

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Quimica

167

## SEPARACION ELECTRODIALITICA DE IONES INORGANICOS CON MEMBRANAS SELECTIVAS

143



U. N. A. M.  
OFICINA DE EXAMENES  
PROFESIONALES  
Y GRADOS

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a:

JOSE MA. DANIEL ESTRADA GUERRERO

México, D. F.

1976



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis

ADQ. 1976 142

FECHA

PROC. M-1

Jurado  
asignado

originalmente:

PRESIDENTE.- Prof. Enrique Villarreal Domínguez.  
VOCAL.- Prof. Manuel F. Guerrero Fernández.  
SECRETARIO.- Profa. Esperanza Schröder Gutiérrez.  
1er. SUPLENTE.- Profa. Silvia Tejada de Orta.  
2o. SUPLENTE.- Profa. Magdalena Alvarez Ruiz.

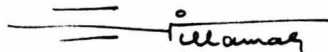
Sitio donde  
se desarrolló  
el tema:

LABORATORIO DE ELECTROQUIMICA.

FACULTAD DE QUIMICA.



José Ma. Daniel Estrada Guerrero.  
(Sustentante).



I. Q. Enrique Villarreal Domínguez.  
(Asesor del Tema).

A MIS PADRES

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Ing. Enrique Villarreal Domínguez el haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo de tesis con su estrecha colaboración y ayuda.

Durante la elaboración del trabajo escrito conté con la ayuda alentadora y eficaz de la Srita. María Contreras R., lo que le agradezco mucho.

El Ing. Pedro Garcés Castillo me asesoró valiosamente, no tan solo durante la elaboración de este trabajo de tesis, sino también a lo largo de mi formación profesional, por lo que le debo un agradecimiento especial.

La confianza y facilidades de que fui objeto por parte de los ingenieros -- Julio García Sthal, Estelio R. Baltazar Cadena y Dolores Ríos Meléndez, así como del Sr. Lic. Antonio Martínez Báez y del Quím. Eugenio Roldán Parrodi, me motivaron a superarme continuamente durante la realización de este trabajo.

Por último, quiero agradecer a la U.N.A.M. y a mis padres, la oportunidad que me dieron para poder alcanzar una preparación profesional tan digna.

J. M. Daniel Estrada G.

## P R O L O G O

La imaginación creativa del hombre de ciencia es inagotable y ---  
aprovecha continuamente sus propias experiencias y las de otros científicos  
para progresar a pasos que parecen cada vez más agigantados, en el campo --  
del conocimiento verdadero de todas las realidades que le rodean, realida--  
des que a veces la Naturaleza parece tan empeñada en esconder. Pero tal --  
vez precisamente por esa característica cautela de la Naturaleza para guar-  
darse sus secretos, es que se da a desear a la inteligencia humana que sa-  
be apreciar esos secretos, y una vez que los descubre, sabe aprovecharlos -  
para su propio bien y para el bien de la colectividad.

Las satisfacciones que obtiene una persona así parecen intermina-  
bles y llegan hasta donde su voluntad lo permita, porque cada vez que re---  
suelve una interrogante de la Naturaleza, surgen otras más, de resolución -  
más intrincada y sutil.

## C O N T E N I D O

INTRODUCCION	1
CAPITULO I.- FUNDAMENTOS TEORICOS	2
a). Formación de Soluciones Electrolíticas	2
b). Electrólisis	6
c). La conductividad Eléctrica en Soluciones de Electrólitos	7
d). Procesos de Separación con Membranas	11
e). Procesos de Adsorción	15
f). Coloides	17
CAPITULO II.- ELECTRODIALISIS USANDO MEMBRANAS SELECTIVAS	21
a). Membranas Intercambiadoras de Iones	21
b). Aplicación de M.I.I. en Electrodiálisis	30
CAPITULO III.- DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL	35
a). Antecedentes	35
b). Experimentación	39
CAPITULO IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	48
a). Datos Experimentales	48
b). Gráficas	49
CONCLUSIONES	64
BIBLIOGRAFIA	67



## I N T R O D U C C I O N

Resulta atractivo tratar dentro de una carrera de formación eminentemente científica, como lo es la Ingeniería Química, un tema que permita investigar el comportamiento de materiales sintéticos de creación reciente, tales como las membranas de intercambio iónico, para su posible aplicación dentro de la compleja tecnología moderna.

De hecho, previamente se han tenido que conjuntar los conocimientos de ingeniería y de química necesarios, aplicados a través de operaciones y procesos unitarios específicos, para preparar estas membranas sintéticas que tienen la propiedad de reconocer a ciertos iones y rechazar a otros cuando se aproximan a su superficie. En este trabajo experimental se estudia su comportamiento exclusivamente dentro del proceso electrodialítico y en condiciones restringidas de laboratorio que no se podrían presentar en la práctica, por incosteables. Los capítulos I y II están dedicados únicamente a dar una explicación teórica lo más abreviada posible acerca de los puntos más importantes que se relacionan en una u otra forma con el desarrollo experimental tratado en los capítulos III y IV.

Por las limitaciones propias de un trabajo de tesis y a pesar de haber dedicado un número considerable de horas de trabajo continuo, no fue posible conocer más que una pequeña parte de la potencialidad de aplicación práctica de las membranas permutadoras de iones, en la producción de ácidos y bases fuertes mediante electrodialisis; sin embargo, no deja de constituir el presente desarrollo un buen antecedente para trabajos posteriores más avanzados.

# C A P I T U L O I

## FUNDAMENTOS TEORICOS

### 1.a.) FORMACION DE SOLUCIONES ELECTROLITICAS

1.a.1.) LIQUIDOS POLARES.- Hay sustancias líquidas (también gases y sólidos), que se componen de moléculas con átomos que muestran tendencias parecidas para atraer electrones, provocando con ello que las moléculas que forman presenten una distorsión de su nube electrónica, dirigida hacia el átomo más electronegativo, dando origen a un dipolo.

De acuerdo con L. Pauling, el tipo de enlace que presentan los átomos de tales moléculas es parcialmente covalente y parcialmente iónico, con diferencias en electronegatividad menores que 1.7. A este tipo de sustancias se les llama polares, pudiéndose orientar sus moléculas en un campo eléctrico. Suelen asociarse estas moléculas en cadenas más o menos largas formadas por atracción electrostática entre los dipolos y por una formación de puentes de hidrógeno.

Ejemplos de tales sustancias son el agua, el ácido fluorhídrico o el amoníaco licuados, etanol, ácido acético, etc. Sin embargo, si tomamos a uno de estos líquidos, por ejemplo, al alcohol, y lo ponemos en un recipiente de vidrio perfectamente limpio y a continuación introducimos en el líquido un par de electrodos que no hagan contacto entre sí, y aplicamos entre ellos una diferencia de potencial eléctrico, no observaremos paso de corriente eléctrica por el líquido, lo que quiere decir que estos líquidos no están disociados, o lo están muy débilmente, además de que presentan generalmente un elevado poder dieléctrico. (Fig. 1.1.)

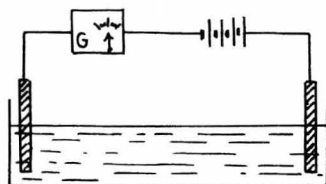


Fig. 1.1.

El agua destilada siempre tiene iones contaminantes y contiene -- además especies  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  aunque en pequenísimas cantidades, por lo cual conduce muy débilmente la electricidad. Sin embargo, la conducción de electricidad en agua ultrapura es despreciable.

1.a.2.) SUSTANCIAS IONICAS O ELECTROVALENTES.- Hay sustancias sólidas constituídas de moléculas gigantes que contienen átomos con fuertes diferencias en electronegatividad entre sí, mayores que 1.7. Por ello, estos átomos se encuentran ionizados, es decir, unos han perdido uno o más -- electrones de su última capa electrónica y otros los han ganado, para poder adquirir en conjunto una estructura electrónica de gas inerte; entonces, -- los primeros presentarán una estructura electrónica con deficiencia en electrones, convirtiéndose en átomos con carga eléctrica positiva o cationes. Y los átomos que han recibido electrones en su última capa electrónica, a expensas de los cationes, tendrán una sobreabundancia de electrones, adquiriendo por ello carga eléctrica negativa; a estos devoradores de electrones se les conoce como aniones.

La fuerza de unión iónica no es otra que la fuerza electrostática, que liga extraordinariamente entre sí a cationes y aniones; pero no es posible tener moléculas aisladas en sustancias de tal naturaleza, pues su mismo carácter electrostático provoca que cada ión se vea rodeado, en forma ordenada, por el mayor número posible de iones de carga opuesta, (conociéndose éste como número de coordinación, 3, 4, 6, y 8 los más comunes) y dando como resultado la formación de una red cristalina iónica mucho muy estable, a la cual es muy difícil romper (altos puntos de fusión).

Los iones positivos siempre se forman a partir de átomos metálicos, y los iones negativos de átomos no metálicos, correspondiendo las cargas positivas y negativas a sus respectivas valencias.

Ejemplos de sustancias iónicas son el  $\text{NaCl}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ , etc.

A diferencia de las sustancias polares, las sustancias iónicas sí conducen la electricidad, como sólidos o en estado de fusión, al aplicarles una diferencia de potencial eléctrico externa.

Por estudios con rayos X se ha determinado ya hace más de 60 años que los iones existen como tales en las redes cristalinas, aunque no es dable pensar que la conducción en ellos se efectúe mediante la remoción de iones de la red, pues se requeriría de un elevadísimo potencial eléctrico para hacerlo; más que pensar en esa remoción, el fenómeno se explica en base a defectos en la red cristalina consistentes en la existencia de espacios vacíos o lagunas, de modo que el cristal puede conducir la electricidad en pequeño grado, mediante mecanismo iónico, consistente en el traslado de lagunas por el cristal, ya que si un ión de la red brinca para ocupar el sitio vacío, dejará por ello una nueva laguna continuando así el mecanismo de conducción por saltos iónicos.

1.a.3.) CONDUCTORES DE 1a. y 2a. CLASE.- Se presenta un fenómeno de conducción más sencillo al fundir el sólido iónico pues ahora la sustancia se disociará en sus respectivos iones y podrá conducir electricidad por difusión iónica al aplicar un potencial eléctrico externo oponiéndose a esta difusión de iones la viscosidad del líquido y el tamaño de los propios iones.

Por supuesto ahora la conducción de electricidad será bastante -- más elevada.

Por la propiedad que tiene este tipo de sustancias de conducir la electricidad, cuando están disociados, se les conoce como electrólitos, y -

por comprender esta conducción eléctrica la difusión de especies cargadas, se conoce a este tipo de conductores como conductores de 2a. clase; por supuesto, los conductores de 1a. clase, como por ejemplo un alambre de cobre, efectúan la conducción por pura transferencia de miles de millones de electrones que se encuentran disponibles en el metal al aplicar un potencial -- eléctrico entre los extremos del metal, en dirección de mayor a menor potencial, o dicho de otro modo, del cátodo hacia el ánodo.

#### 1.a.4.) DISOLUCION DE UNA SUBSTANCIA IONICA EN UN LIQUIDO POLAR.

Al entrar un cristal iónico al seno de un líquido polar, de inmediato se -- orientan por atracción electrostática los dipolos del líquido hacia la superficie del cristal, atraen a los iones superficiales y los desgajan del cristal, procediendo inmediatamente después a rodearlos, como una aureola, -- las moléculas polares, constituyendo iones solvatados, o si el líquido polar es agua, hidratados.

Así por ejemplo al disolver cloruro de sodio en agua, se forman -- los iones hidratados  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$  y  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ; es así como los iones entran a formar parte del líquido como una dispersión homogénea, es -- decir, entran en solución. La misma solvatación o hidratación de los iones que ya se han dispersado trae como consecuencia una minimización de la tendencia de estos iones para volverse a reunir como sólido iónico, o sea, las pequeñas capas de solvente polar que rodean a cada ión impiden la reunión -- del catión con el anión.

El efecto físicoquímico que trae consigo el hecho de que cada "Mo- -- lécula" de cloruro de sodio se disgregue o disocie en dos partículas - - -- ( $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ), es lo que se conoce como aumento "Anormal" en las pro- -- piedades coligativas de estas soluciones, que como es sabido, dependen solo del número de partículas no volátiles de soluto.

Esta disociación iónica también trae como consecuencia que la so- -- lución adquiera la propiedad de conducir la electricidad como conductor de- -- 2a. clase, es decir, que sea una solución electrolítica.

## 1.b.) ELECTROLISIS

1.b.1.) DEFINICION.- En términos generales la electrólisis es el paso de la electricidad a través de un electrólito, acompañada de reacciones en los electrodos, pudiéndose efectuar este paso de corriente, por imposición de un potencial eléctrico externo superior al de descomposición, (Fig. 1.2.) o por la generación de un potencial eléctrico que es función del potencial químico del propio sistema electroquímico (Fig. 1.3.). Cabe recordar que antes de que ocurran los procesos de óxido-reducción y separación de productos de reacción en los electrodos, los cationes y aniones se han tenido que orientar y difundirse previamente hacia sus respectivos electrodos, y una vez que llegan a las inmediaciones de éstos, los polarizan, teniendo que aplicar un trabajo eléctrico extra y aumentar el área efectiva de los electrodos para vencer este último efecto. También los productos de reacción pueden causar polarización, por lo que en los sistemas electroquímicos que generan un potencial eléctrico, se incorpora al electrólito alguna sustancia despolarizante, que es en sí un ávido consumidor de los productos de reacción que polarizan los electrodos.

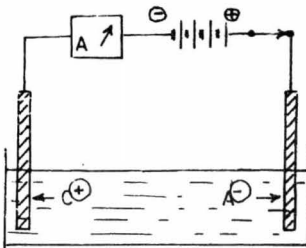


Fig. 1.2.

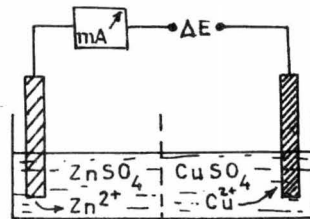


Fig. 1.3.

En términos de lo que hemos anotado, es posible efectuar electrólisis con C. A. de línea (60 Hz), pero no tiene ninguna aplicación práctica, salvo que se use al electrólito como resistencia eléctrica de alta disipación, pues los productos de reacción se encuentran entremezclados en los electrodos.

Pero conforme aumentamos la frecuencia de la corriente eléctrica, se elimina progresivamente la etapa de separación de productos de reacción en los electrodos, y la electrólisis sólo comprenderá hasta el punto en que se efectúen las reacciones de óxido-reducción, pero en forma reversible. De modo que si queremos pasar corriente eléctrica por un electrólito sin descomponerlo, deberá ser corriente alterna de 800-1000 c/s.

1.b.2.) LEYES DE LA ELECTROLISIS.- Michael Faraday fue quien en 1833 concibió explicar las relaciones cuantitativas que rigen el transporte de electricidad mediante migración iónica del siguiente modo:

(A.)  $q = i \times t$ , donde  $q = m \times n$

(B.)  $m \propto$  peso equivalente

Esto quiere decir que cada que pasan 96,487 coulombios de electricidad por un electrólito, se deposita o libera siempre un equivalente (gramo) de producto primario. Es decir, estas leyes no toman en cuenta las reacciones secundarias que se efectúan entre los productos de la electrólisis y la solución electrolítica.

### 1.c.) LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

1.c.1.) TERMINOS EMPLEADOS.- Todo material que permite el paso de la electricidad a través de él, presenta una oposición característica a ese flujo electrónico, conocida como resistencia específica o resistividad. Por otra parte, la resistencia eléctrica aumenta proporcionalmente al aumentar la longitud del material, y disminuye en la misma forma al incrementar su área transversal. Si designamos la resistencia del material (R) en ohms, su longitud (L) en cm., y el área transversal (A) en  $\text{cm}^2$ , la resistividad ( $\rho$ ) deberá tener unidades de ohm-cm, según:

$$R = \rho \left( \frac{L}{A} \right)$$

El inverso de la resistencia se conoce como conductancia o conduc

tividad (S), y el inverso de la resistencia específica, como conductividad-específica (k).

Para medir esas propiedades en un conductor electrolítico, se debe disponer de una celda de L y A conocidas. Así, si medimos la conductividad a un cubo de 1 cm. por lado constituido por un electrólito, estaremos midiendo su conductividad específica. Por otro lado, si entre dos electrodos separados 1 cm. está contenido un volumen de solución tal que contenga un peso equivalente (g) del electrólito, la conductividad de ese volumen de solución se conoce como conductancia equivalente ( $\Lambda$ ), que se relaciona con la conductividad específica mediante:

$$\Lambda = \frac{1000 k}{c}$$

donde:  $\Lambda$  : mhos  $\text{cm}^2/\text{equiv (g.)}$

k : mhos/cm

c : equiv (g.)/lt.

1.c.2.) EL PROCESO DE CONDUCCION IONICA.- Se sabe que la conductividad equivalente de los electrólitos, tanto fuertes como débiles, disminuye al aumentar la concentración, y alcanza un valor límite máximo cuando están muy diluidos, conocido como conductividad equivalente a dilución infinita ( $\Lambda_0$ ).

Fue hasta 1923 en que P. Debye y E. Hückel concibieron un tratamiento teórico para explicar este comportamiento, que ha sido fundamental en el desarrollo posterior de la Electroquímica, y que a continuación se describe abreviadamente.

Vimos en (1.a.4.) que la disolución de un electrólito implica la solvatación inmediata de las especies iónicas. A continuación, en virtud de las atracciones electrostáticas existentes entre cationes y aniones, cada ion se encuentra rodeado, además de la capa de solvatación, por un número de iones de carga opuesta mayor por término medio que el número de iones



de carga similar, viéndose contrarrestado en alguna medida este efecto por el movimiento térmico de los propios iones, pero en el equilibrio el resultado neto es la formación de una nube o atmósfera iónica de signo opuesto - en las proximidades del ion, que lo rodea simétricamente mientras el ion o el solvente no se desplacen bruscamente.

