



UNIVERSIDAD DE MURCIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA - FISICA

**“Caracterización, evaluación y optimización de una
planta de desalación por Electrodiálisis Reversible”**

D. Ramón Valerdi Pérez

1999



UNIVERSIDAD DE MURCIA

Departamento de Física

JOSÉ ANTONIO IBÁÑEZ MENGUAL, Catedrático de Física Aplicada del Departamento de Física de la Universidad de Murcia

CERTIFICA:

Que Don **RAMÓN VALERDI PÉREZ**, Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Murcia, ha realizado bajo mi dirección el trabajo titulado **“CARACTERIZACIÓN, EVALUACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE UNA PLANTA DE DESALACIÓN POR ELECTRODIÁLISIS REVERSIBLE”** el cual queda recogido en la presente Memoria, y constituye su tesis doctoral para optar al grado de Doctor en Química.

Y para que así conste, a los efectos legalmente previstos, firmo la presente en Murcia a uno de septiembre de 1999.

José Antonio Ibáñez Mengual

AGRADECIMIENTOS

La Memoria que constituye la presente Tesis para optar al grado de Doctor en Química ha sido realizada en el Laboratorio de Desalación del Instituto del Agua de la Universidad de Murcia bajo la dirección del Profesor Doctor D. José Antonio Ibáñez Mengual al que quiero expresar mi agradecimiento por su amistad, constante apoyo, consejos y ánimo, sin los que no hubiera sido posible la realización de dicha Memoria.

También quiero expresar mi agradecimiento al Profesor Doctor D. Juan Vera Sánchez por su labor tutorial realizada durante la elaboración de la presente Memoria y cuyo apoyo merece especial valoración.

Deseo agradecer al Profesor Doctor D. Melchor Senent Alonso su cálida y grata acogida en el Instituto del Agua de la Universidad de Murcia.

También deseo agradecer al Doctor D. Luis Miguel Berná Amorós su amistad e inestimable ayuda en la realización de los análisis de las muestras de agua por electroforesis capilar.

Quiero expresar mi gratitud a D. Joaquín Herrero Martínez, Técnico Especialista en Electrónica de la Universidad de Murcia, su ayuda y oportunas indicaciones en los diseños electrónicos necesarios para el montaje experimental. Así como también, a D. Antonio Molina y demás componentes de la unidad de calefactores del Servicio Técnico de la Universidad de Murcia, su oportunas indicaciones en el diseño hidráulico del dispositivo experimental.

Deseo agradecer a mi hermano José Javier, Licenciado en Ciencias Económicas, su ayuda en la elaboración de los aspectos económicos contemplados en la presente Memoria.

Mi más sincero agradecimiento a mis padres por su esfuerzo, sacrificio y ayuda en darme una buena formación académica, así como a M^º José por su apoyo y constante ánimo para que éste trabajo pudiese llevarse a feliz término.

Por último agradecer a todas aquellas personas que, sin mala fe, no he nombrado, por su ayuda, aunque ésta quede en el anonimato.

Murcia, septiembre de 1999

INDICE

INTRODUCCIÓN

1.Introducción	1
2.Propiedades Básicas de las Sales y del Agua.....	3
3.Membranas	4
3.1.Consideraciones generales	5
3.2.Fuerzas y flujos generalizados a través de membranas.....	5
3.3.Clasificación de las membranas.....	6
4.Procesos de Separación con Membranas	9
5.Objetivos	15

CAPITULO 1

NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

1.1.Introducción.....	1.1
1.2.Ecuación de Flujo de Nernst– Planck. Potencial de Nernst.....	1.2
1.3.Equilibrio Donnan y Potencial	1.7
1.4.Membranas Intercambiadoras.....	1.11
1.4.1.Preparación de las membranas intercambiadoras	1.12
1.4.2.Hinchamiento de la membrana por agua.....	1.19
1.4.3.Caracterización de membranas intercambiadoras.....	1.20
a) Examen mecánico	1.21
b) Estabilidad química	1.21
c) Permeabilidad hidráulica.....	1.21
d) Capacidad de intercambio iónico.....	1.21
e) Capacidad de hinchamiento	1.22
f) Selectividad	1.22
g) Conductividad y resistencia eléctrica	1.28
1.5.Procesos de Transporte en la Electrodialisis	1.36
1.6.Rendimiento de Corriente.....	1.37

CAPITULO 2

ED: ASPECTOS TEÓRICOS

2.1.Introducción.....	2.1
2.2.Fundamentos de la Electrodialisis	2.2
2.2.1.Disociación de sales en agua.....	2.2
2.2.2.Efecto de las membranas de intercambio iónico	2.4
2.3.Conductancia y Conductividad Específica. Conductividad Equivalente	2.5
2.4.Movilidades y Números de Transporte	2.7
2.5.Corriente Límite en un Dispositivo E.D.	2.11
2.6.Polarización	2.14
2.6.1.Descripción general.....	2.16
2.6.2.Modelos matemáticos de la polarización.....	2.18
2.6.3.Efectos de la polarización.....	2.19
a) Ensuciamiento.....	2.20
b) Envenenamiento.....	2.23
c) Ensuciamiento y envenenamiento por iones grandes	2.23
2.6.4.Influencia de la polarización en el diseño de procesos	2.26

2.7. Corriente de Operación en un Dispositivo E.D.....	2.28
2.8. Area de Membrana y Consumo de Potencia.....	2.31
2.9. Resistencia de una Celda Electrodiálítica	2.36
2.10. Potencial Eléctrico Asociado a una Celda Electrodiálítica	2.38
2.11. Hidrodinámica.....	2.42

CAPITULO 3 ED: CONSIDERACIONES PRÁCTICAS

3.1. Materiales	3.1
3.1.1. Bombas	3.2
3.1.2. Depósitos de almacenamiento	3.3
3.1.3. Suministro de potencia	3.3
3.2. Pretratamiento de las Disoluciones de Alimentación.....	3.3
3.3. Limitaciones Operativas de los Procesos E.D.	3.6
3.4. Criterios Generales para el Diseño de Pilas	3.10
3.4.1. Criterio mecánico	3.10
3.4.2. Criterio hidráulico.....	3.11
3.4.3. Criterio eléctrico.....	3.12
3.5. Tipos Básicos de Pilas E.D.	3.13
3.5.1. Pilas de caminos tortuosos.....	3.13
3.5.2. Pilas de láminas de fluido	3.13
3.6. Pila E.D.	3.16
3.6.1. Características físicas.....	3.16
3.6.2. Membranas.....	3.17
a) Membranas catiónicas	3.17
b) Membranas aniónicas	3.18
c) Membranas catiónicas gruesas.....	3.18
3.6.3. Espaciadores	3.18
3.6.4. Electrodo y compartimentos de electrodo	3.19
3.7. Consideraciones de Diseño en una Pila E.D.	3.22
3.7.1. Tipos de etapas en una pila ED.....	3.22
a) Etapa hidráulica.....	3.22
b) Etapa eléctrica	3.23
3.7.2. Caída de presión/espaciadores de flujo	3.26
3.7.3. Presión diferencial	3.26
3.7.4. Transferencia de agua.....	3.27
3.7.5. Limite de temperatura.....	3.27
3.8. Esquemas Operativos y Control.....	3.27
3.8.1. Flujo en los canales de dilución.....	3.29
3.8.2. Diferencial de presión entre el compartimento de dilución y el de concentración	3.29
3.8.3. Control del flujo en el canal de electrodo	3.30
3.8.4. Control de pH en la corriente concentrada y en la de lavado de cátodo	3.30
3.8.5. Calidad del producto	3.31
3.9. Tipos de Operación en Procesos E.D.....	3.31
3.9.1. Sistema colector	3.31
3.9.2. Sistema continuo	3.33

3.9.3.Limitaciones de los sistemas ED unidireccionales.....	3.36
3.9.4.Sistema reversible (EDR)	3.36
a) Recuperación de agua	3.39
b) Energía eléctrica	3.39
c) Pretratamiento	3.39
d) Adición química.....	3.41
3.10.Sistemas de Alta Recuperación.....	3.41
3.10.1.Reciclaje del concentrado	3.43
3.10.2.Recirculación del producto fuera de especificación	3.43
3.10.3.Reversión de fase.....	3.46
3.10.4.Reversión de frecuencia.....	3.47
3.10.5.Reciclado de la corriente de electrodos.....	3.47
3.11.Postratamiento	3.48
3.12.Eliminación de Salmuera	3.48
3.12.1.Reciclado de las aguas de desecho de la planta.....	3.49
3.12.2.Vertido en el mar.....	3.49
3.12.3.Evaporación	3.49
3.12.4.Pozos de aguas salobres	3.49
3.12.5.Inyección en pozo profundo	3.49
3.12.6.Procesos de evaporación-cristalización	3.49
3.13.Variable de Trabajo	3.50
3.13.1.Variable de trabajo independientes	3.50
a) Concentración de alimentación	3.50
b) Corriente de alimentación de electrodo.....	3.50
c) Temperatura	3.50
d) Caudal	3.51
e) Membranas	3.51
3.13.2.Variable de trabajo semiindependientes	3.51
a) Densidad de corriente.....	3.51
3.13.3.Variable de trabajo dependientes	3.52
a) Concentración de la corriente de producto	3.52
b) Superficie de membrana	3.53
c) Voltaje.....	3.53
d) Energía de bombeo	3.54
e) Vida de membrana	3.54
3.14.Resumen de Parámetros para el Diseño de una Planta E.D.....	3.54
3.15.Procesos Especiales E.D.	3.54
3.15.1.Electrodialisis.....	3.55
3.15.2.Electrodesionización (EDI).....	3.56
3.16.Realidad Industrial de los Procesos E.D.....	3.59

CAPITULO 4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1.Introducción.....	4.1
4.2.Materiales	4.3
4.3.Metodo de Operación de la Planta.....	4.8
4.3.1.Funcionamiento sin inversión de polaridad	4.9

4.3.2. Funcionamiento con inversión de polaridad.....	4.9
4.3.3. Funcionamiento con inversión de polaridad y recirculación	4.10

CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Introducción.....	5.1
5.2. Porcentaje de Separación, Optimo de Funcionamiento a Salinidades Baja y Media, sin Inversión de Polaridad.....	5.2
5.3. Determinación del Tiempo de Inversión de Polaridad Optimo	5.13
5.4. Caracterización de la Planta para Agua de Baja Salinidad	5.34
5.4.1. Optimo de funcionamiento a baja salinidad. Porcentaje de separación....	5.34
5.4.2. Estudio de la concentración del producto.....	5.44
5.4.3. Intensidad de corriente en la pila. Curvas corriente-voltaje. Densidad de corriente límite y polarización	5.44
5.4.4. Eficiencia de la corriente.....	5.56
5.4.5. Potencia consumida	5.57
5.4.6. Costes de producción	5.57
5.5. Caracterización de la Planta para Agua de Media Salinidad.....	5.69
5.5.1. Optimo de funcionamiento en media salinidad. Porcentaje de separación.....	5.69
5.5.2. Estudio de la concentración del producto.....	5.70
5.5.3. Intensidad de corriente en la pila. Curvas corriente-voltaje. Densidad de corriente límite y polarización	5.88
5.5.4. Eficiencia de la corriente.....	5.90
5.5.5. Potencia consumida	5.90
5.5.6. Costes de producción	5.91
5.6. Aplicaciones Prácticas	5.103
5.6.1. Tratamiento mediante recirculación de un agua patrón de media salinidad	5.103
5.6.2. Tratamiento de un agua de drenaje de terrenos agrícolas (Campo de Cartagena)	5.105
5.6.3. Tratamiento de un afloramiento natural (Rambla del Arco)	5.106
5.6.4. Tratamiento de un efluente industrial	5.110

CONCLUSIONES

APÉNDICE 1 CARACTERIZACIÓN DEL AGUA

APÉNDICE 2 ELECTROFORÉISIS CAPILAR

APÉNDICE 3 ASPECTOS ECONÓMICOS EN PROCESOS E.D.

BIBLIOGRAFÍA

ESQUEMA ELECTRICO DE LA PLANTA E.D.

INTRODUCCION

SUMARIO: 1.Introducción. 2.Propiedades Básicas de las Sales y del Agua. 3.Membranas. 4.Procesos de Separación con Membranas. 5.Objetivos.

1. INTRODUCCION

Aproximadamente un 97% del agua de la Tierra se localiza en los océanos cuyo elevado contenido salino (35000 mg/litro) la hacen prácticamente inadecuada para el consumo humano sin un tratamiento previo. El resto del agua terrestre se puede distribuir como sigue: i) Un 2% se localiza en los casquetes polares y en los glaciares. ii) El 0,6% en los acuíferos subterráneos, estando aproximadamente la mitad a profundidades superiores a los 800 metros. iii) Por último, el 0,4% restante se localiza en la atmósfera (0,3%) y en los ríos y lagos (0,1%). El agua es un bien escaso, imprescindible para la supervivencia de todos los seres vivos, y su cuantía está limitada, estando gobernada por un ciclo (*ciclo hidrológico*) que se repite continuamente: evaporación de las aguas terrestres (superficiales) y marinas, así como las procedentes de

la transpiración de las plantas, y posterior precipitación desde las nubes, en forma de lluvia, nieve o granizo.

En su caída hacia la tierra, la lluvia disuelve gases y acumula partículas muy pequeñas, procedentes de las emanaciones industriales. Sobre la tierra, el agua arrastra materia orgánica, minerales y barros. Las aguas superficiales estancadas cambian su temperatura y composición, de forma considerable, a lo largo del año: en verano aumenta considerablemente su contenido bacteriano; en invierno se incrementa el contenido en sólidos disueltos; en otoño, aumenta la concentración de materia orgánica. Las aguas fluyentes tienen menor contenido bacteriano que las anteriores, aunque por contra, tienen más cantidad de sólidos en suspensión. Por otra parte, los vertidos industriales producen cambios radicales en la composición de las aguas.

El agua que se filtra en el suelo, es en parte utilizada por la vegetación, y en otra parte mucho mayor, se infiltra, constituyendo a menudo acuíferos, que contienen el agua sobre capas impermeables, o bien embebida en arena o grava. Estas aguas subterráneas tienen menor turbidez y materia orgánica, aunque mayor contenido en sales minerales, que las aguas superficiales. Los acuíferos pueden contaminarse debido a la polución de las aguas que los nutren, o mediante intrusión marina, cuando están cerca de la costa.

Merced a la multitud de factores incidentales sobre la calidad de las aguas, es preciso planificar cuidadosamente el uso de cualquier tipo de aguas. En concreto, y en múltiples ocasiones, es preciso **desalinizar** el agua, es decir, eliminar en grado aceptable (depende del uso ulterior) su contenido en sales, previa eliminación, en muchos casos, de contaminantes orgánicos y biológicos. Así, se dice que un agua es de buena calidad, y por tanto apta para el consumo humano, cuando su contenido total de sales no supera 0,5 g/litro; en el caso de cultivos, y en general, resulta aceptable agua con un contenido salino máximo de 1 g/litro.

El proceso de la **desalinización**, tiene pues que separar las moléculas de agua de las distintas sales a las que está íntimamente unida, requiriendo por tanto, un aporte energético, que puede ser suministrado en forma de calor (procesos térmicos), o de trabajo (procesos de potencia).

Como consecuencia de los avances tecnológicos de los últimos treinta años, los procesos de separación con membranas han ido incrementando su importancia, con aplicaciones en los más diversos campos de la actividad económica. Estos procesos han

alcanzado un grado de optimización tecnológica, que les permite competir favorablemente con las técnicas clásicas de separación, y además, han hecho posible una serie de aplicaciones que no serían viables por los métodos tradicionales. Este desarrollo se ha visto favorecido por cuanto esta tecnología de separación no requiere cambio de fase, lo que implica un ahorro energético respecto de los procesos tradicionales (destilación, criogenia, centrifugación, extracción,...), al mismo tiempo que la estructura modular de los equipos los hace más compactos, y les confiere una mayor flexibilidad operacional y de proyecto, siendo menores los costes de mantenimiento. Por otra parte, estas técnicas de membrana pueden, en muchos casos, mejorar la calidad del producto final, y también son aplicables para un efectivo control del medio ambiente, mediante purificación de efluentes.

2. PROPIEDADES BASICAS DE LAS SALES Y DEL AGUA

Como es bien sabido, al disolverse una sal, ésta se disocia liberando cationes y aniones, los cuales y debido a la polaridad eléctrica de las moléculas del agua, se ven rodeados por éstas, que los apantallan, anulando el efecto eléctrico entre ellos, de modo que los iones pueden moverse, prácticamente, de forma libre en el seno de la disolución. De la misma forma que las sales, los ácidos, las bases y los minerales, pueden también disociarse dando iones en disolución.

Los iones que más comúnmente se encuentran en las aguas naturales se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

Iones más comunes en las aguas naturales

Cationes	Aniones
Sodio (Na^+)	Cloruro (Cl^-)
Calcio (Ca^{+2})	Bicarbonato (HCO_3^-)
Magnesio (Mg^{+2})	Sulfato (SO_4^{-2})
Potasio (K^+)	Nitrato (NO_3^-)

Estos iones se encuentran normalmente en cantidades muy pequeñas, por lo que su concentración suele expresarse en partes por millón (ppm), en lugar de tanto por ciento (1 ppm = 0,0001%). También diremos que para concentraciones salinas muy

pequeñas, las ppm se corresponden con los miligramos por litro. La cantidad total de iones disueltos se refiere como **Sólidos Totales Disueltos (STD ó TDS)**, y corresponde a la suma de las concentraciones de los diferentes iones en presencia.

Cuando una disolución no admite más iones disueltos, se dice que está **saturada**, de modo que cualquier adición de soluto posterior a la saturación, provoca la precipitación de aquel en el fondo de la disolución, definiéndose el **punto de saturación** como la máxima concentración permitida sin precipitación. El punto de saturación depende de la temperatura, y es específico del tipo de especies iónicas presentes. En muchos casos, cuando la temperatura se eleva, y como consecuencia del aumento de agitación térmica, el punto de saturación se incrementa.

La presencia de especies iónicas en el seno de una disolución, permite que ésta sea capaz de conducir la corriente eléctrica a su través. Esta capacidad se mide mediante una magnitud física que se denomina **conductividad**, y que se define como la inversa de la resistencia eléctrica de una porción de disolución, situada entre dos placas metálicas de 1 cm^2 , enfrentadas a la distancia de 1 cm. Su unidad es el microsiemens por centímetro ($\mu\text{S/cm}$). La conductividad depende de la temperatura, y de la composición y concentración iónicas: i) Si la concentración de iones aumenta, crece la conductividad, debido a la mayor presencia de portadores de carga. ii) El efecto de la composición se debe, no sólo a que la carga de los iones puede ser numéricamente distinta, sino también al hecho de que, en disolución, algunos iones son más rápidos que otros. iii) Por último, la conductividad se incrementa con la temperatura, por causa de que ésta aumenta la velocidad de los iones.

3. MEMBRANAS

El término membrana designa un sistema cuyo espesor es muy pequeño comparado con su superficie, que separa dos fases macroscópicas, respecto de las que ejerce un control selectivo de las transferencias de materia y energía entre ellas. El estudio de los fenómenos que tienen lugar a través de las membranas, se articula sobre el análisis de las ecuaciones fenomenológicas de flujo, que relacionan los flujos de las especies que aquellas separan (flujos salinos, iónicos, de volumen, ...), y las llamadas fuerzas termodinámicas generalizadas que los producen (gradientes de presión, potencial eléctrico, concentración,...).

3.1 Consideraciones Generales

Hay dos formas según las cuales los diferentes componentes de las fases en contacto con una membrana pueden pasar a su través:

- 1) Mediante disolución en una cara de la membrana, y posterior liberación en la otra, con la consiguiente disolución en la correspondiente fase externa.
- 2) Pasando a través de poros (llenos de agua o disolución), que forman parte de la estructura interna de la membrana.

En cualquier caso, el proceso está gobernado por las propiedades tanto de la membrana, como de las disoluciones en contacto con ella. Las propiedades de la membrana que más influyen en este proceso de **transporte** o **permeación**, son: el espesor; la solubilidad de las especies permeantes en la membrana; la carga eléctrica de ésta, así como el signo y densidad de la misma, cuando se trata de permeantes cargados; el ancho y la tortuosidad de los poros; y la carga y movilidad de los iones transportados a través de los mismos.

El transporte másico a través de una membrana, puede ser debido a la difusión de las moléculas de las fases externas, o a un flujo convectivo, provocado por un campo eléctrico, o por un gradiente de concentración, temperatura o presión, actuando separada o simultáneamente.

Las membranas artificiales no aportan por sí mismas fuerza generalizada alguna al proceso de transporte, por lo que éste se denomina **pasivo**.

3.2 Fuerzas y Flujos Generalizados a través de Membranas

Los procesos de transporte son procesos de no equilibrio, y como tales son descritos convencionalmente mediante ecuaciones fenomenológicas, que relacionan el flujo con su correspondiente fuerza generalizada, y que bajo ciertas condiciones adoptan la forma de proporción.

Con frecuencia, también tiene lugar un acoplamiento entre flujos, de modo que el flujo de un componente lleva aparejado el de otro. Ejemplo de este acoplamiento lo constituye el flujo de agua que acompaña a los iones de una disolución acuosa, cuando son transportados a través de una membrana, merced a la acción de una diferencia de potencial eléctrico.

En los procesos de transporte y separación con membranas, solamente tienen importancia práctica aquellas fuerzas generalizadas que dan lugar a flujos significativos de materia, y corresponden a diferencias de presión, de concentración y de potencial eléctrico a través de la membrana:

- Una **diferencia de presión** entre dos fases separadas por una membrana, da lugar a un flujo de volumen, y puede conducir a una separación de especies químicas, cuando sus correspondientes permeabilidades hidrodinámicas en la membrana, difieran de forma significativa.
- Un **gradiente de concentración** a través de una membrana provoca un flujo de masa, propiciando la separación de especies químicas distintas, si las difusividades de éstas en el seno de la membrana adoptan valores diferentes.
- Un **gradiente de potencial eléctrico** puede igualmente producir un transporte de materia y la separación de especies químicas cargadas, cuando las movilidades de éstas dentro de la membrana sean suficientemente diferentes.

3.3 Clasificación de las Membranas

Las membranas sintéticas se clasifican de acuerdo con lo expuesto en la Tabla 2.

Tabla 2

Clasificación de las membranas sólidas

ATENDIENDO A	TIPO	
Espesor	Gruesas (>1 μm) Delgadas (<1 μm)	
Estructura	Porosas Densas	Simétricas Asimétricas
Composición	Homogéneas Heterogéneas	
Carga	Intercambiadoras de aniones (+) Intercambiadoras de cationes (-)	

Las membranas **gruesas** tienen un espesor macroscópico, en tanto que las **delgadas** pueden llegar a tener espesores comparables a las dimensiones moleculares.

En cuanto a su estructura, las membranas pueden ser **porosas** y **densas**. Las primeras consisten en una matriz sólida con agujeros definidos o poros; representan la forma más simple de membrana, en lo que respecta a las propiedades de transporte y modo de separación, que se efectúa estrictamente por tamización de los poros en relación al tamaño de las partículas. Este tipo de membranas se fabrica en diferentes materiales, como óxidos metálicos, grafito o polímeros, siendo las más sencillas de vidrio sinterizado, preparado a partir de óxidos de silicio o de aluminio, pudiéndose también conseguir con polímeros pulverizados. Atendiendo al tamaño de sus poros, las membranas se clasifican como de **poro ancho** (diámetro de poro entre 10 nm y 50 μm), y de **poro fino** (diámetro entre 1 y 10 nm). Algunas de estas membranas poseen poros cilíndricos casi perfectos y paralelos entre sí, y se obtienen a partir de una capa polimérica, de espesor entre 10 y 20 μm , que se somete a la acción de un colimado de partículas, que dejan a su paso una traza sensibilizada, que luego se convierte en poro en un baño ácido.

En las **membranas densas** el permeante debe pasar a través de la materia, que constituye la membrana propiamente dicha, por lo que se produce una separación a nivel molecular entre las especies disueltas y las partículas del disolvente. Se las llama también **membranas semipermeables o permselectivas**, y se emplean para separar mezclas de gases o de líquidos, y también en los procesos de desalinización por ósmosis inversa.

También desde el punto de vista estructural, las membranas pueden catalogarse como **simétricas** o **asimétricas**. Las primeras exhiben las mismas características físico-químicas en cualquier parte de ellas. Las membranas asimétricas se emplean fundamentalmente en procesos que involucran gradientes de presión elevados, y su estructura consiste en una capa polimérica muy delgada, situada sobre una capa gruesa altamente porosa, que actúa exclusivamente como soporte, sin afectar a las características separadoras del sistema. Estas membranas comportan una importante ventaja respecto de las simétricas, consistente en que la retención de las partículas tiene lugar sobre la superficie, sin que penetren en su estructura interna, de modo que pueden ser retiradas de allí, mediante desplazamiento de disolución tangencialmente a la membrana.

Una membrana se dice **homogénea**, cuando toda ella participa en el proceso de permeación de una sustancia; mientras que se califica como **heterogénea**, cuando el

componente activo que propicia el proceso de transporte, está anclado sobre un soporte adecuado, para **membranas sólidas**, o disuelto en una fase líquida, que puede presentarse como tal, o estar embebida en una matriz polimérica. Estos dos últimos casos corresponden a las llamadas **membranas líquidas** (de capa o emulsionadas en el primer caso, y soportadas en el segundo). A veces, las capas líquidas desprovistas de portadores específicos, pueden actuar como películas homogéneas que permean exclusivamente por efectos de solubilidad, pudiéndose emplear para separar especies químicas de tamaño similar, siempre y cuando que su solubilidad en la película difiera significativamente.

En cuanto a las **membranas intercambiadoras o selectivas**, aquellas que poseen carga positiva actúan como **intercambiadoras de aniones**, pues contienen grupos catiónicos fijos en su matriz, que ligan a los aniones de los fluidos en contacto con ella; por el contrario, si los grupos cargados fijos en la membrana son de tipo aniónico, la membrana actúa como **intercambiadora de cationes**. Así pues, los procesos de separación con este tipo de membranas, se basan en la exclusión de los **similiones**, o sea de los iones cuya carga es del mismo signo que la carga de la membrana.

Cuando una membrana intercambiadora entra en contacto con una disolución acuosa de tipo electrolítico, el contenido de electrolito en la membrana, depende de la densidad de carga eléctrica en la misma, y de las concentraciones de las disoluciones en contacto con ella. La doble capa eléctrica formada sobre las paredes de los poros tiene una concentración muy grande de **contraiones** (iones cuya carga es de signo contrario al de la membrana). Cuando las disoluciones extramembranas son diluidas, y los poros son tan finos que el espesor de la doble capa es comparable con el radio de los mismos, entonces los contraiones están en claro exceso frente a los similiones, en el interior de los poros. En el caso extremo en el que la doble capa eléctrica llene por completo los poros, en el interior de éstos, y a efectos prácticos, sólo habrá presentes contraiones, por lo que serán los únicos iones permeables a través de la membrana en estas condiciones, por lo que el transporte de carga eléctrica se debe exclusivamente a los contraiones, que exhibirán un valor 1 para su número de transporte. Por el contrario, si las disoluciones son más concentradas y los poros más anchos, el exceso de contraiones sobre similiones puede llegar a ser despreciable, mostrando entonces la membrana un efecto similar sobre ambos tipos de iones.

Las membranas selectivas están constituidas por una matriz polimérica, a la que se han unido de forma covalente grupos ionizables, los cuales deben estar suficientemente disociados para crear una carga eléctrica neta sobre la matriz, Poseen espesores típicos entre 100 y 500 μm , y cuando están en contacto con el agua o disoluciones acuosas, se empapan de agua en una cantidad que depende de la concentración de grupos ionizados sobre la matriz, y de la superposición de los caracteres hidrofílico e hidrofóbico del material polimérico que la constituye. Si la densidad de grupos iónicos fuese suficientemente grande, y la matriz polimérica fuese suficientemente hidrofílica, podría llegarse a la completa disolución de la membrana, lo cual se evita mediante la introducción, en una de las etapas del proceso de fabricación, de eslabones químicos que ligan las cadenas poliméricas de la matriz. Cuando la matriz es hidrofóbica no son necesarios los eslabones mencionados, y el grado de empapamiento está determinado por la concentración de grupos iónicos sobre la matriz.

4. PROCESOS DE SEPARACION CON MEMBRANAS

La tecnología de separación con membranas, tiene como principio que los componentes de las mezclas líquidas o gaseosas, de acuerdo con sus características moleculares, pueden pasar selectivamente a través de una membrana determinada, bajo ciertas condiciones operacionales, de modo que los procesos basados en esta tecnología, permiten la separación (o la concentración) a nivel molecular y de pequeñas partículas.

Los procesos que ya han alcanzado nivel de aplicación industrial, son los siguientes: **microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, diálisis, electrodiálisis, permeación de gases y pervaporación**. En la Tabla 3 se caracterizan estos procesos atendiendo a la fuerza generalizada que provoca la separación, y a la naturaleza del material retenido y del material permeado. A continuación haremos algunos comentarios sobre ellos.

1) *Microfiltración y Ultrafiltración*. En ambos procesos dirigidos por presión, se emplea el tamaño del soluto para separar partículas por efecto tamiz. Las membranas empleadas en ultrafiltración poseen poros que se sitúan en el rango comprendido entre 1 y 100 nm, y en la mayoría de los casos son asimétricas, mientras que las de microfiltración exhiben un rango de poro entre 100 nm y 10 μm . En la microfiltración se emplean membranas simétricas microporosas, y la diferencia de presión a aplicar

para llevar a cabo el proceso, está entre 0,1 y 2 atm, mientras que en la ultrafiltración son necesarias presiones entre 1 y 10 atm. En la microfiltración se separan partículas con diámetro en el rango de 0,2 μm a 10 μm del disolvente, y otros componentes de bajo peso molecular, de modo que coloides grandes y materiales en suspensión, tales como células, son retenidos por la membrana. En la ultrafiltración los componentes que se separan son verdaderas moléculas o pequeñas partículas no mayores que 0,2 μm de diámetro, lo que corresponde al límite de resolución del microscopio óptico; a través de sus membranas pasan pequeños solutos, pero se retienen macromoléculas, coloides y algunas especies cargadas. Las membranas de ultrafiltración tienen a menudo una porosidad baja (en general <10%), mientras que las de microfiltración, tienen usualmente una porosidad alta (>50%). Las presiones osmóticas de las disoluciones a tratar en ambos procesos, son despreciablemente pequeñas frente a las presiones de operación. Los tipos de membranas utilizados en estos procesos se indican en la Tabla 4.

- 2) Cuando las moléculas a separar son muy pequeñas (p.e. partículas de masa molecular entre 2000 y 3000), la presión osmótica se hace importante y no puede despreciarse frente a la diferencia de presión aplicada. El proceso de separación requerido es la *ósmosis inversa*, en el cual los tamaños de partículas separadas pueden ser del mismo orden de magnitud. La presión osmótica de la disolución a procesar puede ser bastante alta, y tiene que ser superada por la diferencia de presión aplicada, que suele variar en el rango comprendido entre 10 y 100 atm.

La OI emplea membranas permeables al agua, pero no a las sales disueltas y otras especies de mayor masa molecular; estas membranas son asimétricas, con una capa densa (poros <1 nm) sobre un soporte poroso, que permite el transporte de agua, a través de los intersticios entre sus cadenas poliméricas. El efecto de exclusión de los iones, se debe a que estos no pueden permearse libremente en la membrana densa, debido a que están solvatados por moléculas de agua.

Tabla 3
Procesos más relevantes con membranas

PROCESO	FUERZA GENERALIZADA	MATERIALES QUE PASAN	MATERIAL RETENIDO	TIPO DE MEMBRANA
MICROFILTRACIÓN	Diferencias de Presión (hasta 2 atm)	Disolventes y Especies Disueltas	Materiales en Suspensión	Simétrica Porosa
ULTRAFILTRACION	Diferencias de Presión (1 a 10 atm)	Disolvente y Salcs	Materia Biológica, Coloides y Macromoléculas	Asimétrica Porosa
OSMOSIS INVERSA	Diferencias de Presión (10 a 100 atm)	Disolvente	Aprox. Todos los Materiales Disueltos o en Suspensión	Compucsta
PERMEACION DE GASES	Diferencias de Presión (1 a 100 atm)	Gases y Vapores	Gases y Moléculas a los que la Membrana es Impermeable	Asimétrica de un Polímero Homogéneo
DIALISIS	Diferencias de Concentración	Iones y Sustancias Orgánicas de Bajo Peso Molecular	Solutos con Masas Moleculares Superiores a 1000	Simétrica Porosa
PERVAPORACION	Diferencias de Presión Parcial (0 a 1 atm)	Separación de Componentes de Mezclas Líquidas		Asimétrica de un Polímero Homogéneo
ELECTRODIALISIS	Diferencias de Potencial Eléctrico (1-2 V/ célula electrodiálítica)	Iones	Todas las Especies no Iónicas y Macromoléculas	Intercambiadora

También en la *separación de gases* y en la *pervaporación*, se emplean membranas densas, por lo que en éstos procesos la separación también se produce por efecto de exclusión, por parte de la membrana, así como por diferencias en la difusividad a través de la misma. La fuerza generalizada determinante es una diferencia de presión hidrostática en los casos de ósmosis inversa y separación de gases, mientras que en la pervaporación es un gradiente de presión parcial del componente a separar.

Tabla 4

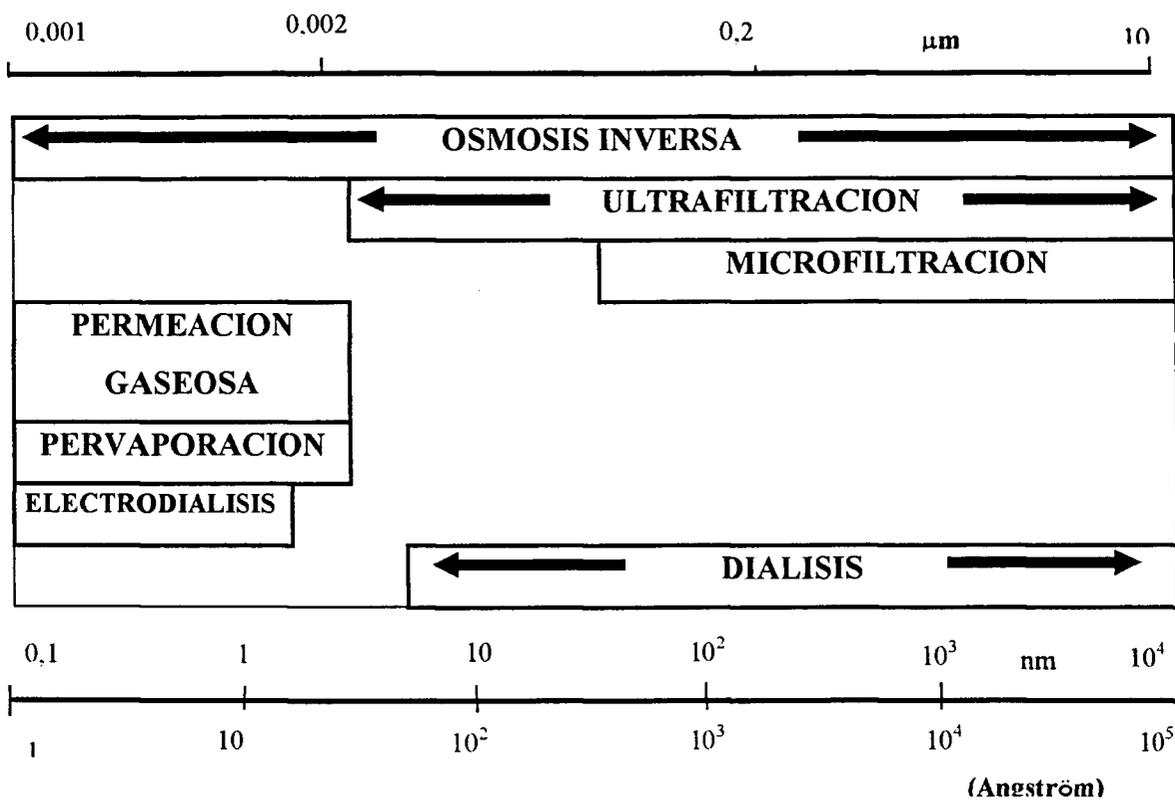
Membranas de Microfiltración (MF)			
TIPO DE MF		MATERIAL	
Microfiltración > 1 μm		Termoplásticos Tamices Electroformados	
Microfiltración < 1 μm	Membranas de Naturaleza Mineral (MF Tangencial)	• Tubos Unitarios • Elementos Multicanales	
	Membranas de Naturaleza Orgánica (MF Tangencial y Transversal)	Membranas Polimerizadas obtenidas por: • desolvatación • tratamiento radioquímico	
Membranas de Ultrafiltración			
Ultrafiltros de Derivados Celulósicos ($\text{pH} \in [1,10]$, temperatura < 50°C)			
Policondensados Aromáticas		Polímeros Sintéticos	
Poliamida	Polisulfona	Derivados de Poliestireno	Copolímeros de Poliacrilonitrilo

3) La *electrodialisis* emplea membranas selectivas para separar iones de moléculas neutras. Los iones se transportan mediante un mecanismo de difusión provocado por la aplicación de un campo eléctrico.

La Tabla 5 indica el orden de los tamaños de las partículas a separar en los distintos procesos con membranas. En la Tabla 6 se recogen las principales aplicaciones de estos procesos.

Tabla 5

Tamaños de Impurezas y Rangos de Aplicación de las Tecnologías de Membranas



Pequeñas Moléculas	Macromoléculas Orgánicas y Coloides	Pequeñas Partículas
--------------------	-------------------------------------	---------------------

Virus

Levaduras

Iones

Pirógenos

Bacterias

Tabla 6

Principales Aplicaciones de los Procesos con Membranas

PROCESO	APLICACIONES
MICROFILTRACION	<ul style="list-style-type: none"> • Clarificación y esterilización de aguas • Clarificación de líquidos alimentarios (vinos, jugos,...) • Aplicaciones biotecnológicas (reciclaje de células,...)
ULTRAFILTRACION	<ul style="list-style-type: none"> • Concentración de proteínas del lactoserum y de la leche • Separación de emulsiones agua-aceite • Recuperación de aceites mecánicos • Tratamiento de baños de pintura por electroforesis • Tratamiento de jugos de frutas
OSMOSIS INVERSA	<ul style="list-style-type: none"> • Desalinización de aguas salobres y de mar • Preparación de agua ultrapura para las industrias electrónica y farmacéutica • Industria agroalimentaria (concentración del lactoserum, tratamiento de efluentes del café, desalcoholización de la cerveza, concentración de zumos de frutas,...) • Aplicaciones biotecnológicas
PERMEACION DE GASES	<ul style="list-style-type: none"> • Separación de gases y vapores
DIALISIS	<ul style="list-style-type: none"> • Separación de componentes de bajo peso molecular en disoluciones macromoleculares y suspensiones.
PERVAPORACION	<ul style="list-style-type: none"> • Separación de disolventes y mezclas azeotrópicas
ELECTRODIALISIS	<ul style="list-style-type: none"> • Desalinización de aguas • Desacidificación de disoluciones con componentes neutros • Recuperación de metales • Depuración de baños industriales • Aplicaciones agroalimentarias

5. OBJETIVOS

De entre estos procesos, y por su interés en la desalinización de aguas salobres, así como por la importancia que para regiones sensibles a la sequía tiene éste apartado de la problemática del agua, nos proponemos estudiar el proceso de desalinización de aguas por Electrodiálisis bajo los aspectos de diseño, operación y optimización para conseguir los siguientes objetivos:

- 1º) Puesta en funcionamiento del proceso de Electrodiálisis Reversible (EDR), que incluye dos apartados:
 - Primero. Diseño de la circulación de fluidos tanto de alimentación a la planta piloto EDR (marca Ionics®, tipo Aquamite I, con seis etapas hidráulicas y dos eléctricas), como de recuperación de producto, recogida de salmuera y recirculación de la misma, y evacuación de la corriente de lavado de electrodos de la planta. Todo ello implica el dimensionamiento de las bombas de alimentación y recirculación de salmuera, tuberías, válvulas, electroválvulas, etc., de acuerdo con las especificaciones obtenidas de la planta.
 - Segundo. Diseño de la instalación eléctrica de planta que permita controlar la tensión eléctrica aplicada a cada etapa eléctrica de la misma, así como, el accionamiento de bombas y electroválvulas. Además, el sistema incluye la medida y el control informatizado de voltajes e intensidades de cada etapa eléctrica, presión de alimentación y pH de salmuera.
- 2º) Caracterización de la planta piloto anteriormente descrita, mediante el tratamiento de aguas de contenido salino bajo (< 6000 ppm) y medio (< 12000 ppm), preparadas en el laboratorio a partir de agua de la red de suministro, en la que se diluyen las cantidades necesarias de sal. Para ello se llevaron a cabo barridos de presión (entre 0 y 2 atm), a voltajes de trabajo fijados previamente para cada etapa eléctrica (entre 0 y 110 V).
- 3º) Determinación de los tiempos de inversión de polaridad de la planta piloto, para cada caso de tratamiento de aguas descrito en el apartado anterior.
- 4º) Optimización del proceso, mediante el examen de los resultados obtenidos en cada caso, lo que permite el establecimiento de un óptimo de tensiones (70V para salinidad baja y 60V para salinidad media) y de presión de alimentación (1,2 atm, igual en

ambos casos), para el cual, el porcentaje de separación de sales es del 95% aproximadamente, con tiempos de inversión de polaridad de 15 minutos.

- 5°) Establecimiento del coste de operación de planta, de acuerdo con los valores de caudal y potencia consumida, para una concentración de sales en el agua producto determinada, en el óptimo calculado anteriormente, para cada caso y admitiendo un coste energético de 15 pts/kwh.
- 6°) Realización de la experiencia de optimización con recirculación de salmuera.
- 7°) Aplicación del proceso EDR con la planta piloto anteriormente descrita en condiciones de óptimo, al tratamiento de aguas problema encuadradas dentro de cada uno de los dos tipos considerados anteriormente en la caracterización y a un efluente acuoso proveniente de un desecho industrial.
- 8°) Análisis del agua de alimentación a planta, agua producto y de salmuera mediante el análisis de iones por Electroforesis Capilar, lo que permite, dada la brevedad del tiempo empleado en el análisis iónico, el conocimiento de la concentración iónica al término de cada experiencia.

En consecuencia con ello, la presente Memoria está integrada por dos partes, una teórica y otra experimental.

Parte teórica. Está compuesta por los capítulos 1, 2 y 3, en la que se establecen la naturaleza y propiedades de las membranas de intercambio iónico, así como conceptos y ecuaciones que intervienen en su caracterización, considerándose también algunos aspectos teóricos relevantes en el proceso EDR y poniéndose de manifiesto algunas consideraciones prácticas importantes en el proceso de funcionamiento del sistema EDR.

Parte experimental. Está integrada por los capítulos 4 y 5, en los que se hace una descripción de los aparatos empleados, su manejo y procedimiento de operación, así como la discusión de los resultados obtenidos.

Capítulo 1

NATURALEZA Y PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IONICO

SUMARIO: 1.1.Introducción. 1.2.Ecuación de Flujo de Nernst- Planck. Potencial de Nernst. 1.3.Equilibrio Donnan y Potencial. 1.4.Membranas Intercambiadoras. 1.5.Procesos de Transporte en la Electrodiálisis. 1.6.Rendimiento de Corriente.

1.1. INTRODUCCION

El estudio de las membranas sintéticas estuvo inicialmente propiciado por el deseo de acercamiento a la comprensión de los fenómenos en los que intervienen membranas naturales. Dada la mayor complejidad de éstas, se contemplaron inicialmente dos tipos de membranas sintéticas: membranas líquidas hechas de capas lipídicas, y membranas microporosas construidas mediante inversión de fase a partir, fundamentalmente, de colodión y sus derivados. La teoría electroquímica moderna culmina hace casi 60 años con la introducción por Teorell, Meyer y Sievers de la teoría de carga fija (teoría TMS) [Teorell-1935, Meyer y Sievers-1936 a) y 1936 b)]. Esta teoría ha sido ampliamente aceptada, a pesar de que, por una parte, sus predicciones

cuantitativas concuerdan no muy bien con los resultados experimentales, que se obtienen, cuando el radio de los poros de las membranas excede la longitud de Debye-Huckel, y que por otra, sus ecuaciones básicas requieren modificaciones cuando se aplican a membranas líquidas cuyos grupos cargados no ocupan posiciones fijas en las mismas [Meares-1987].

El desarrollo matemático de la teoría TMS ha evolucionado en gran medida desde que fue enunciada, aunque sus principios básicos continúan firmemente establecidos. Esta teoría atribuye el carácter selectivo de las membranas respecto de los solutos iónicos, a la presencia de grupos cargados, ligados a aquellas mediante enlaces covalentes, o mediante adsorción física de los mismos en la matriz membranosa. Su objeto fundamental es dar cuenta cuantitativa de los flujos iónicos y diferencias de potencial que aparecen a través de una membrana que separa sendas disoluciones electrolíticas, distintas o del mismo electrólito con diferente concentración. Las hipótesis básicas de la teoría, no siempre satisfechas en la práctica, son :

- 1ª) La existencia de equilibrio termodinámico entre la membrana y las disoluciones, en las interfases.
- 2ª) La permeación de los iones a través de las membranas, de una a otra disolución, se debe enteramente a procesos que tienen lugar dentro de la membrana.

El equilibrio aludido se trata mediante las ecuaciones termodinámicas de Gibbs-Donnan [Donnan-1911 y 1924], mientras que los flujos iónicos se describen mediante la ecuación de Nernst-Planck, con sus apropiadas modificaciones [Nernst-1888 y 1889, Planck-1890].

1.2. ECUACION DE FLUJO DE NERNST - PLANCK. POTENCIAL DE NERNST

En un proceso de transporte de una especie i , el flujo de la misma (masa transportada por unidad de área y unidad de tiempo), se obtiene, en cada punto, multiplicando la concentración c_i de la especie considerada, por la velocidad:

$$J_i = c_i v_i$$

Por otra parte, la movilidad de la especie i , u_i , viene dada por el cociente entre la velocidad v_i , y la fuerza generalizada que actúa por unidad de masa de dicha especie, x_i

$$u_i = v_i / x_i \Rightarrow J_i = c_i u_i x_i \quad (1.2-1)$$

donde

$$x_i = -grad\tilde{\mu}_i = -\tilde{v}_i gradP - RTgrad(\ln a_i) - Z_i F grad\psi \quad (1.2-2)$$

siendo a_i la actividad. Para el caso de flujo unidireccional según la dirección OX, y para una disolución ideal ($\gamma_i=1$), las ecuaciones (1.2-1) y (1.2-2) conducen a la siguiente ecuación para el flujo, denominada **ecuación de Nernst-Planck**:

$$J_i = -D_i \left[\frac{dc_i}{dx} + \frac{\tilde{v}_i c_i}{RT} \frac{dP}{dx} + \frac{Z_i F c_i}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \right] \quad (1.2-3)$$

donde D_i , coeficiente de difusión de la especie i , viene dado por

$$D_i = u_i RT$$

Para una situación en la que no exista gradiente de presión, o éste sea despreciable (1.2-3) se reduce a

$$J_i = -D_i \left[\frac{dc_i}{dx} + \frac{Z_i F c_i}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \right] \quad (1.2-4)$$

Esta ecuación se puede integrar en estado estacionario, $J_i = cte$, para obtener el perfil de concentración en la zona del transporte supuesta de espesor d ,

$$c_i = c_i(x, J_i, \Psi, d)$$

Para ello es preciso hacer aproximaciones acerca de $grad\psi$. La **hipótesis de Goldman o de campo constante [Goldman-1943]**, asume que

$$\frac{d\Psi}{dx} = cte = \frac{\Delta\Psi}{d}$$

en cuyo supuesto, la integración de (1.2-4) conduce a

$$J_i = -\frac{D_i F}{RT} \frac{\Delta\Psi}{d} \frac{c_i^{(1)} - c_i^{(2)} \exp[Z_i F \Delta\Psi / RT]}{1 - \exp[Z_i F \Delta\Psi / RT]} \quad (1.2-5)$$

donde $c_i^{(1)} = c_i^{(0)}$ y $c_i^{(2)} = c_i^{(d)}$, y que se conoce con el nombre de **ecuación de Goldman**.

La ecuación de Nernst-Planck ha de modificarse para tener en cuenta el efecto de arrastre de los iones sobre el disolvente, lo que genera un flujo de volumen de carácter electroosmótico, J_v , y como consecuencia de las interacciones de unos y otro, los primeros se ven frenados. Por este motivo, la ecuación (1.2-4), para tener en cuenta este efecto, se escribe en la forma

$$J_i = -D_i \left[\frac{dc_i}{dx} + \frac{Z_i F c_i}{RT} \frac{d\Psi}{dx} \right] + \theta_i J_v c_i$$

donde θ_i es un parámetro de acoplamiento entre el flujo de disolvente y el de los iones i , y que en la práctica suele tomarse con valor 1, lo que equivale a considerar todos los iones inmersos en una corriente de disolvente que se mueve con velocidad J_v .

Consideremos ahora dos subsistemas en contacto, a través de cuya interfase no existe transporte de la especie iónica i ($J_i = 0$), aunque dicha especie está presente en ambos subsistemas, con concentraciones $c_i^{(j)}$ ($j = 1,2$). La ecuación (1.2-4), para el caso de una disolución real, conduce a la siguiente ecuación diferencial:

$$d\Psi = -\frac{RT}{Z_i F} \frac{da_i}{a_i}$$

donde a_i es la actividad de la especie i . La ecuación anterior integrada a lo largo de la interfase entre 1 y 2, conduce a la determinación de la diferencia de potencial eléctrico a través de la misma (**potencial de Nernst**)

$$\Psi_2 - \Psi_1 = \Delta\Psi = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i^{(1)}}{a_i^{(2)}} \quad (1.2-6)$$

En el caso de comportamiento ideal de las disoluciones en (1) y (2), la ecuación anterior puede ser sustituida por

$$\Psi_2 - \Psi_1 = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{c_i^{(1)}}{c_i^{(2)}} \quad (1.2-7)$$

ecuación que también se puede deducir de (1.2-5), sin más que hacer en ella $J_i = 0$.

Si uno de los subsistemas, por ejemplo (2), fuese un electrodo sumergido en una disolución (I), sobre el que se deposita la especie i , ésta, al presentarse en el subsistema en estado puro, comporta una actividad igual a 1, por lo que la ecuación (1.2-6) se reduce, en este caso a

$$\Psi_1^{elect} = \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i^{(I)}$$

Si otro electrodo idéntico estuviese sumergido en otra disolución en la que el ión i tuviese una actividad $a_i^{(II)}$, su potencial sería

$$\Psi_{II}^{elect} = \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i^{(II)}$$

De este modo, la diferencia de potencial nernstiana entre ambos electrodos, que es una contribución electródica que se suma a cualquier otra diferencia de potencial que se pueda establecer entre ellos, vendrá dada por

$$\Delta\Psi_N = \Delta\Psi^{elect} = \Psi_{II}^{elect} - \Psi_I^{elect} = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i^{(II)}}{a_i^{(I)}}$$

Cuando una membrana es permeable a varios iones, y en condiciones de corriente eléctrica nula

$$I = \sum_i FZ_i J_i = 0 \Rightarrow \sum_i Z_i J_i = 0$$

es posible expresar el potencial de membrana, en función de las concentraciones y de las permeabilidades, mediante el uso de (1.2-5).

