



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**“Estudio por modelado y experimental de una celda de
electrodiálisis”**

INGENIERÍA QUÍMICA

OTERO VELAZQUEZ CAROLINA

No. Cuenta: 416106697

Asesora: Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez.

Co-asesor: Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez.

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2020



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.

AGRADECIMIENTOS

Investigación realizada gracias al fondo sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética (292862), Desarrollo de Tecnologías de almacenamiento de energía de bajo costo: baterías de flujo y celdas de combustible alcalinas.

La sustentante agradece la beca recibida (No. de CVU 1014422).

Investigación realizada gracias al Programa Interno de Apoyo para Proyectos de Investigación PIAPI2045.

DEDICATORIAS

A quién nunca me abandona y me da fortaleza, gracias, Dios.

A la mejor madre, Cris, por enseñarme a ser perseverante, dedicada y por el amor y educación que me ha brindado, sin ella no hubiera sido posible lograr este hallazgo.

A mi padre, Hipólito, porque siempre se ha preocupado por mí, por su amor y darme lo mejor de él.

Ana Cristina y Andrea, gracias, hermanas por estar conmigo y nunca dejarme sola, las amo.

Hortensia y Rogelio gracias por acogerme y apoyarme en el trayecto.

A mis amigos de la UNAM; Lupita, Abigail, Anayantzin, Ulises, Iván, Montserrat, Arturo, porque siempre estuvieron conmigo diciéndome “si se puede amiga”, se convirtieron en mi apoyo y es uno de los grandes tesoros que me llevo de esta etapa, grandes colegas.

A mi amigo Roberto porque siempre creyó en mí, incluso cuando ni yo lo hacía.

A Citlalli por ser una gran amiga.

Alejandro LB, gracias por ser parte importante de mi etapa universitaria, por apoyarme, creer en mí y siempre motivarme a seguir mi objetivo.

A mi asesora de tesis, Dra. Alicia, por ser una excelente profesora y amiga por su apoyo y dedicación.

Al Dr. Pastor por tenerme paciencia para enseñarme un poco de su gran conocimiento.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
NOMENCLATURA	6
ÍNDICE DE FIGURAS	7
INTRODUCCIÓN	9
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS PARTICULARES.....	10
CAPÍTULO 1: MODELADO BASADO EN DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL (CFD)	10
1.1 SIMULACIÓN DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL.....	10
1.2 IMPORTANCIA DE LA SIMULACIÓN CFD	14
1.3 COMSOL MULTIPHYSICS Y SUS CARACTERÍSTICAS	15
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES DE LA ELECTRODIÁLISIS.....	16
2.1 DESARROLLO HISTÓRICO.....	16
2.2 FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODIÁLISIS (ED)	17
2.3 COMPONENTES DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS	18
2.4 APLICACIONES DE LA ELECTRODIÁLISIS.....	20
CAPÍTULO 3: SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS	20
3.1 CELDA TIPO PRENSA DE ED	20
3.2 SISTEMA DE ED	21
3.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA DE ED....	22
Tabla 3.1: Descripción de los componentes y equipo utilizados en el sistema de ED.....	22
3.4 DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA DE ED	27
CAPÍTULO 4: MODELADO EN COMSOL MULTIPHYSICS DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS.....	29
4.1 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE ED EN COMSOL MULTIPHYSICS .	29
4.2 PERFIL DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN ESTADO TRANSITORIO A 7 VOLTIOS	34
4.3 PERFIL DE CONCENTRACIONES EN ESTADO TRANSITORIO A 7 VOLTIOS.	36
4.4 RESULTADOS DE SIMULACIÓN A 14 VOLTIOS.....	38
CAPÍTULO 5: EXPERIMENTOS Y RESULTADOS DE ED.....	39

5.1 MÉTODO EXPERIMENTAL.....	39
5.2 RESULTADOS DE pH A 7 VOLTIOS.	41
5.3 RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA A 7 VOLTIOS.	42
5.4 RESULTADOS DE CONCENTRACIÓN A 7 VOLTIOS	43
5.5 RESULTADOS DE pH A 14 VOLTIOS.	45
5.6 RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA A 14 VOLTIOS.	47
5.7 RESULTADOS DE CONCENTRACIÓN A 14 VOLTIOS.	49
CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN Y COMPARACIÓN DEL MODELADO Y	
RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	51
6.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	51
6.2 CONCENTRACIÓN	52
CAPÍTULO 7: SISTEMA EXPERIMENTAL DE ELECTRODIÁLISIS COMBINADO	
CON UN LECHO DE RESINA MIXTA.....	54
7.1 JUSTIFICACIÓN.....	54
7.2 DIAGRAMA EXPERIMENTAL	55
TRATAMIENTO DEL LECHO DE RESINA MIXTA.....	55
7.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES CON Y SIN LECHO DE RESINA MIXTA	
A 7 V	56
7.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES CON Y SIN LECHO DE RESINA MIXTA	
A 14 V	60
CONCLUSIONES.....	64
REFERENCIAS.....	66

NOMENCLATURA

Nomenclatura	Significado	Unidades
ϕ	Potencial eléctrico	V
c	Concentración	mol/m ³
D	Coeficiente de difusión	m ² /s
F	Constante de Faraday	964772.44C/mol
\vec{F}	Fuerza externa	N
k_f	Constante de disociación del agua	2.5 x 10 ⁻⁵ s ⁻¹
P	Presión	N/m ²
Q	Carga eléctrica	C
\vec{u}	Vector velocidad	m/s
U	Movilidad de la especie	S·mol/kg
N	Flux molar	mol/m ² s
R	Reacción	mol/m ³ ·s
i	Intensidad de corriente	A
z	Carga de la especie	
μ	Viscosidad	Pa·s
ρ	Densidad	kg/m ³
σ	Conductividad eléctrica	S
Subíndices		
i	Componente i	
l	Líquido	
$m \cdot j$	Movilidad iónica del componente i	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama esquemático del principio de la ED.	18
Figura 3.1: Conformación de la celda de electrodiálisis. A) ánodo de Ti platinizado, B) espaciador, C) junta de teflón, D) cátodo de acero inoxidable, E) junta de neopreno, F) promotor de turbulencia, G) membrana catiónica Nafion, H) membrana aniónica Selemion.	21
Figura 3.2. Esquema del sistema de recirculación de la celda de electrodiálisis.	22
Figura 3.3: Diagrama de flujo del sistema de electrodiálisis.	28
Figura 4.1: Ejecución de Comsol Multiphysics.....	29
Figura 4.2: Modelo geométrico en Comsol Multiphysics.....	30
Figura 4.4: Condiciones frontera para las membranas.	31
Figura 4.5: Hidrodinámica del sistema de electrodiálisis.	32
Figura 4.6: Gráfica de concentración de Na^+ (mol/m^3) a lo ancho de la celda en una altura de 15 cm a tiempo cero obtenida de Comsol Multiphysics a 7 V...	33
Figura 4.7: Gráfica de variación de la densidad superficial de corriente durante tres horas obtenida de Comsol Multiphysics.....	34
Figura 4.8: Gráfica de concentración de Cl^- vs Conductividad (mS) con su respectiva ecuación de la recta, datos obtenidos de [22,23].	35
Figura 4.9: Gráfica de conductividad eléctrica normalizada en función del tiempo a 7 V obtenidas de Comsol Multiphysics.....	36
Figura 4.10: Gráfica de $[\text{Cl}^-]$ normalizados en función del tiempo a 7 V, obtenido, por simulación en Comsol Multiphysics.	37
Figura 4.11: Gráfica de concentración de Na^+ (mol/m^3) a lo ancho de la celda en una altura de 15 cm a tiempo cero obtenida de Comsol Multiphysics a 14 V.	38
Figura 5.1: Gráfica experimental de pH de la solución a diluir y a concentrar en función del tiempo a 7 V.	41
Figura 5.2: Gráfica experimental de conductividad normalizada a un potencial eléctrico de 7 V de las soluciones a diluir y a concentrar.....	43
Figura 5.3: Gráfica experimental de concentración de Na^+ normalizada contra el tiempo a 7 V.....	44
Figura 5.4: Gráfica experimental de concentración de Cl^- normalizada en función del tiempo a 7 V.	45
Figura 5.5: Gráfica experimental de pH en función del tiempo a 14 V.....	46

Figura 5.6: Gráfica experimental de conductividad normalizada en función del tiempo a 14 V.....	48
Figura 5.7: Gráfica experimental de concentración de Na ⁺ normalizada en función del tiempo a 14 V.	49
Figura 5.8: Gráfica experimental de concentración de Cl ⁻ normalizada en función del tiempo a 14 V.	50
Figura 6.1: Gráfica de conductividad normalizada en función del tiempo por modelado y experimentalmente a 7 V.	52
Figura 6.2: Gráfica de concentración de Na ⁺ normalizada experimentalmente y modelado a 7 V.....	53
Figura 6.3: Gráfica de concentración de Cl ⁻ normalizada experimentalmente y modelado a 7.....	54
Figura 7.1: Conformación de la celda de electrodiálisis con lecho de resina mixta. A) ánodo de Ti platinizado, B) espaciador, C) junta de teflón, D) cátodo de acero inoxidable, E) junta de neopreno, F) promotor de turbulencia, G) membrana catiónica Nafion, H) resina mixta de intercambio iónico, I) membrana aniónica Selemion.	55
Figura 7.2: Esquema del sistema de recirculación de la celda de electrodiálisis combinada con un lecho de resina mixta (EDI).	56
Figura 7.3: Gráfica experimental de pH durante el tiempo con y sin resina mixta a 7 V.....	57
Figura 7.4: Gráfica experimental de conductividad eléctrica normalizada con y sin lecho de resina mixta.	58
Figura 7.5: Gráfica experimental de concentración de Na ⁺ vs tiempo con y sin lecho de resina mixta.....	59
Figura 7.6: Gráfica experimental de concentración de Cl ⁻ normalizada a 7 V con y sin lecho de resina mixta.....	60
Figura 7.7: Gráfica experimental de pH en función del tiempo con y sin lecho de resina mixta a 14 V.	61
Figura 7.8: Gráfica experimental de conductividad normalizada en función del tiempo con y sin lecho de resina mixta a 14 V.....	62
Figura 7.9: Gráfica experimental de concentración normalizada de Na ⁺ en función del tiempo con y sin resina mixta a 14 V.	63
Figura 7.10: Gráfica experimental de concentración normalizada de Cl ⁻ en función del tiempo con y sin resina mixta a 14 V.	64

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso esencial para los seres vivos. A pesar de su abundancia en el planeta, el agua tiende a escasear a causa de un consumo inadecuado, el cual contamina las reservas y las hace inconvenientes para su uso. Las personas de todo el mundo están convencidas de la necesidad de proporcionar soluciones nuevas y mejoradas para resolver esta problemática.

El interés por el estudio de las celdas de electrodiálisis para resolver problemas ambientales, específicamente la desmineralización del agua cada día va en aumento y es comprensible por la importancia del líquido vital. Asimismo, nuevas aplicaciones de la electrodiálisis y procesos relacionados han comenzado a investigarse, por ejemplo, el almacenamiento de energía de fuentes limpias.

Debido a sus aplicaciones para desmineralizar, concentrar y/o modificar las concentraciones de iones en soluciones es conveniente explorar las condiciones a las cuales se lleva a cabo eficientemente los procesos deseados, ya que los electrodos y membranas pueden sufrir tiempos cortos de vida útil a altos potenciales de trabajo [1].

En el presente trabajo se realiza un estudio de un proceso de electrodiálisis en la desalinización de agua salobre, se presenta un modelado en Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) mediante un programa de simulación (Comsol Multiphysics), el cual es validado con resultados experimentales obtenidos como la conductividad eléctrica, concentraciones de sodios y cloruros. También se muestra el efecto de un lecho de resina mixta en el proceso de electrodiálisis.

OBJETIVO GENERAL

Analizar el comportamiento de una celda de electrodiálisis mediante el estudio por modelado y experimental .

OBJETIVOS PARTICULARES

- Desarrollar un modelo para una celda de electrodiálisis tipo filtro prensa en el simulador Comsol Multiphysics.
- Determinar perfiles de conductividad eléctrica y concentraciones de los iones contra tiempo teóricos en el simulador.
- Realizar experimentos en una celda de electrodiálisis variando el potencial de celda.
- Obtener experimentalmente conductividades eléctricas y concentraciones de los iones a diferentes tiempos.
- Comparar los resultados experimentales de electrodiálisis con y sin lecho de resina mixta.

CAPÍTULO 1: MODELADO BASADO EN DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL (CFD)

1.1 SIMULACIÓN DINÁMICA DE FLUIDOS COMPUTACIONAL

La dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés) es una rama de la mecánica de fluidos que, con ayuda de las computadoras, utiliza análisis numéricos y estructuras de datos para analizar, predecir y resolver problemas que involucran flujo de fluidos, transferencia de masa y calor además procesos físicos relacionados [2].

Los aspectos físicos de cualquier flujo de fluido se rigen por los siguientes tres principios fundamentales.

1. Conservación de la masa
2. Fuerza = producto de la masa por la aceleración de la gravedad (segunda ley de Newton)
3. Conservación de la energía

Estos principios fundamentales pueden expresarse en términos de ecuaciones matemáticas, que en su forma más general suelen ser ecuaciones diferenciales parciales.

La dinámica de fluidos computacional es, en parte, reemplazar con números las ecuaciones diferenciales parciales gobernantes del flujo de fluidos, para así trasladar estos números en el espacio y/o tiempo para obtener una descripción numérica final del campo de interés completo [2]

Esta no es una definición completa de CFD; existen algunos problemas que permiten la solución inmediata del campo de flujo sin avanzar en el tiempo o el espacio, y hay algunas aplicaciones que involucran ecuaciones integrales en lugar de ecuaciones diferenciales parciales [3].

Las ecuaciones correspondientes para resolver este tipo de problemas son las de conservación de la masa, conservación de momentum y conservación de energía.

Las ecuaciones de transporte son válidas en cada punto del campo de flujo, sin embargo, necesitan ser resueltas para condiciones de frontera dadas, que son específicas del problema [4].

Ecuación de continuidad

Ecuación de continuidad (1) o conservación de masa, esta es la ecuación general en forma diferencial de conservación de masa total.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \cdot \vec{u}) = 0 \dots\dots\dots(1)$$

Donde ρ es la densidad, \vec{u} es el vector velocidad y t es el tiempo.

Ecuación de Navier-Stokes

La ecuación de Navier-Stokes es, en términos simples, la aplicación de la segunda ley de Newton (la fuerza es igual a masa por aceleración de la gravedad) aplicada

a un fluido. Se puede analizar en términos de fuerza por unidad de área de donde surgen los esfuerzos y la presión. Para los esfuerzos se puede establecer una ecuación (llamada ecuación constitutiva) que para líquidos simples incomprensibles se puede poner en forma de la ecuación de Newton (esfuerzo es igual a la viscosidad por la derivada de la velocidad) recordando que la fuerza y velocidad son vectores por lo que, en principio, existen componentes en las tres direcciones y la combinación de todas las direcciones.

$$(\rho \vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\nabla P + \nabla \cdot \mu (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T) + \vec{F} \dots \dots \dots (2)$$

Donde P es la presión, μ es la viscosidad y \vec{F} es cualquier fuerza externa (por ejemplo, la fuerza de gravedad).

Ecuación de difusión-convección.

La ecuación de difusión-convección describe el transporte de masa, es decir, el movimiento de una especie en el medio líquido; esta ecuación proviene de un balance de materia para un solo componente i :

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{Acumulación}} + \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{N}_i}_{\text{Salida neta}} = \underbrace{R_i}_{\text{Generación}} \dots \dots \dots (3)$$

Donde c_i es la concentración, \mathbf{N}_i es el flux molar y R_i lo que se genera de la reacción.

La acumulación más la salida neta es igual a lo que se genera. Donde la salida neta es la diferencia entre entrada y salida.

Ecuación de Nernst- Planck

El transporte de masa N de una especie iónica está dado por la ecuación de Nernst-Planck (Flux del ion y transporte de carga), la cual dice que el flux del ion está dada por la sumatoria de los mecanismos de transporte que son difusión, migración y convección.

$$N = \underbrace{-D\nabla c}_{\text{Difusión}} - \underbrace{zuFc\nabla\phi}_{\text{Migración}} + \underbrace{c\vec{u}}_{\text{Convección}} \dots\dots\dots(4)$$

Donde *D* es el coeficiente de difusión, *c* es la concentración, *z* es la carga de la especie, *F* es la constante de Faraday, ϕ es el potencial eléctrico y \vec{u} vector velocidad.

Ecuación de electroneutralidad

También se considera la ecuación de electroneutralidad, donde la sumatoria de la carga (*z*) por la concentración de las especies presentes (*c*) debe ser igual a cero; es decir, que la suma de los iones positivos sea igual a la suma de los iones negativos en una solución.

$$\sum_i z_i c_i = 0 \dots\dots\dots(5)$$

Ecuación de balance de cargas

Establece que la salida neta de intensidad de corriente es igual a la constante de Faraday por la sumatoria de los iones del producto de carga de la especie, por lo que reacciona más la carga eléctrica generada por unidad de tiempo.

$$\nabla \cdot i_l = F \sum_i z_i R_i + Q_l \dots \dots \dots (6)$$

Donde i es igual a intensidad de corriente, F es la constante de Faraday, z es la carga de la especie, R es lo que reacciona y Q es la carga eléctrica.

La ecuación de corriente eléctrica (sumatoria de todos los iones), solo considera los términos de difusión y migración, se excluye el término convectivo porque este mecanismo no aplica en la movilidad de los iones.

$$i_l = F \sum_i z_i (-D_i \nabla c_i - z_i U_{m,j} F c_i \nabla \phi_l) \dots \dots \dots (7)$$

Donde U es la movilidad de la especie.

La solución de flujo de fluidos requiere una solución simultánea de las ecuaciones de Continuidad y Navier Stokes. Por otro lado, se requiere también la solución de la ecuación de difusión convección para cada una de las especies iónicas o conservación de masa, así como la ecuación de electroneutralidad. Resolver estas ecuaciones diferenciales parciales puede ser posible con los métodos numéricos. En este caso se omite la ecuación de conservación de calor porque no hay cambios de temperatura en el sistema.

