



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS**

Estudio experimental y modelado de la remoción de arsénico de agua mediante resina aniónica electro-regenerada en un proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
M. en I. ARTURO ORTEGA DÍAZ

TUTOR (ES) PRINCIPAL(ES)  
Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez, FES Cuautitlán UNAM  
COMITÉ TUTOR  
Dr. Ignacio González Martínez, UAM Iztapalapa  
Dr. Rafael Herrera Nájera, Facultad de Química UNAM

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.      octubre 2017



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.

**JURADO ASIGNADO:**

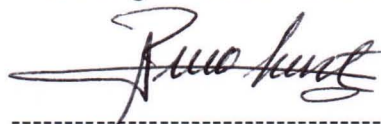
Presidente: Dr. Pedro Roquero Tejeda  
Secretario: Dr. Alfonso Durán Moreno  
Vocal: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez  
1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. Martín Rogelio Cruz Díaz  
2<sup>d</sup> o. Suplente: Dr. Ignacio González Martínez

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1, Laboratorio Experimental Multidisciplinario, Nave 1000.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez



-----  
FIRMA

## DEDICATORIAS

A la memoria de mi madre, Beatríz Díaz Fragoso; pilar de mi vida.  
Nada es tan maravilloso, como tu recuerdo.

A la memoria de mi abuela, Catalina Fragoso.  
Gracias por cuidarme y enseñarme los buenos caminos.

A mi esposa, Silvia López Ojeda,  
por apoyarme en todas mis locuras y comprender  
que nunca es tarde para lograr un objetivo.

A mis hijas, Aura y Anahí;  
a quienes dedico muy especialmente este Doctorado.

A mi adorable nietecita, Nicté-Ha,  
quien llegó como un regalo de Navidad  
para dar felicidad a nuestro hogar.

A los alumnos de Ingeniería Química de la  
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Eligio P. Rivero, por su confianza, apoyo, tiempo, paciencia, guiar, compartir sus conocimientos y exhortarme a concluir este trabajo de Doctorado.

Al Dr. Ignacio González, por permitirme desarrollar uno de sus proyectos, su apreciable tiempo y críticas profundas para conseguir lo mejor de esta investigación.

Al Dr. Rafael Herrera, por su apoyo y confianza durante mi formación profesional en la Licenciatura, Maestría y Doctorado.

A la Dra. Alma Revilla, por compartir sus conocimientos y permitir el uso del equipo de absorción atómica con generación de hidruros para la determinación de arsénico, pues su apreciable participación hizo posible esta investigación.

Al Dr. Martín R. Cruz, por sus críticas, observaciones, colaboración y apoyo durante el desarrollo de esta investigación.

A los miembros del Jurado de Examen por sus aportaciones en esta tesis.

Al Q. Celestino Silva, por su apoyo y brindarme un espacio en el Laboratorio Experimental Multidisciplinario, Nave 1000, Campo 1, de la FES Cuautitlán, durante el desarrollo de esta investigación.

Al M. en C. Carlos A. Morales por invitarme a colaborar como profesor en la FES Cuautitlán.

A todos los profesores del Laboratorio Experimental Multidisciplinario, Nave 1000, Campo 1, de la FES Cuautitlán, por alentarme a concluir el Doctorado.

A la **Facultad de Química de la UNAM**, por darme la oportunidad de realizar los estudios de posgrado: Maestría y Doctorado.

A la **Facultad de Estudios Profesionales Cuautitlán, UNAM**, por permitirme utilizar sus instalaciones y equipo durante el desarrollo de esta investigación de Doctorado.

Investigación realizada gracias al **Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la Universidad Nacional Autónoma de México**. Proyecto No. UNAM-DGAPA-PAPIIT IN 114315.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por la beca otorgada en los estudios de Doctorado (No. de becario 290102).

Publicación de artículo en revista arbitrada:

1. Arturo Ortega, Irazema Oliva, Kenia E. Contreras, Ignacio González, Martín R. Cruz-Díaz, Eligio P. Rivero, **“Arsenic removal fom water by hybrid electro-regenerated anion exchange resin/electrodialysis process”**, Sep. Purif. Technol. 184 (2017) 319-326.

Trabajos publicados en memorias de congresos.

1. **“Modelado de la separación de iones arseniato de una solución diluida mediante el proceso de electrodeionización”**. En el XXXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ, celebrado del 5 al 8 de mayo del 2015 en Cancún, Quintana Roo.
2. **“Investigación experimental del transporte de cloruros en el proceso híbrido de intercambio iónico y electrodiálisis”**. En el XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, celebrado del 3 al 6 de mayo del 2016 en Puerto Vallarta, Jalisco.
3. **“Investigación experimental del transporte de arseniatos en el proceso híbrido de intercambio iónico y electrodiálisis”**. En el XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, celebrado del 30 de mayo al 3 de junio del 2016 en Monterrey, Nuevo León.
4. **“Estudio electroquímico del transporte iónico a través de una membrana de intercambio aniónico”**. En el XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, celebrado del 30 de mayo al 3 de junio del 2016 en Monterrey, Nuevo León.
5. **“Electroregeneración de resinas de intercambio aniónico en un proceso de electrodeionización para remoción de arsénico”**. En el XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, celebrado del 1 al 4 de mayo del 2017 en Puerto Vallarta, Jal.
6. **“Modelo matemático de electrodeionización para la remoción de As(V)”**. En el XXXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, celebrado del 5 al 8 de junio del 2017 en Guanajuato, Gto.
7. **“Modelling the transport of ions and water dissociation in an electrodeionization process for As(V) removal”**, 11<sup>th</sup> European Symposium on Electrochemical Engineering, June 4-8, 2017. Prague, Czech Republic.