Hemos visto ya anteriormente que como consecuencia de que.

$$\text{Flujo} = \text{Concentración} \times \text{Fuerza Generalizada} \times \text{Movilidad} \quad (1.2-8)$$

se cumple:

$$J_i = -1000c_i u_i \left(RT \frac{d \ln c_i}{dx} + Z_i F \frac{d\Psi}{dx} \right), \text{ (S. I.)} \quad (1.2-9)$$

(c_i : concentración molar)

que es la ecuación de Nernst - Planck empleada para describir el transporte iónico bajo un gradiente de concentración, en una disolución electrolítica, bajo la acción de un campo eléctrico [Ibáñez-1997].

Desafortunadamente, la disolución en el seno de una membrana, no se comporta igual que si estuviera contenida en un vaso, dado que el agua puede fluir a través de la membrana. Realmente el flujo de agua puede ser considerable y sumar varias decenas de moles por Faraday de corriente. Este flujo de agua, dirigido eléctricamente, se denomina *flujo electroosmótico*. Se da pues una interacción entre los flujos iónicos y el flujo de agua de hinchamiento, de modo que la ecuación de Nernst - Planck debe ser modificada para tener en cuenta este efecto, añadiendo un término adicional:

$$J_i = -1000c_i u_i \left(RT \frac{d \ln c_i}{dx} + Z_i F \frac{d\Psi}{dx} \right) + \theta J_w \frac{c_i}{c_w} \quad (1.2-10)$$

donde J_w , es el flujo de agua y c_w , su concentración molar en la membrana. θ , es un factor que expresa la eficiencia del acoplamiento de flujos, y exhibe un valor en torno a 0.5, que es el valor teórico si la membrana estuviese en equilibrio mecánico, sin fuerzas externas aplicadas. J_w se debe al efecto electroosmótico y al efecto osmótico, que pueden actuar en el mismo sentido o en sentido opuesto.

De las ecuaciones (1.2-10) escritas para cada ion y resuelto el sistema resultante, para las condiciones de contorno establecidas, se obtendrán expresiones que describirán las principales propiedades del transporte iónico en la membrana. Ahora bien, la presencia del término J_w impide la separación de variables, y la integración requiere el conocimiento del perfil de concentraciones, $c_i(x)$, lo cual no es el caso. Cuando la electroósmosis predomina sobre la ósmosis ordinaria entonces:

$$J_w \approx W \frac{d\Psi}{dx} \quad (1.2-11)$$

y el problema se simplifica, aunque la permeabilidad electroosmótica, W , sea una función de la concentración.

Además, para integrar (1.2-10), se requiere información sobre las movilidades, u_i y su dependencia con la concentración, aunque normalmente se toman como constantes, que se determinan mediante medidas de conductancia en las membranas. Esto, que es una buena hipótesis para los similiones, no lo es tanto para los contraiones: sus movilidades aumentan cuando la concentración de la disolución aumenta, especialmente en disoluciones diluidas.

Para la mayoría de las membranas, las movilidades de los similiones son del mismo orden de que las movilidades en disolución libre (u_i^0) afectadas por un coeficiente reductor dependiente principalmente del hinchamiento de la membrana:

$$u_i = \frac{u_i^0}{k} \quad (1.2-12)$$

donde:

$$k \approx [v_w(2 - v_w)]^2 \quad (1.2-13)$$

siendo v_w , la fracción en volumen de agua dentro de la membrana.

Los contraiones son más lentos que en disolución libre, en mayor proporción que los similiones, debido a su interacción con la carga fija. Este efecto de retardo es más marcado en disoluciones diluidas y aumenta cuando la valencia del contraión aumenta.

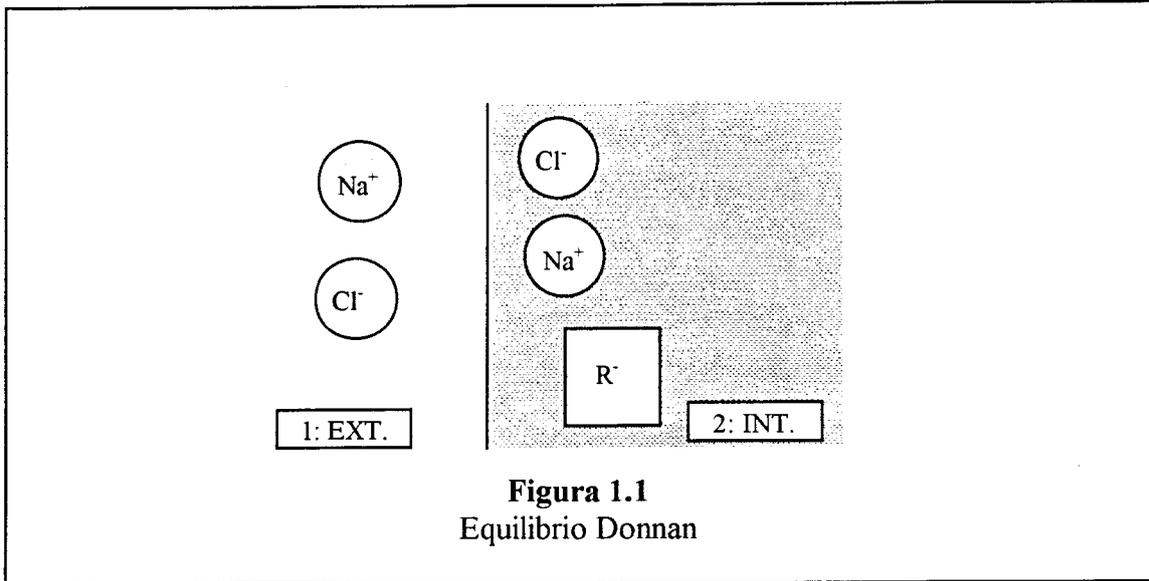
Así pues, hemos expuesto el comportamiento de las membranas intercambiadoras mediante esta teoría de la carga fija, que combina las expresiones del equilibrio Donnan y las ecuaciones modificadas de flujo de Nernst - Planck, y aunque el modelo puede considerarse que describe con exactitud la selectividad iónica, solamente tiene un valor semicuantitativo, para predecir flujos y potenciales, habida cuenta de las dependencias con la concentración de algunos de los parámetros necesarios para describir cada especie iónica. No obstante, la clarificación de la situación debida a esta teoría, proporciona una guía válida de como establecer y optimizar un proceso de separación mediante el uso de membranas intercambiadoras y la aplicación de fuerzas generalizadas de tipo eléctrico, aparte de otras que eventualmente puedan estar presentes.

1.3. EQUILIBRIO DONNAN Y POTENCIAL

Este equilibrio se establece a través de una interfase, que separa dos subsistemas, y a cuyo través hay algún componente o componentes de uno de los subsistemas que no son transportados a través de la misma. La Figura 1 representa el caso de la interfase entre una disolución acuosa de NaCl, y la superficie de un material polimérico (una membrana, por ejemplo), en cuyo interior se hayan también presentes los iones Na⁺ y Cl⁻, además de otro tipo de ión R⁻, no difundible a través de la interfase, de tal suerte que sólo está presente en el subsistema (2).

Para cualquier especie i, que puede encontrarse en cualquiera de los subsistemas en contacto, una vez alcanzado el equilibrio se cumplirá, supuesto comportamiento ideal, de acuerdo con (1.2-7), que

$$\left[\frac{c_i^{(1)}}{c_i^{(2)}} \right]^{1/z_i} = \exp \left[\frac{F(\Psi_2 - \Psi_1)}{RT} \right] = cte$$



Para dos iones monovalentes ($i = 1, 2; Z_1 = +1, Z_2 = -1$), y denotando como “*ext*” e “*int*”, el exterior y el interior del sistema (2) (Figura 1.1), se sigue:

$$\frac{c_1^{ext}}{c_1^{int}} = \frac{c_2^{int}}{c_2^{ext}} \Rightarrow c_1^{ext} c_2^{ext} = c_1^{int} c_2^{int}$$

Para el ejemplo ilustrado en la Figura 1, podemos escribir que

$$[Cl^-]^{ext} [Na^+]^{ext} = [Cl^-]^{int} [Na^+]^{int} \quad (1.3-1)$$

lo que unido a la condición de neutralidad eléctrica para cada una de las partes del sistema, que establece

$$\left. \begin{aligned} [Cl^-]^{ext} &= [Na^+]^{ext} \\ [Cl^-]^{int} + [R^-] &= [Na^+]^{int} \end{aligned} \right\} \quad (1.3-2)$$

nos permite explicar el efecto denominado **exclusión Donnan** [Helfferich-1962], característico de las membranas cargadas, y que implica una disminución en la concentración de los *similiones* (iones cuya carga posee el mismo signo que la carga de la membrana), respecto de las disoluciones en contacto con la misma, que llega a ser prácticamente excluyente, para valores elevados de la densidad de carga eléctrica ligada a la matriz membranosa. En efecto. La eliminación de $[Na^+]^{ext}$ y $[Na^+]^{int}$ entre (1.3-1) y (1.3-2), conduce a

$$([Cl^-]^{ext})^2 = [Cl^-]^{int} ([Cl^-]^{int} + [R^-]^{int})$$

de donde

$$[Cl^-]^{nt} = \frac{([Cl^-]^{ext})^2}{([Cl^-]^{nt} + [R^-]^{nt})} \quad (1.3-3)$$

Para membranas fuertemente cargadas $[R^-]^{int} \gg [Cl^-]^{int}$, de manera que la anterior ecuación nos lleva a

$$[Cl^-]^{nt} \cong \frac{([Cl^-]^{ext})^2}{[R^-]^{nt}} \quad (1.3-4)$$

Tanto en (1.3-3) como en (1.3-4) puede apreciarse que la concentración de similiones en la membrana, $[Cl^-]^{int}$, disminuye a medida que $[R^-]^{int}$ aumenta [Ibáñez-1997].

La interfase entre la membrana y las disoluciones externas es permeable al agua y a iones pequeños, i.e. contraiones y similiones, pero cada fase ha de permanecer eléctricamente neutra a distancias mayores o iguales aproximadamente a 10 nm desde la interfase. De este modo, los similiones son esencialmente excluidos del transporte a través de la membrana, excepción hecha de procesos de intercambio por otros de la misma carga, o de formación de pares iónicos con los contraiones. De este modo, la interfase se comporta como una membrana, y los iones fijos en la parte membranosa de la misma interfase actúan como las cargas no permeables del equilibrio Donnan.

Unos pocos contraiones pasan a través de la interfase, estableciéndose una diferencia de potencial entre la membrana y la disolución, denominada potencial Donnan. La diferencia entre los dos potenciales Donnan asociados a las dos caras de la membrana (con gradientes en sentidos opuestos) (i.e. su suma algebraica) contribuyen al potencial total establecido a través de la membrana, que puede medirse mediante electrodos adecuados situados a cada lado de la membrana.

Recordando la formulación establecida para el equilibrio Donnan [Donnan-1932], basada en la identidad de los potenciales electroquímicos de las diferentes especies presentes en ambas fases se tiene:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \bar{\mu}_i \Rightarrow \mu_i^o + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i + Z_i F \Psi_i = \\ &= \mu_i^o + RT \ln \bar{m}_i + RT \ln \bar{\gamma}_i + Z_i F \bar{\Psi}_i \quad (1.3-5) \\ \Rightarrow \frac{\bar{m}_i}{m_i} &= \frac{\gamma_i}{\bar{\gamma}_i} \exp\left(-\frac{Z_i F \Psi_D}{RT}\right); \Psi_D = \bar{\Psi} - \Psi \end{aligned}$$

Si denotamos mediante el subíndice, c , a los contraiones y , s , para los similiones, se puede eliminar Ψ_D de entre las ecuaciones (1.3-5), escritas para unos y para otros, y teniendo en cuenta la condición de neutralidad eléctrica, se obtiene la siguiente ecuación de distribución:

$$\bar{m}^{v_s} \left(\bar{m} + \frac{M}{v_s v_c} \right)^{v_c} = \left(\frac{m \gamma_{\pm}}{\bar{\gamma}_{\pm}} \right)^v \quad (1.3-6)$$

donde v_c y v_s son los números estequiométricos de los iones en el electrólito neutro, y $v = v_c + v_s$. Además, $\gamma_{\pm} = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}$, m y \bar{m} son las molalidades del electrólito fuera y dentro de la membrana, y M la molalidad de los iones fijos ligados a la membrana (supuestos univalentes).

Debido a que los similiones son repelidos por la carga fija, su comportamiento dentro de la membrana no debe diferir de forma relevante respecto del comportamiento en las disoluciones, de modo que.

$$\gamma_s \approx \bar{\gamma}_s \quad (1.3-7)$$

y por tanto, como ya vimos,

$$\Psi_D = \frac{RT}{Z_s F} \ln \frac{m}{\bar{m}} \quad (1.3-8)$$

Cualitativamente es fácil deducir de (1.3-6) que $\bar{m} < m$, es decir que la concentración de electrólito en la membrana es menor que la concentración de electrólito en la disolución externa, y este efecto de exclusión es mayor cuando más grande es la valencia de los similiones y más pequeña la valencia de los contraiones, y así mismo más grande cuanto mayor es M/m .

Experimentalmente se ve que la exclusión es menos buena que la predicha a valores bajos de m , aunque la teoría resulta adecuada para concentraciones altas. De acuerdo con los datos experimentales la relación (1.3-6) debe modificarse en la forma:

$$\bar{m}^{v_s} \left(\bar{m} + \frac{M}{v_s v_c} \right)^{v_c} = (\alpha m)^{\beta v} \quad (1.3-9)$$

donde $\alpha \approx 1$ y β es una constante de la membrana, algo inferior a la unidad.

Una vía alternativa de tratar los datos de absorción es dar como buena (1.3-6) pero reemplazando M por una concentración de carga fija efectiva M_{ef} inferior al valor analítico debido al apareamiento de algunos iones fijos con contraiones. Los valores observados para \bar{m} se pueden emplear para obtener M_{ef} . En general $M_{ef} / M \approx 0.5$.

El principal empleo de las membranas intercambiadoras es para el transporte selectivo de iones, en particular de los contraiones, junto a una virtual exclusión de los similiones. En el caso de las membranas intercambiadoras la concentración de similiones es menor (a veces mucho menor) que la concentración de contraiones. De acuerdo con la condición de neutralidad eléctrica, dentro de la membrana, las concentraciones de similiones y contraiones cumplen que:

$$\text{si } [\text{simili3n}] = \bar{m} \Rightarrow [\text{contra3n}] = (\bar{m} + M)$$

donde, como ya se ha indicado, \bar{m} es la molalidad del electr3lito dentro de la membrana, y M la molalidad de la carga fija en la membrana. Si en (1.3-9) se hacen v_s , v_c , α , y β iguales a 1, entonces:

$$\bar{m}(\bar{m} + M) = m^2 \quad (1.3-10)$$

Un valor t3pico para M es 2 molal (o mayor), y en la mayor3a de casos pr3cticos $m < 1$ molal, de modo que la ecuaci3n anterior conduce a

$$\bar{m}^2 + 2\bar{m} - 1 = 0 \Rightarrow \bar{m} = -1 \pm \sqrt{1+1} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

tomando estos valores como situaci3n mas desfavorable, se tiene:

$$\bar{m} = 0.414 \text{ y } \bar{m} + M = 2.414$$

es decir, que la relaci3n entre contraiones y similiones es de 6 a 1. Otra combinaci3n de valencias (v_s y v_c), altera el resultado num3rico pero no las conclusiones. La relativamente baja concentraci3n de similiones en la membrana (exclusi3n Donnan), es la principal causa de que el flujo de similiones sea peque1o comparado con el flujo de contraiones.

1.4. MEMBRANAS INTERCAMBIADORAS

Las membranas intercambiadoras empleadas en electrodi3lisis son densas, con un espesor t3pico entre 100 a 200 μm , y a menudo con superficies superiores al metro cuadrado, pudiendo ser compuestas (i. e. consistentes en dos o mas capas uniformes de

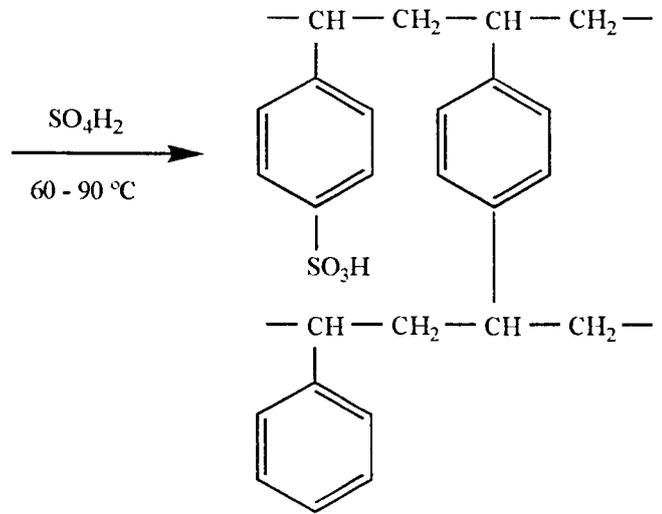
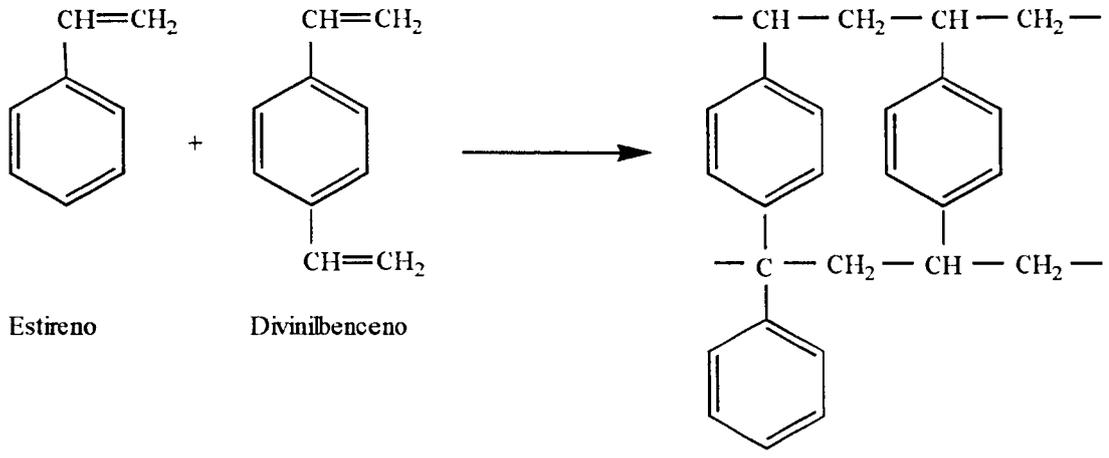
propiedades diferentes). La necesidad de manejar y soportar tan amplias y delgadas hojas requiere, en muchos casos reforzarlas mediante la incorporación de capas inertes entramadas, que a su vez constituyen promotoras de turbulencia.

1.4.1 Preparación de Membranas Intercambiadoras

En el momento presente nuestra comprensión del comportamiento de las capas simples de materiales intercambiadores es mucho mayor que la concerniente a las capas compuestas. Las primeras membranas intercambiadoras eran policondensados inestables y frágiles, hoy sin ningún interés. Las membranas intercambiadoras mayoritariamente empleadas se derivan de poliestireno entrecruzado, en cuyos grupos fenólicos se introducen grupos ionizables. En su obtención, el estireno se mezcla con un agente ligante (como el divinilbenceno, (una proporción típica es de 50 a 1)). La polimerización se lleva a cabo en amplios recintos planos. Se incluyen disolventes que expanden la red polimérica lo que facilitará las inclusiones de los grupos iónicos, y el consiguiente hinchado (“*swelling*”) al entrar en contacto con disoluciones acuosas.

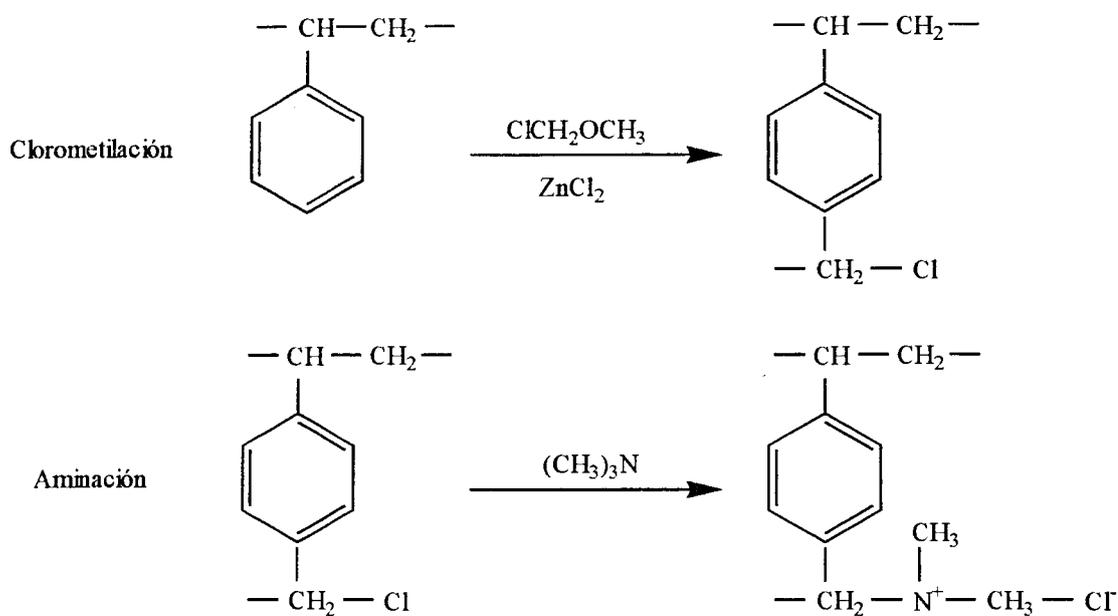
Tras la polimerización, la membrana es sulfonada o clorometilada mediante la vinculación de grupos $-SO_3H$ ó $-CH_2Cl$ a los anillos fenólicos. Un tratamiento subsiguiente con una amina terciaria transforma los grupos $-CH_2Cl$ en clorados amonio cuaternario $-CH_2N^+R_3Cl^-$. La membrana así preparada constituye una red de cadenas polielectrolíticas entrecruzadas y entrelazadas a las que una ionización que libere cationes o aniones, le confiere carga positiva o negativa respectivamente [Meares-1987].

Las reacciones químicas que describen el proceso de polimerización y posterior sulfonación para introducir el grupo de intercambio catiónico dentro de la matriz membranosa son [Korngold-1984]:



Resina de Intercambio Catiónico

Por otra parte las reacciones químicas válidas para la introducción del grupo de intercambio aniónico son [Korngold-1984]:



Resina de Intercambio Aniónico

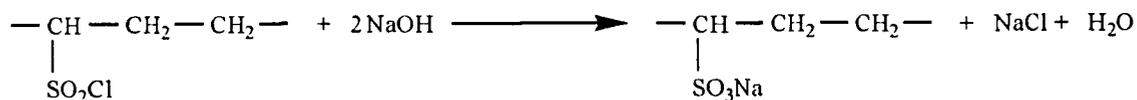
Otro método empleado, en este caso para la obtención de membranas homogéneas, consiste en la introducción sobre una película homogénea continua de los grupos activos (catiónicos o aniónicos). Así se puede enlazar un grupo $-SO_2Cl$ a una película de polietileno mediante un proceso de sulfocloración, posteriormente mediante una hidrólisis básica se obtiene una membrana intercambiadora catiónica y por aminación y cuaternarización se obtiene una membrana intercambiadora aniónica.

Las reacciones químicas que dan lugar a estas membranas son las siguientes [Korngold-1984]:

Sulfocloración

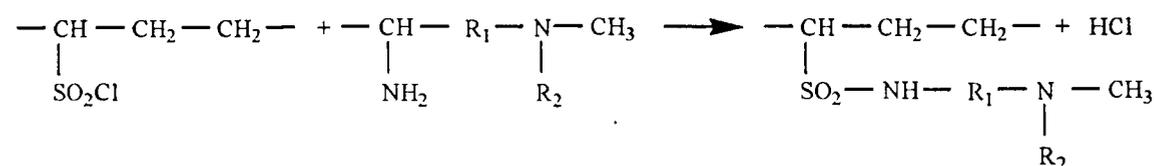


Hidrólisis Básica

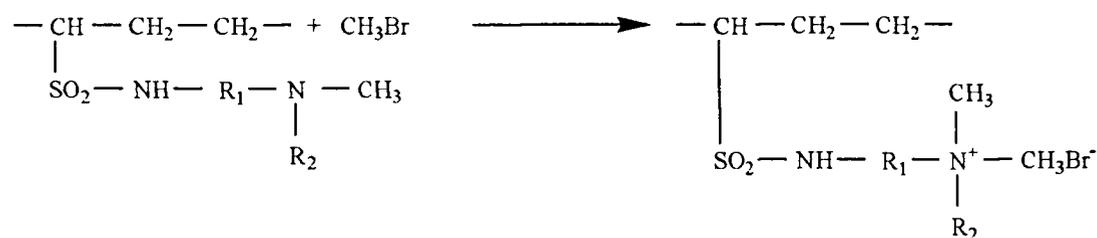


Membrana de Intercambio Catiónico

Aminación



Cuaternarización



Membrana de Intercambio Aniónico

También se emplean otros métodos, entre los que podemos destacar aquel en el que, el estireno se absorbe en una red polimérica cristalina inerte (p. ej. polietileno), ligándose a la misma en la forma de poliestireno, injertado mediante radiación ionizante, dando lugar a puntos activos (radicales) en los que se inicia la polimerización. Después se unen los grupos iónicos a las cadenas cruzadas en la forma antes descrita.

El empleo de membranas intercambiadoras a escala industrial, ha experimentado un incremento casi continuo durante los últimos diez años, siendo su principal aplicación la electrodiálisis, fundamentalmente orientada hacia la desalación de disoluciones salinas. Existen, sin embargo, otros procesos, de similar importancia técnica y comercial, en los que las membranas intercambiadoras constituyen elementos de importancia vital.

Las propiedades de las membranas intercambiadoras están íntimamente relacionadas con las de las resinas de intercambio iónico, existiendo como ellas de dos tipos: membranas de intercambio aniónico y membranas de intercambio catiónico. Tanto unas como otras se presentan en forma de una película delgada.

Las membranas de intercambio aniónico tienen grupos catiónicos fijos sobre la matriz membranosa. Los cationes fijados, por razones de electroneutralidad, están en equilibrio con los aniones móviles presentes en los intersticios de la membrana (contraiones). Cuando una de estas membranas se sumerge en una disolución de un electrólito, los aniones de la disolución pueden introducirse dentro de su matriz y reemplazar a los aniones presentes inicialmente, pero los cationes (similiones) no pueden entrar dentro de la misma debido a la repulsión de los cationes fijados en ella.

Las membranas de intercambio catiónico tienen estructura y comportamiento similar: contienen grupos aniónicos fijos que permiten la intrusión e intercambio de los cationes de una disolución electrolítica, pero excluyen a los aniones.

En ambos casos a este tipo de exclusión se le llama exclusión Donnan en honor al primer trabajo sobre esta materia llevado a cabo por F.G.Donnan [Donnan-1911].

Desde un punto de vista práctico, la selectividad debida a la exclusión Donnan no es suficiente para un proceso de bajo coste, es necesario considerar también la resistencia de la membrana intercambiadora a la transferencia iónica, que debe ser baja, ello se consigue disminuyendo el grado de entrecruzamiento de la red polimérica para que la distancia entre las cadenas de polímero sea lo más elevada posible, así como también, para la consecución de un mayor número de cadenas con libre movimiento, pero éste proceso tiene un límite y es la rápida disminución del efecto repulsivo de las cargas fijadas a las membranas con respecto a los iones del mismo tipo de carga, con la distancia, dando como resultado una disminución de la selectividad de la misma. Por ello es necesario llegar a un compromiso entre la alta selectividad y la baja resistencia necesarias para que una membrana sea eficiente.

En la actualidad, las membranas intercambiadoras comerciales empleadas en los procesos de electrodiálisis (ED) y electrodiálisis reversible (EDR) cumplen bien estos objetivos, así como el tener también una larga duración y una elevada resistencia mecánica y física.

Existen dos tipos de membranas disponibles, según su forma de obtención industrial: homogéneas y heterogéneas. Los detalles sobre los métodos para fabricar membranas de intercambio iónico han sido revisados recientemente [Lacey-1979]. Además, revisiones de los métodos de fabricación de membranas se publican anualmente en el “*Annual Reviews of Ion Exchange Materials*” de la revista **Industrial Engineering Chemistry**.

Se han fabricado **membranas heterogéneas** por incorporación de partículas de intercambio iónico dentro de la película que forma las resinas:

- a) Por moldeo en seco o satinación de la mezcla de los materiales que forman el intercambiador iónico y la película de resina.
- b) Por dispersión del material intercambiador iónico en una disolución de el polímero formador de la película, posteriormente se funden las películas desde la disolución y se evapora el disolvente.
- c) Por dispersión del material intercambiador iónico en una película del polímero parcialmente polimerizado, fundiendo las películas y completando entonces la polimerización.

Las membranas heterogéneas que usualmente tienen baja resistencia eléctrica, contienen más de un 65% en peso de partículas de intercambio iónico entrecruzadas. Como estas partículas se hinchan cuando se sumergen en agua, es difícil llevar a cabo una buena combinación entre una resistencia mecánica adecuada y una baja resistencia eléctrica.

Para evitar éstas y otras dificultades con las membranas heterogéneas se desarrollaron las membranas homogéneas en donde el componente intercambiador iónico forma una fase continua a través de la matriz. Los métodos generales de preparación de **membranas homogéneas** son los siguientes:

- a) Polimerización de mezclas de reactivos (ej. fenol, ácido fenosulfónico, y formaldehído) que pueden llevarse a cabo bajo polimerización por condensación. Al menos parte de uno de los reactivos debe ser, o poderse transformar, en parte catiónica o aniónica.
- b) Polimerización de mezclas de reactivos (ej. estireno, vinilpiridina, y divinilbenceno) que pueden copolimerizar. Al menos una porción de uno de los reactivos debe ser, o poderse transformar, en parte catiónica o aniónica.

También, uno de los reactivos es un agente entrecruzador que controla la solubilidad de la película en el agua.

c) La introducción de partes aniónicas o catiónicas dentro de películas delgadas ya formadas se hace por técnicas tales como el embebimiento del estireno dentro de las películas de polietileno, polimerizando el monómero embebido, y entonces sulfonando el estireno. Una pequeña cantidad de agente entrecruzante (ej. divinilbenceno) se puede añadir para controlar el lecho del agente intercambiador iónico. Se han empleado otras técnicas, tales como la polarización injertada de monómeros embebidos, para ligar los grupos ionizados sobre las cadenas moleculares de las películas fabricadas.

d) Fundiendo películas de una disolución que contiene una mezcla de un polímero lineal y un polielectrólito lineal, y después evaporando el disolvente.

Las membranas fabricadas por alguno de los métodos descritos arriba pueden ser fundidas y formadas alrededor de materiales de refuerzo para mejorar su estabilidad dimensional y su resistencia mecánica.

En la descripción teórica de las membranas intercambiadoras de iones se han empleado generalmente los modelos homogéneos [Davis-1972 y Mackay-1955]. Estos modelos están basados en unas hipótesis, que para el caso de una membrana de intercambio catiónico, se pueden resumir como sigue:

1º) La membrana está constituida por una red tridimensional isótropa de cadenas poliméricas, a la que se encuentran químicamente ligados los grupos aniónicos.

2º) La distribución de los grupos aniónicos en el polímero es uniforme y se encuentran totalmente disociados.

3º) La membrana posee en su interior una fase acuosa que contiene cationes libres (contraiones) que son las cargas necesarias para neutralizar a las fijadas a la red. Además, puede contener también un electrólito con igual número de cationes y aniones. El comportamiento de la fase acuosa interna es cualitativamente similar al de una disolución electrolítica.

4º) Los aniones fijados a la red polimérica están completamente inmersos en la fase acuosa interna, mientras que el comportamiento de la red polimérica viene caracterizado por las vibraciones térmicas y rotacionales de un gel tejido tipo

goma, habiendo una concentración definida de iones fijos en un volumen determinado de sistema, para cada caso considerado.

5°) Las distancias medias entre los puntos de unión de la red polimérica es grande comparada con las dimensiones de los iones libres en la disolución acuosa interna. Consecuentemente, la red no ejerce ningún efecto mecánico de criba sobre los iones libres.

6°) La concentración de iones fijos en la red polimérica no varía de forma apreciable con respecto a la concentración de electrólito de la disolución exterior que está en contacto con la membrana.

Estas membranas intercambiadoras contienen una concentración apreciable de iones móviles por lo que presentan una buena conductividad electrolítica, generalmente igual a la de soluciones salinas de concentración comprendida entre 0,01 a 0,05 M [Davis-1972].

1.4.2 Hinchamiento de la Membrana por Agua

Cuando una membrana portadora de grupos tales como $-\text{SO}_3\text{H}$ ó $-\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}^-$ se pone en contacto con agua, se produce el hinchamiento de la misma debido a la hidratación de estos grupos, los cuales liberan un ion pequeño (H^+ en el primer caso y Cl^- en el segundo), de modo que queda unido un grupo cargado, mediante un enlace covalente, a la red polimérica membranosa. Las membranas con carga positiva son las intercambiadoras de aniones o aniónicas, y a la inversa, catiónicas las que tienen carga negativa, siendo ahora los cationes los contraiones.

Cuando una membrana seca se pone en contacto con agua o una disolución electrolítica acuosa se produce una absorción de iones, fundamentalmente contraiones. En primer lugar los grupos ionizables próximos a la superficie de la membrana atraen y ligan agua de hidratación. La fuerza del enlace depende de la carga y tamaño del ion formado. De esta forma se produce el hinchamiento de la superficie por la entrada de agua y esto abre la red polimérica y permite la penetración de agua, hidratando grupos ionizables más al interior, y así hasta el completo hinchamiento de toda la membrana [Meares-1987]. La inserción de agua entre los iones, y especialmente entre los contraiones y los iones fijos, facilita la difusión de algunos contraiones lejos de los iones fijos, aunque el requerimiento de electroneutralidad les impide abandonar la membrana.

Se genera así una diferencia de presión osmótica que da lugar a la entrada de más agua y por tanto provoca un mayor hinchamiento de la membrana. El hinchamiento extiende las cadenas poliméricas, inicialmente arrolladas haciendo su aparición fuerzas restauradoras de carácter elástico. El equilibrio se alcanza cuando la resultante de las fuerzas restauradoras sobre las cadenas, genera una tensión interna igual y opuesta a la diferencia entre las presiones osmóticas de los contraiones, y cualquier otro electrólito absorbido con el agua de hinchamiento, y la disolución en contacto con la membrana.

Las membranas suelen absorber entre un 30 y un 70% de agua (respecto de su volumen) dependiendo del grado de entrecruzamiento, entre otros factores [Meares-1987]. El hinchamiento no es función de la temperatura y tan sólo depende de la naturaleza de los contraiones y de la concentración de la disolución externa.

1.4.3 Caracterización de Membranas Intercambiadoras

Las membranas intercambiadoras se pueden clasificar atendiendo a sus propiedades mecánicas, eléctricas, selectividad y estabilidad química. Desde un punto de vista cualitativo, un examen microscópico nos da información de si una membrana intercambiadora está o no reforzada y del tipo de refuerzo que tiene, también se puede obtener información sobre su carga mediante el empleo de disoluciones indicadoras, así una gota de azul de metileno y naranja de metilo al 0,05% tiñe de color azul intenso una membrana intercambiadora catiónica y de color amarillo una aniónica. Algunos fabricantes distinguen a sus membranas por el color, amarillo para las membranas catiónicas y blanco para las aniónicas. Los fabricantes de membranas de intercambio iónico normalmente caracterizan sus productos por una serie de medidas convencionales que incluyen [Solt-1987]:

- Examen Mecánico.
- Estabilidad Química.
- Permeabilidad Hidráulica.
- Capacidad de Intercambio Iónico.
- Capacidad de Hinchamiento.
- Selectividad.
- Conductividad y Resistencia Eléctrica.

a) Examen Mecánico

Implica la determinación de sus dimensiones y espesor, su estabilidad dimensional y su resistencia mecánica. Todas éstas determinaciones se realizan con membranas bien equilibradas y pretratadas, siendo esencial el conocimiento de sus características de almacenaje, manejo, durabilidad y tipo de material reforzante. Con toda ésta información se puede determinar la variabilidad dimensional entre los estados húmedo y seco de la membrana.

b) Estabilidad Química

Se realiza mediante la exposición de las membranas, durante ciertos periodos de tiempo, a la acción de los ácidos, bases y agentes oxidantes que puedan deteriorarlas en las condiciones habituales de trabajo, comparándose después sus propiedades mecánicas y eléctricas con las de las membranas nuevas no expuestas [Kneifel-1980].

c) Permeabilidad Hidráulica

Da información del transporte difusivo de los componentes bajo la acción directora de la presión hidrostática. Se puede determinar, bajo la fuerza actuante de la presión hidrostática, a temperatura ambiente, empleando agua desionizada calculándose a partir de la tasa de caudal volumétrico en l/m^2h [Strathmann-1992].

Hay que tener en cuenta que la presencia de pinchazos en las membranas, como consecuencia de un defecto de fabricación o un manejo inadecuado, invalida el test anterior, por ello es necesario determinar su presencia en la membrana colocándola húmeda en una hoja de papel de filtro y rociándola completamente con una disolución de azul de metileno al 0,2% si es aniónica, o de eritrocina-B al 0,2% si es catiónica. No hay pinchazos si la hoja de papel no tiene manchas de colorante.

d) Capacidad de Intercambio Iónico

La capacidad de una resina o de una membrana de intercambio iónico (M_R), es el número de equivalentes de ion que pueden ser absorbidos por un peso o volumen unitario de resina. Para una resina de uso común, el intervalo de capacidades viene expresado como meq/g de resina seca. En base al volumen de la resina la capacidad se expresa en meq/ml y depende del grado de hinchamiento de la misma [Kolthoff-1979].

Se suele determinar por valoración de los iones fijados por los grupos SO_3^- con NaOH 1N y de los fijados por los grupos R_4N^+ con HCl 1N [Strathmann-1992], para ello se han equilibrado las membranas previamente durante 24h con NaOH 1N, la catiónica y con HCl 1N, la aniónica, lavándolas posteriormente durante 24h con agua desionizada para eliminar los aniones cloruro y los cationes sodio. La capacidad se determina posteriormente volviéndolas a valorar con HCl 1N y con NaOH 1N. Estas muestras se secan, estableciéndose por valoración, igual que en el caso anterior, la capacidad de intercambio iónico para la membrana seca.

e) Capacidad de Hinchamiento

Es un factor determinante de la estabilidad dimensional de la membrana, de su selectividad, resistencia eléctrica y permeabilidad. Depende de la naturaleza del material polimérico, del número de enlaces entre las cadenas poliméricas (empaquetado), de la homogeneidad de la membrana y de la capacidad de intercambio iónico. Se suele expresar porcentualmente como la diferencia entre el peso de la membrana húmeda y seca dividido por el peso de la membrana seca, es decir:

$$\% \text{ agua en peso} = \frac{(P_{\text{húmedo}} - P_{\text{seco}})}{P_{\text{seco}}} \times 100$$

Para la obtención del peso húmedo de una membrana se suele tener dos días equilibrándose en agua desionizada para asegurar su correcto hinchado; ésta misma membrana se seca a baja presión y en presencia de P_2O_5 a 75°C , obteniéndose el peso seco.

f) Selectividad

La selectividad de una membrana es la relación entre el número de cargas transportadas por los contraiones específicos y el número total de cargas transportadas a través de la misma y ha de ser medida para varios iones y para varias concentraciones. Depende del equilibrio Donnan, que establece que la concentración de electrólito dentro del gel intercambiador es mucho menor que la del líquido que le rodea [Solt-1987]. Por consiguiente, el decrecimiento de la selectividad viene determinada por el aumento de la fuerza iónica del electrólito circundante. En el tratamiento de disoluciones muy concentradas es preferible una membrana de alta capacidad de intercambio iónico.

La relación entre la concentración de electrólito en el polímero de intercambio iónico y en la disolución, se puede obtener asumiendo que en situación de equilibrio, se cumple la igualdad entre los potenciales iónicos del polímero intercambiador (μ_T) y del soluto de la disolución en contacto con él (μ_S) [Díaz-1980].

Consideremos un electrólito $C_{v_+}A_{v_-}$, que se disocia en disolución dando v_+ cationes C^{Z^+} de carga Z^+ y v_- aniones A^{Z^-} de carga Z^- , es decir



siendo v el número total de iones: $v = v_+ + v_-$. La condición de neutralidad eléctrica exige que

$$v_+Z^+ + v_-Z^- = 0$$

Podemos definir el potencial químico del electrólito como

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (1.4-1)$$

donde μ_0 , es el potencial químico estándar y a , es la actividad del electrólito. Si llamamos a_+ y a_- a las actividades del ion positivo y negativo, se define la actividad iónica media a_{\pm} , por

$$a = a_{\pm}^v = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (1.4-2)$$

es decir, la actividad iónica media es la media geométrica de las actividades de los iones individuales. Se definen los siguientes coeficientes de actividad, γ , γ_+ y γ_- , en relación con las distintas actividades:

$$a = c\gamma; a_+ = c_+\gamma_+; a_- = c_-\gamma_- \quad (1.4-3)$$

siendo c , c_+ y c_- las concentraciones respectivas del electrólito, de los cationes y aniones. Para la actividad media se tiene

$$a_{\pm} = c_{\pm}\gamma_{\pm} \quad (1.4-4)$$

donde γ_{\pm} , es el coeficiente de actividad iónico medio, el único medible experimentalmente; y c_{\pm} , es la concentración iónica media. Llevando las ecuaciones (1.4-3) y (1.4-4) a la ecuación (1.4-2) se obtiene

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \quad (1.4-5)$$

y

$$c_{\pm}^v = c_+^{v_+} c_-^{v_-} \quad (1.4-6)$$

Las ecuaciones (1.4-5) y (1.4-6) muestran que γ_{\pm} y c_{\pm} , son de modo análogo a a_{\pm} , medias geométricas de las cantidades iónicas individuales. Si c_s es la molalidad del electrólito, entonces

$$c_+ = v_+ c_s; \quad c_- = v_- c_s \quad (1.4-7)$$

por lo que

$$c_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} c_s \quad (1.4-8)$$

ecuación que nos da el valor de c_{\pm} en función de la concentración de la disolución c_s , si conocemos la fórmula del electrólito.

Los potenciales químicos para una resina de intercambio catiónico de capacidad M_R y para una disolución de NaCl de concentración conocida se pueden expresar, de acuerdo con las ecuaciones (1.4-1) y (1.4-2) por:

$$\mu_T = \mu_0 + RT \ln(\bar{a}_R + \bar{a}_{Cl^-}) \bar{a}_{Na^+} \quad (1.4-9)$$

y

$$\mu_S = \mu_0 + RT \ln(a_{Cl^-} a_{Na^+}) \quad (1.4-10)$$

donde, a_{Cl^-} y a_{Na^+} son las actividades de los iones en disolución, \bar{a}_{Cl^-} y \bar{a}_{Na^+} las actividades en el seno del polímero, y \bar{a}_R la de éste. De acuerdo con (1.4-3) podemos escribir las ecuaciones (1.4-9) y (1.4-10) en la forma

$$\mu_T = \mu_0 + RT \ln(\bar{c}_R \bar{\gamma}_R + \bar{c}_{Cl^-} \bar{\gamma}_{Cl^-}) \bar{c}_{Na^+} \bar{\gamma}_{Na^+} \quad (1.4-11)$$

y

$$\mu_S = \mu_0 + RT \ln(c_{Cl^-} \gamma_{Cl^-} c_{Na^+} \gamma_{Na^+}) \quad (1.4-12)$$

Donde c_{Na^+} , c_{Cl^-} , γ_{Na^+} y γ_{Cl^-} indican las concentraciones de los iones y los coeficientes de actividad en la disolución, \bar{c}_{Na^+} , \bar{c}_{Cl^-} , $\bar{\gamma}_{Na^+}$ y $\bar{\gamma}_{Cl^-}$ las concentraciones de los iones y sus coeficientes de actividad en el polímero y \bar{c}_R y $\bar{\gamma}_R$ son la concentración y el coeficiente

de actividad del polímero. Asumiendo que los potenciales químicos en la resina y en la disolución son iguales; y de acuerdo con la ecuación (1.4-5), se sigue

$$\left(\bar{c}_R \bar{\gamma}_R + \bar{c}_{Cl^-} \bar{\gamma}_{Cl^-}\right) \bar{c}_{Na^+} \bar{\gamma}_{Na^+} = c_{Na^+} c_{Cl^-} \gamma_s^2 \quad (1.4-13)$$

En la ecuación anterior podemos hacer las siguientes consideraciones:

1ª) Si no hay asociación con el contraión, $\bar{M}_R = \bar{c}_R$.

2ª) Por razones de electroneutralidad, y de acuerdo con las ecuaciones (1.4-7) podemos escribir: $c_{Na^+} = c_{Cl^-} = c_s$.

3ª) Si la resina tiene una alta capacidad y la concentración de ClNa en el polímero es muy baja, $\bar{c}_R \gg \bar{c}_{Cl^-}$ y se puede despreciar el término, $\gamma_{Cl^-} c_{Cl^-}$, quedando (1.4-13) de la siguiente forma

$$\bar{M}_R \bar{\gamma}_R \bar{c}_{Na^+} \bar{\gamma}_{Na^+} = c_s^2 \gamma_s^2 \quad (1.4-14)$$

de donde

$$\bar{c}_{Na^+} = \frac{c_s^2 \gamma_s^2}{\bar{M}_R \bar{\gamma}_R \bar{\gamma}_{Na^+}} \quad (1.4-15)$$

Si consideramos, que aproximadamente, en la disolución diluida del interior $\bar{\gamma}_{Na^+} = 1$ y que el coeficiente de actividad en la resina es también aproximadamente igual a la unidad, obtenemos la siguiente expresión

$$\bar{c}_{Na^+} = \frac{c_s^2 \gamma_s^2}{\bar{M}_R} \quad (1.4-16)$$

Si asumimos que la aproximación hecha en la ecuación (1.4-16) es válida, el grado de selectividad de la membrana se puede estimar calculando la concentración del electrólito en el polímero de intercambio iónico.

Una membrana selectiva catiónica ideal sólo transportará iones de carga positiva y viceversa. La selectividad de una membrana respecto de una especie iónica, se caracteriza mediante el número de transporte de ésta en el interior de aquella, aproximándose a cero cuando los números de transporte en el interior de la membrana \bar{t}_{\pm} sean iguales a los de la disolución electrolítica t_{\pm} . El valor de la selectividad depende de la concentración del electrólito en la membrana, de la capacidad de intercambio iónico

y del grado de empaquetamiento del polímero. Este número de transporte se puede determinar mediante dos métodos alternativos, que involucran, el primero medidas de corriente, y el segundo medidas de potencial eléctrico.

El primer método mide el incremento en la concentración de algunos iones, resultante de un proceso ED, y la cantidad de corriente aplicada. El cociente entre estos dos valores (transformados en las mismas unidades) dará el número de transporte en la membrana.

En el segundo método, se mide el potencial entre dos disoluciones de concentraciones diferentes separadas por una membrana selectiva, (potencial del sistema de membrana, que integra contribuciones de la membrana propiamente dicha y las dos capas límite de difusión que la flanquean).

Para iones monovalentes este potencial viene dado por

$$V = (2\bar{t} - 1) \left(2,3 \frac{RT}{F} \right) \log \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (1.4-17)$$

donde \bar{t} , es el número de transporte del contraión en la membrana, y a_1 y a_2 son la actividades de las dos disoluciones separadas por la membrana.

Si la membrana fuese completamente selectiva $\bar{t} = 1$, siendo entonces el potencial

$$V_o = \left(2,3 \frac{RT}{F} \right) \log \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (1.4-18)$$

Dividiendo las ecuaciones (1.4-17) y (1.4-18) se sigue

$$\frac{V}{V_o} = (2\bar{t} - 1) \quad (1.4-19)$$

y

$$\bar{t} = \frac{(V + V_o)}{2V_o} \quad (1.4-20)$$

V_o se puede calcular mediante la ecuación (1.4-18). El potencial V se puede medir y así el número de transporte de una membrana se puede obtener por una medida de potencial directa.

Cuando una membrana separa disoluciones diluidas y concentradas habrá un gradiente de concentración de los electrólitos difundidos a través de ella, en éste caso la selectividad S_{\pm} se puede calcular a partir de la transferencia de contraiones (*método dinámico*) de acuerdo con la siguiente expresión [Tuwiner-1962]:

$$S_{\pm} = \frac{\bar{t}_{\pm} - t_{\pm}}{1 - t_{\pm}}$$

Otro método de determinación de $(S_{\pm})_{ap}$ está basado en la medida del potencial (*método estático*). En éste caso no se tiene en cuenta el transporte de agua a través de la membrana (por ello la selectividad es “aparente” no coincidente con la anterior). El número de transporte aparente de un ion $(\bar{t}_{\pm})_{ap}$ se obtiene como [Scatchard-1953]:

$$(\bar{t}_{\pm})_{ap} = t_{\pm} - 0,0018 t_{(H_2O)} c_{\pm}$$

donde 0,0018 ml/mmol es el volumen molar de agua, $t_{(H_2O)}$, es la tasa de transferencia de agua y, c_{\pm} , es la concentración iónica. En éste método la determinación del potencial entre dos disoluciones de diferentes concentraciones se considera independiente de los efectos de polarización en la superficie de la membrana. El sistema experimental del test consta de dos celdas separadas por la membrana, la diferencia de potencial a través de ella se mide utilizando dos electrodos de mercurio. La selectividad se calcula mediante la relación entre la diferencia de potencial determinada experimentalmente, $(\Delta\Psi)_{exp}$, y la teórica calculada para una membrana 100% selectiva mediante la ecuación de Nernst, $(\Delta\Psi)_{teor}$ [Strathmann-1992]:

$$(S_{\pm})_{ap} = \frac{(\Delta\Psi)_{exp}}{(\Delta\Psi)_{teor}} \times 100$$

Por ejemplo, $(\Delta\Psi)_{exp}$ para dos disoluciones acuosas de KCl 0,1N y 0,5N a 25 °C es de 36,94 mV. El valor de $(\Delta\Psi)_{exp}$ es positivo para la membrana catiónica y negativo para la aniónica [Korngold-1984].

Dado que el cálculo de S_{\pm} implica el conocimiento exacto de los datos correspondientes a los electrólitos, cuya obtención es complicada en algunos casos, se suele emplear un valor simplificado de la selectividad que es igual al número de transporte de contraiones en la membrana [Narebska-1988].

Se puede obtener una alta selectividad aún con una concentración elevada del electrólito en una cara de la membrana y otra baja en la otra cara de la misma. Se ha

demostrado que se han empleado procesos ED con disoluciones salinas de concentraciones por encima de 3 - 4 N [Korngold-1984].

g) Conductividad y Resistencia Eléctrica

La conductividad eléctrica de un polímero de intercambio iónico depende de la conductividad de los iones del propio polímero y de la del electrólito difundido dentro de la resina de intercambio iónico. En el caso de polímeros de intercambio catiónico, la conductividad de los cationes en el polímero será el resultado de la movilidad de los cationes del polímero y de la de los cationes del electrólito difundidos hacia dentro del intercambiador catiónico. La “ratio” de los dos conductividades determinará la “ratio” entre el electrotransporte de catión y anión. Como la difusión del electrólito dentro de los poros de la resina es baja en la disolución diluida, los cationes pueden ser transportados a través de la resina por fuerza eléctrica. Esto mismo es válido para polímeros de intercambio aniónico.