1.2 IMPORTANCIA DE LA SIMULACIÓN CFD

No cabe duda de la importancia que tiene los métodos computacionales de simulación. La CFD se aplica en una amplia gama de problemas de ingeniería e investigación en muchos campos de estudio e industrias entre ellas el flujo de fluidos, aerodinámica y análisis aeroespacial, las ciencias naturales, la simulación del clima, el diseño y análisis de sistemas industriales, etc.

Una solución CFD es una herramienta numérica porque contiene toda la física importante y se puede utilizar para llevar a cabo experimentos numéricos para estudiar las características fundamentales del flujo.

Estos experimentos numéricos son directamente análogos a los experimentos de laboratorio.

La principal importancia de la simulación CFD radica en la optimización y disminución de costos, ya que al simular antes de escalar se pueden detectar errores y corregirlos, se tiene un resultado más concreto del comportamiento del sistema estudiado. Así se puede tomar consideraciones sobre los costos y poder tomar decisiones.

1.3 COMSOL MULTIPHYSICS Y SUS CARACTERÍSTICAS

COMSOL Multiphysics es un software de simulación de uso general para modelar diseños, dispositivos y procesos en todos los campos de la ingeniería, fabricación e investigación científica.

El programa COMSOL Multiphysics es una herramienta para la resolución de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales utilizando el método de los elementos finitos, que incorpora una gran cantidad de modelos predefinidos y que permite la utilización simultánea de diferentes modelos dando lugar a una resolución multifísica de un mismo problema [5].

La discretización o mallado es una característica del COMSOL y de esta discretización depende la metodología de resolución de las ecuaciones discretizadas [5].

COMSOL incorpora un importante número de sistemas físicos predefinidos con sus ecuaciones (modelos) agrupados en áreas temáticas (módulos) junto con librería de materiales con un buen número de propiedades físicas relevantes [5].

Otra característica importante del programa COMSOL es que se tiene la oportunidad del acoplamiento de diferentes condiciones físicas en un mismo problema de una forma muy sencilla.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES DE LA ELECTRODIÁLISIS

2.1 DESARROLLO HISTÓRICO

La electrodiálisis como método que combina electrólisis y diálisis (implica el uso de corriente eléctrica y membranas de intercambio iónico), fue propuesta por primera vez en 1890 por Maigrot y Sabates el objetivo de su trabajo era desmineralizar el azúcar [6].

En 1894 Cassel y Kemple aplicaron este método para purificar melazas, jarabes y soluciones de azúcar. La particularidad en su trabajo fue la adición de solución salina a la solución catódica, lo que provocó una reacción alcalina bajo hidrólisis [7].

Sin embargo, el término “electrodiálisis” no se usó en las patentes consideradas anteriormente. Fue hasta 1900 que se propuso por primera vez en la patente de Schollmeyer, cuyo objetivo era purificar el jarabe de azúcar mediante el mismo método, pero con un cambio en el ánodo [8].

El primer artículo sobre electrodiálisis que apareció en una revista científica fue publicado en 1903 por Morse y Pierce [9].

En 1911 Donnan desarrolló la teoría termodinámica del equilibrio de la membrana, donde la concentración de coiones estaba limitada por la repulsión electrostática de las cargas fijas de la membrana [10].

En 1930 se comenzaron a producir los materiales de intercambio iónico a base de polímeros, los cuales eran necesarios para la electrodiálisis. Manegold [11] comenzó a darle uso a estos materiales en forma de membrana selectiva de iones, Manegold las usó en una celda de electrodiálisis de tres compartimientos.

El principio de alternar membranas permeables a cationes y aniones en electrodiálisis con múltiples compartimientos fue posible después de la fabricación de membranas selectivas a partir de intercambiadores de iones. Comenzó después del trabajo de Juda y Mc Rae [12] y también simultáneamente después el de Kressman [13].

2.2 FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODIÁLISIS (ED)

La electrodiálisis es un proceso de separación de masa que utiliza arreglos de membranas de intercambio aniónico y catiónico alternadas bajo la influencia de un campo eléctrico para separar especies iónicas de una solución acuosa y otros componentes sin carga [14, 15].

En la figura 2.1 se presenta el diagrama esquemático del principio de la electrodiálisis que consta de una serie de membranas de intercambio iónico intercaladas (catiónica- aniónica- catiónica), que a su vez se encuentran entre un ánodo y un cátodo. Se observan los compartimientos por donde fluyen las soluciones iónicas concentrada, diluida y de enjuague, donde bajo la influencia del gradiente de potencial aplicado entre el cátodo y ánodo, los cationes migran hacia el cátodo pasando a través de las membranas catiónicas y los aniones migran hacia el ánodo pasando a través de la membrana aniónica.

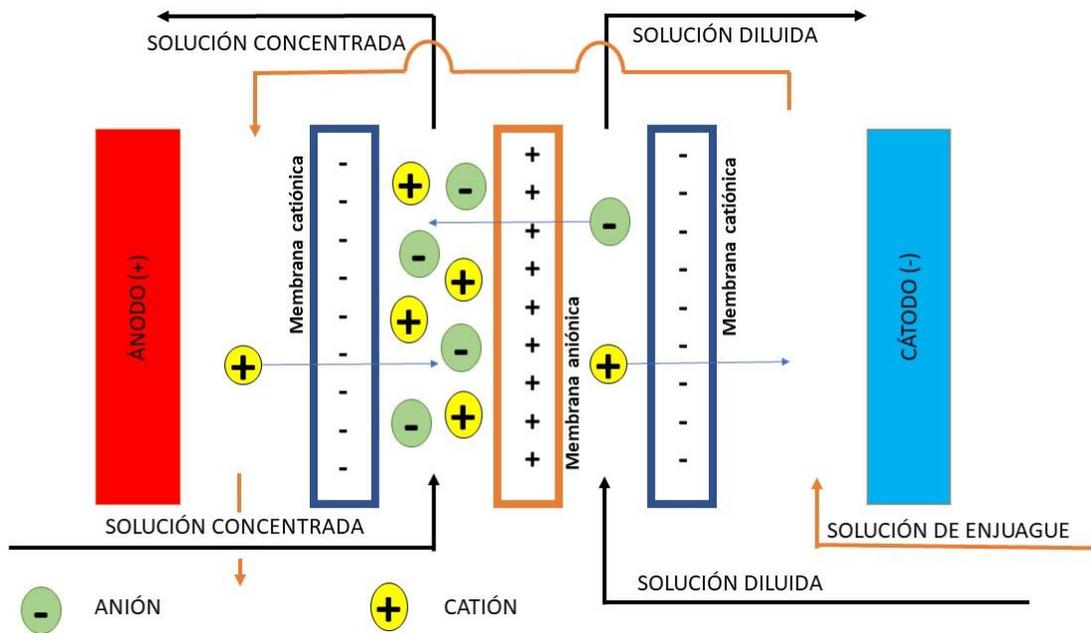


Figura 2.1: Diagrama esquemático del principio de la ED.

La ED es un método prometedor para la separar iones utilizando membranas de intercambio iónico en presencia de un campo eléctrico.

2.3 COMPONENTES DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

Entre los elementos más importantes de la celda de electrodiálisis se encuentran:

- Fuente de poder, que es el suministro de potencial o intensidad de corriente directa que genera la migración de los iones dentro de la celda. Es un componente que se encarga de transformar una corriente eléctrica alterna en una corriente eléctrica continua.
- Los electrodos, es donde ocurren las reacciones óxido reducción para realizar la transformación de la conducción iónica a la conducción de electrones que proporciona la fuerza motriz para la migración de iones. Los

electrodos están elaborados de materiales conductores de electricidad. A nivel químico, se entiende por electrodo, cada una de las superficies donde ocurre un proceso redox. En las celdas electroquímicas un electrodo se refiere ya sea al ánodo o cátodo. El ánodo es el electrodo positivo donde ocurre la oxidación y el cátodo es el electrodo negativo donde ocurre la reducción.

Los electrodos pueden clasificarse por: reacción que se lleva a cabo, geometría, conexión eléctrica, entre otros.

- Membranas de intercambio iónico, son los elementos claves que permiten el transporte de iones y bloquean el paso de los coiones. Las membranas de intercambio iónico son películas porosas de material polimérico que contienen cargas fijas, se dividen en membranas aniónicas (cargadas positivamente) y catiónicas (cargadas negativamente), la función de las cargas fijas es repeler iones de carga similar, mientras que la membrana permanece permeable a iones de cargas opuestas.

En la selección de una membrana de intercambio iónico se debe tener en cuenta las siguientes propiedades: selectividad, resistencia mecánica, resistencia eléctrica, resistencia térmica, resistencia química, permeabilidad a moléculas neutras y relación costo/vida útil [16].

- Soluciones de enjuague, que llenan los espacios entre los electrodos y las membranas, ayudando a cerrar el circuito en la celda. La solución de enjuague debe ser compatible con el sistema para evitar reacciones no deseadas y formación de productos que entorpezcan el proceso.
- Soluciones electrolíticas, en las cuales los iones, son los portadores de corriente entre los extremos de la celda [1]. La sal se encuentra disociada en los iones de interés.

2.4 APLICACIONES DE LA ELECTRODIÁLISIS

El estudio de transporte de iones en membranas es de gran interés para analizar y evaluar las celdas y dispositivos donde se llevan a cabo diferentes procesos, como son: desalinización de agua, producción de ácidos y bases a partir de sales, desmineralización de productos alimenticios, recuperación de minerales, recuperación de energía por electrodiálisis inversa, baterías de flujo, desmineralización de plasma sanguíneo, entre otras aplicaciones [15].

Debido a sus aplicaciones para desmineralizar, concentrar y/o modificar las concentraciones de iones en soluciones es conveniente explorar las condiciones a las cuales se lleva a cabo eficientemente el proceso de electrodiálisis, ya que los electrodos y membranas pueden sufrir tiempos cortos de vida útil a altos potenciales de trabajo o que sucedan fenómenos no deseados en la superficie de las membranas, como la disociación del agua.

CAPÍTULO 3: SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS

3.1 CELDA TIPO PRENSA DE ED

La celda que se modeló y estudió experimentalmente en la presente tesis es una celda tipo prensa que se encuentra en la NAVE 1000 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.

La celda de electrodiálisis tipo prensa está conformada por:

Dos membranas catiónicas, Nafion, N-2030 fabricadas por Dupont. Una membrana aniónica, Selemion, AMV. El cátodo fue una placa de acero inoxidable; como ánodo una placa de Ti platinizado. Ambos electrodos tuvieron un área expuesta de 30 cm² (3 x 10 cm), se utilizaron juntas de neopreno y teflón para ensamblar la celda, figura 3.1.

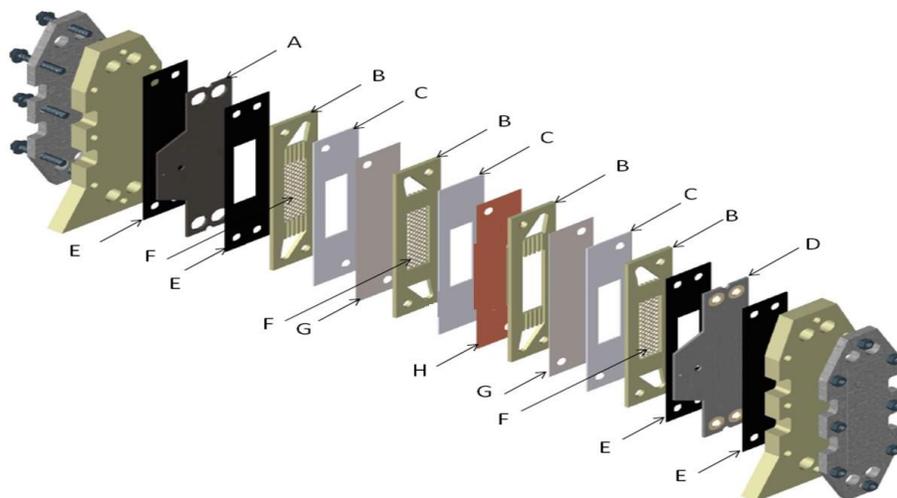


Figura 3.1: Conformación de la celda de electrodiálisis. A) ánodo de Ti platinizado, B) espaciador, C) junta de teflón, D) cátodo de acero inoxidable, E) junta de neopreno, F) promotor de turbulencia, G) membrana catiónica Nafion, H) membrana aniónica Selemion.

3.2 SISTEMA DE ED

La celda se adaptó a un sistema de recirculación (figura 3.2) con tres tanques de acrílico, dos de ellos se utilizaron para desalinizar la solución (uno para diluir y el otro para concentrar las soluciones) y el tercer tanque se utilizó para una solución de enjuague. Se utilizaron rotámetros Omega FL-2024 para ajustar el flujo volumétrico en la recirculación de las tres soluciones ya mencionadas, se utilizaron mangueras y tuberías de PVC de $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ in de diámetro respectivamente, tres bombas centrífugas de la marca Little Giant Pump type U21 de 1/30 HP para la recirculación. Una fuente de poder BK se ocupó para aplicar el potencial, un multímetro digital 6 $\frac{1}{2}$ Agilent 34410A midió la intensidad de corriente del sistema. Se utilizaron potenciómetros digitales (kit OAKTON PC 450) para medir la conductividad eléctrica de las soluciones y el pH.

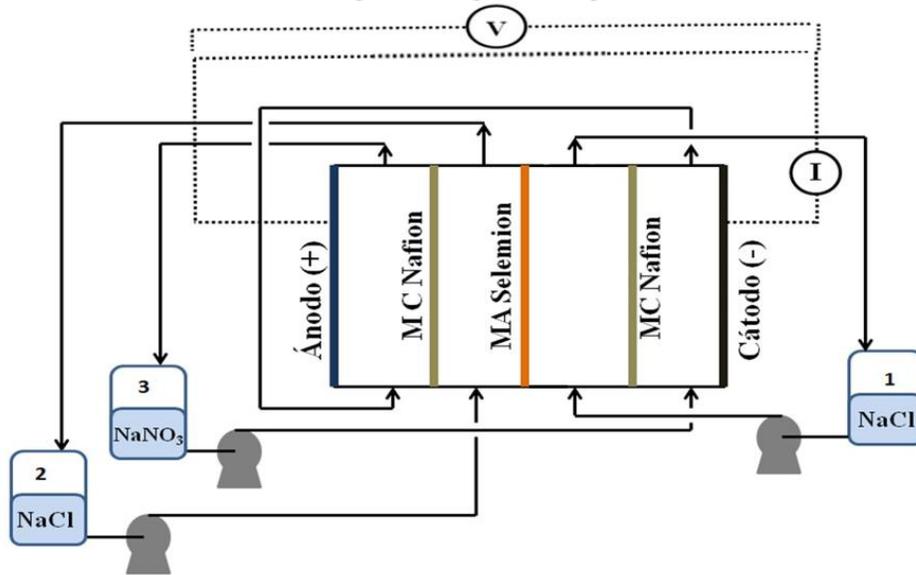
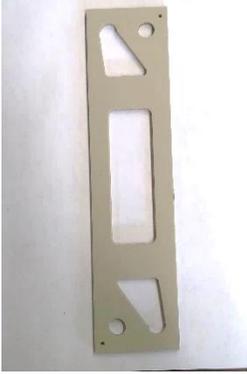


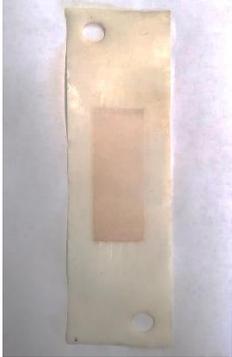
Figura 3.2. Esquema del sistema de recirculación de la celda de electrodiálisis.

3.3 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPONENTES DEL SISTEMA DE ED

Tabla 3.1: Descripción de los componentes y equipo utilizados en el sistema de ED.

Componente equipo	o	Marca	Modelo	Características	Uso
	Ti/Pt			Titanio platinizado Área expuesta de 30 cm ²	Electrodo positivo donde ocurre la oxidación.

