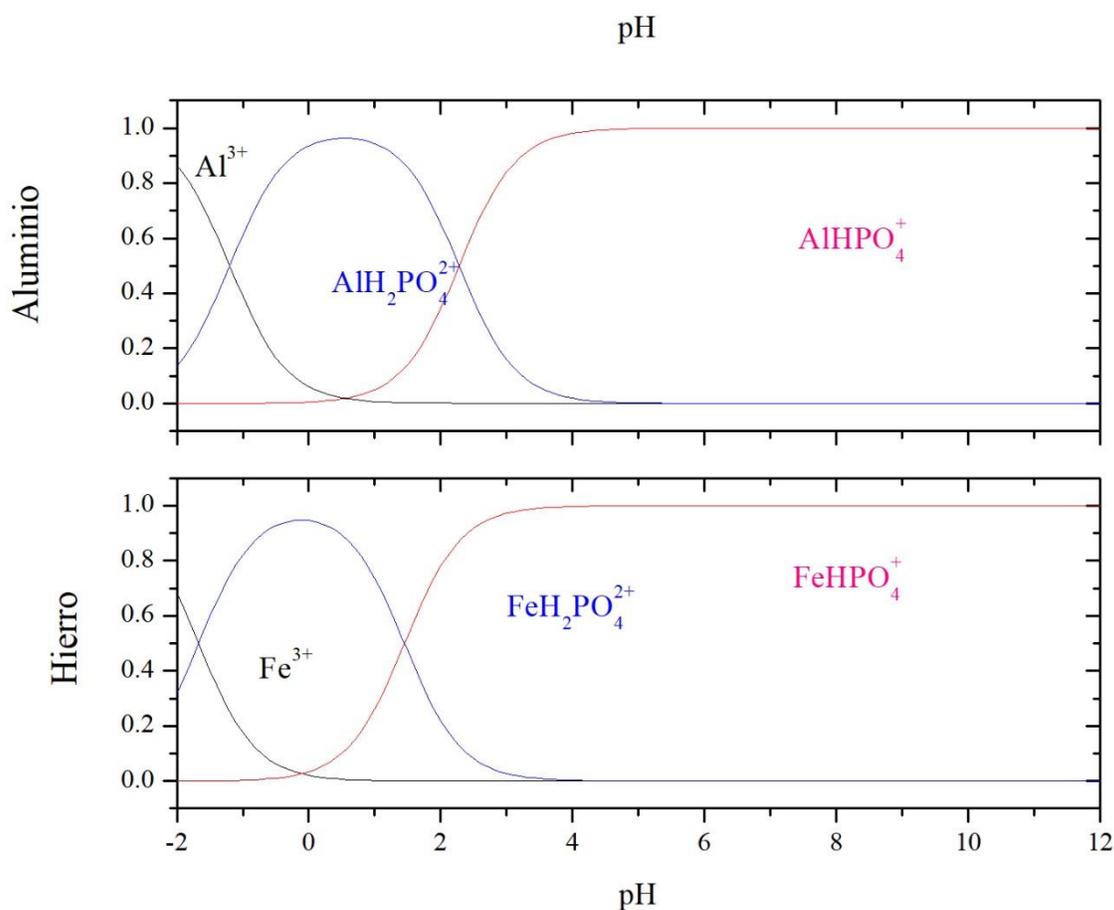


Figura 3.8. Diagramas de predominio de cationes trivalentes como hierro y aluminio. Constantes en tabla 3.5.

Los diagramas de especies de las Figs. 3.6-3.8 muestran que la separación de electrodiálisis no operará eficientemente en pH neutros o alcalinos, a menos que la concentración de los metales contaminantes, de estado de oxidación (III), sea la mayor.

El diagrama de la Fig. 3.1 está ampliamente reportado en libros de texto y el diagrama de la Fig. 3.6 es similar al reportado por Migneault [98]. Todas las demás figuras de este capítulo son aportaciones del trabajo, y resultaron de la necesidad de tener información para determinar el proceso de electrodiálisis. Los diagramas de este capítulo debieron de tener en cuenta los estudios que usan electrodiálisis en las referencias [22-39], sin embargo, no son comentados, excepto por Machorro [37] de manera menos profunda que en el presente estudio. Diallo [45] es uno de los pocos que considera detalladamente la especiación de hierro en presencia de fosfatos, pero no considera la formación de dímeros de estos fosfatos. En cambio, Koter [44] si considera la formación de dímeros para crear un modelo del transporte de iones usando la ecuación de Nernst–Planck, pero su estudio no contiene información la interacción de fosfatos con metales como hierro, aluminio etc., que son las impurezas a eliminar. Dartiguelongue [80] tiene un estudio muy detallado de la especiación de uranio, considerando dímeros, y su resultado indica que se forman complejos sin carga eléctrica, por lo que no sería recomendable usar la técnica de electrodiálisis. Después de determinar la especiación Dartiguelongue [99] realiza un estudio por extracción con disolventes.

Los estudios de especiación de ácido fosfórico indican la formación de especies diméricas y existe muy poca información de la interacción de estas especies con las impurezas metálicas, excepto para uranio. La formación de estos dímeros es altamente probable que sea vía enlaces de hidrógeno, los cuales crean una estructura compleja interconectada de moléculas de agua (en inglés Hydrogen bonded network of water).

CAPÍTULO 4

SIMULACIÓN BÁSICA DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS PARA PURIFICAR FOSFATOS

4.1 TEORÍA

En el primer capítulo del presente trabajo se presentaron los procesos fabriles de producción de ácido fosfórico ampliamente reportados en literatura. En particular Gilmour [8] tiene ampliamente documentado estos procesos industriales, donde la extracción por disolventes es la técnica de purificación más usada. Entonces, surge la pregunta si los métodos electroquímicos no son factibles o no se usan porque no han sido explorados. El capítulo segundo se presenta un resumen de la extensa literatura producida por muchos grupos académicos, sobre los procesos de purificación de ácido fosfórico. Este amplio resumen de la literatura es una aportación del presente trabajo de tesis, ya que a pesar de existir una revisión de métodos de purificación por Hayet [20], esta no estaba actualizada y no se enfocaba, como en el presente resumen, en los métodos electroquímicos. Se identificó la electrodiálisis como una técnica factible para purificar el ácido comercial. Además, se identificaron las reacciones de óxido-reducción y la regeneración de especies oxidantes electroquímicamente, como buenas estrategias para la purificación del ácido. Sin embargo, en esta revisión se detectó la carencia de un conocimiento profundo de las especies químicas que realmente componen el ácido. Por lo anterior, se decidió que el presente trabajo tiene que contribuir con una revisión de los estudios de especiación de ácido fosfórico, así como la construcción de diagramas de predominio de especies no reportados en literatura. Esta contribución se presenta en el capítulo tres, donde además de presentar los diagramas de especies, se relacionan estas con el comportamiento de la conductancia eléctrica del ácido. Esto permite sugerir las concentraciones de ácido para diluir o concentrar por cuando se opera el método de purificación por electrodiálisis. Se identificó que existe un desconocimiento de la formación de compuestos de coordinación en disoluciones fosfatos altamente concentrados.

Además, no se conoce como los dímeros de fosfatos, formados en estas altas concentraciones de ácido, interactúan con los cationes de metales, que son las principales impurezas del ácido. Por otra parte, también es necesario conocer cómo opera el proceso de electrodiálisis desde el punto de vista de fenómenos de transporte, ya que la transferencia de iones a través de una membrana de intercambio iónico se debe a tres mecanismos de transporte, que son: difusión, migración y convección.

Por lo anterior, se decidió explorar la fenomenología y las condiciones del proceso de electrodiálisis mediante simulación computacional del flujo (en inglés Computational Fluid Dynamics (CFD)). Cabe mencionar que, a pesar de la complejidad detectada en los diagramas de especiación del ácido, presentados en el capítulo tres, la simulación supone que el coeficiente de difusión englobará esta complejidad. Cabe mencionar que, como en el grupo de trabajo se empieza el desarrollo de las habilidades para realizar estos estudios de simulación computacional, el modelo se ha simplificado extremadamente. Se espera que el presente documento establezca las condiciones de una primera aproximación, para que el grupo de trabajo plantee una futura experimentación más compleja. Para lograr esta simplificación se simulará la desalación de una sal de fosfatos, donde los fosfatos migrarán por una membrana aniónica, y los cationes de impurezas metálicas migrarán por una membrana catiónica. Como se mostró en el capítulo tres, el proceso de electrodiálisis no puede aplicar este tan modelo tan básico, sin embargo, como se comentó es una primera aproximación.

4.1.1 CONDICIONES DE CONTORNO EN LA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

En el presente capítulo, se presenta una simulación computacional del proceso de purificación de fosfatos, por el método de electrodiálisis. Se desea simular una celda de electrodiálisis donde una corriente sintética de trifosfato de sodio se introduzca en un compartimiento central, cuyas paredes sean membranas de intercambio iónico. Se considera que los sodios migrarán por la membrana catiónica y los fosfatos por la membrana aniónica. Esta configuración disminuirá la concentración de impurezas metálicas en el compartimiento central.

El primer paso para comenzar una simulación es la definición del campo de flujo mediante selección de la geometría a estudiar. Se realizó un diagrama usando una computadora (en inglés Computer assistance design (CAD)), el cual representa el modelo a trabajar, es decir, la representación gráfica permite entender los dominios o zonas donde se consideran los fenómenos a modelar (Figura 3.1). El modelo se consideró 2-Dimensiones y no 3-Dimensiones, como es en realidad, debido a que el espacio inter-electrodos en la celda experimentales es de 2.25 mm [37], es decir pequeño, por lo tanto, en este primer estudio se consideró esta simplificación. Una vez obtenido el gráfico se definieron los parámetros con los que se regirá el modelo, los cuales se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Tabla de parámetros obtenidos en la literatura [100], a considerar en la simulación computacional del flujo (CFD). Los valores iniciales para el potencial del electrolito y del potencial eléctrico fueron 0.5V, 1V y 1.5 V

Vtot	1[V]	Potencial total arrojado
DNa	3.6E-9[m ² /s]	Coeficiente de difusión, Na
DPO₄³⁻	2.02E-9[m ² /s]	Coeficiente te de difusión, PO ₄ ³⁻
T	298.15[K]	Temperatura
cCl₀	0.5[mol/dm ³]	Concentración de entrada, PO ₄ ³⁻
cNam	1[mol/dm ³]	Carga de concentración de la membrana, Na
cPO₄³⁻m	cNam	Carga de concentración de la membrana, PO ₄ ³⁻
sigma_m	1[S/m]	Conductividad de la membrana
v_avg	0.005[m/s]	Velocidad de media de canal de flujo
L	0.01[m]	Largo de celda
W_ch	1[mm]	Ancho de celda
W_m	0.25[mm]	Ancho de membrana

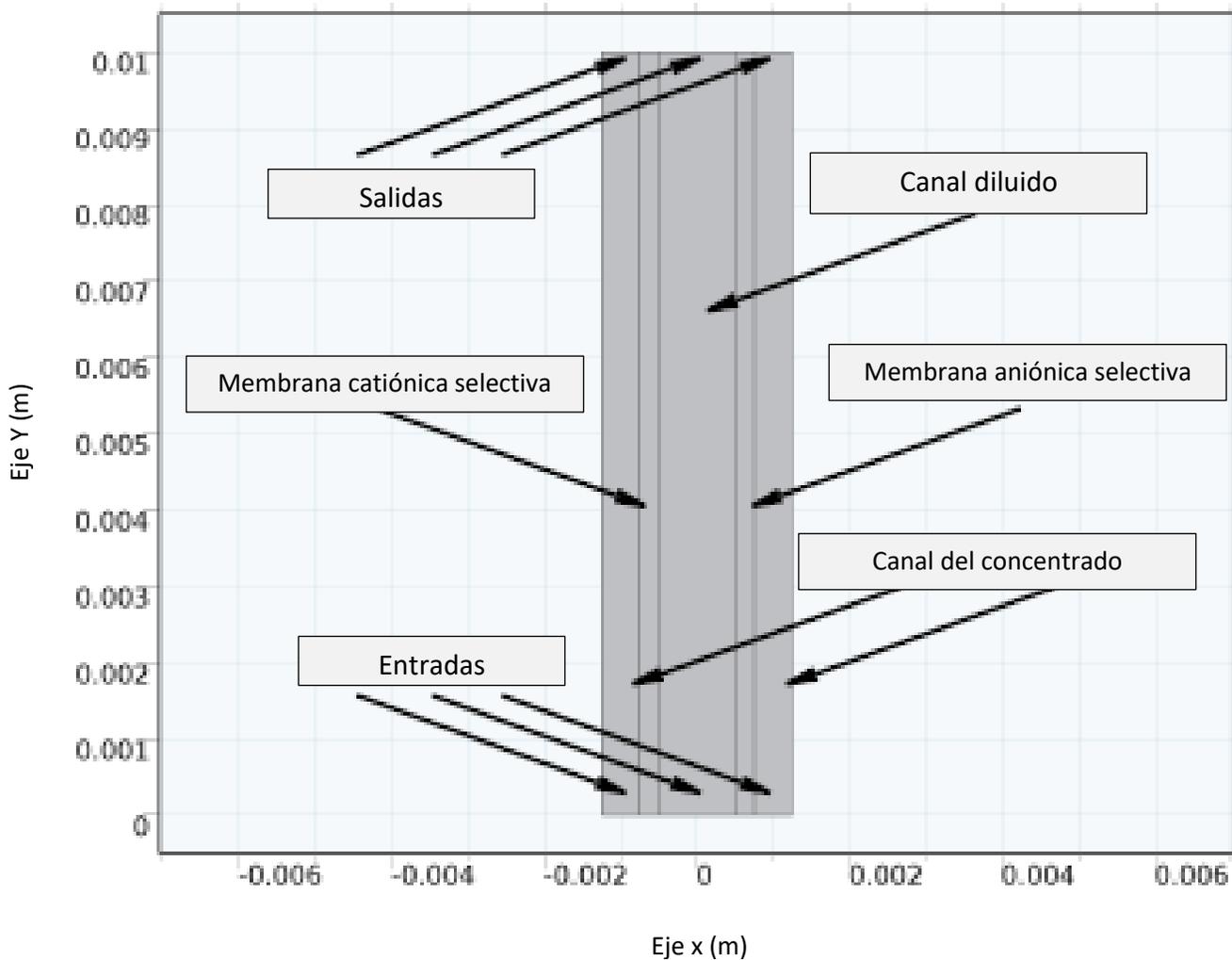


Figura 4.1: Geometría del modelo. Se especifican las entradas y salidas del fluido en los canales donde fluye de abajo hacia arriba en la figura. Las membranas en color negro son membranas de intercambio iónico.