# CONTENIDO

<b>NOMENCLATURA</b>	<b>i</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>iii</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>v</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>vi</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
INTRODUCCIÓN	1
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>6</b>
ANTECEDENTES	6
2.1 El arsénico como contaminante del agua potable.	6
2.2 Procesos para remoción de arsénico disuelto en aguas de pozos para servicios municipales.	8
2.2.1 Procesos de precipitación. Coagulación-filtración.	10
2.2.2 Electrocoagulación (EC).	10
2.2.3 Ósmosis inversa (RO).	11
2.2.4 Intercambio iónico (IX).	11
2.2.5. Electrodialisis (ED).	13
2.3 Proceso híbrido de intercambio iónico/electrodialisis (IXED).	14
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>19</b>
<b>INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL DEL TRANSPORTE DE ARSENIATOS EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE UNA SOLUCIÓN DILUIDA CON EL PROCESO HÍBRIDO DE INTERCAMBIO IÓNICO/ELECTRODIÁLISIS.</b>	<b>19</b>
3.1 Descripción del sistema y celda de intercambio iónico/electrodialisis (IXED).	19
3.2 Metodología experimental.	21
3.3 Acondicionamiento de la resina y membranas de intercambio iónico.	21
3.4 Resultados y discusión.	21
3.5 Eficiencia de corriente.	30
3.6 Conclusiones.	31
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>33</b>
<b>MODELADO DE LOS PROCESOS DE INTERCAMBIO IÓNICO Y ELECTRODIÁLISIS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA.</b>	<b>33</b>

4.1 Estrategia para el desarrollo del modelo matemático del proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis.	33
4.2 Modelo matemático del proceso de intercambio iónico.	34
4.2.1 Formulación del modelo matemático	35
4.2.2 Transporte de los iones en la solución intersticial.	37
4.2.3 Transporte de iones en la resina (fase sólida).	38
4.2.4 Condiciones iniciales y frontera para la columna de intercambio iónico.	39
4.2.5 Modelado del proceso de intercambio iónico para el sistema $\text{As(V)}/\text{OH}^-$ .	40
4.2.6 Resultados y discusión.	42
4.2.7 Conclusiones.	44
4.3 Modelo matemático del proceso de electrodiálisis (ED).	45
4.3.1 Formulación del modelo matemático.	45
4.3.2 Transporte de iones en las soluciones diluida y concentrada.	46
4.3.3 Transporte de iones a través de las membranas de intercambio iónico.	47
4.3.4 Condiciones iniciales y frontera.	48
4.3.5 Modelado del proceso de electrodiálisis de una solución diluida de $\text{As(V)}$ .	49
4.3.6 Resultados y discusión.	51
4.3.7 Conclusiones.	55
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>57</b>
<b>MODELO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO/ELECTRODIÁLISIS PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA.</b>	<b>57</b>
5.1 Formulación del modelo matemático.	58
5.1.1 Transporte de iones en la fase líquida del compartimento SD.	61
5.1.2 Transporte de iones en la fase sólida del compartimento SD (lecho resina).	61
5.1.3 Transporte de iones en las membranas de intercambio aniónico (MA).	62
5.1.4 Transporte de iones en las soluciones CA y CC.	62
5.1.5 Condiciones iniciales y frontera.	63
5.2 Modelado de la remoción de As de una solución diluida mediante el proceso de intercambio iónico/electrodiálisis.	65
5.3 Resultados y discusión.	68
5.4 Análisis comparativo de resultados experimentales y modelado en la remoción de arsénico de una solución diluida con el proceso IXED.	72



5.5 Conclusiones	75
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>79</b>
DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO POR ESPETROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS (EAA-GH)	79
<b>ANEXO B</b>	<b>84</b>
DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IÓNICO DEL SISTEMA $As(V)/Cl^-$ EN UNA RESINA ANIÓNICA FUERTE	84
<b>REFERENCIAS</b>	<b>89</b>

## NOMENCLATURA

### Abreviaturas

CA	Compartimento anódico
CC	Compartimento catódico
EA	Enjuague ánodo
EC	Enjuague cátodo
ED	Proceso de electrodiálisis
EDI	Proceso de electrodeionización
IX	Proceso de intercambio iónico
IXED	Proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis
MA	Membrana aniónica
MB	Membrana bipolar
MC	Membrana catiónica
SD	Solución diluida de arsénico

### Letras romanas

$a_a$	Área específica de resina aniónica	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
$C_i$	Concentración molar de la especie $i$	$\text{mol m}^{-3}$
$C_{i0}$	Concentración inicial en la solución	$\text{mol m}^{-3}$
$C_{ia0}$	Concentración inicial en la resina	$\text{mol m}^{-3}$
$d_p$	Diámetro promedio esfera de resina	$\text{m}$
$D_i$	Coefficiente de difusión de la especie $i$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{axi}$	Coefficiente de dispersión axial de la especie $i$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D'_i$	Coefficiente de difusión de la especie $i$ en agua	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$Ec$	Espesor de compartimento	$\text{m}$
$i$	Vector flux de carga o densidad de corriente	$\text{C s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$J_D$	Factor de Chilton-Colburn	
$k_f$	Coefficiente de transferencia de masa (líquido)	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ $(\text{mol m}^{-3})^{-1}$
$K_f$	Coefficiente de transferencia de masa volumétrico (líquido)	$\text{s}^{-1}$
$K_B^A$	Constante de equilibrio de intercambio iónico	
$K_{XB}^A$	Coefficiente de selectividad en fracciones iónicas equivalentes	
$L$	Altura de columna o compartimento	$\text{m}$
$N_i$	Vector flux molar de la especie $i$ en la solución	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$N_{ia}$	Vector flux molar de la especie $i$ e la resina	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$N_{iM}$	Vector flux molar de la especie $i$ e la membrana	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$p$	Presión	$\text{Pa}$
$Re$	Número de Reynolds	
$R_i$	Rapidez de transferencia de especie $i$ (solución hacia resina)	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$
$R_{ia}$	Rapidez de transferencia de especie $i$ , (resina hacia solución)	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$
$Sc$	Número de Schmidt	

$t$	Tiempo	s
$T$	Temperatura	K
$\mathbf{u}$	Vector velocidad	$\text{m s}^{-1}$
$u_{m,i}$	Movilidad de la especie iónica $i$	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
$u_o$	Velocidad intersticial del fluido	$\text{m s}^{-1}$
$u_s$	Velocidad superficial del fluido	$\text{m s}^{-1}$
$X$	Fracción iónica equivalente en la solución	
$\tilde{X}$	Fracción iónica equivalente en la resina	
$z_i$	Carga de la especie $i$	