Pero si se aplica un campo eléctrico a la solución, los iones se orientarán y migrarán hacia sus respectivos electrodos, mientras que sus atmósferas iónicas están sujetas a una atracción en sentido contrario al desplazamiento del ion central, trayendo todo esto como consecuencia que se esté renovando continuamente la atmósfera iónica en el sentido de avance -- del ion, mientras se desvanece en el sentido contrario; pero no es simultánea la aparición y desvanecimiento de la atmósfera iónica cuando avanza el ion, (pues de ser así no perdería su simetría alrededor del ion y no ejercería sobre él ninguna fuerza de retardo), sino que le toma hacerlo un tiempo de variación exponencial conocido como tiempo de relajación, lo que permite que la atmósfera iónica pierda su arreglo simétrico alrededor del ion, por lo que se conoce a esta acción de retardo como "efecto de asimetría" o - - "efecto de relajación".

Surge aun otra fuerza retardatoria al avanzar el ion dentro de un campo eléctrico, debido a que tanto la atmósfera iónica como el ion central están asociados con moléculas de solvente, que arrastran consigo al avanzar en sentidos encontrados, de modo que el ion central tiene que vencer la oposición al movimiento que le ofrecen las moléculas de solvente asociadas a la atmósfera iónica, o sea, tiene que avanzar en contra de la corriente de las moléculas de solvente. Por su similitud con el fenómeno de electroforesis en coloides, se designa a esta acción de retardo como "efecto electrofórico".

La tercera y última fuerza retardatoria que siempre se encuentra presente, sin importar la dilución (si es que la viscosidad no varía apreciablemente), es la debida al rozamiento de los iones con las partículas -- del medio, dada por la ley de Stokes, que es función de la velocidad y radio del ion y de la viscosidad del medio.

Entonces, a dilución infinita la única acción de retardo es la que surge por el rozamiento de los iones con las partículas del medio. Al concentrar la solución se suman además el efecto de asimetría y el efecto electroforético, provocando una disminución en la conductividad equivalente a dilución infinita.

En base a estas ideas, L. Onsager llegó a una ecuación que relaciona los tres efectos de retardo, para poder determinar el valor teórico de conductividad equivalente a una concentración determinada, conociendo únicamente las propiedades del medio. Así, para el caso más sencillo de electrólitos uni-univalentes, se llega a una ecuación de la forma:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{c} ,$$

donde:

C : conc. del electrolito (equiv (g.)/lt)

A,B : constantes que dependen únicamente de la temperatura y del disolvente.

Esta ecuación tiene la forma tangencial de la ecuación de una recta con pendiente negativa, comprobándose su validez al obtener líneas rectas cuando se grafica la conductividad equivalente a diferentes concentraciones para electrólitos uni-univalentes (KCl, AgNO<sub>3</sub>, etc.) en ordenadas, contra la raíz cuadrada de la concentración en abscisas, obteniéndose el valor de  $\Lambda_0$  en la intersección de la recta con el eje de las ordenadas.

Ha quedado corroborada la fundamentación del proceso de conducción iónica que comprende las interacciones iónicas descritas por Debye y Hückel, con el comportamiento de los iones a frecuencias y voltajes elevados.

Si se aplica un voltaje muy elevado a un electrolito (20,000 voltios/cm), los iones se desplazan con tal rapidez que escapan de su atmósfera iónica, evitando con ello la influencia del efecto de relajación y del

efecto electroforético, por lo cual la conductividad equivalente medida debe ser muy próxima al valor a dilución infinita. M. Wien (1927) demostró experimentalmente la existencia de este comportamiento, conocido como "efecto Wien".

P. Debye y H. Falkenhagen dedujeron teóricamente que al sujetar a un ion a la acción de un campo eléctrico alternante que tenga un período de oscilación de valor comparable al tiempo de relajación, su atmósfera iónica no perderá la simetría esférica y en consecuencia, no retardará al ión, por lo que aumenta la conductividad equivalente. Este hecho lo comprobó experimentalmente H. Sack en 1928.

#### 1.d.) PROCESOS DE SEPARACION CON MEMBRANAS

1.d.1.) OSMOSIS.- Cuando se divide una celda en dos cámaras mediante una membrana llamada semipermeable, y se coloca en una de las cámaras una solución y en la otra su solvente puro, como por ejemplo agua y agua con azúcar, el sistema se comportará de tal modo que el solvente pasará a través de la membrana para diluir a la solución, no así el soluto. Esta difusión ocasiona en la cámara con solución una presión hidrostática, por el paso de solvente puro hacia ella, hasta alcanzar una presión osmótica en equilibrio, cuando se equilibran la solución salina y el solvente puro. -- (Fig. 1.4.)

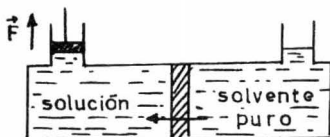


Fig. 1.4.

1.d.2.) OSMOSIS INVERSA.- Ahora aplicamos sobre la cámara con solución una presión en exceso a la presión osmótica en equilibrio. Con esto causamos un flujo de solvente hacia la cámara con solvente puro, en dirección opuesta al flujo osmótico normal. Se usan presiones de operación de 1500 psi para tratamiento de aguas industriales y de desalación de soluciones salobres. (Fig. 1.5).

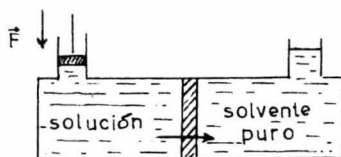


Fig. 1.5

1.d.3.) DIALISIS.- Volvemos a tener nuestra celda separada en dos cámaras por una membrana semipermeable, tal como pergamino colodi6n. Mediante este proceso podemos separar a las mol6culas grandes o coloides de las peque1as o cristaloides de una misma soluci6n o mezcla, si la colocamos en una de las c1amaras de la celda, y en la otra colocamos solvente puro. -- Los grados de difusi6n de los coloides son tan diferentes de aquellos de los cristaloides, que estos 6ltimos pasar1n f1cilmente a trav6s de la membrana mientras que los coloides penetrar1n con extrema dificultad. (Fig. -- 1.6).

El grado en que se difunde el soluto est1 dado por la primera ley de difusi6n de Fick:

$$J_A = - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

donde  $D_{AB}$  es la difusividad del soluto A en el solvente B,  $J_A$  es el flujo de A,  $\frac{\partial C_A}{\partial x}$  es su gradiente de concentraci6n en la direcci6n x o fuerza directora del proceso dialtico, y el signo menos indica que es en la direcci6n de mayor a menor concentraci6n. Por ejemplo, los grados de difusi6n en agua son de 2.3 para el NaCl, 7 para el az6car y de 50 a 100 para prote1nas y otras macromol6culas.

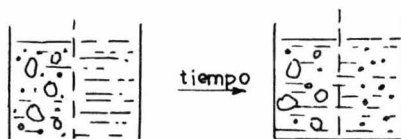


Fig. 1.6

Cabe notar que dependiendo de las buenas caracter1sticas de las membranas usadas, podemos tener una 6smosis o di1lisis puras o impuras. Si

la ósmosis es impura, algo de soluto pasará hacia el solvente puro, y si la diálisis es impura, algo de solvente pasará hacia la solución que se dializa.

1.d.4.) ELECTROOSMOSIS.- Las dispersiones de sólidos en líquidos desarrollan un potencial eléctrico llamado potencial Zeta, perfectamente apreciable al aplicar un campo eléctrico externo. (Ver 1.f.2.). Al hacerlo, y dependiendo de la naturaleza del dispersoide, que puede adquirir carga positiva o negativa en su superficie, el dispersoide se difundirá por la solución hacia el electrodo que corresponda, descargándose y precipitando ahí mismo, conociéndose a este fenómeno como electroforesis.

Puesto que el líquido adquiere carga eléctrica con respecto al dispersoide, podemos pensar en separar al líquido del dispersoide si colocamos el sistema disperso en la cámara central de una celda de 3 cámaras, divididas mediante dos membranas dializantes, y en las cámaras de los extremos colocamos solamente al líquido dispersante puro, junto con un electrodo positivo en una de ellas y uno negativo en la otra; si el dispersoide es negativo entonces el líquido será positivo y se transferirá por las membranas hacia el cátodo, y si el dispersoide tiene carga positiva, se repite el mismo fenómeno de transporte del líquido, pero ahora hacia el ánodo. A este fenómeno se le conoce como electro-ósmosis. (Fig. 1.7)

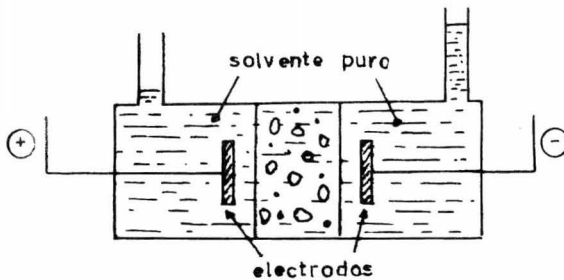


Fig. 1.7

1.d.5.) ELECTRODIALISIS.- La electrodiálisis es un proceso electroquímico en el que se efectúan cambios de composición y concentración en soluciones electrolíticas, como resultado de una transferencia eléctrica

de iones a través de membranas. Mientras que en la diálisis la fuerza directora es un gradiente de concentración, en electrodiálisis es un potencial eléctrico no alternante impuesto exteriormente, efectuándose por lo general este transporte iónico contra un gradiente de concentración, teniendo que vencer además las especies conductoras capas de polarización en las interfaces membrana-solución y electrodo-solución ocasionando todo esto un consumo adicional de energía eléctrica. (Ver 1.b.1)

En este proceso lo que conviene es la separación de especies iónicas a través de membranas, por lo que es indeseable que se vuelvan a mezclar con la solución de partida. Entonces el arreglo más sencillo para efectuar una electrodiálisis es una celda dividida en tres cámaras mediante dos membranas. En la cámara central o dializante se coloca la solución electrolítica fresca y en las cámaras concentrantes o cámaras anódica y catódica, se coloca además del cátodo y ánodo apropiados, el solvente o la solución que se quiera enriquecer con los iones del electrólito fresco, designándose a esos líquidos abreviadamente como catolito y anolito respectivamente.

Si las membranas usadas en electrodiálisis no son selectivas, o sea, si dejan pasar cualquier tipo de ión, todas las cámaras se contaminarán en mayor o menor grado, dependiendo el grado de contaminación de la movilidad y abundancia relativas de los iones indeseables o contaminantes con respecto a las de los iones que se desean separar, provocando esto una disminución en la eficiencia del proceso como proceso de separación de iones.

En cambio, si usamos membranas con permeabilidad selectiva, que permiten únicamente el paso de iones de una sola especie iónica y rechazan a los demás, obtendremos eficiencias cercanas al 100% en el proceso de separación iónica.

También nos interesa en la práctica aprovechar al máximo la electricidad que pasa por la celda para transportar a los iones, aumentar la capacidad de producción, minimizar el efecto de polarización en las superfi-

cies de las membranas, lograr que el potencial de polarización y de sobre-tensión sea una mínima parte con respecto al potencial total aplicado, y finalmente usar tan sólo un cátodo y un ánodo, pues las drásticas condiciones de corrosión a que se encuentran sujetos (particularmente el ánodo) obligan a usar aleaciones costosas o metales recubiertos con titanio o tántalo.

De hecho fue hasta 1950 en que se empezaron a resolver estos problemas técnicos, cuando Meyer y Strauss sugirieron el uso de celdas con multicámaras, colocando en serie y en forma alternada, membranas de permeabilidad selectiva entre el cátodo y el ánodo, como si fuera un filtro prensa.

Para minimizar la polarización en las membranas, estas celdas cuentan con un sistema de flujo a presión para alimentación de las cámaras-dializantes y un sistema de reflujo para las cámaras concentrantes; además, la separación entre membranas, o sea el espesor de las cámaras, se hace lo menor posible, insertando mallas plásticas u otro tipo de separadores entre membrana y membrana, para evitar que hagan contacto, promover el mezclado y reducir la polarización, así como también, reducir la pérdida óhmica. Esto trae como consecuencia que las membranas tengan que presentar alta resistencia mecánica, además de alta conductividad, impermeabilidad al solvente y buena selectividad para aniones y cationes, membranas que no existían antes de 1950.

Los fenómenos paralelos indeseables que se presentan más frecuentemente en electrodiálisis son la ósmosis y la electro-ósmosis, siendo estos fenómenos poco notables para soluciones de concentración menor que 2N.

## 1.e.) PROCESOS DE ADSORCION

1.e.1.) CONCEPTOS BASICOS.- Usamos negro de humo o carbón vegetal cuando queremos eliminar malos olores de ciertos gases, o cuando queremos eliminar coloraciones de soluciones de sustancias orgánicas, o bien usamos sílica gel para eliminar la humedad del aire. Estos son ejemplos de procesos que consisten esencialmente en la concentración de una sustancia -

química en una interfase, propiedad conocida como adsorción. La interfase puede ser sólido-líquido, sólido-gas, líquido-líquido o gas-líquido. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y la que adsorbe, agente adsorbente.

La adsorción difiere de la absorción en que en éste último proceso la sustancia no se retiene en la superficie, sino que pasando por ella, se distribuye en todo el cuerpo del sólido o líquido, por ejemplo, el agua absorbida en una esponja o la humedad que absorbe el cloruro de calcio anhidro.

Cuando no se tiene la certeza del proceso que se efectúa, se denomina simplemente proceso de sorción.

1.e.2.) TIPOS DE ADSORCION.- Hay dos tipos de adsorción: la física o de Van der Waals y la química o quimisorción. En la adsorción física prácticamente las únicas fuerzas que mantienen unidos al adsorbente con el adsorbato, son las débiles fuerzas de Van der Waals. Se caracteriza por sus calores de adsorción bajos ( $\leq 10$  Kcal/mol de adsorbato) y por el hecho de que el equilibrio es reversible y se establece rápidamente. En la adsorción física generalmente se forma más de una capa de adsorbato en la interfase.

En la quimisorción hay una verdadera reacción entre las moléculas del adsorbato y las moléculas superficiales del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, en la quimisorción sólo se forma cuando mucho una capa monomolecular quimisorbida. Además, va acompañada de cambios caloríficos mucho mayores (20-100 Kcal/mol de adsorbato), que son del orden de los que se observan en reacciones químicas.

La adsorción química es más específica que la física y se presenta sólo cuando hay tendencia a la formación de un compuesto.



## 1.f.) COLOIDES

1.f.1.) DEFINICION Y TERMINOS EMPLEADOS.- Un sistema coloidal - consiste de dos fases, una de las cuales es el medio continuo dispersante y la otra, la fase dispersa, de carácter discontinuo.

Las partículas coloidales pueden ser moléculas simples de las llamadas macromoleculares, o agregados de muchas partículas menores.

Se entiende por suspensión coloidal una dispersión heterogénea de cuando menos dos fases inmiscibles.

Un sol es una dispersión de un sólido en un medio líquido. Cuando una dispersión líquido-sólido se vuelve lo suficientemente rígida, se le llama gel.

Los soles se clasifican de acuerdo al líquido que constituye el medio dispersor. Si el sólido se dispersa en agua, se llama hidrosol, y si es alcohol, entonces se llamará alcosol.

Si las partículas coloidales atraen al agua y forman una masa gelatinosa, entonces tendremos un sol hidrofílico, pero si no es así, entonces tendremos un sol hidrofóbico.

1.f.2.) DOBLE CAPA DE HELMHOLTZ Y POTENCIAL ELECTROKINETICO.- Las partículas coloidales tienen la propiedad de adquirir carga eléctrica sobre su superficie, pudiendo ser positiva o negativa. Las partículas coloidales pueden adquirir esta carga si se ionizan sus moléculas superficiales, o bien, si las partículas coloidales adsorben selectivamente alguna especie iónica de la solución en que estén suspendidas.

Este segundo caso queda ilustrado en la siguiente figura:

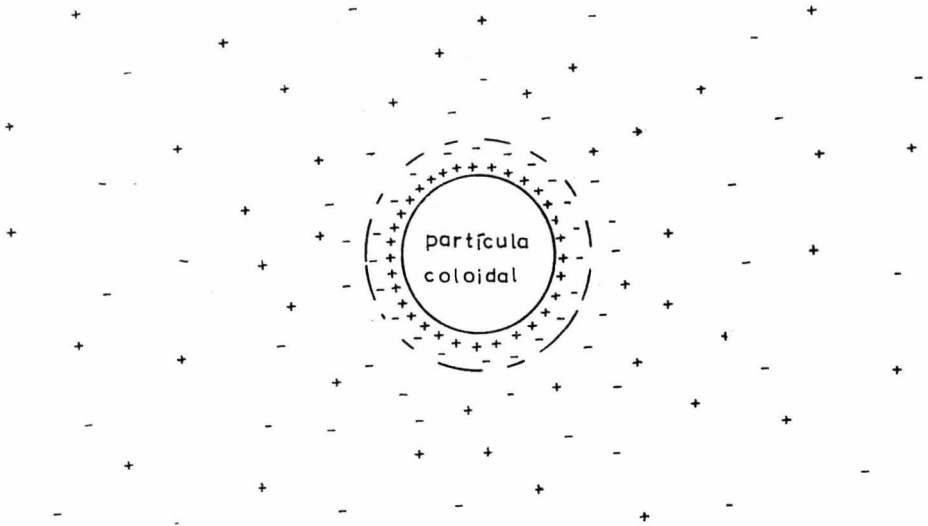


Fig. 1.8

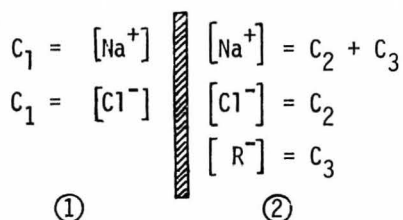
Alrededor de la capa adsorbida se dispone otra capa fija, aunque algo difusa, de iones de carga opuesta, por pura atracción electrostática, para neutralizar a la primera capa, pero no los suficientes para lograrlo; estas dos capas fijas a la partícula coloidal se denominan doble capa de Helmholtz.

Más allá de la doble capa, los iones se desplazan libremente, y tienden a neutralizar eléctricamente a la partícula coloidal pero en forma de una atmósfera iónica difusa, análoga a la propuesta por Debye y Hückel para especies iónicas en solución. (Ver 1.c.2) La diferencia de potencial eléctrico entre la partícula coloidal y la masa de la solución se conoce como potencial electrocinético o potencial Zeta.

1.f.3) EQUILIBRIO DONNAN DE MEMBRANA.- Se refiere al equilibrio existente en sistemas que consisten de una membrana que separa dos electrolitos, de los cuales cuando menos uno de ellos contiene un ión que no puede difundirse a través de la membrana.