La geometría de la celda de electrodiálisis (ED) se divide en dominios y límites introducidos al programa de simulación COMSOL multiphysics [100]. En la Fig. 3.1 se especifican las entradas, salidas, los canales de concentrado y de diluido, así como también las membranas aniónica y catiónica. Las escalas de los ejes son arbitrarias, y solamente sirven para entender la proporcionalidad de los elementos que se simulan. Por ejemplo, el compartimiento central se supuso el doble de dimensiones que el volumen del compartimiento donde se encuentra el ánodo o el cátodo.

La celda contiene dos dominios de membrana selectivos de iones representados en la Fig. 4.1, y especificados en la Fig. 4.2. Se considera que el dominio D2 es la membrana permeable sólo a los cationes, y el dominio D4 es la membrana permeable a los aniones solamente. En la Fig. 4.2, D3 es un dominio donde el electrólito fluye libremente, y donde se debe eliminar la sal de trifosfato de sodio. Este dominio D3 recibe el nombre de diluido. D1 y D5 son dominios electrolíticos de flujo libre, donde la concentración de iones aumentará durante la operación de la celda. Estos dominios D1 y D5 se llaman concentrados. En los dominios de electrolitos libres, el flujo ingresa por las entradas (B2, B8 Y B14 en la Fig. 4.2) en el valor cero del eje Y en la Fig. 4.1, y es expulsado por las salidas superiores (B3, B9 y B15 en la Fig. 4.2), en un valor 0.1 en el eje Y en la Fig. 4.1.

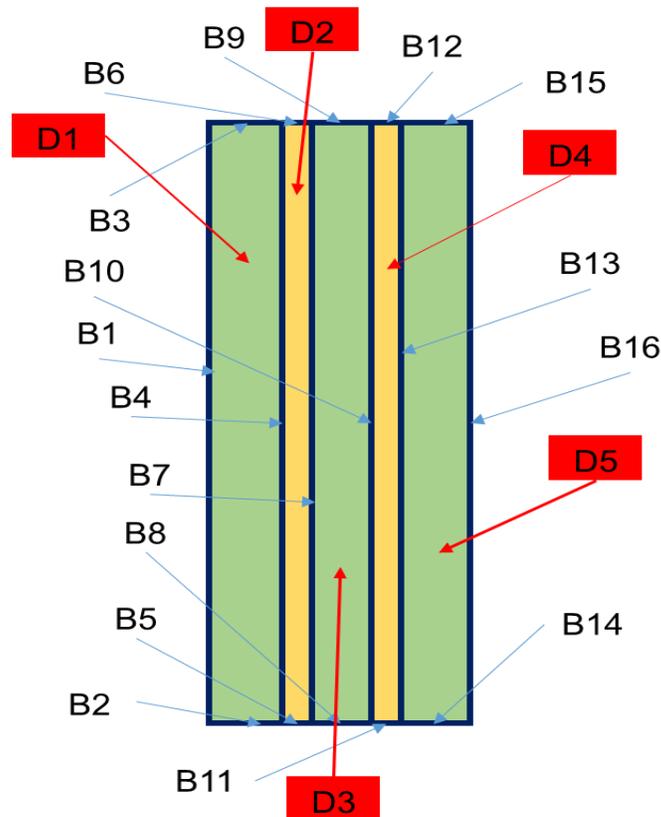


Figura 4.2 Esquema del modelo; dominios y límites. D2 es la membrana catiónica con límites B4, B5, B7 y B9; D4 es la membrana aniónica con límites en B10, B11, B12 y B13. B1 y B16 son paredes impermeables al flujo de especies y a la corriente eléctrica. B1 (cátodo) y B16 (ánodo) son paredes impermeables al flujo de especies y es donde fluye la corriente eléctrica.

4.1.2 POTENCIAL ELÉCTRICO Y DISTRIBUCIONES DE CORRIENTE ELÉCTRICA

La selectividad y eficiencia de un reactor electroquímico depende de la distribución de potencial y la corriente en los electrodos. Este desempeño está asociado con los materiales de los electrodos, los cuales determinarán el mecanismo de reacción; así como también, dependen de la geometría de la celda electroquímica, la cual tendrá efecto directo sobre el fenómeno de transporte de masa. En la teoría de la ingeniería electroquímica se postula la existencia de tres tipos de distribución de corriente, que se enlistan y describen en la Tabla 4.2. En electrodos de dos dimensiones, dependiendo de las condiciones de contorno, ocurren estos tres casos diferentes de distribución de potencial y corriente. En la Tabla 4.3 se especifican los tipos de distribución de corriente simulados para cada dominio. Además, se presentan las ecuaciones a resolver en esos dominios, las cuales se explicarán en la siguiente sección.

Tabla 4.2- Distribución de corriente de la celda electroquímica. Una descripción más detallada se presenta en el Apéndice C.

Tipo de distribución de corriente	Comentarios
Primaria	Sin reacciones electroquímicas; la distribución depende solamente de la geometría de la celda y la conductividad del electrolito
Secundaria	Existe reacción electroquímica con la cinética controlada por transferencia de carga, y en ausencia de gradientes de concentración.
Terciaria	Existen reacciones electroquímicas y sobrepotenciales de concentración influenciados por efectos de transferencia de carga y transporte de masa por difusión-convección.
Pared aislante	Condición de cero flux en una superficie limite inactiva

Tabla 4.3. Ecuaciones consideradas para cada dominio.

Dominio	Distribución de corriente	Ecuación resuelta en el dominio
1	Terciaria	Nernst-Planck $N_i = -D_i \nabla C_i - Z_i \mu_{mob,i} F C_i \nabla \phi_i + C_i \mu$
2	Secundaria	Corriente limite $i_l = -\mu_m + F^2 C + \nabla \phi_l = -\sigma_l \nabla \phi_l$
3	Terciaria	Nernst-Planck $N_i = -D_i \nabla C_i - Z_i \mu_{mob,i} F C_i \nabla \phi_i + C_i \mu$
4	Secundaria	Corriente limite $i_l = -\mu_m + F^2 C + \nabla \phi_l = -\sigma_l \nabla \phi_l$
5	Terciaria	Nernst-Planck $N_i = -D_i \nabla C_i - Z_i \mu_{mob,i} F C_i \nabla \phi_i + C_i \mu$

Donde:

- C_i representa la concentración del ion i (SI unidad: mol/m³).
- Z_i su valencia.
- D_i el coeficiente de difusión (SI unidad: cm²/s).
- $\mu_{m,i}$ su movilidad (SI unidad: s-mol/kg).
- F denota la constante Faraday (SI unidad: C/mol).
- ϕ_i El potencial eléctrico
- u el vector de velocidad (SI unidad: m/s)
- σ es la conductancia (SI unidad: Siemens/m)
- ∇ operador diferencial vectorial

4.1.3 ECUACIONES DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE ELÉCTRICA

Al modelar una celda electroquímica, se resuelven las ecuaciones que describen el potencial y densidad de corriente en los electrodos y el electrolito. También, se

consideran las concentraciones de las especies y las reacciones de electrólisis o Farádicas involucradas.

En el presente estudio, no se consideró la corriente primaria (Tabla 4.1), sin embargo, se describirá debido a que es un concepto importante en la ingeniería electroquímica. En el caso de la corriente primaria se considera que la ley de Ohm describe esta distribución. Por lo tanto, se puede considerar que la densidad de corriente j , en cualquier punto dentro de la celda se determina a partir del gradiente de potencial local, de acuerdo a una analogía de la ley de Ohm:

$$j = \sigma \nabla \phi$$

(Ec. 4.1)

Donde σ es la conductividad electrolítica que depende de la movilidad de las especies. En estado estacionario, el potencial eléctrico en cualquier punto del área de reacción puede ser descrito por la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 \phi = 0$$

... (Ec. 4.2)

La distribución de corriente primaria requiere una condición de frontera de Dirichlet o de potencial constante. En la Tabla 4.2, se describe la distribución de corriente secundaria, y en la Tabla 4.3 se indica a que dominios se espera resolver esta ecuación. En las paredes aislantes de la celda, se establece una condición de flujo cero.

En este modelo se utilizó la ecuación 4.3 de Nernst-Planck para flujo molar de la especie i , N_i . Los elementos de la ecuación están descritos en la Tabla 4.3 y el fenómeno describe la ecuación de Nernst-Planck se explica en el apéndice C.

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{mob,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i u$$

(Ec. 4.3)

El primer término es debido a difusión, el segundo a la migración y el tercero a la convección, este último término no contribuye a la corriente total del sistema, debido a la condición de electroneutralidad. La densidad de corriente se calcula con base en la ley de Faraday, y se consideran las contribuciones de los flujos molares, multiplicadas por las cargas de la especie.

$$i_l = F \sum_{i=1}^n z_i (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l)$$

(Ec. 4.4)

La conservación de la corriente se usa para calcular el potencial eléctrico.

$$\nabla \cdot i_l = F \sum_{i=1}^n z_i R_i$$

(Ec. 4.5)

Donde R_i son los términos fuentes de reacción debido a las reacciones de electrodos.

En los dominios diluido D3 y concentrados D1 y D5, donde hay presencia de electrólito libre, los gradientes de Na^+ y PO_4^{3-} se establecen alrededor de la pared de las membranas (B4 y B7; B10 y B14). Por otra parte, en las membranas selectivas (dominios D2 y D4) los contra-iones están fijos en una matriz de la membrana, lo que implica que la concentración de los iones migrantes y permeables debe neutralizar la carga de los contra-iones (Fig. 4.2). Por lo tanto, debido a esta electroneutralidad, la ecuación 4.3 se simplifica para cada ion en la membrana (ecuación 4.6). Posteriormente, se identifica la conductividad electrolítica σ (ecuación 4.7) se puede escribir la ecuación 4.8. Cabe mencionar, que la ecuación 4.8, corresponde al ion Na^+ que está en la membrana selectiva de cationes, y que existe también una ecuación similar para los fosfatos.

$$i_l = -F^2 \sum z_i^2 \mu_{m,i} c_i \nabla \phi_l$$

(Ec. 4.6)

$$\sigma_i = F^2 \sum z_i^2 U_{m,i} c_i$$

(Ec. 4.7)

$$i_l = -u_{m,+} F^2 c_+ \nabla \phi_l = -\sigma_l \nabla \phi_l$$

(Ec. 4.8)

El flujo neto de los iones está dado por la ecuación de flujo de Nernst-Planck (ecuación 4.3), que considera las fuerzas que actúan sobre los iones cuando viajan desde una región a otra del espacio. Las fuerzas que actúan sobre los iones son el potencial químico y el potencial eléctrico. Esta ecuación se puede aplicar a todos los dominios de la de la membrana D2 y D4, en la Fig. 4.2. Sin embargo, se simplificó el modelo considerando, que en la membrana la fuerza directriz es el potencial eléctrico. Por lo tanto existe una migración que se puede expresar por la ley de ohm. Esto implica que el potencial es constante en la membrana, y el gradiente de difusión no puede operar por que se tiene que mantener la electroneutralidad, y que no hay convección dentro de las membranas, por lo tanto, dos términos de la ecuación Nernst-Planck son cercanos a cero, y solamente la migración es considerada, la cual al simplificarse es similar a la ley ohm (ecuación 4.8).

4.1.4 CONDICIONES LÍMITE O DE FRONTERA DEL ELECTROLITO FUERA DE LA MEMBRANA

Las condiciones a la frontera en la interface de la membrana, en donde están los límites de la distribución de corriente secundaria, y la distribución de corriente terciaria, fueron seleccionadas de la siguiente manera:

La normal de la densidad de corriente del electrolito es igual a la normal densidad de corriente en la membrana (ecuación 4.9):

$$n \cdot i_{l,e} = n \cdot i_{l,m}$$

(Ec. 4.9)

El flujo de contra-iones en la membrana (iones no permeables) es cero, y además el flujo de los iones permeable tiene que ser proporcional a la corriente, de acuerdo con la ley de Faraday.

$$n \cdot N_{i,e} = n \cdot \frac{i_{l,m}}{z_i F}$$

(Ec. 4.10)

Se considera la siguiente relación entre los potenciales y las concentraciones están de acuerdo la ecuación 4.11, que el potencial de Donnan o potencial de diálisis.

$$\phi_{l,m} = \phi_{l,e} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{i,m}}{a_{i,e}} \right)$$

...

(Ec. 4.11)

Donde $a_{i,m}$ es la actividad de los iones permeables en la membrana, y $a_{i,e}$ la actividad de los iones permeables en el electrolito libre. En este modelo, las actividades son iguales a las concentraciones respectivas, divididas por 1000 mol/m³. Teniendo en cuenta que, si la concentración tiende a cero el coeficiente de actividad tiende a 1 y el potencial químico que es una constante, que sólo depende de la presión y la temperatura. El potencial se fijó en B1 y B16 valores que se especifican en la Tabla 4.1.

4.2 METODOLOGÍA

Se utilizó un programa de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD por sus siglas en inglés) proporcionado por COMSOL para simular el comportamiento del gas en las geometrías del canal de flujo evaluadas. La simulación implicó resolver las ecuaciones de transporte relevantes en cada región usando el software Multiphysics COMSOL® v. 5.0 en una computadora con un procesador de doble núcleo a 3.0 GHz y 8 GB de RAM. COMSOL utiliza un método de elementos finitos para resolver ecuaciones en derivadas parciales (PDE por sus siglas en inglés) que describen los fenómenos de transporte. Este método implica dividir el dominio de los PDE de

interés en un número finito de elementos lineales; la generación de estos elementos se denomina "mallado". El solucionador de ecuaciones utiliza un método numérico no lineal paramétrico (UMFPACK por sus siglas en inglés). El módulo UMFPACK realiza la discretización del sistema de ecuaciones diferenciales, que permite la solución de las mismas. Cabe mencionar que la discretización es un proceso matemático mediante el cual se obtienen resultados aproximados de la ecuación diferencial que se estudia. El problema de una geometría 3-Dimensión a 2-Dimensión se simplifica gracias al módulo simetría axial 2D de COMSOL.

4.3 RESULTADOS

La Fig. 4.3 muestra que el potencial varía linealmente en todos los dominios, pero que cambiando de un dominio a otro existe una diferencia de potencial significativa. En los dominios diluido D3 y concentrados D1 y D5, el potencial aplicado como estímulo (Tabla 4.1), genera como respuesta un gradiente de concentración entre los límites del dominio, y entonces el potencial local o del electrolito varía según la ecuación 4.7. Entonces, el aumento del potencial aplicado entre los electrodos, por la acción de una fuente externa, produce un aumento en el gradiente de concentración. Por otra parte, en las membranas o dominios D2 y D3 la ecuación (4.8) establece que se presenta la ley de ohm en la membrana. Esto indica que la resistencia aumenta linealmente con la distancia, por lo tanto, para tener una corriente constante o limite el potencial debe de incrementarse linealmente con la distancia. La Fig. 4.3 indica cómo se distribuye local en función del potencial de celda aplicado. Por ejemplo, cuando se aplica un potencial de celda de 1.5 V, la distribución en cada dominio, no debe exceder ese valor, y la suma de cada potencial en cada dominio corresponde al valor de potencial de celda. Además, la manera de cómo se distribuye el potencial dependerá de la movilidad de los iones, y del potencial de Donnan. Por otra parte, ya que los iones están fluyendo en dirección X la distribución del potencial será distinta para cada valor del eje Y. Es importante mencionar, que los mayores cambios de potencial ocurren en lo largo de las membranas. La discontinuidad en los límites entre el electrolito libre y los

dominios de membrana, se debe a que el potencial de Donnan solo se aplica en las membranas.