<p>Espaciador</p> 			<p>Debe ser lo más delgadas posibles. Polipropileno 5mm.</p>	<p>Separar una membrana de la otra y dar el espesor al canal.</p>
<p>Junta de teflón</p> 			<p>Se utilizan 2 tipos: sin perforaciones y con 2 perforaciones 1.2 cm (ø15/32´´) y una perforación central de 3 x 10 cm.</p>	<p>Sellar las uniones y dirigir el fluido</p>
<p>Junta de neopreno</p> 			<p>Se utilizan juntas con 4 perforaciones 1.2 cm (ø15/32´´) y una perforación central de 3 x 10 cm.</p>	<p>Sellar las uniones y dirigir el fluido</p>

<p>Cátodo de acero inoxidable</p> 			<p>Acero inoxidable 316. Área expuesta 30 cm².</p>	<p>Electrodo negativo donde ocurre la reducción.</p>
<p>Promotor de turbulencia</p> 			<p>Se coloca en el centro del espaciador y en la entrada y salida de la celda.</p>	<p>Incrementar la turbulencia y mantener las membranas tensadas.</p>
<p>Membrana catiónica</p> 	<p>Nafion Dupont</p>	<p>N-2030</p>	<p>Voltaje de celda < 3.10 V, eficiencia de la corriente > 96%. Fuerza de tensión > 4 Kgf/cm² [17]</p>	<p>Permite el paso de cationes.</p>

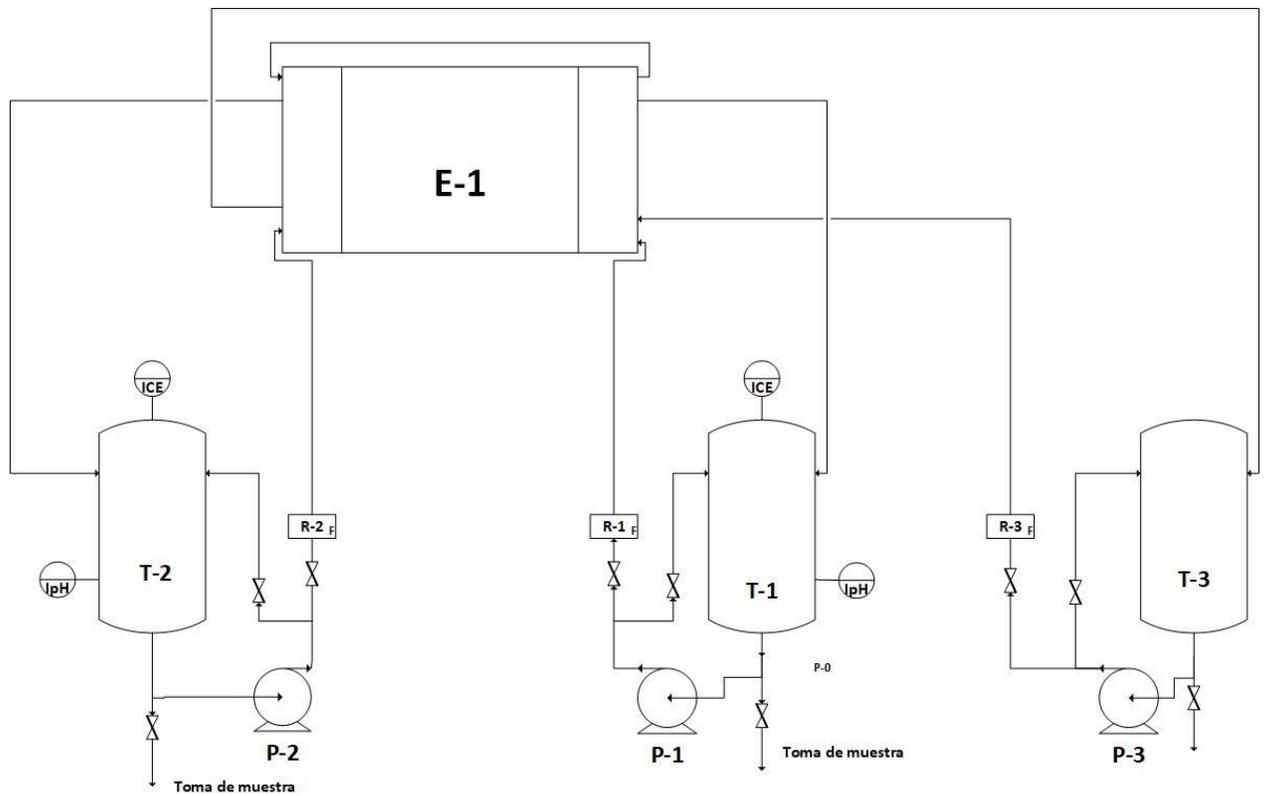
<p>Membrana aniónica</p> 	<p>Selemion</p>	<p>AMV</p>	<p>Espesor 0.12mm Capacidad 2 meq/g Número de transporte >0.96 Conductividad 2.8 [0.5M NaCl Ωcm²]</p>	<p>Permite el paso de aniones.</p>
<p>Rotámetros</p>  <p>[18]</p>	<p>Omega</p>	<p>FL-2024</p>	<p>Con válvula de control de flujo. Capacidad de 0 a 20 GPM.</p>	<p>Ajustar el flujo volumétrico.</p>
<p>Bombas centrífugas</p> 	<p>Little Giant pump</p>	<p>U21 de 1/30 HP</p>	<p>Bombas con características especiales para evitar la corrosión.</p>	<p>Recirculación de las soluciones.</p>
<p>Fuente de poder</p>  <p>[19]</p>	<p>BK</p>	<p>Precisión 1672</p>	<p>Dos salidas variables (0-32V / 0-3A) » Una salida fija (5V / 3A) » Operación CV/CC » Pantallas de muestra de 3 dígitos por voltaje (Verde) y</p>	<p>Aplicar los potenciales eléctricos al sistema.</p>

			corriente (Rojo) por cada salida variable » Indicación LED para sobrecarga en salida fija	
Multímetro digital  [20]	Agilent	34410A	Mide hasta 1000 voltios con una resolución de 6.5 dígitos Precisión V dc básica de 1 año de 0.0030% Precisión V ac básica de 0.06% 10.000 lecturas/s con 5.5 dígitos al PC 1 000 lecturas/s a 6.5 dígitos directas al PC	Medir la intensidad de corriente del sistema
Potenciómetro digital  [21]	OAKTON	PC 450	Medidor con una combinación de sonda de pH / conductividad / temperatura o sondas de pH y conductividad / temperatura separadas.	Medir la conductividad eléctrica.

<p>Espectrómetro de absorción atómica</p> 	<p>Varian</p>	<p>SpectrAA-800</p>	<p>El espectrómetro de absorción atómica se basa en la medida de la absorbancia de una radiación electromagnética a una longitud de onda característica del elemento a medir. Es necesario para la medida que el elemento se encuentre en su forma atómica.</p>	<p>Determinación de concentración de sodio.</p>
---	---------------	---------------------	---	---

3.4 DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA DE ED

En la figura 3.3 se muestra el diagrama de flujo del sistema de electrodiálisis, donde se observa el tanque 1 (solución NaCl diluida), tanque 2 (solución NaCl concentrada) y el tanque 3 (solución de enjuague NaNO₃), cada tanque con su respectiva bomba para la recirculación de las soluciones y sus correspondientes rotámetros y válvulas para controlar el flujo volumétrico. En las soluciones de NaCl, tanque 1 y 2, se encuentra un potenciómetro digital para la medición de conductividades eléctricas y pHs.



Nomenclatura	Equipo
E-1	Celda tipo prensa
T-1	Tanque 1 (diluido)
T-2	Tanque 2 (concentrado)
T-3	Tanque 3 (solución de enjuague)
P-1, P-2 y P-3	Bombas centrifugas
R-1, R-2 y R-3	Rotámetros
ICE	Indicador de conductividad eléctrica
IpH	Indicador de pH

Figura 3.3: Diagrama de flujo del sistema de electrodiálisis.

CAPÍTULO 4: MODELADO EN COMSOL MULTIPHYSICS DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS

4.1 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE ED EN COMSOL MULTIPHYSICS

La construcción del sistema de ED en COMSOL Multiphysics se muestra a continuación:

Para iniciar a trabajar se ejecuta COMSOL. Seleccionamos New en la ventana “Model Navigator” de COMSOL y especificamos las características iniciales del proyecto. En este caso se selecciona “model wizard” y 2D, después en física se selecciona electroquímica (figura 4.1):

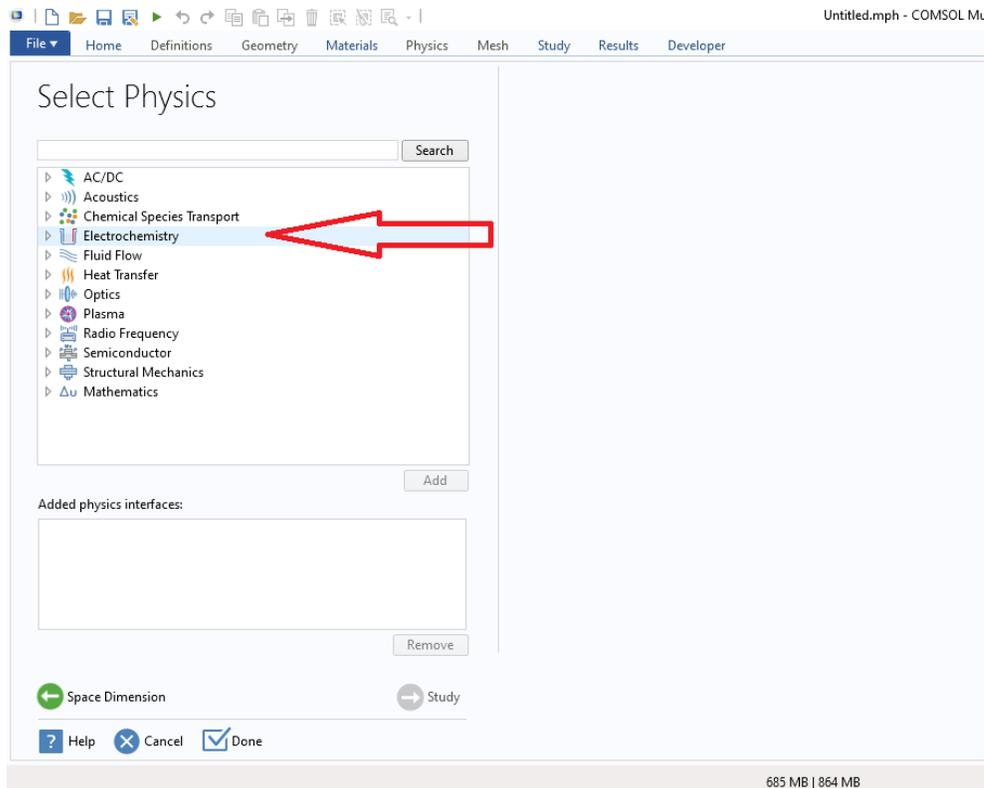


Figura 4.1: Ejecución de Comsol Multiphysics.

A continuación, se procede a dibujar el modelo geométrico, en este caso se presenta la geometría de la celda de electrodiálisis (figura 4.2) que consiste en cuatro compartimentos y tres membranas:

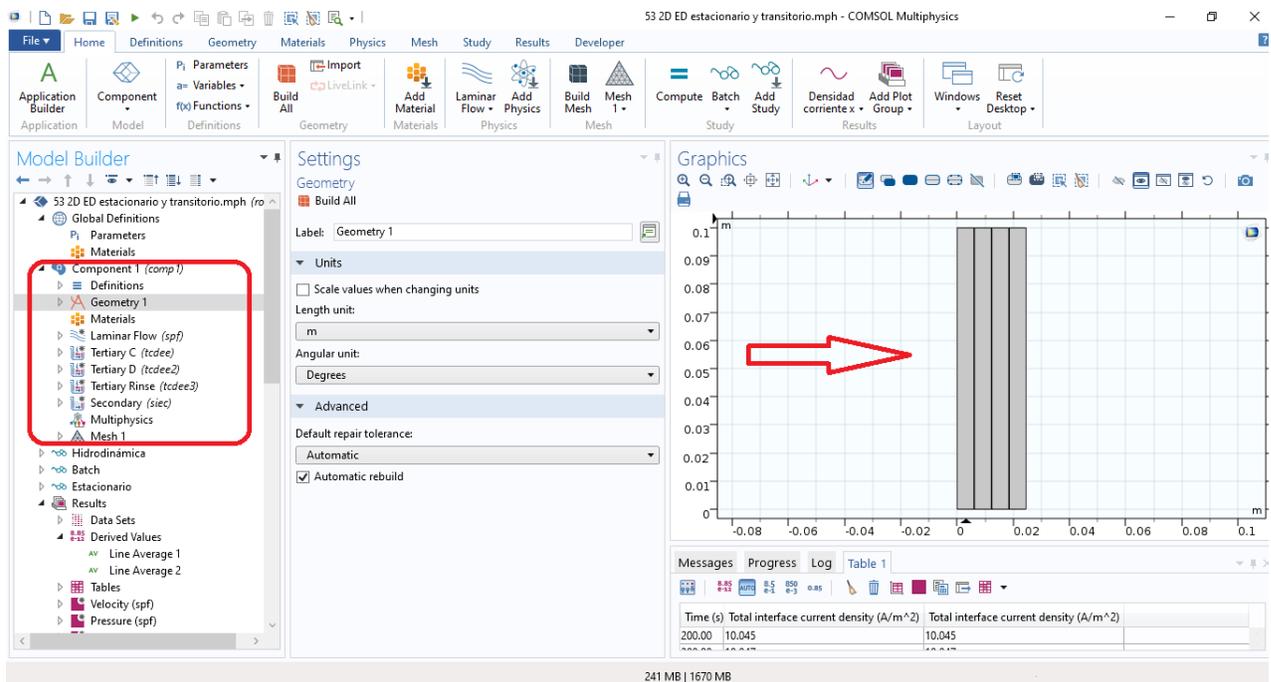


Figura 4.2: Modelo geométrico en Comsol Multiphysics.

Acto seguido se definen los parámetros, los cuales son constantes con magnitud y dimensión (figura 4.3), por ejemplo; largo de la celda, ancho de la celda, espesor de las membranas, coeficientes de difusión de los iones, flujo de las soluciones electrolíticas, velocidad, entre otras.

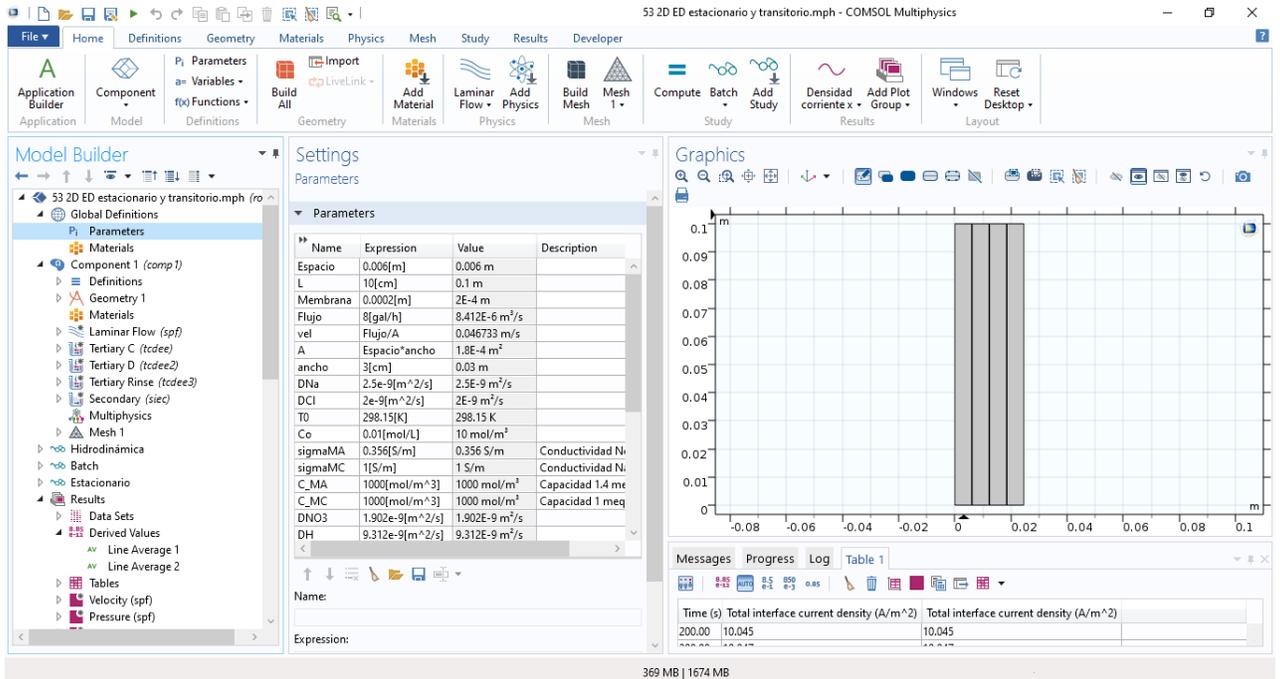


Figura 4.3: Parámetros en Comsol Multiphysics.

Para seguir adelante se definen las condiciones fronteras, es decir, las barreras físicas de la celda de electrodiálisis, en la figura 4.4 se muestran las condiciones fronteras de las membranas (color azul).

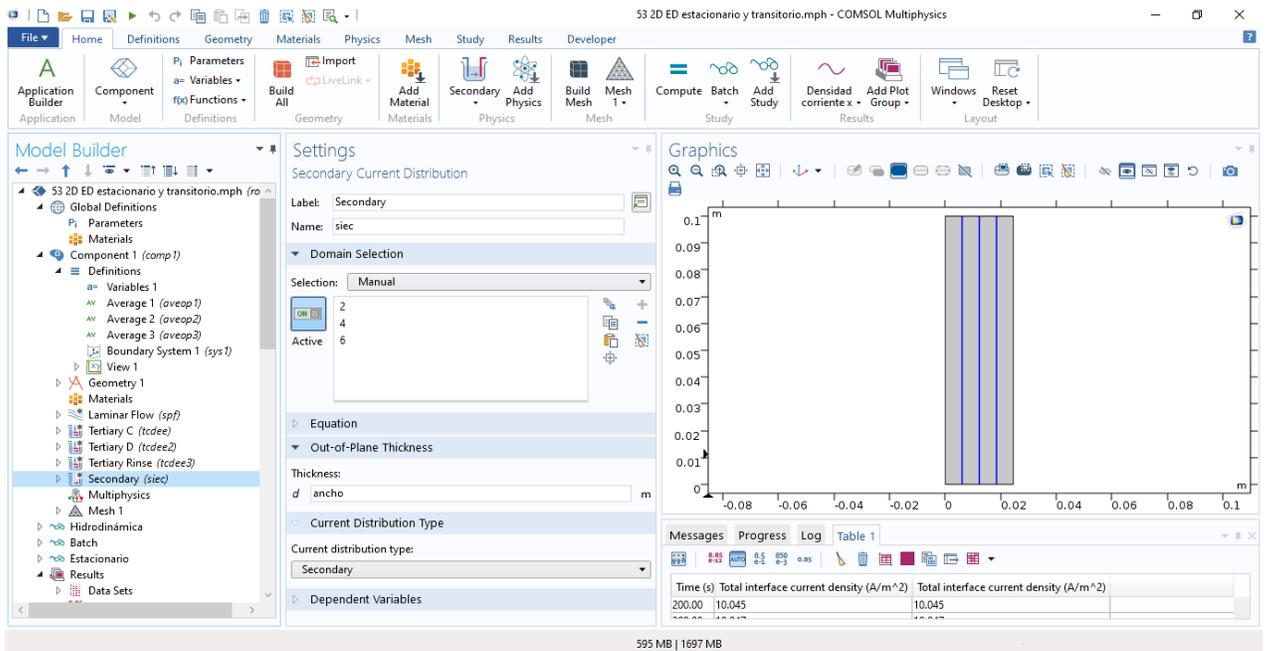


Figura 4.4: Condiciones frontera para las membranas.

El siguiente paso, una vez establecidas las condiciones fronteras, es definir los modelos matemáticos en cada compartimiento:

Los compartimientos de las soluciones electrolíticas se rigen por las ecuaciones presentadas en el capítulo 1 (ecuación 1 a ecuación 7).

A continuación, se procede a realizar un estudio de la hidrodinámica del sistema (figura 4.5), mostrando la magnitud de velocidad en la celda de electrodiálisis.