Consideremos una membrana que separa a una solución de  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  y

$\text{Na}^+\text{R}^-$  completamente disociados, donde  $\text{R}^-$  es un ión que no puede difundirse por la membrana. Por esta condición, sólo tenderán a difundirse los iones- $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  a través de la membrana:



La rapidez de difusión es proporcional a las actividades de los iones; de ahí que la rapidez de difusión de izquierda a derecha esté dada por la expresión:

$$\text{rapidez } \textcircled{1} \propto [\text{Na}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1, v_1 = k [\text{Na}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 \text{---} \textcircled{1}$$

y de derecha a izquierda

$$\text{rapidez } \textcircled{2} \propto [\text{Na}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2, v_2 = k [\text{Na}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2 \text{---} \textcircled{2}$$

En el equilibrio,  $v_1 = v_2$  .∴

$$[\text{Na}^+]_1 [\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 [\text{Cl}^-]_2 \text{---} \textcircled{3}$$

Si  $x$  representa la actividad de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  del lado izquierdo en el equilibrio, entonces:

$$x = [\text{Na}^+]_1 = [\text{Cl}^-]_1 \text{---} \textcircled{4}$$

mientras que para el lado derecho:

$$y = [\text{Cl}^-]_2 \text{---} \textcircled{5}, \quad z = [\text{R}^-]_2 \text{---} \textcircled{6}$$

puesto que ambas soluciones tienen que ser eléctricamente neutras, entonces:

$$[\text{Cl}^-]_2 + [\text{R}^-]_2 = [\text{Na}^+]_2$$

$$\text{ó sea: } y + z = [\text{Na}^+]_2 \text{---} \textcircled{7}$$

Sustituyendo ⑦ , ⑤ y ④ en ③ :

$$x^2 = y (y + z) \text{ ——— } \textcircled{8}$$

De la ecuación ⑧ apreciamos que  $y < x$ , o sea,  $[Cl^-]_1 > [Cl^-]_2$  lo que da origen a una diferencia de potencial entre las caras de la membrana, dada por la ecuación de Nernst:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

que para el caso que nos ocupa se convierte en:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{y}$$

Entre mayor sea la concentración del ión no difusible, mayor será la diferencia de actividades de los iones difusibles, y por lo tanto, mayor el potencial E entre las dos soluciones.

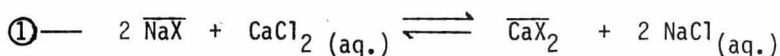
CAPITULO II  
ELECTRODIALISIS USANDO MEMBRANAS SELECTIVAS

II.a.) MEMBRANAS INTERCAMBIADORAS DE IONES.

II.a.1.) SIGNIFICADO DEL INTERCAMBIO IONICO.- Se entiende comúnmente por intercambiador iónico, todo material sólido insoluble que tiene cationes o aniones intercambiables. Estos iones pueden intercambiarse por una cantidad estequiométricamente equivalente de otros iones del mismo signo, cuando el intercambiador iónico está en contacto con una solución electrolítica. Los que tienen cationes intercambiables se llaman intercambiadores catiónicos, y los que tienen aniones intercambiables, se llaman intercambiadores aniónicos. Hay también intercambiadores anfóteros.

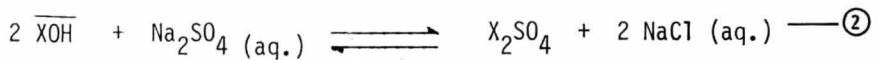
Un intercambio catiónico típico se presenta en el ablandamiento de una solución de cloruro de calcio, con un intercambiador sólido iónico  $\overline{\text{NaX}}$  que contiene iones  $\text{Na}^+$  intercambiables, en donde X representa una unidad estructural del intercambiador iónico, y la línea superior indica que es fase sólida, o sea, en el interior del intercambiador iónico.

El intercambiador iónico elimina a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la solución y los reemplaza por dos iones  $\text{Na}^{1+}$ :



se dice que en el proceso 1 el intercambiador ha pasado de su forma sódica a su forma cálcica.

Un intercambiador aniónico realiza una operación similar, por -- ejemplo:



Lo que hace muy atractivo al proceso de intercambio iónico es su reversibilidad. Por ejemplo, si se ha agotado el intercambiador catiónico del proceso  $\textcircled{1}$  en su forma sódica, puede regenerarse si se le sumerge en una solución de sal sódica (por ejemplo, NaCl), o pasarlo de una forma a -- otra forma por ejemplo, de forma  $Na^+$  a forma  $H^+$ .

La diferencia fundamental entre la adsorción y el intercambio iónico, reside en que el intercambio iónico es un proceso estequiométrico, en el que cada ión que se remueve de la solución se reemplaza por una cantidad equivalente de otra especie iónica del mismo signo, mientras que en la adsorción sólo se efectúa la captura de especies disueltas, que sean o no iónicas, sin reemplazarlas.

II.a.2.) ESTRUCTURA SIMPLIFICADA DE UN INTERCAMBIADOR IONICO.- CONTRAIONES.- Un intercambiador iónico posee una estructura tridimensional intrincada, constituida por enlaces químicos, que recuerda las estructuras en zig-zag de los puentes o de las torres de televisión. Esta estructura o matríz polimérica fija, lleva un exceso de carga eléctrica fija (+) ó (-), - que se compensa por iones de signo opuesto, llamados contraiones, que pueden desplazarse libremente dentro de la estructura y reemplazarse por otros iones del mismo signo. De modo que la estructura o matríz de un intercambiador catiónico es la de un polianión macromolecular, y la de un intercambiador aniónico, como un policatió macromolecular.

Para dar una imagen sencilla, el intercambiador iónico puede compararse con una esponja con contraiones flotando en los poros. Cuando la esponja se sumerge en una solución iónica, los contraiones abandonan los poros y salen flotando. Sin embargo, para conservar la electroneutralidad, - la carga eléctrica en exceso de la esponja siempre debe compensarse por un-

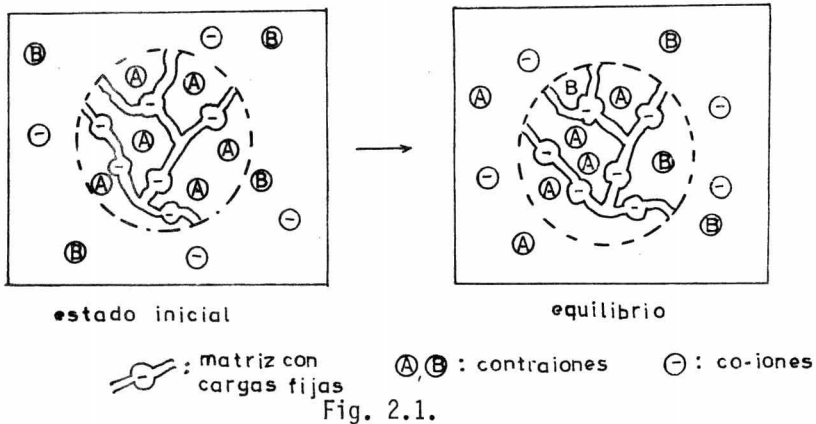
número estequiométrico equivalente de contraiones de los poros. Por eso, sólo se permite que salga un contraión si en forma simultánea ingresa otro contraión, que se encargará de compartir su carga para compensar la carga de la estructura.

De acuerdo con este modelo sencillo, el contenido de contraiones del intercambiador iónico, la llamada "Capacidad de intercambio", es una constante que está dada tan sólo por la magnitud de la estructura y es independiente de la naturaleza del contraión; aunque de hecho, la situación real es más compleja, porque puede presentarse adsorción de iones como fenómeno asociado.

*Determinación de la capacidad de intercambio*

Quando se sumerge un intercambiador iónico de forma A (donde A es un contraión arbitrario) en una solución de electrólito BY, los contraiones A migrarán desde el intercambiador hasta la solución, y los nuevos contraiones B, desde la solución hasta el intercambiador iónico, es decir, se realiza un intercambio de contraiones.

Después de cierto tiempo, se alcanza un equilibrio de intercambio iónico. Ahora, tanto el intercambiador de iones como la solución, contienen a ambas especies de contraiones A y B. La relación de concentración de contraiones, sin embargo, no necesariamente es la misma en las dos fases. - (Fig. 2.1)



II.a.3.) CAPTURA DE SOLVENTE Y CO-IONES.- Por lo general, los poros, o sea, los intersticios de la estructura, no sólo están ocupados por - contraiones, sino también por solvente y solutos, cuando el intercambiador hace contacto con la solución. La captura de solvente ocasiona, como en - cualquier otro gel, expansión. La captura de solutos es más que una adsorción, una distribución del soluto entre dos fases líquidas, o sea, entre el líquido de los poros y el de la solución exterior.

Al capturar iones, crece el contenido de contraiones en el intercambiador, por lo que para compensar el exceso, se acompañan de una cantidad equivalente de co-iones. Estos son iones móviles de la misma carga - eléctrica que la de la estructura. Entonces, el contenido de contraión de un intercambiador iónico dependerá no solamente de la magnitud de la carga de la estructura, sino también de su contenido de co-iones. Las definiciones comunes de capacidad de intercambio se refieren, por esta razón, a los intercambiadores iónicos libres de co-iones.

II.a.4.) VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MODELO DE ESPONJA.- PERMEABILIDAD SELECTIVA.- En general podemos afirmar que el modelo sencillo de esponja nos puede servir para visualizar el mecanismo de los procesos que se efectúan en el intercambiador iónico, pero no para darles un tratamiento -- cuantitativo. Por ejemplo, la habilidad de los materiales intercambiadores de iones para conducir selectivamente mediante iones positivos o negativos, o sea, para distinguir entre diversas especies de contraiones, llamada permeabilidad selectiva o simplemente selectividad (P), no puede explicarse mediante el modelo sencillo de esponja. Así:

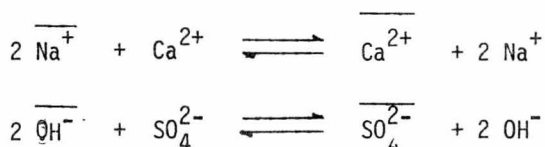
$$P_c = \frac{\bar{t}_{(+)} - t_{(+)}}{1 - t_{(+)}} = \frac{\bar{t}_{(-)} - t_{(+)}}{t_{(-)}}, \quad P_a = \frac{\bar{t}_{(-)} - t_{(-)}}{1 - t_{(-)}} = \frac{\bar{t}_{(-)} - t_{(-)}}{t_{(+)}}$$

donde  $P_c$  y  $P_a$  son las selectividades de los intercambiadores catiónico y - aniónico, respectivamente;  $\bar{t}$  y  $t$  son los números de transporte iónico en la fase sólida (estructura del intercambiador) y en la solución, respectivamente: los subíndices (+) y (-) indican catión y anión, respectivamente.



Sin embargo, el modelo simplificado representa correctamente las propiedades más importantes de los intercambiadores iónicos. De inmediato visualizamos por qué el intercambio iónico es un proceso estequiométrico y por qué la capacidad no depende de la naturaleza del contraión. La causa física para ambos hechos es la condición de electroneutralidad.

Además, el modelo muestra que el intercambio iónico es esencialmente una redistribución estadística de los contraiones, entre los poros y la solución, un proceso en el que ni la estructura ni los co-iones toman parte. Por eso, los procesos ① y ② que describimos en (II.a.1.) deben reescribirse así:



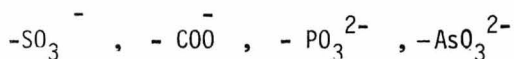
El modelo describe también correctamente la cinética de intercambio iónico. El intercambio iónico es un proceso de difusión. Su rapidez depende de las movilidades de los contraiones. Sin embargo, sólo en casos excepcionales se llegan a usar las leyes de difusión en su forma sencilla, pues por lo general, las fuerzas eléctricas afectan los flujos de iones y causan desviaciones.

Ocasionalmente, se designa al intercambio iónico como proceso químico, en contraste con la adsorción como proceso físico. Esta distinción, aparentemente razonable, es engañosa, pues repetimos, el intercambio iónico es más bien una redistribución de iones por difusión, en que las fuerzas electrostáticas son las fundamentales, y menos significativos los factores químicos. La ausencia de una verdadera reacción química explica también por qué el calor liberado en el curso de los procesos de intercambio es más bien bajo (< 2 Kcal/mol).

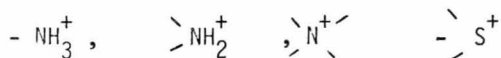
Las propiedades electroquímicas de los intercambiadores iónicos se interpretan rápidamente en términos del modelo de esponja. Los intercam

biadores iónicos expandidos tienen alta conductividad eléctrica, debido a su contenido de iones móviles. El modelo muestra también que el intercambiador iónico debe contener mucho más contraiones que co-iones. También explica la actividad catalítica de los intercambiadores de iones: Las reacciones catalizadas por ciertos iones en solución pueden efectuarse igualmente bien en los poros de un intercambiador iónico que contiene la especie activa catalíticamente como contraión.

II.a.5.) ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS RESINAS INTERCAMBIADORAS DE IONES.- La clase más importante de intercambiadores iónicos son las resinas orgánicas intercambiadoras de iones, geles típicos, cuya estructura o matriz es una malla tridimensional irregular de cadenas de hidrocarburos. Una matriz catiónica tiene grupos iónicos tales como:



y una matriz aniónica, grupos como:



O sea, que una matriz de intercambio iónico es un polielectrólito entrecruzado.

La matriz siempre es hidrofóbica. Sin embargo, se le incorporan grupos hidrofílicos tales como  $-\text{SO}_3\text{H}^+$ . Las macromoléculas lineales de hidrocarburos con tales grupos son solubles en agua. Pero las resinas intercambiadoras de iones son insolubles porque tienen entreenlaces que interconectan las diversas cadenas de hidrocarburos.

Una partícula de resina intercambiadora de iones es prácticamente una macromolécula simple. Su disolución requeriría de la ruptura de los enlaces carbono-carbono. De modo que las resinas son insolubles en todos los solventes que no las destruyan; sin embargo, la matriz es elástica y puede expandirse o hincharse cuando captura solvente.

La estabilidad mecánica, química y térmica, así como el comporta-

miento de intercambio iónico de las resinas, depende principalmente de la forma y grado de entrecruzamiento de la matriz, y de la naturaleza y número de grupos iónicos fijos.

El grado de entrecruzamiento determina el ancho de malla de la matriz y por lo tanto, la capacidad de expansión de la resina y las movilidades de los contraiones en la resina. Estas últimas a su vez determinan la rapidez de intercambio iónico y la conductividad eléctrica de la resina.

El ancho de malla promedio de las resinas altamente entrecruzadas es del orden de sólo unas pocas unidades angstrom ( $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m.}$ ), mientras que el de las resinas con entrecruzamiento pobre y muy expandidas, puede exceder los  $100 \text{ \AA}$ .

Las resinas altamente entrecruzadas son más duras y más resistentes a la ruptura mecánica y al roce.

La estabilidad química y térmica de las resinas no es ilimitada. Las causas más frecuentes de deterioro de las resinas son las degradaciones química y térmica de la matriz, por ejemplo, por oxidación y pérdida de grupos iónicos fijos o por hidrólisis térmica.

La mayoría de las resinas comerciales actuales son estables en todos los solventes comunes, excepto en presencia de agentes fuertemente oxidantes o reductores, y soportan temperaturas hasta de poco más de  $100^{\circ}\text{C}$ . Las resinas intercambiadoras de iones base fuerte se empiezan a deteriorar a los  $60^{\circ}\text{C}$ .

El comportamiento de intercambio iónico en las resinas está determinado principalmente por los grupos iónicos fijos, cuyo número determina la capacidad de intercambio iónico y cuya naturaleza química afecta mucho el equilibrio de intercambio iónico.

La naturaleza de los grupos fijos también afecta la selectividad de las resinas. Así, la resina prefiere a los contraiones que tienden a --

asociarse con sus grupos iónicos fijos mediante, digamos, la formación de pares iónicos o complejos.

Se pueden preparar innumerables tipos de resinas intercambiadoras de iones con diferentes propiedades. No sólo puede variarse la composición y el grado de entrecruzamiento de la matriz y adaptarse a las condiciones deseadas, sino también la naturaleza y número de los grupos iónicos fijos.

II.a.6.) MEMBRANAS.- Se usa en un sentido muy amplio el término "Membrana" intercambiadora de iones, comprendiendo películas sólidas, hojas, discos, cintas, tubos, etc.; en resumen, todo material que pueda usarse como pared de separación entre dos soluciones.

Las primeras membranas resinosas de intercambio iónico se prepararon aproximadamente hacia 1952, y en un lapso de tiempo anormalmente estrecho se han vuelto herramientas valiosas y objeto de una gran variedad de estudios científicos.

Tienen gran potencial para aplicaciones en planta. Aquí, sin embargo, se requieren membranas con gran área superficial, alta resistencia mecánica y vida prolongada, lo cual no es fácil lograr.

En estudios científicos se prefieren las membranas llamadas "Homogéneas", que son geles coherentes sin soporte, mientras que para aplicaciones en planta se usan las membranas "Heterogéneas", o membranas reforzadas, que ofrecen una mayor resistencia mecánica porque están soportadas en agentes inertes o capas internas. Hay otro tipo de membranas, las cuales son: membranas minerales y de colodión, membranas interpoliméricas, membranas de copolímero injertado y membranas impregnadas, pero por el momento sólo nos interesa tratar con algún detalle las homogéneas y las heterogéneas.

II.a.7.) PREPARACION DE MEMBRANAS HOMOGENEAS Y MEMBRANAS HETEROGENEAS.

MEMBRANAS HOMOGENEAS.- A veces se puede efectuar la preparación-

de intercambiadores iónicos por polimerización sin mucha dificultad, en tal forma que el producto se obtiene como membrana, es decir, como película, hoja, cinta, etc. Esto es cierto, por ejemplo, para los productos de condensación del ácido fenolsulfónico o sus derivados, y formaldehído.

Pueden prepararse MII aniónicas o catiónicas por condensación de estos monómeros en placas de mercurio o resistentes al ácido, o calentando la mezcla viscosa de reacción precondensada, entre un par de placas de vidrio.

Estas membranas son ácido fuerte o base fuerte, usándose comúnmente para trabajos científicos. Son translúcidas, indicando esto que si hay inhomogeneidades, son menores que la longitud de onda de la luz visible.