A)

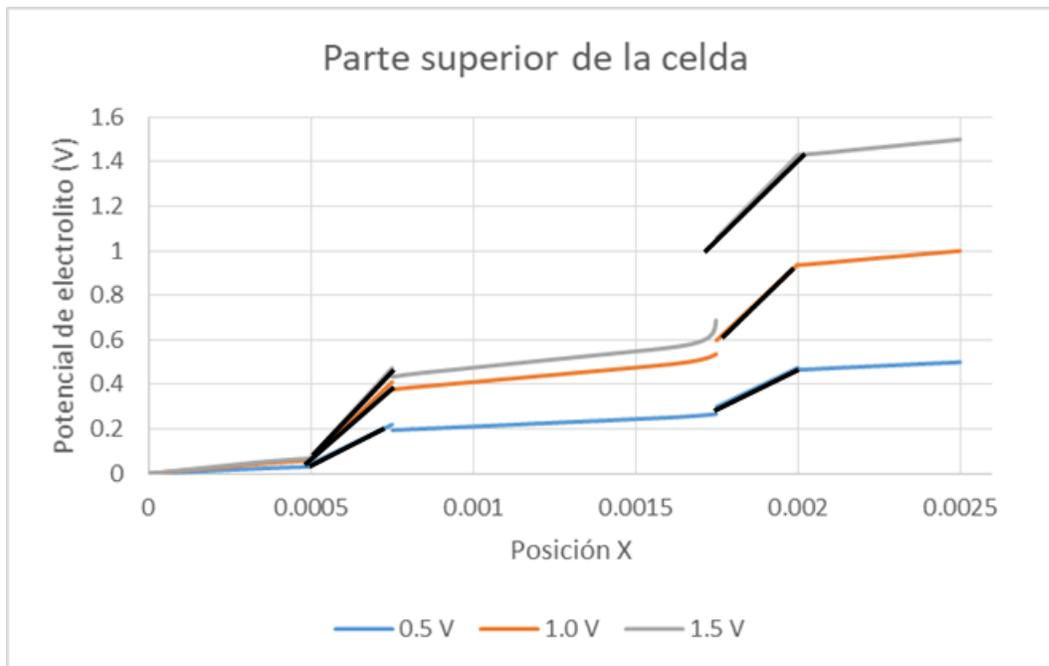
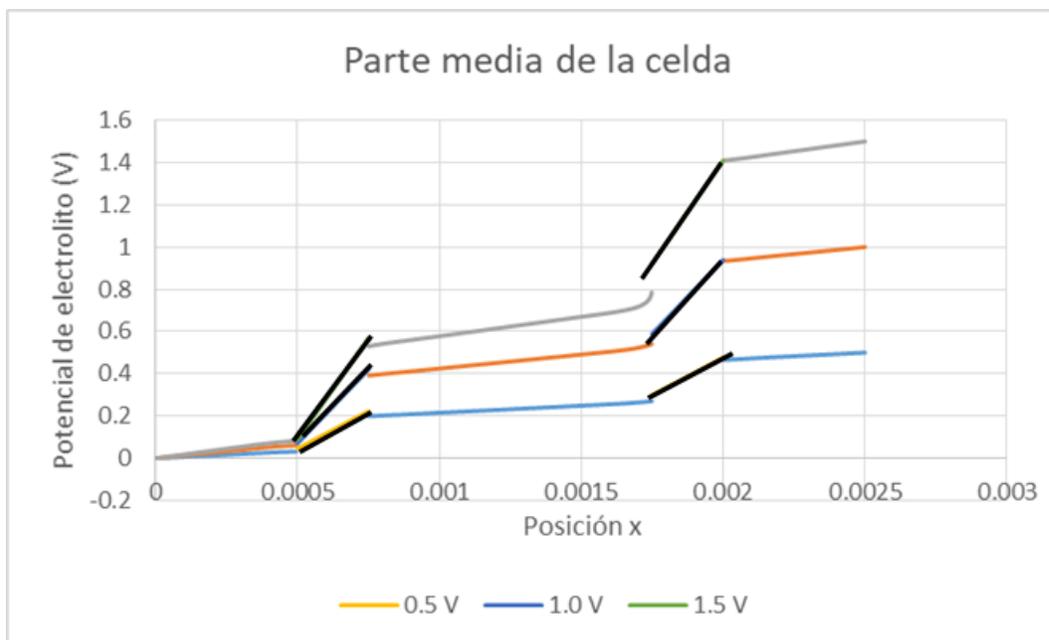


Figura 4.3 continúa página siguiente

B)



C)

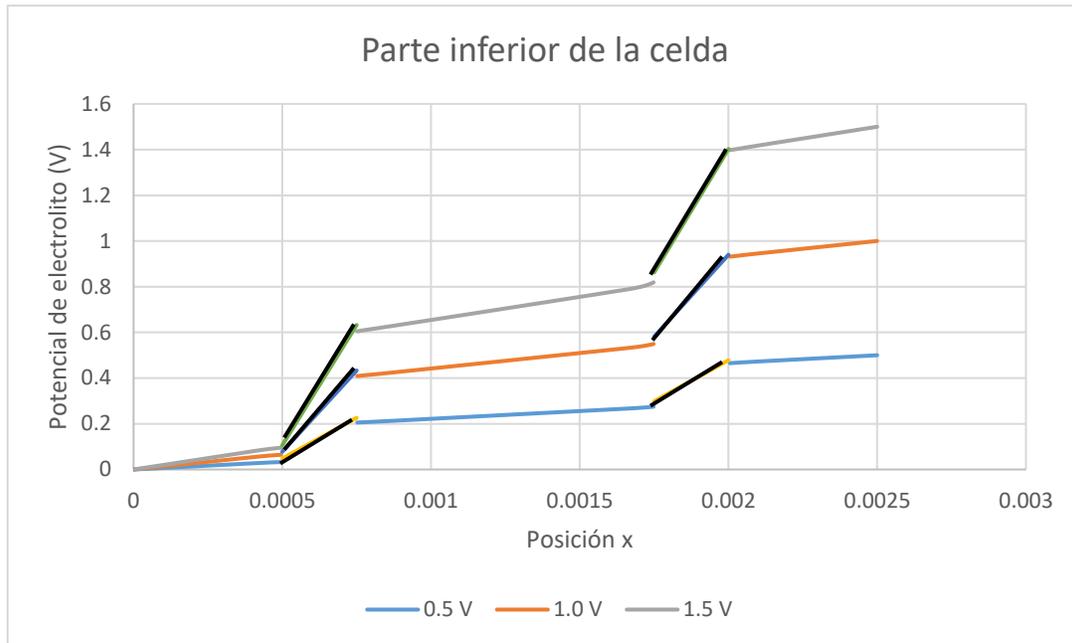
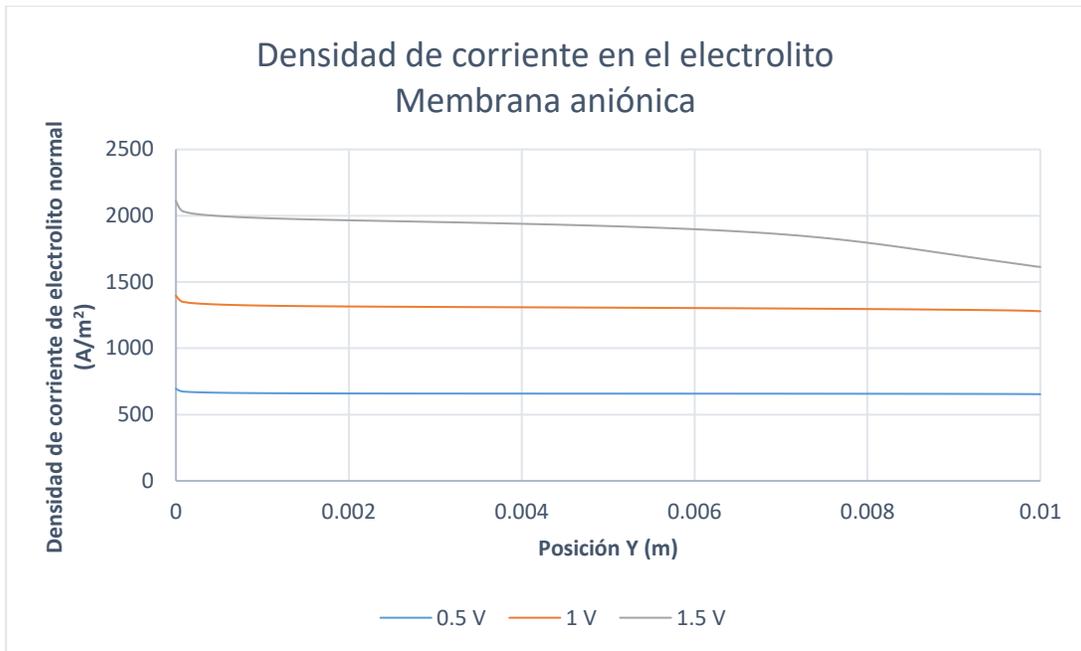


Figura 4.3 Corte transversal (línea horizontal) en la distribución de potencial en la posición A) $Y=0.0075$; B) $Y=0.005$, C) $Y=0.0025$ La gráfica muestra diferentes potenciales electrolíticos a lo largo de líneas de estudio horizontales colocadas al fondo, al medio y en la parte superior de la celda. Las líneas en color se refieren al potencial en el dominio electrolítico de flujo libre y las líneas negras se refieren al potencial en los dominios de la membrana de intercambio iónico

Finalmente, la Figura 4.4 a y b, muestra la densidad de corriente a lo largo de la posición Y . Esta corriente corresponde a una posición X , donde están los límites del electrolito libre y la membrana selectiva de aniones. El agotamiento del fosfato se hace más prominente hacia la parte superior de la celda electroquímica, lo que resulta en un mayor desplazamiento potencial de Donnan y una densidad de corriente más baja. Aumentar aún más el voltaje de la celda aumentará un poco más la corriente de la celda, pero la celda finalmente alcanzará una densidad de corriente límite. Esta parte del estudio tiene amplias perspectivas que espera sean cubiertas en próximos estudios.

A)



B)

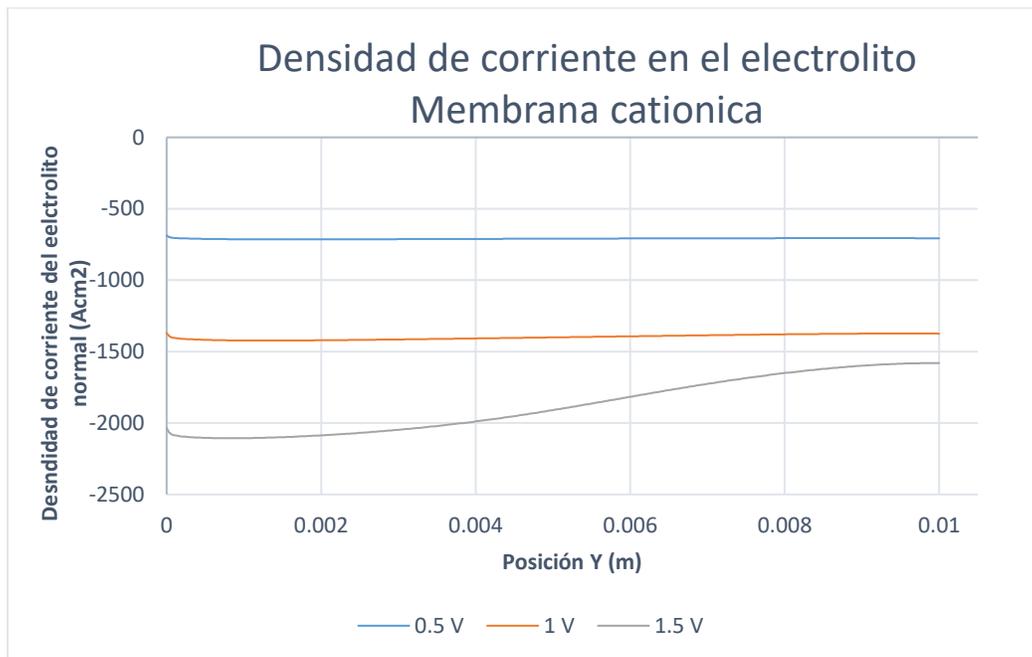


Fig.4.4. a) y b) Densidad de corriente a lo largo de los límites entre el dominio de dilución y la membrana de intercambio aniónico frente a la posición $X - 0.00075$ de la Fig. 31 y b) Densidad de corriente a lo largo de los límites entre el dominio de dilución y la membrana de intercambio catiónico frente a la posición $X + 0.00075$ de la Fig. 3.1. Para diferentes voltajes de celda indicados con líneas de colores en recuadro.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSIONES DEL TRABAJO

En la industria el método de purificación utilizado es la extracción con disolventes y en la académica sigue siendo el método más estudiado. Los diversos métodos de purificación del ácido fosfórico, clasificados como electroquímico, no electroquímico y electrostático, fueron revisados en el presente estudio. Se afirma que la comparación de métodos es difícil, ya que no existe una materia prima de referencia para todos y los parámetros reportados son muy diversos. Se postuló que un valor de energía por Kg purificado podría ser el parámetro para esa comparación. Con base en 193 publicaciones revisadas se obtuvo un panorama amplio y diverso sobre estos métodos, y se cuantificó que sólo el 8.81 % son métodos electroquímicos. Ésta información confirma que no se sabe si las técnicas electroquímicas son viables, es decir, nos permite concluir que hay un área de oportunidad en la evaluación de dispositivos electroquímicos para la purificación de ácido fosfórico. La importancia del tema se demuestra con el aumento a 9 publicaciones por año en la primera década del siglo XXI. De la revisión de la amplia literatura se concluyó que existe la gran necesidad de membranas con alta eficiencia para el proceso de electrodiálisis, y conocer la especiación de las impurezas en el ácido. Por lo que contribuyó con la presentación de diagramas de especiación, donde se observa que la formación de dímeros limita el proceso electroquímico. Los cationes tienen la necesidad de purificarse a valores cercanos a pH -0.25. Por otra parte, la evaluación de conductancia indica claramente que el proceso de concentración o de desalado en electrodiálisis, debe de considerar una concentración, de ácido fosfórico, de 6 M como referencia y donde existe un pH cercano -0.25.