La resistencia eléctrica de la membrana es uno de los factores determinantes de las necesidades energéticas de los procesos ED. En general, es bastante menor que la resistencia de las disoluciones diluidas que rodean a la membrana por ser mucho mayor la concentración iónica en el interior de la membrana. La resistencia específica de la membrana se da generalmente en Ω cm, pero desde un punto de vista de la ingeniería, es más útil la resistencia superficial de la membrana dada en Ω cm². Esta resistencia se determina por medidas de conductividad en una celda que consta de dos cámaras, perfectamente agitadas, separadas por la membrana, que están llenas de una disolución de NaCl 0,5N. La resistencia se mide con y sin la membrana separadora de las cámaras, calculándose la resistencia superficial de la membrana a partir de la diferencia de conductividades en cada caso, según la ecuación [Strathmann-1992]:

$$R_A = K \left(\frac{I}{k_m} - \frac{I}{k_c} \right)$$

donde, R_A , es la resistencia superficial de la membrana por unidad de área, K , es la constante de celda, k_m , es la conductividad de la celda con la membrana y, k_c , es la conductividad de la celda.

Un parámetro que es raramente recogido por los fabricantes es la *estabilidad dimensional de la membrana* [Solt-1987]. A gran escala un cambio en las dimensiones lineales puede ser extremadamente difícil de acomodar en el aparato. Así, algunas membranas primitivas, que tenían propiedades químicas satisfactorias, poseían características de hinchamiento / deshinchamiento que les hacían virtualmente inútiles excepto para el laboratorio. Actualmente, la mayoría de las membranas comerciales se fabrican con un esqueleto de polímero hidrofóbico que es capaz de incorporar el material intercambiador y de prevenir los cambios dimensionales en la lámina.

Una de las características más importantes de una membrana es su comportamiento cuando transporta iones, es decir sus características de *polarización*. La polarización es el factor que empaña la mayoría de las aplicaciones de la electrodiálisis. Además es el factor más difícil de cuantificar.

El problema se complica en el contexto de la medida de la conductividad de la membrana. Esta se lleva a cabo convencionalmente colocando la membrana entre un par de electrodos dentro de una disolución de un electrólito. La resistencia óhmica del aparato se mide con la membrana colocada y sin colocarla. La diferencia entre las dos resistencias se toma como la resistencia representativa de la membrana y, para evitar problemas de polarización en los electrodos, se hacen las medidas a 5 kHz. Si la disolución en la que se hace la medida está demasiado diluida la resistencia de la celda con y sin la membrana será grande y la resistencia de la membrana será una pequeña diferencia entre dos valores grandes. Para evitar esta dificultad la disolución que se emplea es ClNa 0,1 M u otra similar.

El empleo de frecuencias A.C. altas y de disoluciones de electrólito relativamente fuertes eliminan la formación de regiones vacías de iones dentro y fuera de la membrana.

Los problemas cinéticos de esta clase se pueden aclarar, al menos parcialmente, cuando se emplean disoluciones electrolíticas muy diluidas [Solt-1987]. La resistencia típica de la membrana está en la región de $3 - 20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y se necesita al menos un electrólito de $0,1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ de resistencia específica para mostrar las propiedades cinéticas de la membrana. Este hecho puede significar, en la práctica, que la resistencia óhmica de la disolución y la del aparato podrán enmascarar completamente la de la membrana y, a menos que se tome gran cuidado en la realización de la medida, el valor que se obtenga puede no ser de gran precisión. Sin embargo los fabricantes de

membranas siguen dando la resistividad de sus membranas a altas concentraciones de electrólito.

Puede ser útil comparar la resistividad de la membrana medida en disoluciones concentradas y diluidas, y si los valores difieren significativamente puede ser que la cinética sea sospechosa. Este tipo de investigación se lleva a cabo mejor bajo condiciones C.C. pero requiere preferiblemente otro tipo de dispositivos experimentales.

Otra propiedad de la membrana importante, que aun es más difícil de caracterizar, es su *susceptibilidad al ensuciamiento y al envenenamiento*. En las resinas de intercambio iónico este fenómeno es conocido. Algunos iones tienen tal afinidad por el intercambiador iónico que llegan a atacarlo irreversiblemente y a reducir su capacidad de trabajo. Los iones manganeso, por ejemplo, tienden a envenenar las resinas de intercambio iónico por este camino. Otra manera por la que una resina de intercambio iónico llega a ser menos eficiente en su operación, es por el ensuciamiento con iones orgánicos grandes. Estos son generalmente aniónicos tales como los ácidos húmicos y fúlvicos que son los productos de descomposición de la materia orgánica natural. Las descargas industriales de fenoles y detergentes también tienen propiedades de ensuciamiento. Estos macroiones tienden a fijarse en los espacios entre los poros dentro del intercambiador iónico con el resultado de que algunos de los grupos activos llegan a ser inaccesibles, y además la transferencia de iones dentro y fuera del intercambiador puede llegar a interrumpirse. Cuando los iones que ensucian son polielectrólitos, el intercambiador aniónico puede adquirir grupos cargados negativamente que actúan como intercambiadores catiónicos, y así hacen a la resina bifuncional. Todos estos problemas se han estudiado en los trabajos sobre intercambio iónico.

El envenenamiento por iones de alta afinidad no debe depender de las características físicas del intercambiador. El único camino para evitar el problema es prevenir que estos iones reaccionen con el intercambiador en primer lugar. Por otra parte, el ensuciamiento por macroiones se puede reducir ampliando los espacios entre los poros del intercambiador. Las resinas de intercambio iónico actuales se hacen con matrices de poliestireno que ya poseen una estructura de poro y no dependen meramente de la absorción del agua por el gel para crear los poros. Mientras que estas resinas macrorreticulares pueden manejar el ensuciamiento por agua más fácilmente, no ofrecen una completa solución del problema.

Con las membranas de intercambio iónico el problema es más difícil. Las propiedades cinéticas de una membrana no son tan importantes como las de una resina, y así un grado menor de ensuciamiento ejercerá a la larga un efecto serio sobre el trabajo de la membrana. Además, a diferencia de la resina, que opera con un ciclo frecuente de consumo / regeneración, la membrana opera en condiciones de estado estacionario. Durante la regeneración con disoluciones concentradas y en caliente, una gran proporción de los ensuciantes pueden ser extraídos de la resina y, aunque tratamientos similares algunas veces funcionan bien sobre las membranas intercambiadoras, el problema de hinchamiento / deshinchamiento los hace impracticables.

El ensuciamiento de la membrana está fuertemente unido con su comportamiento cinético. Como regla general las membranas que exhiben una barrera cinética interior están expuestas al ensuciamiento por macromoléculas orgánicas y no se deben emplear cuando se esperan problemas de ensuciamiento.

Las membranas exhiben un transporte preferencial para algunos iones. Como consecuencia de las diferencias de afinidad características de los grupos intercambiadores de iones, el número de transporte de los iones minerales en la membrana difiere, aunque no mucho. Las membranas catiónicas exhiben un transporte preferencial de Ca^{+2} y Mg^{+2} frente a Na^{+} , mientras que a través de las membranas aniónicas pasan preferentemente los iones Cl^{-} frente a los SO_4^{-2} . Estas propiedades comienzan a ser lo suficientemente marcadas como para explotarlas comercialmente, pero, sin embargo, entrañan cierta dificultad a la hora de la conversión del agua salada.

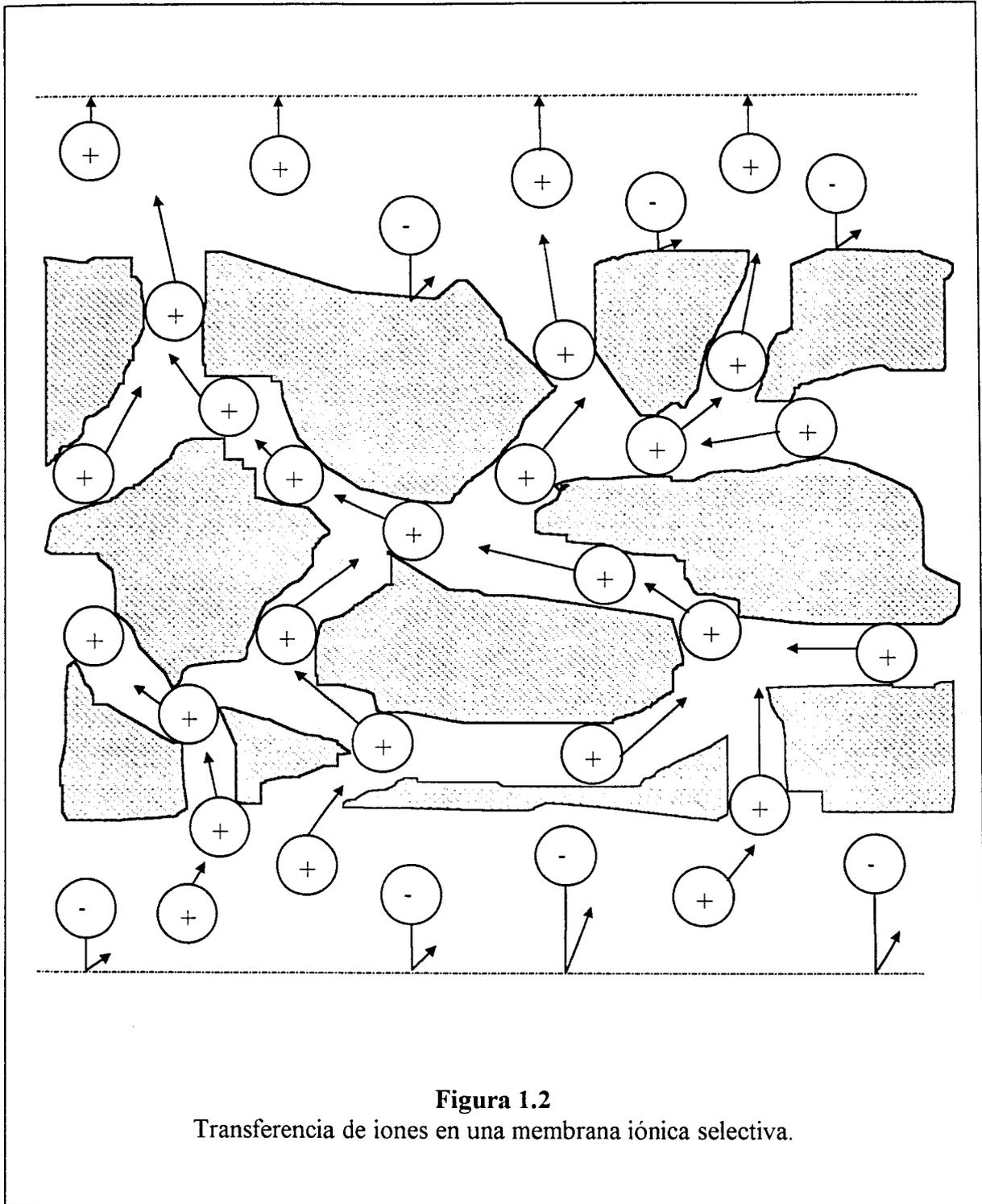
El número de transporte de la mayoría de los iones orgánicos, por otra parte, es lo suficientemente bajo como para que la electrodiálisis se emplee en aplicaciones tales como la desalación del suero de la leche o la eliminación de sales inorgánicas de los fermentos de antibióticos.

La Tabla 1.1 muestra las propiedades dadas por los fabricantes de algunas membranas intercambiadoras comercialmente representativas [Rautenbach-1989 y Korngold-1984].

La Figura 1.2 ilustra el diagrama esquemático de la estructura de una membrana intercambiadora de cationes.

Tabla 1.1
Propiedades de algunas de las Membranas de Intercambio Iónico dadas por los Fabricantes.

Fabricante y Nombre de la Membrana	Tipo	Resistencia Eléctrica Específica ($10^{-1} \Omega \text{ m}^2$)	Capacidad de Intercambio (meq g^{-1})	Número de Transporte		Espesor (mm)	Estabilidad (bar)	Contenido en Agua (seco)
				Cationes +/++	Aniones -/--			
Ashai Glass Co (Solemion)		[0.5 N (NaCl)]		[0.5 / 1.0 N (NaCl)]				
CMV	C	2.0 - 3.5	3.0 - 4.0	> 0.91		0.11 - 0.15	0.3 - 0.5	0.55 - 0.65
CSV	C	10.0		> 0.92		0.30	0.3 - 0.5	
AMV	A	2.0 - 3.5	2.6 - 3.1		> 0.93	0.11 - 0.15	0.3 - 0.5	0.32 - 0.43
ASV	A	3.0 - 4.5			> 0.95 / < 0.008	0.11 - 0.15	0.3 - 0.5	
Tokuyama Soda (Neosepta)		[0.5 N (NaCl)]		[Electroforésis con Agua Marina]				
CL-25 T	C	2.2 - 3.0	1.5 - 1.8	> 0.98	< 0.02	0.15 - 0.17	0.3 - 0.5	0.25 - 0.35
AF-4 T	A	1.8 - 2.5	1.8 - 2.5	0.7/0.28				
CMS	C	1.5 - 2.5	2.0 - 2.4	< 0.02	> 0.98	0.15 - 0.20	0.6 - 0.7	0.25 - 0.35
ACS	C	2.0 - 2.5	1.5 - 2.2	> 0.98	< 0.02	0.13 - 0.18	0.2 - 0.4	0.3 - 0.4
AFN	A	1.2 - 2.0	1.8 - 2.5	> 0.9 / < 0.1	0.98	0.14 - 0.20	0.4 - 0.6	0.2 - 0.3
				< 0.02	> 0.98 / < 0.005	0.15 - 0.20	0.5 - 0.7	0.35 - 0.45
				< 0.02	> 0.98	0.15 - 0.20	0.5 - 0.7	0.35 - 0.45
Ionics		[0.1 N (NaCl)]		[Hittof. 0.6 N (NaCl)]				
CR 61 AZGG	C	30	2.1	0.85		1.016	20.7	0.47
CR 61 AZL	C	11	2.7	0.90		0.58	7.9	0.46
CR 61 CZL	C	11	2.7	0.93		0.61	7.9	0.40
AR 111 BZL	A	11	1.8		0.9	0.61	8.6	0.43
AR 111 EZL	A	11	1.7		0.9	0.64	8.6	0.36
AR 102	A	6	2.4		0.97	0.61	9.0	0.35



En general podemos decir que las propiedades de las membranas de intercambio iónico empleadas en la electrodiálisis son [Solt-1987]:

- a) **Baja resistencia eléctrica**, que implica una elevada conductividad cuando se encuentre en equilibrio con la disolución salina más diluida, en el proceso considerado.
- b) **Buenas cualidades selectivas para cationes y aniones**, que conlleva una permeabilidad despreciable a los iones del mismo tipo de carga que los fijados a la membrana. La selectividad iónica decrece conforme aumenta la concentración salina de la disolución en contacto con la membrana.
- c) **Estabilidad química**, es decir, que sean insolubles en disoluciones acuosas, resistentes al cambio de pH entre 1 y 10 unidades, a temperaturas superiores a 45 °C y a los agentes oxidantes.
- d) **Resistentes mecánicamente**, pero semirrígidas para una mayor facilidad de manipulación y ensamblamiento.
- e) **Baja tasa de difusión** del electrólito en las condiciones de concentración del proceso, ya que la difusión salina del electrólito a través de la membrana influye negativamente en el transporte electrodiálítico de sal, porque se trata de un proceso controlado por la diferencia de concentración salina a través de la membrana, de forma que si ésta aumenta, también lo hace la tasa de difusión, con la consiguiente disminución del rendimiento del proceso. Una mayor selectividad de la membrana implica un menor incremento relativo de la difusión para un aumento determinado de la diferencia de concentración.
- f) **Resistencia al hinchamiento** osmótico (“*swelling*”). Es decir, tener una baja permeabilidad osmótica, ya que las membranas intercambiadoras de iones tienen un comportamiento osmótico en un sistema electrodiálítico tal que se produce un aumento anormalmente elevado del caudal osmótico.
- g) **Resistencia al ensuciamiento** (“*fouling*”) y **al envenenamiento** (“*poisoning*”).
- h) **Larga duración**.

Todas éstas propiedades son de difícil optimización debido a los efectos opuestos que tienen los parámetros determinantes de las mismas, por ejemplo, un elevado grado de entrecruzamiento aumenta la resistencia mecánica de la membrana, pero a su vez,

aumenta la resistencia eléctrica de la misma. Por otro lado, un alto número de cargas iónicas fijadas da como resultado una baja resistencia eléctrica, pero, por el contrario, disminuye su estabilidad mecánica y aumenta su grado de hinchamiento.

Se puede decir que todas las propiedades de las membranas de intercambio iónico vienen determinadas por dos factores: el *polímero base de la matriz membranosa* y el *tipo y concentración de las cargas iónicas fijas a la matriz*. El primer factor determina en gran medida su estabilidad mecánica, térmica y química, en general, las matrices membranosa son polímeros hidrófobos como el poliestireno, polietileno y polisulfona, que son insolubles en agua y presentan un bajo grado de hinchamiento, pero que pueden llegar a ser solubles en agua por la introducción de grupos iónicos. Por otra parte, son polímeros de un elevado grado de entrecruzamiento, determinante también, de las propiedades anteriores y además, de la resistencia eléctrica y selectividad de la membrana. El segundo es determinante principalmente de la resistencia eléctrica y de la selectividad, aunque tiene un significativo efecto sobre las propiedades mecánicas. El grado de hinchamiento viene afectado especialmente por la concentración de cargas fijas.

Los grupos iónicos que se emplean como cargas fijas en las membranas de intercambio catiónico son:



mientras que en las membranas de intercambio aniónico son:



Todos éstos grupos tienen un efecto significativo sobre la selectividad y resistencia eléctrica de la membrana intercambiadora. Así, por ejemplo, el grupo ácido sulfónico ($-SO_3^-$) se encuentra disociado en todo rango de pH, mientras que, el grupo ácido carboxílico ($-COO^-$) no lo está para $pH < 3$. El grupo amonio cuaternario ($-R_3N^+$) está totalmente disociado en todo rango de pH, mientras que, el grupo amonio ($-NH_3^+$) sólo se encuentra disociado débilmente. En resumen, se puede decir que las membranas de intercambio iónico tienen carácter ácido o básico débil o fuerte, según el pH de la disolución.

Por ello, las membranas de intercambio iónico comerciales catiónicas tienen en su mayoría grupos $-SO_3^-$ y $-COO^-$, y las aniónicas grupos $-R_3N^+$.

1.5. PROCESOS DE TRANSPORTE EN LA ELECTRODIALISIS

En los procesos EDR, la dirección y velocidad del transporte de un ion determinado, dependen de su carga y movilidad, conductividad de la disolución, concentración relativa, voltaje aplicado, etc. y la separación del ion está estrechamente relacionada con las características de la membrana intercambiadora, especialmente con su selectividad [Bumgay-1986]. Las membranas empleadas en la electrodiálisis tienen forma de hoja y tienen una selectividad iónica o permselectividad, tal que, cuando se interponen entre dos disoluciones de electrólito, dejan pasar a su través de forma selectiva a iones de una carga determinada. Así, la membrana de transferencia catiónica es permeable de forma selectiva a los cationes, mientras que la aniónica lo es a los aniones.

Los procesos de transporte que pueden ocurrir de forma simultánea en un proceso de electrodiálisis multicompartimental, se ilustran en la Figura 1.3 [Wilson-1960]. Se aprecia que la membrana de transferencia aniónica (que posee carga positiva), por la cara que da al compartimento de desmineralizado, deja pasar los iones negativos (contraiones), mientras que, por la cara que da al compartimento de concentrado, no deja pasar a los iones positivos (similiones). De forma contraria ocurre con la membrana de transferencia catiónica (las cuales tienen carga negativa).

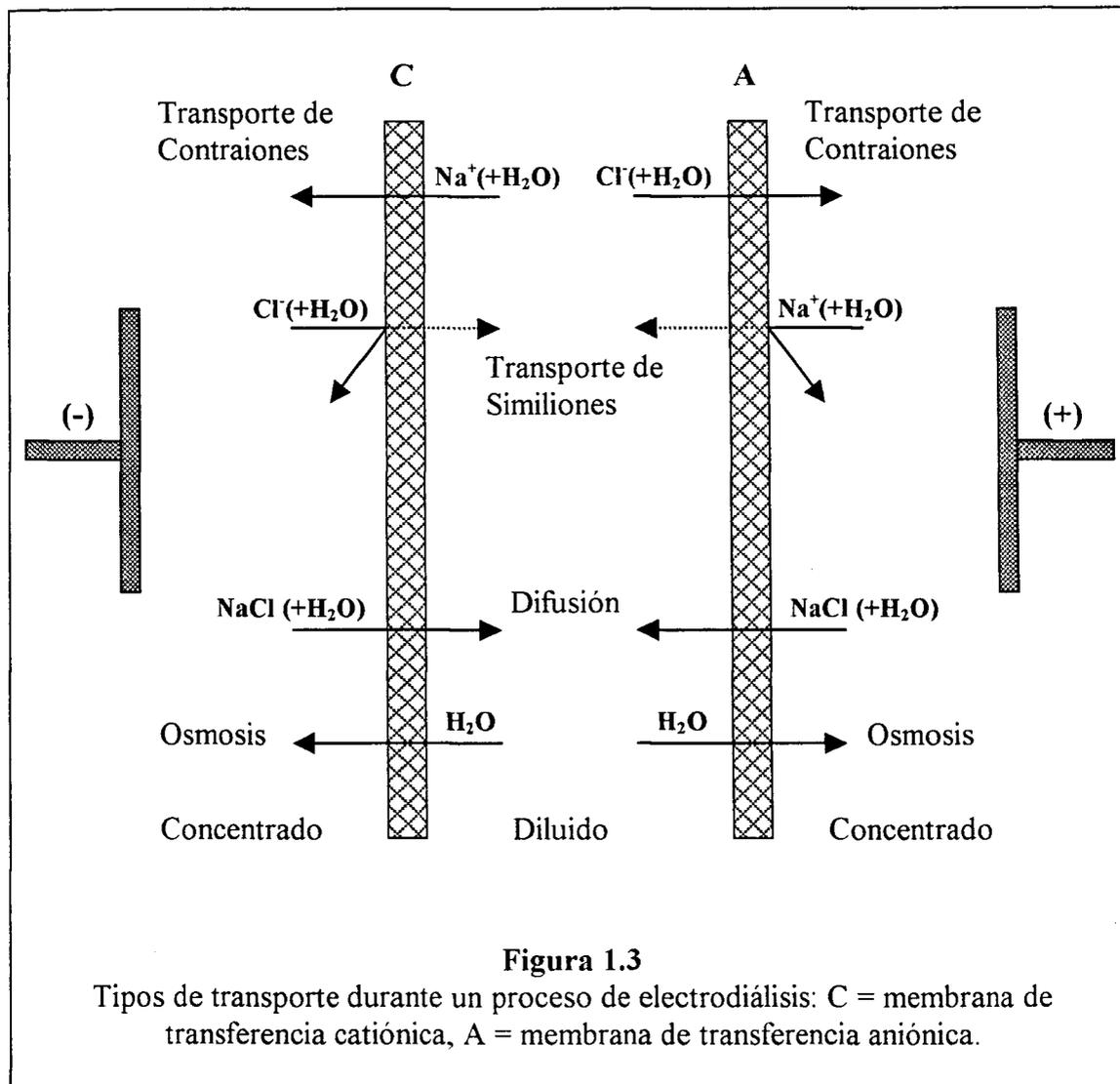
En el proceso de electrodiálisis, el mayor movimiento eléctrico se produce por el transporte de contraiones, éstos a su vez, transportan por electroósmosis una cierta cantidad de agua (agua de hidratación del ion).

También se produce un transporte de similiones, que depende de la calidad de la membrana permselectiva y de la concentración de salmuera en los compartimentos de concentrado, aunque es pequeño comparado con el anterior. También los similiones transportan agua por electroósmosis.

Por otra parte, también se produce un transporte de electrólito por difusión del compartimento de concentrado al de diluido, que igualmente está asociado con el transporte de cierta cantidad de agua. Así mismo, se produce un transporte osmótico de agua del compartimento de diluido al de concentrado.

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, la eficiencia del proceso de desmineralización puede verse seriamente comprometida por el contraefecto que supone el transporte de similiones, la propia difusión del electrólito, el transporte de agua

asociado al paso de contraiones y la ósmosis. Estos efectos indeseables se pueden reducir con la adecuada elección de las membranas y de las condiciones de operación, de acuerdo con el tipo de proceso electrodiálítico.



1.6. RENDIMIENTO DE CORRIENTE

El rendimiento de corriente, también llamado rendimiento de Coulomb, expresa la desviación respecto del rendimiento ideal, que se alcanzaría en un proceso electrodiálítico en el cual las membranas fuesen idealmente permselectivas y se define como la relación entre los equivalentes de electrólito desplazados y los faradays de electricidad pasados en el proceso [Wilson-1960]:

$$\eta = \frac{n^{\circ} \text{ de equivalentes transportados}}{n^{\circ} \text{ de faradays pasados} \times n^{\circ} \text{ de celdas electrodiálíticas empleadas}}$$

En la práctica se determina a partir del caudal obtenido de producto y las concentraciones de agua de alimentación c_f y de producto c_p . La cantidad de sal eliminada se obtiene multiplicando el caudal de producto Q_p , por el cambio de concentración hallado $\Delta c = (c_f - c_p)$, los valores aparentes para el caso de las corrientes de diluido, η_d y de concentrado, η_s , son, respectivamente

$$\eta_d = \frac{FQ_d(c_d^o - c_d^t)}{IN} \quad (1.6-1)$$

$$\eta_s = \frac{FQ_s(c_s^t - c_s^o)}{IN}$$

donde: F = Faraday (culombios/equivalente).

Q_d = Caudal de diluido (ml/s).

Q_s = Caudal de salmuera (ml/s).

c_d^o y c_s^o = Concentraciones de diluido y de salmuera al inicio del proceso (eq/ml).

c_d^t y c_s^t = Concentraciones de diluido y de salmuera en régimen de funcionamiento, al cabo de un tiempo t (eq/ml).

N = número de celdas electrodiálíticas.

I = intensidad de corriente pasada (A).

Hay que destacar, que cuando se calcula el rendimiento de corriente mediante las ecuaciones (1.6-1), ocurre con frecuencia que los valores para corrientes de diluido, η_d , y concentrado, η_s , no coinciden, lo cual se debe a la inexactitud del método, que no tiene en cuenta la transferencia de agua a través de las membranas, que da como resultado que los caudales de alimentación y producto de una misma alimentación no sean iguales.

Los factores que limitan el rendimiento de corriente son:

1º) *Baja Selectividad*. Causada por la penetración de similitones en la membrana que disminuyen el transporte de contraiones y aumenta el efecto de difusión del electrólito por la membrana. Hay que tener en cuenta que ésta diferencia de concentraciones es mayor que la existente entre las disoluciones principales a ambos lados de las membranas, debido a la existencia de capas de fluido polarizadas, próximas a la superficie de las mismas.

En general, la tasa de difusión a través de una membrana selectiva tiene una variación compleja con la concentración de electrólito.

2°) *Transferencia Iónica no deseada.* Se da cuando, en determinadas condiciones, los iones hidrógeno (H^+) e hidroxilo (OH^-), que poseen una elevada selectividad, atraviesan las membranas aniónicas y catiónicas respectivamente.

Las plantas operan actualmente con medidas que contrarrestan éste efecto.

3°) *Pérdidas Eléctricas.* Pueden ocurrir cuando se da el cortocircuito parcial de un conjunto de membranas, por conducción a través de los manguitos correctores, o por la interconexión de los sistemas de alimentación del electrólito a los electrodos [Wilson-1960]. En general, en el diseño de una pila de membranas, se tienen en consideración éstos efectos, no debiendo exceder del 2% del consumo eléctrico. Si éste es mayor, se puede deber al dimensionamiento interno de la pila, a la concentración de las disoluciones manejadas o a la conductividad eléctrica de las membranas.

Capítulo 2

ED: ASPECTOS TEORICOS

SUMARIO: 2.1.Introducción. 2.2.Fundamentos de la Electrodiálisis. 2.3.Conductancia y Conductividad Específica. Conductividad Equivalente. 2.4.Movilidades y Números de Transporte. 2.5.Corriente Límite en un Dispositivo E.D. 2.6.Polarización. 2.7.Corriente de Operación en un Dispositivo E.D. 2.8.Area de Membrana y Consumo de Potencia. 2.9. Resistencia de una Celda Electrodiálítica. 2.10. Potencial Eléctrico Asociado a una Celda Electrodiálítica. 2.11.Hidrodinámica.

2.1. INTRODUCCION

La Electrodiálisis y la Osmosis Inversa son procesos de membrana donde las sustancias disueltas y disociadas son separadas de la disolución acuosa que las contiene.

La mayor aplicación, en términos de plantas operativas y empleo de superficie de membranas, es la desalación de aguas salobres y de agua marina a niveles por debajo de 500 mg/l de Sólidos Totales Disueltos (TDS).

El principio de la Osmosis Inversa (OI) permite la desalación de fuentes de agua con contenidos muy altos de TDS tales como el agua marina. Teniendo en cuenta los aspectos económicos, la Electrodiálisis (ED) se aplica solamente a la desalación de fuentes de agua con TDS por debajo de 15 gr/l, como consecuencia del considerable

aumento de consumo energético, asociado con el incremento del contenido en sales de la disolución de alimentación [Brunner-1990].

Una de las diferencias más importantes entre ED y OI es el transporte de las sales que están disociadas. En el proceso ED las sales disociadas (iones) se transfieren a través de membranas polares y el disolvente (H_2O) permanece sin tratar. Por el contrario, en el proceso OI las moléculas de agua pasan a través de la membrana y tanto los sólidos disueltos como los no disueltos se retienen sobre la superficie de la membrana.

Es fácilmente comprensible que la desalación de las disoluciones con un bajo contenido en sales es posible con un bajo consumo energético por medio de procesos ED comparados con OI, solamente trasladando a través de la membrana los sólidos disueltos y no el disolvente (H_2O).

La posibilidad de trasladar simultáneamente sólidos neutros no disueltos (coloides) a través de membranas de OI puede ser una ventaja sobre los procesos ED en el caso de que se busque esta característica, pero puede causar problemas si el agua de la alimentación contiene una cantidad considerable de este tipo de sólidos.

2.2. FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODIALISIS

La Electrodialisis es uno de los métodos más importantes para la desalación de disoluciones [Shaposhnik-1997], siendo un proceso de separación electroquímica en el que los iones se transfieren a través de membranas intercambiadoras desde disoluciones de menor concentración a disoluciones de mayor concentración por medio de una diferencia de potencial eléctrico aplicada.

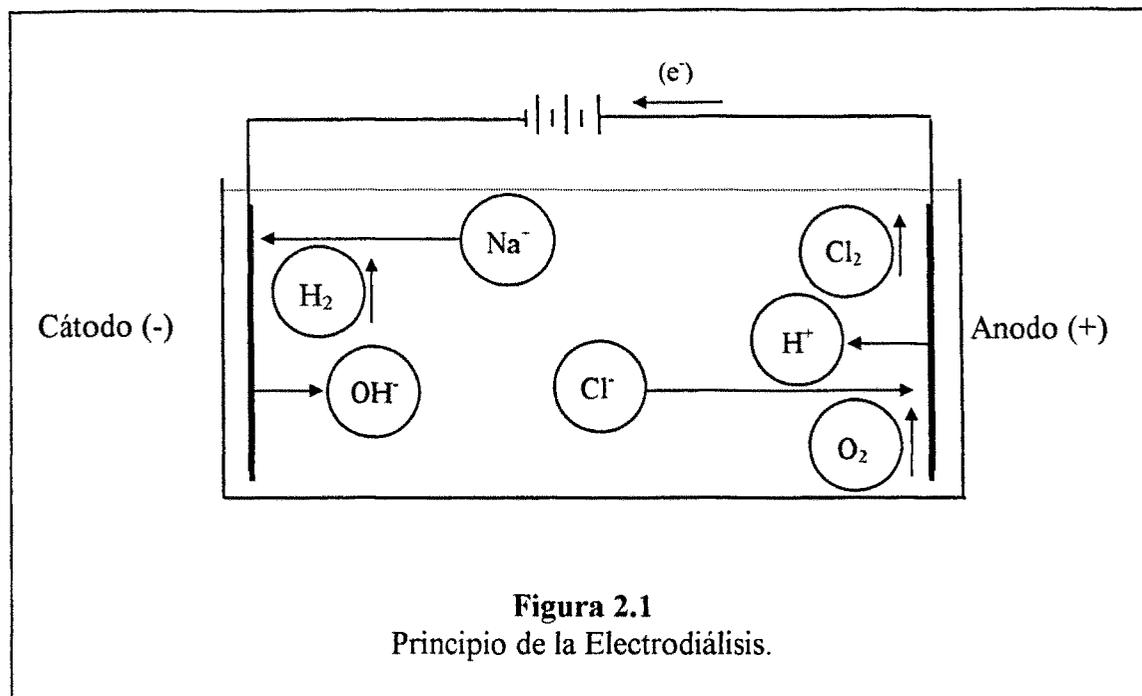
Los aspectos principales que afectan a un proceso ED son [Meller-1984]:

- Disociación de sales en agua.
- Propiedades de las membranas.
- Ley de Faraday.
- Ley de Ohm.

2.2.1 Disociación de sales en agua

Los iones se forman por la disociación de las sales, los minerales, los ácidos y las bases en el agua. El Cloruro de sodio ($NaCl$) es un sólido cristalino que se disuelve y se disocia en el agua para formar iones sodio (Na^+) e iones cloruro (Cl^-). Estos iones conducen la electricidad a través de la disolución. La conductividad de una disolución

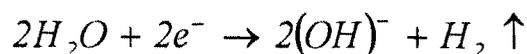
electrolítica depende de la concentración de los iones, de las especies iónicas y de la temperatura de la disolución.



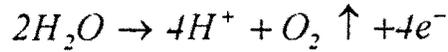
Generalmente el proceso de electrodiálisis funcionará mejor a altas temperaturas y con disoluciones más concentradas en sales que a bajas temperaturas y con disoluciones menos concentradas.

Para entender este proceso con mayor claridad es importante conocer el efecto de una diferencia de potencial constante (C.C.) sobre una disolución iónica. Si asumimos que tenemos un tanque rectangular con un electrodo en cada uno de sus lados y lleno de una disolución de cloruro sódico (ClNa), (Figura 2.1), cuando se aplica un potencial constante a través de los electrodos, ocurre lo siguiente:

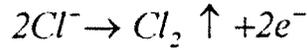
- Los cationes (Na^+) son atraídos hacia el electrodo negativo (cátodo).
- Los aniones (Cl^-) son atraídos hacia el electrodo positivo (ánodo).
- La reacción de disociación del agua, que implica una ganancia de electrones ocurre en el cátodo (reducción):



- La reacción de disociación del agua que implica una pérdida de electrones ocurre en el ánodo (oxidación):



- También puede ocurrir una reacción que implica la formación de gas Cl_2 en el ánodo:



2.2.2 Efecto de las Membranas de Intercambio Iónico

Para controlar el movimiento de los iones en el tanque que contiene la disolución iónica y los electrodos, se pueden añadir varias membranas para formar compartimentos empaquetados, como se muestra en la Figura 2.2. En esta ilustración se emplean dos tipos de membranas.

- Membranas Intercambiadoras de Tipo Aniónico (que permiten sólo el paso de los aniones). Estas membranas son conductoras de la electricidad y esencialmente impermeables al agua bajo presión (letra A en la Figura 2.2).

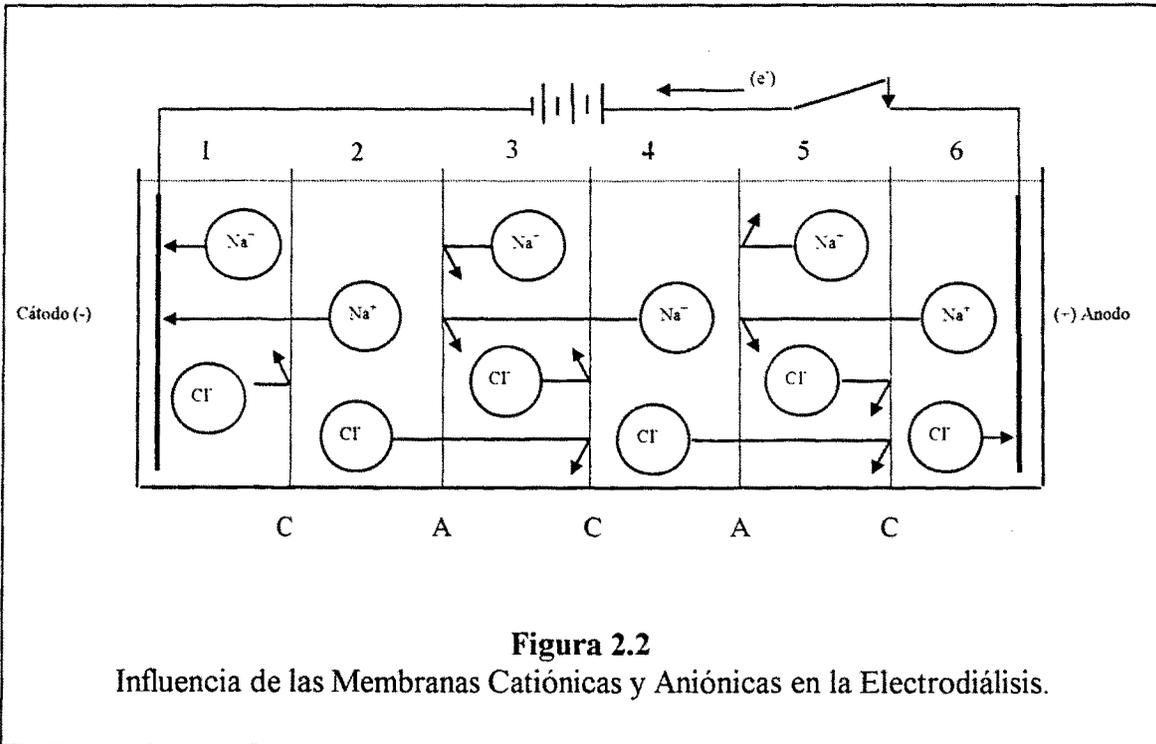


Figura 2.2
Influencia de las Membranas Catiónicas y Aniónicas en la Electrodiálisis.

- Membranas de Intercambiadoras de Tipo Catiónico (que permiten sólo el paso de los cationes). Estas membranas son conductoras de la electricidad y esencialmente impermeables al agua bajo presión (letra C en la Figura 2.2).

- Los compartimentos 1 y 6 son los únicos compartimentos que contienen los electrodos metálicos. Cl_2 (g), O_2 (g) e iones H^+ se producen en el ánodo. H_2 (g) e iones OH^- se producen en el cátodo.

Compartimento 2 (4):

1. Los iones Cl^- pasan a través de la membrana aniónica (A) hacia el compartimento 3 (5).
2. Los iones Na^+ pasan a través de la membrana catiónica (C) y se incorporan al compartimento 1 (5).

Compartimento 3 (5):

1. Los iones Cl^- no pasan a través de la membrana catiónica (C) y permanecen dentro del compartimento 3 (5).
2. Los iones Na^+ no pasan a través de la membrana aniónica (A) y permanecen en el compartimento 3 (5).

El efecto global muestra que los compartimentos 2 y 4 han sido vaciados de iones y que los compartimentos 3 y 5 se han llenado de iones. Como se muestra en la Figura 2.2, en esta celda de membranas se constituye una alternancia de compartimentos de disoluciones de desmineralizado y disoluciones de concentrado, cuando se aplica un potencial constante a través de los electrodos. Cuando se multiplique adecuadamente, esta unidad rendirá dos corrientes mayoritarias separadas, de agua desmineralizada por un lado y de agua con mayor concentración de sal (salmuera) por otro, y dos corrientes minoritarias para los compartimentos de los electrodos. En las aplicaciones usuales, varios cientos de estos compartimentos de desmineralizado y de concentrado se ensamblan dentro de una pila de membranas para obtener el caudal de agua deseado. Esta pila de membranas es el corazón del sistema ED [Meller-1984].

2.3. CONDUCTANCIA Y CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA. CONDUCTIVIDAD EQUIVALENTE

Dado un medio conductor se define su resistencia al paso de la corriente eléctrica (o resistencia óhmica), en la forma:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2.3-1)$$

donde, ρ , es la resistividad del medio, l , su longitud y S , la sección transversal a través de la cual fluye la corriente eléctrica. En el S.I. la unidad de R es el Ω , de modo que ρ se mide en $\Omega.m$. La inversa de R es la conductancia eléctrica del medio, G :

$$G = \sigma \frac{S}{l} \quad (2.3-2)$$

siendo, σ , la conductividad específica. La unidad de, G , es el mho (Ω^{-1} o S), mientras que la de, σ , es S/m, siendo frecuentemente expresada en $\mu S/cm$.

La conductividad equivalente, Λ , de un medio dieléctrico sembrado de portadores de cargas, (disolución electrolítica), se define como la conductancia real apreciada en una celda constituida por dos placas plano paralelas de una superficie S , separadas una distancia de 1 cm y que contiene un equivalente químico de soluto. Si la concentración normal de la disolución es, c , un equivalente de soluto se encuentra en un volumen de $(1000/c) \text{ cm}^3$, de modo que para una distancia de 1 cm entre placas, el área de estas ha de ser de $(1000/c) \text{ cm}^2$, lo que llevado a (2.3-2) da:

$$\Lambda = \sigma \frac{1000}{c} \Rightarrow c = \frac{\sigma}{\Lambda} 1000 \quad (2.3-3)$$

Λ es función de la concentración, verificándose que para disoluciones de electrolitos fuertes y diluidos esta viene dada por

$$\Lambda = \Lambda_0 \left[1 - \beta \sqrt{c} \right]_{(c \rightarrow 0)}$$

siendo, Λ_0 , la conductividad equivalente a dilución infinita (que no del disolvente puro); en estas condiciones la interacción entre los iones es despreciable, moviéndose éstos con completa independencia unos respecto de los otros, de modo que la conductividad equivalente, Λ_0 , será la suma de las conductividades λ_0^+ y λ_0^- , correspondientes a los iones en presencia. Para un electrolito binario, se tendrá:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

En la Tabla 2.1 se dan los valores de las conductividades iónicas equivalentes a dilución infinita para algunos iones.

Tabla 2.1
Conductividades Iónicas Equivalentes a Dilución Infinita en Disoluciones Acuosas a 25 °C (ohm⁻¹.cm².equiv⁻¹)

Catión	λ^0_+	Anión	λ^0_-
H ⁺	349,63	OH ⁻	197,60
Li ⁺	38,64	Cl ⁻	76,31
Na ⁺	50,07	Br ⁻	78,10
K ⁺	73,46	I ⁻	76,80
Rb ⁺	77,77	NO ₃ ⁻	71,42
Cs ⁺	77,22	ClO ₃ ⁻	64,60
Ag ⁺	61,87	BrO ₃ ⁻	55,71
Tl ⁺	74,66	IO ₃ ⁻	40,40
NH ₄ ⁺	73,51	ClO ₄ ⁻	67,32
Be ⁺²	45,00	IO ₄ ⁻	54,52
Mg ⁺²	53,02	CO ₃ H ⁻	44,48
Ca ⁺²	59,57	Acetato	40,88
Sr ⁺²	59,42	Benzoato	32,36
Ba ⁺²	63,60	SO ₄ ⁻²	79,98
Co ⁺²	55,00	CO ₃ ⁻²	69,30
Zn ⁺²	52,80	Fe(CN) ₆ ⁻⁴	110,40

Para concentraciones finitas no despreciables, la conductividad equivalente disminuye al aumentar la concentración debido a efectos electroforético y de relajación. El efecto electroforético sobre un ion es debido al movimiento de los iones de carga opuesta que rodean al ion, los cuales arrastran consigo moléculas del disolvente y retardan el movimiento del ion. El efecto de relajación se debe a la carga de signo opuesto que se acumula tras un ion.

2.4. MOVILIDADES Y NUMEROS DE TRANSPORTE

De acuerdo con la definición de movilidad (velocidad / unidad de fuerza generalizada (campo)), cuando un ion "j" se mueve bajo la acción de un campo eléctrico E, dirigido según una dirección x (E = - dΨ / dx) con una velocidad v_j, la movilidad del ion es:

$$u_j = \frac{v_j}{E} \quad \Rightarrow \quad v_j = - u_j \frac{d\Psi}{dx}$$

El flujo del ion "j" será:

$$J_j = -c_j u_j \frac{d\Psi}{dx} \quad (2.4-1)$$

Si v_j , se expresa en cm/s y c_j , en moles (iones-gr)/cm³, entonces, J_j , vendrá dado en moles/cm²s.

La contribución del ion “j-ésimo” a la densidad de corriente eléctrica según x será:

$$i_j = -c_j u_j |Z_j| F \frac{d\Psi}{dx} \quad (2.4-2)$$

donde $|Z_j|$ es el valor absoluto de la valencia del ion “j-ésimo”. Para todos los iones en presencia, la densidad total de corriente es:

$$i = -F \frac{d\Psi}{dx} \sum_{j=1}^n c_j u_j |Z_j|$$

de donde, de acuerdo con la ley Local de Ohm, que establece

$$i = \sigma E = -\sigma \frac{d\Psi}{dx}$$

se infiere inmediatamente que

$$\sigma = F \sum_{j=1}^n c_j u_j |Z_j| = \sum \sigma_j \quad (2.4-3)$$

donde σ_j es la conductividad del ion “j”:

$$\sigma_j = c_j u_j |Z_j| F$$

En el caso de un electrólito binario del tipo 1:1, la ecuación (2.4-3) conduce a

$$\sigma = F [c_+ u_+ + c_- u_-] \quad (2.4-4)$$

siendo c_j ($j = \pm$) las concentraciones de los cationes y de los aniones respectivamente, Si se trata de un electrólito de concentración global, c , y grado de disociación, α , entonces:

$$c_+ = c_- = \alpha c$$

y la ecuación (2.4-4) se transforma en

$$\sigma = F\alpha c[u_+ + u_-] \quad (2.4-5)$$

Si c se expresa en iones-g/l (c^*), entonces: $c = c^* / 1000$, y de (2.4-5) se obtiene:

$$\sigma = \frac{\alpha F c^*}{1000} [u_+ + u_-] = \sigma_+ + \sigma_-$$

En cuanto a los números de transporte, hemos de tener presente que, para cada ion, se definen como la fracción de corriente transportada por el mismo, respecto del total, de modo que:

$$t_j = \frac{i_j}{i} = \frac{c_j u_j |Z_j|}{\sum_j c_j u_j |Z_j|} = \frac{\sigma_j}{\sigma} \quad (2.4-6)$$

que evidentemente da $\sum_j t_j = 1$.

La ecuación (2.4-1) se puede poner, habida cuenta de la ecuación (2.4-2) y de la (2.4-6), en la forma:

$$J_j = \frac{i_j}{|Z_j|F} = \frac{t_j}{|Z_j|F} i \quad (2.4-7)$$

Para un electrólito binario, la ecuación (2.4-6) da

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{c_+ u_+ |Z_+|}{c_+ u_+ |Z_+| + c_- u_- |Z_-|} \\ t_- &= \frac{c_- u_- |Z_-|}{c_+ u_+ |Z_+| + c_- u_- |Z_-|} \end{aligned} \right\} \quad (2.4-8)$$

La condición de electroneutralidad requiere que:

$$c_+ Z_+ + c_- Z_- = 0 \Leftrightarrow c_+ |Z_+| = c_- |Z_-|$$

de modo que las ecuaciones (2.4-8) se pueden reescribir de la forma:

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{u_+}{u_+ + u_-} \\ t_- &= \frac{u_-}{u_+ + u_-} \end{aligned} \right\} \quad (2.4-9)$$

En la Tabla 2.2 se dan las movilidades a dilución infinita de algunos iones, podemos observar que son todas muy parecidas, excepto para el H^+ y OH^- .

Tabla 2.2
Movilidades Iónicas a Dilución Infinita en Disoluciones Acuosas a
25 °C ($cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$)

Catión	$u^0 \times 10^4$	Anión	$u^0 \times 10^4$
H^+	36,30	OH^-	20,50
K^+	7,62	SO_4^{2-}	8,27
NH_4^+	7,60	Br^-	8,12
Na^+	5,20	Cl^-	7,91
Li^+	4,00	CO_3H^-	4,61

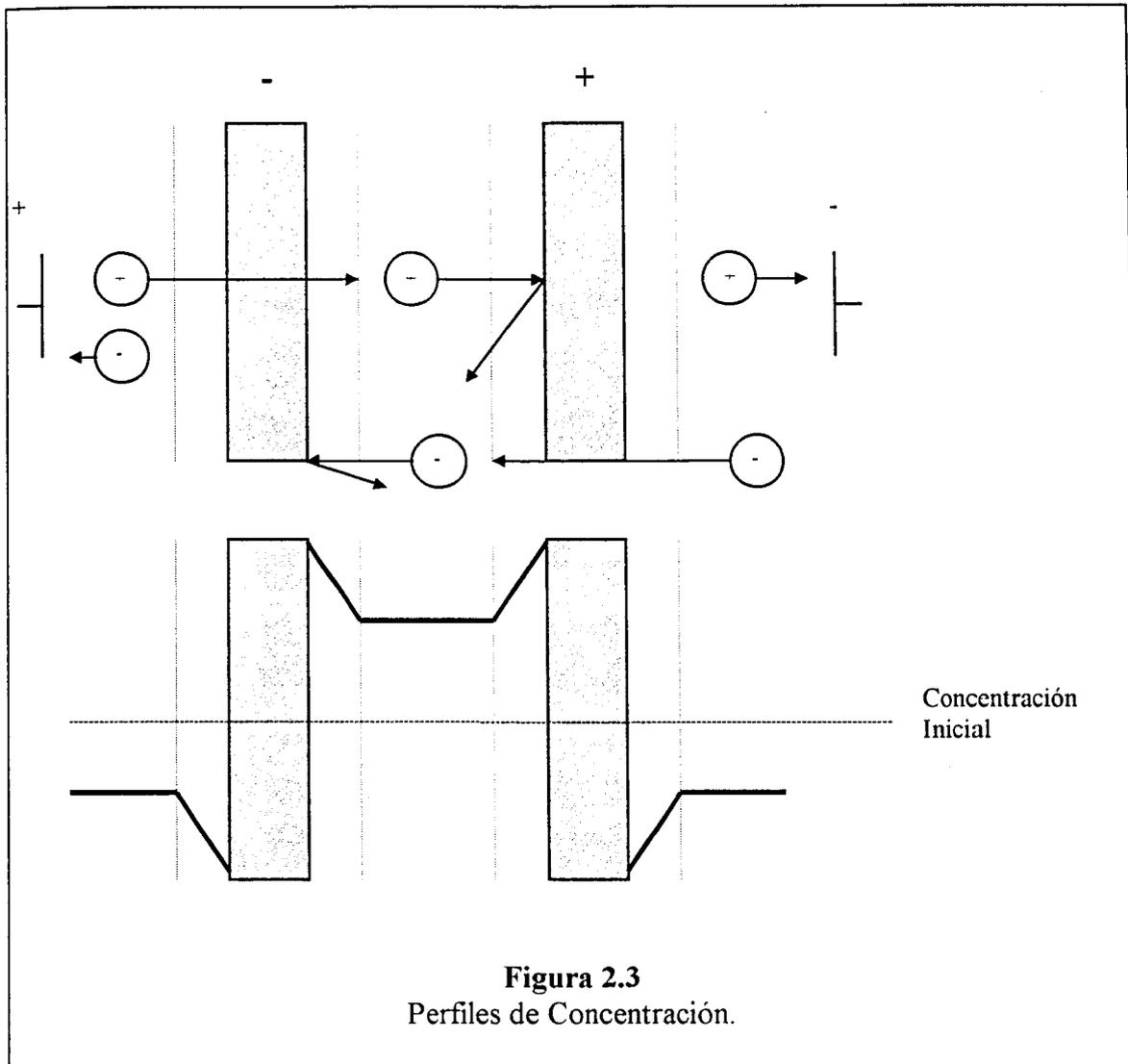
Dentro de una membrana intercambiadora el valor de los números de transporte (\bar{t}_j) difiere de la cuantía de éstos en el seno de las disoluciones principales (t_j). Para una membrana de alta selectividad catiónica (carga negativa) $\bar{t}_+ \approx 1$ y $\bar{t}_- \approx 0$, mientras que para una aniónica $\bar{t}_- \approx 0$ y $\bar{t}_+ \approx 1$. Alternativamente las ecuaciones (2.4-9) pueden escribirse en función de las difusividades iónicas dentro de la membrana (D_+ , D_-). En efecto, habida cuenta de la ecuación de Einstein que establece la siguiente relación entre movilidades y difusividades

$$D_i = u_i RT \quad (i = 1,2)$$

las ecuaciones (2.4-9) se transforman inmediatamente en

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{D_+}{D_+ + D_-} \\ t_- &= \frac{D_-}{D_+ + D_-} \end{aligned} \right\}$$

En una planta ED la disposición alternada de membranas de estos tipos hace que, al estar sometido el sistema a un campo eléctrico uniforme, se produzca el “barrido” iónico casi completo de compartimentos alternos, generando los perfiles de concentración que se indican en la Figura 2.3.