MEMBRANAS HETEROGENEAS.- Se preparan incorporando partículas coloidales de intercambio iónico a un soporte inerte que proporciona la resistencia mecánica requerida. Como soporte se han venido usando polietileno, poliestireno, fibra de vidrio, resinas fenólicas, etc.

Las membranas heterogéneas pueden prepararse rolando materiales coloidales de intercambio iónico en una lámina plástica inerte bajo presión, y si se necesita, a temperatura elevada. Las resinas termoplásticas pueden mezclarse en polvo con el intercambiador iónico; después se comprime o se rola para dar membranas.

En otro procedimiento, el soporte se disuelve en un solvente apropiado, se suspende en la solución viscosa el intercambiador iónico coloidal, después se evapora el solvente, y la masa restante se comprime.

Por último, pueden comprimirse las partículas coloidales de intercambio iónico para dar un disco poroso; el disco se sumerge al vacío, por ejemplo, en estireno; cuando se retira el vacío, la presión atmosférica empuja al estireno dentro del disco, en donde se acaba de polimerizar.

Un requisito necesario de las membranas heterogéneas es que las -

*Porque las partículas de un sistema van mejor, y así estar en contacto entre sí?*

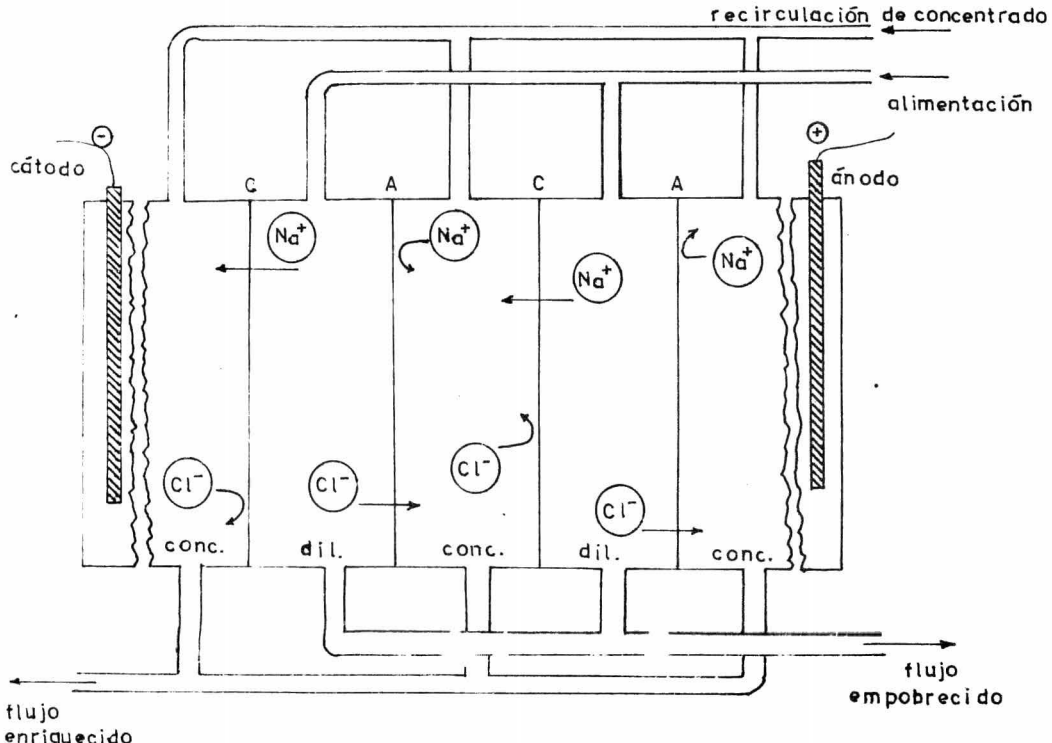
partículas de intercambio iónico estén en contacto entre sí, más que estar separadas por el soporte. Por eso, el % en volumen del material de intercambio iónico debe ser tan alto como lo permita la resistencia mecánica requerida. La mayoría de las membranas heterogéneas contienen de 50 a 70% de material de intercambio iónico.

Las membranas heterogéneas pueden fabricarse casi con cualquier material de intercambio iónico, mientras que para las membranas homogéneas la lista es más bien restringida.

Sin embargo, las propiedades de las membranas heterogéneas no son ideales: su conductividad es menor y su permeabilidad para electrólitos indeseables mayor que la de las membranas homogéneas. Es probable que desaparezcan las membranas heterogéneas cuando se disponga de membranas homogéneas con resistencia mecánica comparable.

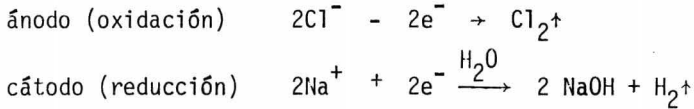
II.b.) APLICACION DE M.I.I. EN ELECTRODIALISIS

II.b.1.) EL PROCESO ELECTRODIALITICO



A : membrana aniónica  
C : membrana catiónica

Reacciones en los electrodos:



El diagrama ilustra en forma simplificada lo discutido en (1.d.5.) Observamos que se tienen  $n$  cámaras concentrantes y  $(n-1)$  cámaras diluyentes gracias al arreglo alternado de membranas (no se muestran los separadores).

Cada cámara tiene un ancho de 0.076 a 0.102 cm. de modo que el número de celdas entre los compartimientos de electrodo pueden ser 100 o más.

Conforme pasa C.D. en serie a través de las membranas desde una cámara electrodiódica a la otra, los cationes de todas las cámaras dializantes serán atraídos hacia el cátodo y todos los aniones hacia el ánodo. Una vez que el ion sódico atraviesa la membrana catiónica que divide a una cámara dializante de una concentrante, enseguida se topa con la membrana aniónica, por lo que se tiene que quedar en la cámara concentrante. Simultáneamente, el ion cloruro abandona la cámara dializante y una vez que atraviesa la membrana aniónica, enseguida se ve rechazado por una membrana catiónica, por lo que ahí termina su viaje. El efecto neto es una transferencia iónica - desde la solución fresca a través de las membranas respectivas hacia las cámaras concentrantes, reteniéndose ahí los iones transferidos.

Este principio relativamente sencillo pero importante, es el fundamento de todos los procesos electrodiálíticos.

Un factor muy importante a considerar en estos procesos es la eficiencia coulomb o eficiencia de corriente ( $\Gamma$ ), que está definida como el número de equivalentes netos transferidos por cada faradio:

$$\Gamma = \frac{\text{equivalentes de electrólito desplazado}}{\text{faradios consumidos}}$$

Depende de los números de transporte de las membranas:

$$\Gamma = \bar{t}_{(+)}^c - (1 - \bar{t}_{(-)}^a)$$

$$\Gamma = \bar{t}_{(+)}^c - \bar{t}_{(+)}^a$$

A continuación se hace referencia a dos relaciones importantes, - obtenidas por Mason y Kirkham:

La relación entre la corriente y la capacidad desmineralizante de un arreglo electrodialítico es:

$$\left[ \frac{\text{eq(g)}}{\text{seg}} \right] : \quad Fd \cdot Cdi \cdot f = \frac{i \cdot Ap \cdot \Gamma n}{1000 F} = \frac{I \Gamma n}{F}, \quad \text{---} \quad \textcircled{1}$$

donde:

Fd = flujo de electrólito fresco (lt./seg.)

Cdi = Conc. inicial de electrolito en la cámara dializante  $\frac{\text{eq(g)}}{\text{lt}}$

f = Fracción removida de electrólito

i = Densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>)

Ap = Area de cada par de membranas

$\Gamma$  = Eficiencia coulomb

n = Número de celdas unitarias (3 cámaras)

F = 96,500 coul./equiv.(g)

I = Corriente (Amp.)

La resistencia eléctrica aparente de un arreglo de membranas puede expresarse como la suma de los términos óhmico y de polarización por concentración. El sobrepotencial de electrodo puede sumarse al voltaje calculado a partir de la resistencia aparente del arreglo,  $r_s$ :

$$r_s = (r_d + r_c + r_m + r_p)n \quad \text{---} \quad \textcircled{2}$$



donde:

$r_d, r_c$  = Resistencia eléctrica de las cámaras diluída y concentrada, respectivamente, de una celda unitaria.

$r_m$  = Resistencia eléctrica de las membranas

$r_p$  = Resistencia eléctrica por polarización

$n$  = Número de celdas unitarias (3 cámaras) entre los electrodos.

El consumo de energía por unidad de solución dismineralizada puede calcularse según:

$$E = \frac{0.00105 I^2 r_s}{F_d} = \frac{0.00105 i^2 A^2_p r_s}{10^6 F_d} \quad \text{--- ③}$$

donde:  $E = \frac{\text{kw} \cdot \text{hr}}{1000 \text{ gal. soln tratada}}$

de ① y ③ obtenemos:

$$E = \frac{0.00105 i A_p r_s C d i f F}{1000 r_n}$$

El consumo de energía por unidad de electrólito removido, es proporcional a la densidad de corriente, pero también lo es la capacidad de -- producción. Por eso, se debe hacer un balance económico para encontrar la densidad de corriente óptima de operación.

II.b.2.) APLICACIONES DE LA ELECTRODIALISIS CON M.I.I.- De acuerdo con la función que realice, la electrodiálisis puede clasificarse en grupos generales. Los diferentes arreglos con membranas se usan para diferentes funciones, las cuales son:

- 1). Dilución o concentración de electrólitos
- 2). Para separar electrólitos contenidos en soles o suspensiones.
- 3). Concentración de suspensoides por electro-ósmosis.
- 4). Desplazamiento iónico para modificar la composición catiónica o aniónica.

- 5). Metatesis o conversión química sin reacciones en los electrodos.
- 6). Fraccionamiento iónico.
- 7). Conversiones químicas con reacciones en los electrodos (división salina).

La configuración de celda más usada es la mostrada en (II.b.1.).- Puede usarse para desalar agua, para concentrar sal, para descontaminar el agua contaminada por emisiones radiactivas y para concentrar sustancias no electrodializables mediante remoción de agua por electro-ósmosis.

Otras aplicaciones incluyen la separación de ácidos, bases y sales de sustancias no electrolíticas, electrolitos débilmente ionizados, o sólidos suspendidos, por ejemplo, suero, soluciones de azúcar de caña, soluciones de dextrosa, soluciones de gelatina y glicerina.

No es nuestro objetivo en este trabajo desviar la atención, dando con detalle arreglos y ejemplos de aplicación para cada una de las diferentes funciones enlistadas para electrodiálisis. El trabajo experimental a que nos referimos en el siguiente capítulo se encuentra comprendido dentro de la aplicación #7 enlistada anteriormente.

## C A P I T U L O   I I I

### DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

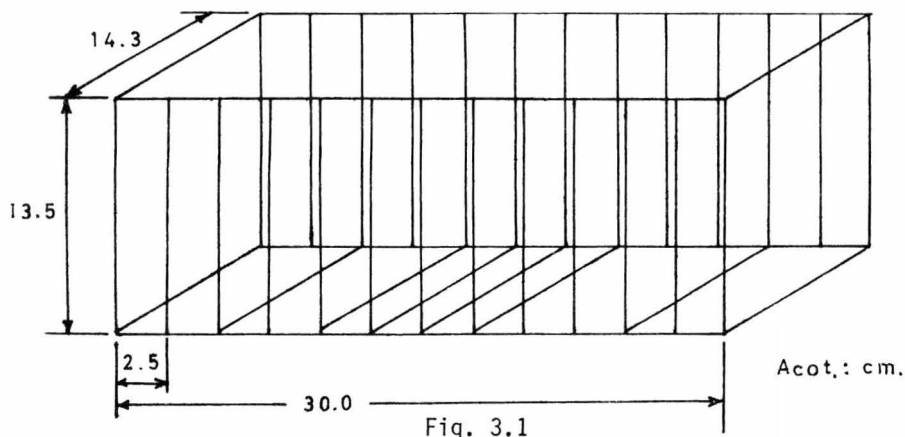
#### III.a.) ANTECEDENTES

III.a.1.) UBICACION: El objetivo de este capítulo es dejar expuesto en forma breve, pero clara, cómo y por qué se obtuvieron los resultados experimentales que expondremos más adelante.

El tratamiento teórico dado anteriormente tiene aplicación en el trabajo experimental que constituye la parte fundamental de esta tesis, desarrollado en el Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Química de la UNAM.

III.a.2.) MATERIAL DISPONIBLE.- Anteriormente, se había operado en este Laboratorio una celda electrodialítica de tres compartimientos, con soluciones acuosas de sulfato de sodio y membranas no selectivas.

Dicha celda electrodialítica estaba construída de acrílico transparente, con incisiones o ranuras interiores distanciadas regularmente entre sí, para permitir variar la separación electrodo-membrana, y membrana-membrana, en una cantidad determinada: (Fig. 3.1)



Cuando concluyó la experimentación descrita, el Sr. Ing. Villareal Domínguez, asesor de este tema, se interesó por conocer el comportamiento del mismo proceso electrodiálítico, pero usando M.I.I., trabajo experimental que me propuso realizar y que acepté con interés y agrado.

Las incógnitas a despejar en esta experimentación fueron las condiciones óptimas del proceso electrodiálítico con M.I.I. en lo que se refiere a concentración inicial de sulfato de sodio en la cámara dializante, voltaje aplicado, densidad de corriente y separación membrana-electrodo, efectuando la electrodiálisis sin agitación en ninguna de las cámaras.

Para electrodiálizar las soluciones de sulfato de sodio se dispuso de la misma celda descrita anteriormente, dividida en 3 cámaras mediante una membrana aniónica colocada enfrente del ánodo y una membrana catiónica enfrente del cátodo. Se midió la variación de temperatura en cada una de las cámaras con termómetros 0-100°C colocados en un solo soporte.

La fuente de poder para operar la celda electrodiálítica era un autotransformador variable con rectificación de onda completa y filtrado en

el secundario, con una capacidad de carga de hasta 25 A a 140 VCD, alimentándose con C.A. monofásica de 60 Hz. Este aparato estaba equipado con voltímetro y amperímetro de C.D. para el secundario, aunque para lecturas de 1 a 3 Amp., se tuvo que introducir un amperímetro auxiliar y poder efectuar las lecturas en ese rango con mayor precisión (Fig. 3.2.)

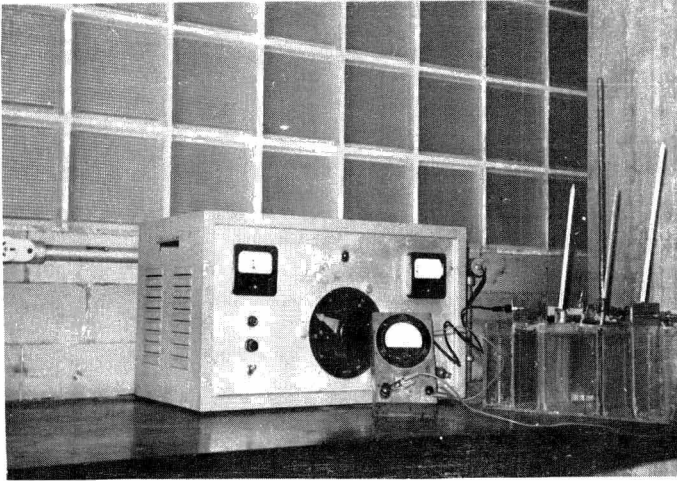


Fig. 3.2

Se usaron las membranas heterogéneas MA-3148 y MC-3142, tipo ácido y base fuerte respectivamente, de Ionac Chemical Co., estables hasta una temperatura de 55°C.

Se disponía del siguiente material de análisis volumétrico: dos pipetas aforadas de 10 ml., 1 pipeta graduada de 10 ml., matraces Erlenmeyer de 250 ml., 2 buretas de 50 ml., soluciones valoradas de ácido sulfúrico y sosa, indicador anaranjado de metilo, un puente de conductividad Leeds & Northrup y una celda de conductividad de inmersión tipo campana con electrodos de platino platinado. Las dos buretas se montaron en una sola base de fondo blanco con el objeto de distinguir mejor el punto de vire. (Fig. 3.3.)

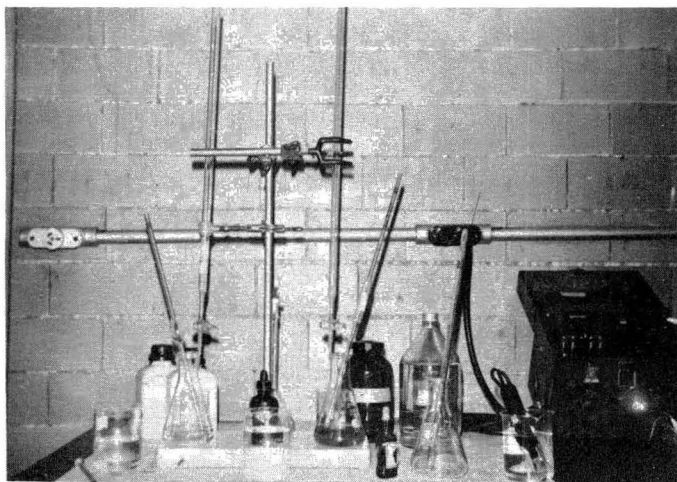


Fig. 3.3

Por último, para preparar las soluciones de sulfato de sodio r. a. en agua destilada, se dispuso de vasos de precipitados, uno de ellos de 2 - lts., un matraz aforado de 1 lt., una probeta de 500 ml., una parrilla eléctrica, una base metálica con anillo, un autotransformador variable de 7 A, - 140 VCA en la carga, un motor eléctrico de 1/16 H.P. con propela y un tanque de 10 lts. Preferimos usar sulfato de sodio anhidro r.a., en vez del producto decahidratado, ya que este último es excesivamente eflorescente y hace que el valor de concentración de las soluciones preparadas por pesada directa, no sea muy confiable. Es cierto que también el producto anhidro - presenta problemas por ser higroscópico, pero la variación de la concentración obtenida por pesada directa con respecto al valor calculado es pequeña (Fig. 3.4).