#### Letras griegas

$\beta$	Fracción área específica de resina para intercambio iónico	
$\varepsilon$	Fracción vacío	
$\kappa$	Permeabilidad del lecho de resina	
$\mu$	Viscosidad de solución	Pa s
$\rho$	Densidad de solución	$\text{kg m}^{-3}$
$\tau$	Tortuosidad del lecho de resina	
$\varphi$	Potencial eléctrico	V

#### Subíndices

$A$	Especie $A$
$B$	Especie $B$
$i$	Especie iónica
$i_a$	Especie $i$ en la resina
$i_e$	Especie $i$ en la interface por el lado del líquido en equilibrio con $i_{ae}$
$i_{ae}$	Especie $i$ en la interface por el lado de la resina en equilibrio con $i_e$

#### Constantes

$F$	Constante de Faraday	96,500 C Eq <sup>-1</sup>
$R$	Constante del gas ideal	8.3145 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

## RESUMEN

La Organización Mundial de la Salud clasifica al arsénico disuelto en las fuentes naturales de agua destinadas para consumo humano, como un elemento químico tóxico y carcinogénico; por tal razón, recomienda  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  como el nivel máximo de concentración de arsénico en el agua potable utilizada principalmente para beber. Alcanzar niveles de concentración de As tan bajos es un desafío para la tecnología, el cual se pretende superar en esta investigación. Para esto, se llevó a cabo un estudio experimental con soluciones sintéticas de As(V) en una celda de intercambio iónico/electrodiálisis con configuración aniónica a nivel laboratorio. La celda está conformada de cinco compartimentos, de los cuales el compartimento central se empaca con resina de intercambio aniónico y está delimitada por dos membranas de intercambio aniónico; dos compartimentos adyacentes al central delimitados por membranas catiónicas y dos compartimentos de enjuague para los electrodos. Con esta configuración de celda se aprovecha la electro-regeneración de la resina aniónica, con hidroxilos generados por la disociación de agua sobre la superficie de la membrana aniónica, al aplicar el potencial eléctrico. La experimentación con la celda se llevó a cabo a diferentes concentraciones iniciales de arsénico, en el intervalo de 2.1 a  $15 \text{ mg L}^{-1}$  y potenciales de celda entre 5 y 20 V. Los resultados obtenidos muestran que el proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis es capaz de remover arsénico de soluciones sintéticas hasta alcanzar concentraciones finales menores o igual a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , con eficiencias de corriente entre 8.2 y 47.7 % y consumos de energía entre 7.5 y 69.3 kW h por kg de arsénico removido.

Con la finalidad de investigar los principales mecanismos de transporte de los iones, a través de los diferentes medios que constituyen la celda de intercambio iónico/electrodiálisis, durante la remoción de arsénico de una solución diluida, se desarrolló el modelo matemático de este proceso híbrido en régimen transitorio. El modelo permite obtener la variación de concentración de As(V) en función del tiempo en las soluciones de los recipientes de recirculación de los tres compartimentos centrales, así como los perfiles de concentración y potencial en estos mismos compartimentos. El modelo predice adecuadamente los procesos de intercambio iónico y electrodiálisis, así como el transporte por migración a través de la resina y membranas de intercambio aniónico; sin embargo, como el modelo no incluye el proceso de disociación de agua, la resolución de éste se detiene cuando ya no existen suficientes iones transportadores de carga en el compartimento catódico, aproximadamente en dos tercios del tiempo requerido experimentalmente para abatir la concentración hasta  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  As.

## ABSTRACT

Arsenic has been classified by the World Health Organization as a toxic and carcinogenic chemical element present in water resources intended for human consumption. The recommended maximum level of arsenic concentration in drinking water for continuous ingestion is  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Obtaining such low level of As concentration is a technological challenge, which is intended to be overcome in this research. It is proposed in this work the use of the hybrid ion exchange/electrodialysis process for arsenic removal from water. Its objective is to lower the concentration of synthetic solutions of As(V) ions to values below the maximum limit ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$  As). So as to prove this method, experimentation with a 5-compartment cell was carried out: a central compartment filled with anion exchange resin and delimited by anion exchange membranes, two adjacent compartments with cationic membranes on the ends and two rinse compartments, one at each electrode. Ion exchange/electrodialysis process was performed as a batch wise operation by recirculating arsenic solutions through the central compartment and the two adjacent compartments. The As(V) ions in the solution are exchanged by  $\text{OH}^-$  in the resin which is regenerated with  $\text{OH}^-$  ions produced by water dissociation at the membrane-electrolyte interface, according to experimental changes in pH, conductivity and As concentration in each compartment. The obtained results show that ion exchange/electrodialysis is capable of removing arsenic from solutions at different concentrations ranging between 2.1 and  $15 \text{ mg L}^{-1}$  As, until reaching the final concentration  $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$  with a current efficiency between 8.2 and 47.7% and energy consumption between 7.5 and 63.9 kW h per kg of removed As(V).

The mathematical model for the batch wise operation was developed in order to investigate the transport phenomena of ionic species through several media that make up the ion exchange/electrodialysis cell, during arsenic removal from a dilute solution. With this model it is possible to obtain the arsenic concentration as a function of time in the solutions of the recirculating tanks. Besides, the concentration and electric potential profiles are obtained within the three central compartments of the cell. The model properly predicts the ion exchange and electrodialysis processes and also ion migration through resin and membranes. The water splitting at membrane-solution interface is not integrated in the model so the simulation stops approximately two-thirds of the time required experimentally to decrease As concentration up to  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ; this is due to depletion of ionic species in anodic compartment.

## HIPÓTESIS

Con un campo eléctrico aplicado entre los dos electrodos de la celda de intercambio iónico/electrodiálisis se promoverá la disociación de agua para generar hidroxilos que lleven a cabo la electro-regeneración de la resina de intercambio aniónico; también se promoverá el transporte por migración de los iones de arsénico en las soluciones, a través de la resina y membranas de intercambio aniónico, para remover arsénico de agua y obtener una solución con concentración de arsénico máxima de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , como producto. Este campo eléctrico suministrará la energía requerida para que los iones de arsénico venzan las resistencias que se oponen a su movimiento, con dirección hacia el ánodo, a través de los diferentes medios que conforman la celda.