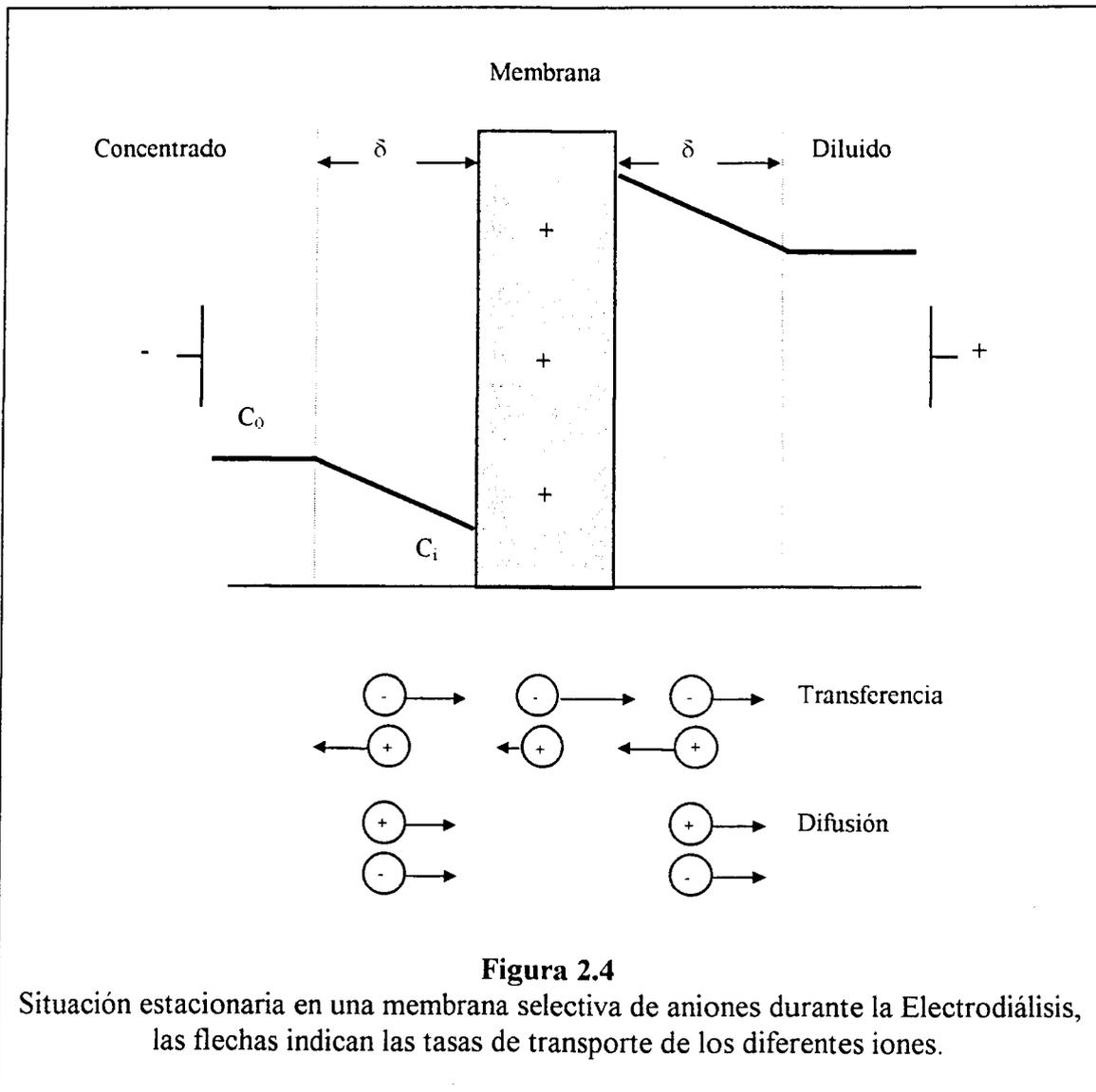


2.5. CORRIENTE LIMITE EN UN DISPOSITIVO ED

En el proceso electrodiálítico interesa establecer una corriente límite por encima de la cual tiene lugar el mal funcionamiento del dispositivo, pues se produce en los compartimentos de agua producto, un grado de dilución tal, que la concentración se aproxima a cero, y se produce la electrólisis del agua ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$), y aunque los iones H^+ no son especialmente nocivos, no podemos decir lo mismo de los iones OH^- que producen un aumento del pH dando lugar a la precipitación de CO_3Ca y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [Jonsson-1984]. Esta corriente límite, veremos que está relacionada con el área de membrana para una determinada separación iónica, que incide sobre los requerimientos energéticos de la instalación y los costes de inversión. Como para la potencia eléctrica se

tiene: $P = V^2/R = I^2R$, si trabajamos bajo condiciones de control de corriente (I fija), si el número de portadores disminuye drásticamente R aumenta y ello implica un coste (consumo) excesivamente elevado.

Supongamos un electrólito 1:1, una membrana intercambiadora de aniones y dos electrodos, (Figura 2.4). Al aplicar una diferencia de potencial, los aniones se mueven a través de la membrana en dirección al ánodo. Los flujos de éstos, debidos al transporte eléctrico a través de la membrana y las capas límites de difusión, son, de acuerdo con (2.4-7)



$$J^{(m)} = \bar{t}_- \frac{i}{F}$$

$$J^{(cl)} = t_- \frac{i}{F}$$

donde \bar{t}_- y t_- son, respectivamente, los números de transporte aniónicos dentro y fuera de la membrana.

Dado que el transporte a través de la membrana es más rápido que en las capas límites ($\bar{t}_- > t_-$), se formará una región adjunta a la membrana, del lado catódico, de donde los iones son extraídos con más rapidez que con que son repuestos, estableciéndose un gradiente de concentración en las capas límites, de modo que los iones precisos para el transporte en estado estacionario a través de la membrana son suministrados por difusión. Del lado anódico, ocurre algo similar, pero con gradiente en sentido contrario.

El flujo de difusión salino viene dado por la Ley de Fick [Ibáñez-1989]:

$$J_s^{(d)} = -D \frac{dc}{dx}$$

y en estado estacionario la combinación de los flujos eléctrico y difusivo a través de las capas límites es igual al flujo a través de la membrana

$$J^{(m)} = \bar{t}_- \frac{i}{F} = -D \frac{dc}{dx} + t_- \frac{i}{F} \quad (2.5-1)$$

Admitiendo un gradiente de concentración lineal:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_i - c_o}{\delta}$$

pudiéndose despejar, "i", de la ecuación (2.5-1), resultando

$$i = \frac{DF(c_o - c_i)}{(\bar{t}_- - t_-)\delta} \quad (2.5-2)$$

La pendiente del perfil de concentración de la Figura 2.4 caracteriza el flujo difusivo aniónico a través de las capas no agitadas. Si la diferencia de potencial aplicada aumenta, el flujo iónico total debe aumentar y la concentración sobre la superficie de la

membrana debe disminuir como consecuencia del incremento de la fuerza generalizada. Si continuamos aumentando esta diferencia, llega un momento en que la concentración superficial es igual a cero. En este punto, se alcanza una situación límite debido a que el gradiente de concentración ya no puede aumentar más. Se llega así a alcanzar una corriente límite, i_{lim} , que se obtiene de (2.5-2) haciendo $c_i = 0$, resultando:

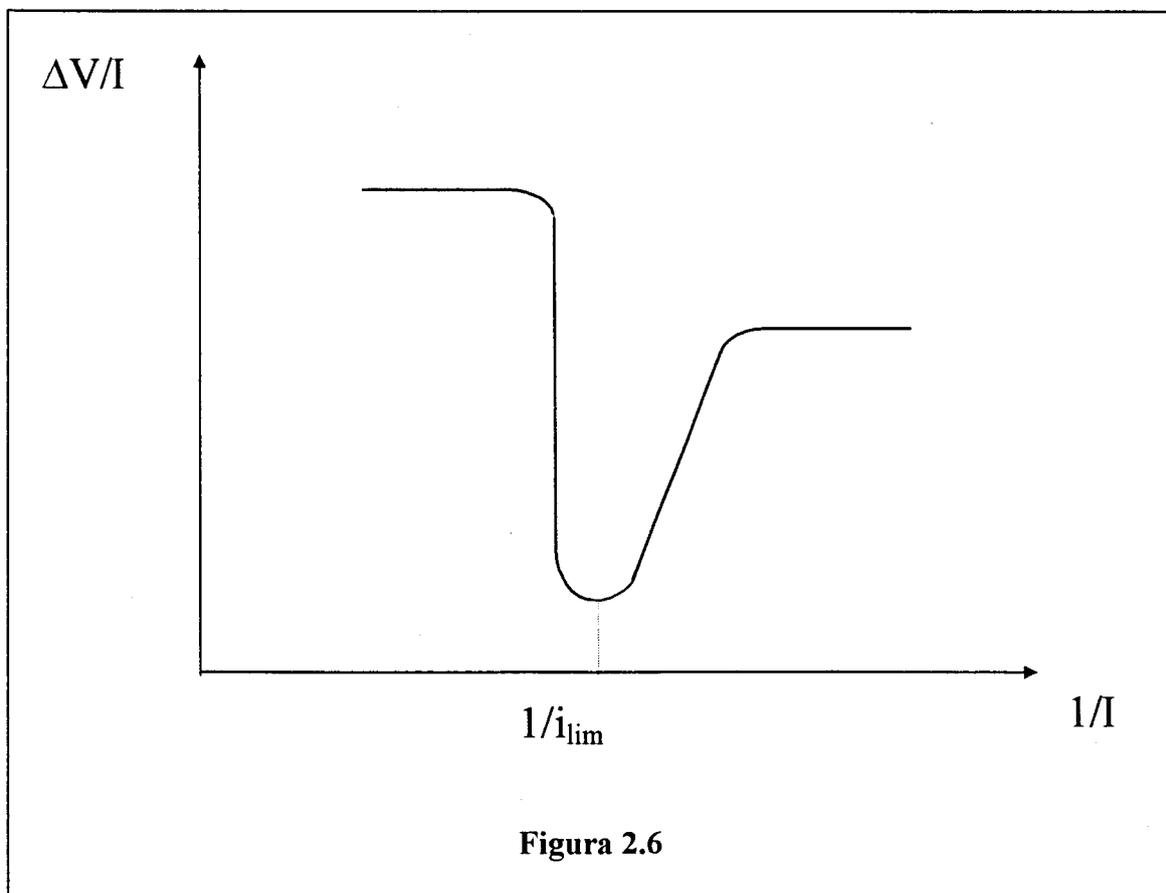
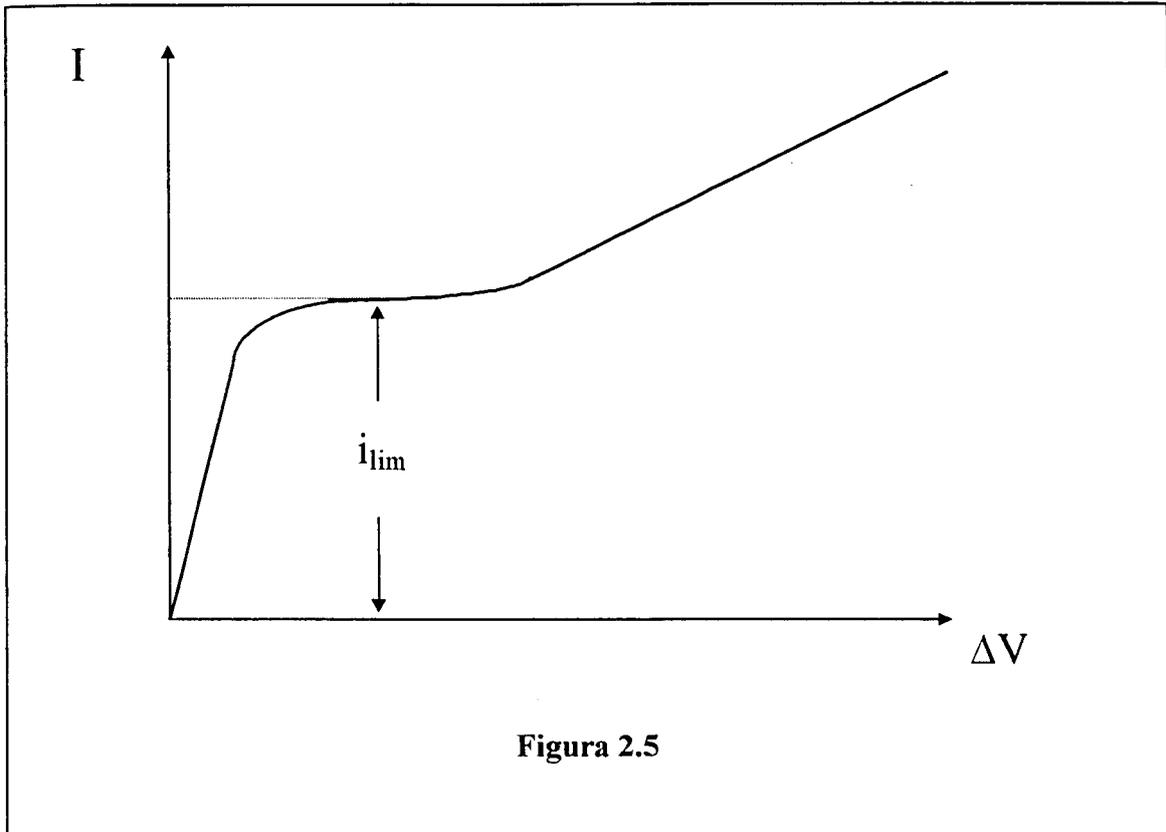
$$i_{lim} = \frac{DFc_0}{(\bar{t}_- - t_-)\delta}; \frac{i_{lim}}{c_0} \text{ (parámetro de polarización)} = \frac{DF}{(\bar{t}_- - t_-)\delta} \quad (2.5-3)$$

que depende del espesor de la capa límite, δ , que es función de la velocidad de flujo en el canal hidráulico, y de la forma de los promotores de turbulencia, por lo que el estudio de la polarización se circunscribe a un problema de carácter hidrodinámico. Para c_0 se suele tomar el valor medio de la concentración en el canal de la disolución producto.

Cuando en una etapa de una célula ED se incrementa el voltaje, la corriente crece inicialmente de forma proporcional al voltaje. La resistencia aparente de la etapa crece sin embargo, alcanzándose un punto a partir del cual los aumentos de voltaje grandes provocan sólo pequeñas variaciones de corriente (Figura 2.5). No se establece un verdadero “plateau”, aunque la corriente correspondiente a la zona de cambio de pendiente determina la i_{lim} , parámetro que marcará el límite máximo de corriente hasta el cual, el dispositivo ED desmineralizará satisfactoriamente. Este tipo de corriente límite se define como la correspondiente al mínimo de la representación de la resistencia aparente definida como el voltaje aplicado (ΔV) dividido por la corriente (I) aplicada a la célula, frente a I^{-1} (Figura 2.6).

2.6. POLARIZACION

En la electrodiálisis, como en otros procesos electroquímicos y de transferencia en membranas, la “polarización” se refiere al conjunto de fenómenos que ocurren en la superficie de un electrodo o de una membrana mientras tiene lugar una transferencia de masa, y que limitan la velocidad con la que dicha transferencia de masa puede tener lugar. El término fue tomado en principio de la electroquímica; éste adquiere el significado de “polarización por agotamiento” y ha llegado a adquirir el significado de “polarización de concentración” en la ósmosis inversa y en la electrodiálisis. Estos fenómenos, en la actualidad, difieren considerablemente unos de otros [Solt-1986].

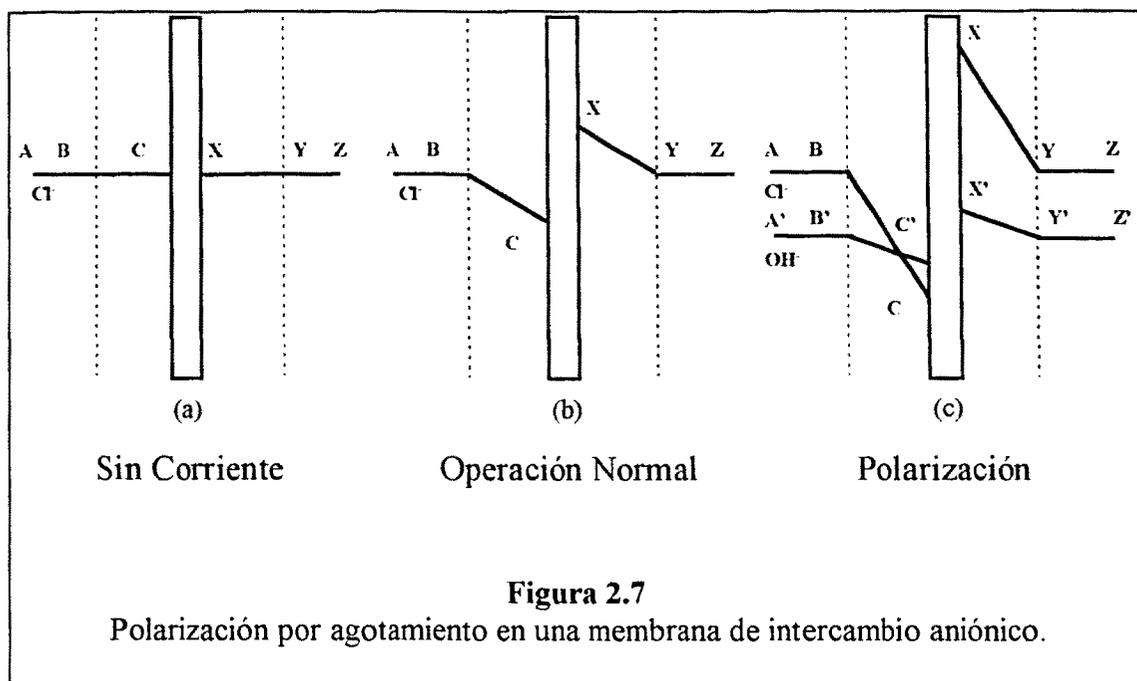


2.6.1 Descripción General

La polarización electroquímica describe un conjunto de fenómenos que se inician cuando una corriente pasa a través de una interfase con una densidad de corriente que es mayor que aquella que la interfase transmitirá realmente. En la electrodiálisis esta condición empieza cuando una de las barreras de difusión en el sistema se llega a agotar de especies iónicas transportables. Cuando se llega a este punto se produce un incremento de la densidad de corriente que no puede ocurrir excepto a través de la disociación del agua, o probablemente, promocionando un transporte adicional de iones. En ambos casos, la potencia requerida para promocionar esta corriente adicional es desproporcionadamente alta.

La Figura 2.7 muestra, de forma simplificada, como ocurre el fenómeno. La Figura 2.7(a) representa la sección de una membrana aniónica selectiva y de las dos capas límite que la rodean bañada por una disolución electrolítica. La disolución fluye a través de las dos capas, pero no está pasando corriente. Consideramos que el sistema está en estado estacionario. Fuera de estas dos capas suponemos que el líquido tiene un flujo turbulento.

Cuando una *fem* se aplica a través de esta membrana, los iones negativos se mueven de izquierda a derecha en el diagrama, a través de la disolución y de la membrana. En el resto de la disolución alrededor de la mitad de la corriente es transportada por los iones negativos, pero dentro de la membrana la corriente es transportada mayoritariamente por los iones negativos solamente. Como las distintas partes del sistema están dispuestas eléctricamente en serie, la densidad de corriente en cada punto del sistema debe ser la misma. El flujo de iones negativos a través de la membrana debe ser aproximadamente el doble del flujo a través de la disolución principal. La capa de difusión o de Nernst representa una transición entre estos dos flujos, y después de un momentáneo desequilibrio cuando se conecta la corriente, se establece un estado estacionario cinético en el que hay una caída de la concentración de iones negativos entre B y C (y también una caída en la concentración de iones positivos para mantener la neutralidad eléctrica). Más allá de B, hacia A, la turbulencia del líquido anula toda tendencia a empezar un gradiente de concentración. Por el mismo motivo, la capa de difusión XY se llega a enriquecer en iones negativos (y también en iones positivos) mientras que el resto de la disolución, más allá de Y, permanece inalterado.



Una vez que este estado estacionario se ha alcanzado la misma densidad de corriente fluye a través de cada plano en el diagrama desde A hasta Z, estando implicados tres métodos distintos de transporte de iones. En las regiones turbulentas AB e YZ, los iones son transportados hacia y desde las capas de Nernst por la acción mezcladora del líquido y de el gradiente eléctrico. Dentro de la membrana los iones migran desde un grupo activo a otro bajo la influencia de una *fem*. Dentro de las capas de Nernst, sin embargo, el transporte de iones ocurre por la acción combinada de difusión y migración eléctrica. Los gradientes de concentración en las capas promueven un movimiento difusional de iones en una escala casi igual que la de sus corrientes eléctricas. La pendiente del perfil de concentración BC, sin embargo, caracteriza la velocidad a la que los iones negativos atraviesan la capa de difusión. La *fem*. se ve incrementada más allá de un valor determinado cuando la concentración de iones negativos en el punto C cae a cero. En este punto se ha alcanzado claramente una condición limitadora porque el gradiente de concentración no puede tomar cualquier valor. Existe un máximo de corriente de iones negativos y si resulta un incremento elevado de corriente por un aumento de la *fem*., éste tiene que ser debido a otro mecanismo de transporte iónico (Figura 2.7(c)).

Se ha ignorado la presencia de iones OH^- . En una disolución neutra su concentración es tan baja que no contribuyen significativamente al transporte iónico total hasta que la concentración de iones negativos en C se aproxime a un valor del orden de 10^{-7} M. La contribución de los iones OH^- al transporte iónico total llega a ser significativa, y diferente de la concentración de los otros iones negativos; la concentración de OH^- en la cara de la membrana puede incrementarse por la disociación del agua, provocando así un abastecimiento de iones OH^- que se puede utilizar siempre.

Superada la i_{lim} , aumenta significativamente la cantidad de iones OH^- que atraviesan la membrana. El fenómeno ocurre de la siguiente forma:

- 1º) La resistencia aparente de la celda aumenta enormemente en el punto crítico cuando se alcanza la corriente límite. Teóricamente la curva corriente - voltaje toma la forma mostrada en la Figura 25. El incremento de pendiente mas allá del punto crítico se debe al alto potencial de membrana producido por la gran relación de concentración a través de ella, y particularmente por el aumento de la resistencia óhmica de la capa vacía de iones.
- 2º) El valor del pH del diluido cae a medida que la concentración sube.
- 3º) La eficiencia culombiana, medida por el número de equivalentes de iones negativos que son transportados por un Faraday, disminuye.

2.6.2 Modelos Matemáticos de la Polarización

Ya que la corriente límite se alcanza en el punto en que la concentración del electrólito en la superficie de la membrana cae a cero, asumiendo que el transporte iónico esta controlado enteramente por los fenómenos de conducción y difusión, podemos aplicar la ecuación (2.5-3) para calcular el valor de la i_{lim} .

En una primera aproximación los números de transporte de cationes y de aniones en el electrólito se pueden tomar como iguales a 0,5. Si se asume una perfecta selectividad de la membrana, entonces \bar{t} llega a ser igual a 1,0 bajo estas condiciones el denominador de la ecuación (2.5-3) será $0,5 \delta$ y la ecuación queda

$$i_{lim} = \frac{2DFc_0}{\delta} \quad (2.6-1)$$

Observando esta ecuación, el espesor de la capa límite, δ , es la única cantidad no determinable directamente. El estudio clásico de la polarización se convierte así en un estudio de hidrodinámica.

Debe hacerse notar que el número de transporte de cationes y aniones no es exactamente el mismo. Por ejemplo, Na^+ y Cl^- tienen números de transporte de aproximadamente 0,4 y 0,6 respectivamente. Así el término $(\bar{t} - t)$ es 0,6 para la membrana catiónica $(1 - 0,4)$ y 0,4 para la aniónica $(1 - 0,6)$. Asumiendo espesores similares en ambos tipos de superficie de membrana, la corriente límite para los cationes será algo mas baja que la de los aniones, pero esta diferencia es raramente significativa en la práctica.

2.6.3 Efectos de la Polarización

De la Figura 2.5 se infiere que un aumento de la intensidad mas allá de la i_{lim} resulta de aumentar ΔV , aunque podría darse una explicación en base a un aumento del transporte de similitudes, lo cual podría dar lugar a una disminución de \bar{t} , deduciéndose de (2.5-3) un aumento de i_{lim} .

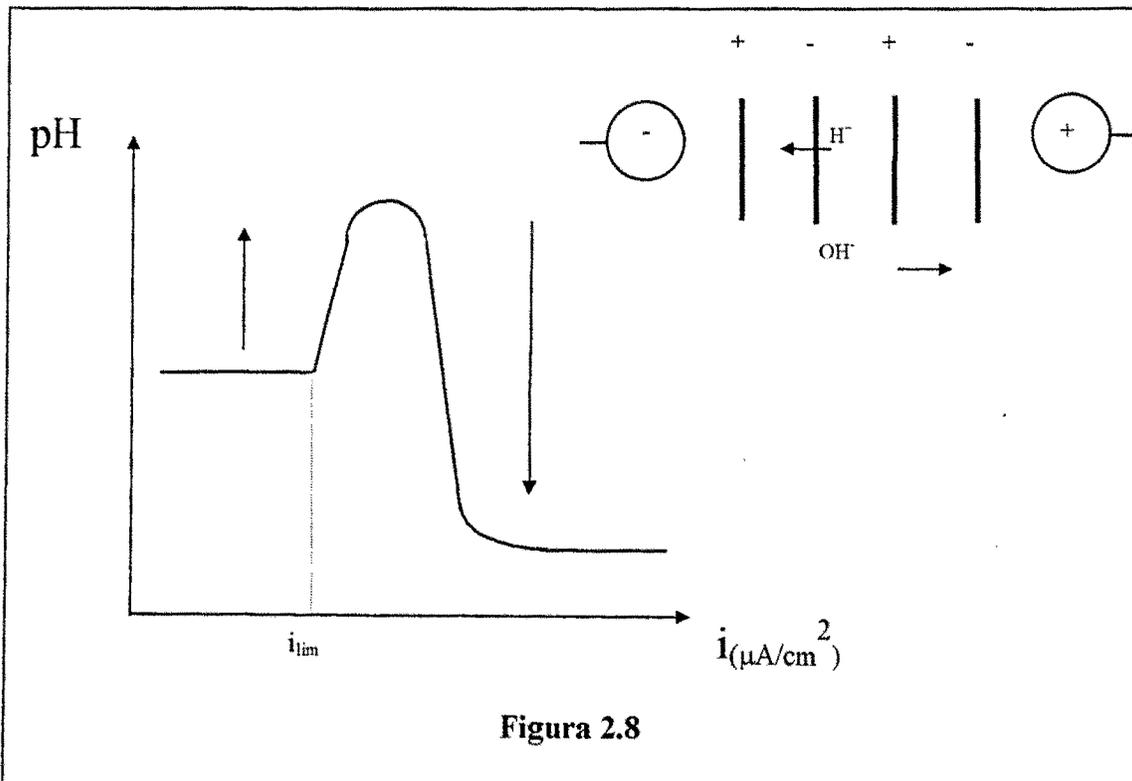
Otra explicación podría ser que la contribución de H^+ al transporte iónico se hace significativa cuando la concentración de iones positivos en la capa límite esquilada se hace cero. A falta de concentración de iones positivos, la concentración de H^+ en la superficie de membrana es alimentada merced a la disociación del agua. Debido a la alta movilidad de los H^+ en las membranas catiónicas y los OH^- en las aniónicas es de esperar que la disociación del agua se inicie antes que la concentración en la capa límite alcance el valor cero.

Normalmente en disoluciones acuosas, la movilidad de los aniones es algo más elevada que la de los cationes. Como el número de transporte de ambos en el caso de las membranas intercambiadoras se aproxima a uno, el término $(\bar{t} - t)$ es mayor para las membranas catiónicas. Supuestos espesores similares para las capas límites en ambos casos, la densidad de corriente límite, i_{lim} , se alcanza primero en las membranas catiónicas, por lo que estas determinan el comportamiento crítico en la ED. La Figura 2.8 muestra el cambio de pH para una disolución de ClNa en un compartimento de desalación entre dos membranas intercambiadoras.

Cuando se alcanza i_{lim} para las membranas catiónicas, el transporte de H^+ se inicia dejando iones OH^- en la disolución del compartimento de desalado, que se tornará ligeramente alcalina. Contrariamente, para las membranas aniónicas por encima de i_{lim} , se inicia el transporte de OH^- y bruscamente la disolución se hace intensamente ácida. Se observa que el fenómeno de disociación del agua es mucho mas pronunciado para las membranas aniónicas. Normalmente, la *polarización de concentración* resultará solamente de un menor transporte de H^+ a través de las membranas catiónicas. Si la disolución contiene iones con tendencia a hidrolizarse (Mg^{+2} , Ca^{+2}), los iones pueden llegar a ser aceptores de los OH^- generados en la disociación del agua, aumentando así el transporte de H^+ a través de las membranas.

a) Ensuciamiento

El modelo matemático de las películas de ensuciamiento y envenenamiento es complejo. El modelo de Fick-Nernst descrito anteriormente asume que la concentración en la cara de la membrana es cero considerando el fenómeno de la polarización en su conjunto. Donde hay película de ensuciamiento la concentración en la interfase película / membrana puede llegar a ser cero cuando la concentración, en la disolución de la superficie de la película, ha caído a un valor de $c_{i(lim)}$. Entonces se alcanza una condición



de vaciado crítico, que si en la ecuación (2.5-2) hacemos $\bar{t} = 1,0$ y $t = 0,5$ y además $c_i = c_{i(lim)}$, entonces la corriente i_{lim} viene dada por

$$i_{lim} = \frac{2DF}{\delta} c_0 \left[1 - \frac{c_{i(lim)}}{c_0} \right] \quad (2.6-2)$$

El valor de $c_{i(lim)}$ depende de la naturaleza de la película de ensuciamiento que puede ser debida a la acumulación de materia inerte sobre la superficie de la membrana o a una capa fina dentro de la superficie de la misma.

Si la película es neutra y presenta solamente una barrera de difusión (Figura 2.9) se puede establecer una expresión para el proceso de la difusión a través de la película de ensuciamiento similar a la que se uso para describir la capa fina estacionaria. Aplicando la ecuación (2.5-2) a la película neutra, y haciendo cero la concentración en la interfase película / membrana, ($c_i = 0$), el valor intermedio desconocido $c_{i(lim)}$ puede ser eliminado. En efecto,

$$i_{lim} = \frac{2D_n F}{\delta_n} c_{i(lim)} \Rightarrow c_{i(lim)} = \frac{i_{lim} \delta_n}{2D_n F}$$

sustituyendo el valor de $c_{i(lim)}$ obtenido en la ecuación (2.6-2), llegamos a

$$i_{lim} \left[\frac{\delta_n D}{\delta D_n} + 1 \right] = \frac{2DFc_0}{\delta}$$

siendo la ecuación resultante para i_{lim} :

$$i_{lim} = \frac{2DFc_0}{\delta} \left[\frac{1}{1 + \frac{\delta_n D}{\delta D_n}} \right] \quad (2.6-3)$$

donde δ_n y D_n son el espesor y el coeficiente de difusión de sales en la película neutra de ensuciamiento. En la ecuación (2.6-3) vemos que el efecto de una película neutra sólo llega a ser importante si la razón $\delta_n D / \delta D_n$ es grande. Esta cantidad es la relación entre las resistencias de la película de ensuciamiento y de la capa límite. Frecuentemente es posible, en los estudios de electrodiálisis, asumir que una de las películas controla la transferencia de masa sin que se introduzca un gran error.

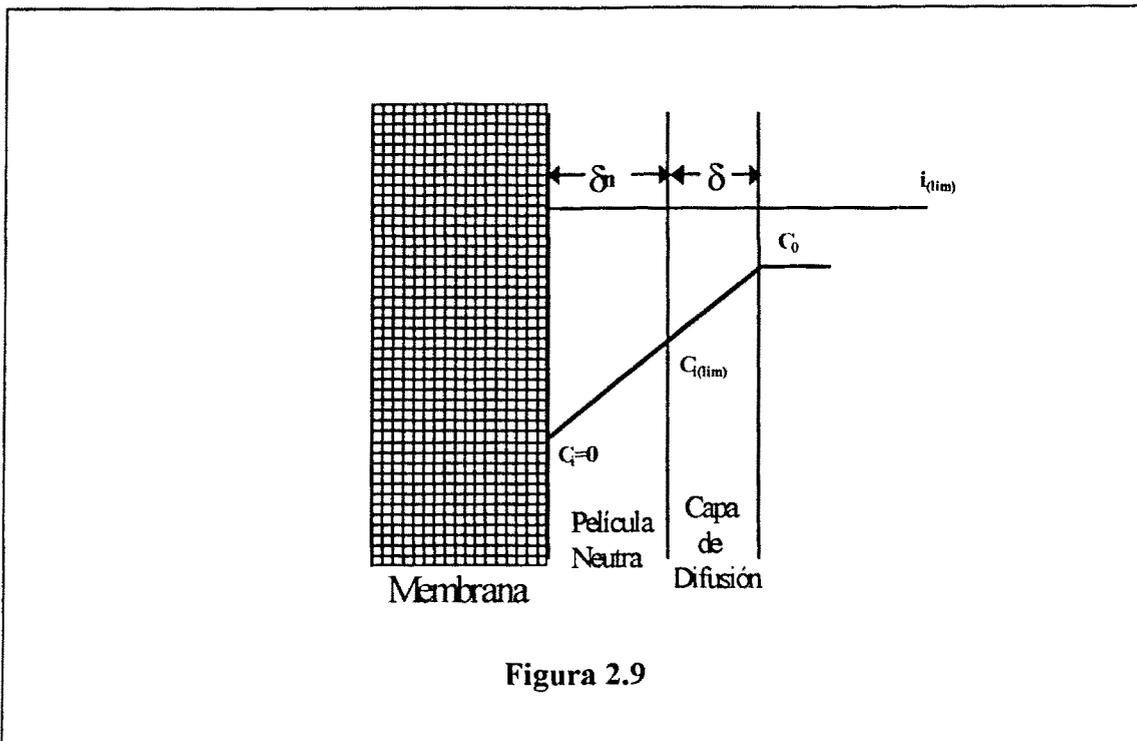


Figura 2.9

Se ha podido demostrar la diferencia entre el ensuciamiento por películas neutras y por películas iónicas mediante el ensuciamiento deliberado de membranas aniónicas con óxido de hierro y con tanino. Examinando su comportamiento de polarización a varios valores de pH del diluido, la membrana ensuciada con el hierro fue indiferente a cambios en los valores de pH, mientras que el ensuciamiento con tanino mostró mas bajos valores de i_{lim} a altos pH, es decir cuando los grupos ácidos débiles en la capa de ensuciamiento fueron disociados. A bajos pH, el comportamiento de la capa ensuciadora de tanino fue similar al ensuciamiento con hierro, la capa de tanino se constituyó en una barrera difusional. A altos pH la membrana ensuciada con tanino fue efectivamente bipolar.

El ensuciamiento es el principal problema que presentan las membranas intercambiadoras, y está causado por la precipitación de coloides sobre las superficies de las membranas [Jonsson-1984]. Dado que la mayoría de los coloides presentes en el agua tienen carga negativa, afectan sobre todo a las membranas aniónicas. El ensuciamiento, se debe fundamentalmente a los iones H^+ generados, aún a mínima polarización, en la superficie de las membranas, del lado dializado. Se trata de un proceso autocatalítico, dado que el precipitado forma un compuesto "sandwich - membrana", que genera más H^+ . La Figura 2.10 muestra un comportamiento típico en un

dispositivo de corriente controlada, en el que la caída de tensión a través de una membrana aniónica crece con el tiempo. La inversión de corriente hace decrecer rápidamente el potencial hasta su valor original y permanece bajo hasta que el ensuciamiento no se genera en la otra cara de la membrana. Volviendo el signo original de la corriente, se produce un casi instantáneo recrecimiento del potencial, prácticamente desde el mismo punto en que quedó antes de la inversión.

Esto muestra claramente el carácter efectivamente bipolar de la membrana contaminada que rectifica la corriente eléctrica como si se tratase de un transistor iónico.

b) Envenenamiento

Es la adsorción de iones que quedan retenidos en la estructura membranosa. Estos iones de movilidad inferior a los contraiones forman una especie de “capa de jabón” de baja selectividad y alta resistencia sobre la cara de la membrana enfrentada a la disolución diluida. Aunque el mecanismo es diferente, esta capa actúa como la del ensuciamiento, aunque sin llevar asociada la disociación del agua, dado que la “capa jabonosa” actúa como una película neutra, mientras que la capa de ensuciamiento se comporta como una membrana catiónica selectiva, como se ve en la Figura 2.11.

La densidad de corriente para la cual la concentración en la interfase membrana / capa se hace cero y se inicia la disociación es, por tanto, mucho más pequeña para el ensuciamiento que para el envenenamiento.

Existe otro fenómeno, denominado “*scaling*” en inglés, que consiste en la precipitación de compuestos inorgánicos cristalizados (CO_3Ca , CO_3Mg , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SO_3Ca) normalmente del lado de las salmueras de las membranas aniónicas selectivas. El “*scaling*” por sí solo es poco peligroso, y parece ser que es la interacción mutua de “*scaling*” y ensuciamiento lo que aumenta la disociación del agua y la resistencia de las membranas aniónicas selectivas.

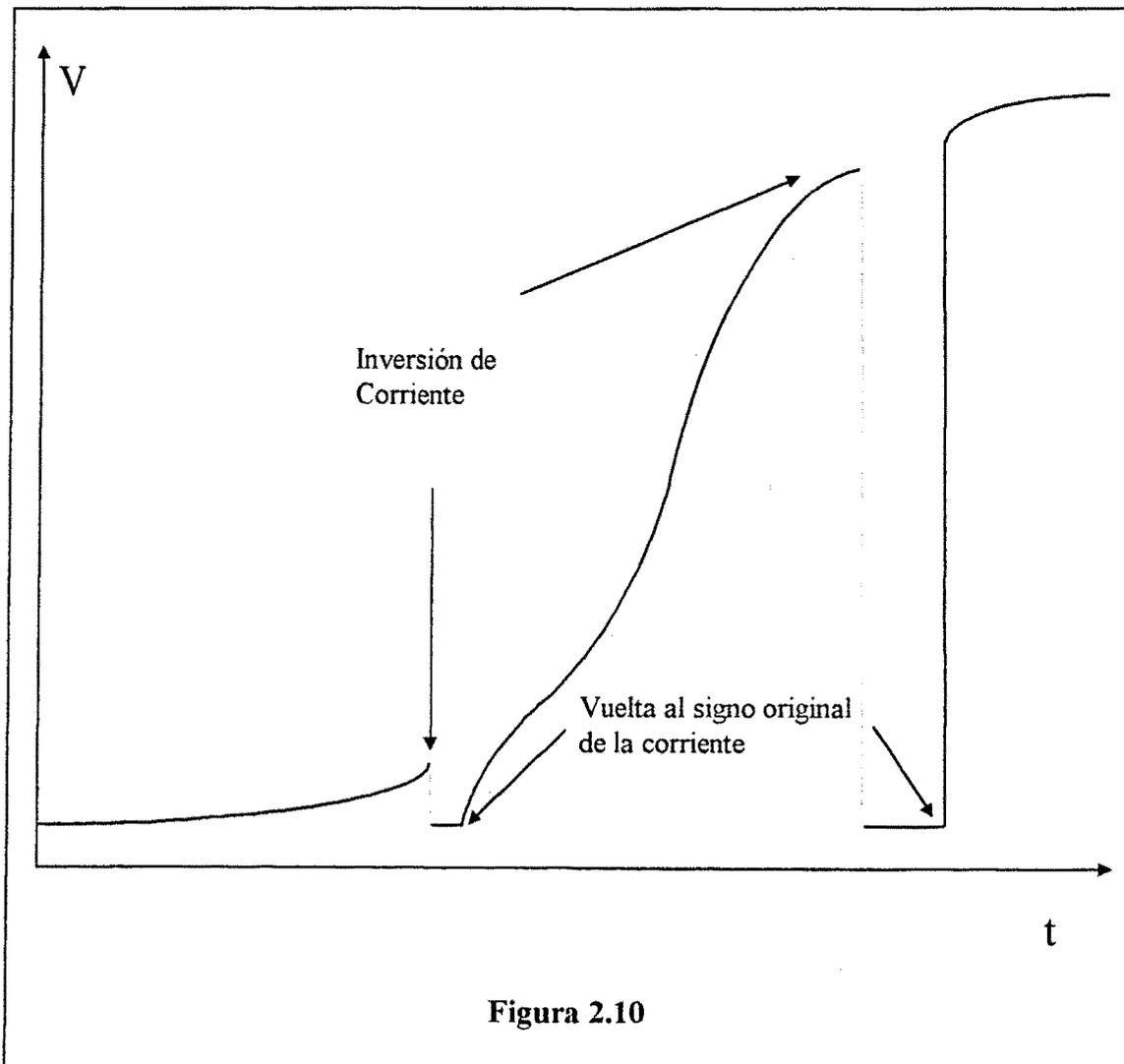
c) Envenenamiento y Ensuciamiento por Iones Grandes

El empleo de ED está restringido generalmente a pequeños iones porque las propiedades electroquímicas de las membranas intercambiadoras cambian debido a su asociación con iones grandes. Cuando estos iones están presentes en la disolución, la conductividad eléctrica y la selectividad de la membrana decrecen. Si estos iones son

impelidos por una corriente eléctrica dentro de las membranas selectivas, pueden llegar a bloquearlas, envenenándolas.

El envenenamiento ya ha sido definido como debido a la intensa adsorción de iones, por lo que no conduce a problemas cinéticos, pero afecta al cuerpo de la membrana reduciendo su capacidad de intercambio iónico, incrementándose su resistencia óhmica.

El ensuciamiento es esencialmente un fenómeno superficial, como hemos puntualizado antes. Una capa de ensuciamiento puede ser una barrera difusional inerte, o puede efectivamente dar como resultado otra capa iónica selectiva formada sobre la cara de la membrana normal.



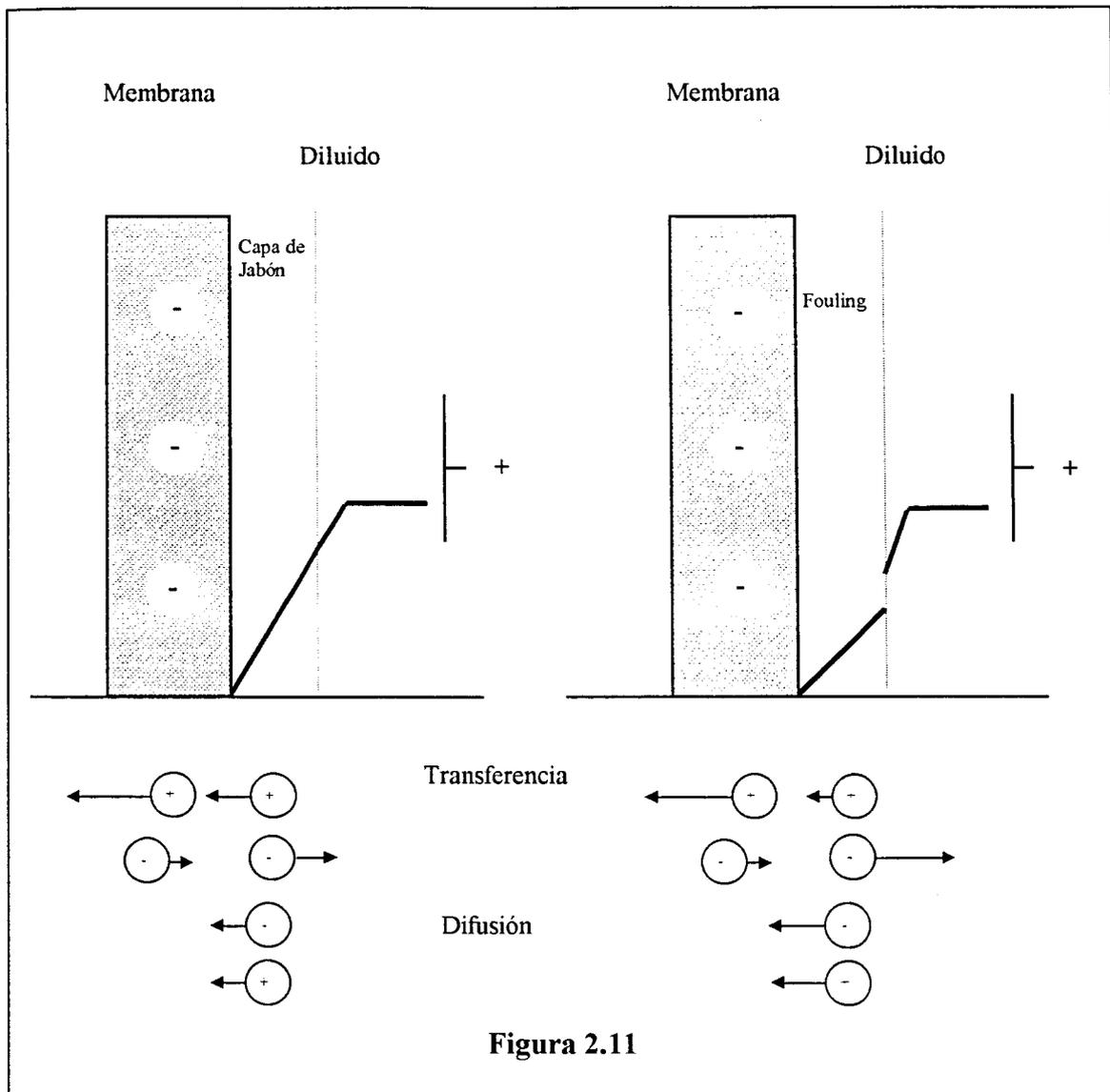


Figura 2.11

Investigaciones recientes muestran que la resistencia eléctrica de la membrana aumenta gradualmente con el aumento del peso molecular de los iones. El proceso ED puede emplearse con solutos en un rango de pesos moleculares de alrededor de 100 daltons sin cambios significativos en las propiedades electroquímicas de la membrana.

Los materiales que son causa de ensuciamiento y envenenamiento se pueden clasificar dentro de tres categorías:

- 1ª) Aniones orgánicos que son demasiado grandes para penetrar en la membrana y que se acumulan sobre su superficie. Estos son polielectrolitos orgánicos tales como los ácidos húmicos y fúlvicos resultantes de la degradación de la materia orgánica natural.

Estos precipitados se pueden disolver con una disolución básica diluida, tal como NaOH 0,1 N, y restablecer los valores originales de la resistencia eléctrica de la membrana.

Bajo condiciones de aplicación práctica los ensuciantes aniónicos son más comunes que los catiónicos. El ensuciamiento de las membranas aniónicas, no solamente ocurre cuando se tratan aguas naturales con contenido de materia orgánica, sino que constituye un problema especial en procesos de aplicaciones tales como el tratamiento de suero de la leche, glucosa y pulpa. Todos ellos son muy ricos en ensuciantes y en aplicaciones de procesos de esta clase, es normal terminar el tratamiento de electrodiálisis a concentraciones relativamente altas de electrolito en orden a conservar el valor de, c_0 , alto en la ecuación de Nernst. Usualmente, tales procesos son llevados a cabo a altas temperaturas también porque estos incrementan la difusividad, D .

- 2ª) Aniones orgánicos que son lo bastante pequeños como para penetrar en las membranas, aunque debido a sus bajas movilidades permanecen dentro de ellas, causando un considerable aumento de la resistencia. Este tipo de envenenamiento puede ser originado por distintos tipos de detergentes y la restauración de la resistencia original de la membrana es sumamente difícil.
- 3ª) Aniones orgánicos más pequeños que los de la categoría anterior pero que aún causan un cierto aumento de la resistencia eléctrica de la membrana. Estos aniones se pueden eliminar mediante una electroelución con ClNa, y así, devolver a la membrana a su resistencia original.

2.6.4 Influencia de la Polarización en el Diseño de Procesos

Hasta el presente todas las aplicaciones de la electrodiálisis, excepto la concentración del agua del mar (para la obtención de sal), sufren en alguna extensión el problema de la polarización [Solt-1986].

Es interesante enumerar las pautas a seguir para un diseño de una planta para tratar agua marina.

- 1º) La planta tiene que ser diseñada para obtener un valor óptimo en la ecuación de costes de inversión frente a costes de operación / mantenimiento. Esta consideración

conduce a voltajes de operación de alrededor de 0,5 V por celda electrodiálitica que evita la polarización.

- 2º) La hidrodinámica de la celda llega a ser poco importante. Celdas delgadas con espaciadores de espesor por debajo de 0,75 mm se pueden emplear con velocidades de líquido tan bajas como 3 cm s^{-1} .
- 3º) Los precipitados cristalinos pueden resultar solamente como consecuencia de la supersaturación del concentrado. No se forman sobre la superficie de la membrana misma, sino más bien permanecen como una suspensión en el líquido.
- 4º) Las propiedades cinéticas de la membrana llegan a ser poco importantes y el fabricante de las membranas se puede concentrar sobre las propiedades de selectividad y de resistencia óhmica.
- 5º) Razonablemente las películas de ensuciamiento no crean problemas.

En las plantas diseñadas para la desalación de agua salobre se han de tener presentes los siguientes aspectos:

- 1º) En rangos de baja salinidad el óptimo del balance entre los costes de capital y los costes de operación llega a densidades de corriente alrededor de i_{lim} . Las plantas deben de ser diseñadas para usar la máxima fem que se pueda aplicar con seguridad. Esta está en la región entre 2 - 3 V por celda electrodiálitica.
- 2º) Las velocidades del líquido sobre la superficie de la membrana deben estar sobre los 6 cm/s y esto requiere que los espaciadores estén alrededor de 1 mm separados. Hay que tomar la precaución en el diseño de incrementar el mezclado y las turbulencias en las corrientes de fluido.
- 3º) La corriente de concentrado tiene que ser dosificada con ácido para neutralizar los iones OH^- transferidos a través de la membrana aniónica o el agua de la alimentación debe de ser pretratada para eliminar la dureza.
- 4º) El comportamiento cinético de la membrana llega a ser su propiedad mas crítica, pero se pueden tolerar selectividades bajas y altas resistencias.
- 5º) El material causante del ensuciamiento en el agua de la alimentación debe ser eliminado o se debe de realizar un cambio en el diseño de la planta contando con esto.

En la mayoría de los procesos, tales como el tratamiento del suero de la leche, la eliminación de los ensuciantes es imposible, y en la ejecución de los procesos las prestaciones de las membranas se desvían bastante de su máximo teórico.