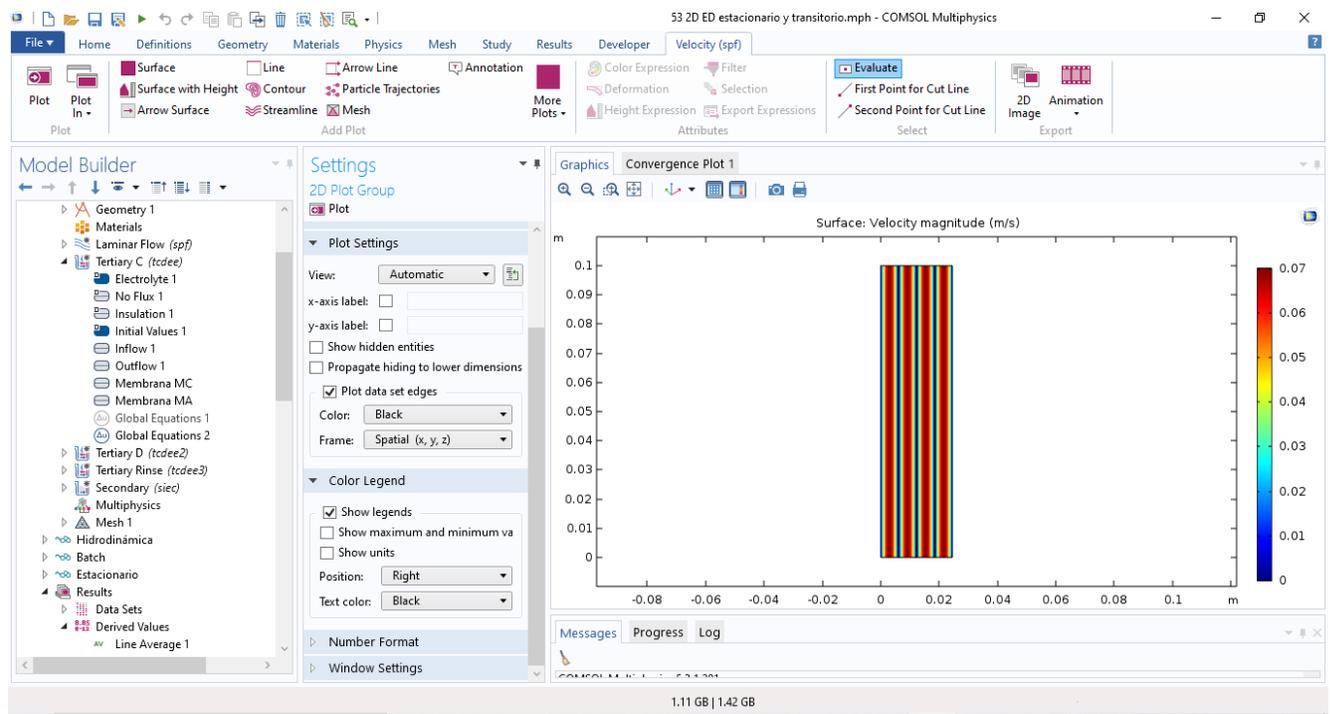


Figura 4.5: Hidrodinámica del sistema de electrodiálisis.

Posteriormente se hace un estudio en estado estacionario, esto es necesario para agilizar en estudio en estado transitorio y así se ejecute más rápido el programa de simulación. Los datos obtenidos del estudio en estado estacionario se alimentan como datos iniciales para el estudio en estado transitorio.

Comsol Multiphysics solo resuelve las ecuaciones diferenciales parciales para obtener los valores de las variables dependientes en todo el espacio geométrico definido y a todos los tiempos establecidos en el caso de problemas dependientes del tiempo. Estos resultados se pueden manipular para obtener perfiles o el comportamiento de la variable en un punto muy específico. Por ejemplo, la concentración en la mitad de la celda (en x) en cada punto de y, a tiempo cero, figura 4.6.

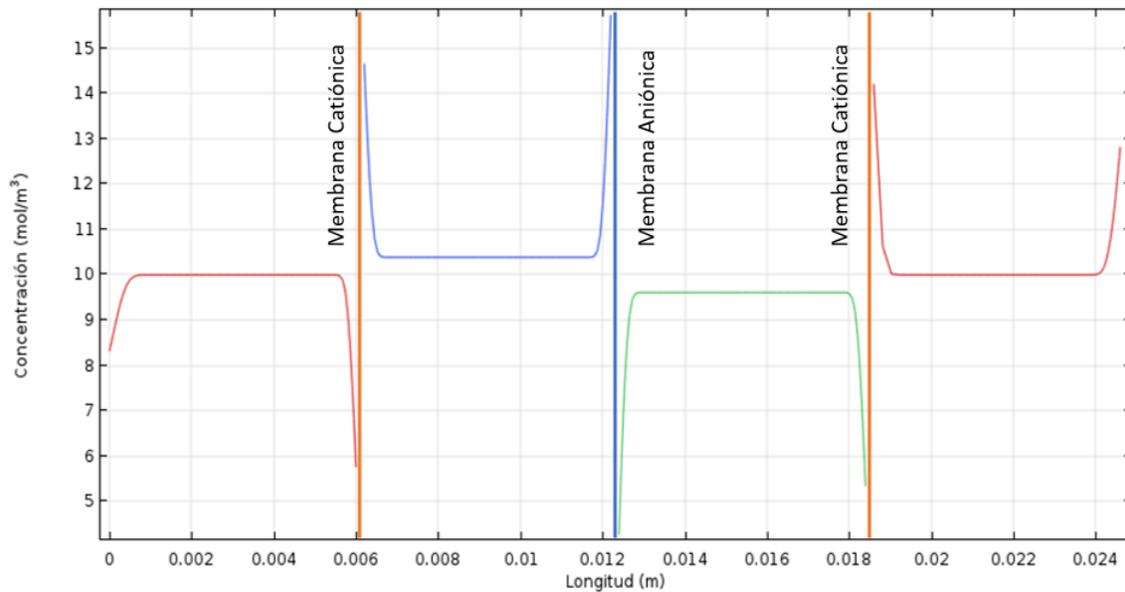


Figura 4.6: Gráfica de concentración de Na^+ (mol/m^3) a lo ancho de la celda en una altura de 15 cm a tiempo cero obtenida de Comsol Multiphysics a 7 V.

Al realizar el modelado en estado transitorio se obtuvieron resultados del cambio de la densidad de corriente a través del tiempo Figura 4.7, donde se observa que la variación de la densidad de corriente es mínima, de 10.05 a 9.95 A/m^2 , durante las tres horas de experimentación.

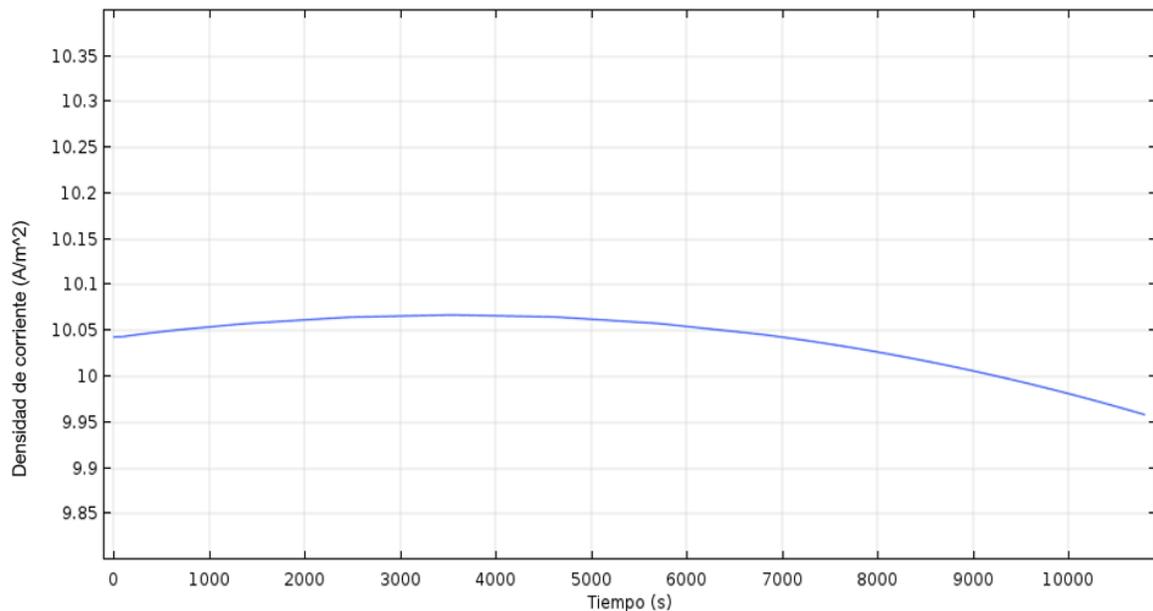


Figura 4.7: Gráfica de variación de la densidad superficial de corriente durante tres horas obtenida de Comsol Multiphysics.

4.2 PERFIL DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN ESTADO TRANSITORIO A 7 VOLTIOS

Se extrajeron los datos numéricos de tiempo contra concentración del simulador a Excel para así poder tratar los datos y obtener las gráficas requeridas para su posterior comparación.

Se buscaron datos de conductividad eléctrica de NaCl a diferentes concentraciones [22, 23] para hacer una regresión lineal y obtener la ecuación de la recta (curva de calibración teórica), figura 4.8, donde, el valor por obtener es la conductividad teórica a partir de la concentración.

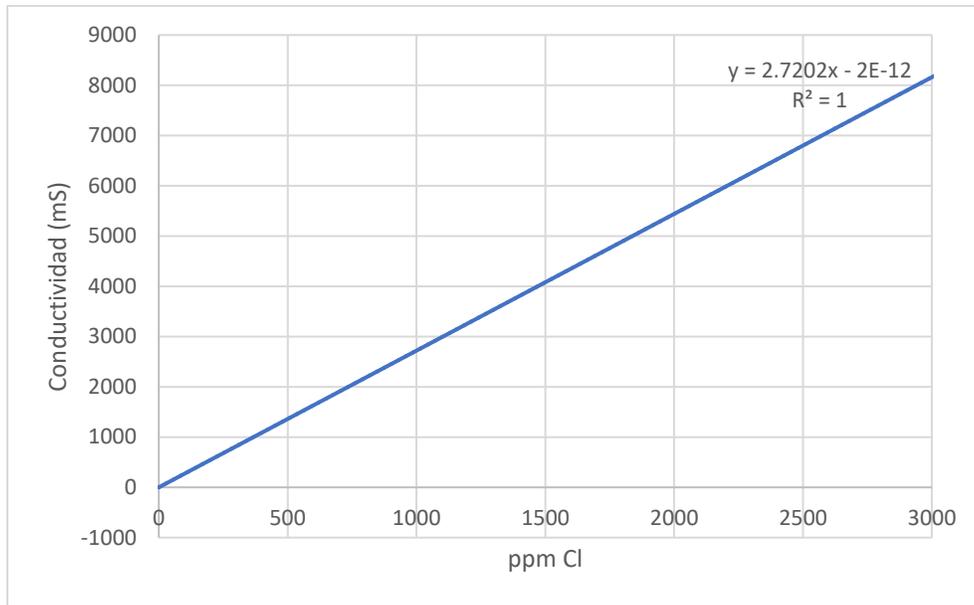


Figura 4.8: Gráfica de concentración de Cl^- vs Conductividad (mS) con su respectiva ecuación de la recta, datos obtenidos de [22,23].

La conductividad eléctrica de una solución depende directamente de los iones que se encuentren disueltos, pues son los iones los que hacen posible el flujo de cargas en la solución, por eso la conductividad eléctrica y la concentración son directamente proporcionales.

Los datos obtenidos de conductividad normalizada a 7 V obtenidos por el simulador se muestran en la figura 4.9, donde se puede observar que el comportamiento en la solución a concentrar es linealmente creciente y en la solución a diluir es linealmente decreciente, lo que justifica que la rapidez de transferencia de iones es constante durante el proceso. También se muestra que, a las tres horas, se obtuvo un incremento aproximado del 21.9 % de conductividad en el tanque a concentrar, mientras que en el tanque a diluir disminuyó casi el mismo porcentaje de conductividad (22 %), con lo cual se cumple con la ecuación de electroneutralidad en el sistema de electrodiálisis, por lo tanto, se procedió a modelar para obtener la concentración de los iones con respecto al tiempo en ambos tanques.

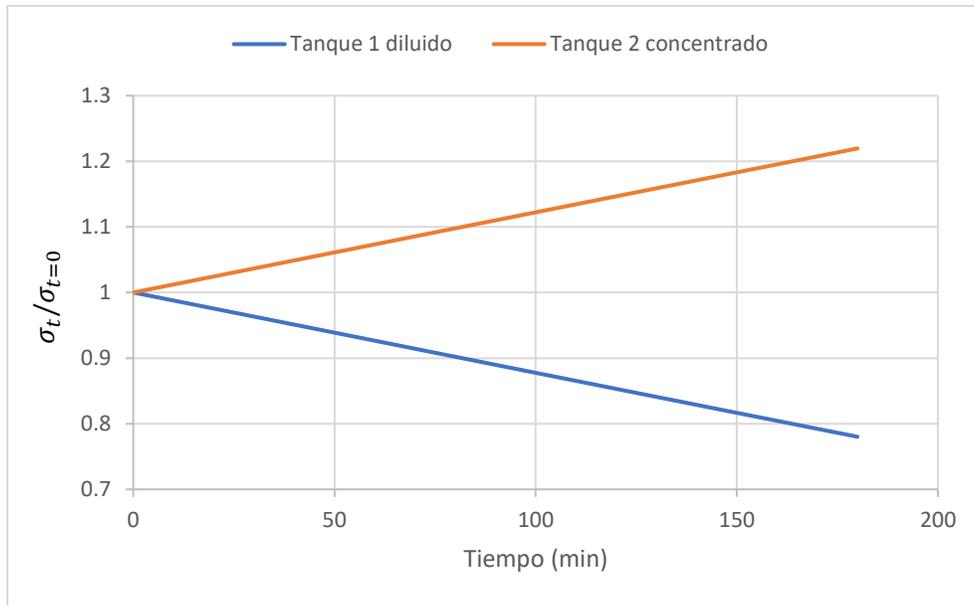


Figura 4.9: Gráfica de conductividad eléctrica normalizada en función del tiempo a 7 V obtenidas de Comsol Multiphysics.

4.3 PERFIL DE CONCENTRACIONES EN ESTADO TRANSITORIO A 7 VOLTIOS.

En el modelado de Comsol Multiphysics se obtuvo la variación de la concentración de sodios con respecto al tiempo. Asumiendo que en el modelado se cumple con la electroneutralidad, es decir, la sumatoria de los iones con carga positiva es igual a la sumatoria de los iones con carga negativa. Se sabe que la carga del cloruro es -1 y del sodio es +1, por lo cual se deduce que la cantidad de cloruros es igual a la cantidad de sodios en el sistema y por ende la concentración de cloruros y sodios es la misma.

La concentración de cloruros normalizados a través del tiempo a 7 V obtenido por modelado se muestra en la figura 4.10.

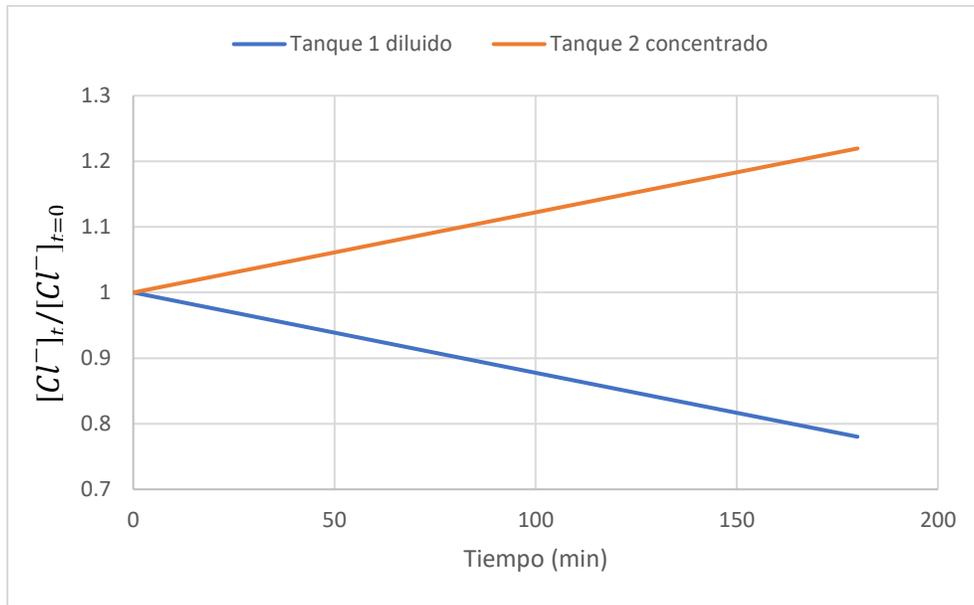


Figura 4.10: Gráfica de $[Cl^-]$ normalizados en función del tiempo a 7 V, obtenido, por simulación en Comsol Multiphysics.

La concentración de sodios normalizados en función del tiempo de electrodiálisis a 7 V obtenido por modelado se omite ya que básicamente son iguales en el modelado, ya que es ideal y se cumple con la ley de electroneutralidad.

Básicamente la concentración normalizada de cloruros y de sodios aumentó un 21% y disminuyó un 22% con un error del 1%, lo que indica que se cumple con la ley de electroneutralidad y que los iones sodios que disminuyen en el tanque 1 (solución a diluir) pasan al tanque 2 (solución a concentrar) mediante el proceso de electrodiálisis modelado en Comsol Multiphysics, donde se demuestra que se comporta linealmente creciente en la solución a concentrar y linealmente decreciente en la solución a diluir.

4.4 RESULTADOS DE SIMULACIÓN A 14 VOLTIOS

El modelo realizado en Comsol Multiphysics para 14 V arrojó una simulación parcial a los primeros tiempos (figura 4.11), donde a un tiempo cero se observa que la concentración en la interface se aproxima a cero.