### Preguntas de investigación:

1. ¿Es posible abatir la concentración de arsénico en una solución diluida hasta  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , empleando el proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis?
2. ¿Al aplicar el potencial eléctrico a la celda de intercambio iónico/electrodiálisis, es posible promover el fenómeno de disociación de agua en la interface membrana de intercambio aniónico-solución diluida, para que se pueda efectuar la electro-regeneración de la resina de intercambio aniónico, y con esto, llevar a cabo la remoción del arsénico.
3. ¿Mediante la experimentación con la celda de resina de intercambio aniónico electro-regenerada/electrodiálisis, es posible investigar y establecer los mecanismos de transporte de difusión, convección y migración; por los cuales, los iones de arseniato viajan a través de: soluciones, resina y membranas de intercambio iónico que conforman esta celda?
4. ¿Es posible predecir el comportamiento de la celda de resina de intercambio aniónico electro-regenerada/electrodiálisis, con el desarrollo de un modelo matemático que tome en cuenta los mecanismos de transporte de los iones por: difusión, convección y migración, de acuerdo a la ecuación de Nernst-Planck?

## OBJETIVOS

### Objetivo general:

Remover arsénico en forma de oxianiones de As(V) de agua, para abatir su concentración hasta el nivel máximo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  recomendado por la Organización Mundial de la Salud para agua potable; empleando el proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis con resina aniónica electro-regenerada por hidroxilos producidos durante la disociación de agua al aplicar el potencial eléctrico.

### Objetivos particulares:

- Diseñar y construir una celda de intercambio iónico/electrodiálisis y probarla experimentalmente.
- Probar una técnica analítica para cuantificar As a nivel de ppb.
- Establecer el efecto del potencial y concentración inicial de As(V) sobre la rapidez de remoción de arsénico.
- Analizar los mecanismos de transporte de iones en las soluciones, resina y membranas de intercambio iónico.
- Desarrollar un modelo para el intercambio de iones en un lecho de resina.
- Desarrollar un modelo de los mecanismos de transporte de iones en las soluciones y membranas de intercambio de aniones en una celda de electrodiálisis.
- Acoplar los modelos anteriores en un modelo del proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis.
- Comparar las estimaciones del modelo con los resultados experimentales y analizar los mecanismos presentes.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

El uso irracional y la contaminación acelerada del agua, causada principalmente por las actividades humanas, han obligado al hombre a perforar gran cantidad de pozos sobre la superficie terrestre con la finalidad de obtener agua para su uso doméstico o industrial. El agua extraída de los pozos profundos trae con ella metales pesados y diversas sales disueltas; entre ellas las de arsénico, como resultado de la disolución de los minerales existentes en el subsuelo al estar en contacto con el agua durante mucho tiempo.

En México se han reportado en algunos pozos de los estados de Sonora, Chihuahua, Coahuila, Durango, Nuevo León, Jalisco, Guanajuato, San Luis Potosí e Hidalgo, concentraciones de arsénico mayores a  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  (ver Fig. 1.1); como es el caso del municipio de Zimapán en el Edo. de Hidalgo [1,2]. La Tabla 1.1 muestra el análisis químico del agua de dos pozos: Pozo V y el Pozo de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo en el municipio de Zimapán, Hgo., México, en el periodo de febrero a octubre del 2003. El contenido de As es de  $330 \mu\text{g L}^{-1}$ , que estaba muy por arriba de los  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  permitidos por la Secretaría de Salud (año 2000, Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSAI-1994). Con concentraciones como la mencionada anteriormente y la experiencia de los daños físicos provocados a seres humanos y animales que han estado en contacto con estas aguas, obligan a los gobiernos y comunidades a buscar tratamientos del agua que disminuyan el contenido de arsénico y otros elementos tóxicos que ponen en riesgo la salud de los seres vivos.

Desafortunadamente en México se ha permitido que las empresas públicas o privadas para suministro de agua potable estén en el límite de los  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  permitidos por la Secretaría de Salud. El nueve de abril del 2014 en el periódico 24 Horas, aparece la siguiente nota: Bebemos el doble de arsénico recomendado por la Organización Mundial de la Salud. Esta nota es consecuencia de que el pasado ocho de abril del 2014 entró en vigor el Programa Nacional Hídrico 2014-2018, el cual define la disponibilidad, uso y aprovechamiento del agua, así como las estrategias, prioridades y políticas para lograr el equilibrio del desarrollo regional sustentable y avanzar en la gestión integrada de los recursos hídricos. En base al decreto por el cual se aprobó el programa, la SEMARNAT y las entidades paraestatales elaborarán sus respectivos planes y anteproyectos de presupuesto para llevar a cabo lo establecido por la política hídrica nacional.





**Fig. 1.1** Estados de la República Mexicana con concentraciones altas de arsénico.

**Tabla 1.1** Promedio (% desviación estándar relativa) de los análisis de caracterización del agua de los pozos Zimapán V y UAEH(febrero-octubre/03) [2].