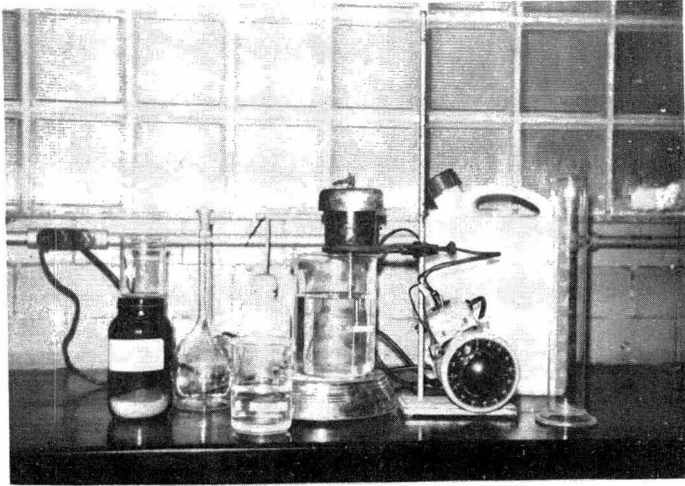


Fig. 3.4

### III.b) EXPERIMENTACION

III.b.1.) DESARROLLO.- Según lo expuesto en (III.a.2.), se escogieron el rango de voltaje aplicado, las separaciones membrana-electrodo y las concentraciones iniciales de sulfato de sodio, de acuerdo con la experimentación anterior.

Así, trabajamos con cinco valores diferentes de voltaje (60, 80, 100, 120 y 140 V.C.D.) y cinco valores diferentes de concentración inicial de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2, 5, 8, 12 y 15% peso), es decir, un total de 25 experiencias diferentes a un solo espaciamiento membrana-electrodo; para posteriormente repetir las mismas experiencias, pero con otro espaciamiento membrana-electrodo, manteniéndose invariable el espaciamiento membrana-membrana.

En total, 50 experiencias electrodiálíticas que consumieron para su realización aproximadamente 150 horas efectivas de trabajo.

III.b.2.) ACONDICIONAMIENTO DE LA CELDA ELECTRODIALITICA.- Como indicamos en (III.a.2.), la celda de acrílico tenía ranuras interiores de -

1 mm. de ancho y 2 mm. de profundidad, colocadas transversalmente a lo largo de ella, hechas con el objeto de colocar en ellas a las membranas y electrodos, facilitando con esto el aislamiento e impermeabilización entre las cámaras, con sellador de silicón.

Sin embargo, las membranas intercambiadoras no son rígidas y se salen fácilmente de las ranuras al estarlas sellando a las paredes de la celda; pero eso no es todo, pues las membranas se expanden y se arrugan al estar en contacto con el solvente (II.a.3.), a tal grado que en algunos puntos se despegan la membrana del sellador y se pierde el sello hidráulico en las cámaras; este efecto es más marcado en la membrana aniónica que en la catiónica. Por lo cual, es mejor dar un soporte previo a las membranas, enmarcándolas con tiritas delgadas de acrílico pegadas firmemente en ambas caras y en todos los bordes y una vez hecho esto se colocan, sin mojar, dentro de la celda y se sellan a sus paredes, en forma similar a cuando se coloca un vidrio en una ventana, de modo tal que el sellador sólo haga contacto entre el marco formado con tiritas plásticas y las paredes de la celda; por último, para tener completa seguridad de que no se violará el sello hidráulico entre cámaras, se sellan también las juntas marco-membrana. Este conjunto de operaciones da estabilidad mecánica a las débiles membranas y nos asegura que cualquier transferencia iónica entre las cámaras sólo se podrá efectuar a través de las membranas, y no por fugas. También se sellan los electrodos con las paredes de la celda, para mantener constante el área de contacto entre catolito y anolito con sus respectivos electrodos y facilitar la toma de muestras.

Después, se procede a acondicionar las membranas en su forma  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , llenando la celda con una solución aproximadamente 2N de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durante 30 min., luego se vacía y se llena con agua destilada a  $55^\circ\text{C}$ , y se mantiene así 2 hrs.; después de esto, la celda ha quedado preparada para efectuar electrodiálisis, no debiendo dejar ya que se sequen las membranas.

III.b.3.) METODOS DE CONTROL.- Sabemos que la celda se operó - manteniendo constante el voltaje aplicado (III.b.1.). Todas las experiencias electrodiálíticas se hicieron con una concentración inicial de cero, - tanto en anolito como en catolito, es decir, sencillamente se llenaba con -



solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  la cámara central, y con agua destilada las cámaras concentrantes.

Entonces, puesto que  $E$  ó  $\text{VCD} = \text{cte.}$ , conforme disminuye la resistencia del arreglo electrodiálítico por los efectos del paso de corriente, aumenta la concentración de anolito y catolito en forma exponencial con respecto al tiempo. En estas condiciones, para poder seguir la trayectoria del proceso electrodiálítico en lo que respecta a la variación de la concentración con respecto al tiempo, tanto para anolito como para catolito, requerimos no tanto de exactitud en el análisis químico, sino más bien de precisión, rapidez y facilidad de manejo, para perturbar lo menos posible el desarrollo de la electrodiálisis.

Por eso, para detectar el enriquecimiento de  $\text{NaOH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elegimos el método de titulación volumétrica por neutralización ácido fuerte-base fuerte, usando como indicador heliantina, ya que las muestras contienen  $\text{CO}_2$  como contaminante (y en consecuencia  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), además de que trabajamos con concentraciones en el rango c. a.  $0.01 \text{ N}$ - $0.1 \text{ N}$  tanto de  $\text{NaOH}$  como de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , condiciones para las cuales funciona satisfactoriamente al vire en el punto de equivalencia este indicador de neutralización, siendo los errores de titulación no superiores al 1%; su intervalo de pH es 3.1-4.4, siendo canela en solución ácida y amarillo canario en solución alcalina.

Se obtienen resultados satisfactorios cuando se usa una solución titulante de concentración aproximada a la de la sustancia que se titula, y si se quiere mayor precisión, la solución titulante debe ser un poco menos concentrada que la de la sustancia que se determina de modo de tener el volumen de titulante en un rango de 5 a 25 ml.; menor que 5 es difícil detectar exactamente el punto de equivalencia y mayor que 25 es impráctico pues el gasto de titulante valorado no se ve compensado por un aumento notable en exactitud de la lectura.

Se prepararon soluciones c.a.  $0.1 \text{ N}$  de  $\text{NaOH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pesando 4.5 g. de sosa granulada y llevando a 1 lt. con agua destilada en un matraz aforado; y para la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se pipetea, 3 ml. del ácido de 97% míni-

mo de pureza, se vacían lentamente en un matraz aforado y se llevan a 1lt.- con agua destilada.

Para valorar esas dos soluciones, se hace una dilución de 10/100- de cada una de ellas, y se procede del siguiente modo: Se pesa la cantidad- de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro, (estándar primario en volumetría), necesaria para prepa- rar una solución 0.01N; se vacía en un vaso de precipitados y se lava des- pués con agua los residuos que quedan tanto en el vidrio de reloj como en - el propio vaso, se pasa al matraz aforado, lavando 3 veces el vaso y se afo- ra convenientemente. Después, se toman tres muestras de 10 c c. cada una - con una pipeta aforada, se transvasan a matraces Erlenmeyer de 250 cc., se- agregan 50 cc. de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada en cada uno junto con 3 gotas de heliantina, y se titulan con la solución de concentración aproximadamente igual a la -- del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Luego, usando la relación volumétrica  $V_1N_1 = V_2N_2$ , se determi- nó, a partir del volumen promedio de las tres lecturas, con variaciones no- mayores al 0.1 ml., la normalidad del ácido. Luego se determinó con ése -- ácido valorado la normalidad de la solución de NaOH, siguiendo el procedi- miento ya descrito, siendo más claro y preciso el vire que cuando titulamos el ácido fuerte-base débil.

De hecho, se siguió este mismo procedimiento en todas las titula- ciones que se tenían que efectuar en un lote de electrodiálisis, sólo que - antes de tomar las muestras, se agitaba el anolito y el catolito con las pi- petas aforadas correspondientes con objeto de obtener muestras homogéneas, - y una vez tomadas las muestras de 10 ml., se regresaba a esas cámaras el -- mismo volumen de agua destilada. Todo este conjunto de operaciones, hasta- la titulación y posterior lavado de matraces para dejar a punto el material para una nueva titulación, se tomaba no más de 5 min., con lo cual se logró no afectar en forma apreciable el curso de la electrodiálisis.

Durante la experimentación tuvimos que adecuar un método para de- terminar la concentración de las soluciones de sulfato sódico. Se pensó -- inicialmente en métodos de titulación por precipitación con indicador por - complejación, o bien conductimétrica, con solución 0.1. N de cloruro de ba- rio (Standard primario) como titulante, pero ambos métodos por precipita- -

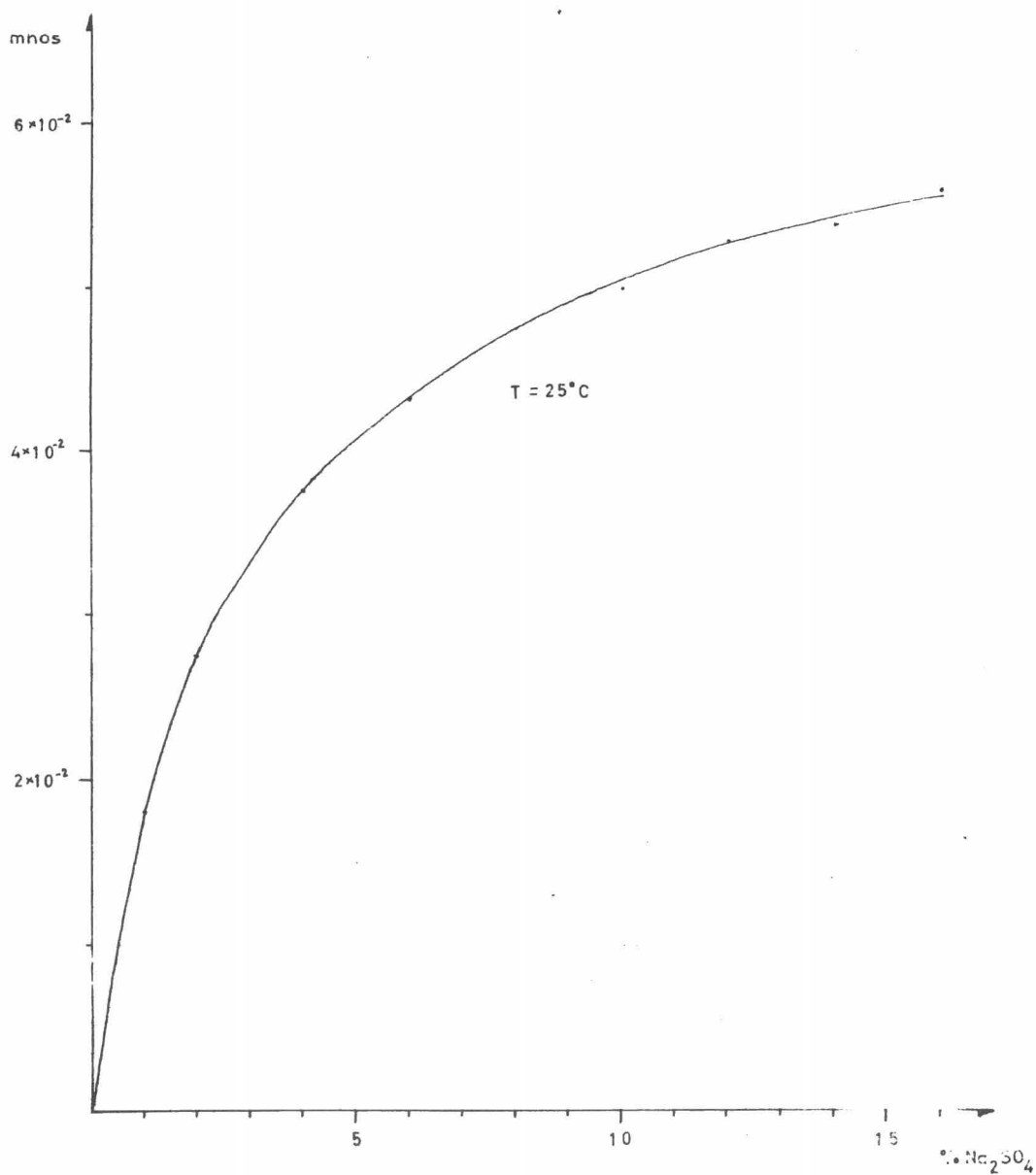
ción resultaron poco prácticos, el primero por no presentar un vire nítido, y el segundo por consumir demasiado tiempo.

Realmente lo que necesitábamos era un método rápido y sencillo - que nos diera resultados tan confiables como los del método gravimétrico de determinación de sulfatos, pues la concentración final de sulfato sódico en la cámara dializante una vez efectuada la electrodiálisis, es muy cercana al valor de concentración inicial.

El hecho de que se tratara de soluciones de una misma sal en agua destilada, nos sugirió la idea de medir su conductividad a diferentes concentraciones, en el rango 0-15% (peso) y a una misma temperatura (25°C), - con el puente de conductividad y la celda de inmersión indicados en (III.a. 2.), auxiliándonos con un termómetro y una parrilla eléctrica con termostato, para mantener la constancia de la temperatura en las muestras a las que se determina la conductividad. Luego se grafican los valores medidos de con ductividad contra las concentraciones, obteniéndose la curva mostrada en la Fig. 3.5. Para la construcción de esta curva, las soluciones de sulfato sódico se prepararon midiendo 50 c.c. de agua destilada en una bureta y la cantidad apropiada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  r.a. pesada al miligramo en una balanza analítica, efectuando la pesada rápidamente en un pesafiltro, para evitar que afectara en la pesada la captura de humedad por parte del reactivo higroscópico.

Una vez construida la gráfica, basta con medir la conductividad a 25°C a una solución que contenga solamente sulfato sódico en agua destilada con el mismo puente de conductividad y celda usados para construirla (pues los valores dados para conductividad no están corregidos por la constante - de la celda) para conocer la concentración de dicha solución al referirnos a la gráfica.

Para conocer la confiabilidad de este método, se le comparó con - determinaciones hechas por el método gravimétrico, encontrándose que los re sultados obtenidos no variaban entre sí en más de 0.05% para soluciones has ta de 9%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y no más de 0.15% para soluciones hasta de 15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Me- diante este método fue que se controló la concentración de las soluciones -



(FIG. 3.5)  
44

frescas de sulfato sódico para efectuar electrodiálisis.

Antes de determinar la concentración final del sulfato sódico, había que eliminar la acidez presente en el electrólito (III.b.5.), para lo cual se extraía primeramente una muestra y se determinaba su acidez por titulación volumétrica con reactivo valorado NaOH c.a. 0.01N. Luego a la muestra que se debería someter a determinación conductimétrica, se le eliminaba la acidez con reactivo valorado diez veces más concentrado que el anterior, con el objeto de minimizar el efecto de dilución en la conductividad de la muestra; por otra parte, la cantidad de sulfato sódico producida en la reacción de neutralización es despreciable con respecto al contenido de la muestra, por lo que no afecta apreciablemente al valor de la conductividad.

III.b.4.) PREPARACION DE LAS SOLUCIONES DE SULFATO SODICO.- No es mucho lo que hay que aclarar en este inciso. Encontramos que lo más conveniente era preparar 10 lts. de solución de una misma concentración y controlar su concentración exacta mediante el método de conductividad, para luego efectuar cinco lotes de electrodiálisis a los cinco voltajes especificados, trabajando siempre así con una misma concentración inicial.

Al trabajar con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, según anotamos en (III.a.2.), se tuvo que vencer el problema de dilución, ya que este reactivo por ser tan higroscópico se hace piedra al contacto con el agua, por lo que se introdujo agitación mecánica y calentamiento simultáneo, espolvoreando lentamente el polvo en el vórtice formado por la propela. La preparación de estas soluciones se hizo de 2 en 2 lts., y la pesada del reactivo en balanza granataria.

El límite de concentración de 15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se eligió en base a que soluciones más concentradas se cristalizan completamente a temperaturas hasta de 20°C. Las temperaturas iniciales a las que trabajamos no fueron inferiores a 17°C, temperatura a la que apenas si hay cristalización de la solución al 15%.

III.b.5.) PRESENCIA DE ACIDEZ Y BASICIDAD EN LA CAMARA DIALIZANTE.- Al comienzo de todos los experimentos de electrodiálisis se detectó siempre presencia de basicidad en esta cámara, usando indicador fenolftaleína, pero conforme avanza el curso de la electrodiálisis, desaparece la basicidad y se contamina gradualmente la cámara con acidez. Siempre la acidez resultó ser mayor para 60 VCD disminuyendo conforme se aumentaba el voltaje, por lo que no podía considerarse sólo como un efecto de la electrólisis del agua. Había que considerar otras posibilidades, como el que las membranas fueran algo permeables al ácido principalmente y a la base en menor grado; o bien, otra posibilidad sería considerar un rechazo de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en las respectivas membranas, las que al interaccionar con los productos de electrólisis del agua, producirían  $\text{NaOH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Para eliminar la alternativa de la permeabilidad, se llenaron los respectivos compartimentos con soluciones aproximadamente 0.1 N, que fue la concentración máxima alcanzada (por limitación en temperatura), tanto para ácido como para base, y la cámara central con agua limpia. Después de estar así durante 2 hrs., se observó que el indicador ácido-base, solo viraba estando en íntimo contacto con la superficie de la membrana, pero no en la región líquida inmediata a esas superficies, es decir, no se puede hablar de que exista difusión de las soluciones de ácido y sosa hacia la cámara dializante. Luego se cambió el agua clara por agua destilada (en el centro) y se aplicó a la celda un potencial de 60 VCD, y lo que se observó después de 1 hr. fue similar a cuando no se aplicaba un campo eléctrico, es decir, no hubo difusión apreciable de iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  hacia el centro y el indicador vira sólo junto a las membranas.

Por eso, tan solo quedaría por considerar como viable la posibilidad de que los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se vean rechazados en diferente grado por sus respectivas membranas, dando origen via electrólisis del agua, a una descompensación en la neutralidad de la solución, en zonas bien definidas, de acuerdo con su diferente grado de difusión.