El conocimiento de la conductancia del ácido fosfórico es esencial en electroquímica, y se identificaron tres regiones: 1) concentraciones menores a 1 molL⁻¹, donde la baja conductividad se debe a la poca presencia de iones; 2) una

región intermedia de concentraciones, entre 1 molL^{-1} a 6 molL^{-1} , donde existen más iones y las interacciones agua-fosfato y fosfato-agua-fosfato se incrementan; 3) región de concentraciones mayores a 6 molL^{-1} , donde las interacciones fosfato-agua-fosfato se incrementan produciendo una mayor viscosidad y formación de dímeros, esta situación tiene como consecuencia que la conductancia disminuya. El grupo inició el proceso de análisis computacionales mediante la resolución de ecuaciones de transporte en los dominios de una celda de electrodiálisis, donde se desaliniza Na_3PO_4 . Este modelo muestra los datos obtenidos de los estudios de distribución de corriente secundaria y terciaria, los potenciales de electrolito en los dominios de las membranas y de los electrolitos libres. El modelado de la transferencia de iones a través de las membranas mediante simulación permitirá obtener información a la par del desarrollo de modelos más eficaces para la purificación de los fosfatos. El potencial aplicado se distribuye en cada dominio, siendo los mayores cambios de potencial dentro de las membranas.

5.2 PERSPECTIVAS

La evaluación de la información del presente documento permite elaborar una hipótesis, que quizás se pueda comprobar o falsear en futuras investigaciones. Este supuesto central es el siguiente: Si la interacción ion-disolvente se realiza mediante puentes de hidrógeno entre fosfatos-agua-fosfato, entonces cuando aumente la concentración de fosfatos las esferas de solvatación serán compartidas por más fosfatos-agua-fosfato, formándose conjuntos muy estructurados que apantallen de manera efectiva la repulsión electrostática que los aniones experimentan entre sí. Esto explicaría porque los dímeros son estables, ampliamente formados y la alta viscosidad del ácido. Otra consecuencia de estas unidades estructurales es la baja conductancia. Por otra parte, la determinación de la interacción de dímeros con impurezas metálicas cambiaría estas redes o unidades estructurales, y es un tema no estudiado. La experimentación podría realizarse por conductimetría, y quizás mediante técnicas de espectroscopias vibracionales y UV-Visible.

REFERENCIAS

1. International Fertilizer Industry Association (IFA) / United Nations Environment Programme (UNEP) / United Nations Industrial Development Organization (UNIDO)., The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues. (Technical Report No. 26, Part 1), (1998) Paris
2. Y. Liu, G. Villalba, R. U. Ayres, H. Schroder, Global Phosphorus Flows and Environmental Impacts from a Consumption Perspective, *Journal of Industrial Ecology* 12 (2008) 229-247.
3. Villalba, G., Liu, Y., Schroder, H., Ayres, R.U., Global phosphorus flows in the industrial economy from a production perspective, *Journal of Industrial Ecology* 12 (2008) 557–569.
4. Cordell, D., Drangert, J.-O., White, S., The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environmental Change* 19 (2009) 292–305.
5. D.P. Van Vuuren, A.F. Bouwmana, A.H.W. Beusen, Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion, *Global Environmental Change* 20 (2010) 428–439.
6. P. Zhang, K. Swager, L. Leal Filho, H. El-Shall. Beneficiation of Phosphate Ore. *Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME)*. (2014). Chapters 1,2 Pages 5-6,9-10.
7. M. M. Acosta Alvarez, Determinación de metales pesados en suelos agrícolas del valle de Mezquital, Hgo, Bachelor Thesis (2007) UAEH Mexico. Pag 82-83.
8. Gilmour R.,(2014), *Phosphoric Acid Purification, Uses, Technology, and Economics*, U.S, y Taylor & Francis Group, LLC. Pag 16, 27, 38,71-78 144
9. Abdel-Zaher, M. Abouzeid, Physical and thermal treatment of phosphate ores- An overview, *Int. J. Miner. Process.* 85 (2008) 59–84.
10. F. T. da Conceição, M. L. Pereira Antunes, S. F. Durrant, Radionuclide concentrations in raw and purified phosphoric acids from Brazil and their processing wastes: implications for radiation exposures, *Environ Geochem Health* 34 (2012) 103–111.
11. Innophos (2018). Locations, Coatzacoalcos, Veracruz, México. (<http://www.innophos.com>).
12. Hervi (2018). Inicio, San Juan del río, Querétaro, México. (<http://www.hervi-fosfatos.com.mx/>).
13. Mohammad Al-Harashsheh Marwan Batiha, Sami Kraishan, Habis Al-Zoubi, Precipitation treatment of effluent acidic wastewater from phosphate-containing fertilizer industry: Characterization of solid and liquid products, *Separation and Purification Technology* 123 (2014) 190–199.
14. Mbarka Gouider, Mongi Feki, Sami Sayadi, Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H₃PO₄, HF and/or H₂SiF₆, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 962–968.
15. Singh, H., Vijayalakshmi, R., Mishra, S.L., Gupta, C.K., Studies on uranium extraction from phosphoric acid using dinonyl phenyl phosphoric acid-based synergistic mixtures. *Hydrometallurgy* 59 (2001) 69–76.
16. Jdid, E.; Blazy, P.; Bessiere, J.; Durand, R. Removal of Cadmium Contained in Industrial Phosphoric Acid the Ionic Flotation Technique. In *Trace Metal Removal*

- from Aqueous Solution; Thompson, R., Ed.; Borax Holding Ltd.: Chessington, U.K., (1986), pp 109-136.
17. Hinojosa-Reyes, L.; Saucedo-Medina; I., Navarro-Mendoza; R., Revilla-Vázquez, J.; Avila-Rodríguez, M.; Guibal, E., Extraction of Cadmium from Phosphoric Acid Using Resins Impregnated with Organophosphorus Extractants, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1422-1433.
 18. N. S. Awwad, Y. A. El-Nadi, Mostafa M. Hamed, Successive Processes for Purification and Extraction of Phosphoric Acid Produced by Wet Process, *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, 46 (2013) 67-77.
 19. Ciccu, R.; Ghiani, M.; Peretti, R.; Sstta, F.; Zucca, A. Electrostatic Upgrading of Phosphate Ores. *Proc. Znt. Congr. Miner. Process* 18 (1993) 433-438.
 20. Omri, Hayet, and Narjès Harrouch Batis, Various Methods Used for the Treatment of the Wet-Phosphoric Acid, *Journal of Environmental Science and Engineering B 2* (2013) 482-494.
 21. Katarzyna Gorazda,, Zygmunt Kowalski, Regina Kijkowska, Danuta Pawłowska-Kozińska, Zbigniew Wzorek, Marcin Banach, Anna K. Nowak, Dry single-stage method of sodium tripolyphosphate production – technological and economic assessment, *Polish Journal of Chemical Technology*, 16 (2014) 41-44.
 22. K. Scott, *Handbook of industrial membranes*, Elsevier, Oxford U.K, 1995. Page 697.
 23. S. A. Ueda, Method for purifying phosphoric acid, Japanese Patent Kokai No. Sho 48 [1973]-10312, 1973.
 24. Y.K. Litsis and B. A. Popov, "Method of extraction of phosphoric acid," Russian Inventor's Certification No.443839, 1974.
 25. T. Yamabe, "Method for the manufacture of phosphoric acid," Japanese Patent Kokai No. Sho 48 [1976]-106696, 1976; B) Yamabe, Takeo; Takai, Nobuharu; Kuroda, Yusuke , Manufacturing phosphoric acid *Jpn. Tokkyo Koho* (1968), JP 43028006 B 19681203.
 26. K. W. Loest and J. T. Schaefer, "Production of monobasic potassium phosphate by electrodialysis," US patent: 4,033,842, 1977.
 27. T. Yoshihara, "A method for refining phosphoric acid," Japanese patent Kokai No. Sho 53 [1978]-96994, 1978.}
 28. K. Moeglich, "Electrochemical processes utilizing layered membrane electrochemical processes utilizing layered membrane," U.S. Patent 4,326,935, 1982.
 29. T. R. Hanley, H.-K. Chiu, and R. J. Urban, Phosphoric acid concentration by electrodialysis, *AIChE Symposium Series*, 82 (1986) 121–132.
 30. D. Touaibia, H. Kerdjoudj, and A. T. Cherif, Concentration and purification of wet industrial phosphoric acid by electro-electrodialysis, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 26, (1996) 1071–1073.
 31. R. Audinos, Ion-exchange membrane processes for clean industrial chemistry, *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 247-258.
 32. A)G.S. Trivedi, B.G. Shah, S.K. Adhikary, V.K. Indusekhar, R. Rangarajan Studies on bipolar membranes, *Reactive and Functional Polymers* 28 (1996) 243-251, B) G.S. Ttivedi, B.G. Shah, SK. Adhikary, V.K. Indusekhar, R. Rangarajan, Studies on bipolar membranes. Part II - Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide, *Reactive and Functional Polymers*

- 32 (1997) 209-215; C) G. S. Trivedi, B.G. Shah, S.K. Adhikary, R. Rangarajan, Studies on bipolar membranes Part III: conversion of sodium phosphate to phosphoric Reactive and Functional Polymers 39 (1999) 91-97.
33. B. Pisarska, W. Gnot, R. Dylewski, Studies on the synthesis of sodium ates (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4) using membrane electrolysis, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 537-541.
34. M.B.C. Elleuch, M.B. Amor, G. Pourcelly; Phosphoric acid purification by a membrane process: electrodeionization on ion-exchange textiles, *Sep.Purif.Technol.*, 51 (2006) 285-290.
35. A) Xu, Jingli; Okuda, Hiromi; Murayama, Norihiro; Shibata, Junji, Electrodialysis phenomena of aqueous solutions containing phosphoric acid and metal ions, *Science and Technology Reports of Kansai University* 50 (2008) 67-75; B) Jingli Xu, Hiromi Okuda, Norihiro Murayama, Junji Shibata, Removal of Al and Mo ions from phosphoric acid by electrodialysis SCEJ 73rd Annual Meeting (Hamamatsu, 2008); C) Sun, Guofu; Xu, Jingli, Treatment of waste phosphoric acid containing metal ions by electrodialysis, *Advanced Materials Research* (2012), 455-456 (Pt. 2, Future Material Research and Industry Application), 1228-1231. Abstracts SciFinder®, 2017 American Chemical Society (ACS).
36. A) Wahiba Mecibah, Rachid Delimi, Messaouda Gabli, Elimination Du Plom de L'acide Phosporique par Electrodialyse, *Communication Science Communication & technologie*, Badji Mokhtar University, 8 (2010) 71-78 B) Wahiba Mecibah, Rachid Delimi, Messaouda Gabli, Elimination du cadmium de l'acide phosphorique par électrodialyse, *Rev. Sci. Technol., Synthèse* 24 (2012) 84-90.
37. J. J. Machorro, J. C. Olvera, A. Larios, H. M. Hernández-Hernández, M. E. Alcántara-Garduño, and G. Orozco, Electrodialysis of Phosphates in Industrial-Grade Phosphoric Acid, *ISRN Electrochemistry*, vol. 2013, 12 pages, 2013.
38. Bertau, Martin; Martin, Gunther, Electrodialytic preparation of phosphoric acid and device, *Eur. Pat. Appl.* (2016), EP 3093269 A1 20161116, Abstracts SciFinder®, 2017 American Chemical Society (ACS).
39. Xiaoling Duan, Cunwen Wang, Tielin Wang, Xiaolin Xie, Xingping Zhou, Yunsheng Ye, A polysulfone-based anion exchange membrane for phosphoric acid concentration and purification by electro-electrodialysis, *Journal of Membrane Science* 552 (2018) 86–94.
40. Oda Masaki. Tkeuti Takashi, Shibata Katasutoshi, Kanayama Atsushi, *European Patent Application* 9130488021 (1991).
41. Pismenskaya N., Laktionov E., Nikonenko V., El Attar A., Auclair B., Pourcelly G. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids, *J. Membr. Sci.* 181 (2001) 185-197.
42. N. D. Pismenskaya, E. I. Belova, V. V. Nikonenko, C. Larchet Electrical Conductivity of Cation- and Anion-Exchange Membranes in Ampholyte Solutions, *Russian Journal of Electrochemistry*, 44 (2008) 1285–1291.
43. Jakob Jörissen, Stefan M. Breiter, Carsten Funk, Ion transport in anion exchange membranes in presence of multivalent anions like sulfate or phosphate, *Journal of Membrane Science* 213 (2003) 247–261.

44. Koter S., Kultys M., Modeling the electric transport of sulfuric and phosphoric acids through anion-exchange membranes, *Sep. Purif. Technol.* 73 (2010) 219-229.
45. Diallo, H.; Rabiller-Baudry, M.; Khaless, K.; Chaufer, B., On the electrostatic interactions in the transfer mechanisms of iron during nanofiltration in high concentrated phosphoric acid, *Journal of Membrane Science* 427 (2013) 37–47.
46. V. V. Kotov, D. V. Nenakhov, and K. E. Stekol'nikov, Transport of Ions of Pyrophosphoric Acid through Chemically Different Anion Exchange Membranes, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, Vol. 46, No. 1, pp. 107–111.
47. Guastalli, A.; Parrilla, R.; Llorens, J.; Mata, J. Application of Electrodialysis on recovering phosphoric acid from and industrial risewater. *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century* 1, Universidad de Barcelona (2004).
48. Sh. Ch. Akyeva, L. K. Berkelieva, and Kh. N. Evzhanov, Wastewater Treatment of Phosphate Ions by the Electrodialysis Method, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2008, Vol. 30, No. 4, pp. 246–250.
49. Ottosen, L.M., Jensen, P.E., Kirkelund, G.M., Phosphorous recovery from sewage sludge ash suspended in water in a two-compartment electrodialytic cell, *Waste Management* 51 (2016) 142–148.
50. Rotta E. H. Bitencourt C. S., Marder, L., Bernardes, A. M. Evaluation of the Electrodialysis Process in the Treatment of Phosphate Containing Solution, 6th International Workshop, *Advances in Cleaner Production* (2017).
51. Raimon Parés Viader, Pernille Erland Jensen, Lisbeth M. Ottosen, Jesper Ahrenfeldt, Henrik Hauggaard-Nielsen, Sequential electrodialytic recovery of phosphorus from low-temperature gasification ashes of chemically precipitated sewage sludge, *Waste Management* 60 (2017) 211–218.
52. Yang Zhang, Evelyn Desmidt, Arnaud Van Looveren, Luc Pinoy Boudewijn Meesschaert, Bart Van der Bruggen, Phosphate Separation and Recovery from Wastewater by Novel Electrodialysis *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 5888–5895.
53. Arseto Yekti Bagastyo, Anita Dwi Anggrainy, Cintya Seruni Nindita, Warmadewanthi, Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater, *Sustainable Environment Research* 27 (2017) 230-237.
54. Shu, Zixue; Yu, Meihui; Zeng, Zhinong; Chen, Hongjing; Yang, Zhixiong; Ji, Haidi, Process for preparing phosphoric acid and alkali from phosphate wastewater, *Faming Zhuanli Shenqing* (2016), CN 105923853 A 20160907, SciFinder®, 2017 American Chemical Society (ACS).
55. X. Wang, Y. Wang, X. Zhang, H. Feng, C. Li, T. Xu, Phosphate recovery from excess sludge by conventional electrodialysis (CED) and electrodialysis with bipolar membranes (EDBM), *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15896–15904.
56. Cohen, Thierry, Duclert, Frederique, Recovery of acids and metals by new ion-exchange membranes, *Revue Generale de l'Electricite* (1992), (3), 17-19, SciFinder®, 2017 American Chemical Society (ACS).
57. Qin, Yuanhang; Li, Xiang; Ji, Shaoqing; Wang, Cunwen; Wang, Weiguo; Lv, Renliang; Duan, Xiaoling, *Faming Zhuanli Shenqing* (2014), CN 103818889 A 20140528, A crystallization-electrodialysis-reverse osmosis coupled technology