Análisis	NOM	Pozo V	PUAEH
Cl <sub>2</sub> res (mg/l)	<1,5	<0,02	<0,02
Color UPC	<20	<5	2,50 (92,58)
Conductividad (mS/cm)	NN	0,477 (21,67)	0,69 (10,71)
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	<250	3,41 (3,36)	24,73 (40,22)
Dureza Ca (mg/l)	NN	161,00 (46,59)	102,26 (25,79)
Dureza Total (mg/l)	<500	295,03 (99,72)	207,07 (18,03)
HCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mg/l)	<300	323,39 (8,59)	112,65 (2,77)
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	<0,05	0,001 (0,0001)	<0,001
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	<10	0,16 (0,43)	2,11 (91,95)
Olor	Agradable	Agradable	Agradable
Oxígeno Disuelto (mg/l)	NN	ND	5,08 (24,18)
pH	6,5-8,5	7,40 (0,22)	8,13 (12,08)
Sabor	Agradable	Agradable	Agradable
SDT (mg/l)	<1000	244,47 (0,51)	511,14 (14,01)
ST (mg/l)	NN	307,33 (7,08)	552,95 (12,37)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	<400	47,42 (6,85)	114,09 (80,64)
Temperatura (°C)	NN	26,9 (3,41)	21,98 (8,07)
Turbidez (mUTN)	<5000	296 (2,90)	50,35 (87,28)
Al (µg/l)	<200	48 (0,80)	2,19 (54,35)
As (µg/l)	<25	330,00 (0,18)	4,36 (47,01)
Ba (µg/l)	<700	88 (0,06)	9,44 (16,40)
Ca <sup>+2</sup> (mg/l)	<0,005	44,92 (38,62)	17,69 (27,12)
Cd (µg/l)	<5	2 (0,004)	<2,085
Cr Total (µg/l)	<50	4 (0,004)	<0,219
Cu (µg/l)	<2000	11 (0,016)	<0,480
Fe (µg/l)	<300	260 (0,48)	79,01 (11,01)
Hg (µg/l)	<25	< 1	3,90 (2,68)
Σ <sup>+</sup> (mg/l)	NN	1,88 (2,20)	2,27 (30,73)
Mg <sup>+2</sup> (mg/l)	NN	10,51 (8,04)	9,22 (19,68)
Mn (µg/l)	<150	330 (0,37)	10,11 (57,18)
Na <sup>+</sup> (mg/l)	<200	6,65 (6,35)	7,06 (7,74)
Pb (µg/l)	<25	4 (0,01)	0,32 (29,24)
Zn (mg/l)	<5	0,06 (0,07)	4,08 (44,05)
Coliformes fecales (NMP/100 ml)	NN	Ausencia	Ausencia
Coliformes Totales (NMP/100 ml)	< 1,1	No detect	No detect
Mesófilos aerobios (UFC/ml)	< 100	No detect	No detect

NOM: Valores establecidos por la Norma Oficial Mexicana. NN: No Normado. Los valores entre paréntesis indican DER.

Además se resalta que tal programa contará con una inversión de entre 250 y 300 mil millones de pesos para realizar obras hídricas los próximos cuatro años, cuyo monto anual estará sujeto a la aprobación de la Cámara de Diputados al Presupuesto de Egresos de la Federación.

Así que la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) y la Secretaría de Salud enviaron su Anteproyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-250-SSAI-2014. Agua para uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua y requisitos sanitarios que deben cumplir los sistemas de abastecimiento de agua, públicos y privados, su control y vigilancia. Procedimiento sanitario de muestreo. En esta norma se indica que el límite máximo permisible para la concentración de arsénico en el agua potable será de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , tal como lo recomienda la OMS desde hace más de 20 años, y esta disposición se aplicará por igual a todos los organismos responsables de suministrar a la población agua para uso y consumo.

Lo anteriormente expuesto implica la modernización del proceso en las plantas potabilizadoras de agua de todo el país que no cumplan con los parámetros especificados. Además, en el Apéndice Normativo B del anteproyecto. “Guía de procesos para la potabilización del agua”, se listan los siguientes procesos para la remoción del arsénico: coagulación, osmosis inversa, nanofiltración, electrodiálisis, adsorción e intercambio iónico. El diseño o modernización de las plantas potabilizadoras de aguas va dirigido principalmente a la implementación de la ósmosis inversa en el proceso y no considera los procesos híbridos de electrocoagulación o intercambio iónico/electrodiálisis para la remoción de arsénico.

Por esta razón, en esta investigación se propone al proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis (IXED) como una alternativa para la remoción de arsénico de agua, con la capacidad de abatir la concentración de éste hasta valores de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  As; así recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como concentración límite máxima de arsénico en el agua para consumo humano [3].

El proceso IXED tiene ventajas importantes sobre el intercambio iónico (IX) y la electrodiálisis (ED) por separado: el proceso IXED, a diferencia del IX, es continuo y la regeneración de las resinas mediante la adición de químicos no es necesaria, ya que éstas son regeneradas electroquímicamente. Al empacar con resina el compartimento por donde fluye la solución a deionizar, la conductividad eléctrica aumenta debido a la alta acumulación de iones en la resina; en contraste con la ED, donde la conductividad va disminuyendo conforme se abate la concentración de iones en la solución.

A pesar de las ventajas de esta tecnología (IXED), hasta hoy, no se han entendido totalmente los mecanismos de transporte iónico, al aplicar el potencial eléctrico, a través de

los diferentes medios que constituyen la celda, y primordialmente en las interfaces: solución-resina, solución-membrana y resina-membrana.

Con la finalidad de analizar y entender estos mecanismos de transporte, paralelamente a la investigación experimental, se desarrolla el modelo matemático para la remoción de arsénico de agua mediante el proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis. En el desarrollo del modelo se considera que las especies iónicas se transportan por difusión, convección y migración en las soluciones; por difusión y migración, en la resina y membranas de intercambio iónico. El potencial de Donnan se utiliza para acoplar el transporte iónico a través de las interfaces solución-membrana y la continuidad de flux iónico se usa en las interfaces resina-membrana. En el Capítulo 4 se desarrollan independientemente los modelos matemáticos de los procesos de intercambio iónico y electrodiálisis, para posteriormente integrarlos constituyendo el proceso híbrido.

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

*En este capítulo se presentan brevemente los principios fundamentales de algunos de los procesos utilizados para remoción de As de agua de pozos; así como, sus ventajas y desventajas más importantes. También se presentan algunas de las aplicaciones del proceso híbrido de intercambio iónico/electrodialisis, mencionando algunas de las consideraciones realizadas por cada autor en la experimentación y el desarrollo de su modelo matemático.*

#### **2.1 El arsénico como contaminante del agua potable.**

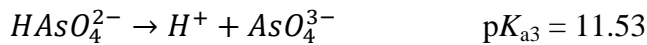
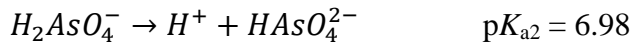
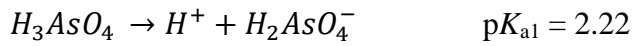
Como consecuencia de los efectos drásticos que ha demostrado tener el arsénico en la salud; algunos gobiernos e instituciones de investigación se han dedicado, desde los años 1950's a la fecha, a desarrollar métodos para la remoción de arsénico que sean eficientes, económica y ecológicamente sustentables, para obtener agua potable con concentraciones de As menores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  como nivel máximo de contaminante. Además, se investigan los métodos para que los efluentes con soluciones concentradas o lodos contaminados de arsénico, puedan ser tratados y no enviarlos directamente a los ríos.