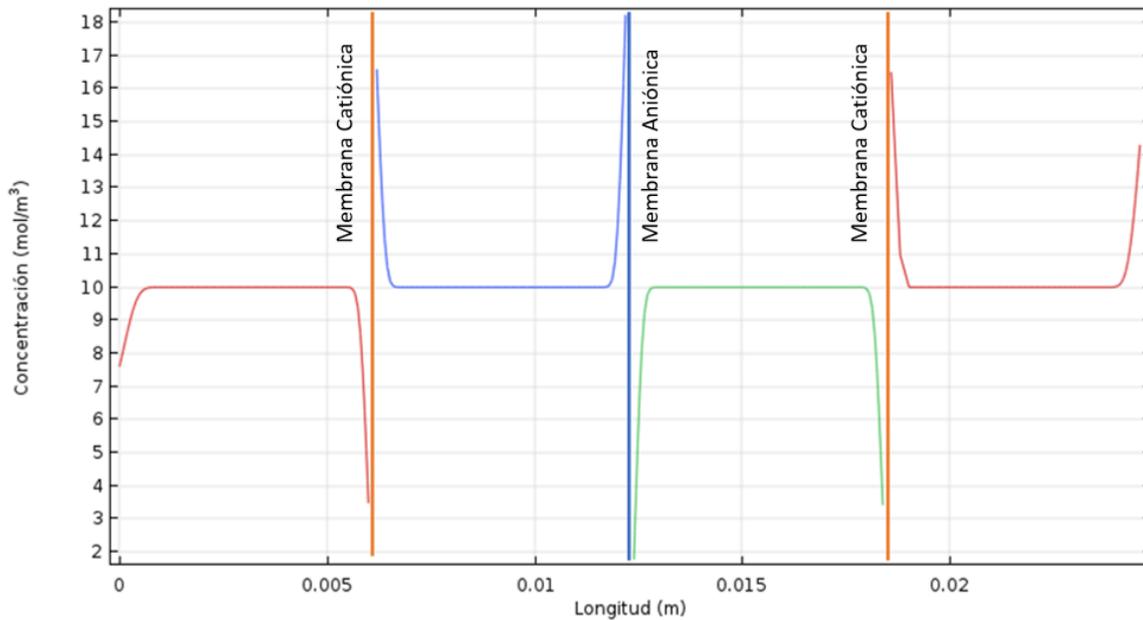


Figura 4.11: Gráfica de concentración de Na^+ (mol/m^3) a lo ancho de la celda en una altura de 15 cm a tiempo cero obtenida de Comsol Multiphysics a 14 V.

Para obtener la simulación completa a estas condiciones es necesario realizar un modelo más complejo con otras consideraciones porque a este potencial interfieren los iones H^+ y OH^- , en consecuencia, los fluxes de H^+ y OH^- dependen de la disociación del agua y actualmente no se ha estudiado muy a detalle la disociación del agua en electrodiálisis, debido a que es un proceso complejo, sin embargo, existen propuestas que pueden explicar el fenómeno.

CAPÍTULO 5: EXPERIMENTOS Y RESULTADOS DE ED

5.1 MÉTODO EXPERIMENTAL

En los tres tanques de acrílico se colocaron las soluciones electrolíticas, dos de ellos se utilizaron para desalinizar la solución (una para diluir y la otra para concentrar las soluciones), con 1.5 L de solución 0.01 M NaCl en cada tanque y el tercer tanque se utilizó para una solución de enjuague con 1.5 L de solución 0.05 M NaNO₃. Se utilizó un rotámetro Omega FL-2024 para ajustar un flujo volumétrico de 8 gal /min en la recirculación de las tres soluciones ya mencionadas.

Se ocupó una fuente de poder BK Precisión 1672 para aplicar los potenciales de 7 V y 14 V, un multímetro digital 6½ Agilent 34410A midió la intensidad de corriente del sistema. Durante la experimentación se registró la conductividad eléctrica y pH.

Se tomaron muestras para cuantificar, la concentración de cloruros mediante el método argentométrico y para la concentración de sodios se utilizó la técnica de absorción atómica por emisión de flama, en donde se ocupó un espectrómetro de absorción atómica, VARIAN SpectrAA-200.

TRATAMIENTO DE LAS MEMBRANAS (ANIÓNICA Y CATIONICA)

Las membranas se sumergieron en NaCl 0.01 M durante 24 h antes de instalarse en el sistema de celdas de electrodiálisis. Una vez que se colocaron las membranas, se empaquetó la resina, se recirculó 1.5 L de solución de NaCl 0.01 M durante 3 h en el compartimento para diluir y concentrar y 1.5 L de NaNO₃ 0.05 M en el compartimento de enjuague, sin aplicar el voltaje deseado. Se vaciaron los tanques y posteriormente se realizaron los siguientes pasos:

1. Se llenaron los tanques 1, 2 y 3 (figura 3.3) de las respectivas soluciones

(solución electrolítica 0.01 M NaCl y solución de enjuague 0.05 M NaNO₃).

2. Se calibraron los potenciómetros de una forma correcta para evitar errores en los resultados experimentales.
3. Se encendieron las bombas de recirculación.
4. Se encendieron los baños de temperatura.
5. Se conectó el sistema eléctrico; fuente de poder y multímetro digital Agilent.
6. Se tomó muestra inicial de los tanques 1 y 2 de las soluciones electrolíticas para determinar concentración de cloruros y sodios.
7. Se registraron medidas de conductividad eléctrica a tiempo 0.
8. Se encendió la fuente de poder para suministrar al sistema el voltaje deseado (7 V y 14 V).
9. Cada 10 min se tomaron medidas de conductividad eléctrica, intensidad de corriente y pH durante 3 horas.
10. Cada 20 min se tomaron muestras de los tanques 1 y 2 de las soluciones electrolíticas para determinar concentraciones de cloruros y sodio.
1. Una vez pasadas las 3 horas se procedió a apagar y lavar el sistema.

Determinación de cloruros por el método argentométrico:

1. Se tomó una alícuota de 1 mL
2. Se valoró con AgNO₃ usando como indicador K₂Cr₂O₇ el cambio de color fue de amarillo a rojo ladrillo.
3. Se anotaron los mililitros gastados y guardaron los residuos en un recipiente etiquetado debidamente.

Determinación de sodio por absorción atómica:

1. Se realizó la curva de calibración con soluciones estandarizadas de NaCl, donde se tuvo cuidado que el intervalo de concentraciones estuviera dentro del rango con la longitud de onda que se manejó.
2. Se tomaron 5 mL de las soluciones de los recipientes 1 y 2 respectivamente y se aforaron a 25 mL.

3. Se encendió el espectrómetro de absorción atómica colocando la lámpara de cátodo hueco correspondiente, en este caso una lámpara de sodio.
4. Se obtuvieron los datos de las soluciones de la curva de calibración.
5. Se leyeron las disoluciones que se obtuvieron a diferentes tiempos.
6. Se apagó el espectrómetro de absorción atómica.

El espectrómetro de absorción atómica está provisto de una lámpara de sodio con llama de aire- acetileno, se leyó a una longitud de onda de 330.2 nm, la curva de calibración se preparó con soluciones estándar de acuerdo con el manual del equipo.

5.2 RESULTADOS DE pH A 7 VOLTIOS.

Durante las tres horas de experimentación se tomaron lecturas de pH de la solución a diluir y a concentrar los cuales se muestran en la figura 5.1.

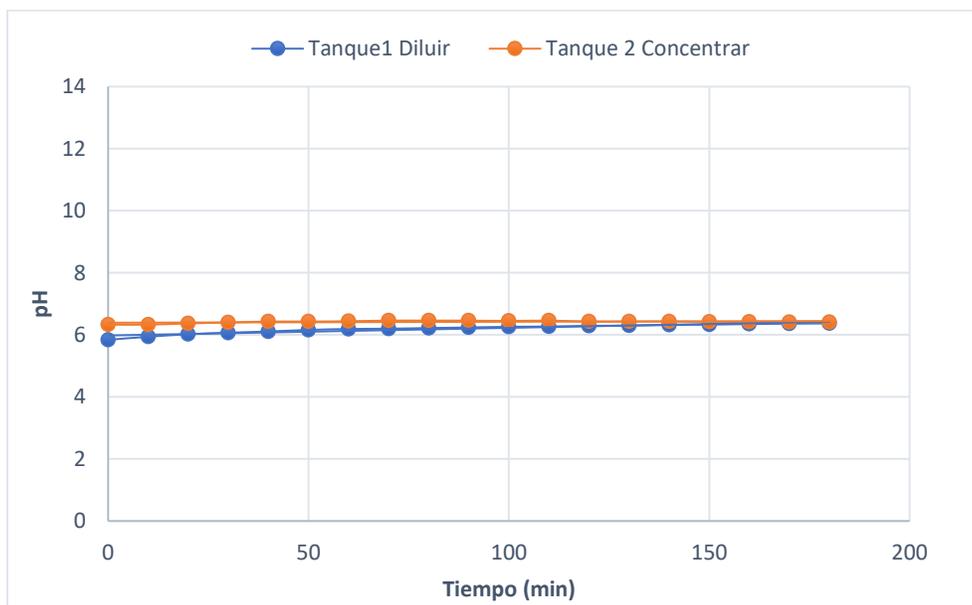


Figura 5.1: Gráfica experimental de pH de la solución a diluir y a concentrar en función del tiempo a 7 V.

Los valores de pH durante las tres horas de experimentación no presentan cambios significativos en ambas soluciones. En el tanque 1 a diluir, el pH tiene un intervalo de 5.84 a 6.41, mientras que en el tanque a concentrar presenta un intervalo de 6.33 a 6.41, de modo que el transporte a través de las membranas de intercambio iónico de los iones sodios y cloruros, no generan cambios de pH en las soluciones en los tanques (T-1 y T-2) a un voltaje de 7 V. Es decir, las concentraciones de los iones Na^+ y Cl^- en las superficies de las membranas son mucho más grande que los iones del agua (H^+ y OH^-), y no pueden competir con los iones de la sal, por lo tanto, no hay disociación del agua y por consecuencia no existe una variación de pH significativa [24].

5.3 RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA A 7 VOLTIOS.

La conductividad eléctrica fue un parámetro que se midió durante la experimentación manteniendo un potencial eléctrico constante de 7 V, tanto en el tanque a diluir y a concentrar. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la figura 5.2. En donde se observa que la velocidad de transferencia de los iones es lineal.

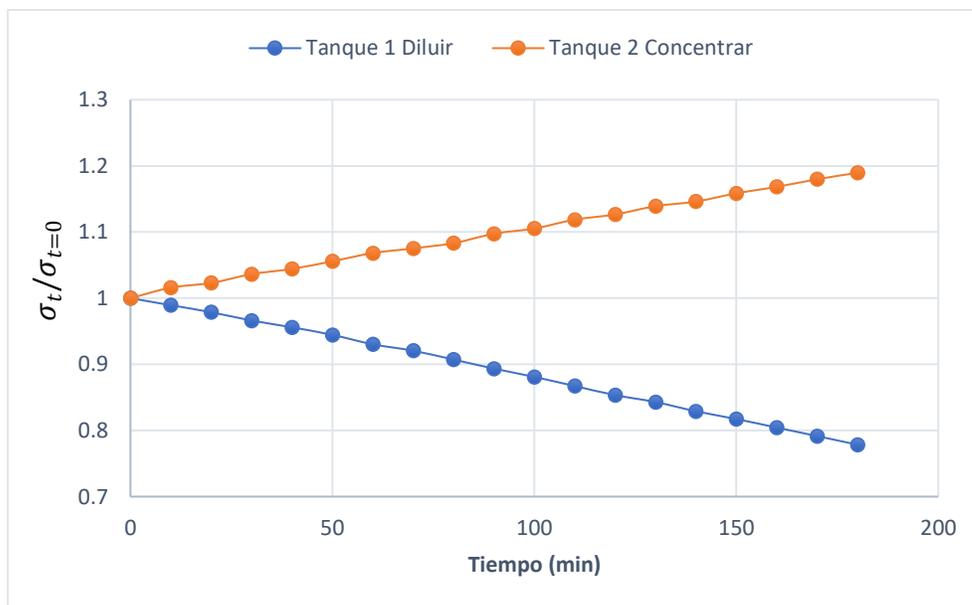


Figura 5.2: Gráfica experimental de conductividad normalizada a un potencial eléctrico de 7 V de las soluciones a diluir y a concentrar.

Además, se muestra que la conductividad en el tanque a diluir disminuye un 23% y en el tanque a concentrar aumenta un 18%, con esto se confirma que los iones del tanque 1 se pasan al tanque 2 teniendo un error del 5%. Hay que tomar en cuenta que experimentalmente las membranas no tienen una efectividad del 100% y además al desarmarse la celda se observaron incrustaciones de sal en los vértices. Esto es, debido a la geometría del reactor, ya que es posible la formación de zonas muertas hidrodinámicas entre los espaciadores y las membranas de intercambio iónico, evitando el transporte de los iones, es decir, que se tienen áreas muertas donde se quedan atrapadas pequeñas cantidades de sal, Kim y col. estudiaron un fenómeno similar en un proceso de desalinización mediante electrodiálisis [25].

5.4 RESULTADOS DE CONCENTRACIÓN A 7 VOLTIOS

Se tomaron muestras durante la experimentación y se cuantificó cloruros y sodios. Los resultados experimentales obtenidos de la concentración de sodios normalizados a través del tiempo se muestran en la figura 5.3. Se puede observar que la solución a concentrar presenta un comportamiento de concentración ascendente no lineal, mientras que la solución a diluir exhibe un comportamiento linealmente descendente.

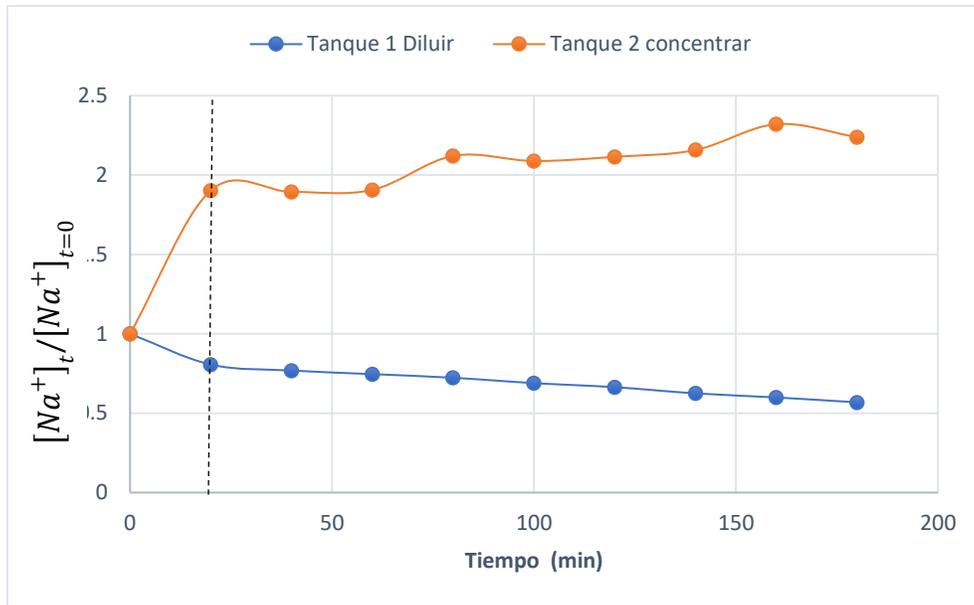


Figura 5.3: Gráfica experimental de concentración de Na^+ normalizada contra el tiempo a 7 V.

En esta gráfica (figura 5.3), se observa un crecimiento abrupto en el tanque a concentrar en los primeros 20 minutos, aumenta la concentración un 90%, esto es algo que debe corroborarse ya que pudo haber errores experimentales en el momento de medir la concentración de sodios en el espectrómetro de absorción atómica. Sin embargo, considerando las tendencias a partir de los 20 min hasta las tres horas de experimentación, en el tanque 2 (solución a concentrar), se tiene un comportamiento casi lineal con un crecimiento del 33%, mientras que en el tanque 1 (solución a diluir), se tiene una disminución del 24.6 %.

Los resultados obtenidos de concentración de cloruros normalizados se muestran en la figura 5.4, donde en ambas soluciones (a diluir y concentrar) no se obtienen comportamientos perfectamente lineales, pero sí descendente y ascendente respectivamente.

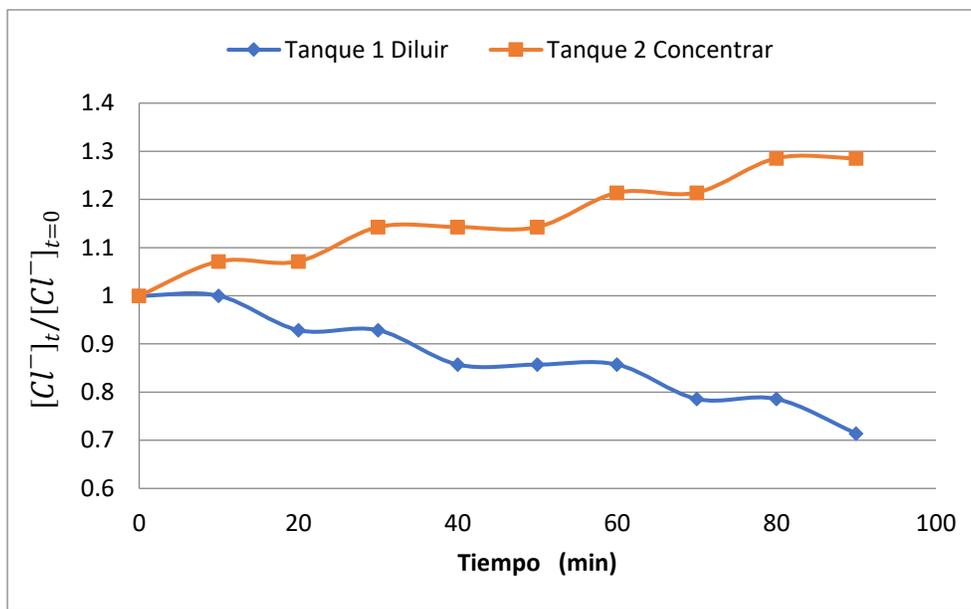


Figura 5.4: Gráfica experimental de concentración de Cl^- normalizada en función del tiempo a 7 V.