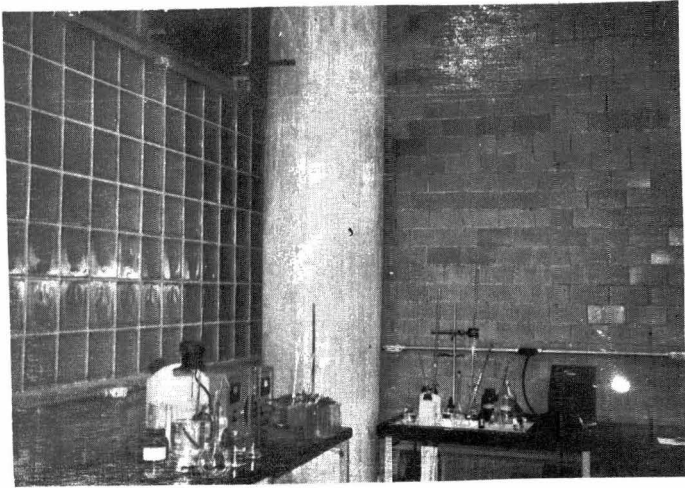
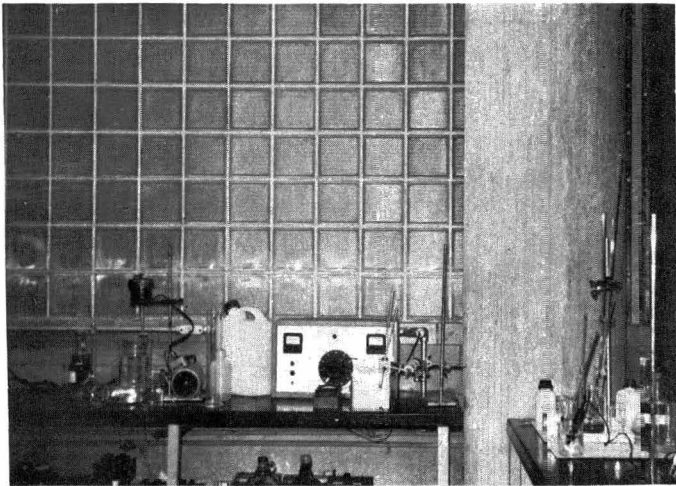


Fig. 3.6

Vista general del material  
usado durante la experimen  
tación.



C A P I T U L O   I V  
R E S U L T A D O S   E X P E R I M E N T A L E S

IV.a.) DATOS EXPERIMENTALES

IV.a.1.) SIMBOLOGIA.

Condiciones I.- Separaciones electrodo-membrana y membrana-membrana de modo de tener en las cámaras los siguientes volúmenes de líquido

anolito = 1240 ml.

catolito= 1280 ml.

centro = 1790 ml.

Condiciones II.-

anolito = 805 ml.

catolito= 828 ml.

centro = 1790 ml.

t : tiempo durante el que se efectúa un lote de electrodiálisis, (minutos)

i : densidad de corriente durante el desarrollo de la electrodiálisis, --  
(mA/cm<sup>2</sup>).

T<sub>a</sub> : temperatura del anolito (°C).

% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : ácido sulfúrico presente en el anolito, (% peso).

% NaOH : hidróxido de sodio presente en el catolito, (% peso).

VCD : volts de corriente directa.



Cantidad expresada en % en la parte superior de cada tabulación  
= concentración de la solución fresca de sulfato de sodio.

$\Delta t$  : intervalo de tiempo entre una toma de muestra y otra.

$\Delta i$  : incremento en la densidad de corriente durante el tiempo t.

$C_{(H^+)}$  : %H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$C(\%)$  : % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o % NaOH.

$\frac{di}{dt}$  : rapidez del proceso electrodialítico.

$X_a$  : conversión de sulfato de sodio a ácido sulfúrico.

$\frac{di}{dt} / X_a$  : rapidez del proceso electrodialítico por grado de conversión.

IV.a.2.) TABULACION DE DATOS EXPERIMENTALES. Se dan las cinco tablas de datos fundamentales. Cada tabla contiene los valores de las variables de cada lote de electrodiálisis, para una sola concentración inicial de solución de sulfato de sodio.

Como podemos observar, el proceso siempre se detuvo en las proximidades de 55°C, que es la temperatura tope de seguridad para que no se deterioren las membranas.

La sexta y última tabulación que presentamos, es para ilustrar la forma en que obtuvimos los datos  $\frac{\Delta i}{\Delta t}$ , para poder obtener después a partir de su gráfica vs. t, la línea de la derivada, di/dt vs. t. (Ver páginas 50-55)

#### IV.b.) GRAFICAS

IV.b.1.) ANTECEDENTE.- Para poder obtener la información que -- nos habíamos fijado como meta a partir de los datos experimentales obtenidos,

2%

I					II						
t	i	T <sub>a</sub>	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH	VCD	t	i	T <sub>a</sub>	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH	
40	0.617	20	0.002	0.00484	60	30	0.678	20.3	0.00298	0.00198	
75	4.13	20.5	0.02145	0.0192		50	5.72	22.6	0.0245	0.0288	
85	6.72	22.5	0.035	0.0331		55	9.75	24.3	0.0458	0.0467	
95	10.8	25	0.0529	0.0559		60	15.5	27.2	0.08	0.0748	
100	13.6	27.5	0.074	0.0709		65	22.8	30.7	0.1215	0.1235	
120	20.35	32	0.1165	0.121		70	33.7	36	0.183	0.18	
140	27.75	38	0.194	0.187		75	43.8	42.5	0.27	0.257	
165	43.8	51	0.354	0.308		80	56.8	50	0.373	0.356	
175	50.7	55	0.445	0.307		83	64.8	54.3	0.437	0.418	
30	1.915	21.9	0.00954	0.01015		80	15	0.74	20.2	0.00229	0.00396
40	4.35	23	0.0198	0.0187			25	4.35	21.8	0.0133	0.0141
50	8.77	25.8	0.0365	0.04	30		9.85	24.3	0.0312	0.0315	
60	16.4	30.5	0.08	0.073	35		20.8	29.2	0.068	0.0672	
70	28.4	38.7	0.1425	0.1325	40		38.9	37.2	0.144	0.134	
80	49.4	51.5	0.277	0.236	43		51.2	43.3	0.206	0.192	
83	56.8	55	0.357	0.267	47		76	55	0.352	0.293	
25	2.53	21.3	0.0309	0.00508	100		15	1.605	20.3	0.0039	0.00617
30	4.38	22.2	0.0329	0.0662		20	6.1	22	0.01305	0.0128	
40	9.92	25.9	0.0554	0.0281		24	13.5	25	0.033	0.0326	
50	24.7	34.3	0.108	0.0708		28	29.6	31.7	0.0732	0.071	
55	38.8	42	0.162	0.117		32	55.5	43.6	0.1605	0.15	
60	57.3	52.5	0.233	0.18		35.25	87	57	0.259	0.24	
62.25	66	55.5	0.269	0.203							
15	2.1	21	0.0182	0.00274		120	10	1.915	20.5	0.00412	0.00396
25	6.1	23.5	0.0405	0.01365	15		8.9	22.8	0.0165	0.0178	
35	18.5	30.7	0.0731	0.045	19		24.3	29.3	0.0476	0.0471	
40	33.3	39	0.108	0.0768	23		58	43.7	0.133	0.1165	
45	54.2	51.5	0.1765	0.133	25		84	52.5	0.2015	0.174	
					26		104	58.5	0.238	0.211	
11	3.08	21.8	0.0301	0.00468	140	10	4.93	21.6	0.00871	0.01015	
16	6.35	23.8	0.0353	0.0107		13	13.45	25	0.0227	0.0222	
21	12.7	27.7	0.0436	0.0265		15	26.8	28.5	0.0435	0.041	
26	25.5	35	0.0785	0.0535		17	46.3	37.3	0.0892	0.0749	
31	51.9	49	0.131	0.1015		18.5	67.2	43.7	0.126	0.112	
34	77.1	61.5	0.182	0.156		20.5	105.5	59.5	0.201	0.178	

5%

I					II					
t	i	Ta	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH	VCD	t	i	Ta	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH
30	0.247	20	0.003	0.00351	60	20	0.495	20.6	0.00252	0.00308
55	0.865	20.2	0.00632	0.0082		30	1.885	21.3	0.0071	0.00838
70	2.04	21	0.01385	0.01405		40	7.1	23.4	0.028	0.0286
80	3.64	21.8	0.0245	0.0218		50	22.2	29.5	0.103	0.0902
90	6.17	23.1	0.0411	0.0366		52.5	28.9	31.6	0.1325	0.1165
105	12.68	27.2	0.0855	0.0778		57	44.5	38.5	0.197	0.183
115	21.6	32.5	0.1275	0.1325		60	56.2	43.2	0.254	0.24
125	35.2	40.2	0.245	0.201		63	72.2	50.3	0.339	0.321
135	55.5	52	0.365	0.32		65.5	89.5	56	0.412	0.394
21	0.617	19.5	0.00185	0.00585		80	15	3.86	21.2	0.0103
35	1.73	20	0.00634	0.00898	19.583		9.26	23	0.0252	0.0246
40	2.78	20.5	0.01075	0.01365	23.0835		17.15	26	0.0486	0.0471
45	4.07	21.2	0.0194	0.0184	26.583		30	31	0.0962	0.0902
55	8.02	23.8	0.0389	0.0365	29.0835		45.1	36.5	0.137	0.1255
70	25.3	33.8	0.1095	0.1075	32.0835		66.6	46	0.206	0.194
82.5	64.2	54.5	0.293	0.234	34.333		89.5	54.3	0.281	0.2575
20	0.803	20	0.004	0.00548	100		7	1.79	20.5	0.00343
25	1.85	20	0.00713	0.0078		16	12.8	24	0.03	0.0251
35	6.95	21	0.0265	0.0211		18.5	21.95	27.1	0.0491	0.044
40	13.1	23.2	0.0381	0.0371		20.166	30.2	29.7	0.08	0.0617
45	22.9	27.3	0.0693	0.0655		22.166	44.5	35.3	0.112	0.0925
50	38.9	35.9	0.119	0.117		24.166	62.4	42.7	0.1535	0.128
55	62.4	49.8	0.199	0.1855		26.166	94.	53.6	0.213	0.185
25	0.926	20	0.00238	0.00566	120	9	3.71	20	0.00664	0.0066
35	3.27	20.8	0.0103	0.0113		12.666	10.1	22.5	0.0213	0.0176
40	6.49	22	0.01825	0.0183		14.666	17.9	25.3	0.033	0.0308
45	12.55	25.2	0.0357	0.035		16.666	30.25	29.5	0.054	0.052
50	24.1	31.5	0.0619	0.0629		19.166	56.2	39.5	0.11	0.0948
55	47.5	43.1	0.1165	0.121		20.333	74.8	45.3	0.14	0.1255
59	73.5	59	0.196	0.1795		21.563	100.1	53.5	0.183	0.1675
10	0.587	20	0.002	0.00312	140	14	6.24	22.5	0.0119	0.01143
20	3.025	20.8	0.00635	0.00918		18.166	26.4	29.5	0.038	0.04
25	6.48	22.5	0.0167	0.0172		19.916	44.4	35.6	0.078	0.069
30	13.78	26.3	0.0285	0.0305		20.916	61.1	40.8	0.0918	0.0902
35	30.2	35.5	0.0682	0.066		21.916	81	47.3	0.1238	0.117
40	71.6	55.2	0.14	0.138		22.916	110	55.6	0.158	0.15

8%

I					II					
t	i	T <sub>a</sub>	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH	VCD	t	i	T <sub>a</sub>	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH
4.5	0.3085	19	0.0009	0.00337	60	3.0	0.676	18	0.0016	0.0044
6.5	1.542	19	0.00556	0.0082		4.0	2.57	19.2	0.00961	0.01343
8.0	4.14	19.5	0.0206	0.0207		4.6	5.8	20.5	0.0224	0.0247
9.0	8.025	21.2	0.0436	0.0406		5.2	12.3	23.1	0.0475	0.05
10.0	14.2	24.8	0.084	0.0742		5.7	21.6	26.5	0.094	0.0925
11.0	23.45	30.5	0.146	0.132		6.0	30.2	29.6	0.128	0.1235
11.5	34	34.8	0.1905	0.176		6.4	45.4	36	0.188	0.185
12.5	55.6	48	0.321	0.312		6.8	65	44.8	0.27	0.266
13.0	71	55	0.437	0.402		7.2	92	55.8	0.385	0.3875
3.5	0.926	21.5	0.00673	0.00571		80	2.6	3.086	2.1	0.00823
5.0	4.2	22.6	0.0143	0.01565	3.1		7.654	2.3	0.0206	0.0238
6.5	15	28	0.059	0.0581	3.5		15.8	2.6	0.04575	0.047
7.0	22.8	31.7	0.0992	0.0903	38.5		28.39	29.5	0.0848	0.0792
7.5	34	37.2	0.147	0.13	41.25		43.82	36.5	0.1238	0.1235
8.0	50	45.5	0.206	0.198	43.25		59.87	41.2	0.158	0.163
8.5	74.1	57.5	0.298	0.273	46.25		90.74	54	0.243	0.247
2.0	0.6175	19.5	0.00238	0.00309	100		1.8	4.18	2.1	0.011
3.0	2.41	19.7	0.0099	0.0075		2.2	10.7	23.7	0.0256	0.0246
3.5	4.88	20.4	0.0109	0.01455		24.5	19.8	2.7	0.0416	0.0453
4.5	15	25	0.045	0.045		26.5	30.55	29.5	0.0732	0.0705
5.0	27.2	31	0.0892	0.0813		28.5	48.2	36.4	0.112	0.101
5.5	48.1	41.2	0.1525	0.134		30.166	65	42.5	0.142	0.1365
5.9	74.7	53.7	0.226	0.205		31.667	90	49.6	0.188	0.1785
1.5	0.555	20.5	0.0024	0.00308		120	9	1.35	18.5	0.00229
2.5	2.595	21	0.00695	0.00772	1.3		4.05	20.4	0.0071	0.0119
3.0	5.86	22.1	0.0139	0.015	19.166		25.08	27.5	0.0412	0.0475
3.5	12.1	24.8	0.0298	0.03	20.667		37.94	31.6	0.067	0.0703
4.0	24.7	30.5	0.0602	0.0578	21.917		52.09	36.7	0.0895	0.0902
4.5	51.2	44.5	0.139	0.1235	22.917		68.167	41.5	0.1165	0.1165
4.9	95	62.6	0.218	0.2025	24.667		108.04	56	0.167	0.176
1.5	0.3704	20.3	0.00158	0.00265	140		5	1.736	19.5	0.00206
2.5	3.02	21	0.00752	0.00749		8.5	6.109	20.8	0.0078	0.01235
3.0	7.47	22.6	0.0244	0.01675		11.5	14.79	25.2	0.0206	0.0282
3.5	17.4	27.5	0.056	0.037		13.5	30.87	30.6	0.0407	0.0493
4.0	43.21	40	0.099	0.0873		15.25	55.3	38.3	0.0732	0.0838
4.5	103.7	68	0.206	0.1785		17.25	104.2	57	0.137	0.14