2.7. CORRIENTE DE OPERACION EN UN DISPOSITIVO ED

Si el caudal de agua salina a tratar en una planta es Q_f y el caudal de salida Q_p , siendo las normalidades respectivas, c_f y c_p , el número de equivalentes salinos extraídos en el proceso por unidad de tiempo, es

$$\Delta(Qc) = Q_f c_f - Q_p c_p$$

de modo que si, N , es el número de celdas, la carga extraída por unidad de tiempo (culombios/s), en cada celda será, para un electrólito de carga $|Z|$

$$\frac{|Z|F\Delta(Qc)}{N}$$

lo cual representa la intensidad de corriente efectiva en cada una de ellas. Si, I , es la corriente real aplicada, definiremos el rendimiento del proceso en la forma:

$$\eta = \frac{|Z|F\Delta(Qc)}{NI}$$

(para diseños a escala de laboratorio, $\eta \approx 0.9$; a escala industrial, $\eta \approx 0.5$). Como las diferentes celdas están montadas en serie, pasa la misma corriente por ellas, que será:

$$I = \frac{|Z|F\Delta(Qc)}{N\eta}$$

Si $Q_f = Q_p = Q$ entonces

$$I = \frac{|Z|FQ\Delta c}{N\eta} \tag{2.7-1}$$

De la igualdad de los flujos de entrada y salida en cada celda

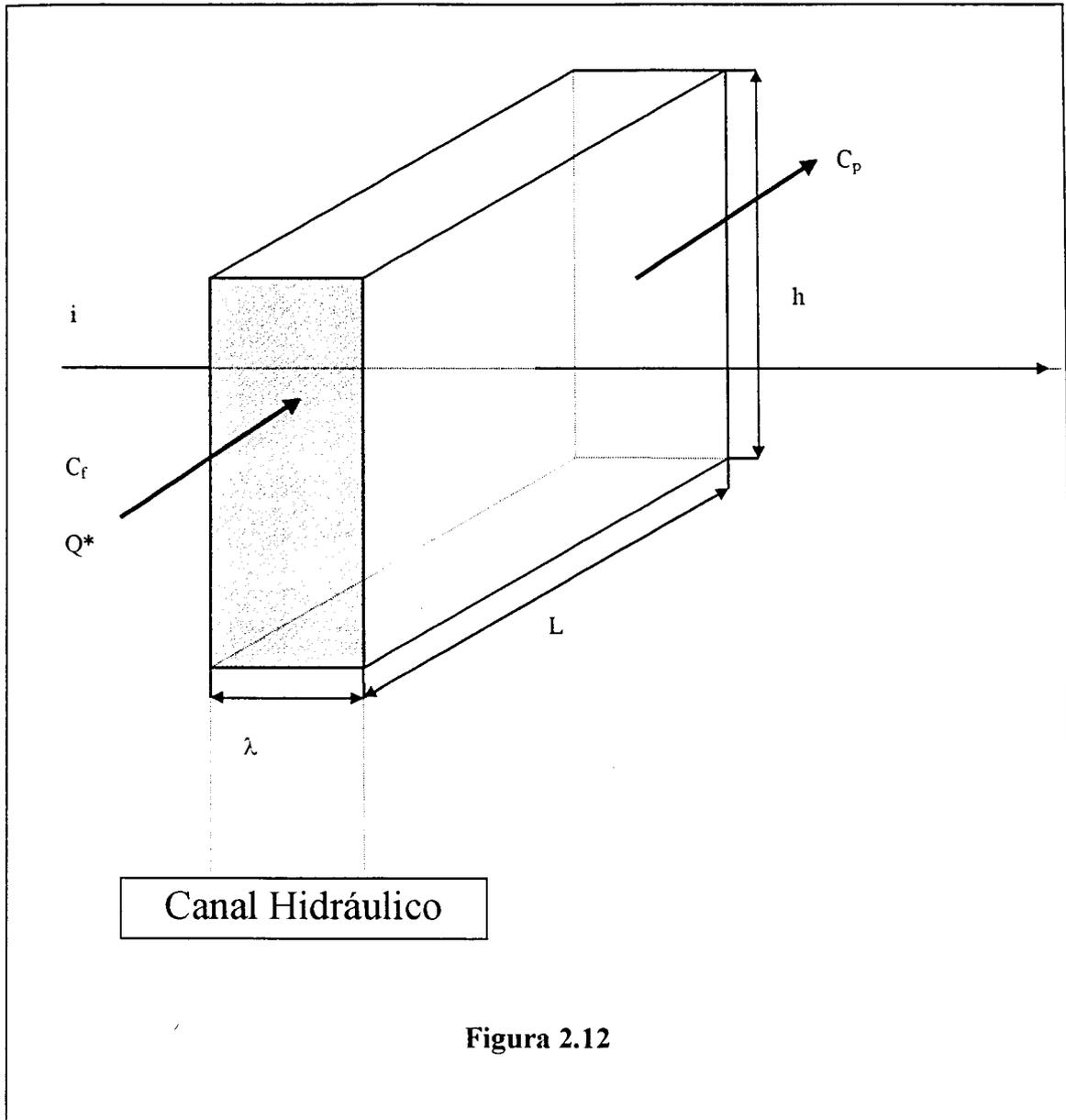
$$Q^* = Q_f^* = Q_p^* = \frac{Q}{N}$$

de modo que de (2.7-1) se tiene para los equivalentes tratados por celda.

$$Q^* \Delta c = \frac{I}{|Z|F} \eta = \frac{ihL}{|Z|F} \eta \Rightarrow \Delta c = + \frac{ihL \eta}{|Z|FQ^*}; \tag{2.7-2}$$

como $\Delta c = c_f - c_p \Rightarrow c_p = c_f - \Delta c$ se sigue que:

$$c_p = c_f - \frac{ihL\eta}{|Z|FQ^*}$$



siendo i , la densidad de corriente eléctrica, y h , y L , las dimensiones efectivas de la membrana en cada celda (Figura 2.12). Si tomamos para $\langle c_0 \rangle$ la media aritmética de c_p y c_f , entonces.

$$\langle c_0 \rangle = \frac{c_p + c_f}{2} = c_f - \frac{ihL\eta}{2|Z|FQ^*}$$

Como $Q^* = v h \lambda$ (v , velocidad de flujo y λ , la anchura del canal hidráulico), la ecuación anterior queda como:

$$\langle c_0 \rangle = c_f - \frac{iL}{2v\lambda|Z|F} \eta$$

de modo que el cociente entre la densidad de corriente y la concentración media viene dada por

$$\left[\frac{i}{\langle c_0 \rangle} = \frac{i}{c_f - \frac{iL}{2v\lambda|Z|F} \eta} \right] \quad (2.7-3)$$

Se recomienda un valor de operación entre el 60 y 80% del valor límite del parámetro de polarización: $[i / \langle c_0 \rangle]_{lim}$:

$$\left[\frac{i}{\langle c_0 \rangle} \right]_{op} = \frac{i_{op}}{\langle c_0 \rangle} = (60 - 80\%) \left[\frac{i}{\langle c_0 \rangle} \right]_{lim}$$

El fabricante proporciona curvas o tablas de este parámetro en función de la velocidad de circulación, v .

De (2.7-3) podemos despejar, i , en función de $[i / \langle c_0 \rangle]$, resultando:

$$i = \frac{\left[\frac{i}{\langle c_0 \rangle} \right] c_f}{1 + \left[\frac{i}{\langle c_0 \rangle} \right] \frac{L\eta}{2v\lambda|Z|F}}$$

de modo que la corriente de operación recomendada para cada etapa eléctrica es:

$$i_{op} = \frac{c_f \left[\frac{i}{\langle c_0 \rangle} \right]_{op}}{1 + \frac{L\eta}{2v\lambda|Z|F} \left[\frac{i}{\langle c_0 \rangle} \right]_{op}}$$

Para la primera etapa eléctrica, $c_f^{(1)}$, es la concentración de alimentación. La ecuación anterior nos permite obtener, $[i_{op}]_1$; $c_p^{(1)} = c_f^{(2)}$, y calculamos $[i_{op}]_2$ y $c_p^{(2)}$, y así sucesivamente se van calculando las intensidades de las diferentes etapas que serán necesarias para obtener un producto con una dilución adecuada a la finalidad que se persiga.

Una ecuación práctica para el cálculo de la densidad de corriente, derivada de los resultados experimentales y sugerida por varios autores es la siguiente [Korngold-1984]

$$\frac{i}{\langle c_0 \rangle} = Kv^b \quad (2.7-4)$$

donde v es la velocidad de la disolución en la pila, K es un número empírico, generalmente entre 50 y 200, b es otro número empírico entre 0,5 y 0,9 y $\langle c_0 \rangle$ es el promedio de las concentraciones c_f y c_p calculado como

$$\langle c_0 \rangle = \frac{(c_f - c_p)}{\ln\left(\frac{c_f}{c_p}\right)}$$

En muchos casos, es frecuente aproximar la ecuación (2.7-4) mediante la siguiente

$$\frac{i}{\langle c_0 \rangle} = 145v^{0.6}$$

2.8. AREA DE MEMBRANA Y CONSUMO DE POTENCIA

De acuerdo con la Figura 2.13, el balance másico para cationes en el compartimento diluido es.

$$\frac{d}{dt} \iiint_{(V)} c dt = - \iint_{(S)} \vec{J} \cdot d\vec{s} = -J_m^+ A_m$$

donde A_m es el área de membrana.

Si como antes denotamos por Q^* el caudal de fluido en cada canal hidráulico (volumen transportado por unidad de tiempo), nos queda [Ibáñez-1997]

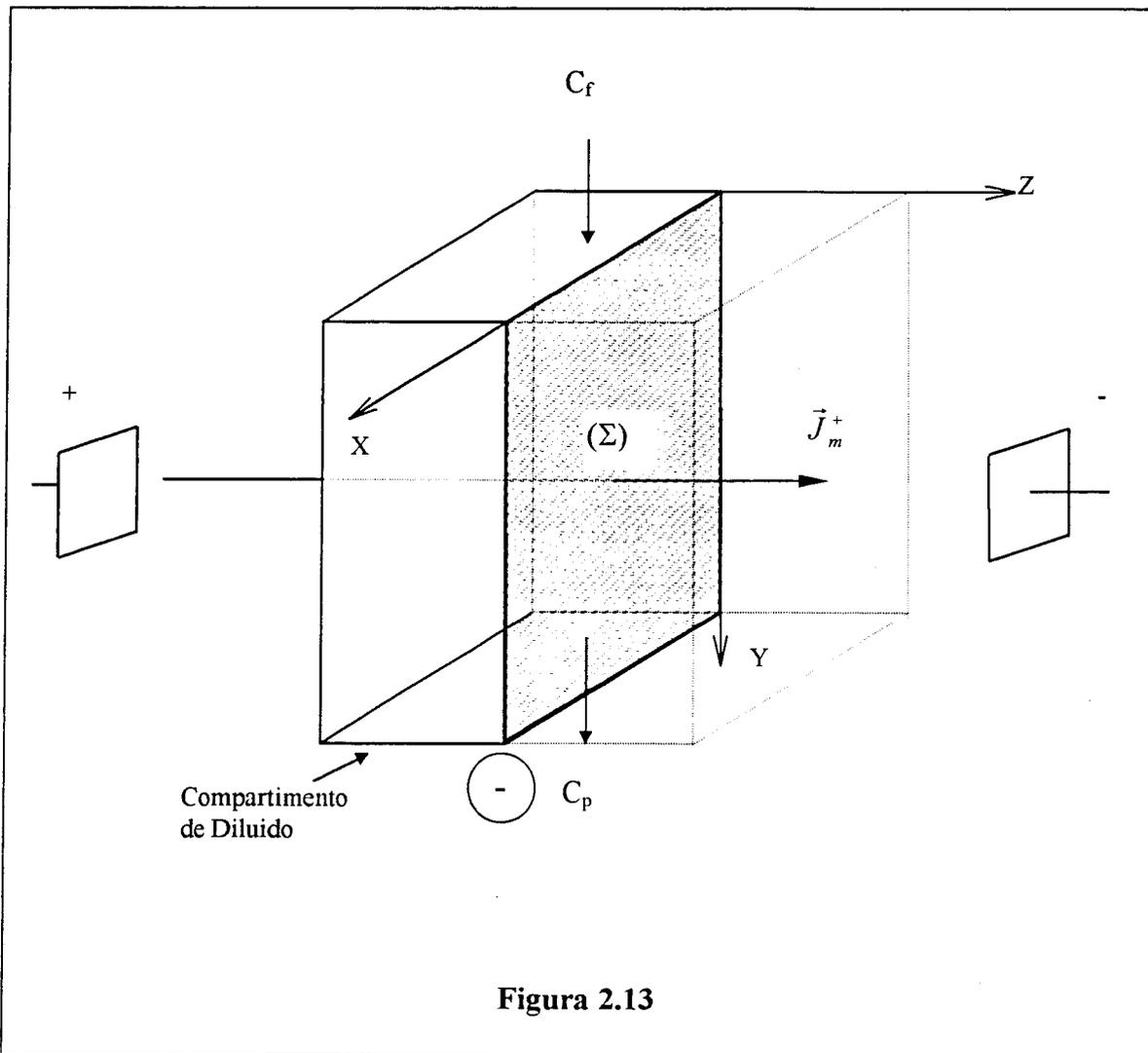
$$\frac{d}{dt} \iiint_v c d\tau = Q^*(c_f - c_p) = -J_m^+ A_m \Rightarrow \quad (2.8-1)$$

$$J_m^+ A_m = Q^*(c_p - c_f)$$

como de (2.4-7) $Z_+ F J_m^- = \bar{i}_+ i$, se deduce que para iones monovalentes

$$J_m^+ = \frac{\bar{i}_+ i}{F}$$

que llevado a (2.8-1) da



$$A_m = \frac{Q^*(c_p - c_f)F}{\bar{i}_+ i \eta}$$

donde se ha introducido el factor de eficacia de la corriente η . Asumiendo que $\bar{t}_+ \approx 1$, se concluye que

$$A_m = \frac{Q^*(c_p - c_f)F}{i\eta} \Rightarrow I = iA_m = \frac{Q^* \Delta c}{\eta} F \quad (2.8-2)$$

Para una conexión de N celdas en paralelo (respecto de la corriente) $Q_{\text{celda}} = Q^* = Q_{\text{pila}} = Q$ y $(c_p - c_f)_{\text{pila}} = N(c_p - c_f)$.

Para una conexión en serie $Q = Q_{\text{pila}} = NQ_{\text{celda}} = NQ^*$ y $(c_p - c_f)_{\text{pila}} = (c_p - c_f)_{\text{celda}} = c_p - c_f$.

La ecuación (2.8-2) asume que la eficiencia de la corriente y la densidad de la corriente son constantes para la pila. Si la desmineralización se lleva a cabo por varias pilas conectadas en serie, cada pila individual puede y debe ser operada con densidades de corriente diferentes. En este caso el cambio en la normalidad total tiene que ser distribuido entre las pilas individuales.

El consumo específico de energía para la desmineralización de una disolución acuosa puede estimarse a partir de las ecuaciones:

$$V = IR \quad (\text{tensión eléctrica})$$

y

$$P = VI = RI^2 \quad (2.8-3)$$

siendo R, la resistencia de la pila y P, la potencia consumida en la misma. De (2.8-2) y (2.8-3) se sigue para el consumo de potencia de una celda electrodiálítica que

$$P_{\text{cel}} = R_{\text{cel}} \left[\frac{Q^* \Delta c F}{\eta} \right]^2$$

siendo el consumo de potencia específico

$$P^* = \frac{P_{\text{cel}}}{Q^*} = \frac{R_{\text{cel}} Q (\Delta c)^2 F^2}{\eta^2} \quad (2.8-4)$$

Combinando las ecuaciones (2.3-1), (2.3-2) y (2.3-3) podemos llegar a una expresión para la resistencia eléctrica por sección de celda (R_s) [Korngold-1984]. Habida cuenta de que

$$R_s = R_{cel} A_m = \frac{l}{\sigma} \quad (2.8-5)$$

se sigue inmediatamente que

$$R_s = \frac{1000l}{cA} = \frac{l}{c' A} \quad (2.8-6)$$

donde l , es el espesor de cada compartimento en cm, c' , es la concentración de soluto en eq/cm³, y A , es la conductividad equivalente en cm²/Ωeq.

Alternativamente se puede obtener una expresión para la energía requerida por unidad de volumen de producto (E_1). Para ello, teniendo en cuenta (2.7-1) y habida cuenta de que Q es el volumen transportado en un tiempo t , si $Q = 1\text{m}^3$, entonces $Q = 1/t$, y

$$I = \frac{|Z|F\Delta c}{N\eta t} \quad (2.8-7)$$

La energía requerida vendrá dada por

$$E_1 = I^2 R t = \frac{|Z|F\Delta c}{N\eta} IR = \frac{|Z|F\Delta c}{\eta} IR_{cel} \quad (2.8-8)$$

habiendo sustituido una de las I de la ecuación anterior por (2.8-7), y donde se tiene presente que $R = N R_{cel}$. Introduciendo la resistencia eléctrica por sección de celda R_s , la ecuación (2.8-8) se transforma en

$$E_1 = \frac{|Z|F\Delta c}{\eta} \frac{I}{A_m} R_s = \frac{|Z|F\Delta c}{\eta} i R_s$$

donde $i = I/A_m$ es la densidad de corriente aplicada.

De la ecuación (2.7-2) se sigue que la corriente I a través de cada etapa eléctrica es inversamente proporcional al número de celdas electrodiálíticas de la etapa

$$I = \frac{\alpha}{N}, \text{ donde } \alpha = \frac{|Z|FQ\Delta c}{\eta} \quad (2.8-9)$$

La potencia eléctrica total consumida en la etapa es

$$P = I^2 R = I^2 R_{cel} N$$

siendo R_{cel} , la resistencia de cada celda electrodiálitica y N , el número de estas en la etapa.

De acuerdo con las ecuaciones (2.8-5) y (2.8-9) se obtiene inmediatamente que

$$P = \frac{\alpha^2 R_s N}{N^2 A_m} = \frac{\beta}{NA_m} = \frac{\beta}{A}$$

siendo A , el área total de membrana instalada.

Como por otra parte la polarización establece unas limitaciones, que se incrementan con el área, es preciso llegar a una solución de compromiso, de modo que el área instalada suele ser más grande que la que sugiere el coste de optimización (Figura 2.14).

Los cálculos efectuados ignoran pérdidas en electrodos, lo cual para $N \geq 100$ es razonable. La eficiencia culombiana de las membranas modernas (altamente selectivas) está próxima al 100%. Algunas pérdidas culombianas, debido a pequeños orificios en la membrana, que esencialmente pueden comunicar los flujos de diluido y concentrado. Estas pérdidas son pequeñas, y las eficiencias en corriente están por encima del 95%.

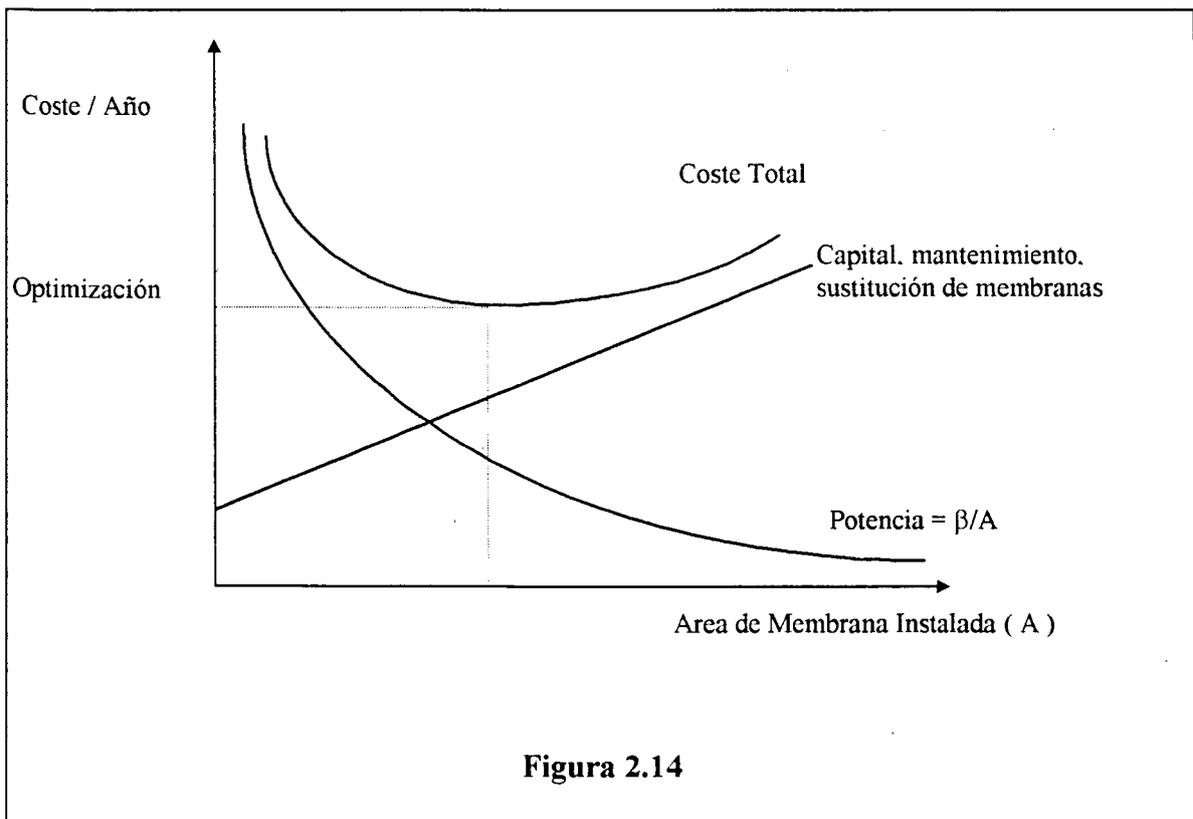


Figura 2.14

Para una pila dada, con un tipo de etapa y membrana, el consumo de potencia es inversamente proporcional al área de membrana instalada, pudiendo ésta instalarse, como unas pocas celdas de amplia área membranosa, o muchas de área pequeña.

En cualquier caso, el consumo específico de potencia del proceso es más alto que el calculado en (2.8-4) por causa de requerimientos energéticos para el bombeo del diluido (P_D), concentrado (P_C) y lavado de electrodos (P_E) a través de la pila y de las tuberías. Así pues, la ecuación que nos da la energía total del bombeo (P_T) es

$$P_T = P_D + P_C + P_E$$

en donde cada una de estas energías se calcula mediante la ecuación

$$E = \frac{2,72\Delta PQ}{\eta_b}$$

en donde, ΔP es la pérdida de carga, η_b es el coeficiente de eficiencia del bombeo y Q , es el caudal.

La pérdida de carga en las celdas electrodiálíticas es función de la geometría de los espaciadores, del espesor de la celda y de la distribución geométrica de las mismas.

2.9. RESISTENCIA DE UNA CELULA ELECTRODIALITICA

Esta resistencia es la suma de las resistencias correspondientes a las membranas intercambiadoras de la celda, catiónica (r_2) y aniónica (r_4), y las de las láminas de las disoluciones concentrada y diluida (r_1 y r_3) que forman parte de la misma (Figura 2.15). De estas cuatro contribuciones, la mas importante es la de la lámina de diluido, como a continuación ponemos de manifiesto, con el manejo de unos valores típicos [Solt-1987].

En la Tabla 2.3 muestra los valores usuales de la resistencia específica de las membranas intercambiadoras, de modo que para una pareja de membranas aniónica/catiónica, la resistencia por cm^2 esta en torno a 5Ω ($r_2 + r_4$).

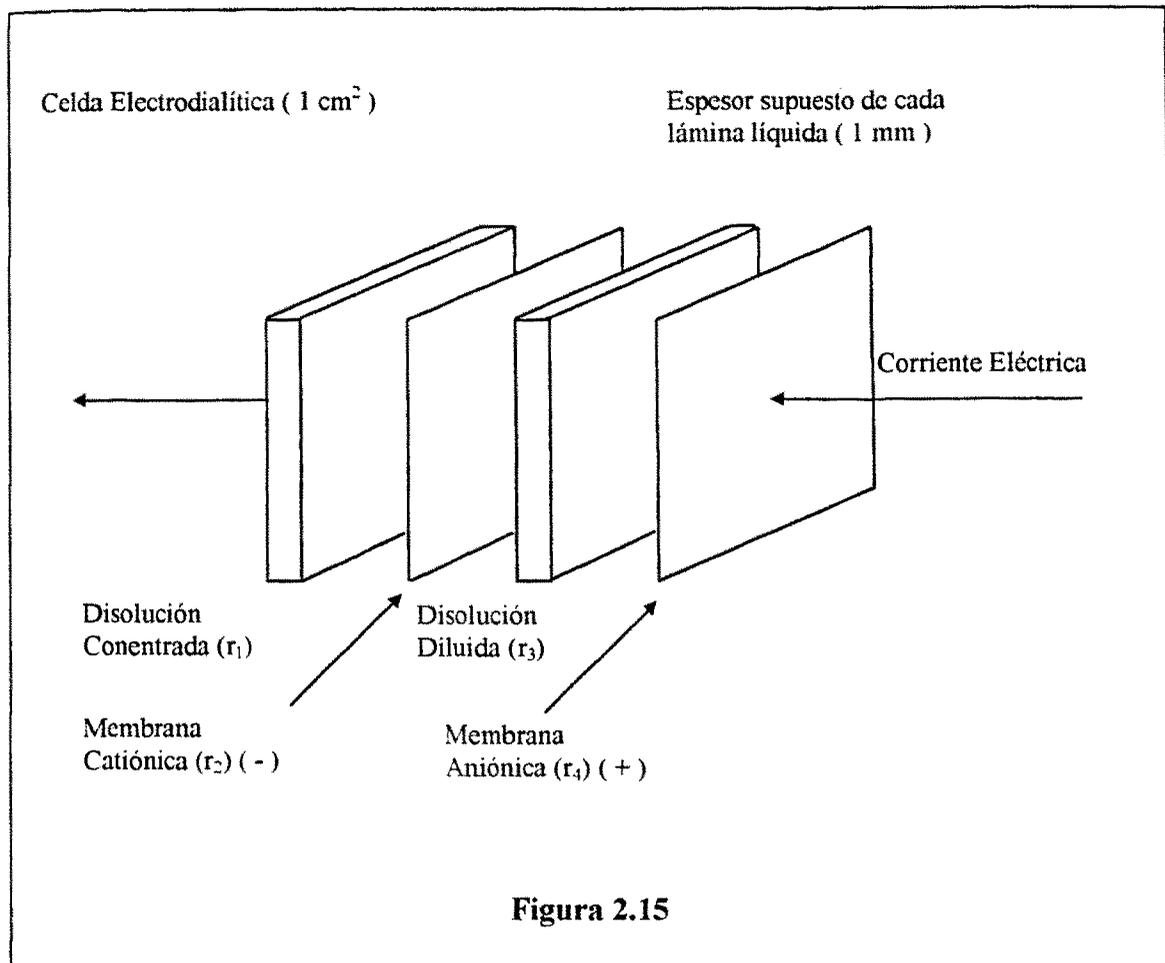


Tabla 2.3
Datos Comerciales Usuales

	Membrana Catiónica	Membrana Aniónica
Resistencia Eléctrica (Ω/cm ²)	2-3	1-2
Nº de Transporte: Cationes	0,98 <	0,02 >
Aniones	0,02 >	0,98 <

Por otra parte, en una aplicación típica de agua salobre, con recirculación de salmuera, la conductividad de la corriente de concentrado está sobre $2 \cdot 10^4 \mu\text{S/cm}$, de modo que para un espesor típico de lámina líquida de 0,1 cm, la resistencia específica de la lámina de concentrado es

$$r_1 = \frac{0,1}{2 \cdot 10^4 \cdot 10^{-6}} = 5 \Omega \text{cm}^{-2}$$

que como vemos es un valor comparable con el correspondiente a $r_2 + r_4$. Contrariamente, la conductividad para la corriente diluido r_3 , suele situarse en el rango entre 500 y 5000 μS , lo que conduce para r_3 a

$$r_3 = 20-200 \Omega.\text{cm}^{-2}$$

es decir, entre el doble y veinte veces lo que supone el resto de las resistencias de la celda.

El predominio de r_3 sobre las demás contribuciones a la resistencia eléctrica de la celda electrodialítica, establece un límite inferior de salinidad en la producción, que es determinante en la rentabilidad económica del proceso. Es mas, la importancia es todavía mayor debido a que la resistencia real de la lámina diluida excede lo anteriormente indicado, debido a diversas causas.

En todo lo anteriormente expuesto, se ha considerado el espesor de 1 mm, debido a que éste es el valor mas pequeño del que se puede disponer en la práctica para las láminas líquidas. Mayores espesores supondrían un incremento del costo, debido al aumento de la resistencia eléctrica de dichas láminas.

2.10. POTENCIAL ELECTRICO ASOCIADO A UNA CELULA ELECTRODIALITICA

A pesar de que la corriente continua se usa en los procesos de membrana, se emplean normalmente corrientes alternas para medir la resistencia eléctrica de las membranas ya que los gradientes de concentración que están presentes en los sistemas de corriente continua no lo están en los de corriente alterna, pudiéndose determinar con mayor facilidad la resistencia de la membrana. No obstante, es preciso tener en cuenta que la resistencia de una membrana con corriente alterna es ligeramente inferior a la que se obtendría con corriente continua [Davis-1979].

Podemos hacer una estimación preliminar de la resistencia de una membrana para corriente continua, midiendo su resistencia para corriente alterna en un circuito simple haciendo un puente y multiplicando el resultado obtenido por 1,75. Pero si lo que necesitamos son valores mas precisos, debemos medir la resistencia con corriente continua bajo las condiciones de uso de la membrana.

Es posible reducir la resistencia eléctrica de una celda electrodialítica mediante la reducción de la resistencia eléctrica de la membrana, reduciendo la distancia entre las membranas y operando la pila bajo condiciones en las que la capa límite se aproxime a

cero. La operación de la unidad a alta temperatura decrecerá la resistencia eléctrica de la membrana y de las disoluciones a razón de alrededor de un 2% por grado y consecuentemente disminuirá el requerimiento energético.

Como la corriente fluye a través del sistema ED, se establecen gradientes de concentración y discontinuidades. La Figura 2.16 muestra esquemáticamente los perfiles de concentración en una celda electrodiálitica que contiene las disoluciones de concentrado y de diluido, las membranas, dos catiónicas y una aniónica, y las cuatro capas límite, en donde la concentración de sales varía considerablemente. Además aparece representado su circuito eléctrico análogo, en donde los símbolos de batería representan los potenciales de difusión (unión líquida) y los símbolos de resistencia, las resistencias de las membranas y de los segmentos de disolución.

Esta analogía se emplea para desarrollar una ecuación para el potencial total correspondiente a la celda electrodiálitica, bañada por un electrólito simple tipo $Z : Z$. El voltaje de 1 a 2 es la suma algebraica del potencial de difusión y de la caída IR desde el punto 1 al 2:

$$V_1 - V_2 = \Delta V_{dif} + \Delta V$$

con

$$\Delta V_{dif} = \frac{RT}{|Z|F} \int_1^2 (t_d^- - t_d^+) d \ln \gamma c$$

y

$$\Delta V = IR = \frac{I}{A_m} RA_m = iR_s$$

donde de acuerdo con (2.8-6)

$$R_s = \int_1^2 \frac{dx}{cA}$$

resultando pues

$$V_1 - V_2 = \frac{RT}{|Z|F} (t_d^- - t_d^+) n \frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_1} + i \delta \left\langle \frac{l}{c \Lambda} \right\rangle =$$

$$= \frac{RT}{|Z|F} (t_d^- - t_d^+) n \frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_1} + i \delta \frac{\ln c_2 \Lambda_2 / c_1 \Lambda_1}{c_2 \Lambda_2 - c_1 \Lambda_1}$$

donde el subíndice “d” hace referencia a la disolución del compartimento de diluido, y donde $|Z|$ es el valor absoluto de la valencia de los iones del electrólito considerado. En lo anteriormente expuesto, se ha supuesto que los números de transporte no cambian en el rango de concentraciones de interés y que las actividades de cada ion se pueden reemplazar por el producto de concentraciones y coeficientes de actividad media.

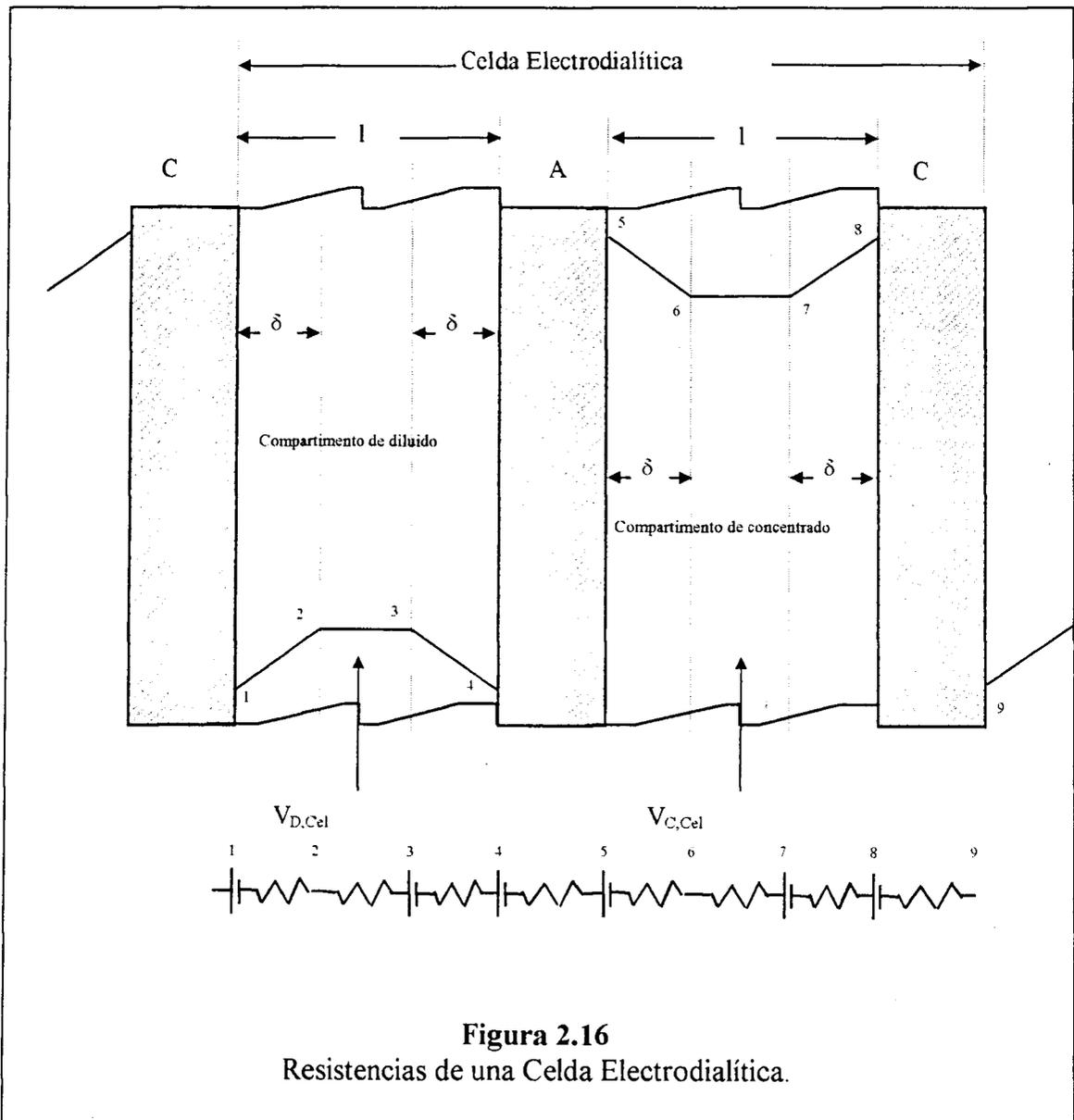


Figura 2.16
Resistencias de una Celda Electrodiálítica.

Las otras caídas de tensión se pueden expresar mediante ecuaciones similares. La suma algebraica de todos ellos desde 1 a 9 es el voltaje aplicado a la celda electrodiálitica (reparamos que las condiciones en el punto 9 son idénticas a las del 1) los subíndices “d” y “c” se refieren a las disoluciones diluida y concentrada y los subíndices “A” y “C” a las membranas aniónica y catiónica, respectivamente. Los subíndices numéricos se refieren a los de la Figura 2.16.

$$\begin{aligned}
 V_{1-9} = & \frac{RT}{|Z|F} \left[(t_d^- - t_d^+) \ln \frac{\gamma_d c_d}{\gamma_1 c_1} + (t_A^- - t_A^+) \ln \frac{\gamma_5 c_5}{\gamma_4 c_4} + \right. \\
 & \left. + (t_c^- - t_c^+) \ln \frac{\gamma_8 c_8}{\gamma_3 c_3} + (t_C^- - t_C^+) \ln \frac{\gamma_9 c_9}{\gamma_8 c_8} \right] + \\
 & + i \left[\delta \frac{\ln c_1 \Lambda_1 - c_2 \Lambda_2}{c_1 \Lambda_1 - c_2 \Lambda_2} + \frac{l - 2\delta}{c_2 \Lambda_2} + \right. \\
 & + \delta \frac{\ln c_3 \Lambda_3 - c_4 \Lambda_4}{c_3 \Lambda_3 - c_4 \Lambda_4} + R_d + \delta \frac{\ln c_5 \Lambda_5 - c_6 \Lambda_6}{c_5 \Lambda_5 - c_6 \Lambda_6} + \\
 & \left. + \frac{l - 2\delta}{c_6 \Lambda_6} + \delta \frac{\ln c_7 \Lambda_7 - c_8 \Lambda_8}{c_7 \Lambda_7 - c_8 \Lambda_8} + R_C \right] \quad (2.10-1)
 \end{aligned}$$

La ecuación (2.10-1) ha permitido predicciones razonablemente precisas de la caída de potencial total a través de una celda electrodiálitica. Se puede simplificar asumiendo que:

- Los números de transporte de aniones y cationes en la disolución son iguales, $t^- = t^+$ (esto es exactamente cierto para el ClK).
- La conductividad equivalente es independiente de la concentración en el limitado rango de interés, $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda_3 = \dots = \Lambda$.
- Las membranas son idealmente permselectivas, $t_C^+ = t_A^- = 1$, $t_A^+ = t_C^- = 0$.
- Las actividades son iguales a las concentraciones, $\gamma_1 = \gamma_2 = \dots = 1$.

Así, los perfiles de concentración llegan a ser simétricos, ($c_1 = c_4 = c_9$ y $c_5 = c_8$), y la ecuación (2.10-1) se reduce, para el caso de un electrólito 1 : 1 a

$$\begin{aligned}
 V_1 - V_9 = & 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{c_5}{c_4} + \\
 & + i \left[2 \frac{\delta}{A} \left(\frac{\ln c_1 / c_2}{(c_1 - c_2)} + \frac{\ln c_5 / c_6}{(c_5 - c_6)} \right) + \right. \\
 & \left. + \frac{l - 2\delta}{A} \left(\frac{l}{c_2} + \frac{l}{c_6} \right) + R_A + R_C \right]
 \end{aligned}$$

Cuando la corriente que circula a través de la pila es oscilante o es una corriente continua infinitesimal, llegamos a que

$$V_1 - V_9 = i \left[\frac{2l}{Ac} + R_A + R_C \right]$$

ya que todas las concentraciones en la celda electrodiálitica son iguales y no existen gradientes de concentración.

2.11. HIDRODINAMICA

En el diseño ED se debe cuidar el mejorar la turbulencia y la mezcla de la corrientes líquidas. El problema estriba en que el espesor de las celdas debe ser pequeño, a fin de disminuir al máximo la resistencia óhmica de las mismas. Como consecuencia de ello, se producen importantes pérdidas de carga [Solt-1987]. La mayoría de los montajes comerciales operan a números de Reynolds de aproximadamente 100.

En una situación ideal, tal como se ha descrito anteriormente, si consideramos la sección transversal de una celda de diluido, observamos que al lado de la membrana catiónica y de la aniónica hay dos capas límite de fluido que se mueven en régimen estacionario (capas no agitadas) y, el resto del líquido que está entre ellas lo hace en régimen turbulento (agitado).

La situación real no es tan simple debido a la presencia de separadores entre la membranas, para mantener el espaciamiento de las celdas y guiar la distribución del líquido, y promover turbulencia. La presencia de los espaciadores tiene un doble efecto: apantalla una parte de la membrana, y establece un patrón repetitivo de condiciones hidrodinámicas sobre la superficie de la misma. Este apantallamiento de la membrana ocurre dondequiera que el separador toque a la membrana en el compartimento de

diluido. Habrá un apantallamiento adicional si el separador toca por la otra cara, al entorpecer la migración de los iones a través de la membrana.

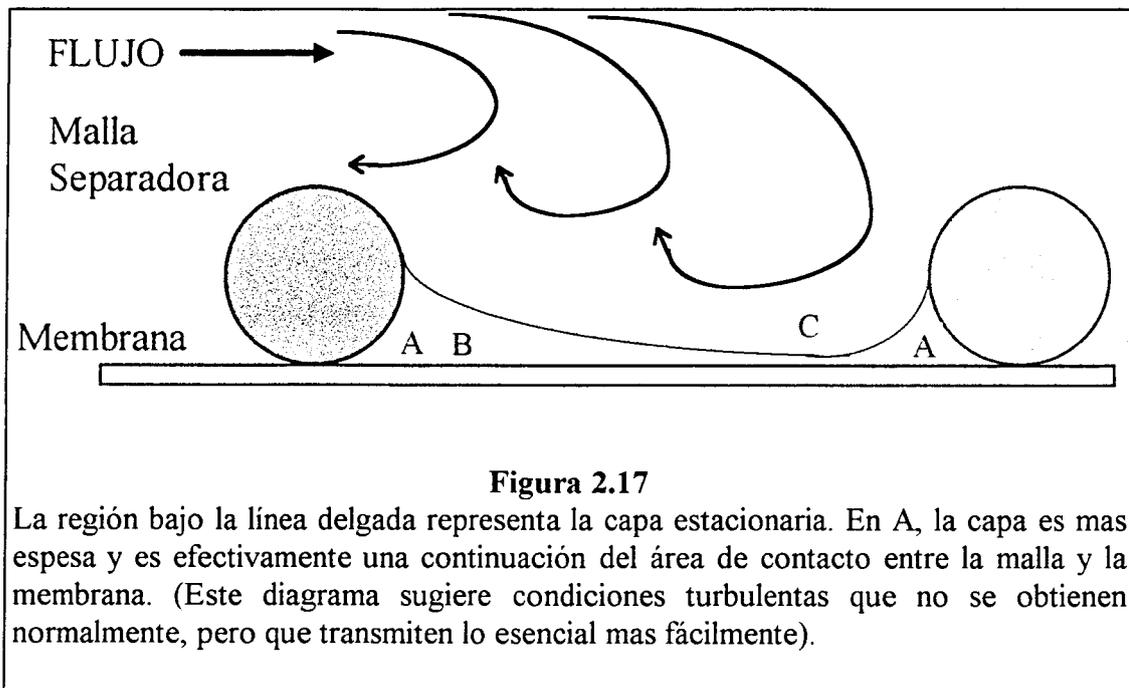
Una forma empírica de estimar el apantallamiento, consiste en operar una etapa en condiciones de dilución variable, manteniendo las demás variables constantes. La resistividad aparente ($\Omega \cdot \text{cm}$) se representa frente a la resistividad específica R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). Usualmente se obtiene una línea recta cuya pendiente (teórica) debe ser equivalente al espesor de la capa líquida, y la ordenada en el origen representa la resistencia de la membrana. La pendiente real es mas grande, siendo la diferencia achacable a que el área real disponible de membrana es menor que el área bruta con la que se hacen los cálculos teóricos. El aumento es típicamente del 25% sobre el valor esperado, lo que supone que aproximadamente 1/5 del área de la membrana está inactiva.

A corrientes mayores se obtienen líneas rectas también con la misma ordenada en el origen, pero con una pendiente progresivamente mayor, lo que implica que el área disponible de membrana se reduce progresivamente.

Se puede interpretar esto como el resultado de unas condiciones hidrodinámicas heterogéneas sobre la cara de la membrana. Al aumentar la *fem.* aplicada, la intensidad de corriente aumenta. Primeramente se alcanza la condición límite (polarización) en aquellos puntos del compartimento de diluido donde la capa límite es mas gruesa (ver ecuación (2.5-2)).

De hecho debe haber algunas áreas de la membrana donde sólo habrá una capa estacionaria de agua en las inmediaciones de los separadores de las membranas, (zonas A, Figura 2.17). Estas áreas se consideran como totalmente ensombrecidas y serán incluidas como parte del área inactiva de la membrana, pero allí habrá zonas de transición capaces de transportar corrientes muy pequeñas antes de que se alcance la condición limitante.

Por todo lo expuesto, es más conveniente realizar experiencias piloto con plantas a pequeña escala y después ver en que extensión los datos obtenidos pueden coincidir con los de un diseño de planta a gran escala [Rautenbach-1989]. Esto es posible para la densidad de corriente límite, las pérdidas por fricción y la resistencia específica de la célula electrodialítica si las membranas son idénticas y los espaciadores de flujo son de forma similar. Así esto se puede demostrar para el caso de la densidad de corriente límite, que de acuerdo con (2.5-3) la podemos expresar como



$$\frac{i_{lm}}{c_0} \approx k = \frac{D}{\delta}$$

donde k , es el *coeficiente de transferencia de masa* que usualmente se calcula mediante una relación que tiene la forma general

$$Sh = f(Re, Sc, Geometría)$$

Donde Sh , es el número de Sherwood, Re , es el número de Reynolds y Sc , es el número de Schmidt. Una de las relaciones que se basan en ella es [Sonin-1968]:

$$Sh \approx Sc^{1/3} \left(\frac{h}{\Delta L} \right)^{1/2} Re^{1/2}, \text{ donde } Sh = \frac{2hk}{D} \text{ y } Re = \frac{2h\nu\rho}{\eta}$$

siendo h , la distancia entre membranas y ΔL , es la anchura de la malla del espaciador.

Los datos experimentales obtenidos, pueden ser correlacionados mediante esta relación, siempre que las propiedades del fluido (densidad, viscosidad y difusividad) permanezcan idénticas en todas las experiencias, y pueden extrapolarse, siempre y cuando la geometría del espaciador sea la misma que la del modelo original.

Capítulo 3

ED: CONSIDERACIONES PRACTICAS

SUMARIO: 3.1.Materiales. 3.2.Pretratamiento de las Disoluciones de Alimentación. 3.3.Limitaciones Operativas de los Procesos E.D. 3.4.Criterios Generales para el Diseño de Pilas. 3.5.Tipos Básicos de Pilas E.D. 3.6.Pila E.D. 3.7.Consideraciones de Diseño en una Pila E.D. 3.8.Esquemas Operativos y Control. 3.9.Tipos de Operación en Procesos E.D. 3.10.Sistemas de Alta Recuperación. 3.11.Postratamiento. 3.12.Eliminación de Salmuera. 3.13.VARIABLES de Trabajo. 3.14.Resumen de Parámetros para el Diseño de una Planta E.D. 3.15.Procesos Especiales E.D. 3.16.Realidad Industrial de los Procesos E.D.

3.1. MATERIALES

Los materiales empleados en las pilas ED como bombas, tuberías, depósitos y el resto de equipamiento asociado a los procesos con membranas intercambiadoras se eligen en base a su resistencia a la corrosión, su resistencia física y su resistencia al ataque electroquímico por las disoluciones que se van a tratar. Los datos sobre corrosión para la mayoría de los materiales que se pueden emplear en los procesos ED vienen recogidos en el “*Biennial Materials of Construction Reports*” publicado por **Chemical Engineering Magazine**.

Para aplicaciones donde se emplean pilas ED convencionales, los materiales empleados por los fabricantes dan buen resultado [Huffman-1972, Meller-1984 y

Brunner-1990]; pero para aquellas aplicaciones donde se requieren pilas ED especiales (tales como las que tienen membranas bipolares [**Bauer-1988, Mani-1988 y 1991**] o disposiciones atípicas de las membranas), a veces, se deben desarrollar para satisfacer las necesidades específicas. En éstos casos pueden ser de utilidad los datos sobre los materiales empleados en los equipos convencionales tales como, los empleados en la obtención de agua potable a partir de agua marina o salobre y para concentración de agua marina como paso previo a su evaporación [**Splieger-1966, Lonsdale-1981 y Lounis-1990**], celdas cloro-alkali [**Nishiwaki-1972**], oxígeno-hidrógeno y peróxido de hidrógeno. Estos datos se pueden encontrar en textos especializados de las publicaciones químicas [**Algren-1972a**) y **1972b**), **Korngold-1978, Scott-1990, Schoemann-1991 y Strathmann-1992**], así como, en la información que poseen los propios fabricantes de materiales plásticos y electrodos.

Las tuberías que conducen las disoluciones hacia y desde la pila ED, suelen ser mayoritariamente de cloruro de polivinilo (PVC) reforzadas con resina epoxi (para las uniones), además de no ser conductoras. Esto es así debido a la resistencia a la corrosión de dichos materiales.

Los depósitos suelen ser del mismo material, de plástico reforzado o no reforzado, de materiales con revestimiento plástico o de fibra de vidrio y en algunos casos de plástico reforzado con acero de bajo contenido en carbono.

3.1.1 Bombas

La característica principal de las bombas que se emplean en los procesos ED es su resistencia a la corrosión, ya que así se elimina la posibilidad de la introducción de metales pesados en el agua de alimentación y las pérdidas de presión hidráulica a través del equipo. La naturaleza de las disoluciones a tratar en cada aplicación fija la resistencia a la corrosión por el uso de los materiales empleados. Así, es recomendable, para preservar la corrosión de las bombas, no introducir cantidades elevadas de metales pesados en las disoluciones de alimentación. En general, la resistencia de los materiales empleados es buena y su elección dependerá del tipo de agua a tratar.

3.1.2 Depósitos de Almacenamiento

El tamaño de los depósitos (si se emplean) depende del tiempo necesario para interrumpir la operación cuando su nivel es demasiado bajo, o del tiempo necesario para ponerlo en funcionamiento cuando el nivel es demasiado alto [Huffman-1972 y Brunner-1990]. Los depósitos deben ser lo bastante grandes como para asegurar una fuente de alimentación igual, o al menos muy parecida a la capacidad de bombeo de las bombas empleadas. Su tamaño depende también de la posible agitación del líquido, juntas, costes y en general de las características del proceso de alimentación.

3.1.3 Suministro de Potencia

La C.C. empleada en los procesos ED generalmente está suministrada por equipos de transformadores y rectificadores, aunque en alguna ocasión se han empleado conjuntos de motor-generador [Huffman-1972 y Brunner-1990]. La potencia puede suministrarse con transformadores que pueden ser monofásicos o trifásicos y pueden haber diodos de silicio dispuestos como rectificadores de onda completa. Se emplean generalmente condensadores con circuitos monofásicos para dar voltaje continuo con poco rizado. Pero con transformadores trifásicos y rectificadores de onda completa, la salida de voltaje tiene una ondulación aceptablemente pequeña sin el uso de condensadores.

3.2. PRETRATAMIENTO DE LAS DISOLUCIONES DE ALIMENTACION

Uno de los problemas más serios de la ED/EDR es el ensuciamiento de las membranas por los compuestos inorgánicos y orgánicos presentes en el agua de alimentación de la pila [Korngold-1970, Lacey-1972 y Van Duin-1973], por ello, es necesario el pretratamiento de la misma. El ensuciamiento producido por los compuestos inorgánicos se debe a la precipitación de sales poco solubles como el CaCO_3 y CaSO_4 en los compartimentos de salmuera y a la fijación de cationes multivalentes (Fe y Mn) por las membranas catiónicas; mientras que, el orgánico se produce por la precipitación de aniones con carga negativa sobre las membranas aniónicas en los compartimentos de producto. El resultado de éste proceso de ensuciamiento es el aumento de la resistencia de la pila de membranas que a su vez provoca un aumento del consumo de potencia y por consiguiente, un aumento del coste del proceso.