Los cloruros en el tanque a concentrar aumentaron en un 28% y en el tanque a diluir disminuyeron un 29%, tomando en cuenta que la efectividad de las membranas no es del 100%, se puede afirmar que se cumple con la ley de electroneutralidad, ya que los iones que faltan en un tanque son los que están en el otro. Por otra parte, los porcentajes que disminuyen de cloruros en un tanque e incrementa en el otro, se encuentran dentro de los porcentajes analizados con los iones sodio después de los 20 min de experimentación (33 y 24.6%).

5.5 RESULTADOS DE pH A 14 VOLTIOS.

Con el fin de estudiar el efecto del voltaje, se realizaron experimentos a 14 V. Durante las tres horas de experimentación se tomaron medidas de pH de la solución a diluir y a concentrar los cuales se muestran en la figura 5.5.

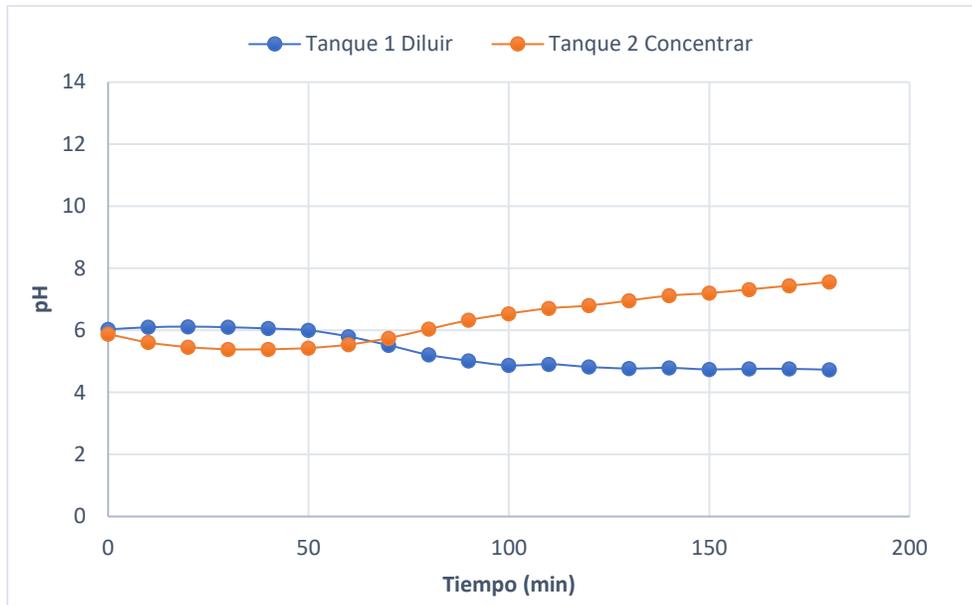


Figura 5.5: Gráfica experimental de pH en función del tiempo a 14 V.

A 14 V se observa un comportamiento con pequeña variación de pH durante los primeros 70 minutos, después de este tiempo la variación es más significativa con un decremento de 5.75 a 4.73 y un aumento de 5.75 a 7.56 del pH en la solución a diluir y a concentrar respectivamente. Este cambio de pH puede deberse a la disociación del agua en la superficie de las membranas provocando que iones OH^- prevalezcan en el tanque a concentrar y los iones H^+ se acumulen en el tanque a diluir, Shah y col. observaron la disminución del pH en el tanque a diluir durante la desalinización de agua salobre en un reactor tipo batch, esto lo atribuyen a la disociación del agua [26]. A continuación, se dará una explicación sobre cómo se lleva a cabo la disociación de agua.

La reacción de la disociación de agua esta descrita según la siguiente ecuación [27]:



No es posible que ocurra intercambio iónico en la interface de la membrana, debido a que la constante de disociación del agua es muy pequeña, ($k_f=2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) [27]. Esta constante de disociación debe ser 5 veces más grande para producir los fluxes

de H^+ y OH^- y ser percibidos en las soluciones durante los experimentos. Sin embargo, para explicar las altas velocidades de disociación de agua, Greben y Simons [28], proponen que los iones H^+ y OH^- son generados en los grupos ionogénicos fijos en las membranas de intercambio iónico y son considerados como centros catalíticos en donde también el campo eléctrico tiene un papel importante.

Bajo un campo eléctrico aplicado, en el caso de la membrana de intercambio aniónico, los OH^- producidos, salen de la capa de reacción (2 nm de espesor, capa de reacción de la membrana adyacente a la solución) hacia el seno de la membrana, mientras que los H^+ migran hacia la solución y posteriormente hacia el seno de la solución, donde el pH de la solución se percibe ácido (solución a diluir). El proceso es similar con la membrana de intercambio catiónico, pero ahora el H^+ migra hacia el seno de la membrana y el OH^- migra hacia la solución y entonces el pH de la solución incrementa, (solución a concentrar).

5.6 RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA A 14 VOLTIOS.

Se registró la conductividad eléctrica en ambos recipientes (a diluir y concentrar) durante las tres horas de experimentación. En la figura 5.6, se observa que la rapidez de transferencia de iones es constante ya que se tiene un comportamiento lineal con pendiente constante.

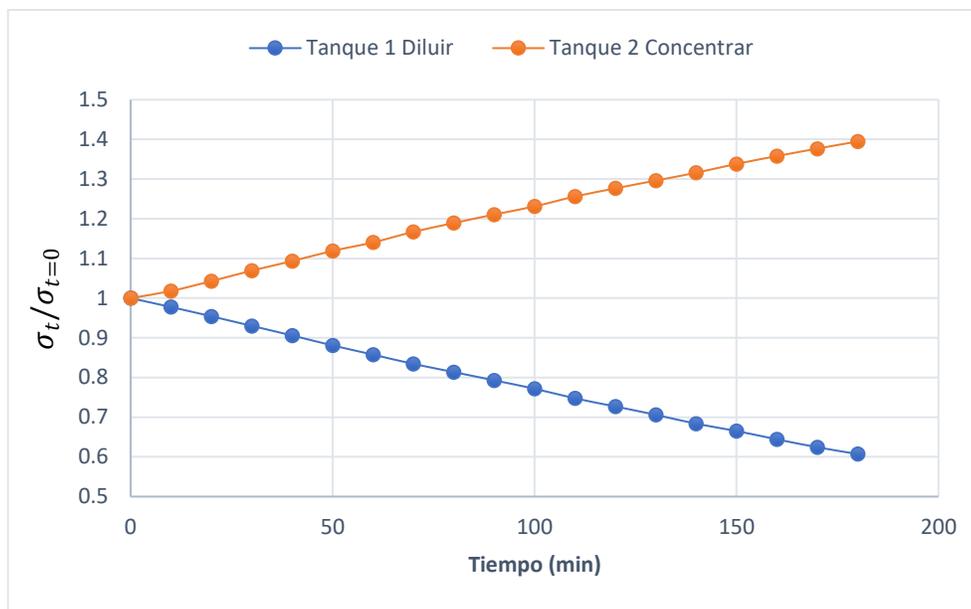


Figura 5.6: Gráfica experimental de conductividad normalizada en función del tiempo a 14 V.

La conductividad en el tanque a diluir disminuye hasta un 40% y en el tanque a concentrar aumenta un 39%, con esto nuevamente se confirma que los iones del tanque 1 se pasan al tanque 2 teniendo un error del 1%, el error es debido a las mismas causas que se mencionaron en el análisis a 7 V.

Por otra parte, comparando los resultados experimentales de 7 y 14 V, se tiene que, durante el proceso de electrodiálisis, a mayor potencial aplicado, mayor es la rapidez de desalinización. Se tiene que la disminución de la conductividad en la solución del tanque a diluir es de 23 y 40 % para 7 y 14 V, respectivamente, mientras que para la solución del tanque a concentrar el incremento de la conductividad es de 18 y 39 % para 7 y 14 V respectivamente, las cantidades no son proporcionales al potencial aplicado. Sin embargo, las cantidades son muy cercanas a las esperadas, la diferencia puede ser debido a que existen otros fenómenos durante el transporte de los iones a través de las membranas de intercambio iónico. Entre esos fenómenos puede ser zonas estancadas entre la membrana y el espaciador que ya se mencionó en la sección 5.3.

5.7 RESULTADOS DE CONCENTRACIÓN A 14 VOLTIOS.

Los resultados obtenidos de la solución a concentrar y a diluir durante la experimentación a 14 V se muestran en la figura 5.7, donde se tiene un comportamiento ascendente y descendente respectivamente acercándose a la linealidad.

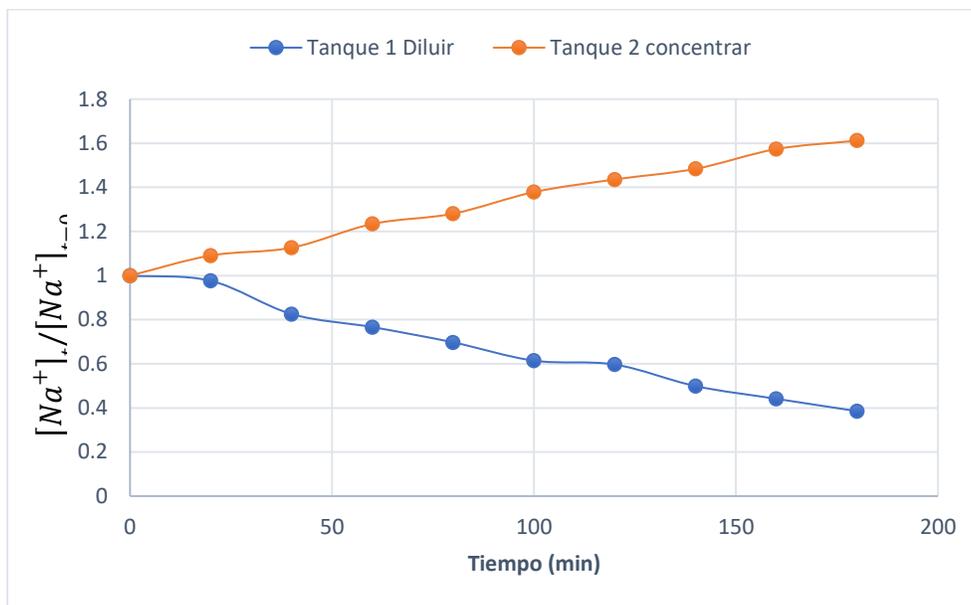


Figura 5.7: Gráfica experimental de concentración de Na^+ normalizada en función del tiempo a 14 V.

La concentración de sodios en el tanque 1 a concentrar aumentaron en un 61% y en el tanque a diluir disminuyeron un 62% con un error de 1%.

Por otro lado, los resultados obtenidos de concentración de cloruros se pueden observar en la figura 5.8, donde la solución a concentrar aumenta y la solución a diluir disminuye, aunque presentan una desviación del comportamiento lineal.

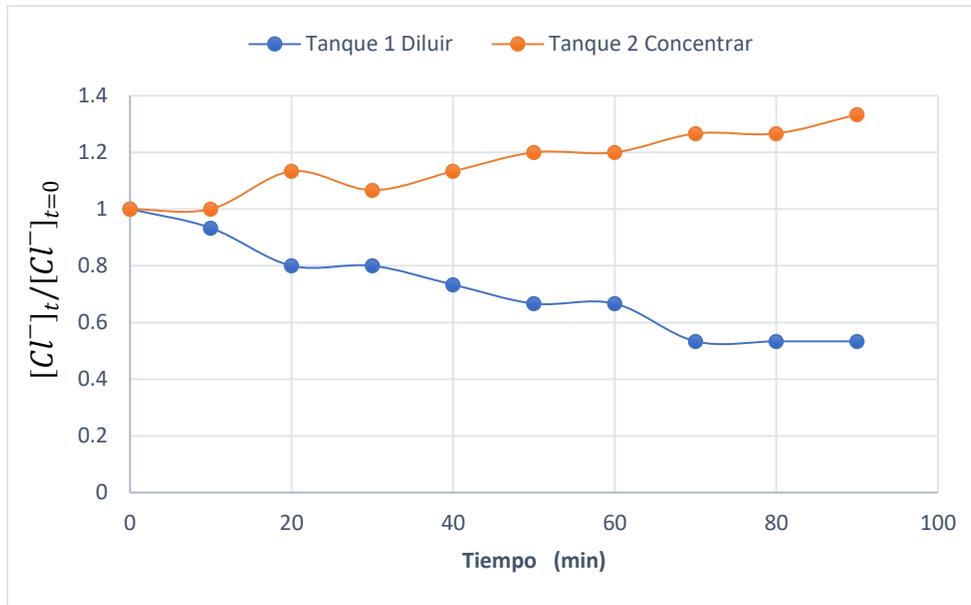


Figura 5.8: Gráfica experimental de concentración de Cl^- normalizada en función del tiempo a 14 V.

Los cloruros en el tanque a concentrar aumentaron en un 33% y en el tanque a diluir disminuyeron un 47%. La diferencia de 14% representa un desbalance entre los iones Cl^- que pierde la solución diluida y los que gana la solución concentrada. Sin embargo, esta diferencia puede ser ocasionada por la salida de iones Cl^- de la solución concentrada a través de membranas que no son 100% efectivas y a las zonas estancadas mencionadas en la sección 5.3.

A un potencial de 14 V es mayor la rapidez del transporte de los iones Na^+ y Cl^- comparado cuando se aplica 7 V. Las variaciones que se tienen pueden ser por errores experimentales, o bien por fenómenos relacionados a la disociación del agua cuando se trabaja a un potencial de 14 V (potencial mayor al necesario para la transferencia de iones). Los efectos que pueden llevarse a cabo debido a la disociación del agua son: la participación de nuevas especies “portadoras de carga”, H^+ y OH^- , en la transferencia de corriente eléctrica, otro efecto es el incremento de transporte de contraiones de la sal. Un tercer efecto es la supresión parcial de la electroconvección por los productos provenientes de la disociación del agua [27]. Estos fenómenos pueden afectar la eficiencia del transporte de los iones Na^+ y Cl^- durante el proceso de desalinización con electrodiálisis.

CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN Y COMPARACIÓN DEL MODELADO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad es una medida directa de la concentración de iones en la solución y en el caso experimental la conductividad es determinada solo por los iones sodios y cloruros presentes porque se utilizó agua desionizada en la preparación de las soluciones. En cambio, en la simulación la conductividad se obtuvo a partir de una relación entre la conductividad y la concentración, la cual se obtuvo con el programa comercial Comsol Multiphysics.

Los resultados obtenidos tanto experimental y en el modelado, figura 6.1, muestran un comportamiento linealmente creciente en la solución a concentrar y linealmente decreciente en la solución a diluir, en consecuencia, se puede afirmar que la velocidad de transferencia de iones es constante.

La comparación entre la simulación y experimentación es importante porque se determina si el modelo es correcto o no, y si se debe tomar en cuenta otros fenómenos y consideraciones. En las condiciones de 7 V, la relación entre el modelado y la experimentación es muy buena ya que los resultados experimentales validan los resultados obtenidos con Comsol Multiphysics.

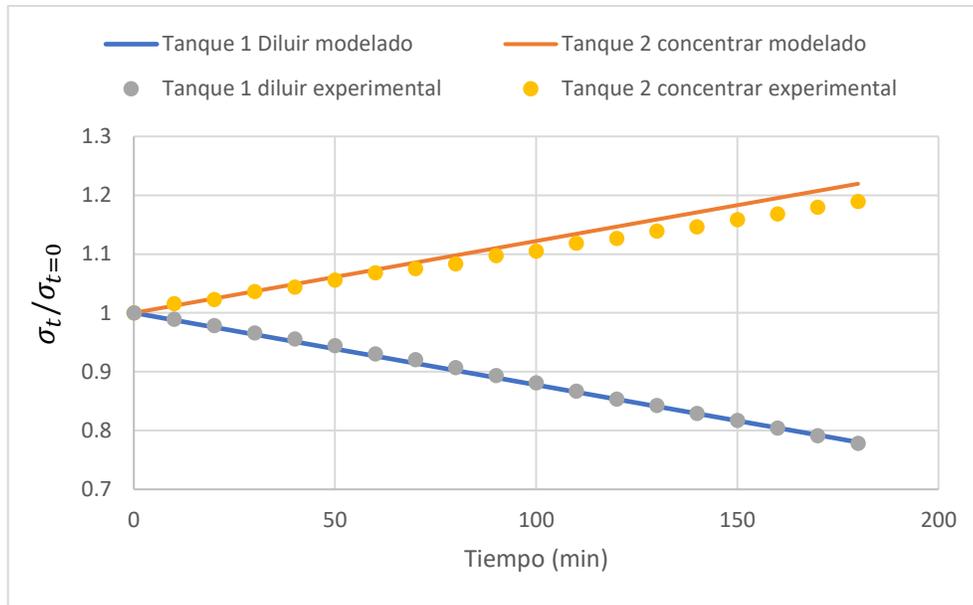


Figura 6.1: Gráfica de conductividad normalizada en función del tiempo por modelado y experimentalmente a 7 V.

6.2 CONCENTRACIÓN

La concentración experimental normalizada de sodios muestra una variación significativa respecto a la obtenida por el modelado, esta última presenta una linealidad perfecta porque es la obtenida matemáticamente, figura 6.2; sin embargo, si mantienen la tendencia en el comportamiento esperado (que una concentración disminuya y la otra aumente).

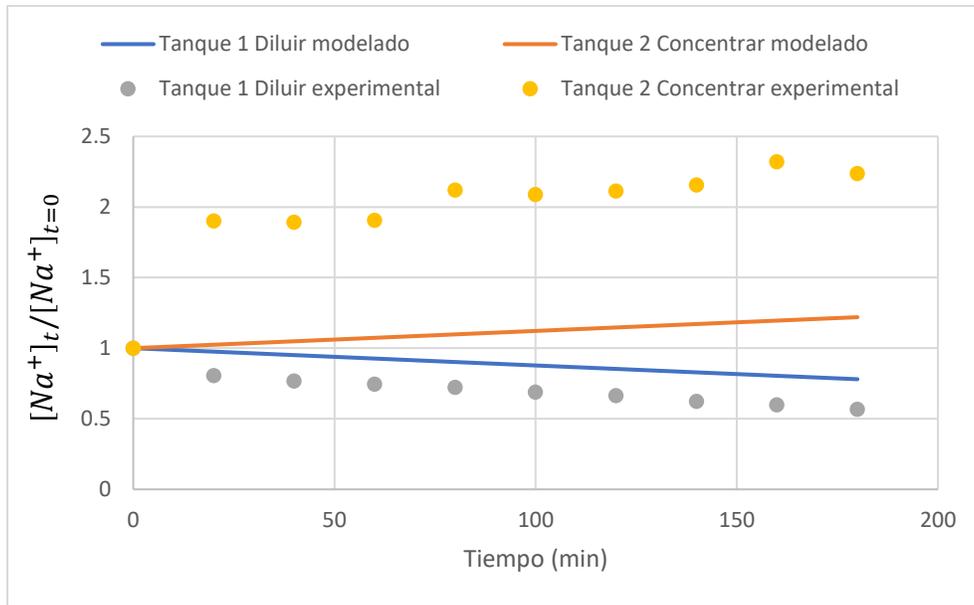


Figura 6.2: Gráfica de concentración de Na^+ normalizada experimentalmente y modelado a 7 V.