Antes de mencionar los tratamientos de agua que actualmente son empleados para la remoción del As, se resumirán algunas propiedades químicas de éste. El arsénico es un metaloide que pertenece al grupo VA de la tabla periódica, existe en forma natural en las rocas, suelos, aguas, animales y plantas. Las principales especies del As en aguas naturales superficiales son los iones arseniatos (As (V), estado de oxidación pentavalente) debido al potencial redox alto y condiciones oxidantes, como se observa en la Fig. 2.1. En las aguas subterráneas predominan los iones arsenitos (As (III), estado de oxidación trivalente) que se encuentran en un medio reductor y potencial redox bajo. Principalmente, en el intervalo de pH de 6 a 8, la especie que predomina en aguas subterráneas es  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , la cual mediante la adición de un agente oxidante (cloro u ozono) da como productos las especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  que hacen posible la remoción del As disuelto en el agua.

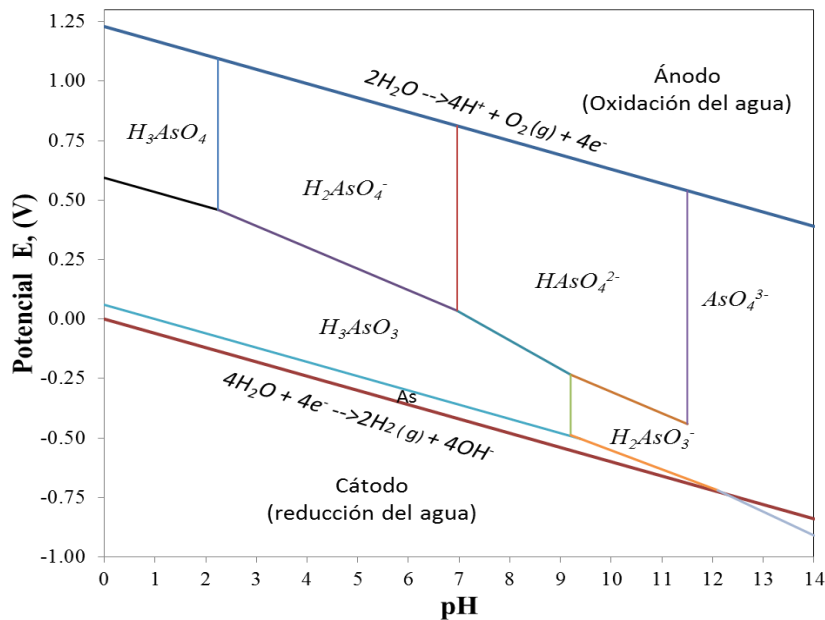
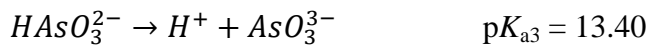
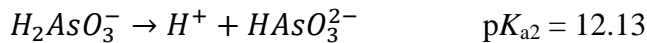
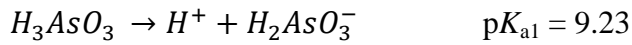
Basándose en las consideraciones del equilibrio termodinámico, el estado de óxido-reducción de las soluciones acuosas de As puede describirse mediante el parámetro termodinámico de potencial redox E (expresado en Volts); en la Fig. 2.1 se muestra la

distribución de especies del sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en función del potencial E y el pH. Esta gráfica (Diagrama de Pourbaix) se elaboró con base a la metodología de G. Charlot [4] y la ecuaciones termodinámicas de equilibrio para el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [5]. Las constantes de disociación para las especies de As en sus dos estados de oxidación V y III son las siguientes:

Ácido Arsénico/Arseniato:

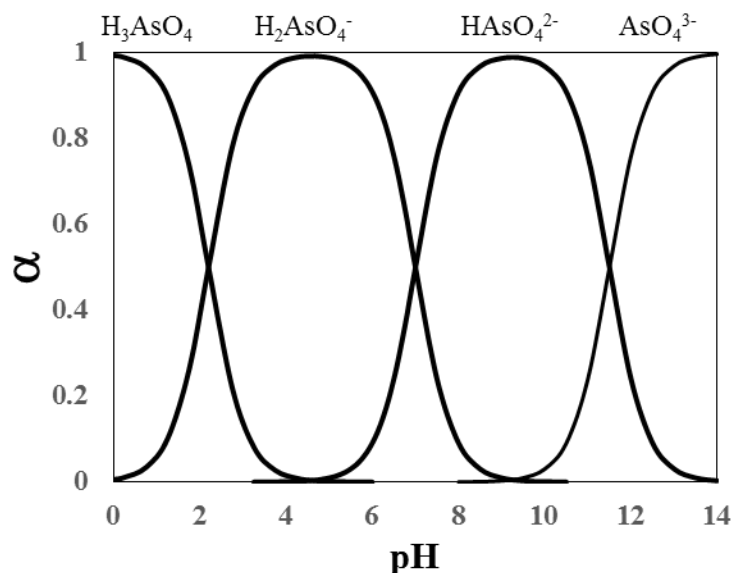


Ácido Arsenoso/Arsenito:



**Fig. 2.1** Gráfica E vs pH para la distribución de especies del sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Principalmente en el intervalo de las especies  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$ .

Se mencionó previamente que las especies  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$  están presentes en el agua cuando el pH está en el intervalo de 6 a 8 después de la oxidación de As(III). Para determinar las proporciones en que se encuentran estas especies, se elabora el diagrama de distribución de especies de As(V) en función del pH, tal como se muestra en la Fig. 2.2. Por ejemplo, cuando el pH de una solución de As(V) es de 6, la fracción que se tiene de la especie  $H_2AsO_4^-$  es aproximadamente 0.9 y para la especie  $HAsO_4^{2-}$  es 0.091.



**Fig. 2.2** Diagrama de distribución de especies de As(V) en función del pH.

## 2.2 Procesos para remoción de arsénico disuelto en aguas de pozos para servicios municipales.

Existen varios procesos para la remoción del arsénico: coagulación con aluminio o hierro, suavización, ósmosis inversa, adsorción sobre alúmina activada, intercambio iónico, electrodiálisis, ósmosis inversa y electrocoagulación. Estos procesos pueden englobarse en tres tipos: precipitación, adsorción y membrana. En la Tabla 2.2, se resumen algunos procesos empleados para remover el arsénico, indicando algunas ventajas y desventajas de cada uno.