- to prepare different purity of electronic-grade phosphoric acid, Abstracts From SciFinder®, 2017 American Chemical Society (ACS).
58. Nasr, B.; Hedi, B.; Abdellatif, G.; Rodrigo, M. A. Purification of wet-process phosphoric acid by hydrogen peroxide oxidation, activated carbon adsorption and electrooxidation. *Chem. Eng. Technol.* 2005, 28, 193–198.
 59. Kavitha Jayachandran, I. C. Pius, Chetty K. Venugopal, V. A. Raman, B. P. Dubey, G. K. Vithal, S. K. Mukerjee, S. K. Aggarwal, K. L. Ramakumar, V. Venugopal, Novel Method for Stripping Uranium from the Organic Phase in the Recovery of Uranium from Wet Process Phosphoric Acid (WPA), *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5418–5427.
 60. Yang, Zhiqiang; Yan, Zhongqiang; Ai, Lin; Bai, Yanli; Guo, Tinghong; Li, Yang; Wang, Zhaozhe; Ren, Baoyou; Xu, Jingyue; Chen, Tianyi, A method for decreasing impurities Fe content in high-purity cobalt, *Faming Zhuanli Shenqing* (2014), CN 103966627 A 20140806, Abstracts From SciFinder®, 2017 American Chemical Society (ACS).
 61. Jdid, E.; Blazy, P.; Bessiere, J.; Durand, R. Removal of Cadmium Contained in Industrial Phosphoric Acid Using the Ionic Flotation Technique. In *Trace Metal Removal from Aqueous Solution*; Thompson, R., Ed.; Borax Holding Ltd.: Chessington, U.K., 1986; pp 109-136.
 62. D. C. Nueman, R. D. Alcorn, B. R. Carpenter, One-step oxidation of wet-process phosphoric acid, *US Patente* 6,911,191 B2 (2005).
 63. R. Kawang-Hyun, Method of purifying phosphoric acid removed at least 99.9 % of metals ions, *European Patent Application number* KR 20040008609 200402210.
 64. L. LA. Charlot, R. P. Allen, H. W. Arrowsmith, J. L. Hooper, *Processing of waste solutions from electrochemical decontamination*, Report of U.S. Department of Energy (1979) USA.
 65. J. M. Bisang, F. Bogado, M. O. Rivera, and O. L. Dorbessan, Electrochemical removal of arsenic from technical grade phosphoric acid, *J. Appl. Electrochem.*, 34(4), 375–381, April 2004.
 66. Robert M. Smith., Arthur E. Martell, *CRITICAL STABILITY CONSTANTS, Volume 4: Inorganic Complexes*, 1976 Plenum Press, New York.
 67. K.L. Elmore, J.D. Hatfield, R.L. Dunn, A.D. Jones, Dissociation of phosphoric acid solutions at 25C, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 3520-3525.
 68. Weber, C. F., E. C. Beahm, and J. S. Watson, Modeling thermodynamics and phase equilibria for aqueous solutions of trisodium phosphates, *Journal of solution chemistry* 28.11 (1999): 1207-1238
 69. Martell, A.E., Smith, R.M., *Critical stability constants*, New York: Plenum Press Vol.4: Inorganic complexes, 1976, page 56
 70. Hanhoun, M. and Montastruc, Ludovic and Azzaro-Pantel, Catherine and Biscans, Béatrice and Freche, Michèle and Pibouleau, Luc, Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach. *Biochemical Engineering Journal*, 167 (2011) 50-58.
 71. Abu-Shandi, K., & Al-Wedian, F. Estimation of composition, coordination model, and stability constant of some metal/phosphate complexes using spectral and potentiometric measurements. *Chemical Papers*, 63 (2009) 420-425.

72. Bohn, H. L., & Peech, M. (1969). Phosphato iron (III) and phosphatoaluminum complexes in dilute solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 33(6), 873-876.
73. A. D. Pethybridge, J. D. R. Talbot, W. A. House, Precise Conductance Measurements on Dilute Aqueous Solutions of Sodium and Potassium Hydrogenphosphate and Dihydrogenphosphate *Journal of Solution Chemistry* (2006) 381-393
74. Ferroni, G.: Potentiometric studies on association and dissociation equilibria of orthophosphoric acid water-KCl 3 M medium at 25 °C. *Electrochim. Acta* 21, 283-286 (1976).
75. Rudolph, W.W.: Raman- and infrared-spectroscopic investigations of dilute aqueous phosphoric acid solutions. *Dalton Trans.* 39, 9642-9653 (2010)
76. Purificación de fosfatos grado mercantil por electrodiálisis, Luz Angélica Ramírez González, Universidad Veracruzana Noviembre 2002.
77. C. M. Masón and J. B. Culvern, Electrical conductivity of orthophosphoric acid and of sodium and potassium dihydrogen phosphates at 25°C) *J Am. Chem. Soc.* 71 ,2387 (1949).
78. Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, N., Vallée, G., Fürst, W.: A new investigation of aqueous orthophosphoric acid speciation using Raman spectroscopy. *J. Solution Chem.* 29, 255-2.
79. B. Messnaoui, T. Bounahmidi, Modeling of excess properties and vapor-liquid equilibrium of the system H₃PO₄-H₂O Fluid Phase Equilibria. 237 (2005) 77-85.
80. A. Dartiguelongue, E. Provost, A. Chagnes, G. Cote and W. Fürst, Experimental Determination and Modeling of the Speciation of Uranium(VI) in Phosphoric Acid Medium Solvent Extr. Ion Exch., 2016, 34, 241-259
81. D. G. Trejo, A. Rojas, M. T. Ramírez "Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico" Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa. México. 1993
82. Moya-Hernández, Rosario, et al. "Statistical study of distribution diagrams for two-component systems: relationships of means and variances of the discrete variable distributions with average ligand number and intrinsic buffer capacity." *Journal of chemical education* 79.3 (2002): 389.
83. Daniele, P. G.; Derobertis, A.; Destefano, C.; Gianguzza, A.; Sammartano, S. Salt Effects on the Protonation of Ortho-Phosphate Between 10 and 50 °C in Aqueous Solution, A Complex Formation Model, *J. Solution Chem.* 1991, 20, 495-515.
84. Daniele, H. Bianchi and P. R. Tremaine, Thermodynamics of Aqueous Phosphate Solutions: Apparent Molar Heat Capacities and Volumes of the Sodium and Tetramethylammonium Salts at 25 °C. *J. Solution Chem.* 24, 439 (1995).
85. C.M. Preston, W.A. Adams, Laser Raman Spectroscopic Study of Aqueous Orthophosphate Salts, *J. Phys. Chem.* 83 (7) (1979) 814.
86. Woolston, G. E., Trevani, L. N., & Tremaine, P. R. (2008). Apparent molar volumes and standard partial molar volumes of aqueous sodium phosphate salts at elevated temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(8), 1728-1737.

87. Eva Pluhařová, Milan Ončák, Robert Seidel, Christi Schroeder, William Schroeder, Bernd Winter, Stephen E. Bradforth, Pavel Jungwirth, Petr Slavíček (2012) Transforming Anion Instability into Stability: Contrasting Photoionization of Three Protonation Forms of the Phosphate Ion upon Moving into Water, *J. Phys. Chem. B* 116: 13254–13264.
88. Eiberweiser, A., Nazet, A., Hefter, G., & Buchner, R. Ion hydration and association in aqueous potassium phosphate solutions. *Journal of Physical Chemistry B* 119 (2015) 5270-5281
89. Taylor, The existence of polymeric complexes in dilute solutions of aluminium and orthophosphate, *Plant and Soil* 45 (1976) 521-529.
90. Jameson, R.F., Salmon, J.E. Aluminium phosphates: Phase-diagram and ion-exchange studies of the system aluminium oxide-phosphoric oxide-water at 25°, *J. Chem. Soc.*, 0 (1958) 1128-1134.
91. R. E. White, L. R. F. Jameson and J. E. Salmon, Aluminium phosphates : phase-diagram and ion-exchange studies of the system aluminium oxide–phosphoric oxide–water at 25°, *J. Chem. Soc.*, 0 (1954) 4013-4017
92. F. Lagno & G. P. Demopoulos (2006) The Stability of Hydrated Aluminium Phosphate, *ALPO₄·1.5H₂O*, *Environmental Technology*, 27:11, 1217-1224.
93. Burrell, L. S., C. T. Johnston, D. Schulze, J. Klein, J. L. White, and S. L. Hem., Aluminium Phosphate Adjuvants Prepared by Precipitation at Constant pH. Part I: Composition and Structure, *Vaccine* 19 (2001) 275-281
94. A. V. Kuzin, I. G. Gorichev, and Yu. A. Lainer, Stimulating Effect of Phosphate Ions on the Dissolution Kinetics of Iron Oxides in an Acidic Medium, *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2013, No. 9, pp. 652–657.
95. R.B. Wilhelmy, R.C. Patel, E. Matijević, Thermodynamics and Kinetics of Aqueous Ferric Phosphate Complex Formation, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3290.
96. Kazuhiko Kandori, Takanori Kuwae, Tatsuo Ishikawa, Control on size and adsorptive properties of spherical ferric phosphate particles, *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 225–23.
97. S. Mustafa, A. Naeem, S. Murtaza, N. Rehana, H.Y. Samad, Comparative sorption properties of metal(III) phosphates, *J. Colloid Interface Sci.* 220 (1999) 63–74.
98. D. R. Migneault, R. K. Forcé, Dissociation Constants of Phosphoric Acid at 25°C and the Ion Pairing of Sodium with Orthophosphate Ligands at 25°C, *Journal of Solution Chemistry* 17 (1988) 987-997.
99. Adrien Dartiguelongue, Alexandre Chagnes, Elise Provost, Walter Fürst, Gérard Cote, Modelling of uranium(VI) extraction by D2EHPA/TOPO from phosphoric acid within a wide range of concentrations, *Hydrometallurgy* 165 (2016) 57–63
100. COMSOL Multiphysics® version 4.4

APÉNDICE A

REFERENCIAS DE 1974 A 2015 USADAS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA FIGURA 2.3 Y 2.4.

Intercambio ionico	Abstracts from SciFinder® consulted December 2017: Trudy Instituta - Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva, 79 (1974) 166-168
Precipitación química y extracción con disolvente	John F. McCullough and Leland L. Frederick, Purification of phosphoric acid with methanol and ammonia, Journal of Agricultural and Food Chemistry 24 (1976) 180-187
Precipitación química y extracción con disolvente	John F. Phillips, Jr., Leslie R. Tate, John F. McCullough, Purification of Phosphoric Acid with Methanol and Ammonia J. Agric. Food Chem. 29 (1981) 665-660
Precipitación química	Abstracts from SciFinder® consulted December 2017. Habashi, F.; Awadalla, F. The removal of fluorine from wet process phosphoric acid. Sep. Sci. Technol. 18 (1983) 485-491.
Extracción con disolvente	Abstracts from SciFinder® consulted December 2017, Eyal, A., Hajdu, K., Baniel, A., Wet process phosphoric acid defluorination by amine based extractants. Solvent Extr. Ion Exch. 2 (1984) 659-675.
Flotación	Jdid, E.; Blazy, P.; Bessiere, J.; Durand, R. Removal of Cadmium Contained in Industrial Phosphoric Acid Using the Ionic Flotation Technique. In Trace Metal Removal from Aqueous Solution; Thompson, R., Ed.; Borax Holding Ltd.: Chessington, U.K., 1986; pp 109-136.
Extracción con disolvente	Norwood III, V.M., Kohler, J.J. Organic reagents for removing heavy metals from a 10-34-0 (N-P2O5-K2O) grade fertilizer solution and wet-process phosphoric acid. Fert. Res. 26 (1990) 113-117.
Extracción con disolvente	Zafar Iqbal Zafar, M. M. Anwar, and D. W. Pritchard, Beneficial Route of Low-Grade Phosphate Rocks for Fertilizer Production, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 4501-4507
Extracción con disolvente	Mohammad I. El-Khaiary, Extraction of Al(III) from phosphoric acid by HDDNSA Separation and Purification Technology 12 (1997) 13-16
Extracción con disolvente	Alonso, A. I.; Urtiaga, A. M.; Zamacona, S.; Irabien A.; Ortiz I. Kinetic modelling of cadmium removal from phosphoric acid by non-dispersive solvent extraction, J. Membr. Sci. 130 (1997) 193-203.
Magnetismo	Abstracts, Chuhua Wang, Maria T. Gallardo, Robert F. Benson, Melissa Derby & Dean F. Martin Spectroscopy Letters 31 (1998) 409-417
Intercambio iónico	Kabay, N., Demircioglu, M., Ekinci, H., Yu'ksel, M., Saglam, M., Akc ay, M., Streat, M., Removal of metal pollutants (Cd (II) and Cr (III)) from phosphoric acid solutions by chelating resins containing phosphonic or diphosphonic groups. Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2541- 2547.