La concentración experimental normalizada tanto de la solución concentrada y la solución diluida se aleja de las concentraciones obtenidas por modelado. Hay que considerar que se pudo haber tenido errores experimentales en la cuantificación de sodio.

Respecto a la concentración de cloruros normalizados, tanto experimental y por el modelado se obtuvo el comportamiento esperado, figura 6.3, y en este caso la variación entre los resultados experimentales y el modelado es muy pequeña, con esto se corrobora que los resultados experimentales validan los resultados obtenidos en Comsol Multiphysics.

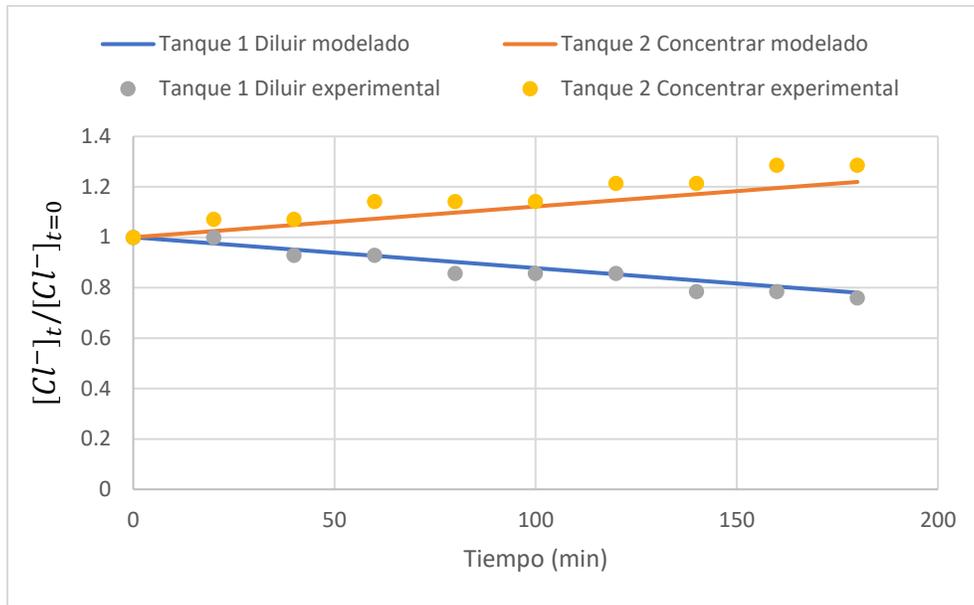


Figura 6.3: Gráfica de concentración de Cl^- normalizada experimentalmente y modelado a 7

CAPÍTULO 7: SISTEMA EXPERIMENTAL DE ELECTRODIÁLISIS COMBINADO CON UN LECHO DE RESINA MIXTA

7.1 JUSTIFICACIÓN

Al sistema de electrodiálisis se añadió un lecho de resina mixta de intercambio iónico Lewatit M-500 (aniónica) y Lewatit S-100 (catiónica), con un volumen de lecho de 15 cm^3 ($10 \times 3 \times 0.5 \text{ cm}$), con juntas incluidas, para favorecer el transporte de iones.

La función del lecho de resina mixta es disminuir el efecto de la polarización y así lograr una distribución de cargas más uniforme en la celda de ED, haciendo que los iones sean retenidos en el lecho de resina mixta y en consecuencia aumente la conductividad eléctrica, este tipo de sistema se conoce como electrodeionizador (EDI).

7.2 DIAGRAMA EXPERIMENTAL

TRATAMIENTO DEL LECHO DE RESINA MIXTA

El lecho de resina de intercambio iónico mixto Lewatit M-500 (aniónica) y Lewatit S-100 (catiónica) se preparó colocando 20 g de la resina (10 g de catión y 10 g de anión) en 50 mL de solución de NaOH 1 N y se mantuvo bajo agitación durante 1 h, la resina se separó por filtración, enjuagado con agua desionizada, luego se añadieron 50 mL de NaCl 0.01 M a la resina durante 24 h. Luego, la resina se separó por filtración y se colocó en el separador.

Este procedimiento para preparar la resina es necesario para iniciar la electrodiálisis cerca de la concentración de la solución de NaCl circulante en el compartimento de resina para hacer que la regeneración electroquímica de la resina saturada y sus efectos sobre la eliminación de NaCl durante la electrodiálisis sean observables.

El sistema de experimentación tiene una modificación de un lecho de resina mixta de intercambio iónico (H) como se muestra en la figura 7.1.

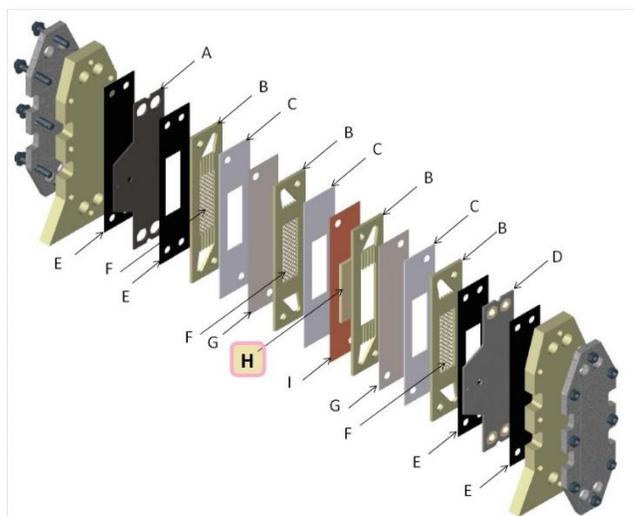


Figura 7.1: Conformación de la celda de electrodiálisis con lecho de resina mixta. A) ánodo de Ti platinizado, B) espaciador, C) junta de teflón, D) cátodo de acero inoxidable, E) junta de neopreno, F) promotor de turbulencia, G) membrana catiónica Nafion, H) resina mixta de intercambio iónico, I) membrana aniónica Selemion.

El sistema de recirculación y conexiones eléctricas son iguales al proceso de electrodiálisis, solo con la modificación del lecho de resina mixta, como se muestra en la figura 7.2.

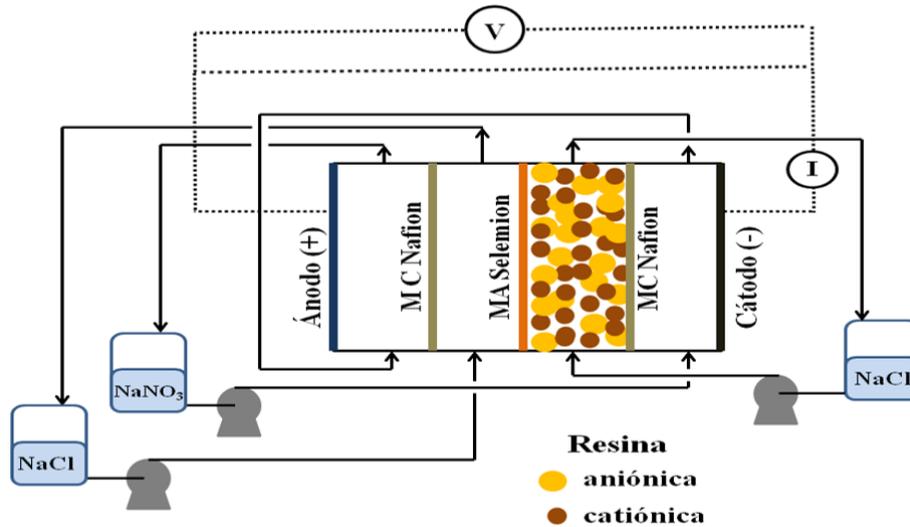


Figura 7.2: Esquema del sistema de recirculación de la celda de electrodiálisis combinada con un lecho de resina mixta (EDI).

7.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES CON Y SIN LECHO DE RESINA MIXTA A 7 V

En la figura 7.3 se muestran los resultados experimentales de pH a través del tiempo con y sin resina mixta a un potencial eléctrico de 7 V.

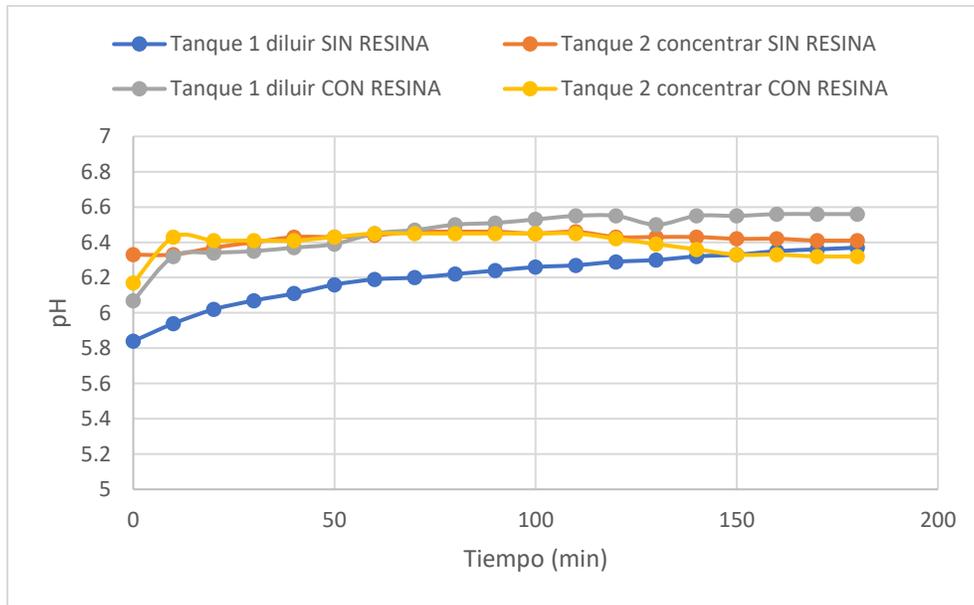


Figura 7.3: Gráfica experimental de pH durante el tiempo con y sin resina mixta a 7 V.

En la experimentación que se llevó a cabo con y sin lecho de resina mixta, se observa que la variación del pH prácticamente es constante, ya que en ambos casos cambian muy poco y no se muestra la influencia del lecho de resina mixta en el pH de las soluciones, a pesar que en ambas tecnologías son diferentes los fenómenos del transporte de iones en el proceso de desalinización. En la sección 7.4 se describe un mecanismo propuesto para la electrodeionización.

Los resultados de conductividad eléctrica normalizada a 7 V con y sin lecho de resina mixta se muestran en la figura 7.4.

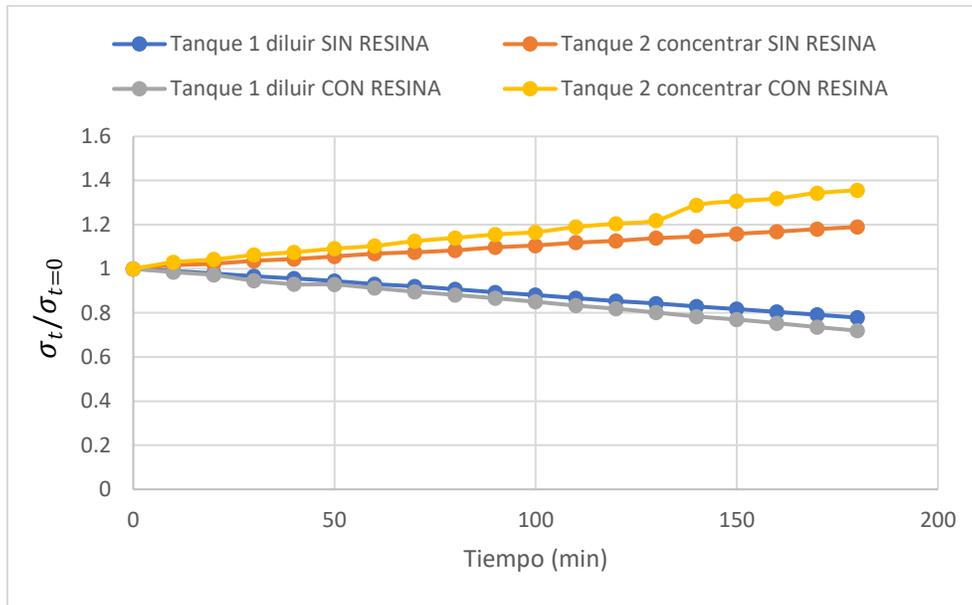


Figura 7.4: Gráfica experimental de conductividad eléctrica normalizada con y sin lecho de resina mixta.

Con la figura 7.4, en el tanque 1 a diluir, la velocidad de disminución de la conductividad eléctrica es ligeramente mayor cuando se tiene el lecho de resina mixta, mientras que en el tanque 2 a concentrar, la velocidad del aumento de la conductividad eléctrica también es mayor. Con esto, se comprueba que la conductividad eléctrica aumenta, cuando se tiene el lecho de resina mixta, favoreciendo el transporte de iones.

Los resultados de concentración normalizada de sodios se pueden observar en la figura 7.5.

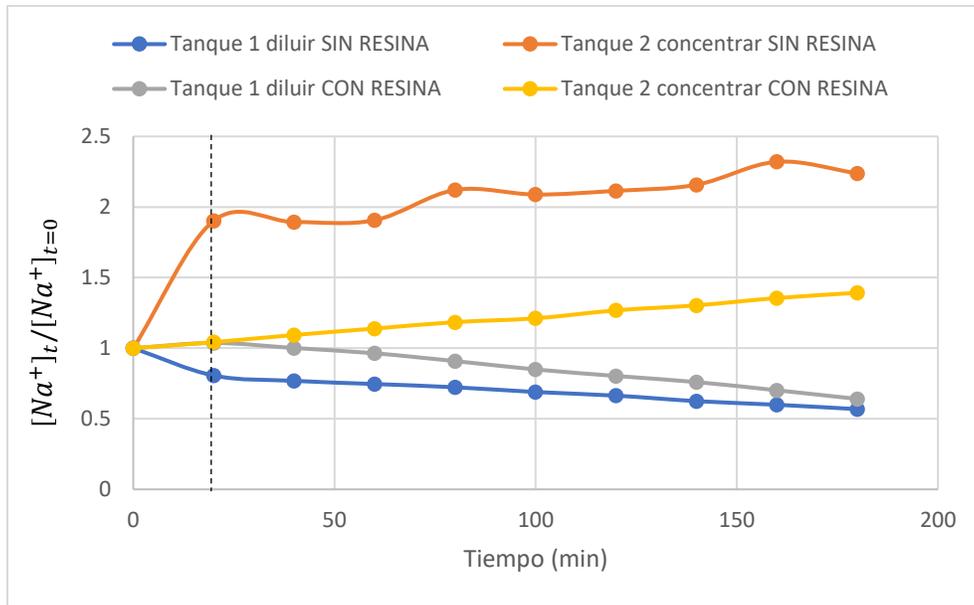


Figura 7.5: Gráfica experimental de concentración de Na^+ vs tiempo con y sin lecho de resina mixta.

El proceso de transferencia de sodios a 7 V con resina mixta es constante, ya que presenta una pendiente más uniforme que cuando no se utilizó resina mixta.

En esta gráfica se observa un crecimiento abrupto en el tanque a concentrar sin resina mixta en los primeros 20 minutos aumenta un 90%, esto es algo que debe corroborarse ya que puede haber errores experimentales, como ya se mencionó anteriormente en la sección 5.4.

La figura 7.6 muestra la concentración normalizada de cloruros a un potencial eléctrico de 7 V con y sin lecho de resina mixta.

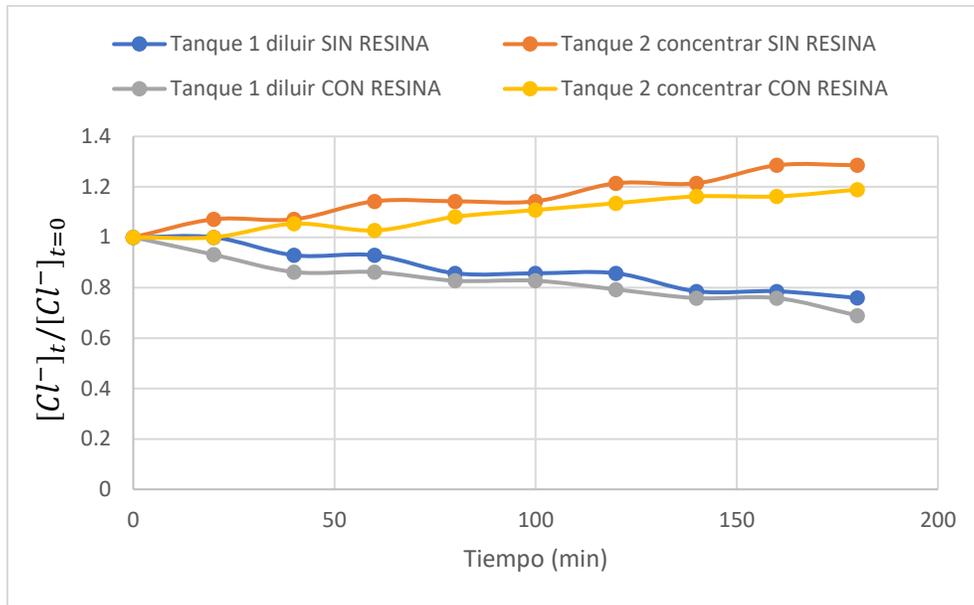


Figura 7.6: Gráfica experimental de concentración de Cl^- normalizada a 7 V con y sin lecho de resina mixta

Respecto a los cloruros se muestra el mismo caso que los sodios, es decir, en los experimentos con lecho de resina mixta la pendiente es más uniforme, lo que indica que la velocidad de transferencia de iones es constante.