**Tabla 2.2** Ventajas y desventajas de procesos investigados para remoción de arsénico.

Proceso	Ventajas	Desventajas
Coagulación-filtración [6–9]	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ES &gt; 90 % , pH &gt; 7, CAE 10.0 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></li> <li>2. Costos de instalación bajos.</li> <li>3. Maneja grandes volúmenes de agua</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Producción alta de lodos contaminados con químicos.</li> <li>2. Los lodos requieren tratamiento posterior.</li> </ol>
Electrocoagulación [10–12]	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ES &gt; 95 % , pH &gt; 7</li> <li>2. CAE &lt; 10.0 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Producción de lodos contaminados con químicos.</li> <li>2. Los lodos requieren tratamiento posterior.</li> </ol>
Ósmosis inversa [6–9,13]	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ES &gt; 95 %</li> <li>2. CAE 2.0 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Presiones de operación altas.</li> <li>2. Costos de inversión altos.</li> </ol>
Nanofiltración [6–9,14]	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ES &gt; 95 %</li> <li>2. CAE 2.0 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Presiones de operación altas.</li> <li>2. Costos de inversión altos.</li> </ol>
Intercambio Iónico [6-9,15-21]	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ES &gt; 95 % , pH 6-8</li> <li>2. CAE 2.0 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Proceso no continuo.</li> <li>2. Requiere regeneración de la resina.</li> <li>3. Consumo alto de agua deionizada.</li> </ol>
Electrodialisis [6-9]	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ES &gt; 95 % , pH 7-9</li> <li>2. CAE 3.0 <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Consumo de energía alto.</li> <li>2. Baja conductividad.</li> <li>3. Costos altos de operación.</li> </ol>

ES Eficiencia de Separación

CAE Concentración de As en el Efluente



### 2.2.1 Procesos de precipitación. Coagulación-filtración.

En los procesos empleados actualmente es difícil separar al arsénico en su estado de oxidación trivalente (As III), por eso se requiere cambiar al As a su estado de oxidación pentavalente (As V). Dentro de la precipitación, la tecnología más empleada para la remoción del arsénico es la coagulación-filtración, que aprovecha la insolubilidad de ciertos compuestos inorgánicos del As, i. e., arseniato de calcio, arseniato férrico, etc. Las sales empleadas comúnmente como agentes coagulantes son el sulfato de aluminio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) y el cloruro férrico ( $FeCl_3$ ). La remoción de As es más efectiva cuando el cloro es utilizado como agente oxidante en el proceso de precipitación con sulfato de aluminio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), y alcanza hasta el 90 % de As removido, si el pH es de 7 o menor. En este proceso, la remoción de As es muy baja cuando no se emplea cloro, aproximadamente 10 %. Las sales de hierro son mejores agentes para la remoción de As, alcanzando hasta el 95 % cuando se emplea cloro como agente oxidante, y 50 % cuando no se utiliza cloro [6].

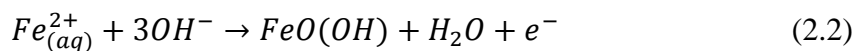
### 2.2.2 Electrocoagulación (EC).

A principios del siglo XX (ca. 1906) A. E. Dietrich empleó el método de electrocoagulación (EC), para separar metales pesados, sólidos suspendidos y otros contaminantes del agua. El proceso de EC consiste en generar el agente coagulante en el mismo reactor; como resultado del flujo de electricidad a través de una solución acuosa en la cual se sumergen los electrodos de Fe o Al. La generación de los cationes metálicos se lleva a cabo en el ánodo, mientras que en el cátodo se produce  $H_2$  (gas) y liberación de iones  $OH^-$  [10–12].

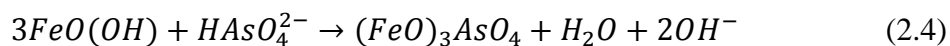
En el caso de la disolución del electrodo de hierro (ánodo) se producen los cationes ferrosos,



que rápidamente se oxidan al ion férrico e hidrolizan para formar la goetita,



Las ecuaciones (2.3) y (2.4) representan las reacciones en las cuales los arseniatos desplazan al grupo hidroxilo de  $FeO(OH)$  y permiten remover al arsénico.



De las ecuaciones anteriores puede observarse que son parámetros importantes en la electrocoagulación para la remoción del As: la concentración inicial, el material de los electrodos, el potencial eléctrico aplicado, el pH, intensidad iónica de la solución y el tiempo.

En el proceso de electrocoagulación se obtienen concentraciones de As residual menores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , pero tiene la desventaja de producir lodos contaminados de As y otros químicos, que no pueden ser enviados al ambiente.

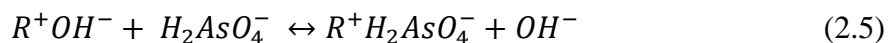
### 2.2.3 Ósmosis inversa (RO).

El desarrollo de la tecnología de las membranas ha permitido que el proceso de ósmosis inversa sea efectivo para la remoción de arsénico inorgánico (As (V)) en aguas de pozos, tanto que el agua potable obtenida del proceso, puede alcanzar concentraciones de As menores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . En los años 1980's la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica (US EPA) reportó que una planta piloto había removido hasta el 99% de As(V), fue entonces cuando este proceso adquirió importancia y se han realizado varias investigaciones para la producción de agua potable. Robert Y. Ning [13] cita algunas de las investigaciones para la remoción del arsénico empleando la ósmosis inversa. Cabe mencionar que en la modernización de las plantas potabilizadoras existentes en toda la República Mexicana (COFEPRIS), la ósmosis inversa es el proceso recomendado para la remoción de arsénico de las aguas provenientes de pozos profundos.

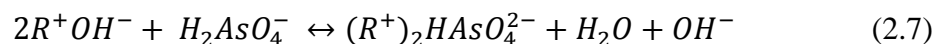
Aun cuando la ósmosis inversa tiene ventajas sobre los procesos antes mencionados, tiene las desventajas como: el alto costo de operación y el efluente líquido con concentraciones altas de sustancias tóxicas.