Extracción por solvente e intercambio iónico	N. Kabay, M. Demircioglu, H. Ekinci, M. Yuksel, M. Saglam, M. Streat, Extraction of Cd(II) and Cu(II) from phosphoric acid solutions by solvent-impregnated resins (SIR) containing cyanex 302 React. Funct. Polym. 38 (1998). 219–226
Extracción con disolvente	J. A. Daoud , S. A. El-Reefy & H. F. Aly, Permeation of Cd(II) Ions through a Supported Liquid Membrane Containing Cyanex-302 in Kerosene, Separation Science and Technology 33 (1998) 537-549
Extracción por solvente e intercambio iónico	Koopman. C, Witkamp. G. J, Rosmalen. G. M, Removal of Heavy metals and lanthanides from Industrial process Liquors. Sep. Sci. Tech. 34 (1999) 2997-3008
Extracción por solvente e intercambio iónico	I. Ortiz, A. I. Alonso, A. M. Urtiaga, M. Demircioglu, N. Kocacik, N. Kabay, An Integrated Process for the Removal of Cd and U from Wet Phosphoric Acid. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 2450-2459
Adsorción	L. Monser, M. Ben Amor, M. Ksibi, Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon, Chem. Eng. Process. 38 (1999) 267–271
Intercambio iónico y membrana	A. Eyal, V. Kislik, Aqueous hybrid liquid membrane. A novel system for separation of solutes using water-soluble polymers as carriers, J. Membr. Sci. 161 (1999) 207-221
Intercambio iónico y membrana	V. Kislik, A. Eyal, Aqueous hybrid liquid membrane process for metal separation Part I. A model for transport kinetics and its experimental verification, Journal of Membrane Science 169 (2000) 119–132.
Intercambio iónico y membrana	V. Kislik, A. Eyal, Aqueous hybrid liquid membrane process for metal separation Part II. Selectivity of metals' separation from wet-process phosphoric acid, Journal of Membrane Science 169 (2000) 133–146
Extracción con disolvente	M. Krea, K. Hussein, Liquid–liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA–TOPO mixture, Hydrometallurgy 58 (2000) 215–225.
Membrana líquida de emulsión de extracción de solvente	A.M. Urtiaga, A. Alonso, I. Ortiz, J.A. Daoud, S.A. El-Reefy, Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid, J. Membr. Sci. 164 (2000) 229–240.
Extracción con disolvente	Bendada A, Meniai AH, Bencheik LM, Modeling of phosphoric acid purification by liquid-liquid extraction, Chem Eng Technol 24 (2001) 1273–128
Extracción por disolvente intercambio iónico	Hinojosa-Reyes, L.; Saucedo-Medina; I., Navarro-Mendoza; R., Revilla-Vázquez, J.; Avila-Rodríguez, M.; Guibal, E., Extraction of Cadmium from Phosphoric Acid Using Resins Impregnated with Organophosphorus Extractants, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1422-1433.
Extracción con disolvente	S. Khorfan, O. Shno, A. Wahoud, Extraction of H ₃ PO ₄ from wet phosphoric acid by nC ₄ –nC ₇ alcohols, Period. Polytech. Chem. Eng. 45 (2001) 139–148.
Extracción con disolvente	Elyahyaoui A., Bouhlassa S., Extraction of cadmium and iodocadmat species by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid from perchloric and phosphoric media, Appl. Radia. Isot. 54 (2001) 921-92
Extracción con disolvente	A. Gómez-Siurana, F. Ruiz-Beviá, J. Fernández-Sempere, and E. Torregrosa-Fuerte, Purification of Phosphoric Acid by Extraction with 2-Ethyl-1-Hexanol: Equilibrium Data and Mass Transfer Coefficients, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 892-897
Extracción con disolvente	S. Khorfan, Y. Koudsi, W. Rafool, The influence of cations in phosphoric acid on the extraction of uranium Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 250 (2001) 147–152

Extracción con disolvente	Singh, H., Vijayalakshmi, R., Mishra, S.L., Gupta, C.K., Studies on uranium extraction from phosphoric acid using dinonyl phenyl phosphoric acid-based synergistic mixtures. <i>Hydrometallurgy</i> 59 (2001) 69– 76.
Extracción con disolvente	S. Girgin, N. Acarkan, A. Ali Sirkeci, The uranium(VI) extraction mechanism of D2EHPA-TOPO from a wet process phosphoric acid, <i>Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry</i> , 251 (2002) 263–271
Osmosis inversa y nanofiltración	González, M.P.; Navarro, R.; Saucedo, I.; Avila, M.; Revilla, J.; Bouchard, Ch. Purification of phosphoric acid solutions by reverse osmosis and nanofiltration, <i>Desalination</i> 147 (2002) 315–320.
Extracción con disolvente	M. Feki, M. Stambouli, D. Pareau, H.F. Ayedi, Study of the multicomponent system wet process phosphoric acid–methyl ketone at 40 8C phase equilibria and extraction performances, <i>Chem. Eng. J.</i> 88 (2002) 71–80.
Precipitación química, evaporación, extracción con disolvente	R. Kijkowska, D. Pawlowska-Kozinska, Z. Kowalski, M. Jodko, Z. Wzorek, Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals, <i>Sep. Purif. Technol.</i> 28 (2002) 197–205
Precipitación química	Ennaassia, E., El Kacemi, K., Kossir, A., Cote, G., Study of the removal of Cd from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na ₂ S. <i>Hydrometallurgy</i> 64 (2002) 101–109.
Extracción por disolventey membrana líquida de nanofiltración.	C. Koopman & G. J. Witkamp, Extraction of heavy metals from industrial phosphoric acid in a transverse flow hollow fiber membrane contactor, <i>Separation science and Technology</i> , 37 (2002) 1273-1290.
Extracción por disolventee intercambio iónico.	N. Kabay , N. Gizli , M. Demircioğlu , M. Yuksel , M. Sağlam , M. Arda , U. Yuksel , B. Saha & M. Streat, Removal of cadmium from phosphoric acid solution by solvent-impregnated resins (sirs) - sorption kinetics and equilibria studies, <i>Chemical Engineering Communications</i> , 190 (2003) 936-947
Extracción con disolvente	S. Harvinderpal, S.L. Mishra, M. Anitha, A.B. Giriyaiker, R. Vijayalakshmi, and M.K. Kotekar, Uranium extraction from partially neutralised and diluted phosphoric acid using a synergistic organophosphorous solvent mixture, <i>Hydrometallurgy</i> , 70 (2003) 197–203 .
Extracción con disolvente	Nazari, K., Channadi Maragheh, M. and Jabbari Rad, Studies on extraction of uranium from phosphoric acid using PN-1200 extractant, <i>Hydrometallurgy</i> 71 (2004) 371–377
Extracción con disolvente	Harvinderpal Singh, S.L. Mishra, R. Vijayalakshmi, Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate, <i>Hydrometallurgy</i> 73 (2004) 63–70
Precipitación química y extracción con disolvente	Y. A. El-Nadi and J. A. Daoud, Sulphide Precipitation of Iron and its Effect on the Extraction of Uranium from Phosphoric Acid, <i>Medium Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences</i> , 5 (2004) 11-15
Extracción con disolvente	V. M. Lembrikov, L. V. Konyakhina, V. V. Volkova, A. A. Perov, O. V. Kiseleva, and S. M. Ershova, Identification of Impurities Accumulated in the Extractant in the Course of Purification of Wet-Process Phosphoric Acid with Tri-n-butyl Phosphate, <i>Russian Journal of Applied Chemistry</i> , 77 (2004) 1413-1417.

Extracción con disolvente	V. M. Lembrikov, L. V. Konyakhina, V. V. Volkova, M. V. Lobova, and O. V. Pokidova, Interaction of Tri-n-butyl Phosphate, Water, and Phosphoric Acid in Purification of Wet-Process Phosphoric Acid, Russian Journal of Applied Chemistry, 77 (2004) 1606-1608.
Extracción con disolvente	A. Ocio , A. Almela & M. P. Elizalde, Cadmium(II) Extraction from Phosphoric Media by bis(2,4,4 Trimethylpentyl) dithiophosphinic Acid (CYANEX 301) Solvent Extraction and Ion Exchange 22 (2004) 961-977
Membrana líquida de emulsión de extracción con disolvente	Saidi M, Khalaf H, Using microemulsion for recovery of uranium from phosphoric acid of Annaba (Algeria), Hydrometallurgy 74 (2004) 85–91
Precipitación química	M. Abdalbake, O. Shino, Removing the cadmium, arsenic and sulfate ions from wet process phosphoric acid, Period. Polytech. Chem. Eng. 48 (2004) 63–71.
Adsorción	A.A.M. Daifullah, N.S. Awwad, S.A. El-Reefy, Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk, Chem. Eng. Process 43 (2004) 193–201.
Extracción con disolvente	Nazari K, Ghadiri A, Babaie H, Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336, Miner. Engin. 18 (2005) 1233-1238.
Precipitación química	M. M. Rashad, M. H. H. Mahmoud, I. A Ibrahim, and E. A. Abdel-Aal, Effect of citric acid and 1,2-dihydroxybenzene 3,5-disulfonic acid on crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production, Cryst. Res. Technol.40 (2005) 741 – 747
Extracción con disolvente	Mishra SL, Vijayalakshmi R, Singh H Extraction of uranium from acidic media with a novel synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-octyl phosphine oxide, Indian Journal of Chemical Technology 12 (2005) 708
Nanofiltración por membranas	González-Muñoz, M.P.; Navarro, R.; Saucedo, I.; Avila, M.; Prádanos, P.; Palacio, L.; Martínez, F.; Martín, A, Hydrofluoric acid treatment for improved performance of a nanofiltration membrane, Desalination 191 (2006) 273–278.
Nanofiltración por membranas	M. P. González, I. Saucedo ,R .Navarro, P. Prádanos, L. Palacio ,F. Martínez, A. Martín, A. Hernández, Effect of phosphoric and hydrofluoric acid on the structure and permeation of nanofiltration membrane, J.Membr.Sci.281 (2006) 177–185
Extracción con disolvente	D.K. Singh, S.L. Mishra, H. Singh, Stripping of iron (III) from the D2EHPA+TBP extract produced during uranium recovery from phosphoric acid by oxalic acid, Hydrometallurgy 81 (2006) 214–218
Extracción con disolvente	Mellah, A.; Benachour, D., The Solvent Extraction of Zinc and Cadmium from Phosphoric Acid Solution by Di-2-ethyl Phosphoric Acid in Kerosene Diluent. Chem. Eng. Process. 45 (2006) 684–690
Extracción con disolvente	V. M. Lembrikov, V. V. Volkova, G. P. Zhavoronkova, and L. V. Konyakhina, Properties of the Extraction System Constituted by Phosphoric Acid Produced from Khibiny Apatite and Tri-n-Butyl Phosphate, Russian Journal of Applied Chemistry, 79 (2006) 196-200
Extracción con disolvente	Harvinderpal Singh, Development innovative processes for separation of high purity uranium from phosphoric acid, Barc newsletter, 284 (2007) 2-12
Extracción con disolvente	M. Alibrahim, Extraction of phosphoric acid from various aqueous solutions using tributylphosphate (TBP), Period. Polytech. Chem. Eng. 51 (2007) 39–42.

Extracción con disolvente	Hannachi, A.; Habaili, D.; Chtara, C.; Ratel, A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. <i>Sep. Purif. Technol.</i> 55 (2007) 212–216.
Extracción con disolvente	Singh SK, Misra KS, Sudersanan M, Dakshinamoorthy A, Munshi SK, Dey PK, Carrier-mediated transport of uranium from phosphoric acid medium across TOPO/n-dodecanesupported liquid membrane. <i>Hydrometallurgy</i> 87 (2007) 190–196
Precipitación química	Leping Dang, Zhanzhong Wang, and Pengbiao Liu, Measurement of the Metastable Zone Width of Phosphoric Acid Hemihydrate in the Presence of Impurity Ions, <i>J. Chem. Eng. Data</i> 52 (2007) 1545-1547
Extracción con disolvente	Mohamedalkhaled Abdalbake, Omar Shino, Synergistic effect of some alcohols on the extraction of H ₃ PO ₄ from Syrian wet phosphoric acid by TBP, <i>Period. Polytech. Chem. Eng.</i> 51 (2007) 3-6
Precipitación química	R. Kijkowska, Z. Kowalski, D. Pawlowska-Kozinska, Z. Wzorek, K. Gorazda, Effect of Purification from Sulfates on Phase Composition of Sodium Tripolyphosphate Obtained from Wet-Process Phosphoric Acid Derived from Kola Apatite, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 182 (2007) 2667–2683
Extracción con disolvente	Abdelhamid Mellah, Djafer Benachour, The solvent extraction of zinc, cadmium and chromium from phosphoric acid solutions by tri-n butyl phosphate in kerosene diluent, <i>Separation and Purification Technology</i> 56 (2007) 220–224
Nanofiltración por membranas	R. Navarro, M.P. González, I. Saucedo, M. Avila, P. Prádanos, F. Martínez A. Martín, A. Hernández, Effect of an acidic treatment on the chemical and charge properties of a nanofiltration membrane, <i>Journal of Membrane Science</i> 307 (2008) 136–148
Adsorción	El-Asmy, A.A.; Serag, H.M.; Mahdy, M.A.; Amin, M.I.; Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride. <i>Sep. Purif. Technol.</i> 61 (2008) 287–292.
Extracción con disolvente	M. Attarakiha, H. Bart, T. Steinmetza, M. Dietzena, N. Faqirb, LLECMOD: a bivariate population balance simulation tool for liquid–liquid extraction columns, <i>Open Chem. Eng. J.</i> 2 (2008) 10–34.
Precipitación química	Gouider, M., Feki, M., Sayadi, S., Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H ₃ PO ₄ , HF and/or H ₂ SiF ₆ . <i>J. Hazard. Mater.</i> 170 (2009) 962–968.
Nanofiltración por membranas	Andrea R. Guastalli, Jordi Labanda, Joan Llorens, Separation of phosphoric acid from an industrial rinsing water by means of nanofiltration, <i>Desalination</i> 243 (2009) 218–228
Adsorción	E. P. Lokshin, V. I. Ivanenko, O. A. Tareeva, and R. I. Korneikov, Sorption Extraction of Lanthanides from Phosphoric Acid Solutions, <i>Russian Journal of Applied Chemistry</i> , 82 (2009) 537–544
Extracción con disolvente	S. Kumar Singh, P.S. Dhama, S.C. Tripathi, A. Dakshinamoorthy, Studies on the recovery of uranium from phosphoric acid medium using synergistic mixture of (2-ethyl hexyl) phosphonic acid, mono (2-ethyl hexyl) ester (PC88A) and tri-nbutyl phosphate (TBP), <i>Hydrometallurgy</i> 95 (2009) 170–174.
Extracción con disolvente	Kadous, A., Didi, M. A., & Villemin, D., Extraction of Uranium (VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane. <i>J. Radioanal. Nucl. Chem.</i> 280 (2009) 157-165.
Extracción con disolvente	Suman Kumar Singh, S. K. Misra, M. Sudersanan & A. Dakshinamoorthy, Studies on the Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Medium by D2EHPA/n-Dodecane Supported Liquid Membrane, <i>Separation Science and Technology</i> , 44 (2009), 169-189
Adsorción	M H. Soliman, H. G Gado, M N. Kouraim, Chemical Studies on the Removal of Iron from Crude Phosphoric Acid Using an Organosilicon Compound, <i>E-Journal of Chemistry</i> 6 (2009) S329-S341
Adsorción	N. N. Smirnov, A. P. Il'in, and S. P. Kochetkov, Refinement of Wet Process Phosphoric Acid on Coal Adsorbents, <i>Catalysis in Industry</i> , 1 (2009) 294–299.