12%

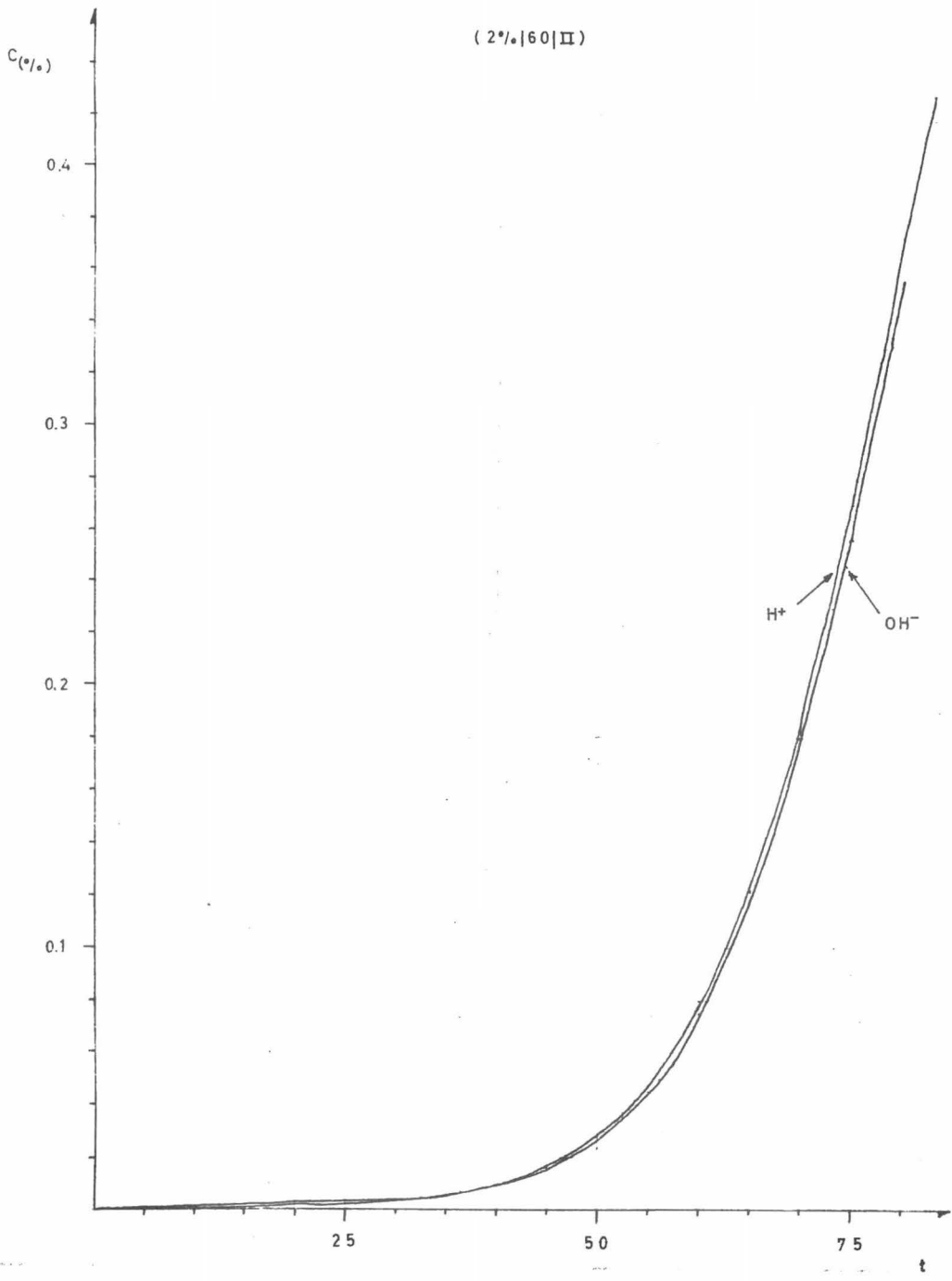
I					II					
t	i	T <sub>a</sub>	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH	VCD	t	i	T <sub>a</sub>	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH
45	1.11	20.3	0.00772	0.0055	60	20	1.16	17.6	0.004575	0.00925
65	6.05	21.3	0.041	0.0264		30	4.31	19.1	0.0174	0.0207
70	9.136	22.3	0.062	0.0396		35	8.55	20.7	0.0316	0.037
75	12.35	23.5	0.0772	0.0594		39	14.27	22.9	0.0536	0.0571
85	23.76	29	0.1505	0.1165		43	22.51	25.8	0.0915	0.0923
90	32.72	33.5	0.186	0.1585		45.75	29.9	28.6	0.1215	0.1255
95	43.21	39	0.246	0.211		49.75	45.66	35.5	0.181	0.194
100	56.17	46.5	0.325	0.2815		53.083	63.66	42.7	0.25	0.255
105	74.07	55	0.425	0.372		57.083	93.89	55.6	0.362	0.381
40	1.274	18.7	0.00838	0.00617		80	15	1.61	19	0.004575
60	7.72	21.7	0.0454	0.0304	25		10.6	22.8	0.0265	0.0339
73	23.15	30.1	0.1115	0.099	28		18.97	24.8	0.0476	0.056
78	35.2	36.7	0.169	0.141	31		32.15	30.1	0.087	0.088
83	52.47	46	0.211	0.205	34		52.1	38.1	0.1375	0.1385
85	62.34	49	0.26	0.225	36		70.1	44	0.178	0.1695
88	78.4	56.7	0.31	0.286	38.33		98.7	54.7	0.247	0.273
25	0.68	20.7	0.00277	0.00396	100		8	1.607	20.5	0.00366
35	3.086	21.4	0.01385	0.0106		12	4.66	21.3	0.01005	0.013
40	6.11	22.5	0.02575	0.0178		15	9.97	23.3	0.02035	0.0255
45	10.86	24.5	0.048	0.0322		17.5	18.65	26.5	0.0382	0.044
50	18.83	28	0.087	0.0571		20.5	37.3	33	0.0779	0.0792
55	33.9	36.3	0.113	0.1015		22.833	62.38	42.2	0.126	0.128
60	62.34	50.3	0.208	0.176		25.083	101	56.3	0.197	0.196
20	0.74	20.5	0.00278	0.00375	120	10	4.02	19.5	0.00688	0.01165
30	3.271	21.5	0.0155	0.0088		13	9.903	22	0.016	0.02135
35	6.85	23	0.0282	0.0125		14.75	16.85	24.5	0.0293	0.0353
40	13.4	26	0.053	0.0352		16.25	26.8	27.5	0.043	0.0501
46	31.48	35.7	0.0955	0.0815		18.25	46.94	34.5	0.0822	0.0837
49	48.76	44.5	0.1195	0.119		19.75	69.45	42.5	0.114	0.1165
53	88.27	62.5	0.211	0.198		21.416	111.25	56.3	0.167	0.174
25	3.086	20.6	0.00995	0.0086		140	11	4.11	21.6	0.0055
30	7.28	22.3	0.0247	0.0167	14		11.57	24.5	0.0165	0.0209
35	16.79	27.5	0.0563	0.0365	16.5		29.58	30.6	0.037	0.0451
40	40.12	39.3	0.1115	0.0837	18.5		57.23	39.6	0.0823	0.0792
42	60.49	46.8	0.1235	0.1165	19.5		80.38	46.3	0.1075	0.11
44	88.27	57	0.167	0.158	20.5		112.5	56	0.137	0.145

15%

I					II					
t	i	Ta	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH	VCD	t	i	Ta	%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%NaOH
40	0.617	19	0.00321	0.00395	60	20	0.9646	18.7	0.0032	0.00529
55	2.47	19.6	0.01055	0.0112		30	3.73	20	0.013	0.0156
65	5	20.6	0.02475	0.0246		37	9.77	22.5	0.037	0.0403
75	9.32	23	0.0509	0.0473		41	17.3	25.2	0.0663	0.0682
86	17.77	27.7	0.1	0.095		45.5	28.94	29.8	0.11	0.11
95	30.25	35	0.174	0.167		49.5	45.66	36.5	0.1695	0.178
100	39.5	40	0.227	0.218		53	65.27	44.3	0.2425	0.247
105	52.77	46.5	0.31	0.273		56.25	91.96	54.3	0.343	0.345
110	68.5	55	0.404	0.359						
25	0.432	21.4	0.00276	0.00308		80	20	5.466	21	0.0156
35	1.79	21.5	0.00595	0.0077	23		10.35	22.7	0.027	0.028
46	5.37	22	0.01995	0.0198	26		18	25.6	0.0462	0.047
60	11.79	25.2	0.0472	0.0445	28.5		28.29	28.6	0.0822	0.075
70	27.16	33.5	0.119	0.1055	31		43.08	34.5	0.112	0.11
76	47.53	43.5	0.19	0.174	33.25		61.09	41.5	0.151	0.1585
80	65.43	53	0.259	0.238	36.25		96.97	56.3	0.249	0.249
20	0.617	18.5	0.0025	0.00264	100	20	3.215	18.5	0.00848	0.0088
30	3.86	18.6	0.0101	0.011		25	9.84	21.5	0.02335	0.0236
35	8.39	19.7	0.0238	0.0216		28.25	21.22	26.1	0.0474	0.04425
40	16.17	22.5	0.0463	0.0402		29.916	31.83	29.2	0.0732	0.0675
46	33.95	30.3	0.1195	0.0902		31.916	48.87	35.4	0.105	0.1038
51	60.49	42.5	0.181	0.154		33.916	76.52	45.2	0.146	0.144
54	88.27	55	0.265	0.22		35.416	106.7	54.5	0.206	0.198
15	0.4938	18.5	0.00275	0.00198	120	8	1.929	18.5	0.00412	0.00485
25	3.39	19.3	0.00962	0.00748		12	6.43	20.4	0.01325	0.0123
30	7.96	20.5	0.019	0.0176		15.5	17.81	25.3	0.0316	0.0328
35	16.42	24.5	0.0403	0.0363		17.25	30.87	24.6	0.0527	0.0525
40	35.18	33	0.0985	0.0702		19.25	54.66	37.5	0.0892	0.0922
45	74.07	52.5	0.1785	0.156		20.5	78.13	44.6	0.124	0.1218
						21.833	113.2	56.3	0.1695	0.168
10	0.987	19	0.0018	0.00286	140	10	1.86	19.2	0.00275	0.0044
20	5	20.5	0.0117	0.0106		14	6.68	21.3	0.01145	0.0132
25	11.91	23.5	0.0261	0.0247		17	18.97	26.6	0.0277	0.0308
30	28.27	31.5	0.0578	0.0547		19	41.15	34	0.0516	0.0581
34	56.17	45.8	0.128	0.108		20.5	67.52	42.1	0.094	0.0945
37	98.76	63	0.1855	0.174		22	115.1	57.6	0.142	0.146

15 %

I					II						
t	i	$\Delta t$	$\Delta i$	$\frac{\Delta i}{\Delta t}$	VCD	t	i	$\Delta t$	$\Delta i$	$\frac{\Delta i}{\Delta t}$	
40	0.617	40	0.617	0.01542	60	20	0.9646	20	0.9646	0.04823	
55	2.47	15	1.853	0.1235		30	3.73	10	2.7654	0.2765	
65	5	10	2.53	0.253		37	9.77	7	6.04	0.8628	
75	9.32	10	4.32	0.432		41	17.3	4	7.53	1.8825	
86	17.77	11	8.45	0.768		45.5	28.94	4.5	11.64	2.586	
95	30.25	9	12.48	1.386		49.5	45.66	4	16.72	4.18	
100	39.5	5	9.25	1.85		53	65.27	3.5	19.61	5.6028	
105	52.77	5	13.27	2.554		56.25	91.96	3.25	26.69	8.212	
110	68.5	5	15.73	3.146							
25	0.432	25	0.432	0.01728		80	15	1.96	15	1.96	0.1306
35	1.79	10	1.358	0.1358			20	5.466	5	3.506	0.7012
46	5.37	11	3.58	0.3254	23		10.35	3	4.884	1.628	
60	11.79	14	6.42	0.4585	26		18	3	7.65	2.55	
70	27.16	10	15.37	1.537	28.5		28.29	2.5	10.29	4.116	
76	47.53	6	20.37	3.395	31		43.08	2.5	14.79	5.916	
80	65.43	4	17.9	4.475	33.25		61.09	2.25	18.01	8.004	
20	0.617	20	0.617	0.03085	100	15	0.9646	15	0.9646	0.0643	
30	3.88	10	3.263	0.3263		20	3.215	5	2.2504	0.45	
35	8.39	5	4.51	0.902		25	9.84	5	6.625	1.325	
40	16.17	5	7.78	1.556		28.25	21.22	3.25	11.38	3.501	
46	33.95	6	17.78	2.963		29.916	31.83	1.666	10.61	6.368	
51	60.49	5	26.54	5.308		31.916	48.87	2	17.04	8.52	
54	86.27	3	27.78	9.26		33.916	76.52	2	27.65	13.825	
15	0.4938	15	0.4938	0.03292	120	8	1.929	8	1.929	0.2411	
25	3.39	10	2.8962	0.2896		12	6.43	4	4.501	1.125	
30	7.96	5	4.57	0.914		15.5	17.81	3.5	12.38	3.251	
35	16.42	5	8.46	1.692		17.25	30.87	1.75	13.06	7.4628	
40	35.18	5	18.76	3.752		19.25	54.66	2	23.79	11.895	
45	74.07	5	38.89	7.778		20.5	78.13	1.25	23.47	18.776	
						21.833	113.2	1.333	35.07	26.309	
10	0.987	10	0.987	0.0987	140	10	1.86	10	1.86	0.186	
20	5	10	4.013	0.4013		14	6.68	4	4.82	1.205	
25	11.91	5	6.91	1.382		17	18.97	3	12.29	4.096	
30	28.27	5	16.36	3.272		19	41.15	2	22.18	11.09	
34	56.17	4	27.9	6.975		20.5	67.52	1.5	26.37	17.58	
37	98.76	3	42.59	14.196		22	115.1	1.5	47.58	31.72	





se hicieron aproximadamente 260 gráficas. Realmente no hace falta mostrarlas todas en este trabajo, sino sólo las más importantes, con el objeto de enterarnos de la forma en que se llega a los resultados finales.

IV.b.2.) GRAFICAS DE  $C_{( \% )}$  vs. t.- Fueron las primeras que se hicieron. Su objetivo era averiguar el curso del proceso electrodiálítico en las cámaras concentrantes, que resultó ser siempre exponencial. Y también para ajustar mediante las gráficas, los datos experimentales obtenidos.

En estas gráficas siempre se notó un defasamiento de la concentración del ácido con respecto a la concentración de sosa. (Ver página 56)

IV.b.3.) GRAFICAS  $\frac{\Delta i}{\Delta t}$  vs. t.- Estas gráficas se trazaron con el fin de obtener de un modo sencillo la línea de la derivada  $di/dt$  en cualquier instante t, para cada uno de los lotes de electrodiálisis efectuados (ver página 58)

IV. b.4.) GRAFICAS  $C_{(H^+)}$  vs. i.- El objetivo de estas gráficas fue conocer cómo variaba el enriquecimiento de ácido (y en consecuencia de base), con respecto a la variación en la densidad de corriente, para los cinco valores distintos de VCD aplicados, a una concentración inicial de  $Na_2SO_4$ , constante. Este tipo de gráficas resultaron ser rectas invariablemente, cuya pendiente aumenta conforme disminuye el voltaje aplicado, o dicho de otro modo, para una misma densidad de corriente resulta mayor la producción de ácido o base a 60 VCD que a 80 VCD o a 140 VCD. (Ver página 59)

IV.b.5.) GRAFICAS  $T_a$  vs. t.- Se hicieron algunas veces estas gráficas con el objeto de extrapolar tiempos a los cuales ya se había detenido el proceso electrodiálítico, por limitación de temperatura; para luego, con esos tiempos obtenidos por extrapolación, recurrir a las gráficas - - (IV.b.2) para obtener los datos de concentración requeridos, también por extrapolación de estas gráficas. (ver página 60)

$\frac{d_i}{dt}$

(8%|140|I)