El agua de alimentación debe estar exenta, en mayor o menor extensión, de una serie de materiales que son los responsables del ensuciamiento de la pila, como [Katz-1982]:

- Trazas de metales pesados como Mn, Fe y Cu.
- Gases disueltos como O₂, CO₂ y H₂S.
- Sílice, tanto disuelta como en forma polimérica.
- Coloides inorgánicos y orgánicos.
- Materia particulada.
- Metales alcalinos como Ca, Sr y Ba.
- Materia orgánica disuelta de origen natural y humano (de composición y pesos moleculares variables).
- Materiales biológicos (virus, bacterias, algas y hongos).

Debemos prever un pretratamiento para las disoluciones de alimentación de la pila ED con el fin de eliminar las partículas de materia y prevenir el crecimiento bacteriano dentro de las pilas cuando se traten disoluciones que puedan dar lugar al mismo. Las partículas de materia se depositan dentro de los compartimentos de la disolución. Algunos depósitos aumentan la resistencia de las celdas electrodiálíticas e interfieren en la propia distribución de las disoluciones dentro de los compartimentos, llegando en casos extremos, a bloquear o reducir el flujo de aquellas hacia los mismos. Esta reducción del flujo puede originar una mezcla inadecuada de la disolución dentro de los compartimentos afectados y dar lugar al fenómeno de la polarización visto anteriormente.

La materia orgánica se elimina mediante filtros de carbono.

Los gases disueltos por aireación y el H₂S por oxidación y filtración.

Por otra parte, las disoluciones pueden soportar el crecimiento bacteriano mediante la cloración continua de la disolución de la alimentación o por la adición de un tratamiento bactericida; o bien, la pila ED debe tratarse periódicamente, con medios similares, para destruir el crecimiento bacteriano dentro de ella, como por ejemplo, un tratamiento de cloración-descloración, ésta última necesaria para prevenir la oxidación de las membranas.

Para la eliminación de las partículas de materia, el tratamiento usual es la filtración, mediante filtros de cartucho o arena, que depende del tamaño y forma de las

mismas [Lacey-1972 y Brunner-1990]. Las partículas gelatinosas, coloidales y filamentosas causan un grave problema porque se adhieren mas fuertemente a la malla de los espaciadores dentro de los compartimentos de la disolución que las partículas granulares. Su eliminación se puede llevar a cabo mediante una limpieza periódica de la pila (membranas y espaciadores) con disoluciones que contengan agentes enzimáticos activos o con disoluciones de fuerza iónica elevada, como por ejemplo NaCl concentrado, que provocan la desaglomeración de los coloides. Por todo ello, es muy recomendable eliminar las partículas de materia tanto como sea posible, un buen método es el empleo de filtros de cartucho de 5 μm .

En aquellas aplicaciones en las que la disolución de alimentación contenga pequeñas cantidades de cationes trivalentes o tetravalentes, tales como hierro, manganeso o torio, además de los iones que deben ser transferidos por las membranas, aquellos se deben de eliminar ya que pueden atacar a las cargas negativas fijadas a la resina de intercambio iónico de la membrana intercambiadora catiónica, de tal forma que por este camino se neutralizan, total o parcialmente, las cargas negativas y como consecuencia de ello se produce una disminución del número de transporte de los otros cationes y lógicamente, una disminución de su eficiencia culombiana [Lacey-1972 y Brunner-1990]. Además, también se puede producir una inversión de carga porque, en apariencia, los iones tetravalentes positivos se autoagregan a las cargas fijadas negativas de forma que al menos una de sus cargas positivas no esta neutralizada por las cargas negativas de la matriz. Dando como resultado una carga positiva neta sobre la membrana catiónica que se convierte, de esta forma, en una membrana de intercambio aniónico.

Por otra parte, si en el agua de alimentación se encuentran presentes pequeñas cantidades de iones de hierro y manganeso, y el pH es lo suficientemente alto, se forman hidróxidos insolubles de los mismos sobre la superficie de las membranas y dentro de las mismas, provocando un aumento de su resistencia a menos que sean secuestrados con agentes complejantes tales como el hexametáfosfato sódico. Por tanto, se recomienda la eliminación de las trazas de estos iones metálicos antes de que el agua de alimentación pase por la pila ED, mediante la oxidación, ajuste del pH y filtración con filtros de arena verde. Su concentración en las disoluciones de alimentación no debe superar las 0,05 ppm [Lacey-1972]. Además, puede ser recomendable para eliminar las trazas de algunos

metales pesados, el tratamiento de las mismas con H_2S o Na_2S y posteriormente proceder a su filtración.

Por último, si bien el pretratamiento del agua de alimentación en ED/EDR es menos severo que en Osmosis Inversa (OI), sin embargo, es muy recomendable si contiene: $Fe > 0,3 \text{ mg/l}$; $Mn > 0,1 \text{ mg/l}$; $H_2S > 0,3 \text{ mg/l}$; Cl_2 y turbidez $> 2 \text{ NTU}$ [Manual de Desalación de USAID-1980].

3.3. LIMITACIONES OPERATIVAS DE LOS PROCESOS ED

Como vimos anteriormente la polarización por concentración en las superficies de las membranas limita la densidad de corriente a la que puede operar un sistema ED [Davis-1972, Korngold-1984, Meller-1984, Hodgkies-1987 y Rubinstein-1990].

En un sistema ED/EDR la densidad de corriente se puede aumentar hasta que la corriente transferida por los iones exceda el número de iones disponibles para ser transferidos [Meller-1984], llegados a éste punto se alcanza la denominada **densidad de corriente límite**. Este límite es función de la velocidad del fluido en su recorrido a través de la pila, de los tipos de iones presentes y de la temperatura de la disolución de alimentación.

En el proceso ED/EDR todos los iones son transportados eléctricamente a través de las membranas, pero a la superficie de la membrana sólo llegan por transporte eléctrico la mitad del total de iones presentes en la disolución fluyente de alimentación, el resto llega a través de un proceso de difusión y convección. El proceso de transferencia iónica se realiza desde el compartimento de diluido al de concentrado, de la celda electrodiálítica, como consecuencia de ello, la concentración iónica de la disolución en la capa fina adyacente a la superficie de la membrana del compartimento de diluido disminuye progresivamente. A medida que la densidad de corriente aumenta, ésta disolución queda tan desprovista de iones que la resistencia eléctrica aumenta rápidamente, con el resultado de un aumento de tensión, que excede la caída de tensión de las moléculas de agua provocando su disociación en iones H^+ y OH^- ; cuando éste fenómeno ocurre se ha alcanzado el *umbral de polarización*. Apreciablemente se produce la transferencia de iones H^+ en el caso de las membranas catiónicas y OH^- en el caso de las aniónicas. La extensión del proceso de transferencia de ambos iones depende

de la relación de concentración de los iones H^+ con relación a los cationes en la superficie de las membranas aniónicas.

El proceso de polarización es gradual, aumentando conforme aumenta la tensión aplicada a la celda electrodialítica, teniendo lugar en los compartimentos de diluido. Cuando se hace significativa se produce la transferencia de iones OH^- a través de la membrana aniónica a la corriente de concentrado, detectándose un aumento del pH en ella, mientras que los iones H^+ que quedan en el compartimento de diluido, provocan una disminución del pH en dicha corriente. En general, se puede decir que los cambios de pH en alguna de las corrientes pueden ser indicativos de polarización.

Si se opera a densidades de corriente lo suficientemente elevadas como para producir la polarización, puede ocurrir que [Meller-1984]:

- La resistencia eléctrica de las membranas aumente, lo que implica un incremento del consumo eléctrico.
- El rendimiento de corriente disminuya, debido al transporte de iones H^+ y/o OH^- sin ser éste el objetivo de la operación.
- En la capa de polarización, el aumento de corriente no es significativo para la transferencia de iones.

Se puede aumentar la densidad de corriente límite si se incrementa la velocidad del fluido y/o la concentración de la disolución, así como, la temperatura del mismo.

En los sistemas comerciales ED/EDR, como ya vimos, se emplea un 70 – 80% de la i_{lim} como corriente de operación. Cuando se trabaja con aguas de muy baja concentración de STD se pueden emplear corrientes de operación mayores con relación a la densidad de corriente límite.

El grado de concentración que puede obtenerse viene limitado por la cantidad de agua que se transfiere a través de las membranas, junto con los iones, por ósmosis y electroósmosis [Huffman-1972]. Este flujo de agua depende en gran medida de la naturaleza de las membranas. En general, podemos decir que el número de mililitros de agua transportados por faraday, decrece con el aumento de la densidad de corriente, con el incremento de la concentración de la disolución y también, conforme disminuye el contenido en agua de las membranas [Lakshminarayanaiah-1965 y Lacey-1967].

Los procesos ED/EDR trabajan usualmente con unas disoluciones de alimentación cuyas concentraciones salinas hacen que las membranas no tengan una

selectividad iónica ideal. La desviación de éste comportamiento se mide por el **rendimiento de corriente** que es la relación entre los equivalentes de electrólito y los faradays de corriente pasados en el proceso. Un valor bajo del rendimiento de corriente implica una selectividad y concentración de salmuera bajas, así como, un producto más impuro y un mayor consumo energético. Su determinación se efectúa de la siguiente forma: llenando los tanques de alimentación y salmuera con una disolución de NaCl de 3 g/l y el de lavado de electrodos con otra de 10 g/l, se procede a su circulación por la pila a elevados caudales, a la vez que se la somete a un voltaje constante midiéndose la intensidad de corriente y la concentración de NaCl en el producto. El rendimiento o eficiencia de corriente se calcula por la expresión:

$$\eta_c = \frac{26,8QN_d}{NI}$$

donde Q, es la tasa de caudal de producto en m³/h, N_d, cantidad de sal eliminada en eq-g/m³, I, es la intensidad de corriente aplicada en A, y N, es el número de celdas electrodiálíticas de la pila.

Se obtienen rendimientos de corriente elevados cuando los números de transporte son altos, los coeficientes de difusión son bajos y se emplean membranas gruesas. Sin embargo, el número de transporte de las membranas intercambiadoras disminuye a medida que el grado de concentración del electrólito en contacto con ellas aumenta, como consecuencia de la disminución de la exclusión Donnan. Además, si el grado de concentración es elevado la tasa de retrodifusión aumenta debido a las grandes diferencias de concentración entre las disoluciones concentrada y diluida. En general para la desalación de agua salina se necesitan membranas de elevada capacidad de intercambio iónico [Nishiwaki-1972].

Si la disolución de alimentación, en algunos procesos de electromembrana, está demasiado concentrada en algunos iones, se puede exceder la solubilidad máxima de los mismos y originar su precipitación [Huffman-1972]. La acumulación de iones Ca⁺², STD y HCO₃⁻ en la corriente de concentrado puede producir la precipitación de CaCO₃ sobre la superficie de la membrana. El **Indice de Langelier (IL)**, indica la tendencia a la precipitación de un agua determinada y es la diferencia entre el pH real de la disolución y los pH a los que puede tener lugar la precipitación de CaCO₃ con la composición particular de los iones presentes; un IL positivo indica tendencia a la precipitación,

mientras que si es negativo no se produce ésta [Meller-1984]. Para disminuir el IL en un sistema determinado puede optarse por disminuir el porcentaje de sal eliminada, bajar el pH de la disolución o descender el porcentaje de recuperación de agua. El control de la precipitación del CaSO_4 que tiene una solubilidad ligeramente sensible al pH, se lleva a cabo por la limitación de la concentración de iones Ca^{+2} y SO_4^{-2} en la corriente de rechazo mediante la disminución del porcentaje de sal eliminada o del porcentaje de recuperación de agua. Este control es importante, por ejemplo, en la concentración electrodiálítica del agua del mar para suministrar salmueras para la industria cloro-alkali, la formación de precipitados de CaSO_4 en los compartimentos de concentrado limita el grado de concentración que se puede obtener. El problema se suele resolver con el desarrollo de membranas intercambiadoras que permitan la transferencia de iones Cl^- y Na^+ con preferencia a Ca^{+2} y SO_4^{-2} . En consecuencia, las membranas selectivas a un solo ion deben utilizarse cuando el grado de concentración que se puede alcanzar es limitado.

En los dos casos anteriores, también puede considerarse la alternativa de la adición de agentes secuestrantes a la corriente de alimentación o de desecho.

Las sustancias presentes en el agua de alimentación que puedan producir la **oxidación de las membranas**, tales como el ácido nítrico y los halógenos, se deben de eliminar o inactivarse ya que la mayoría de las membranas intercambiadoras son atacadas por los agentes oxidantes fuertes [Lacey-1972]. Las membranas de intercambio aniónico basadas en polímeros de estireno-divinilbenceno, cuando se emplean en el tratamiento de aguas superficiales o residuales, tienen muy poca resistencia al cloro libre presente en la disolución de alimentación [Elyanow-1994], para solucionar éste problema se han desarrollado membranas intercambiadoras con base acrílica que toleran concentraciones del orden de 10 mg/l. Aunque, por seguridad de operación, se trabaja con concentraciones no superiores a 0,5 mg/l.

Además de las limitaciones técnicas consideradas anteriormente, existe una limitación económica en cuanto al grado de eliminación de iones permisible en algunos procesos de electromembrana. Como la concentración de electrólito en la corriente de desmineralizado disminuye, la resistencia eléctrica de la disolución aumenta, aumentando las pérdidas energéticas (como ya vimos), necesitándose entonces un aumento de energía excesivo para efectuar el vaciado adicional de la disolución, con lo cual y debido al alto coste energético, puede hacer el proceso no competitivo con respecto a otras técnicas.

3.4. CRITERIOS GENERALES PARA EL DISEÑO DE PILAS ED

El diseño final de una pila ED/EDR es un compromiso entre una serie de criterios que entran en conflicto. Algunos autores proponen criterios para el diseño que podríamos considerar generalmente como [Wilson-1960, Schaffer-1960, Lacey-1969, Huffman-1972 y Meller-1984]:

3.4.1 Criterio Mecánico

- 1º) Se debe de emplear la máxima cantidad de área de membrana para el proceso de desmineralización, ya que el coste de las membranas constituye un apartado importante en el coste total de una pila ED. Ello exige que se inutilice la menor cantidad posible de área de membrana en el sellado de bordes y en los dispositivos de distribución de la disolución.
- 2º) Las pilas ED deben permitir un montaje y desmontaje rápido y fácil. Las dimensiones de las membranas deben limitarse a un tamaño tal que puedan ser manipuladas con facilidad por una o dos personas. Así los componentes se deben diseñar de forma que la posibilidad de ensamblamiento incorrecta sea mínima.
- 3º) El material de las juntas deberá tener una compresión por atornillado despreciable para prevenir la distorsión de las mismas y el consiguiente desalineamiento de los canales por los que circulan las disoluciones en la pila. Las juntas, sin embargo, deben ser capaces de sellar con poca fuerza de compresión, con el fin de que se requiera un bajo costo en el empleo de abrazaderas. Existen varias alternativas para las juntas:
a) juntas duras sin distorsión, para pequeñas variaciones de espesor; b) juntas duras sin distorsión en las caras elásticas; c) juntas duras sin distorsión, similares a las juntas tóricas.
- 4º) El diseño de la distribución de la disolución para cada corriente deberá asegurar la igualdad en la distribución de la disolución a través de cada compartimento. Algunas pilas ED comienzan bien su funcionamiento, pero posteriormente fallan con el tiempo debido a la compresión y torsión de los dispositivos distribuidores de la disolución. Los canales de distribución de la disolución no deben ser bloqueados con facilidad por las partículas de la disolución que se va a tratar.
- 5º) Las ventanas de los espaciadores deberán tener puntos de soporte muy poco separados de manera que el “flujo muerto” en las membranas, la torsión y la distorsión

dentro de los compartimentos de la disolución sea el mínimo posible. Además deben tener la mayor apertura posible en la dirección perpendicular a las caras de las membranas, de forma que el área de membrana sea la máxima utilizable y la resistencia eléctrica la menor posible. Su resistencia hidráulica deberá de ser la mínima posible en la dirección del flujo de la disolución para disminuir al máximo la energía necesaria para el bombeo de las mismas a través de los compartimentos que están entre las membranas.

- 6º) Las juntas y las ventanas de los espaciadores deberán de ser planas y estar situadas en un plano de forma que las membranas no se doblen ni se distorsionen. Esto permite el empleo de membranas frágiles o rígidas, así como también, el de flexibles.
- 7º) Las placas finales de las pilas que sujetan las membranas, y los marcos de los espaciadores que están entre ellas transmitiendo la fuerza necesaria para el sellado de los compartimentos evitando las pérdidas de disolución, deben ser fuertes y rígidas. Esto es importante cuando se trata de pilas ED grandes donde la deflexión (flexión) de las vigas o la inclinación de las placas finales (alabeo) puede dar lugar a una presión insuficiente sobre algunas de las partes ensambladas como por ejemplo las membranas, los espaciadores o las juntas.

3.4.2 Criterio Hidráulico

- 1º) En cada uno de los compartimentos de la pila es esencialmente necesaria una distribución paritaria de las disoluciones que se van a tratar sobre la anchura de cada compartimento. Cuando los compartimentos son estrechos se puede introducir la disolución por un solo punto de los mismos, pero cuando son anchos, si se introduce de esta forma, puede dar lugar a la aparición de capas de fluido en régimen estacionario, para evitar esto, la introducción del fluido debe hacerse de forma tangencial por varios puntos de los compartimentos.
- 2º) La velocidad de la disolución deberá ser igual en todos los puntos interiores de un compartimento. Para lograr esto, deben tener todos un espesor uniforme y la resistencia hidráulica de las ventanas espaciadoras debe serlo también.
- 3º) Para que la velocidad de la disolución en todos los compartimentos sea la misma se debe asegurar un buen alineamiento de los orificios que forman las conducciones de fluido de entrada y de salida de los compartimentos para que la caída de presión

hidráulica en los conductos de suministro sea baja. También, todos los canales de disolución entre los conductos y los compartimentos individuales deberán tener la misma resistencia hidráulica, al igual que todas las ventanas de los espaciadores de todos los compartimentos, o bien, las resistencias de los canales de disolución deberán ser mayores en relación con la de los compartimentos de forma que los flujos en los mismos estén controlados por las resistencias de los canales de disolución.

- 4º) Las mallas espaciadoras empleadas para sujetar las membranas, deberán propiciar el mezclado de la disolución de una y otra cara de la membrana con el resto de la disolución de cada compartimento, cuando sean bombeadas las disoluciones a través de los mismos. Sería deseable un mezclado lo mas efectivo posible en orden a mantener una capa muy fina (capa límite) sobre la superficie de las membranas.
- 5º) Es importante que exista una pequeña caída de presión total a lo largo de la pila ED para minimizar el requerimiento energético de bombeo y la presión interna dentro de la pila, de forma que se evite el arqueado de las juntas y el hinchado de los compartimentos.

3.4.3 Criterio Eléctrico

- 1º) Las pérdidas de corriente en las disoluciones que atraviesan los conductos deberán ser pequeñas. Para conseguir que las pérdidas de corriente sean bajas, la resistencia de la disolución den los conductos deberá ser alta y su sección transversal pequeña. Esto está en conflicto, como se vio anteriormente, con la necesidad de que haya áreas transversales, o áreas de paso de fluido, grandes para obtener resistencias hidráulicas bajas.
- 2º) Los canales de disolución que están entre los conductos y los compartimentos individuales, también deben tener resistencias eléctricas elevadas. De esta forma se intenta que las áreas transversales de los canales de disolución sean pequeñas, y coincide con la necesidad, apuntada antes, de que en los canales de disolución debe haber resistencias hidráulicas altas.

Todos los criterios vistos anteriormente no son excluyentes entre sí, y dependiendo de las necesidades de cada caso, primarán unos sobre otros. Como es lógico de todos ellos se pueden derivar una gran variedad de plantas ED.

3.5. TIPOS BASICOS DE PILAS ED

La mayoría de las pilas se pueden incluir dentro de uno de los dos tipos básicos siguientes: Pilas de Caminos Tortuosos (“*tortuous-path*”) o Pilas de Láminas de Fluido (“*sheet-flow*”). Esta designación se debe al tipo de espaciador por el que fluye la disolución en los compartimentos de la pila.

3.5.1 Pilas de Caminos Tortuosos

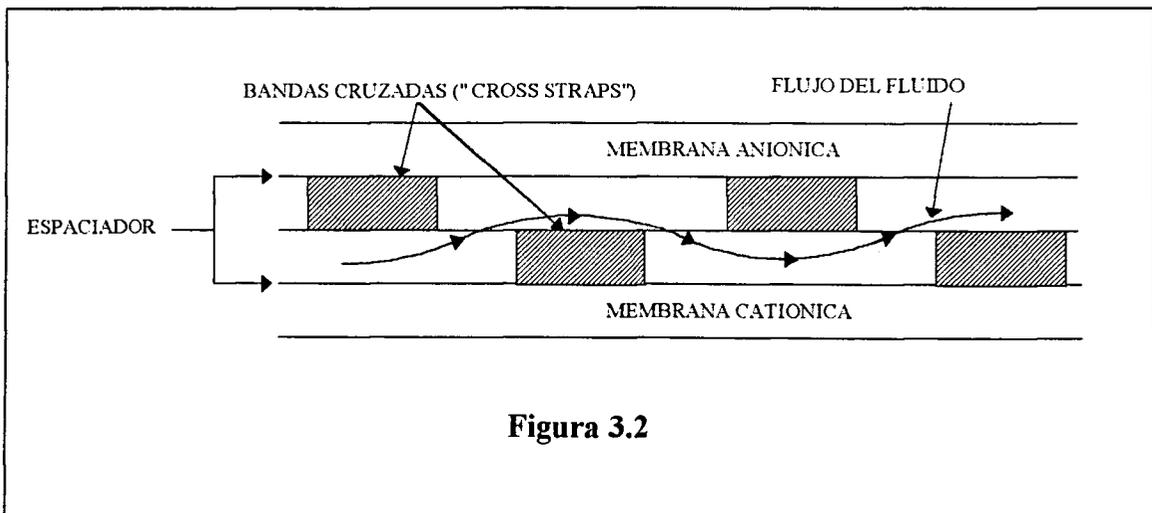
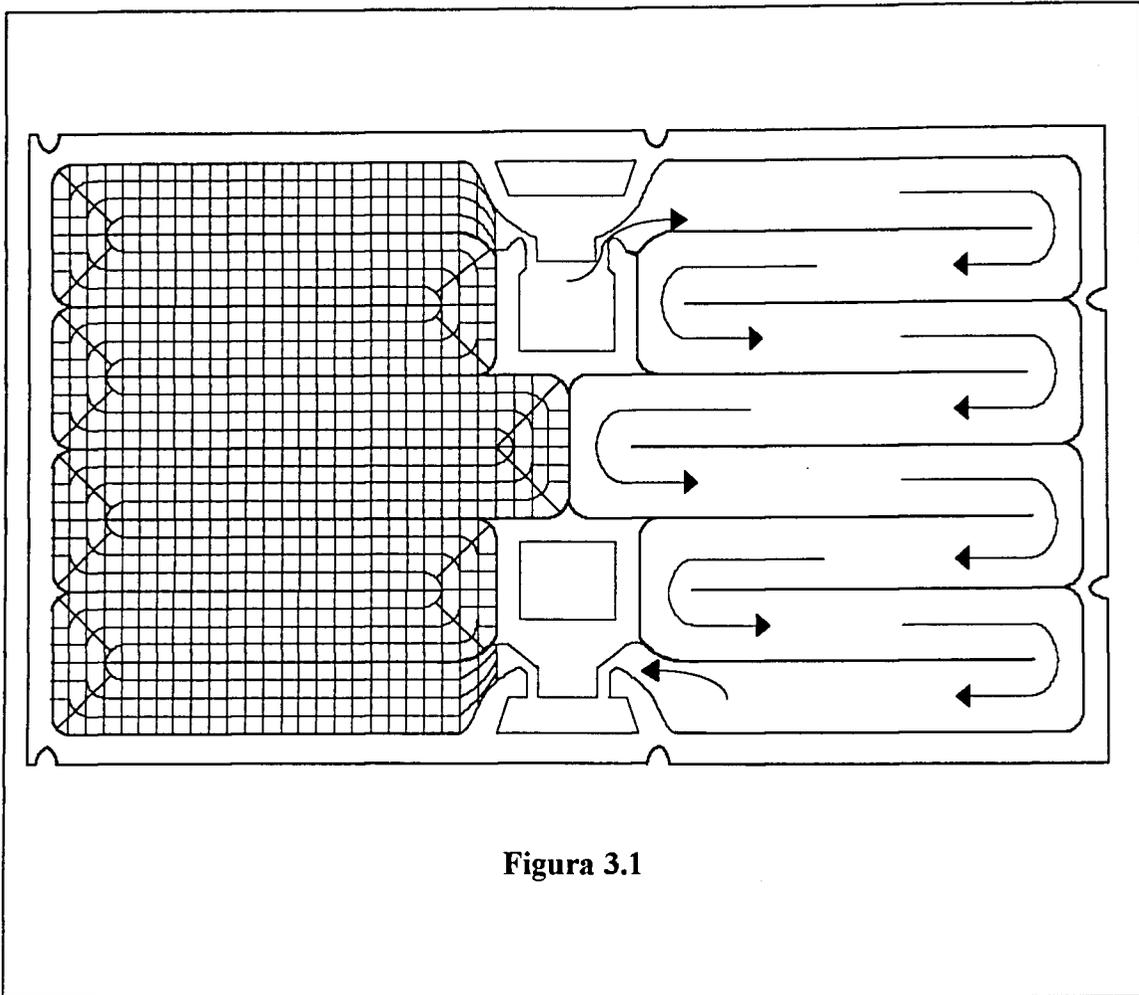
En el tipo de caminos tortuosos la disolución fluye por un canal largo y estrecho, como se muestra en la Figura 3.1, que da varios giros de 180° entre la entrada y la salida de la disolución en el compartimento. En la mitad izquierda del dibujo se observan los canales individuales y las bandas cruzadas (“*cross-straps*”) que se emplean para promover turbulencia, mientras que en la otra mitad se han omitido para poder mostrar mejor el camino del líquido a través del canal. La razón entre la longitud del canal y su anchura es elevada, usualmente mayor de 100 : 1. La velocidad de flujo de la disolución en este tipo de pilas es de 0,15 a 0,50 m.s⁻¹ y la caída de presión de 2 a 3 bares [Strathmann-1992].

Las bandas cruzadas, si bien parece que obstruyen el paso de fluido, sin embargo viendo su sección transversal, como podemos observar en la Figura 3.2, sólo tienen una capa de grosor, y de esta manera forzarán a que el agua fluya por abajo y arriba del compartimento. Esta disposición causa turbulencias en la corriente, permitiendo un flujo eléctrico más elevado por unidad de área, y por tanto un uso más eficiente de la misma en la pila.

3.5.2 Pilas de Láminas de Fluido

En el tipo de láminas de fluido la disolución fluye a través del compartimento como una lámina de líquido, como se muestra en la Figura 3.3

Normalmente tiene el mismo número de entradas que de salidas de líquido. La relación entre la longitud del canal de disolución y su anchura es mucho menor que la anterior (alrededor de 2 : 1). La velocidad de la disolución es de 0,05 a 0,10 m.s⁻¹ y la caída de presión es de 1 a 2 bares [Strathmann-1992].



En las pilas del primer tipo las mallas de los espaciadores no necesitan soportar a las membranas debido a la delgadez de los canales y a la naturaleza rígida de las membranas usadas. Pequeñas tiras cruzadas atraviesan de forma tangencial los canales de disolución dando soporte a las membranas y actuando como promotoras de turbulencia para la disolución que va fluyendo por los canales, provocando la mezcla de las disoluciones desmineralizada o concentrada de las proximidades de la superficie de las membranas con el resto de sus respectivas disoluciones, reduciéndose así el espesor de las capas límite de las mismas.

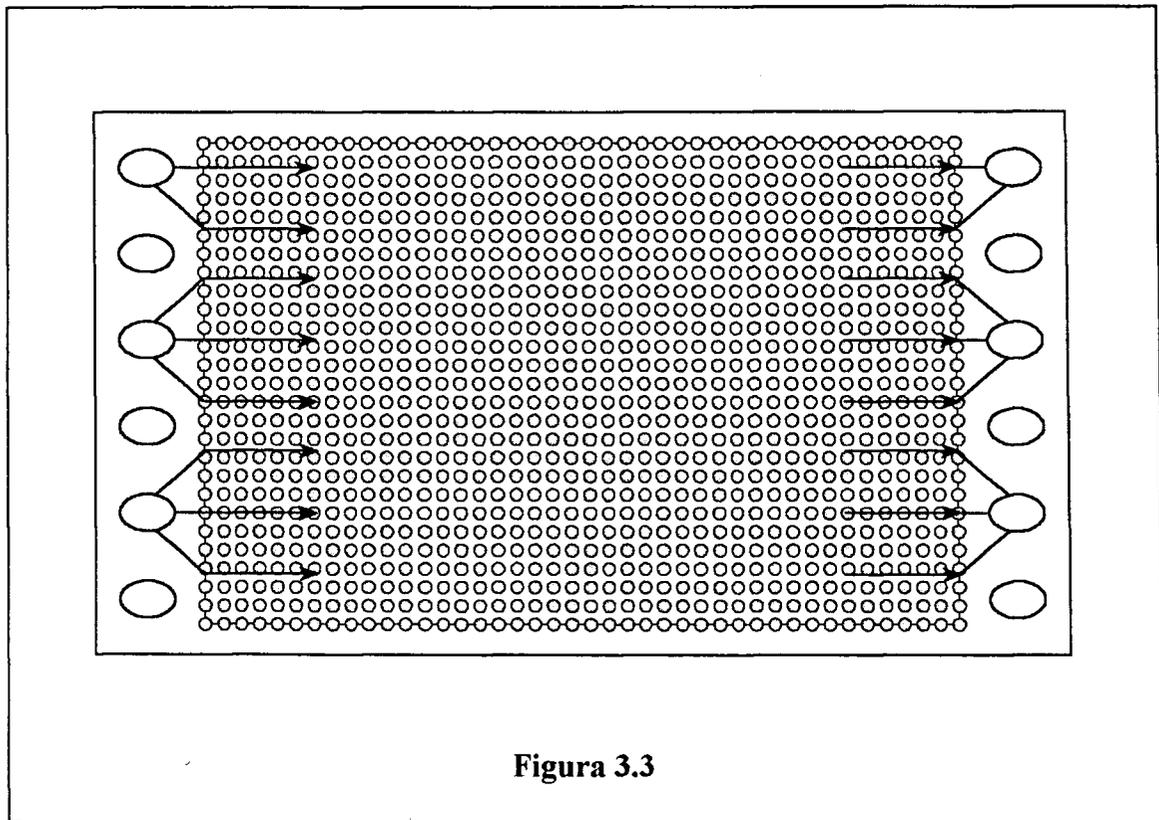


Figura 3.3

Las mallas de los espaciadores que se emplean en las pilas del segundo tipo realizan las dos funciones de soporte de las membranas y de promotoras de turbulencia de la disolución que va fluyendo.

Aunque algunas membranas se pueden emplear en los dos tipos de pilas ED, las propiedades físicas o mecánicas óptimas difieren para los dos tipos de pilas [Huffman-1972 y Meller-1984]. Las membranas empleadas en las del primer tipo deben ser suficientemente rígidas como para soportar por si mismas la anchura del canal de flujo de disolución. Las membranas que son muy flexibles o que se dilatan o acortan, usualmente

no son útiles para este tipo de pilas porque se pueden colapsar impidiendo la consecución de una distribución equitativa de la velocidad de flujo en todos los compartimentos de la pila.

Las membranas para las pilas del segundo tipo pueden ser más flexibles que las anteriores y consecuentemente más delgadas, debido al soporte provisto por las mallas espaciadoras. Las tomas de entrada y de salida de algunas de estas pilas no se encuentran en el mismo plano de la membrana, y por ello requieren el empleo de membranas flexibles en orden a obtener un sellado satisfactorio de los caminos de la disolución [Huffman-1972 y Meller-1984].

3.6. PILA ED

El bloque básico de construcción de un sistema ED es la pila de membranas. En éste apartado veremos las características de la misma.

3.6.1 Características Físicas

Si el depósito multicompartimental de la Figura 2.2 del capítulo anterior se gira 90°, obtenemos la orientación estándar de una pila de membranas. En un examen más detenido de la misma, se observa una repetición de las membranas catiónicas y aniónicas. Los espacios entre ellas representan los caminos por donde fluyen las corrientes de desmineralizado y concentrado, canalizadas por unos separadores de plástico que se llaman espaciadores de flujo de agua desmineralizada y concentrada, respectivamente. Estos espaciadores están hechos de polietileno de baja densidad y su disposición en la pila es tal que recogen todas las corrientes de las canalizaciones de desmineralizado y de concentrado separadamente.

Se forma así una sección repetitiva llamada celda electrodiálítica que está constituida por:

- La membrana de transferencia catiónica.
- El espaciador de flujo de agua desmineralizada.
- La membrana de transferencia aniónica.
- El espaciador de flujo de agua concentrada.

Una pila de membranas típica puede contener de 300 a 500 celdas electrodiálíticas. La Figura 3.4 muestra el flujo de las dos corrientes a través de una pila con seis etapas hidráulicas y dos eléctricas.

Una corriente entra en la pila y fluye, en paralelo, sólo a través de los compartimentos desmineralizantes, mientras que la otra corriente entra en la pila y fluye en paralelo solamente a través de los compartimentos que se concentran. Como se puede apreciar, el agua circula tangencialmente a la superficie de las membranas y no a través de las mismas, los iones se transfieren eléctricamente a través de las membranas desde la corriente desmineralizada a la concentrada bajo la aplicación de un potencial C.C.

El agua de los tres compartimentos de electrodo no se mezcla con las corrientes de desmineralizado y concentrado, y a la salida de la pila se recoge en una única corriente que se envía a un depósito desgasificador para ventilar los gases producidos en las reacciones electródicas.

Podemos ver también las tres placas, dos en los extremos y una central, que son bloques de acero que se emplean junto con barras transversales que van provistas de unas tuercas para ser atornilladas, y así, poder comprimir la pila entera cerrándola herméticamente, de esta forma, se evitan las filtraciones por los laterales de la misma y se facilita el que las corrientes discurran a través de los espaciadores, como vemos en la Figura 3.5.

De esta manera hemos visto de una forma general el flujo de agua a través de la pila y los elementos principales de ella. Ahora veremos con mas detalle algunos de sus elementos funcionales.

3.6.2 Membranas

En la pila de la Figura 3.5 se distinguen tres tipos de membranas, todas ellas homogéneas, en las que los lugares donde se produce el intercambio iónico están uniformemente distribuidos a su través:

a) Membranas Catiónicas

Que son básicamente resinas de intercambio catiónico proyectadas en forma de hoja, con un espesor de unos 0,5 mm. Se caracterizan por ser esencialmente impermeables al agua bajo presión, conducir la corriente eléctrica y transferir solamente cationes.

b) Membranas Aniónicas

Que son unas resinas de intercambio aniónico, también proyectadas en forma de hoja y con un espesor de 0,5 mm aproximadamente. Se caracterizan por ser esencialmente impermeables al agua bajo presión, conducir la corriente eléctrica y transferir solamente aniones.

Ambas membranas están situadas dentro de cada una de las celdas electrodiálíticas de las etapas hidráulicas de la pila. Suelen distinguirse por su color, ámbar para la catiónica y blanco para la aniónica.

c) Membranas Catiónicas Gruesas

Que tienen las mismas propiedades que las normales pero con un espesor de 1,0 mm con el fin de soportar mayores diferencias de presión. Se emplean en los compartimentos de los electrodos y como membrana de separación de etapas hidráulicas. En la Figura 3.4 aparecen antes y después de cada etapa hidráulica.

Todas las membranas están reforzadas con una tela de fibra sintética, son translúcidas y de superficie uniformemente plana con una textura suave. Los detalles referentes a su estructura, composición química y propiedades ya se expusieron en el capítulo anterior.

3.6.3 Espaciadores

Son los encargados de separar las membranas y proporcionar un camino para el fluido circulante.

Los espaciadores están formados por dos capas de polietileno de baja densidad, con un espesor de 1 mm aproximadamente, tienen forma rectangular con cuatro orificios, situados dos en una esquina de la parte inferior y los otros dos en la esquina superior diagonalmente opuesta a aquella, que se corresponden con los que tienen las membranas dispuestos de la misma forma. Cuando la pila está ensamblada de forma apropiada, los orificios de los espaciadores y de las membranas forman conductos verticales a lo largo de la misma. El agua circula por un espaciador, que en esta pila es del tipo de caminos tortuosos, entre las dos membranas a través de los canales que están conectados con los orificios. De los cuatro orificios que tienen los espaciadores solo están conectados por los canales dos diagonalmente opuestos, de forma alternativa, es decir, dos de un

espaciador y los otros dos del siguiente, y así sucesivamente, de esta forma permiten que el agua sea canalizada de forma selectiva entre las membranas para formar dos corrientes separadas, de flujo desmineralizado y de concentrado, a lo largo de toda la pila.

3.6.4 Electrodo y Compartimentos de Electrodo

Es necesario la colocación de dos electrodos entre cada etapa eléctrica, que a su vez puede contener varias etapas hidráulicas. En general, son de niobio o titanio recubiertos con un baño de platino y su aspecto puede variar de acuerdo con su posición en la pila y con el tipo de la misma, a veces también se emplea el grafito.

Los electrodos metálicos situados en los extremos y centro de la pila se emplean para conducir la C.C. a través de ella. En éste caso son de titanio recubierto con un baño de platino. La vida de un electrodo depende generalmente de la composición iónica de la corriente de lavado de electrodos y del amperaje por unidad de área del mismo. En general, amperajes altos y aguas con elevado contenido en cloruros, o bastante sucias, tenderán a acortar la vida de los electrodos.

Los compartimentos de electrodos se sitúan junto a los electrodos y están formados por el electrodo, un espaciador de flujo de electrodo y una membrana catiónica gruesa. El grosor de un espaciador de electrodo es unas seis veces mayor que el espaciador normal de doble capa, es decir de unos 3 mm, lo que posibilita que fluya un volumen mayor de agua por los electrodos reduciéndose su ensuciamiento y obstrucción. La membrana catiónica gruesa se emplea para soportar la pequeña presión diferencial que se mantiene entre la corriente de electrodos (aproximadamente 0,14 atm (2 psi) más baja) y las corrientes de fluidos principales en la pila ED. Cada espaciador de electrodos junto con la membrana catiónica gruesa forman un compartimento independiente, donde el fluido que circula por el no se mezcla con el del resto de los compartimentos de la pila. El fluido del compartimento anódico contiene gas O_2 e iones H^+ , y si el agua tiene cloruros, gas Cl_2 , mientras que el fluido del compartimento catódico contiene gas H_2 e iones OH^- [Mason-1959]. Los iones H^+ , reducen el pH del agua en éste compartimento, creando un entorno ácido. Los iones OH^- , aumentan el pH del agua en éste compartimento, creando un entorno básico. Al salir de la pila ED, las corrientes de electrodos se envían a un separador de gases para la eliminación de éstos, pudiéndose recircular si procede.

Diagrama de Flujo de una Pila de Electrodiálisis con Dos Etapas Eléctricas y Seis Etapas Hidráulicas

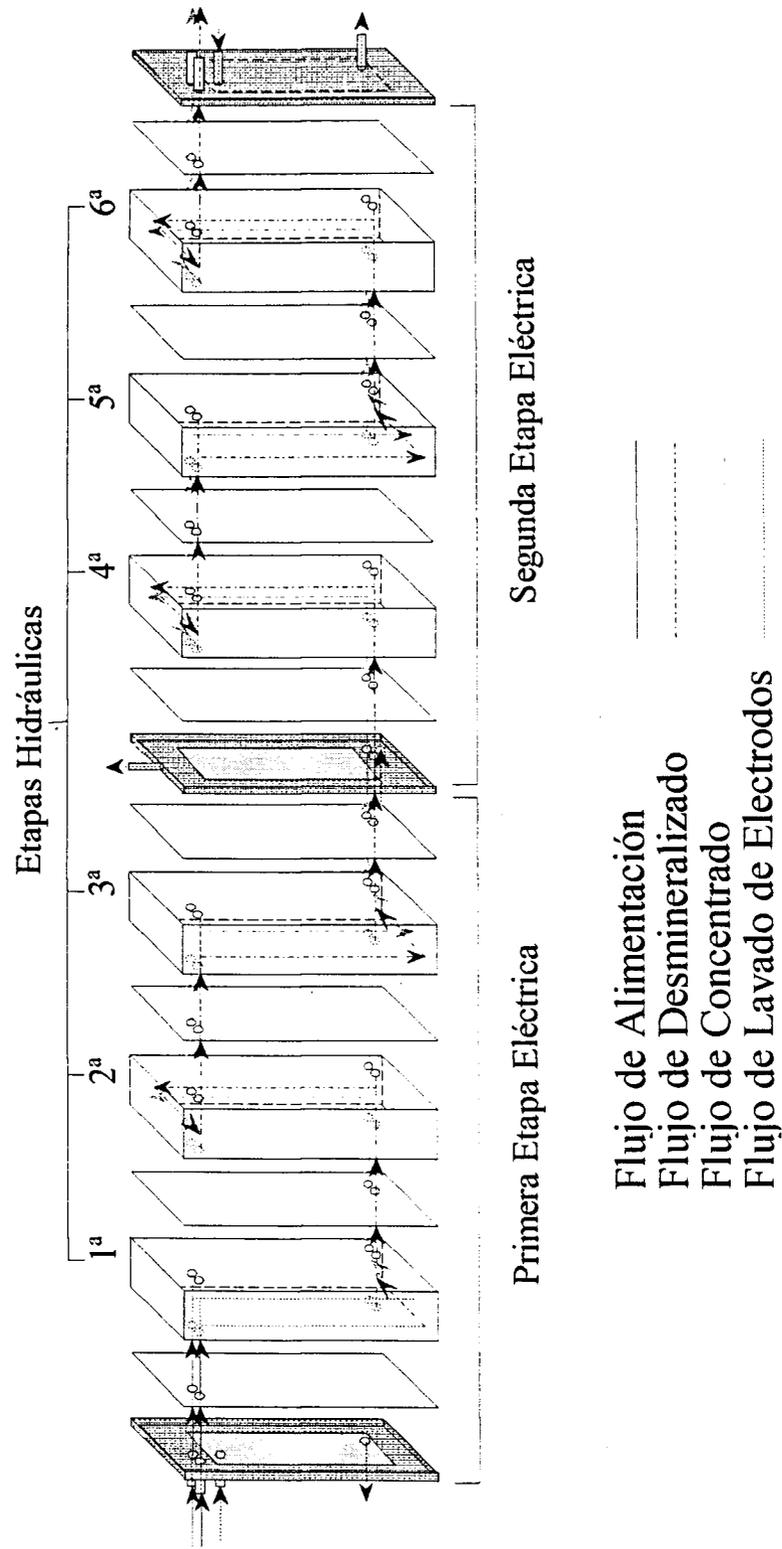
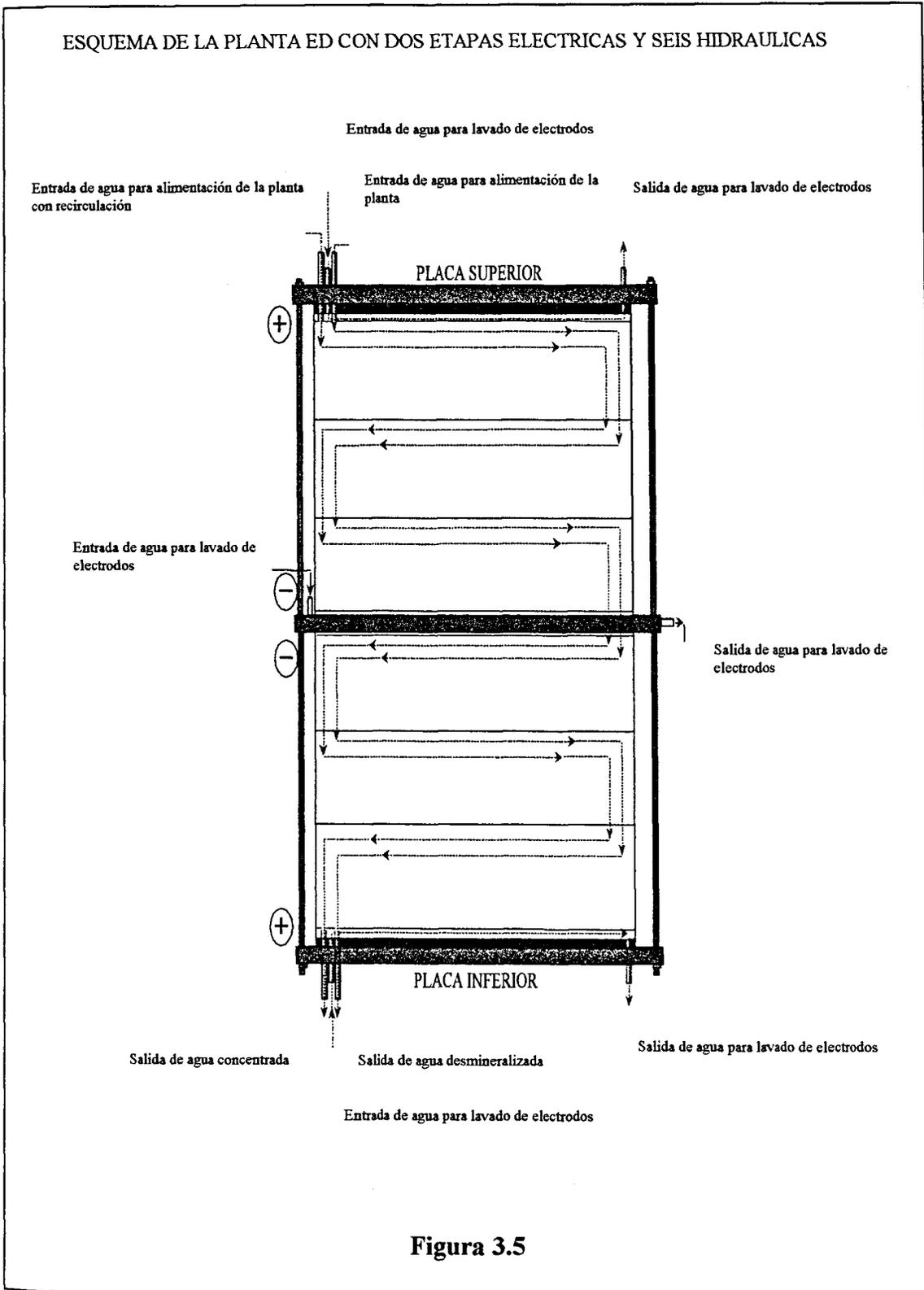


Figura 3.4



3.7. CONSIDERACIONES DE DISEÑO EN UNA PILA ED

3.7.1 *Tipos de Etapas en una Pila ED*

Cada planta ED está diseñada según las necesidades concretas de cada aplicación. La capacidad de la planta, es decir la cantidad de agua tratada que se necesita, determina el tamaño de la instalación (bombas, tuberías, pila ED, etc.). La fracción de sal que se elimina fija la configuración de la pila ED.

La forma en que se disponen las membranas dentro de la pila configuran las llamadas etapas. Su propósito es proporcionar suficiente área de membrana y tiempo de retención para eliminar la fracción de sal especificada de la corriente de desmineralizado. Se emplean dos tipos de etapas: etapa hidráulica y etapa eléctrica. En una pila con una sola etapa eléctrica y otra hidráulica, cada incremento de masa de agua realiza un paso a través de la superficie de membrana, el cual consiste en entrar, en fluir a través de un espaciador de flujo de agua entre dos membranas y salir a través del orificio de salida.

a) Etapa Hidráulica

Cada etapa hidráulica está constituida por un conjunto de celdas electrodiálíticas que están separadas del resto de las demás etapas por dos membranas catiónicas gruesas que poseen solamente dos orificios, situados en una de sus esquinas, de tal forma que si la membrana catiónica que empieza la etapa los tiene en una esquina de la parte superior, la que cierra la etapa los tiene en la esquina diagonalmente opuesta de la parte inferior. Así se consigue el efecto que podemos ver en la Figura 3.4. Estas membranas separadoras de etapas, sin embargo, puesto que realizan las mismas funciones de transferencia iónica que las normales, se incluyen como uno de los componentes de la celda electrodiálítica. La eliminación de sal a partir de un determinado volumen de agua es directamente proporcional a la corriente, e inversamente proporcional al caudal a través de la celda electrodiálítica. Corrientes elevadas serán capaces de transferir mayores cantidades de sal, mientras que, caudales elevados transferirán menores cantidades de sal debido al menor tiempo de retención en la pila ED/EDR. Normalmente la cantidad máxima de sal eliminada en una etapa hidráulica es de un 55 a 60%, siendo los valores normales de diseño del 40 al 50% [Meller-1984]. Para aumentar la cantidad de sal que se extrae de la pila ED, se deben incorporar otras etapas hidráulicas

adicionales. En plantas en donde se necesitan capacidades elevadas, las nuevas etapas hidráulicas se añaden en serie para conseguir la pureza de agua deseada.

b) Etapa Eléctrica

Cada etapa eléctrica está constituida por una serie de celdas electrodiálíticas, dispuestas en serie, que están contenidas entre un par de electrodos (ánodo y cátodo), y por tanto por ellas circula la misma intensidad de corriente. Como podemos ver en la Figura 3.4, puede haber varias etapas hidráulicas contenidas dentro de una misma etapa eléctrica, y una misma pila ED puede tener varias etapas eléctricas, dispuestas en serie, cada una controlada por una intensidad de corriente independiente de las demás. Con las etapas eléctricas se consigue una flexibilidad del diseño de la planta, proporcionando niveles máximos de eliminación de sal a la vez que se evita la polarización y las limitaciones de presión hidráulica.