Precipitación química	Yong Ma, Jiawen Zhu, Hongrui Ren, Kui Chen Effects of impurity ions on solubility and metastable zone width of phosphoric acid, Cryst. Res. Technol. 44 (2009) 1313 – 1318
Agente quelante y extracción con disolvente	Z. Benredjem, R. Delimi, Use of extracting agent for decadmiation of phosphate rock, Physics Procedia 2 (2009) 1455-1460
Extracción con disolvente	Ali Akl Magda , Mohammed Youssef Abdul Fatah , Mohammed Ali Mohsen , Ibraheim Amin Mostafa, Liquid-liquid extraction technique for purification of Egyptian Wet process phosphoric acid, Periodica polytechnica Chemical Engineering 54 (2010) 57–62
Extracción con disolvente	Liangshi Wang, Zhiqi Long , Xiaowei Huang, Ying Yu, Dali Cui, Guocheng Zhang, Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid, Hydrometallurgy 101 (2010) 41–47
Extracción con disolvente	Amin, M.I.; Ali, M.M.; Kamal, H.M.; Youssef, A.M.; Akl, M.A., Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols, Hydrometallurgy 101 (2010) 115–119.
Nanofiltración por membranas	Claudia Niewersch, Kristina Meier, Thomas Wintgens, Thomas Melin, Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid, Desalination 250 (2010) 1021–1024
Extracción con disolvente	S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy, Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, Separation and Purification Technology 75 (2010) 295–302
Extracción por disolvente	Jing Yu, Daijun Liu, Extraction of magnesium from phosphoric acid using dinonylnaphthalene sulfonic acid, Chemical Engineering Research and Design 88 (2010) 712-717
Extracción por disolvente	R. Hamdi, N. Khleifia, A. Hannachi, A. Ratel, N. Abbes and C. Chtara, Simulation of the Wet Phosphoric Acid extraction along a continuous column, International Journal of Chemical Engineering and Applications, 1 (2010) 326-331
Adsorción	A.A. El-Bayaa, N.A. Badawy, A.M. Gamal, I.H. Zidan, A.R. Mowafy, Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand, J. Hazard. Mater 190 (2011) 324–329
Adsorción	A. M. A. Morsy, A. E. M. Hussein, Adsorption of uranium from crude phosphoric acid using activated carbon, J. Radioanal. Nucl. Chem. 288 (2011) 341–346.
Extracción por disolvente	S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy, Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99, Hydrometallurgy 110 (2011) 50–55
Extracción con disolvente	Wang Liangshi, Yu Ying, Liu Ying, and Long Zhiqi, Centrifugal extraction of rare earths from wet-process phosphoric acid, Rare Metals 30 (2011) 211-2015
Precipitación química	E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, and I. R. Elizarova Deposition of Rare Earth Elements from a Wet-Process Phosphoric Acid by Fluorine Compounds, Russian Journal of Applied Chemistry, 84 (2011) 773–781
Extracción por disolvente	Rania Hamdi, Naima Khleifia, Ahmed Hannachi, Phosphoric Acid Purification, International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2 (2011) 181-184
Intercambio iónico	Batchu Nagaphani Kumar, Surampally Radhika, Mannepalli Lakshmi Kantam, Bontha Ramachandra Reddy, Solid–liquid extraction of terbium from phosphoric acid solutions using solvent-impregnated resin containing TOPS 99, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 86 (2011) 562–569

Precipitación química	Yousef A. Mubarak, Production of Crystalline Urea Phosphate using the Untreated Jordanian Wet Process Phosphoric Acid, <i>Dirasat Engineering Sciences</i> 38 (2011) 61-72 .
Precipitación química	Aimei Chen, Jiawen Zhu, Bin Wu, Kui Chen, Lijun Ji, Continuous Melt Suspension Crystallization of Phosphoric Acid, <i>Journal of Crystallization Process and Technology</i> , 2 (2012) 111-116.
Precipitación química	Aimei Chen, Jiawen Zhu, Kui Chen, Bin Wu, Lijun Ji and Yanyang Wu, Melt suspension crystallization for purification of phosphoric acid, <i>Asia-Pac. J. Chem. Eng.</i> (2012) 1168.
Extracción por disolvente	R. Hamdi and Hannachi, Comparative Simulation of the Purification of Wet Phosphoric Acid by Tbp, Mibk and a Mixture (MIBK+TBP), <i>J Chem Eng Process Technol</i> 3 (2012) 1000134
Técnica de fusión de zona vertical	Yongsheng Ren, Xiaoxiao Duan, Baoming Wang, Meiyang Huang, Jun Li, Numerical and Experimental Investigation of Arsenic Removal Process from Phosphoric Acid by Vertical Zone Melting Technique <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 51 (2012) 4035–4040
Extracción por disolvente	S. Radhika, V. Nagaraju, B. Nagaphani Kumar, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy, Solid-liquid extraction of Gd(III) and separation possibilities of rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-93 and Tulsion CH-90 resins, <i>Journal of Rare Earths</i> 30 (2012) 1270.
Adsorción	S.Zermame, A.H Meniai Experimental study of competitive adsorption of heavy metals and organic matter for the phosphoric acid purification, <i>Energy Procedia</i> 18 (2012) 888 – 895.
Precipitación química y extracción por disolvente	F. Pereira, E. Bilal, Phosphoric Acid Extraction and Rare Earth Recovery from Apatites of the Brazilian Phosphatic Ores, <i>Romanian Journal of Mineral Deposits</i> 85 (2012) 49-52
Precipitación química	Manel Gargouri, Chaker Chtara, Patrick Sharrock, Ange Nzihou, Hafed El Feki, Experimental Study of the Purification of an Industrial Fertilizer (Mono-Ammonium Phosphate) to Larger Scale Using an Experimental Design, <i>International Journal of Materials Engineering</i> 2 (2012) 32-37.
Precipitación química	Baoming Wang, Jun Li, Yabing Qi, Xuhong Jia, and Jianhong Luo, Phosphoric acid purification by suspension melt crystallization: Parametric study of the crystallization and sweating steps, <i>Cryst. Res. Technol.</i> 47 (2012) 1113–1120
Extracción por disolvente	N. Boulkroune, A. H. Meniai, Modeling purification of phosphoric acid contaminated with cadmium by liquid-liquid extraction, <i>Energy Procedia</i> 18 (2012) 1189 – 1198
Extracción por disolvente	X. Jia, J. Li, Y. Jin, J. Luo, B. Wang, C. Ma, Extraction of Nitric Acid from Wet-process Acid, <i>Solvent Extraction Research and Development, Japan</i> 20 (2013) 183-195
Nanofiltración por membranas	Houda Diallo, Murielle Rabiller-Baudry, Khaoula Khaless, Bernard Chaufer, On the electrostatic interactions in the transfer mechanisms of iron during nanofiltration in high concentrated phosphoric acid, <i>Journal of Membrane Science</i> 427 (2013) 37–47
Adsorción	A.A. El-Zahhar, S.E.A. Sharaf El-Deen, R.R. Sheha, Sorption of iron from phosphoric acid solution using polyacrylamide grafted activated carbon, <i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i> , 1 (2013) 290–299
Extracción por disolvente	Denis Beltrami , Alexandre Chagnes , Mansour Haddad , Hugo Laureano , Hamid Mokhtari , Bruno Courtaud , Sylvain Jug & Grard Cote, Development of New Cationic Exchangers for the Recovery of Uranium (VI) from Concentrated Phosphoric Acid, <i>Separation Science and Technology</i> 48 (2013) 480-486
Adsorción	Samah Zermame & Abdeslam-Hassen Meniai, Numerical simulation of the adsorption process of copper for phosphoric acid purification, <i>Desalination and Water Treatment</i> 51 (2013) 1429-1433,

Extracción por disolvente	N. Boulkroune , A.H. Meniai , W. Louaer & K. Bitchikh, Modeling of phosphoric acid purification contaminated by magnesium and cadmium, <i>Desalination and Water Treatment</i> , 51 (2013) 1457-1467
Adsorción	Zermane, Samah; Meniai, Abdeslam-Hassen Removal of copper II present in phosphoric acid using Algerian dates' stones as solid support <i>Desalination and Water Treatment</i> , 51 (2013) 1685-1689
Técnica de fusión de zona vertical	a) Ren Y-S., Duan X.-X. Purification Process of Phosphoric Acid by Vertical Zone-Melting Technique, <i>Can. J. Chem. Eng.</i> 99999 (2012), 1-6. b)Yong-sheng Ren, and Xiao-xiao Duan, Purification Process of Phosphoric Acid by Vertical Zone-Melting Technique, <i>Can. J. Chem. Eng.</i> 91 (2013) 318
Precipitación química y cristalización	Baoming Wang, Jun Li, Jianhong Luo, Kun Zhou, Yang Jin, Yabing Qi and Chunlei Ma, Effects of sweating temperature on the purification of phosphoric acid, Hemihydrate crystal in dry-sweating process, <i>Can. J. Chem. Eng</i> 91 (2013) 1459
Precipitación química y cristalización	Aimei Chen, Kui Chen, Jiawen Zhu, Bin Wu, Lijun Ji, Purification of phosphoric acid in a gravity wash column, <i>Can. J. Chem. Eng.</i> 91 (2013) 944.
Precipitación química	Ms.G.Bharathi kannamma, Dr.D.Prabhakaran, Dr.T.Kannadasan, Analysis and Simulation of Dihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid (Reactor Section) <i>American Journal of Engineering Research</i> 2 (2013) 01-08
Extracción con disolvente	Naima Khleifia, Ahmed Hannachi, and Noureddine Abbas, Studies of Uranium Recovery from Tunisian Wet Process Phosphoric Acid, <i>International Journal of Innovation and Applied Studies</i> 3 (2013) 1066-1071
Extracción por disolvente y precipitación química	Ye, C, Li, J. Wet process phosphoric acid purification by solvent extraction using N-octanol and tributylphosphate mixtures. <i>J. Chem. Technol. Biotechnol.</i> 88 (2013) 1715–1720.
Adsorción	Abdennebi N, Bagane M and Chtara C, Removal of Copper from Phosphoric Acid by Adsorption on Tunisian Bentonite, <i>J. Chem Eng Process Technol</i> 4 (2013) 1-4
Precipitación química	E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, and I. R. Elizarova, Recovery of Rare Earth Elements from Wet Process Extraction Phosphoric Acid, <i>Russian Journal of Applied Chemistry</i> , 86 (2013) 623–628.
Adsorción	H. Omri, N. H. Batis Removal of Cd(II) from Phosphoric Acid Solution by Adsorbents: Equilibrium and Kinetic Studies, <i>Chem Sci Trans.</i> 2 (2013) 000-000
Extracción de y membrana líquida de emulsión de precipitación química	H. M. Elsayed , E. A. Fouad, N. M. T. El-Hazek, A. K. Khoniem, Uranium extraction enhancement form phosphoric acid by emulsion liquid membrane, <i>J Radioanal Nucl Chem</i> 298 (2013) 1763–1775.
Extracción con disolvente	Reza Davarkhah, Fereshteh Khanramaki, Mehdi Asgari, Bahram Salimi, Parviz Ashtari, Mojtaba Shamsipur, Kinetic studies on the extraction of uranium(VI) from phosphoric acid medium by bulk liquid membrane containing di-2-ethylhexyl phosphoric acid, <i>J Radioanal Nucl Chem</i> 298 (2013) 125–132
Adsorción	Wiem Hamza, Chaker Chtara, and Mourad Benzina, Retention of Organic Matter Contained in Industrial Phosphoric Acid Solution by Raw Tunisian Clays: Kinetic Equilibrium Study, <i>Journal of Chemistry</i> , (2013) ID 218786, doi:10.1155/2013/218786
Extracción con solvente, adsorción y precipitación química	N. S. Awwad, Y. A. El-Nadi, Mostafa M. Hamed, Successive Processes for Purification and Extraction of Phosphoric Acid Produced by Wet Process, <i>Arab Journal of Nuclear Science and Applications</i> , 46 (2013) 67-77.

Extracción con solvente, adsorción y precipitación química	N.S. Awwad, Y.A. El-Nadi, M.M. Hamed, Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process, <i>Chemical Engineering and Processing</i> 74 (2013) 69– 74
Extracción con disolvente	Denis Beltrami, Alexandre Chagnes, Mansour Haddad, Alexandre Varnek, Hamid Mokhtari, Bruno Courtaud, Gérard Cote, Recovery of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by mixtures of new bis(1,3- dialkyloxypropan-2-yl) phosphoric acids and tri-n-octylphosphine oxide, <i>Hydrometallurgy</i> 140 (2013) 28–33
Precipitación química	D. Chafik, R. Bchitou and A. Bouhaouss, Contribution to the study of the distribution of the uranium from the phosphoric acid and gypsum in the presence of cadmium, lanthanum and clay, <i>Australian Journal of Basic and Applied Sciences</i> 7 (2013) 254-257.
Extracción con disolvente	Luo, J. H., J. Li, and X. X. Duan. Study on removal of Fe ³⁺ from sodium dihydrogen phosphate by emulsification solvent extraction, <i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i> 19 (2013) 727-731.
Adsorción	Omri, A., Benzina, M., & Ammar, N.. Preparation, Modification and industrial application of activated carbon from almond shell, <i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i> 19 (2013) 2092–2099
Precipitación química	Boumnijel, Ibtissem, Hedi Ben Amor, and Cheker Chtara, Effect of calcinated and activated perlite on improving efficiency of dihydrate process for phosphoric acid, <i>International Journal of Mineral Processing</i> 125 (2013) 112-117.
Adsorción	Solomon G. Anagho, Joseph M. Ketcha, Adélaïde M. Kammegne, Julius N. Ndi, N. G. Ndifor-Angwafor, D. R. T. Tchuifon, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of phosphoric acid adsorption onto activated carbon, <i>Der Chemica Sinica</i> , 4 (2013) 58-68.
Precipitación química	Y. Bounou, D. Zakaria and K. Ibno Namr, Pretreatment of industrial phosphoric acid, removal of major impurities: Modeling and optimization, <i>MATEC Web of Conferences</i> , 5 (2013) 04039, DOI: https://doi.org/10.1051/mateconf/20130504039
Extracción con disolvente	J. H. Luo, J. Li, X. X. Duan, Y. Jin, Extraction of Fe ³⁺ from Sodium Dihydrogen Phosphate with Colloidal Liquid Aphrons, <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 52 (2013) 4306–4311
Adsorción	Hayet Omri, Narjès Harrouch Batis, Defluorination of Wet-Phosphoric Acid: Equilibrium and Kinetic Studies, <i>J. Chem. Chem. Eng.</i> 8 (2014) 204-213
Adsorción	Abdessalem Omri , Mourad Benzina , Wassim Trabelsi & Najwa Ammarv, Adsorptive removal of humic acid on activated carbon prepared from almond shell: approach for the treatment of industrial phosphoric acid solution, <i>Desalination and Water Treatment</i> 52 (2014) 2241–2252
Precipitación química	Khouloud Nasri, Chaker Chtara, Chekir Hassen, Marina Fiallo, Patrick Sharrock, Ange Nzihou, Hafed El Feki, Recrystallization of Industrial Triple Super Phosphate Powder, <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 53 (2014) 14446–14450
Precipitación química	Katarzyna Gorazda., Zygmunt Kowalski, Regina Kijkowska, Danuta Pawłowska-Kozińska, Zbigniew Wzorek, Marcin Banach, Anna K. Nowak, Dry single-stage method of sodium tripolyphosphate production – technological and economic assessment, <i>Polish Journal of Chemical Technology</i> , 16, 1, 41 —Po 14. 4J (2014)
Extracción con disolvente y Adsorción	Singh, D. K., Dasgupta, K., Yadav, K. K., Vijayalakshmi, R., & Singh, H.. Adsorptive Separation of Entrained Di-Nonyl Phenyl Phosphoric Acid from Merchant Grade Phosphoric Acid by Activated Charcoal: Kinetic and Equilibrium Studies. <i>Separation Science and Technology</i> , 49 (2014) 887-897.