Se tiene un incremento de cloruros con resina mixta del 28% y sin resina del 18%, y un decremento con resina mixta de 32% y sin resina mixta del 25%. Con esto nuevamente se corrobora que la resina mixta contribuye a una mejor conductividad eléctrica y un mejor transporte de iones.

7.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES CON Y SIN LECHO DE RESINA MIXTA A 14 V

En la figura 7.7 se muestran los resultados experimentales de pH a través del tiempo, con y sin resina mixta, a un potencial eléctrico de 14 V. Cuando se tiene el lecho de resina mixta, el cambio del pH es más notorio que en su ausencia.

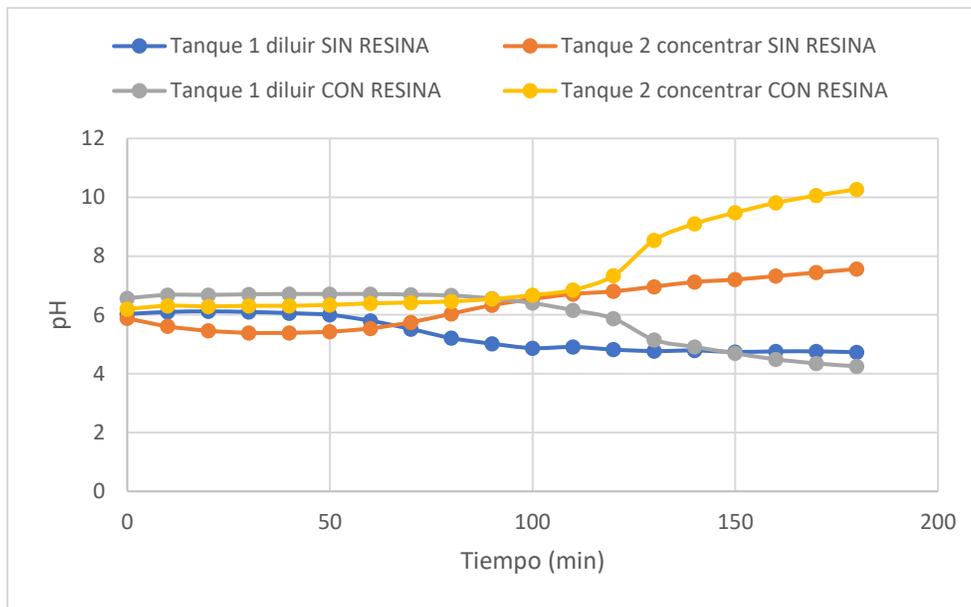


Figura 7.7: Gráfica experimental de pH en función del tiempo con y sin lecho de resina mixta a 14 V.

El pH de la solución con resina mixta permanece constante hasta un tiempo de 110 minutos, donde se registra un incremento del pH en la solución a concentrar (de 6.85 a 10.27) y una disminución del pH en la solución a diluir (de 6.16 a 4.25).

El cambio de pH es más notorio en el proceso EDI, y eso es debido al proceso de desalinización. Para EDI, se tiene un mecanismo propuesto por Alvarado y colaboradores [28] la cual consiste en principalmente en dos etapas. La primera etapa es la difusión de los iones (en este caso Na^+ y Cl^-) hacia las resinas de intercambio iónico, (aniones hacia la resina aniónica y cationes hacia la resina catiónica). Cuando los iones son transportados por difusión a los sitios activos de las resinas por la aplicación de una corriente eléctrica, una pequeña cantidad de solvente es separada en sus constituyentes (H^+ y OH^-), que son los responsables en la regeneración de la resina. La segunda etapa es la conducción iónica de Na^+ y Cl^- de la fase sólida hacia el borde de las membranas. Al aplicar la diferencia de potencial los iones migran hacia las membranas a través del lecho empacado de resina, el cual es el responsable del transporte iónico de la transferencia de corriente dentro del sistema. Cuando se agotan los iones en la solución a diluir, se genera un

exceso de los productos de disociación del agua (H^+ y OH^-), y entonces los protones se transfieren hacia la solución a diluir y los iones hidroxilo se transfieren hacia la solución a concentrar, lo que generan cambios de pH en las soluciones.

Las conductividades eléctricas normalizadas con y sin lecho de resina mixta se muestran en la figura 7.8, tanto con y sin la resina mixta, se presentan pendientes uniformes lo que indica que la rapidez de transporte de iones es constante, sin embargo, en los experimentos con resina mixta las conductividades eléctricas normalizadas son mayor y menor para las soluciones a concentrar y a diluir, respectivamente que en los experimentos sin resina mixta. La solución del tanque 2 (a concentrar) con lecho de resina mixta incrementa un 76 % de conductividad eléctrica con respecto a la inicial, mientras que la solución a diluir (tanque 1) disminuye un 73 % de la conductividad eléctrica con respecto a la inicial.

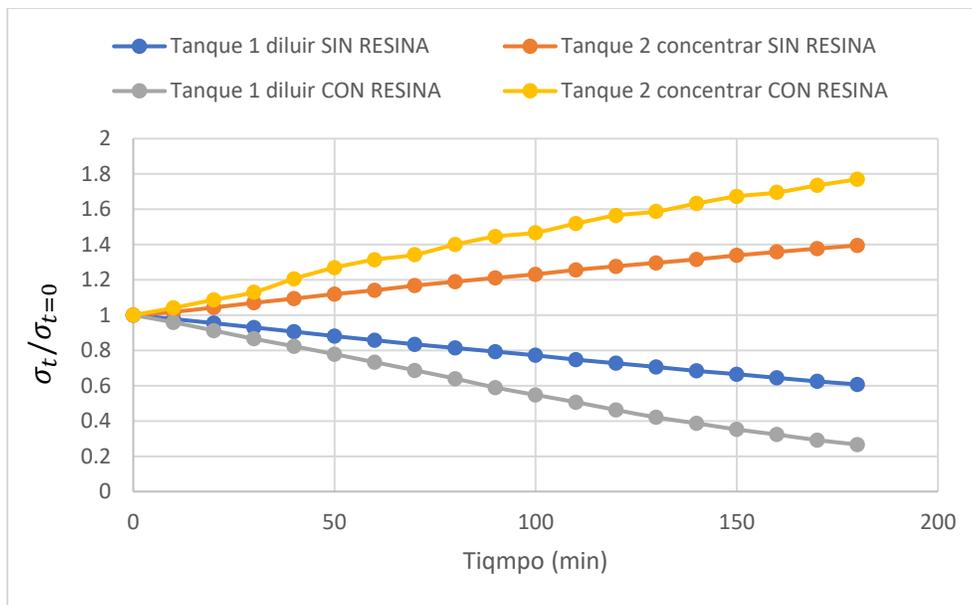


Figura 7.8: Gráfica experimental de conductividad normalizada en función del tiempo con y sin lecho de resina mixta a 14 V.

Con el fin de corroborar el comportamiento de las conductividades en los experimentos anteriores, se cuantificaron los iones cloruros y sodios de las soluciones (T-1 y T-2). En la figura 7.9 se muestran los resultados obtenidos de la experimentación a 14 V con y sin lecho de resina mixta.

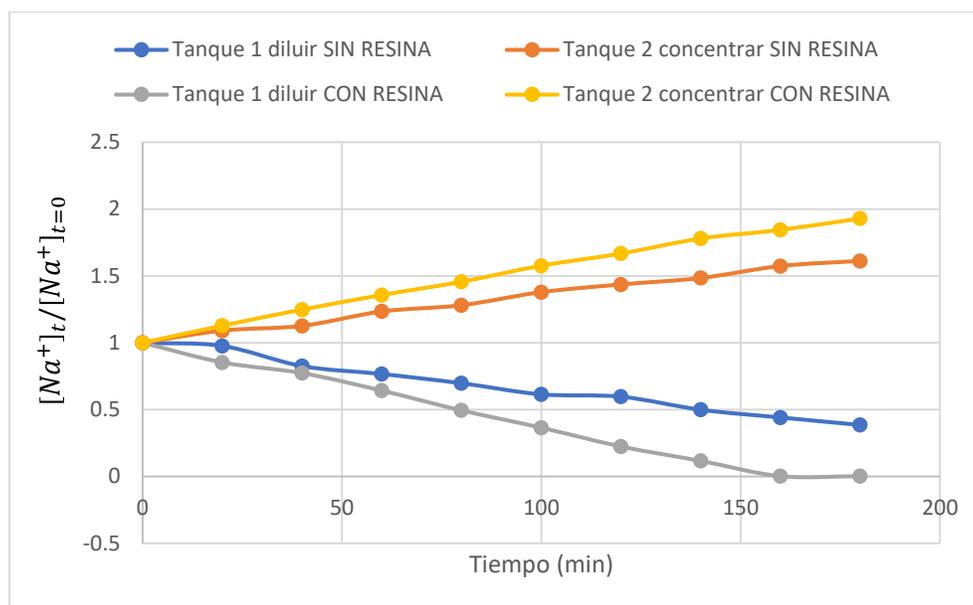


Figura 7.9: Gráfica experimental de concentración normalizada de Na^+ en función del tiempo con y sin resina mixta a 14 V.

Las concentraciones de sodios aumentan y disminuyen en ambos experimentos (con y sin lecho de resina mixta), pero con el lecho de resina mixta el aumento del 92% y una disminución cercana al 100%, es decir, la concentración de sodios en el tanque 1 de la solución a diluir con resina mixta llega casi a cero.

En la figura 7.10 se tienen los resultados experimentales de concentración normalizada de cloruros en función del tiempo con y sin resina mixta a 14 V.

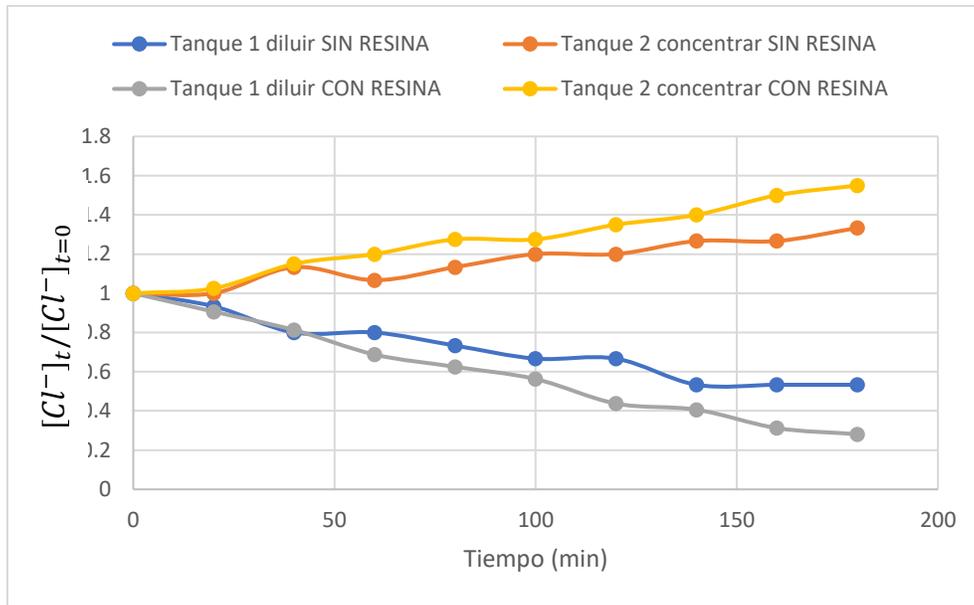


Figura 7.10: Gráfica experimental de concentración normalizada de Cl^- en función del tiempo con y sin resina mixta a 14 V.

La concentración de cloruros con y sin lecho de resina mixta mantiene un comportamiento semejante a las gráficas de concentración de sodios. Sin resina mixta aumenta un 33% y disminuye un 47%, con resina mixta aumenta un 55% y disminuye un 72%. Por lo tanto, el lecho de resina mixta de intercambio iónico ayuda a incrementar la conductividad eléctrica, favorece el transporte iónico dentro de la celda a su vez a favorecer el intercambio de los iones a través de las membranas en el proceso EDI.

CONCLUSIONES

Al construir la celda de modelado en Comsol Multiphysics se obtuvieron resultados satisfactorios porque para un potencial eléctrico de 7 V los resultados obtenidos convergen con los resultados experimentales, es decir, que las ecuaciones gobernantes Navier- Stokes y Nernst- Planck describen favorablemente los fenómenos físicos presentes, es decir, por lo que los resultados experimentales

validan los resultados obtenidos de Comsol Multiphysics. Tanto experimental como en el modelado la conductividad eléctrica presenta un comportamiento linealmente creciente, lo que indica que la transferencia de iones es constante durante todo el proceso. Sin embargo, para un potencial eléctrico de 14 V el modelo no pudo ser resuelto porque se debe tener en cuenta otras consideraciones, como es la disociación del agua, que es un proceso complejo.

La rapidez de la transferencia de los iones sodios y cloruros durante el proceso de electrodiálisis con intercambio iónico, no se ve afectada por los cambios de concentración de la solución. El lecho mixto de resinas de intercambio iónico ayudó a incrementar la conductividad, cuando la concentración de cloruros y sodios disminuyó casi a cero cuando se trabajó a un potencial de 14 V.

REFERENCIAS

1. T. Xu and C. Huang. Electrodialysis-based separation technologies: a critical review. *AIChE J*, 54 (12), 3147, (2008).
2. D. Wiley. D. F. Fletcher, techniques for computational fluid dynamics modeling of Flow in membrane channels, *J. Membr. Sci.* 211, 127-137 (2003).
3. John F. wendt. *Computational Fluid Dynamics an introduction*. Ed. Springer. 3° edición. Berlín (2009).
4. G. A. Fimbres- Wheihs, D. E. Wiley. Review of 3D CFD modeling of Flow and mass transfer in narrow spacer- filled channels in membrane modules. *Chemical engineering and Processing*. 49, 759-781, (2010).
5. R. Torres y J. Grau. *Introducción a la mecánica de fluidos y transferencia de calor con COMSOL Multiphysics*. Ed. Addlink 1° edición. Barcelona (España) (2007).
6. E. Maigrot, j. Sabates, Apparat zur Liuterung von Zuckersiften mittels Elektrizität, *Germ. Pat. Nr. 50443*. (1889).
7. G.E. Cassel and D. Kempe, Verfahren: Melasse, Sirop und andere Zuckerlösungen elektrolytisch zu reinigen, *Germ. Pat. Nr. 78972*, 1894.
8. A. Kollrepp and A. Wolf, Verfahren zur elektrolytischen Reinigung zuckerhaltiger L~Sungen unter Zusatz leicht angreifbarer Blei- oder Zinkverbindungen, *Germ. Pat. Nr. 136670*, (1902).
9. H.N. Morse and J.A. Pierce, *Z. Phys. Chem.*, 45, 589 (1903).
10. EG. Donnan, Theory of membrane equilibrium and membrane potential in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology, *Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Ver- handsein von nicht dialysirenden Elektrolyten*, Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Physiologie, *Z. Elektrochem. Angewandte Phys. Chem.*, 17, 572-581 (1911).

11. E. Manegold, K. Kalauch, Über Kapillarsysteme XXII. Die Wirksamkeit verschiedener Reinigungsmethoden (Filtration, Dialyse, Elektrolyse und ihre Kombinationen), *Z. Kolloid* 86, 93-101 (1939).
12. W. Juda and W.A. Mc Rae, Coherent ion exchange gels and membranes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1044-1053 (1950).
13. T.R.E. Kressman, Ion exchange resin membranes and resin impregnated filter paper, *Nature*, 165, 568-574 (1950).
14. L.J. Banasiak, T.W. Kruttschnitt, A.I. Schäfer, *Desalination*, 205, 38, (2007).
15. R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi, *Adv. Colloid Interface Sci*, 11, 97, (2006).
16. U. M. López. Aplicación de la electrodiálisis a la eliminación de nitratos en agua. Tesis maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CONACYT), México, (2005).
17. Nafion N2030 Ion Exchange Materials (enero 2020) Product Bulletin P-03 recuperado de: <https://www.chemours.de/-/media/files/nafion/nafion-n2030-p-03-product-info.pdf>
18. Serie FL-2000. Omega a spectris company (noviembre 2019). Rotámetros de aire y agua económicos, recuperado de: https://www.google.com/search?q=Rot%C3%A1metros+Omega+FL-2024&sxsrf=ACYBGNS7u8o8-RXGYRa0e2Bf6agGlzP0EA:1577653641159&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwj9mvDm4dvmAhWaLs0KHdMJBOkQ_AUoAnoECAcQBA&biw=1517&bih=730#imgrc=_CA-hNKQFxcGIM:
19. BK&Precision 16. (noviembre 2019) Final test venta de instrumentos de prueba de medición, recuperado de: <https://www.finaltest.com.mx/B-K-Precision-1672-p/1672.htm>
20. RS. Multímetro digital de banco (noviembre 2019) recuperado de: <https://es.rs-online.com/web/p/multímetros-digitales/0501308/>

21. Cole-Parmer scientific experts (noviembre 2019) recuperado de:
<https://www.coleparmer.com/i/oakton-pc-450-waterproof-portable-meter-with-combination-probe/3563010>
22. CRC Handbook of Chemistry, and Physics, 70th Edition, Weast, R. C., Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1989, p. D-221
23. M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, N.A. Kononenko, C. Larchet, D. Grandea, V.V. Nikonenko, Mitigation of membrane scaling in electrodialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application, *Journal of Membrane Science* 549, 129–140 (2018).
24. Younggy Kim, W. Shane Walker, Desmond F. Lawler, Competitive separation of di- vs. mono-valent cations in electrodialysis: Effects of the boundary layer properties, *Water Research* 46, 2042-2056 (2012).
25. Sahil R. Shah, Sandra L. Walter, Amos G. Winter V, Using feed-forward voltage-control to increase the ion removal rate during batch electrodialysis desalination of brackish water, *Desalination* 457, 62–74 (2019).
26. Victor V. Nikonenko, Anna V. Kovalenko, Mahamet K. Urtenov, Natalia D. Pismenskaya, Jongyoon Han, Philippe Sizat, Gérald Pourcelly, Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives, *Desalination* 342, 85–106 (2014).
27. Lucía Alvarado, Aicheng Chen, *Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications*, *Electrochimica Acta* 132, 583–597 (2014).