10

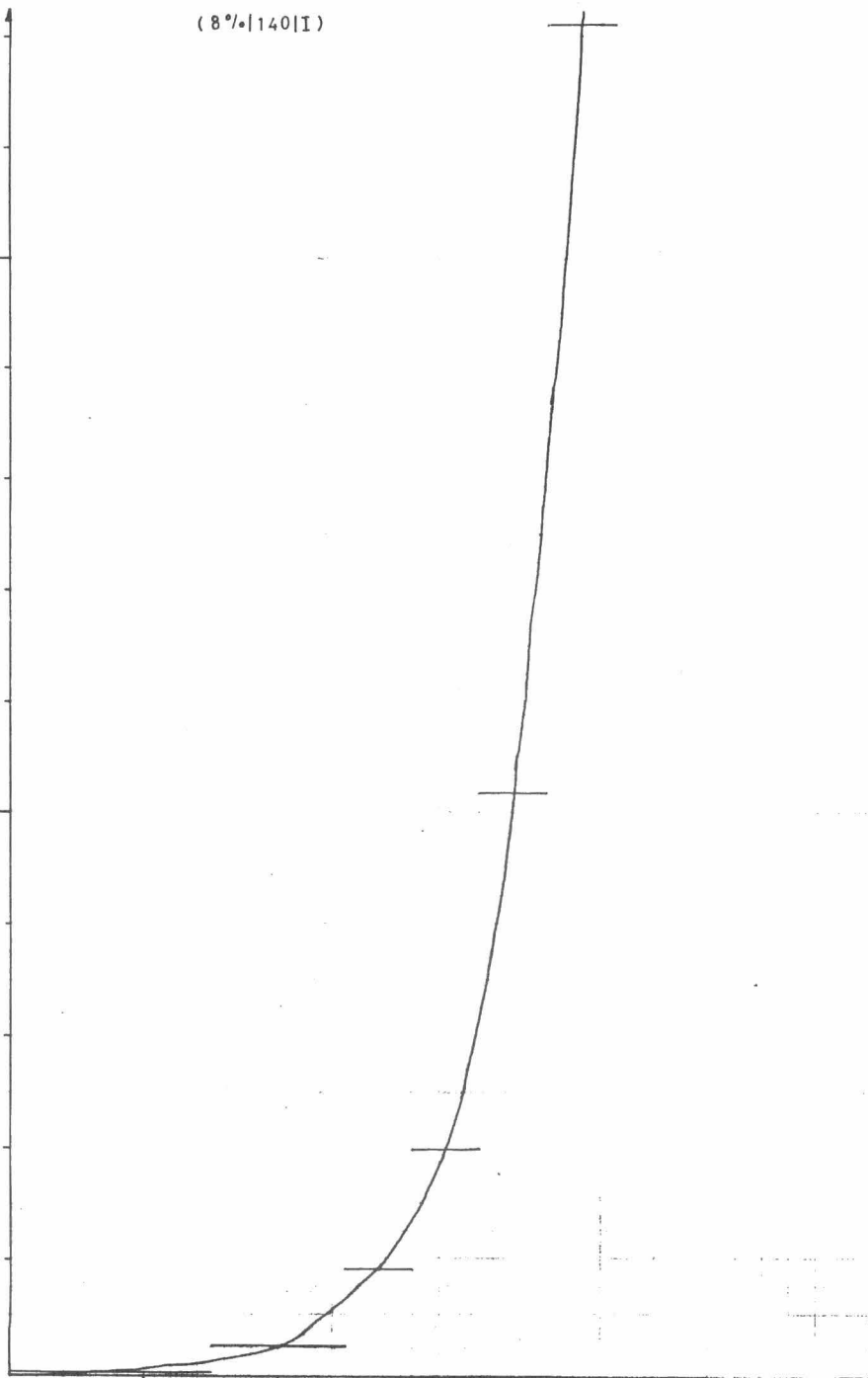
5

20

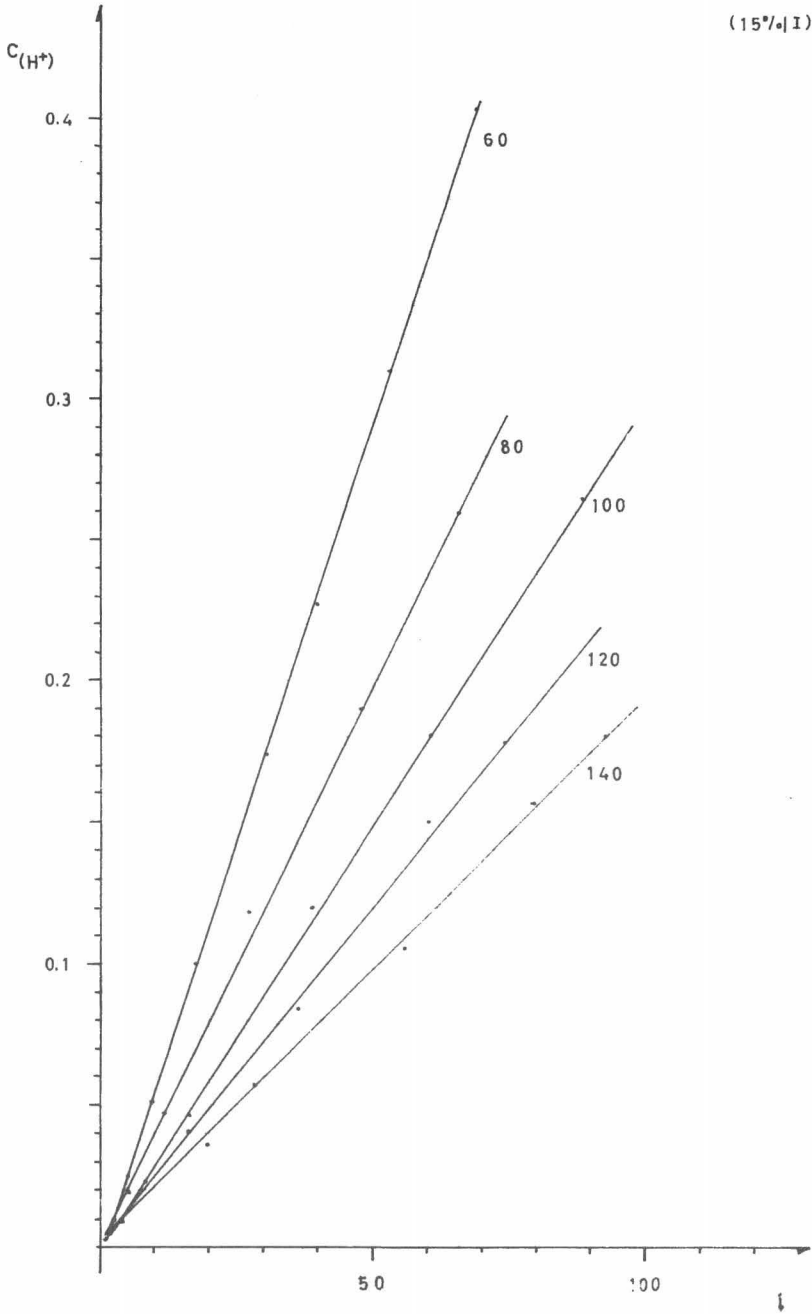
40

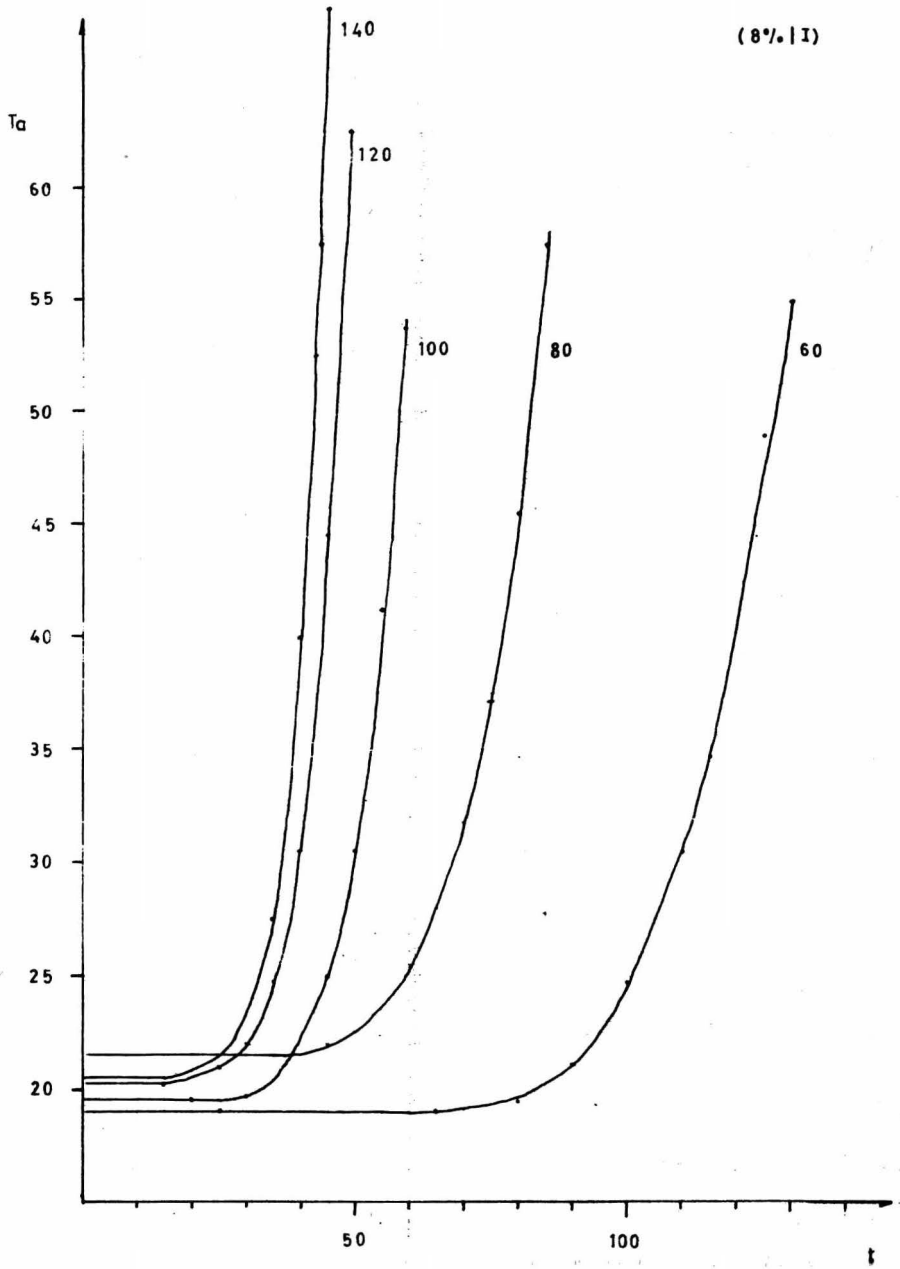
t

58

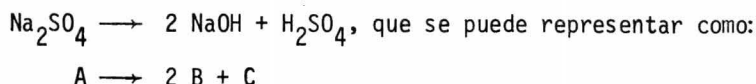


(15% I)





IV.b.6.) GRÁFICAS  $\frac{di/dt}{x_A}$  vs. t.- Se obtienen estas gráficas para cada voltaje aplicado a una sola concentración inicial de sulfato de sodio, con el fin de conocer la rapidez con que pasa el sulfato de sodio a -- productos conforme avanza el proceso electrodiálítico al transcurrir el tiempo, según:



Si  $C_A$ ,  $C_B$  y  $C_C$  son las concentraciones de sulfato de sodio, hidróxido de sodio y ácido sulfúrico, respectivamente, en cualquier tiempo  $t$  y  $C_{A0}$  es la concentración de la solución fresca de sulfato de sodio, entonces:

$$C_A = C_{A0} (1 - x_A),$$

$$C_B = 2 C_{A0} x_A$$

$$C_C = C_{A0} x_A$$

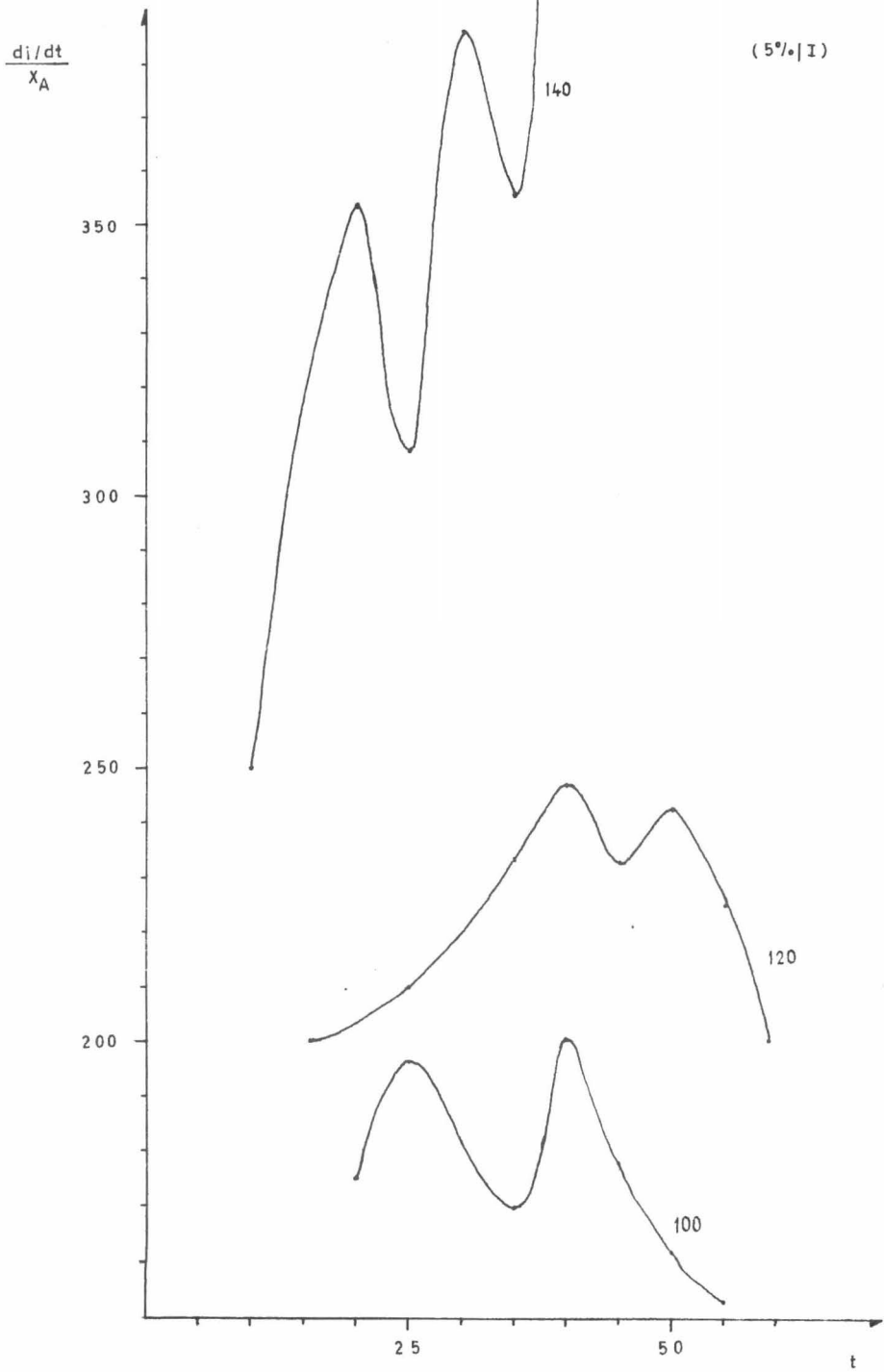
en donde:

$$x_A = \frac{C_C}{C_{A0}}$$

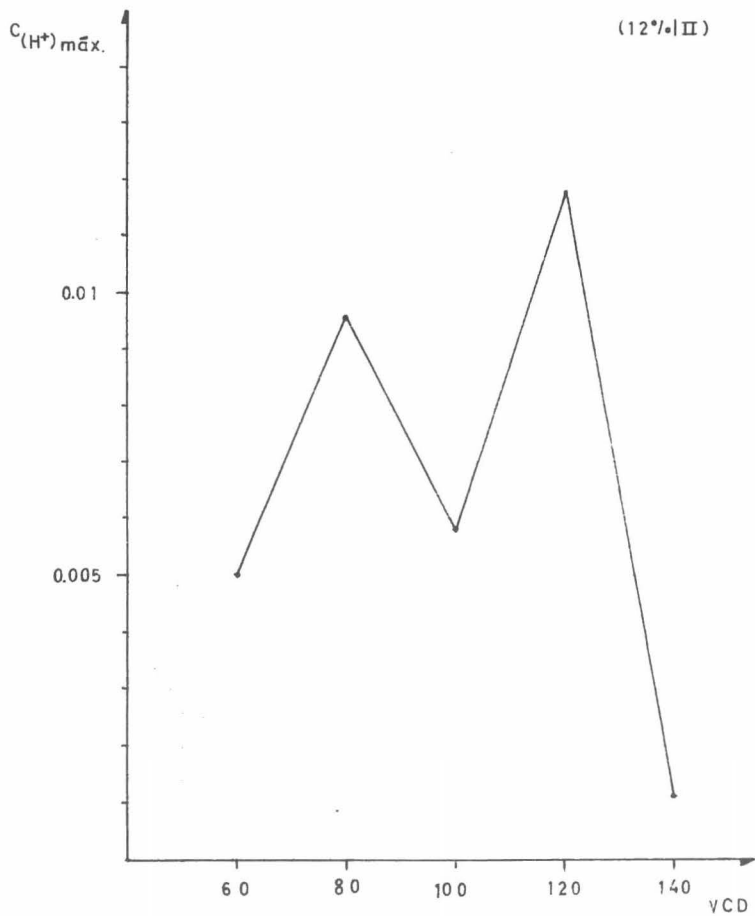
Para obtener los valores de  $x_A$  suponemos que  $C_{A0} \doteq \text{cte.}$ ; se comprobó experimentalmente la validez de esta suposición.

La observación principal que hicimos en estas gráficas fue que, - bajo las condiciones experimentales en que trabajamos, la electrodiálisis - se comportó como un proceso cíclico debido a la variación, también cíclica, de las características de polarización en la celda electrodiálítica unitaria. (ver página 62)

IV.b.7.) GRÁFICAS  $C_{(H^+)m\acute{a}x}$  vs. VCD.- De las gráficas  $\frac{di/dt}{x_A}$  vs. t se toma el valor máximo, y conociendo el tiempo en que se presentó ese -- máximo, podemos también conocer la concentración de ácido existente en ese momento en el anolito. Entonces, para cada uno de los cinco valores de VCD aplicados, habrá asociados cinco valores de concentración máxima de ácido, - que son los que en esta parte se grafican, obteniéndose siempre también en ellas un valor máximo. (ver página 63)



(5% | I)



## CONCLUSIONES

### CONCLUSIONES PARA CONDICIONES I.

De los máximos de cada una de las cinco gráficas (IV.b.7.), obtenemos un valor de  $C_{(H^+)}$  óptima, a un valor determinado de VCD. A su vez, - esos cinco datos de concentración óptima se pasan a conversión (en peso) de  $H_2SO_4$ , a partir del dato correspondiente de concentración inicial de  $Na_2SO_4$ , y de ahí, el que muestre mayor conversión nos dará la clave para conocer - las mejores condiciones experimentales de operación, en lo que se refiere a voltaje aplicado, densidad de corriente, temperatura y concentración inicial de la solución de sulfato de sodio.

Así:

VCD (ópt.)	$x_A = \frac{C_{(H^+) \text{ ópt.}}}{C_{Ao}}$
130	$\frac{0.117}{2} = 0,0585 \leftarrow$
100	$\frac{0.0382}{5} = 0.00764$
80	$\frac{0.0143}{8} = 0.00178$
80	$\frac{0.211}{12} = 0.01758$
120	$\frac{0.014}{15} = 0.00093$

Puesto que no hicimos experiencias a 130 VCD, se hizo una estimación de los valores de temperatura y densidad de corriente a partir de los valores correspondientes a 120 VCD y 140 VCD. Esta estimación nos conduce-



a unos valores aproximados:

$$T_a (\text{ópt}) \doteq 43 - 44^\circ\text{C}$$

$$i (\text{ópt}) \doteq 42 - 43 \text{ mA/cm}^2$$

Por supuesto, los otros datos son:

$$C_{A_0} = 2\%, \quad 130 \text{ VCD.}$$

#### CONCLUSIONES PARA CONDICIONES II.

VCD (ópt.)	$x_{A(\text{ópt.})} = \frac{C(H^+) \text{ ópt.}}{C_{A_0}}$
100	$\frac{0.0039}{2} = 0.00195$
140	$\frac{0.025}{5} = 0.005$
120	$\frac{0.0158}{8} = 0.001975$
120	$\frac{0.0118}{12} = 0.000983$
100	$\frac{0.146}{15} = 0.0097 \leftarrow$

De modo que los valores óptimos de las variables para condiciones II son:

$$C_{A_0} = 15\% (\text{Na}_2\text{SO}_4)$$

$$i = 76.5 \text{ mA/cm}^2$$

$$T_a = 45.2^\circ\text{C}$$

$$100 \text{ VCD.}$$

De estos resultados vemos que no pudimos llegar a una conclusión general, sino a conclusiones individuales para las dos separaciones membrana-electrodo con que se trabajó. Sin embargo, podemos notar que para ambas

conclusiones, el valor de la temperatura óptima de trabajo se podría establecer en 44-45°C; también notamos que conviene trabajar la celda electro-dialítica con una concentración inicial en catolito y anolito entre 0.12 y 0.14%, tanto de ácido como de base. Acerca del voltaje y la densidad de corriente, sólo podríamos decir que sus valores numéricos son cercanos a 100-130 VCD y 43-76 mA/cm<sup>2</sup>.

Todo lo anterior nos sugiere la conveniencia de efectuar otra serie de experiencias, pero ahora con agitación cuando menos en la cámara dializante, valores constantes para densidad de corriente, valores constantes para concentración inicial de sulfato de sodio, ácido y base (soluciones de partida) y en caliente a una  $T \approx cte \approx 45^\circ\text{C}$ . Sólo con este tipo de experiencias o similares, podríamos obtener la conclusión que más nos interesa: el rango de condiciones experimentales en que resultaría más económico convertir el sulfato de sodio a ácido y base por el método de electrodiálisis con membranas selectivas.

## BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

### CAPITULO I.

- DANIELS, F., "Fisicoquímica", México, CECSA, 1972.  
DAVIES, C.N., "Electrochemistry", London, G. Newnes, 1967.  
FRANCO, G.S., "Electrodiálisis", México, Tesis (UNAM), (77) 1970.  
GLASSTONE, S., "Tratado de Química Física", Madrid, Aguilar, 1957.  
LEE, J.D., "Concise Inorganic Chemistry", London, V. Nostrand, 1965.  
VILLARREAL, D. W., "Elementos de Electroquímica Formativa", México, 1970.

### CAPITULO II.

- HAMPEL, C.A., "The Encyclopedia of Electrochemistry", N.Y., Reinhold, - 1964.  
HELFFERICH, F., "Ion Exchange", N.Y., Mc. Graw Hill, 1962.  
PERRY AND CHILTON, "Chemical Engineering Handbook", N. Y., Mc. Graw, -- 1973.  
TERMINI, J. P., "Electrodialysis in Water and Waste Treatment", N. Y., - Ionac Chemical Co., 1974.

### CAPITULO III.

- VOGEL, A. I., "Química Analítica Cuantitativa", Vol. II, Buenos Aires, - Kapelus, 1969.

### CAPITULO IV.

- VETTER, K. J. "Electrochemical Kinetics", London, Academic, 1967.