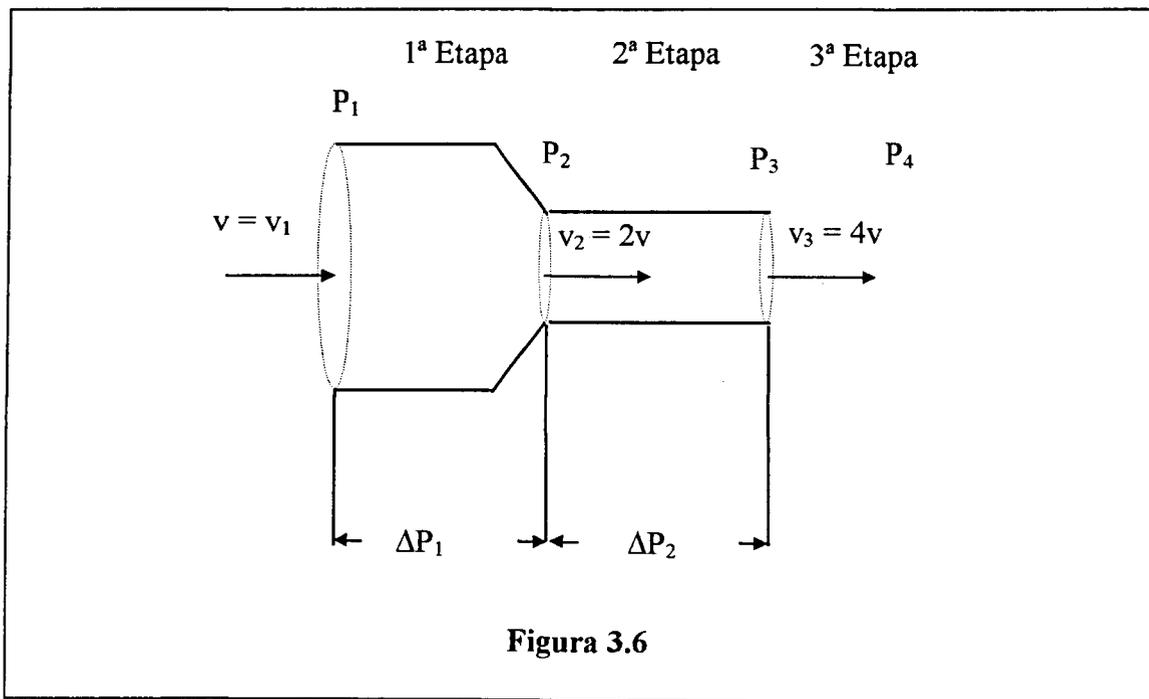
Para ilustrar la necesidad de los dos tipos de etapas, veamos un ejemplo numérico: supongamos que se tiene un agua de alimentación de concentración 2000 ppm y que queremos un agua producto de concentración 250 ppm, con una sola etapa eléctrica. Si admitimos que en cada etapa hidráulica se eliminan el 50% de sales, se necesitan 3 etapas,(Figura 7(a)). De esta forma, se obtiene en cada etapa eléctrica las salinidades que se indican en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1

Etapa Hidráulica	ppm a la entrada	ppm a la salida	ppm eliminadas
1 ^a	2000	1000	1000
2 ^a	1000	500	500
3 ^a	500	250	250

Como todas las etapas hidráulicas están dispuestas en una sola etapa eléctrica, el transporte eléctrico es el mismo para cada una de las etapas hidráulicas que se asocian y en consecuencia, la cantidad de sal eliminada por celda electrodiálítica permanecerá constante, lo que requiere que la velocidad de flujo por celda electrodiálítica se duplique al pasar de una etapa a la siguiente. Como el caudal total (Q) es el mismo en cada etapa, el aumento indicado de velocidad se consigue reduciendo el número de celdas a la mitad de su etapa inmediatamente anterior. Así, si tenemos para la primera etapa N celdas electrodiálíticas, para la segunda tendremos N/2, y para la tercera N/4.

Ahora bien, con esta disposición aparece un problema de tipo hidráulico, y es que disminuyendo el número de celdas electrodiálíticas en una etapa hidráulica, y consecuentemente, provocando un aumento de la velocidad de flujo en esa etapa, se produce un aumento de la caída de presión en la misma. Supongamos por ejemplo, que la presión de entrada a la pila sea de 50 psi (3,4 bares), y la primera etapa hidráulica tiene 200 celdas electrodiálíticas. Si se desprecian las pérdidas energéticas debidas a los efectos frictivos, y se supone que el líquido fluye en régimen laminar, la aplicación del Teorema de Bernuilli, para las tres etapas, permite escribir (ver Figura 3.6) [Ibáñez-1997]:



1ª Etapa:

$$\left. \begin{aligned} P_1 - P_2 &= \frac{l}{2} \rho (v_2^2 - v_1^2) \\ v_1 &= v ; v_2 = 2v \Rightarrow \Delta v_1^2 = 3v^2 \end{aligned} \right\} P_1 - P_2 = \Delta P_1 = \frac{3\rho v^2}{2}$$

2ª Etapa:

$$\left. \begin{aligned} P_2 - P_3 &= \frac{l}{2} \rho (v_3^2 - v_2^2) \\ v_2 &= 2v ; v_3 = 4v \Rightarrow \Delta v_2^2 = 12v^2 \end{aligned} \right\} P_2 - P_3 = \Delta P_2 = \frac{12\rho v^2}{2} = 4\Delta P_1$$

3ª Etapa:

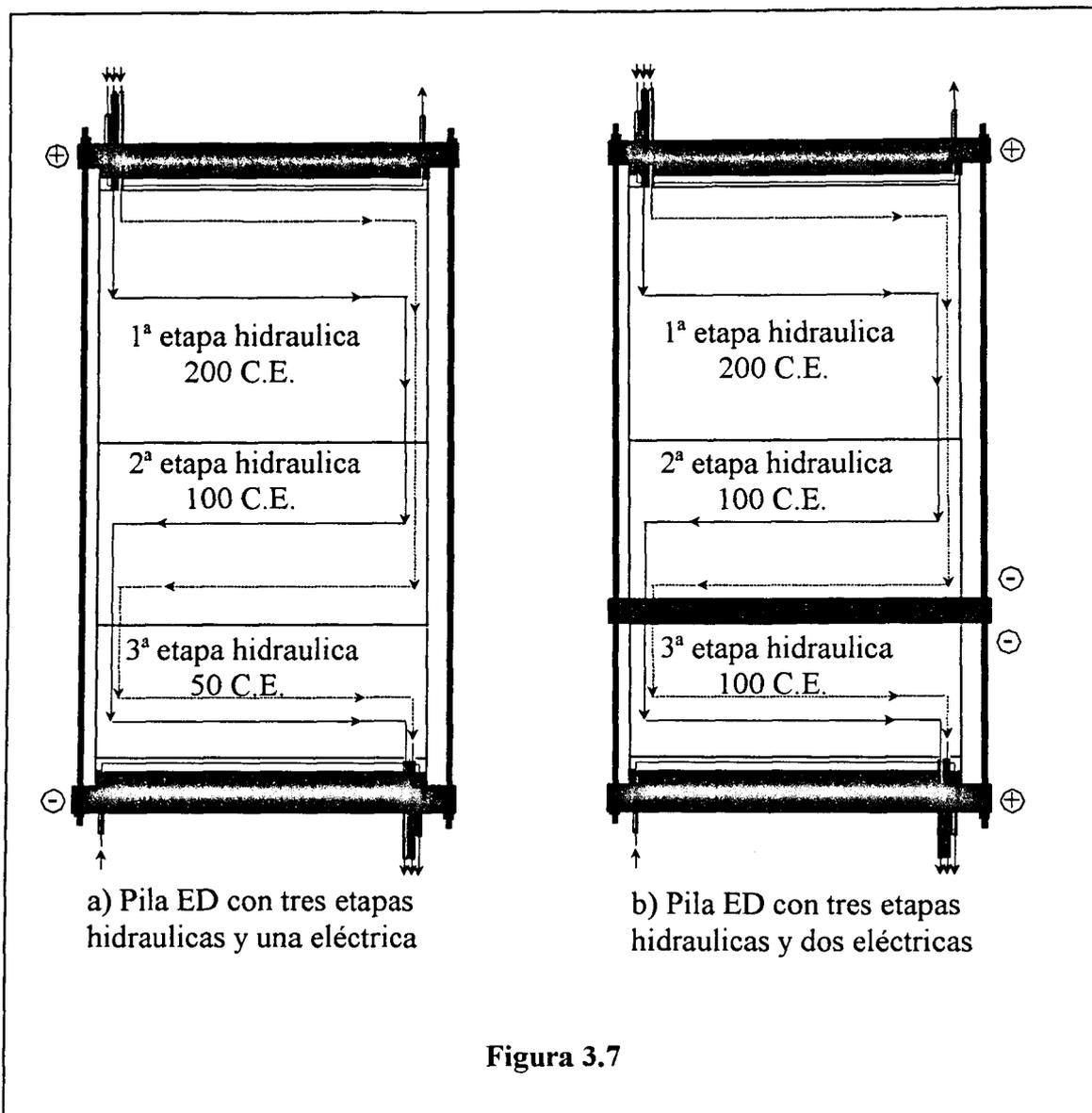
$$\left. \begin{aligned} P_3 - P_4 &= \frac{l}{2} \rho (v_4^2 - v_3^2) \\ v_3 &= 4v ; v_4 = 8v \Rightarrow \Delta v_3^2 = 48v^2 \end{aligned} \right\}$$

$$P_3 - P_4 = \Delta P_3 = \frac{48 \rho v^2}{2} = 4 \Delta P_2 = 16 \Delta P_1$$

Así pues, si se necesitan 5 psi (0,34 bares), para hacer fluir un cierto volumen dado de agua V, por la primera etapa, para la segunda etapa, (100 celdas electrodiálíticas), la velocidad de flujo se incrementa en un factor de 2, doblando el flujo por unidad de tiempo, y aumentando la caída de presión en la etapa a 20 psi (1,36 bares). Para la tercera etapa, con sus 50 celdas electrodiálíticas, la presión necesaria será de 80 psi (5,44 bares) para que pase el mismo volumen de agua V. La caída total de presión en la pila es de: $5 + 20 + 80 = 105$ psi o 7,14 bares, con lo que se excede el límite de presión de entrada a la planta.

Para evitar esto se añade una nueva etapa eléctrica, ver Figura 3.7(b), de modo que las dos primeras etapas hidráulicas estarán contenidas en una misma etapa eléctrica, por la que circula una intensidad de corriente I_1 , y la tercera etapa hidráulica en la nueva etapa eléctrica, por la que circulará una intensidad de corriente I_2 , menor que I_1 . A esta etapa se le pueden añadir más celdas electrodiálíticas para reducir la caída de presión a un nivel aceptable. Siguiendo con el ejemplo anterior, si colocamos 100 celdas electrodiálíticas a la tercera etapa, en vez de las 50 que tenía antes, la caída de presión será de 20 psi (1,36 bares). Para la caída de presión de la pila tendremos: $5 + 20 + 20 = 45$ psi o 3,06 bares, lo que está dentro del límite de entrada a la pila.

El concepto de etapa nos da una gran flexibilidad en el diseño de una pila ED con componentes estándar. Así, si se necesitase un porcentaje mayor de desmineralización se instalarían etapas suficientes para obtenerlo. Además en plantas que han estado operando durante algún tiempo, se pueden añadir etapas adicionales para obtener el rendimiento deseado, por ejemplo, si nos encontramos con un acuífero salobre, cuya salinidad aumenta con el tiempo, se pueden añadir más etapas, de los dos tipos si es necesario, para obtener el mismo rendimiento que teníamos cuando la salinidad era menor.



3.7.2 Caída de Presión / Espaciadores de Flujo

La caída de presión en una pila de membranas, es la suma de todas las caídas de presión en cada una de las etapas hidráulicas, lo que depende del tipo de espaciador, de la velocidad de flujo por etapa y del número de celdas electrodiálíticas de la etapa. Con el fin de alcanzar una elevada flexibilidad en el diseño, se han desarrollado los espaciadores con diferentes perfiles de presión-velocidad [Meller-1984].

3.7.3 Presión Diferencial

La presión diferencial es la diferencia de presión hidráulica entre la corriente desmineralizada y la concentrada. Durante el funcionamiento normal de la pila ED, la

presión de la corriente de desmineralizado se mantiene de 0,5 a 1,0 psi (0,034 bares a 0,068 bares, 10 a 30 pulgadas de agua) más alta que la de concentrado, con el fin de asegurarnos de que si ocurriese una infiltración, es decir, que si dentro de una o varias celdas electrodiálíticas se produjese la mezcla de las corrientes de desmineralizado y de concentrado (pérdida de cruce), sea la corriente desmineralizada la que se infiltre en la concentrada, ya que lo contrario causaría la contaminación de la primera. La medida de la presión diferencial se realiza en las tuberías de entrada a la pila.

3.7.4 Transferencia de Agua

Algo de agua se transfiere eléctricamente, pero no hidráulicamente, a través de las membranas acompañando a los iones. La cantidad de agua transferida varía con el tipo de membrana y con la concentración de la disolución. Normalmente, se transfiere el 0,5% del flujo de corriente desmineralizada por cada 1000 ppm de sal eliminada. Esto representa una limitación del sistema ED/EDR.

3.7.5 Límite de Temperatura

Las pilas ED comerciales tienen un límite superior de temperatura de operación de 48 °C, que viene determinado por la baja densidad de los espaciadores de polietileno, que tienden a perder su rigidez a temperaturas elevadas. Las membranas de transferencia catiónica y aniónica pueden soportar mayores temperaturas, generalmente hasta un rango entre 60 a 70 °C. Se han desarrollado espaciadores que soportan temperaturas mas elevadas, aunque su comercialización es todavía escasa.

3.8. ESQUEMAS OPERATIVOS Y DE CONTROL

La naturaleza de un sistema de control dependerá de los objetivos de operación de la planta ED. Por tratarse de un proceso muy versátil es de gran importancia fijar los objetivos cuidadosamente antes de diseñar el equipo y el sistema de control. Algunos objetivos exigibles a una la planta ED son [Soriano-1989]:

- 1º) Producción constante de calidad mínima especificada, independientemente de la calidad de la alimentación.
- 2º) Producción a concentración constante, independientemente de la concentración y temperatura de la alimentación.

- 3º) Minimizar los costes del producto con algunas restricciones sobre la calidad y/o cantidad.
- 4º) Incrementar el producto en pequeñas fracciones volumétricas respecto de la alimentación (grado de recuperación).
- 5º) Evitar las condiciones operativas con efectos adversos sobre la vida media de algunos componentes.
- 6º) Maximizar la vida de los componentes.

Pueden plantearse otros objetivos, pero lo más importante es tener presente que no pueden obtenerse todos ellos simultáneamente y que algunos, resultan incompatibles con muchas condiciones operativas reales. En consecuencia, se impone fijar las condiciones limitantes con las cuales no puede conseguirse un objetivo. Teniendo en cuenta todo esto, estamos en condiciones de desarrollar una filosofía de operación y control, y a continuación un esquema concreto. En muchos casos, es tolerable durante pequeños períodos de tiempo, sobrepasar condiciones operativas limitantes y en consecuencia no se requiere una respuesta rápida de los circuitos de control.

Históricamente la puesta en marcha de las plantas ED ha sido manual. Se conectaban las bombas con las válvulas de entrada cerradas y a continuación se abrían en pocos minutos dichas válvulas, teniendo cuidado de mantener la presión diferencial entre las diferentes corrientes lo más baja posible. Cuando los flujos alcanzan los valores deseados se aplica la diferencia de potencial entre los electrodos. Para evitar condiciones operativas fuera de los límites, la parada se provoca automáticamente. La corrección de las condiciones que provocaron la parada se realiza manualmente. La combinación de una puesta en marcha manual con parada automática, tiene interés en condiciones reales de operación con mínimo control automático.

En la actualidad las operaciones se realizan con un control totalmente automatizado ya que los procesos se diseñan con toma de datos y corrección de fallos automáticos.

Algunos controles comunes en las plantas ED, dependientes de los objetivos de la planta, son:

3.8.1 Flujo en los canales de dilución

El flujo tiende a variar porque la pérdida de carga sufre fluctuaciones con el tiempo, por la variación de la temperatura durante el día y sobre todo por las acumulaciones de residuos, coloides o sales precipitadas. El flujo se mantiene constante montando una válvula estranguladora en la tubería de entrada. Su posición de estrangulamiento se controla por un monitor de alimento de flujo. La válvula abre si el flujo baja, y viceversa, se cierra cuando el flujo aumenta. Si la presión de entrada sobrepasa un valor dado se activa una alarma; también resulta conveniente tener una alarma que suene en caso de que la válvula esté completamente abierta. El diagrama de control se esquematiza en la Figura 3.8.

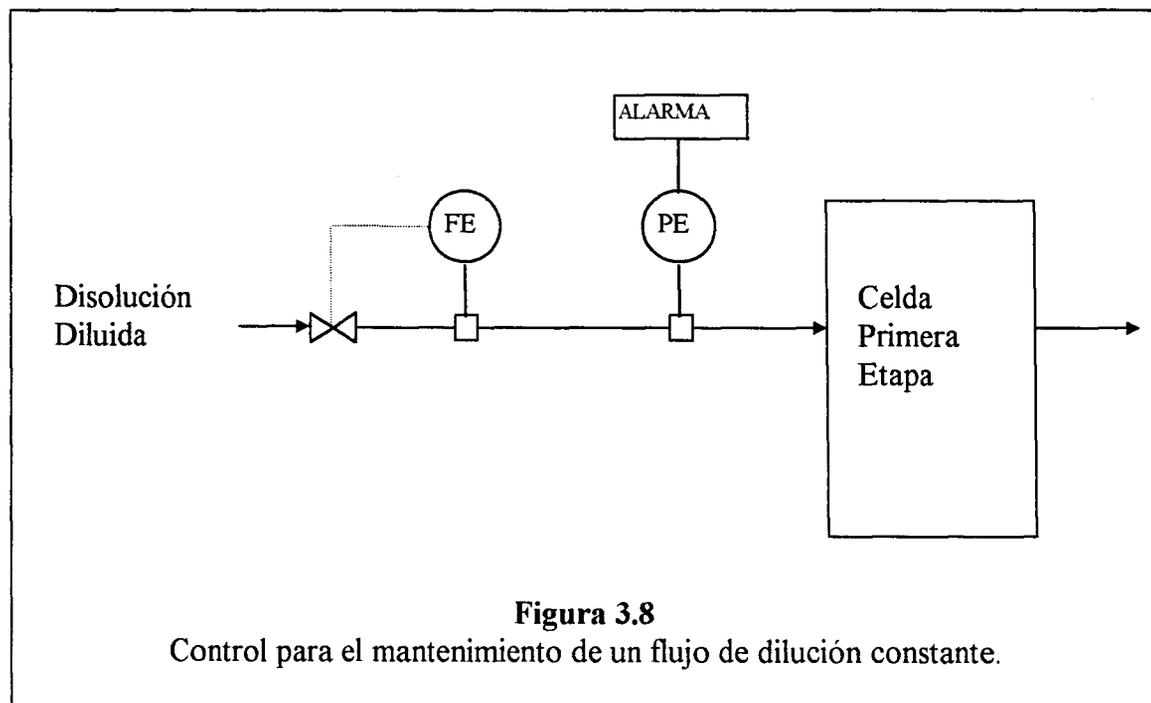
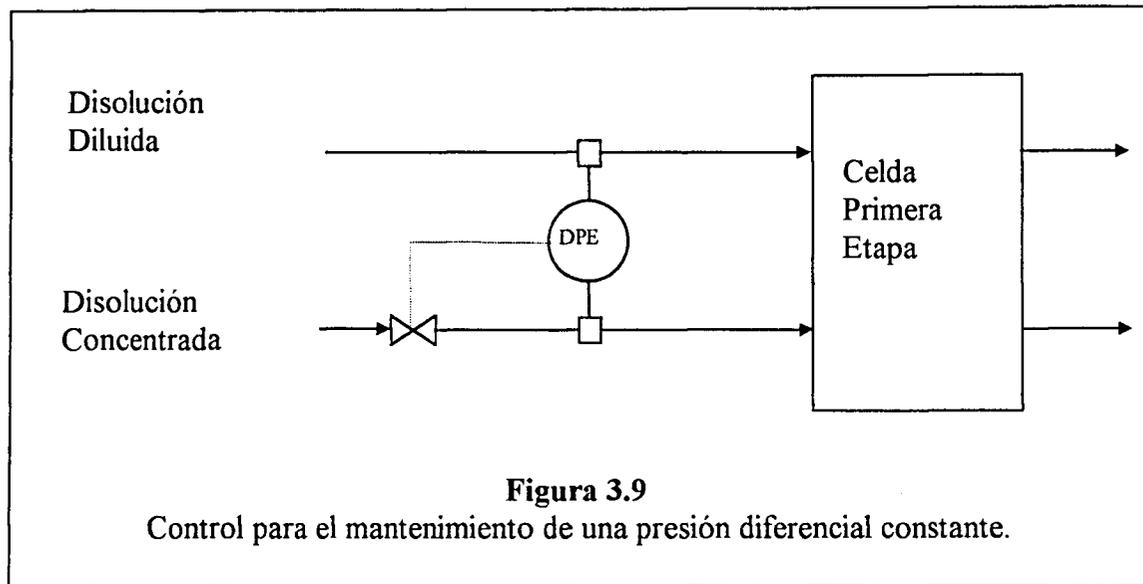


Figura 3.8
Control para el mantenimiento de un flujo de dilución constante.

3.8.2 Diferencial de presión entre el compartimento de dilución y el de concentración

Con este planteamiento se preserva la calidad del diluido cuando aparecen pequeñas fugas entre compartimentos contiguos. El diferencial de presión se mantiene mediante una válvula de estrangulamiento situada en la tubería de alimentación de concentrado, controlada por un elemento de presión diferencial entre las corrientes diluida y concentrada, como se indica en la Figura 3.9.

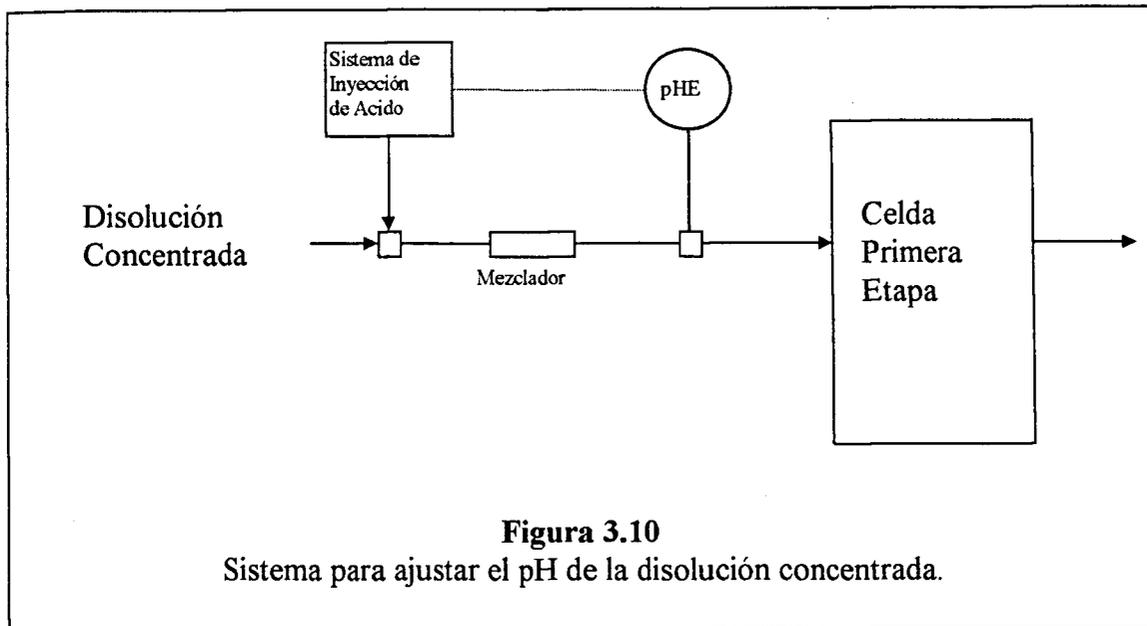


3.8.3 Control del flujo en el canal de electrodo

Debido al comportamiento químico en los electrodos o a irregularidades de tipo hidrodinámico en los compartimentos de los electrodos, las membranas que separan estos compartimentos del resto de la pila son más gruesas o resistentes que las otras membranas. En consecuencia, el control del flujo a través de los compartimentos de los electrodos es menos crítico que los otros flujos a través de la celda. En este caso puede utilizarse un control de flujo o de presión diferencial.

3.8.4 Control de pH en la corriente concentrada y en la de lavado de cátodo

Evitar la precipitación de carbonato cálcico e hidróxido magnésico en las corrientes concentradas y de lavado de electrodos exige disminuir el pH con adiciones de ácido. El diagrama de control para la corriente concentrada se indica en la Figura 3.10, siendo similar el planteamiento para la línea de lavado del cátodo. La tubería entre el punto de inyección y la pila debe diseñarse de modo que facilite la mezcla para que se consiga un buen grado de homogeneidad.



3.8.5 Calidad del producto

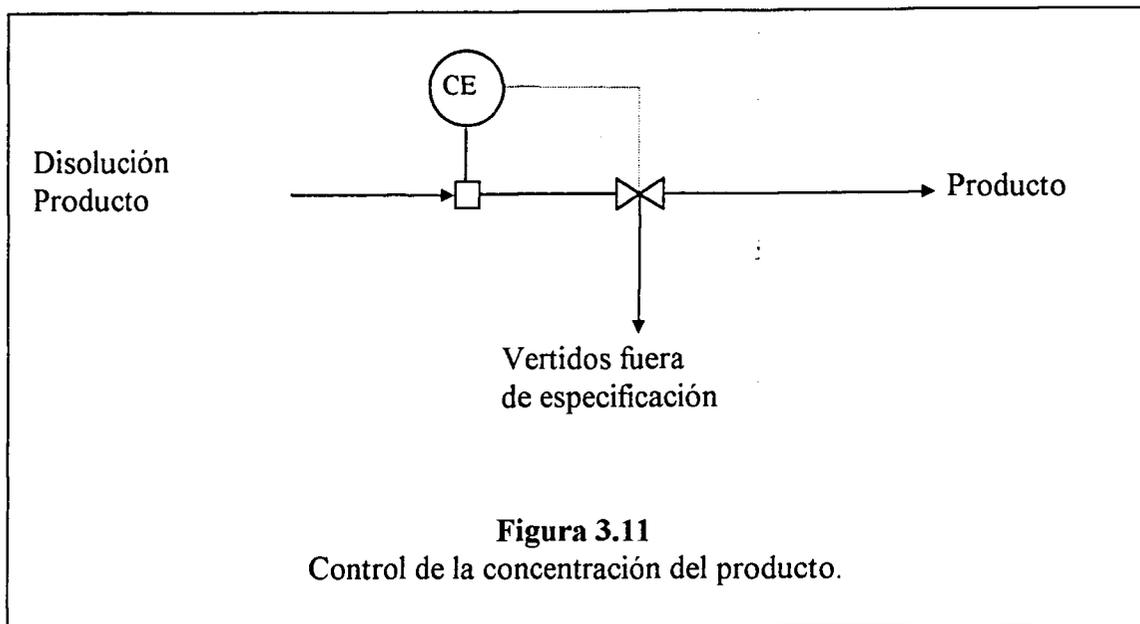
En las unidades que funcionan con inversión de polaridad o de forma discontinua, donde la calidad del producto varía ampliamente con el tiempo durante un ciclo, el producto que no cumple las especificaciones de calidad, debe reciclarse, desecharse o dirigirse a alguna otra parte del sistema. En general la calidad se caracteriza mediante medidas de conductividad. Si hay algún otro parámetro de calidad a detectar, se emplea además o en vez de la conductividad. El diagrama de control se indica en la Figura 3.11.

3.9. TIPOS DE OPERACION EN PROCESOS ED

En éste apartado veremos algunos de los modos de operación en los sistemas ED, visualizándose un desarrollo histórico de los mismos.

3.9.1 Sistema Colector

Fue el primer sistema ED que se comercializó. Se ilustra en la Figura 3.12. En éste sistema, el agua de alimentación, salina o salobre, es recirculada desde un depósito colector a través de una única pila, tantas veces como sea necesario, hasta que se obtenga la pureza deseada. La velocidad de producción depende de la concentración de los minerales disueltos en el agua de alimentación y del grado de desmineralización deseado.



El diagrama de flujo muestra dos corrientes principales que fluyen en paralelo a través de la pila. Una de ellas se desmineraliza progresivamente conforme se va recirculando a través del sistema, es la corriente de desmineralizado. La otra, que también se recircula a través del sistema con el fin de reducir el agua de desecho, es la corriente de concentrado, y su función es la de recoger las sales que le transfiere la corriente de desmineralizado.

La recirculación provoca un aumento en la concentración de sales a niveles mucho mayores que los de el agua de alimentación con lo que se produce el riesgo de la precipitación de las sales de los minerales más insolubles sobre las superficies de las membranas de la pila, y consecuentemente una pérdida de eficiencia del mismo. Para evitar esto, una parte del agua de la corriente de concentrado se deshecha y además hay que añadir continuamente al agua de alimentación ácido y complejantes químicos.

Además podemos ver en el diagrama dos corrientes pequeñas que corresponden al lavado de electrodos. Es necesario añadir ácido continuamente a la corriente de lavado del cátodo para prevenir la precipitación salina en los compartimentos de electrodos.

La capacidad de éste sistema es para pequeñas unidades y se emplea normalmente cuando la concentración de STD es superior a 700 mg/l [Rogers-1984a)]. Tiene las ventajas de una tasa de desmineralización alta, requiere un mínimo de área de membrana y una independencia de las fluctuaciones de la composición del agua de alimentación.

Además puede operarse de forma manual con lo que no requiere casi instrumentación, aunque también se puede automatizar modulando el voltaje conforme cambia la salinidad y efectuando el trasiego del tanque colector al de almacenamiento cuando la salinidad del producto sea la adecuada. Por el contrario tiene las desventajas de una producción discontinua y un elevado coste de depósitos, bombas, válvulas, mantenimiento de tuberías y equipos de control, el manejo prolongado y la exposición de la alimentación incrementan el contenido bacteriano y los rendimientos de corriente son bajos.

3.9.2 Sistema Continuo

Fue el segundo sistema comercializado y la Figura 3.13 muestra su diagrama de flujo. En éste sistema la pila ED contiene dos etapas en serie, dispuestas de manera que las dos corrientes pasen primeramente a través de la parte inferior de la primera etapa y posteriormente salgan por la parte superior de la segunda. Con éste sistema se pueden disponer mas etapas dentro de una misma pila y, también, mas de una pila en serie.

La corriente de desmineralizado pasa una sola vez a través de la pila y sale como agua producto. La corriente de concentrado se recicla parcialmente para reducir el desecho y se le inyecta continuamente ácido y complejantes químicos para reducir el riesgo de precipitación en los compartimentos de la pila.

En la parte superior e inferior de cada etapa hay un electrodo metálico. Los dos cátodos están en la parte superior e inferior de la pila, son de acero inoxidable (o un material inerte similar) y están conectados en serie, mientras que los dos ánodos están en la parte central a ambos lados de un bloque central de plástico, son de metal recubierto con un depósito de platino y también están dispuestos en serie. Las dos etapas están conectadas hidráulicamente a través del bloque central.

La utilidad de este sistema es para producciones grandes. Tiene las ventajas de un consumo de energía bajo y un coste bajo de inversión en mantenimiento de tuberías y equipos de control. Sin embargo tiene las desventajas de no ser fácilmente adaptable a las fluctuaciones de la composición del agua de alimentación y velocidad de flujo, y tener una tasa de desmineralización y de flujo interdependientes.

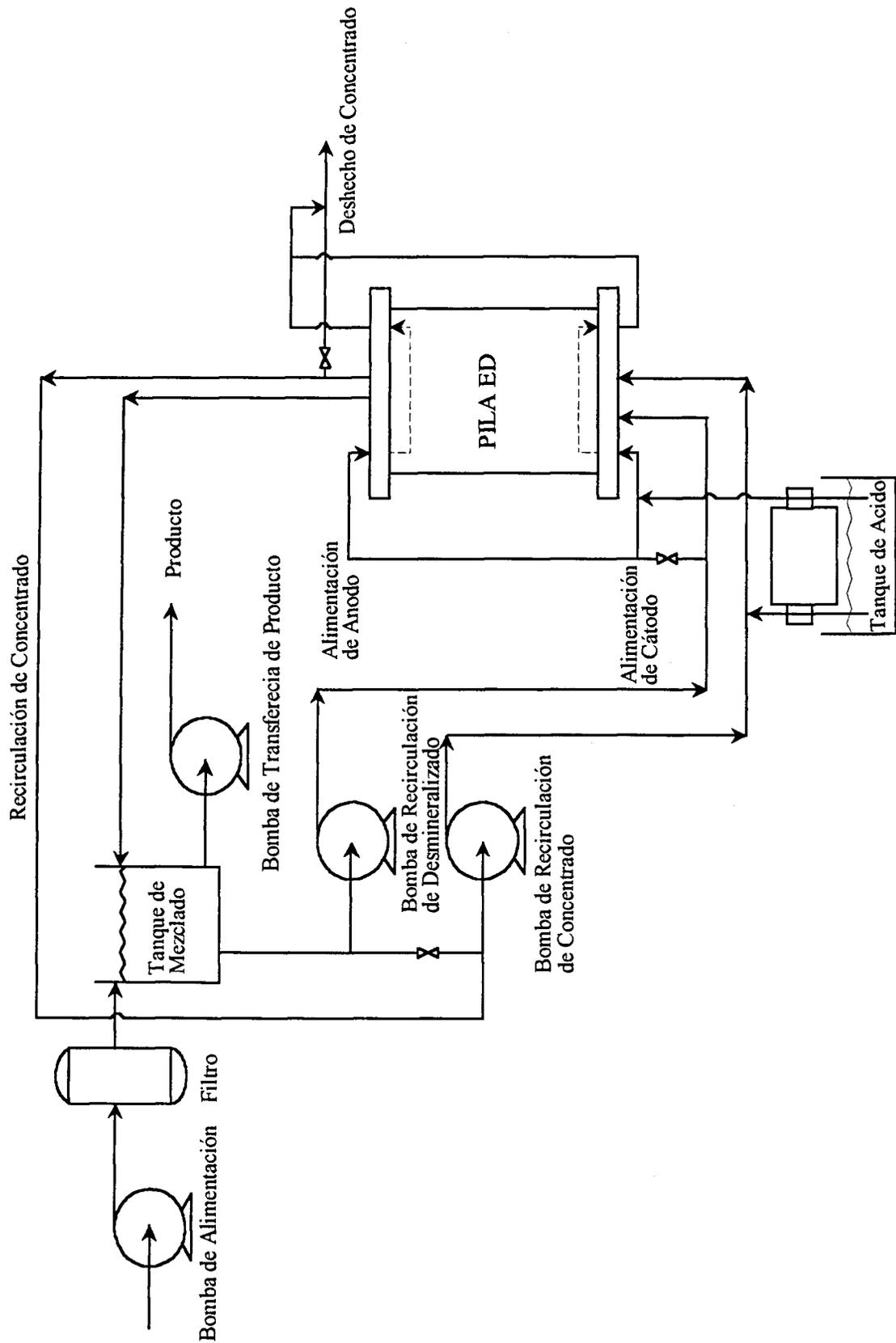


Figura 3.12

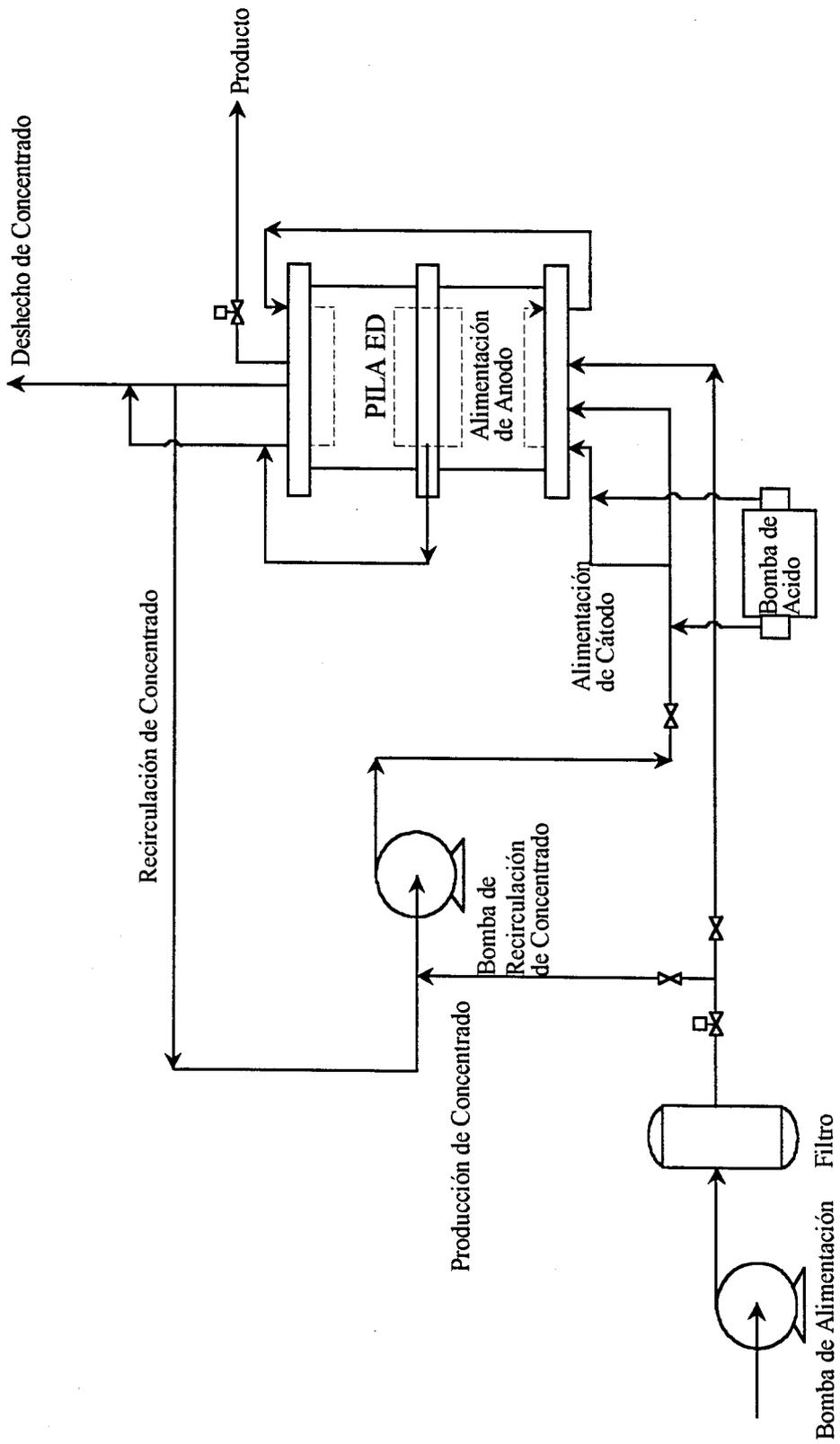


Figura 3.13

3.9.3 Limitaciones de los Sistemas ED Unidireccionales

Los sistemas vistos anteriormente son unidireccionales, es decir, que el movimiento de los iones es en una sola dirección (los cationes se mueven hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo). En estos sistemas es necesario añadir ácido y/o algún agente antiincrustante como el hexametáfosfato sódico a corriente de concentrado; o bien, preablandar el agua que va a ser tratada para conseguir un funcionamiento estable. Esta exigencia se debe a la presencia de pequeñas cantidades de carbonato cálcico, hierro y sulfato de calcio, bario y estroncio que tienden a precipitar sobre la superficie de las membranas [Meller-1984]. La precipitación de carbonato cálcico se controla añadiendo ácido a la corriente de concentrado que se recircula y la de sulfato cálcico, por la adición de inhibidores químicos como el hexametáfosfato sódico (SHMP), a la corriente de concentrado. Además debido a las sustancias no minerales del agua, tales como partículas coloidales o limos, con carga electronegativa débil, material microbiológico o material orgánico disuelto, que se pueden acumular sobre la superficie de la membrana aniónica y provocar ensuciamiento, es necesario efectuar una descarga a alta presión y en contracorriente, de disoluciones de limpieza para su eliminación. La frecuencia de tales descargas depende de la concentración de dichos materiales en el agua de la alimentación.

El control de los materiales ensuciantes y de los precipitados es crítico en todo tipo de sistemas ED. El coste de instalación, operación y mantenimiento de los sistemas químicos de alimentación para ácidos fuertes y complejantes, así como, la facilidad de su localización y transporte incide ampliamente sobre los costes de operación y mantenimiento de la planta.

3.9.4 Sistema Reversible (EDR)

Se trata de un sistema diseñado para producir una corriente de desmineralizado, sin la adición continua de productos químicos durante una operación normal, eliminando el principal problema de los sistemas unidireccionales [Meller-1984]. Este sistema emplea la inversión periódica de la polaridad de los electrodos de la pila, resultando un control de los precipitados y del ensuciamiento. Además necesita para operar el suministro de agua presurizada, normalmente entre 4 a 6 Kg/cm².

Así, la polaridad se invierte tres o cuatro veces por hora, con lo que cambia la dirección del movimiento de los iones dentro de la pila, controlándose de esta forma la formación de precipitados y ensuciamiento. Esto lo podemos ver en la Figura 3.14, en donde la polaridad de los electrodos en la situación A es opuesta a la de la situación B.

En un sistema EDR típico, esta inversión de polaridad ocurre cada 15 minutos y se lleva a cabo automáticamente. En la Figura 3.14 vemos, que originalmente los compartimentos 2 y 4 que se vaciaban de iones dando lugar a dos corrientes de desmineralizado (situación A), después de la inversión de polaridad, se llenan de iones originando dos corrientes de concentrado (situación B). La situación de los compartimentos 3 y 5 es justamente la inversa a la anterior. Nótese que esta inversión de polaridad se debe a dos características inherentes al sistema: a) Las membranas de EDR son simétricas; operan de la misma forma en ambas direcciones, y b) las pilas de EDR tienen una configuración simétrica, siendo idénticos los compartimentos de concentrado y desmineralizado.

Sin embargo, cuando se produce la inversión de polaridad, los interruptores accionan automáticamente las válvulas de las dos corrientes de entrada y salida de forma que introducen agua de alimentación en los nuevos compartimentos de desmineralizado (que antes eran de concentrado) y un flujo de concentrado recirculado en los nuevos compartimentos de concentrado (que antes eran de desmineralizado), como consecuencia de ello tenemos, durante un breve período de tiempo, en los compartimentos de desmineralizado un agua producto con una concentración salina superior al nivel especificado. A esta cantidad de agua de concentración superior a la especificada se le llama **producto fuera de especificación** (*“off-spec product”*). Debido a ello, es necesario desviar ambos caudales durante un período de 0,75 a 1,5 minutos para purgar los compartimentos antes de que la corriente de desmineralizado comience a fabricar el producto especificado.

Como consecuencia de la inversión, los compartimentos de la pila se exponen a concentraciones salinas altas cada 15 o 20 minutos, lo que provoca la fácil disolución y transporte de las sales precipitadas sobre las superficies de las membranas. El diagrama de flujo de éste sistema lo podemos ver en la Figura 3.15.

En los compartimentos de electrodos, cuando se produce la inversión de polaridad, las reacciones químicas que tienen lugar dentro de los mismos se invierten, La

disolución alcalina se producirá en el nuevo cátodo que era el ánodo antes de la inversión, de forma similar la disolución ácida se formará en el nuevo ánodo que anteriormente era el cátodo. De esta forma se produce en los compartimentos de los electrodos, y de forma alternativa con cada inversión, disoluciones ácidas que ayudan a la prevención de los precipitados en los electrodos. Para obtener el máximo beneficio de la generación anódica de ácido, la corriente de ánodo se puede operar bajo condiciones de “no - flujo” que permite un aumento de la concentración de iones H^+ y una bajada del pH hasta 2 ó 3. Sin embargo, los gases Cl_2 y H_2 también se producen en el ánodo y tienden a acumularse sobre el electrodo formando una fina película de gas que aumenta enormemente la resistencia sobre él. Esto se conoce como “cubierta gaseosa”. Para reducir este problema se hace fluir la corriente del ánodo durante un breve período de tiempo con el fin de expulsar los gases (30 segundos aproximadamente). Esta acción se conoce en la bibliografía inglesa como “*bumping*”, y mientras opera el ánodo en éste modo, en el cátodo la corriente fluye continuamente para minimizar la concentración de OH^- ya que la disolución alcalina incrementa la tendencia a la precipitación.

Los flujos de ambas corrientes de electrodo, son controlados por medio de electroválvulas. Como los dos electrodos pueden operar a la vez como ánodo y como cátodo, su construcción debe ser de metal recubierto de platino.

En resumen podemos decir que en el proceso EDR hay cinco efectos importantes a tener en cuenta:

- 1º) Interrumpe el efecto de polarización sobre las membranas 3 ó 4 veces por hora, previniendo la formación de precipitados.
- 2º) Dispersa los precipitados formados en sus inicios, y los hace fluir al desecho, antes de que puedan crecer o perjudicar a las membranas.
- 3º) Reduce los limos, o formaciones similares, sobre la superficie de las membranas, mediante la inversión eléctrica de la dirección del movimiento de las partículas coloidales.
- 4º) Elimina por completo los problemas prácticos asociados con la necesidad de una adición continua de ácidos y otros complejantes químicos.
- 5º) Limpia automáticamente los electrodos con el ácido formado durante la operación anódica.

Algunas de las características más notables de los sistemas EDR son:

a) Recuperación de Agua

La cantidad de agua producida a partir de una unidad de volumen de agua de alimentación se llama recuperación de agua y se expresa usualmente como porcentaje. El factor, de mayor relevancia, determinante de la recuperación de agua es la presencia en el agua de alimentación de sustancias capaces de originar precipitados, como son el CaCO_3 , Mg(OH)_2 y CaSO_4 , ya que cuando su concentración en la corriente de concentrado excede sus límites de solubilidad, precipitan afectando seriamente al rendimiento del proceso, de ahí que el agua de alimentación se deba tratar con ácidos e inhibidores de precipitación, si éste hecho ocurre.

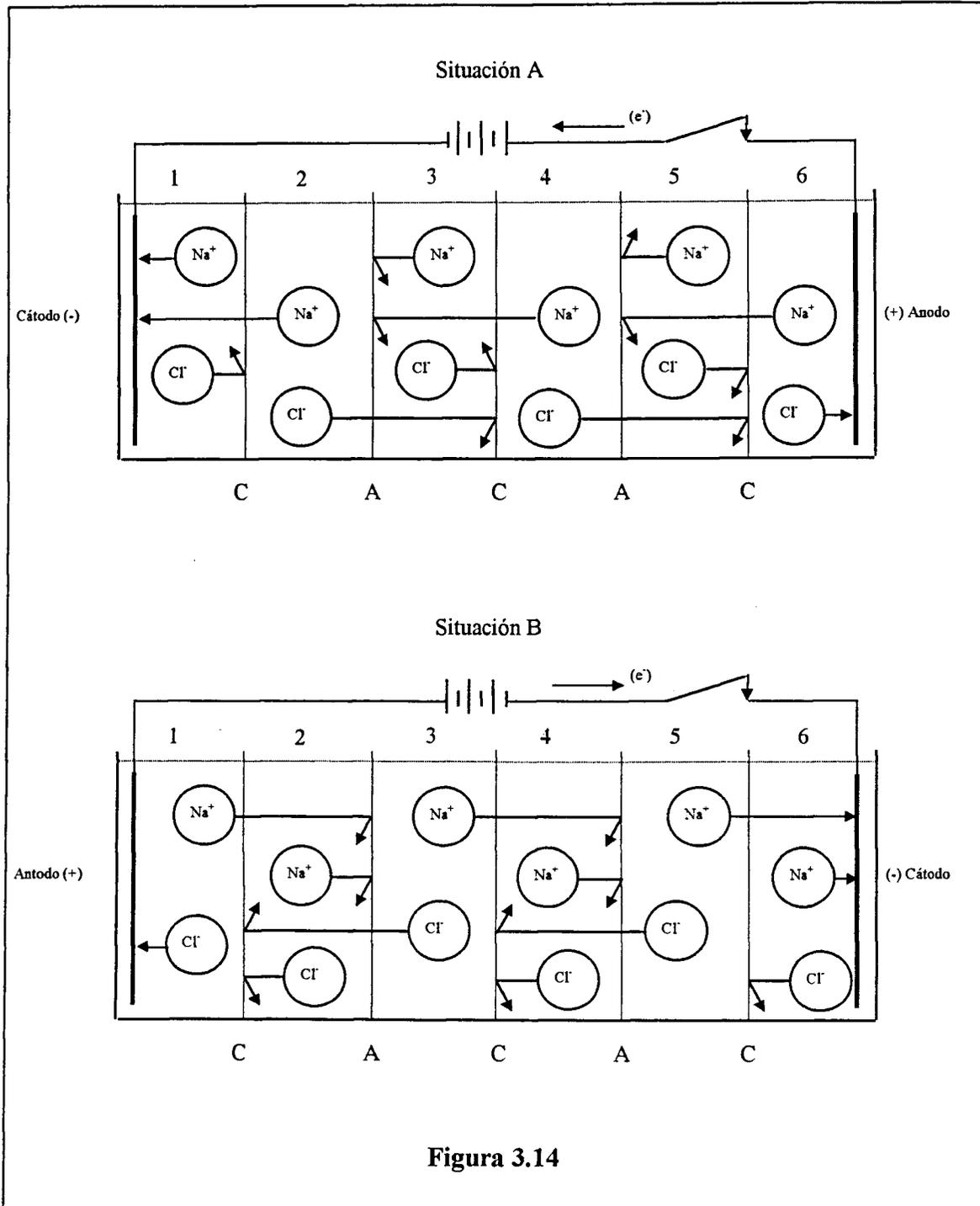
Solamente con la recirculación del caudal de concentrado se recupera del 70 al 85% del agua de alimentación como producto, y si además empleamos otros medios (ver sección 3.10) la recuperación puede llegar a ser del 90 al 95%.

b) Energía Eléctrica

El consumo eléctrico puede calcularse aproximadamente utilizando un valor de 0,5 a 1,1 Kwh/m³ para el bombeo de producto, más 0,7 Kwh/m³ por cada 1000 ppm de STD eliminados. Un 5% del consumo total energético se debe a pérdidas energéticas.

c) Pretratamiento

Generalmente no se necesita ni preablandamiento ni refrigeración. Los sistemas EDR pueden tratar agua con un índice de Langelier de +2,2 y temperaturas de hasta 45°C sin ningún cuidado especial. Se recomienda pretratamiento cuando el hierro excede de 0,3 ppm, y el manganeso y sulfuro de hidrógeno exceden de 0,1 ppm. La sílice no interfiere con el proceso ya que, al no estar ionizada, no se elimina ni limita la recuperación de agua. Además pueden operar durante largo tiempo con aguas con un $\text{SDI}_5 = 15$, minimizando por ello el uso de filtros. No obstante, es recomendable la utilización de filtros de 5 a 10 μm antes de que entre el agua en la pila ED/EDR [Rogers-1984a)].



d) Adición Química

Un sistema EDR no necesita productos químicos en condiciones normales de operación. En situaciones especiales de alta recuperación, así como para la limpieza periódica de membranas, se requiere una mínima cantidad de productos químicos. Así, la limpieza de membranas se puede efectuar de tres formas distintas: a) continuamente por medio de la inversión de polaridad; b) por limpieza química periódica, dependiendo de la calidad de la alimentación varía entre 1 o 2 veces por semana hasta 1 vez al mes, por ejemplo, para eliminar las incrustaciones y barros inorgánicos (“*scaling*”), haciendo pasar una corriente a elevada presión durante media hora con ClH al 3% en volumen, por la pila; y para eliminar el ensuciamiento orgánico, haciendo pasar por la pila un flujo de salmuera de 3 a 5% en peso de ClNa a elevada presión, ajustando el pH entre 10 y 13 con NaOH; c) desmontando y limpiando las membranas, esto se puede llevar a cabo manualmente con una disolución de ClH al 5%, mediante cepillado y rascado con lana de acero, si procede. La frecuencia de éste proceso varía entre 1 vez al mes o 1 vez cada 6 meses, dependiendo de las condiciones de trabajo y del agua de alimentación. En el caso de que en el flujo de concentrado exista sulfato de calcio, los sistemas EDR pueden tolerar índices de saturación de SO_4Ca , en el mismo, de 175% sin inyección de productos químicos, y si añadimos ácido y/o hexametáfosfato sódico al caudal de concentrado que se recicla, permite valores de saturación de 400%, facilitando la alta recuperación en aguas difíciles de tratar.

3.10. SISTEMAS DE ALTA RECUPERACION

En muchas partes del mundo obtener un abastecimiento adecuado de agua potable se está volviendo un problema de dificultad creciente. Contribuyen a esta situación, factores tales como las reservas limitadas de aguas naturales, el coste elevado de los dispositivos depuradores, el alto coste del bombeo de los pozos y el coste elevado del tratamiento de aguas naturales. Por todo ello, la recuperación de agua se ha convertido en un factor importante en cuanto al diseño y especificación de sistemas de desalación. La recuperación de agua viene definida por el cociente entre la cantidad total de agua recuperada y la cantidad total de agua empleada, expresado en términos porcentuales.