Precipitación química y extracción con disolvente	Elshafeea H. Y. Abow Slama, Etemad Ebraheem, Adam K. Sam, Precipitation and purification of uranium from rock phosphate Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 299 (2014) 815-818.
Membrana de emulsión líquida	Luo, J., Li, J., & Wang, B. M. Study on Mg ²⁺ removal from ammonium dihydrogen phosphate solution by an emulsion liquid membrane. Hemijiska industrija 68 (2014) 341–346
Extracción con disolvente	Abdelmajid A. Adam, Mohamed Ahmed H. Eltayeb, Omar B. Ibrahim, Uranium recovery from Uro area phosphate ore, Nuba Mountains, Sudan, Arabian Journal of Chemistry 7 (2014) 758–769
Extracción con disolvente	M. I. Amin, H. M. Kamal and M. M. Gouda, Decreasing Iron Content from Egyptian Wet Process Phosphoric Acid using Organic Solvent Extraction, International Journal of Advanced Research 2 (2014) 1019-1026.
Extracción con disolvente	Laila A. Guirguis, Nagwa. I. Falila, Purification of Egyptian industrial grade phosphoric acid to the foodgrade quality via solvent extraction technique using a new hydrophilic and hydrophobic extractions, International Journal of Advanced Research 2 (2014) 131-140.
Adsorción	M. N. Kouraim, M. S. Abd El-Ghany, O. S. Helaly, Novel Sorbent for Uranium Sorption from Crude Phosphoric Acid, International Journal of Advanced Research, 2 (2014) 804-814.
Adsorción de extracción con disolvente	M. I. Amin, El. A. Nouh and M. Gouda, Advanced Method for Extraction of Uranium (VI) From Synthetic and Egyptian Phosphoric Acid using Modified Carbon, International Journal of Advanced Research 2 (2014) 760-770.
Extracción con disolvente	O.D. Gadgil, V.H.Dalvi, K.T.Shenoy, H.Rao, S.K.Ghosh, J.B.Joshi, Kinetics of extraction of uranium from phosphoric acid by D2EHPA–TBP and D2EHPA–TOPO systems using constant interfacial area stirred cell, Chemical Engineering Science 110 (2014) 169–184
Extracción con disolvente	Denis Beltrami, Alexandre Chagnes, Mansour Haddad, Hugo Laureano, Hamid Mokhtari, Bruno Courtaud, Sylvain Jugé, Gérard Cote, Solvent extraction studies of uranium(VI) from phosphoric acid: Role of synergistic reagents in mixture with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid, Hydrometallurgy 144–145 (2014) 207–214
Adsorción	A. Hassoon Ali, Removal of Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , and Ni ²⁺ Metals From Simulated Wastewater in Single and Competitive Systems Using Local Iraqi Phosphate Rocks, Chem. Eng. Comm., 201 (2014) 1620–1644.
biolixiviación	M. M. Amin, R. A. Ghazala, Potentiality of uranium solubilization from phosphate rock sample using mixture of organic acids of fermented media, Chemical Technology-An Indian Journal, 9 (2014) 212-217
Adsorción	M. F. Cheira, I. H. Zidan, E. A. Manaa, Potentiality of white sand for the purification of wet process phosphoric acid from some metallic elements (U, Zn, Cd), Chemical Technology-An Indian Journal, 9 (2014) 224-233
Extracción con disolvente	Rohit Sanghani, Novel Technique for Purification of Fertilizer Phosphoric acid with Simultaneous Uranium Extraction, Procedia Engineering 83 (2014) 225– 232
Precipitación química	L. Khamar, M. EL Guendouzi, M. Amalhay, M. Aboufaris El alaoui, A. Rifai, J.Faridi, M. Azaroual, Evolution of soluble impurities concentrations in industrial phosphoric acid during the operations of desupersaturation. Procedia Engineering 83 (2014) 243 – 249
Extracción con disolvente	A.H. Orabi, E.M. El-Sheikh, A.R.Mowafy, M. Abdel-Khalek, M.Y. El Kady, Studies on the selectivity of cetrimide for uranium extraction from wet process phosphoric acid, International Journal of Mineral Processing 137 (2015) 26–33

Extracción con disolvente	Yang Jin, Da Zou, Shiqin Wu, Yuqing Cao, Jun Li, Extraction Kinetics of Phosphoric Acid from the Phosphoric Acid-Calcium Chloride Solution by Tri-n-butyl Phosphate, <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 54 (2015) 108–116
Extracción con disolvente de intercambio iónico	Abstracts:, S. Al-Thyabat; P. Zhang, REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum, <i>Mineral Processing and Extractive Metallurgy</i> 2015, DOI: 10.1179/1743285515Y.0000000002
Adsorción de intercambio iónico	M. Z. Kussainova, R. M. Chernyakova, U. Z. Jussipbekov, S. Pasa3 and H. Temel, Removal of Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , and Cu ²⁺ from phosphoric acid solution using the chitosan-modified natural zeolite, <i>Asia-Pac. J. Chem. Eng.</i> ,10 (2015) 833–841.
Adsorción	Wiem Hamza, Chaker Chtara, Mourad Benzina, Characterization and application of Fe and iso-Ti-pillared bentonite on retention of organic matter contained in wet industrial phosphoric acid (54 %): kinetic study, <i>Res Chem Intermed</i> 41 (2015) 6117–6140.
Resumen de estudios de Extracción con disolvente	D. K. Singh, S. Mondal, and J. K. Chakravartty, Recovery of Uranium from Phosphoric Acid: A Review, <i>Solvent Extraction and Ion Exchange</i> , 34 (2016.) 201-225.
Resinas de intercambio	Assuncao, M. C., Cote, G., Andre, M., Halleux, H., & Chagnes, A. Phosphoric acid recovery from concentrated aqueous feeds by a mixture of di-isopropyl ether (DiPE) and tri-n-butylphosphate (TBP): extraction data and modelling. <i>RSC Advances</i> 7 (2017) 6922-6930.
Resinas de intercambio	El Kady, M. Y., E. M. El-Sheikh, and H. M. Kamal, Upgrading the Commercial Phosphoric Acid using the Cross Linked Starch, <i>Reporte</i> (2018)
Adsorción	M. H. Abdallah, M. M. Kamel, Removal of Iron Ions From Phosphoric Acid Solution using Polyvinyl Alcohol and Zirconium Oxide Composite, <i>Chemistry of Advanced Materials</i> 3 (2018) 23-35.
Resinas de intercambio Extracción con disolvente	Xavier Hérés, Vincent Blet, Patricia Di Natale, Abla Ouattou, Hamid Mazouz, Driss Dhiba, Frederic Cuer, Selective Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid by Ion Exchange Resins, <i>Metals</i> 8 (2018) 682.
Extracción con disolvente	Ahmed Orabia, Enass El-Sheikh, Mohammed Hassanina, Mohammed El Kady, Mohammed Abdel-Khalek, Amara Mowafy, Extraction of rare earth elements from Abu-Tartour wet process phosphoric acid using synthesized salicylaldehyde azine, <i>Minerals Engineering</i> 122 (2018) 113–12

APÉNDICE B

ELECTRODIÁLISIS

La electrodiálisis es una tecnología de membrana que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, extraer sustancias ionizadas disueltas en una disolución acuosa, a través de membranas de intercambio iónico. Un esquema general de una unidad de electrodiálisis se muestra en la Figura B.1, con el objeto de ilustrar el funcionamiento del proceso.

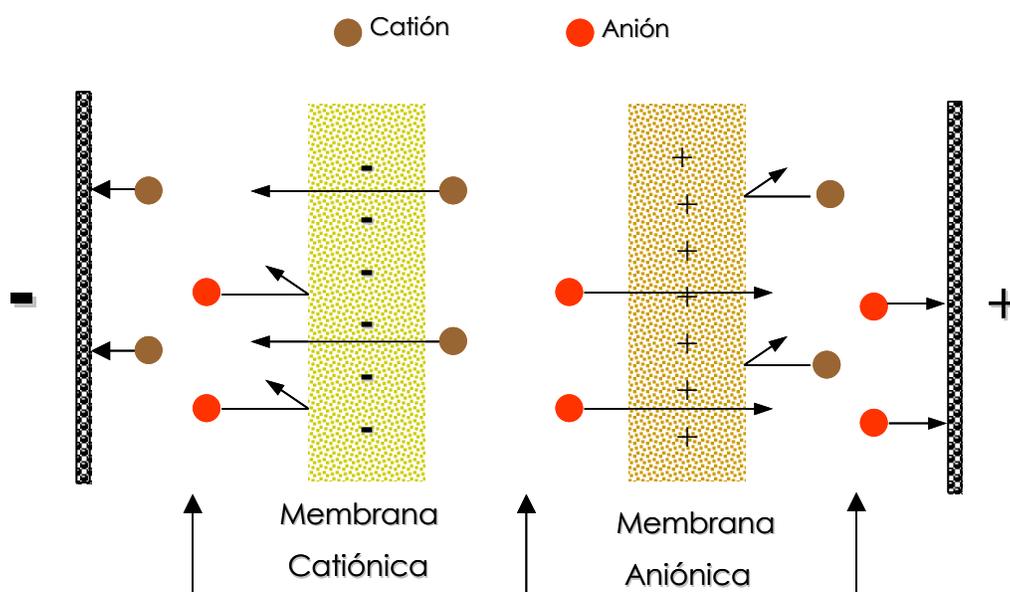


Figura B.1.- Esquema general de electrodiálisis.

En la Figura B.1 se aprecia un conjunto de membranas de intercambio catiónico (permeable sólo a cationes) y de intercambio aniónico (permeables solo a aniones) dispuestas alternativamente entre dos electrodos, de forma tal que se originan dos compartimentos, del primero se extraen los iones (compartimento diluido) y en el segundo se concentran (compartimento concentrado). Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, los aniones migran hacia el ánodo a través de la membrana de intercambio aniónico desde el compartimento diluido hacia el

concentrado, donde quedan atrapados, pues en su camino se interpone la barrera constituida por la membrana de intercambio catiónico; de la misma forma, los cationes migran hacia el cátodo de los compartimientos diluidos hacia los concentrados, en donde son detenidos por las membranas de intercambio aniónico. El arreglo más sencillo, se conoce como par de celda y consiste en una membrana catiónica, una membrana aniónica y dos espaciadores; un módulo de electrodiálisis puede tener cientos de estos pares entre los electrodos; esta configuración también es conocida como de dos compartimentos, no es la única, existen también de tres o cuatro compartimentos, pero todas tienen el mismo principio antes descrito. La distancia entre las membranas (gap) en los equipos industriales debe ser lo más pequeño posible. Este gap se logra por medio de espaciadores, que además de proporcionar un flujo uniforme, aumentan la transferencia de masa. Generalmente en los electrodiálizadores la corriente fluye entre los dos electrodos a través de los diferentes pares de celda que componen el módulo, la eficiencia la dan las membranas y las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos; pero en ciertos casos estas reacciones carecen de importancia, excepto para proporcionar la fuerza impulsora del proceso. (GILLAM, W. S., & MCCOY, W. H. (1966). *Desalination Research and Water Resources. Principles of Desalination*, 1–20. doi:10.1016/b978-0-12-395660-6.50006-9)

APÉNDICE C

DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE PRIMARIA

La distribución de corriente primaria define el transporte de iones cargados en un electrolito de composición uniforme, así como la conducción de corriente en electrodos usando la ley de Ohm en combinación con un equilibrio de carga. La interfaz física ignora los sobrepotenciales de activación debido a las reacciones de transferencia de carga.

Esta estima las pérdidas óhmicas en modelos simplificados de celdas electroquímicas, donde los sobrepotenciales de las reacciones de los electrodos

son pequeños en comparación con las caídas de voltaje óhmico en el electrolito y los electrodos.

DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE SECUNDARIA

La distribución de corriente secundaria es similar a la distribución de corriente primaria con la diferencia de que representa los sobrepotenciales de activación. La relación entre transferencia de carga y sobrepotencial se puede describir usando expresiones cinéticas arbitrarias, tales como las ecuaciones de Butler-Volmer y Tafel.

La distribución de corriente secundaria es utilizada para el modelado genérico de celdas electroquímicas. Puede combinarse con interfaces que modelan el transporte masivo para describir las distribuciones de corriente dependientes de la concentración (terciaria).

La ley de Ohm se utiliza en combinación con un balance de carga para describir la conducción de corrientes en los electrodos y electrolitos.

DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE TERCIARIA.

La distribución de la corriente terciaria, interfaz Nernst-Planck, describe la distribución de potencial en una celda electroquímica teniendo en cuenta el transporte individual de especies cargadas (iones) en el electrolito. La interfaz física también supone que la condición de electroneutralidad es válida en el electrolito. La cinética del electrodo para las reacciones de transferencia de carga puede describirse utilizando expresiones arbitrarias o usando las expresiones predefinidas de Butler-Volmer y Tafel. La condición de electroneutralidad supone que todos los principales iones que transportan corriente están incluidos en el modelo.

Se modela celdas electroquímicas con gradientes de concentración significativos de las especies portadoras de corriente (iones). Se debe tener en cuenta que la condición de electroneutralidad supone que todos los principales iones que transportan corriente están incluidos en el modelo.

La ley de Ohm se usa en combinación con un balance de carga para describir el flujo de corrientes en los electrodos. Las ecuaciones de Nernst-Planck se usan para describir el transporte de especies cargadas y neutras en el electrolito.

Las reacciones de transferencia de carga se pueden definir como condiciones de frontera o como fuentes o sumideros dentro de un dominio (Dr. Johan Deconinck (1992), *Current Distributions and Electrode Shape Changes in Electrochemical Systems*, Belgium, C. A. Brebbia and S. A. Orszag).