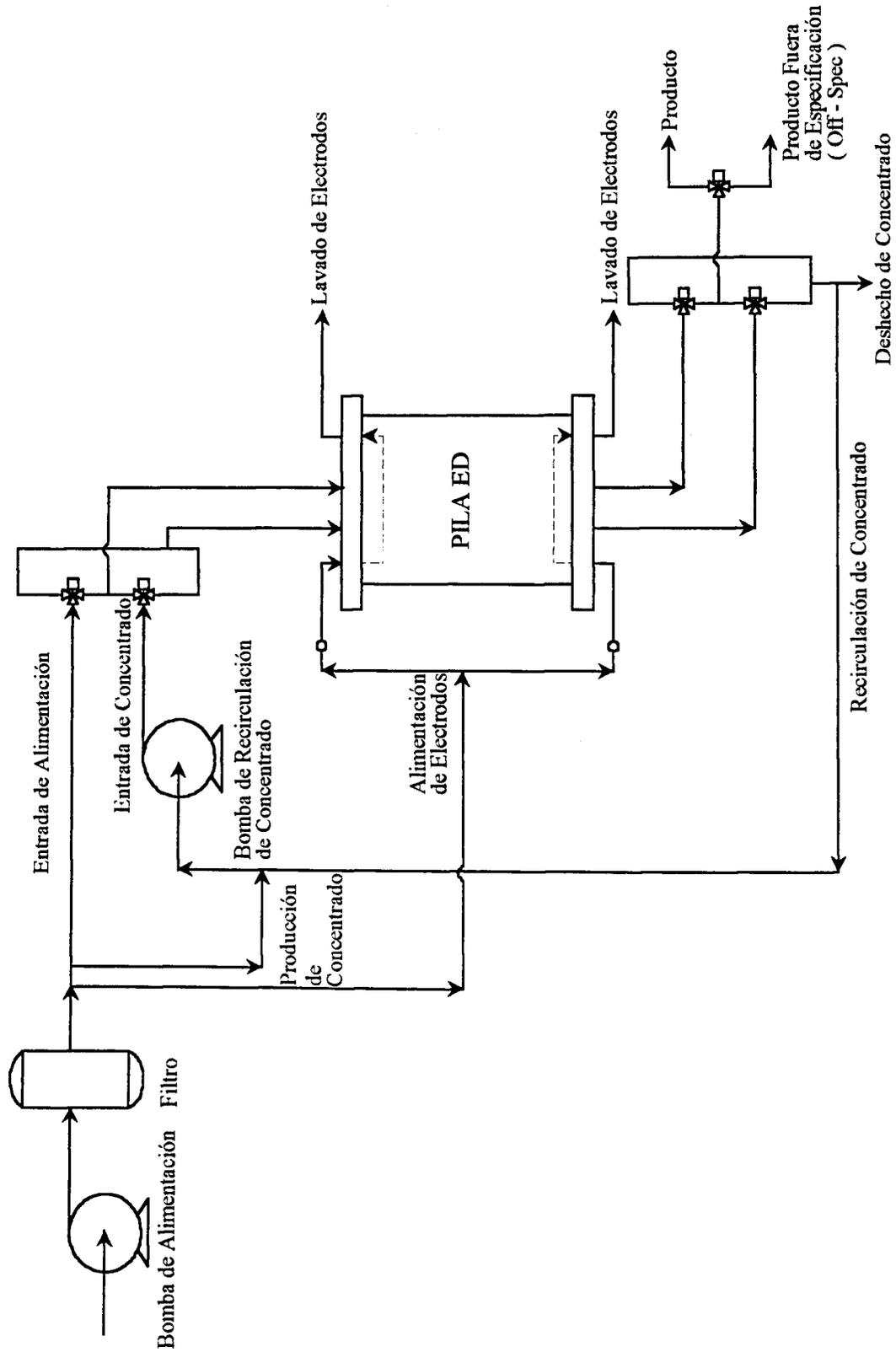


Figura 3.15

Veamos algunos ejemplos para aumentar la recuperación de agua [Meller-1984].

3.10.1 Reciclaje del Concentrado

La recirculación del flujo de concentrado se llama reciclaje del concentrado. Como en esencia las velocidades de flujo de concentrado y desmineralizado en la pila, son iguales, en el caso mas simple esta igualdad de flujos conduce a la obtención de un agua desmineralizada con la mitad de concentración salina que el agua de alimentación. En la mayoría de las plantas ED/EDR, la mayor parte del efluente concentrado, mezclado con una fracción del agua de alimentación, se recicla al flujo de concentrado con el fin de conseguir un ahorro de agua. La fracción de agua que puede ser reciclada está limitada por la solubilidad del ion más insoluble presente en la corriente de concentrado. Normalmente, este nivel de concentración se controla enviando una fracción de la corriente de concentrado al desecho, y añadiendo un volumen igual de agua de alimentación a esta corriente reciclada.

3.10.2 Recirculación del Producto Fuera de Especificación

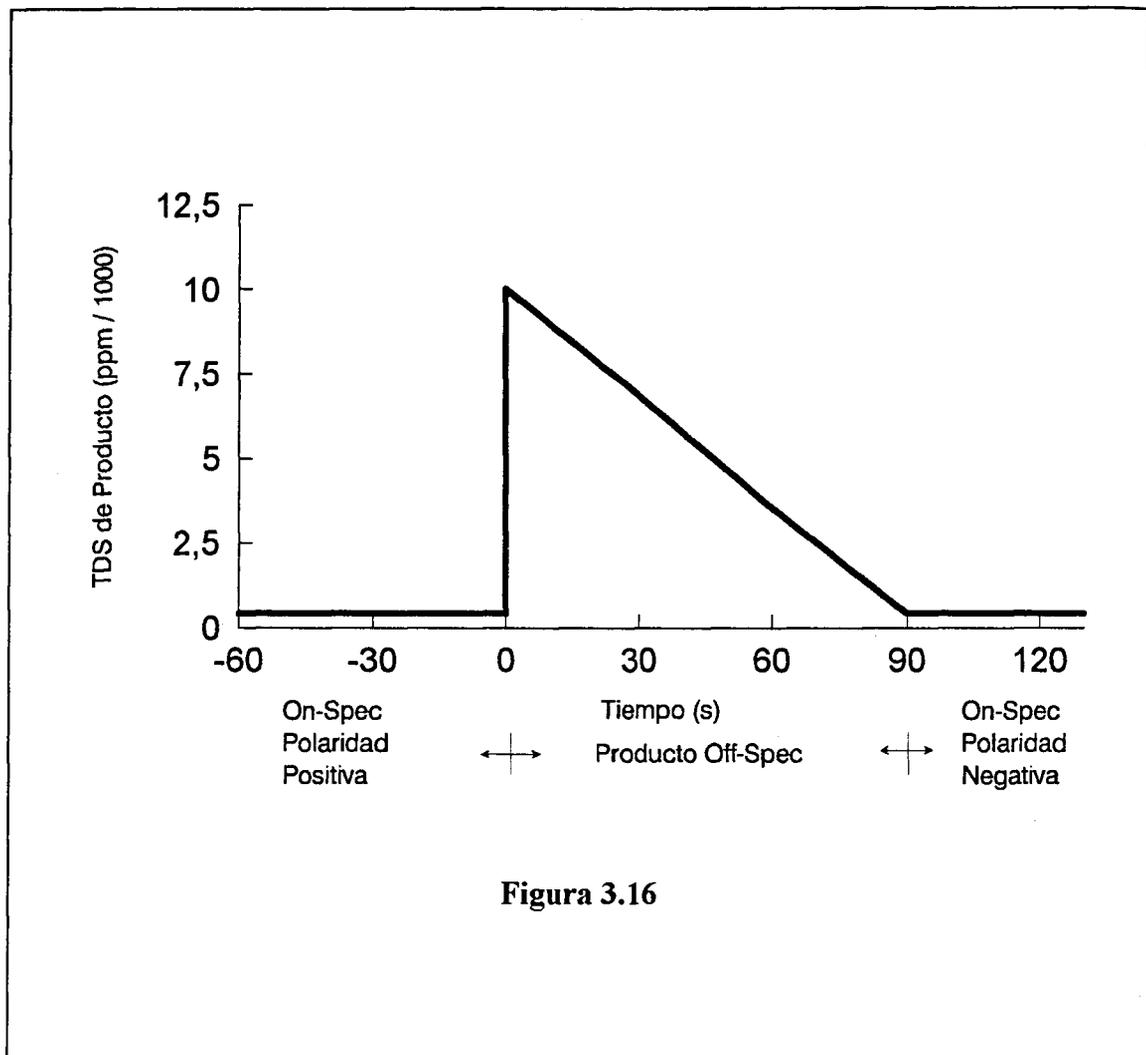
Cuando se produce la inversión de polaridad en una unidad EDR, los flujos de desmineralizado y de concentrado se intercambian en la pila. La salinidad original del compartimento de concentrado cambia desde su propio valor, (p. e. 10.000 ppm) al valor del producto, (p. e. 250 ppm). La duración del periodo en que el agua producto está fuera de especificación (“*off-spec*”) es el tiempo necesario para que el agua de alimentación que entra en la pila, a su concentración, en el mismo momento que se produce la inversión de polaridad, pase completamente a través de ella. Así, cuanto mayor sea el número de etapas hidráulicas de la pila, mayor será el periodo de *off-spec*.

En un sistema típico EDR, toda la diversidad de válvulas y pilas invierten su polaridad simultáneamente. Así, para un sistema de tres etapas, con un tiempo de 30 segundos *off-spec* por cada etapa hidráulica, muestra un perfil de salinidad del agua producto durante este período como el de la Figura 3.16.

El agua producto que sale del sistema en el intervalo de tiempo entre 0 y 90 s se desvía al desecho por tener una salinidad mas alta que la de las especificaciones.

Sin embargo si retrasamos la inversión de las válvulas de salida durante un período de tiempo controlado, habrá por término medio un producto fuera de

especificación de salinidad aprovechable, ya que en la mayoría de los casos su salinidad es menor que la del agua de alimentación, como se ve en el perfil de la Figura 3.17.



Este producto fuera de especificación se puede reciclar en la alimentación del sistema y así no incrementar la fuente de desecho. La Tabla 3.2 muestra las recuperaciones de dos sistemas de tres etapas hidráulicas que operan bajo idénticas condiciones, sólo que uno de ellos emplea el reciclado del producto fuera de especificación.

La velocidad de producción neta se mantiene constante a $1262,0 \text{ m}^3/\text{día}$. Asumiendo que tarda 30 segundos en pasar a través de cada etapa hidráulica y que la reversión de polaridad ocurre cada 15 minutos, el sistema está produciendo agua al nivel especificado un 90% del tiempo total de operación (13,5 de cada 15 minutos). La producción neta del sistema es $1135,8 \text{ m}^3/\text{día}$. En el primer caso, el producto fuera de

especificación, 126,2 m³/día, es una parte del desecho total, siendo la recuperación total del sistema del 73,5%. En el segundo caso, el mismo producto se recicla al tanque de alimentación reduciéndose está en una cantidad de 126,2 m³/día e incrementándose la recuperación total del sistema al 80%.

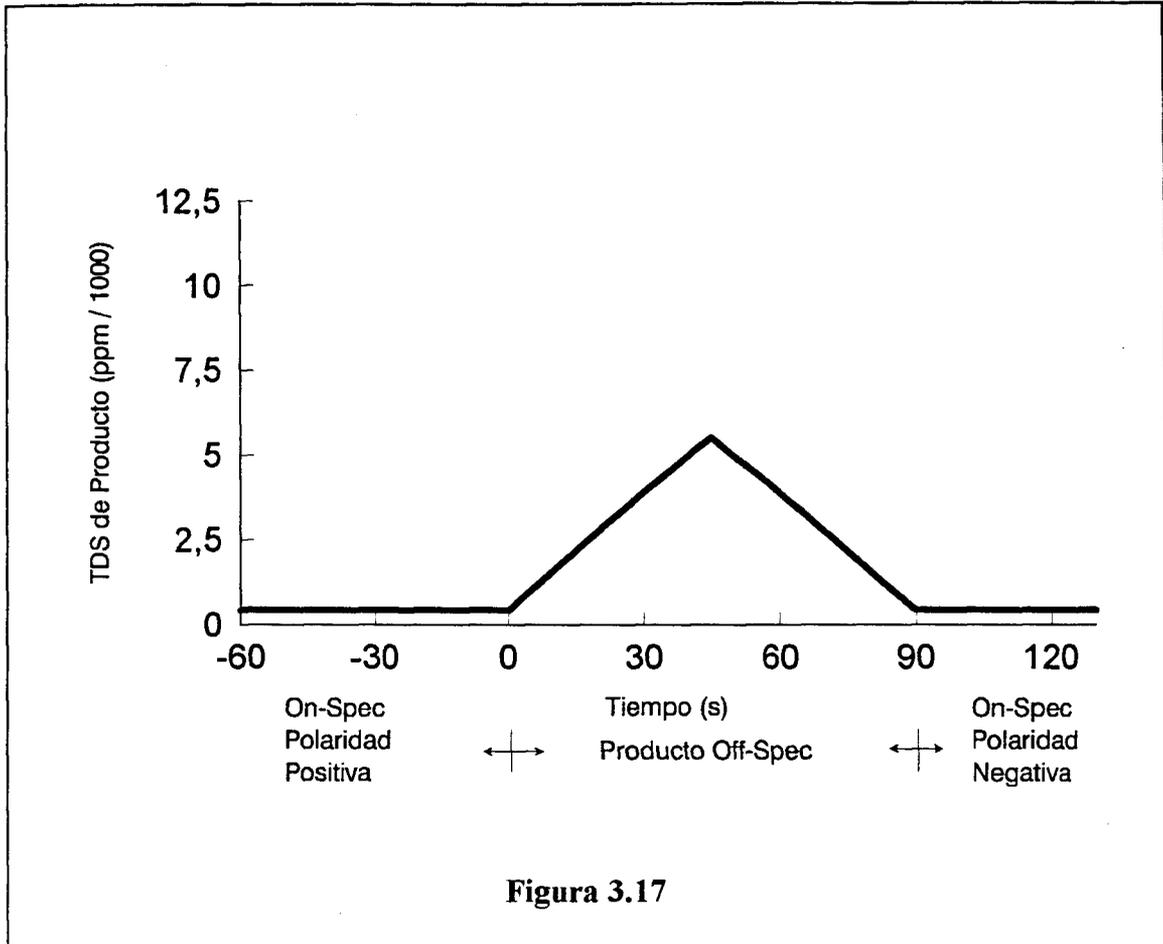


Figura 3.17

Tabla 3.2

Incremento de la Producción Neta por Reciclado del Producto Fuera de Especificación

		Operación Básica	Operación con Reciclado del Producto Off-Spec
Producto Bruto	m ³ /día	1262,0	1262,0
Producto Off-Spec	m ³ /día	126,2	126,2
Producto Neto	m ³ /día	1135,8	1135,8
Desecho de Electrodo	m ³ /día	11,4	11,4
Desecho de Concentrado	m ³ /día	272,5	272,5
Desecho de Off-Spec	m ³ /día	126,2	-
Desecho Total	m ³ /día	410,1	283,9
Alimentación Total	m ³ /día	1545,9	1419,7
Porcentaje de Recuperación	%	73,5	80,0

3.10.3 Reversión de Fase

El sistema EDR con reversión de fase se basa en el control independiente de las válvulas de entrada del producto y de salmuera, la polaridad eléctrica de *cada etapa* y en el control independiente de las válvulas de salida del producto y de salmuera. La secuencia se inicia con la reversión de las válvulas de entrada, así se crea una mezcla del agua de las corrientes de desmineralizado y de concentrado que circula a través del sistema. Conforme esta mezcla circula a través de cada una de las etapas eléctricas subsiguientes del sistema, se va produciendo la reversión de fase en cada una de ellas, y finalmente, se produce la reversión de las válvulas de salida. Así, éste producto fuera de especificación es el que está contenido en una sola etapa del sistema, en lugar del contenido en el sistema entero (como ocurría en el caso anterior). De esta manera se reduce el período de *off-spec*, al necesario para que el agua pase a través de una sola etapa del número total de etapas del sistema, en lugar del necesario para atravesar el sistema entero. La Tabla 3.3 muestra las recuperaciones de dos sistemas de tres etapas hidráulicas que operan bajo idénticas condiciones, donde uno de ellos emplea la reversión de fase. Además se muestra la combinación de la reversión de fase y del reciclado del producto fuera de especificación.

Tabla 3.3

Incremento de la Producción Neta por Reversión de Fase y por Reversión de Fase con Reciclado del Producto Fuera de Especificación

		Operación Básica	Operación con Reversión de Fase	Operación con Reversión de Fase y Reciclado del Producto Off-Spec
Producto Bruto	m ³ /día	1262,0	1262,0	1262,0
Producto Off-Spec	m ³ /día	126,2	42,1	42,1
Producto Neto	m ³ /día	1135,8	1219,9	1219,9
Desecho de Electroodos	m ³ /día	11,4	11,4	11,4
Desecho de Concentrado	m ³ /día	272,5	272,5	272,5
Desecho de Off-Spec	m ³ /día	126,2	42,1	-
Desecho Total	m ³ /día	410,1	326,0	283,9
Alimentación Total	m ³ /día	1545,9	1545,9	1503,8
Porcentaje de Recuperación	%	73,5	78,9	81,1

La reversión de fase aumenta la recuperación por el incremento de la cantidad del agua producto producida mientras que conserva la misma cantidad total de agua

consumida. Así, en el ejemplo correspondiente a la Tabla 3, vemos que la relación de producto bruto es constante e igual a 1262,0 m³/día. Empleando la reversión de fase se reduce el período de *off-spec* de 90 a 30 segundos, con el consiguiente aumento del porcentaje de producto que está dentro de las especificaciones del sistema del 90% al 96,7%. De esta forma la producción neta aumenta hasta 1219,9 m³/día. Como la alimentación del sistema es constante, esto aumenta el porcentaje de recuperación desde el 73,5% al 78,9%. Además, si el consumo neto de potencia es constante, un aumento en la velocidad de producción provoca la disminución del coste de producción.

3.10.4 Reversión de Frecuencia

En la mayoría de los casos se puede controlar con cierta efectividad la precipitación sobre las membranas (“*scaling*”) reduciendo la frecuencia de la inversión de polaridad. Mientras que los sistemas estándar usan 15 minutos por ciclo (tiempo que transcurre entre cada inversión de polaridad), muchas unidades pueden operar con ciclos de 30 minutos,

De esta forma la cantidad de producto neto que esta fuera de especificación se reduce al 50%, como se muestra en la Tabla 3.4. La unidad básica está sometida a *off-spec* un 10% del tiempo (1,5 minutos del total de 15), mientras que si se dobla el tiempo de duración del ciclo de polaridad a 30 minutos, el porcentaje de producto *off-spec* se reduce al 5% (1,5 minutos del total de 30). Así, aumenta la producción neta de 1135,8 m³/día a 1198,9 m³/día. Como en el caso anterior éste incremento de producción neta aumenta el porcentaje de recuperación y favorece la disminución del coste de producción.

3.10.5 Reciclado de la Corriente de Electrodo

Cuando se combinan los flujos de cátodo y ánodo, químicamente se neutralizan, resultando un pH y salinidad aproximados al flujo de alimentación de agua. Los gases que transportan ambos son expulsados al exterior después de que el líquido haya sido enviado al desecho. Ahora bien, como éste fluido tiene una composición parecida al de alimentación, se puede enviar a un depósito junto con el producto fuera de especificación y reutilizar su contenido una vez que los gases se haya eliminado, de esta forma aumenta el porcentaje de recuperación del sistema y se reduce la cantidad de desecho. Si bien, en los sistemas grandes el flujo de lavado de electrodos representa una fracción

relativamente pequeña de la cantidad total de agua tratada, en los sistemas pequeños puede representar una porción significativa de la misma, siendo la recirculación del flujo de electrodos, en estos casos, una partida a considerar basándose en el ahorro y coste de agua.

Tabla 4

Incremento de la Producción Neta por Aumento de los Ciclos de Operación, y por Aumento de los Ciclos de Operación con Reversión de Fase y Reciclado del Producto Fuera de Especificación

		Operación Básica con ciclos de 15 minutos	Operación Básica con ciclos de 30 minutos	Operación con ciclos de 30 minutos, Reversión de Fase y Reciclado del Producto Off-Spec
Producto Bruto	m ³ /día	1262,0	1262,0	1262,0
Producto Off-Spec	m ³ /día	126,2	63,1	21,0
Producto Neto	m ³ /día	1135,8	1198,9	1241,0
Desecho de Electrodo	m ³ /día	11,4	11,4	11,4
Desecho de Concentrado	m ³ /día	272,5	272,5	272,5
Desecho de Off-Spec	m ³ /día	126,2	63,1	-
Desecho Total	m ³ /día	410,1	347,0	283,9
Alimentación Total	m ³ /día	1545,9	1545,9	1524,9
Porcentaje de Recuperación	%	73,5	77,6	81,4

3.11. POSTRATAMIENTO

El agua producto obtenida en un proceso ED/EDR, usualmente no contiene ácidos, por lo que no requiere un ajuste posterior del pH, además sólo elimina el nivel de sales deseado, por tanto suele ser un agua poco agresiva y el único tratamiento necesario es el tendente a la eliminación de la materia no ionizable que contenga la alimentación como pueden ser la sílice, partículas, bacterias, virus, pirógenos y materia orgánica, en cuyo caso los métodos de eliminación son los característicos de las depuradoras. Se han propuesto métodos de desinfección alternativos como: cloraminas, ozono, peróxido de hidrógeno y dióxido de cloro [Elyanow-1994].

3.12. ELIMINACION DE SALMUERA

La cantidad de salmuera producida depende de la cantidad de agua de alimentación tratada y de las características del proceso de desalación y contiene los

sólidos disueltos a elevada concentración que se deben eliminar de forma que el perjuicio ambiental producido sea el mínimo posible. Algunas de las formas comunes de eliminación de salmuera son [Schutte-1983 y Andrews-1993]:

3.12.1 Reciclado de las Aguas de Desecho de la Planta

Es un procedimiento que, como se ha visto en algunos procesos de alta recuperación, puede recuperar más del 95% del agua de desecho de la planta.

3.12.2 Vertido en el Mar

Es el proceso más económico, siempre que la situación física de la planta lo permita. Se deben observar las normas medioambientales vigentes.

3.12.3 Evaporación

Es un método efectivo para las zonas áridas interiores con elevadas tasas de evaporación, en donde se dispone en lagunas de amplia superficie. En éste caso hay que prevenir las posibles infiltraciones a acuíferos subterráneos o su derivación a fuentes o corrientes superficiales.

3.12.4 Pozos de Aguas Salobres

Pueden ser naturales o artificiales y permiten la eliminación de grandes volúmenes de salmuera.

3.12.5 Inyección en Pozo Profundo

Se inyecta la salmuera en pozos mucho más profundos que los acuíferos subterráneos de la zona con el fin de evitar contaminación por infiltración. Para éste propósito se suelen utilizar minas cerradas.

3.12.6 Procesos de Evaporación-Cristalización

La salmuera se procesa en evaporadores-cristalizadores, produciéndose un producto prácticamente seco que se puede absorber en cenizas para producir un vertido cero de efluente. Es el método recomendable sobretodo para la eliminación de efluentes industriales contaminantes.

3.13. VARIABLES DE TRABAJO

Para la evaluación de una planta ED/EDR a pequeña escala, dependiendo del tipo de aplicación posterior, se deben tener en cuenta las siguientes variables de trabajo (Ionics Inc.).

3.13.1 *Variables de Trabajo Independientes*

a) **Concentración de Alimentación**

Preferentemente es deseable someter al proceso de electrodiálisis disoluciones de alimentación que tengan una concentración a la que su conductividad sea máxima ya que se consume menos energía eléctrica (C.C.) y la densidad de corriente límite es mayor. Por ello, es necesario optimizar, dentro de lo posible, la concentración de las disoluciones de alimentación, que como es sabido, para el caso de disoluciones que contengan solutos ionizados y no ionizados, la conductividad aumenta hasta llegar a un valor máximo conforme aumenta la concentración (cantidad de STD) a partir del cual comienza a descender por causa de los efectos de viscosidad. La optimización se puede llevar a cabo por preconcentración o por predilución.

Si la corriente de alimentación va a ser concentrada, ésta deberá de estarlo tanto como sea posible, teniendo en cuenta los efectos de retrodifusión, de precipitación de las especies iónicas transferidas, en la membrana y de cortocircuito eléctrico interno, debido a la elevada concentración salina, entre los canales de disolución.

b) **Corriente de Alimentación de Electrodo**

La corriente de alimentación del electrodo, debería ser una disolución de 0,1 a 0,2 mol/l de Na_2SO_4 acidificada a pH 2 o 3 para evitar la incrustación sobre el mismo. Este hecho no es muy significativo para la evaluación de plantas en laboratorio.

c) **Temperatura**

Conforme aumenta la temperatura de trabajo habrá menor necesidad energética y de bombeo ya que la resistencia eléctrica del sistema y la viscosidad del fluido será menor. Por el contrario, no se debe exceder el límite de temperatura tolerado por membranas y espaciadores. En general el aumento de temperatura acorta la vida de las membranas incrementando los gastos de reemplazo, además, el precalentamiento de la alimentación supone un gasto adicional. Como norma se debe evitar la operación a temperaturas superiores a 50 – 60°C

d) Caudal

Cuanto mayor sea el caudal, más elevada será la densidad de corriente límite, de acuerdo con la expresión:

$$i_{lim} = aQ^{(0,5-0,6)} \quad (3.13-1)$$

donde a, es una constante y Q, es el caudal. Este es un factor crítico para las disoluciones diluidas.

Para una desmineralización dada, el área es inversamente proporcional a la densidad de corriente. Análogamente, a mayor caudal, menor área total de membrana requerida, según la expresión:

$$A = \frac{b}{Q^{(0,5-0,6)}} \quad (3.13-2)$$

donde b, es una constante y Q, es el caudal. El caudal máximo permisible viene limitado por la caída de presión hidráulica de la pila, normalmente se opera a valores menores del máximo para evitar el aumento de los costes de bombeo.

e) Membranas

Las membranas de la pila ED/EDR son de tipo estándar, si se requiere efectuar operaciones especiales se debe recurrir a membranas específicas, cuyas características deberán ser tenidas en cuenta para la realización del proceso.

3.13.2 Variables de Trabajo Semiindependientes**a) Densidad de corriente**

Se define como la cantidad de corriente por unidad de área disponible de membrana a través de la cual pasa la corriente eléctrica. En la pila EDR de 22,86 cm x 25,40 cm (9 x 10 pulgadas), el área disponible es de 220 cm², de donde $i = (I/220)$, siendo i, la densidad de corriente (mA/cm²) e I, es la intensidad de corriente en (mA).

A mayor densidad de corriente, menor gasto de inversión y reemplazo de membranas por ser menor el área superficial de la celda electrodiálítica requerida para alcanzar un nivel determinado de transferencia iónica, pero el coste energético será mayor porque el voltaje varía proporcionalmente a la densidad de corriente. Además, la densidad de corriente, aumenta aproximadamente un 1% por cada 0,55 °C de aumento de temperatura. Para un sistema dado, de concentración fija, la densidad de corriente aumenta con el aumento del caudal, de acuerdo con la relación:

$$\frac{i_1}{i_2} = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)^{(0,5-0,6)} \quad (3.13-3)$$

Por todo ello, es necesario determinar experimentalmente la densidad de corriente límite como primera variable de trabajo para cada sistema, determinando el óptimo de la misma. La densidad de corriente límite, para un caudal y temperatura dados, depende en gran medida del tipo y concentración de las disoluciones de alimentación de la pila.

En general, la relación entre la densidad de corriente límite y la conductividad media de la corriente de concentrado (o de diluido) es constante, por ello, cuanto mayor sea la concentración iónica de una disolución, mayor será la densidad de corriente permisible. En disoluciones de concentración superior al rango de 0,1 a 0,5 N, densidades de corriente altas pueden a causar sobrecalentamiento de membrana y consumo de potencia excesivo, en éstos casos, la densidad máxima de corriente se debe limitar por el voltaje límite. Como norma general, las densidades de corriente superiores al rango de 50 a 150 mA/cm² no se deben superar salvo en casos especiales. Sin embargo, cuanto más diluida esté la disolución, menor será su capacidad transportadora de corriente, por lo que, si se aumenta excesivamente el voltaje, se llega a producir el vaciado de iones de la capa límite membrana-disolución, pudiéndose descomponer el disolvente u otras especies presentes, llegando al fenómeno, visto anteriormente, de polarización, que se pone de manifiesto por la variación del pH de las corrientes diluida o concentrada, pérdida de rendimiento del proceso y aumento de la resistencia eléctrica. Además en aquellas disoluciones de alimentación, con sustancias sensibles a la variación de pH puede llegarse a producir su descomposición, precipitación, coagulación etc. En general, en disoluciones de concentración por debajo del rango 0,1 a 0,5 N ocurre la polarización con relaciones de densidad de corriente a conductividad entre 2 y 12 (A-Ω/cm).

3.13.3 Variables de Trabajo Dependientes

a) Concentración de la Corriente de Producto

La concentración de la corriente de producto, después de un paso por la pila, es función del caudal, de la densidad de corriente y del rendimiento de corriente. Conforme el proceso avanza, la concentración de no-electrólito aumenta debido al flujo electroosmótico de agua. La cantidad agua que se transfiere es función de la corriente

total pasada y del espesor de la membrana, siendo un valor típico de 200 a 400 ml por equivalente de corriente eléctrica, dependiendo de la concentración iónica.

b) Superficie de Membrana

El área superficial de membrana total (tamaño de planta), necesaria para alcanzar un determinado grado de transferencia iónica (también denominado “corte”), depende de la concentración de la corriente de producto después de un paso por el sistema ED/EDR. Si no se alcanza el corte requerido, tanto en unidades grandes como en pequeñas, se puede operar el sistema en tandas o con etapas en serie adicionales.

c) Voltaje

Depende de la densidad de corriente y de la resistencia eléctrica de la pila. Usualmente, el voltaje se varía de forma manual y se mide la corriente resultante en un amperímetro, calculándose la densidad de corriente deseada.

Para las instalaciones ED/EDR a gran escala existe un voltaje límite a aplicar dependiendo de las condiciones del agua de alimentación. En primera aproximación y para disoluciones de alimentación cuya temperatura no exceda de 18 °C, es recomendable no pasar del valor dado por las siguientes expresiones:

a) Para disoluciones de resistencia eléctrica 25 Ω cm o mayor:

$$V_{(max, 18^{\circ}C)} = (1,4 + 0,02R_s)N$$

b) Para disoluciones de resistencia eléctrica menor de 25 Ω cm:

$$V_{(max, 18^{\circ}C)} = (0,9 + 0,04R_s)N$$

En ambos casos R_s , es la resistencia de la corriente más conductora (Ω cm), excluyendo la de lavado de electrodos y N, es el número de celdas electrodiálíticas de la pila.

Para disoluciones de alimentación cuya temperatura sea mayor de 18 °C, el voltaje límite sería:

$$V_{(max)} = \frac{V_{(max, 18^{\circ}C)}}{1 + 0,018(18 - t)}$$

y para disoluciones de alimentación cuya temperatura sea menor de 18 °C, el voltaje límite sería:

$$V_{(max)} = \frac{V_{(max, 18^{\circ}C)}}{1 + 0,018(t - 18)}$$

donde t , es la temperatura de trabajo en °C.

d) Energía de Bombeo

Depende del caudal requerido, viscosidad de los fluidos y número de pasos del fluido de la alimentación.

e) Vida de Membrana

Un factor determinante en la vida de las membranas es la agresividad química del agua de alimentación, que puede provocar el ataque químico a la membrana, fenómeno que se ve incrementado con el aumento de temperatura. Este hecho, se pone en evidencia, a veces, cuando después del ataque se produce una rápida disminución de la corriente que puede ser debida al aumento de la resistencia de la corriente a desmineralizar produciendo un depósito de materiales sobre la membrana, debiéndose de eliminar estos materiales del agua de alimentación.

3.14. RESUMEN DE PARAMETROS PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA ED/EDR

Para el diseño de un planta ED/EDR se precisa la siguiente información básica [Wilson-1960, Huffman-1972, Lacey-1972, Meller-1984 y Brunner-1990]:

- a) Análisis del agua a tratar: incluye los valores promedio y máximos de Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , Fe (total), Fe (disuelto), HCO_3^- , SO_4^{-2} , Cl^- , NO_3^- , pH, conductividad, turbidez, contenido en COD y temperatura.
- b) Capacidad y calidad requeridas del agua producto.
- c) Costes del agua a tratar y de descarga del desecho de agua.
- d) Costes de material.
- e) Costes energéticos.
- f) Diagrama de flujo del proceso y diseño de la pila.
- g) Empleo del agua desalada.
- h) Localización y forma de llevar a cabo la operación (continua o discontinua).

3.15. PROCESOS ESPECIALES ED

En los últimos años se han desarrollado algunas variantes de los procesos ED tradicionales, de las que trataremos aquellas que se basan en la inclusión dentro del sistema de resinas de intercambio iónico.

3.15.1 Electrodialisis

Se trata de un proceso similar a EDR, que fue ideado a principios de 1980 por G. Kunz [Brunner-1990]. Su disposición se puede ver en la Figura 3.18. En dicho sistema se colocan esferas de resina de intercambio catiónico (bolas grises) entre dos membranas de intercambio catiónico (letra C), se constituye así un compartimento (2) de desmineralización catiónica (celda catiónica), junto a éste está colocado un compartimento de concentrado (3) y a su lado, se colocan esferas de resina de intercambio aniónico (bolas blancas) entre dos membranas de intercambio aniónico (letra A) formándose un compartimento (4) de desmineralización aniónica (celda aniónica). El compartimento que contiene al ánodo (1) está colocado junto a la celda catiónica, mientras que el que contiene al cátodo (5) lo está junto a la aniónica. También aparecen representados en la Figura 18 los flujos de alimentación (6), de reciclado del agua producto (7), de salida del agua producto (8) y de salida del concentrado (9).

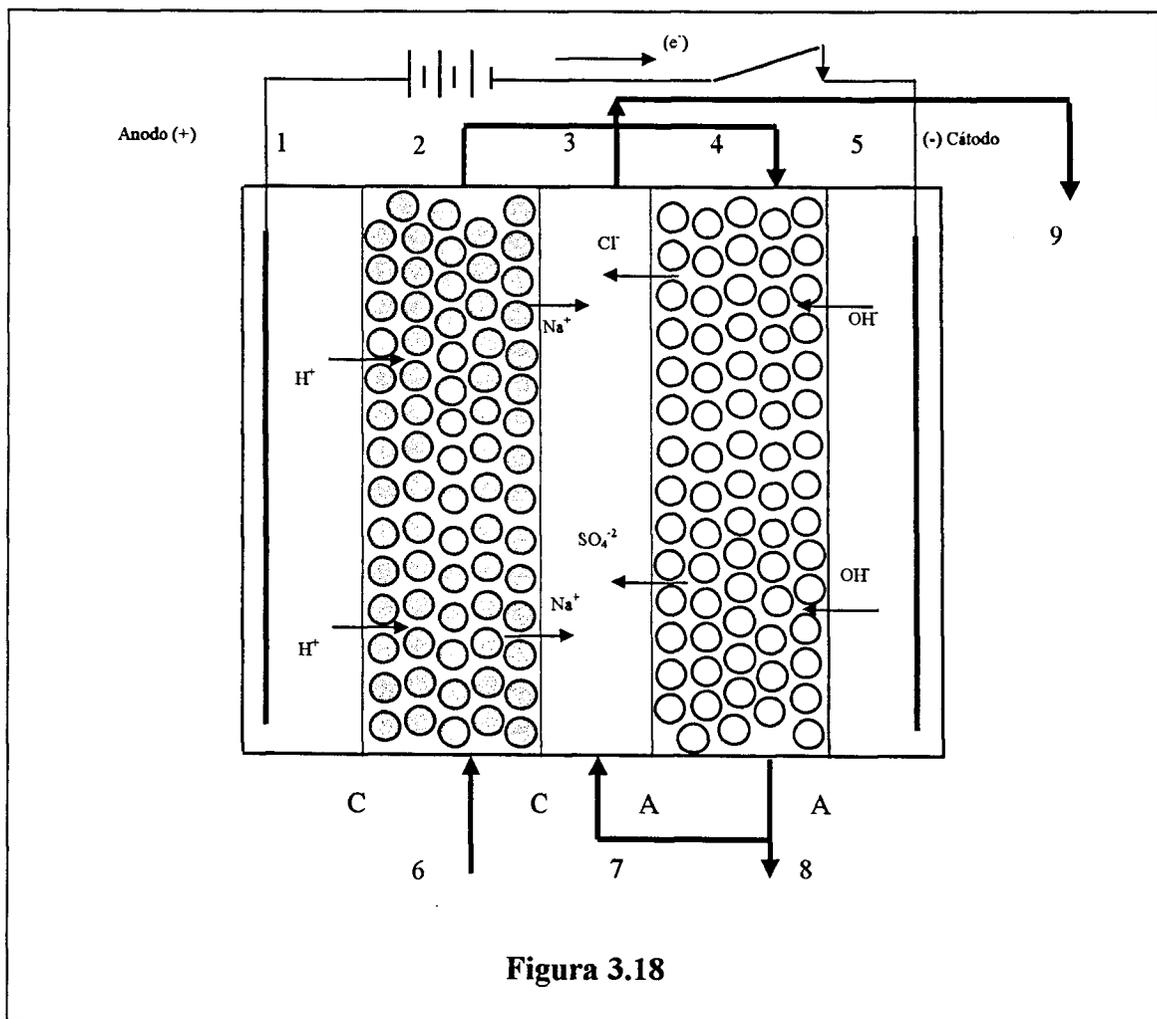


Figura 3.18

Los compartimentos de los electrodos se llenan con ácido y base respectivamente, porque como consecuencia del elevado campo eléctrico aplicado, se produce la electrólisis del agua liberándose iones H^+ y OH^- . De esta forma ocurre una regeneración continua de las resinas de intercambio iónico, y debido a la acción del campo eléctrico los iones se difunden a través de las membranas dentro del compartimento de concentrado. El agua fluye primeramente a través de la celda catiónica y después a través de la aniónica. Para evitar la precipitación de sales inorgánicas (“*scaling*”) se requiere el pretratamiento del agua de alimentación.

El proceso todavía no se ha desarrollado para plantas a escala industrial, pero existen equipos estandarizados para una capacidad de 150 l/día con una salinidad de agua de alimentación de 6 eq/m^3 . La concentración del agua producto y el porcentaje de recuperación, están en estudio aunque se han proclamado valores de conductividad de $0,1 \mu\text{S/cm}$ y porcentajes de recuperación del 97%.

3.15.2 Electrodesionización (EDI)

EDI es una versión que se parece mucho a la ED, tal que un medio de intercambio iónico, usualmente un lecho mixto de esferas de resina aniónica y catiónica, llena el espacio existente entre membranas de intercambio aniónico y catiónico de forma alternativa en conjunción con la aplicación entre los electrodos de una diferencia de potencial eléctrico. El lecho mixto de esferas de resina de intercambio iónico opera como cualquier otro lecho mixto cargándose de iones sodio y cloruro, a la vez que los iones son transferidos por el campo eléctrico aplicado desde los compartimentos de diluido a los de concentrado, vía esferas de los compartimentos de diluido y membranas adyacentes [Williamson-1992]. El esquema general lo podemos ver en la Figura 3.19.

En el depósito que contiene la disolución iónica y los electrodos, se emplean dos tipos de membranas y dos clases de resina. (Figura 3.19):

- *Membranas Intercambiadoras de Tipo Aniónico (A).*
- *Membranas de Intercambiadoras de Tipo Catiónico (C).*
- *Resina de Intercambio Aniónico*, que retiene los aniones, (esferas de color blanco).
- *Resina de Intercambio Catiónico*, que retiene los cationes, (esferas de color gris).

Los compartimentos 1 y 5 son los únicos compartimentos que contienen los electrodos metálicos. Cl_2 (g), O_2 (g) e iones H^+ se producen en el ánodo. H_2 (g) e iones OH^- se producen en el cátodo.

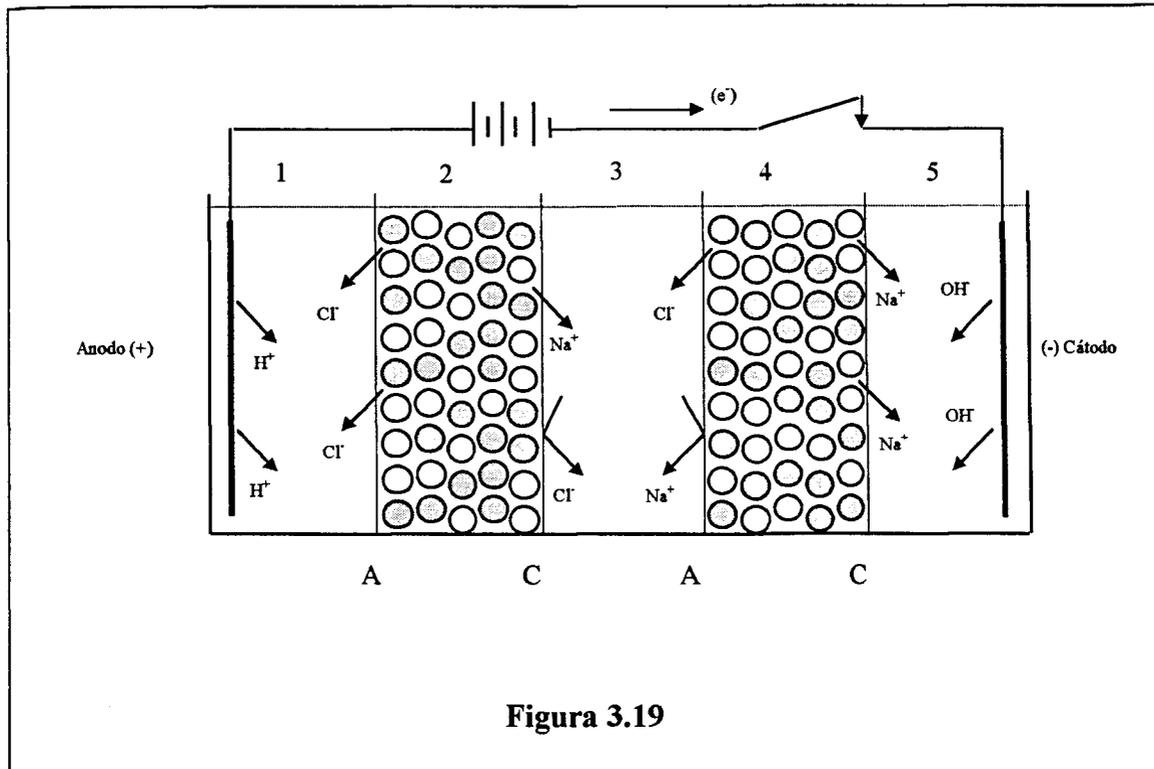


Figura 3.19

Compartimentos 2 y 4 :

1. Los iones Cl^- pasan a través de la membrana aniónica (A) hacia los compartimentos 1 y 3.
2. Los iones Na^+ pasan a través de la membrana catiónica (C) y se incorporan a los compartimentos 3 y 5.
3. Una parte de los iones Cl^- y Na^+ son retenidos por las resinas de intercambio iónico que llenan los dos compartimentos.

Compartimento 3:

1. Los iones Cl^- no pasan a través de la membrana catiónica (C) y permanecen dentro del compartimento 3.
2. Los iones Na^+ no pasan a través de la membrana aniónica (A) y permanecen en el compartimento 3.

El efecto global muestra que los compartimentos 2 y 4 se han vaciado de iones y que el compartimento 3 se ha llenado de iones. En esta celda de membranas se constituye una alternancia de compartimentos de disoluciones de desmineralizado y disoluciones de concentrado, cuando se aplica un potencial constante a través de los electrodos.

Las esferas de intercambio iónico de los compartimentos de diluido tienen varias funciones, así, reducen la resistencia del agua pura y actúan como extensiones de las superficies de las membranas facilitando, de esta forma, la transferencia iónica. También, como el voltaje que se aplica a los electrodos es muy elevado, las capas límite de fluido próximas a la superficie de las esferas son vaciadas de iones, especialmente donde las esferas de resina catiónica y aniónica se tocan, y esto da como resultado la disociación del agua en la misma (electrólisis). La producción de iones H^+ y OH^- es importante en la obtención, mediante EDI, de un producto de elevada pureza porque facilita la regeneración continua de ambas resinas, y la ionización de ácidos débiles tales como el carbónico y el silícico; así se obtiene como resultado el transporte de los iones sodio, cloruro y la sílice desde el lecho mixto de resina a los compartimentos de diluido y de aquí se extraen por medio de las membranas hacia los compartimentos de concentrado. La disociación del agua trae como consecuencia un coste de potencia añadido, pero se trata frecuentemente de un proceso favorable en las aplicaciones EDI, donde se requiere un producto de muy baja concentración.

Como se muestra en la Figura 3.19, cuando se multiplique adecuadamente, esta unidad rendirá dos corrientes mayoritarias separadas, de agua desmineralizada por un lado y de agua con mayor concentración de sal (salmuera) por otro, y dos corrientes minoritarias para los compartimentos de los electrodos. En las aplicaciones usuales, varios de estos compartimentos, de desmineralizado y de concentrado, se ensamblan dentro de un módulo de membranas para obtener el caudal de agua deseado.

Entre los años 1986 y 1990, se han patentado varios diseños EDI que requieren el empleo de membranas de intercambio iónico con las esferas de resina unidas a sus canales espaciadores de flujo. Estas unidades tienen la desventaja de necesitar el reemplazo, de la membrana, esferas de resina y espaciador en conjunto, si ocurriese algún problema de índole interna, ya que todo va en un solo paquete que no se puede abrir sin riesgo de deteriorar el producto. Varias unidades piloto de este tipo de diseño, han demostrado que el proceso EDI puede eliminar iones y sílice a niveles elevados.

Estas unidades enlazadas se diseñaron originalmente para su uso en laboratorios, y se comercializan en la actualidad (IONPURE[®], MILLIPORE[®], etc.) para aplicaciones tales como la obtención de agua purificada, preparación de medios de cultivo biológico, preparación de disoluciones reguladoras y reactivos químicos y bioquímicos, suministro de agua purificada para la instrumentación, pretratamiento del agua de entrada a equipos de producción de agua ultrapura, etc. El proceso mediante el cual operan se llama también desionización en continuo (CDI), aunque es preferible emplear el término EDI ya que es más descriptivo del principio de operación y evita su confusión con procesos que involucran el movimiento de las esferas de resina.

Un ejemplo de aplicación del sistema EDI a escala industrial es el desarrollado por Ionics para la central nuclear de Grand Gulf. Se basa en un diseño patentado que permite el llenado y vaciado externo de la resina de intercambio iónico hacia y desde la pila de membranas. Esto se lleva a cabo empleando una bomba centrífuga de mezclado que no debe dañar las esferas intercambiadoras. El llenado de mezclado posibilita el ensamblaje inicial y mejora el reemplazo de membranas y espaciadores, si se requiere. Las esferas de intercambio y las membranas se seleccionaron para operar en condiciones locales de pH extremo, típicas en aplicaciones EDI de alta pureza. El sistema apenas requiere mantenimiento hidráulico o eléctrico, y necesita una atención mínima, debido a las posibles interrupciones de la operación cuando varía la calidad del agua producto, o cuando se requiere un producto de calidad diferente. Además debe eliminar fácilmente un promedio del 95% de sílice y del 97% de iones comunes; para eliminar el ensuciamiento orgánico, si ocurriese, se emplean disoluciones de ClNa al 10% a pH 10,5.

El futuro industrial de EDI está vinculado a procesos en los que se necesita un elevado grado de pureza del producto, y en donde está justificado un alto grado de pretratamiento.

3.16. REALIDAD INDUSTRIAL DE LOS PROCESOS ED

En los últimos años, el crecimiento asociado con la optimización de los sistemas, fue un factor importante que ha favorecido la aceptación de la electrodiálisis en los procesos de desmineralización del agua mediante su combinación con resinas de intercambio iónico, para la reducción del coste de agua por reconcentración de la corriente de concentrado de los sistemas de ósmosis inversa (OI), en la desmineralización

del suero de la leche por una nueva combinación de electrodiálisis y resinas de intercambio iónico (IER), dando como resultado una reducción de las necesidades de agua del proceso, para la reducción de los contaminantes en las aguas de desecho de las centrales nucleares, etc.,

En la actualidad se diseñan sistemas ED que hacen posible la introducción de esta tecnología a escala industrial en áreas que involucran a la industria química, como por ejemplo, procesos de recuperación de ácido que llevan asociados el desarrollo de membranas con baja permeabilidad de protones [Boudet-1991], procesos de recuperación de metales en las aguas de lavado de la industria de electrodeposición [Chiapello-1992], tratamientos de efluentes de procesamiento de abonos [Schoeman-1988], concentración de ácido sulfúrico y clorhídrico [Urano-1984]; biológica, alimentaria y farmacéutica [Chen-1995]. Además el diseño de dos tipos nuevos de membranas de intercambio iónico, las membranas de intercambio catiónico para difusión por diálisis y las bipolares, han abierto grandes posibilidades, tales como, la recuperación de aluminio en la industria aeroespacial (las primeras), y los procesos de electrodiálisis bipolar en la industria farmacéutica (las segundas).

Sea cual sea el campo de tratamiento de agua, la meta industrial es la optimización de los procesos para minimizar el consumo de agua y producción de los menores volúmenes posibles, con las concentraciones mas bajas, de desechos. La ED, se muestra, combinada con otras técnicas, como una opción extremadamente conveniente para satisfacer los criterios anteriores. En la actualidad se dispone de pilas extremadamente herméticas, es decir con ausencia de pérdidas, tanto externas como internas, que proporcionan la posibilidad de trabajar con concentraciones de salmueras en torno a los 200 g/l y que por otra parte posibilitan el tratamiento de productos valiosos, como por ejemplo, el vino, los aminoácidos, etc.

Veamos unos ejemplos de la reducción de los costes de agua por el empleo de ED [Lutin-1995]. La desmineralización del agua por éste proceso, se caracteriza por un grado elevado de eficiencia en la conversión. La relación entre el volumen de agua desmineralizada producida y el volumen de agua tratada puede llegar a ser superior al 95%. Por éste motivo y en algunos casos, se ha escogido la ED frente a la RO para la desmineralización de aguas superficiales, para su posterior empleo como agua de alimentación de generadores de vapor. El esquema del tratamiento de agua para una

instalación de éste tipo se muestra en la Figura 3.20. Una pequeña parte de la salmuera producida se emplea como disolución electrolítica reciclada en el circuito de los electrodos. Este proceso, si se compara con RO, representa un aumento de producción de $6 \text{ m}^3/\text{h}$ y un ahorro en los productos de pretratamiento.

Otro ejemplo es el de una instalación combinada de ED y RO en la que la corriente de rechazo de RO es concentrada por ED de 3 a 15 g/l y el agua desmineralizada se devuelve al circuito de RO, como se muestra en la Figura 3.21. Con la aplicación del proceso ED la conversión aumenta desde el 87% al 98% mientras que el volumen de rechazo desciende desde $14 \text{ m}^3/\text{h}$ a $2 \text{ m}^3/\text{h}$.

En zonas donde las fuentes de agua son muy limitadas o pueden llegar a tener un consumo elevado, se han desarrollado procesos que minimizan las pérdidas, así, podemos citar las instalaciones que la empresa IONICS® tiene en Canarias para regadío y abastecimiento de agua potable.