### 2.2.4 Intercambio iónico (IX).

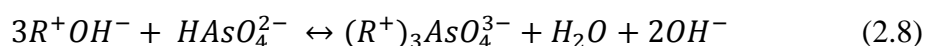
La remoción del arsénico se ha llevado a cabo empleando resinas de intercambio iónico base fuerte, en forma de cloruro; comúnmente de matriz polimérica (poliestireno entrecruzado con divinilbenceno), y se han obtenido concentraciones de As inferiores al límite máximo ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) recomendado por la OMS. En este proceso los aniones de los contaminantes se intercambian por los aniones de la resina, de acuerdo a las siguientes reacciones de intercambio iónico simple de la especie monovalente ( $H_2AsO_4^-$ ) y divalente ( $HAsO_4^{2-}$ ) [15–20]:



donde  $R^+OH^-$  representa un sitio de intercambio aniónico en la resina. Adicionalmente, la reacción de intercambio con la conversión simultánea de anión monovalente a divalente con la pérdida de un  $H^+$  puede ocurrir, de acuerdo a la ecuación (2.7):

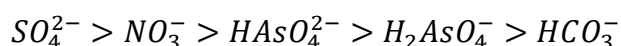


El anión trivalente puede ser formado de manera análoga a partir del anión divalente.



Las resinas de este tipo tienen una selectividad mayor por el anión divalente ( $HASO_4^{2-}$ ) que por el anión monovalente ( $H_2AsO_4^-$ ), así que el proceso para la remoción de arsénico es más eficiente si se mantiene un pH en el cual predomine el anión divalente. La regeneración de la resina es más eficiente cuando se emplea una solución de  $NaOH$ , entonces el anión arseniato intercambiado se transforman en ácido arsénico en la solución.

Cuando el agua contiene aniones tales como los sulfatos, nitratos y cloruros en concentraciones considerablemente altas, existe una competencia en la reacción de intercambio aniónico entre estos aniones y el anión de la resina, de tal forma que la eficiencia de la remoción del As disminuye. Para una resina fuertemente básica se tiene la siguiente selectividad:



aun cuando existe una interferencia fuerte por parte de los sulfatos y los nitratos, la remoción de los arseniatos es posible, si la concentración del anión sulfato está por debajo de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  [21].

Con la finalidad de disminuir el costo de inversión en una planta para remoción de As con resina de intercambio aniónico (e. g., IRA 400 de Rohm & Haas) se realizaron investigaciones en las cuales se empleó la zeolita natural modificada como adsorbente, obteniéndose concentraciones de arsénico en el agua potable menores de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  [19].

Dos de las desventajas intrínsecas en el intercambio aniónico son: primera, cuando la resina se ha saturado requiere de la regeneración con ácido o base, y segunda, el enjuague de la resina utiliza una gran cantidad de agua de muy buena calidad.

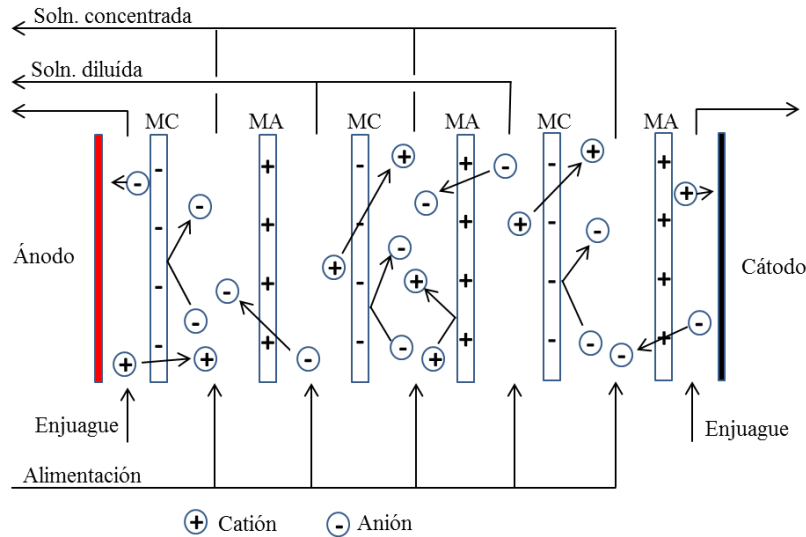
### 2.2.5. Electrodialisis (ED).

La electrodialisis es un proceso de separación de iones, los cuales son transportados por la influencia de un campo eléctrico, desde una solución diluida a una solución concentrada, pasando a través de una membrana de intercambio iónico, tal como se muestra en la Fig. 2.3.

En 1940 se reportaron las primeras investigaciones sobre el desalado de agua con bajas concentraciones de sales empleando el fenómeno de electrodialisis con membranas de intercambio iónico que resultó ser un paso motivante en el desarrollo tecnológico de éstas [22–24]. Posteriormente, las membranas de intercambio iónico evolucionaron rápidamente de la aplicación en laboratorio al uso industrial para la producción de agua potable a partir de agua de río o de mar.

La electrodialisis no se ha empleado objetivamente para la remoción de arsénico, sino más bien para la producción de agua ultrapura en pequeños volúmenes, que es utilizada por ejemplo, en la industria farmacéutica y la electrónica. La electrodialisis está económicamente en desventaja con respecto a otros procesos de remoción de arsénico, tal como se resume en la Tabla 2.2. Conforme la concentración de los iones disminuye, la resistencia de la solución aumenta, lo cual requiere que se aplique un potencial eléctrico mayor entre los electrodos, y esto implica mayor consumo de energía.

A continuación, se muestra en la Fig. 2.3 el arreglo típico de una celda de electrodialisis, la cual está constituida por los dos electrodos, los compartimentos de enjuague de los electrodos, y el arreglo alternado de membrana catiónica-membrana aniónica que forman los compartimentos por los cuales se alimenta la solución a tratar. En la Fig. 2.3 se denomina como solución diluida, a la corriente que pierde iones en el proceso de electrodialisis, al aplicar una diferencia de potencial eléctrico a la celda. Y se identifica como solución concentrada, a la corriente que gana iones. Los aniones viajan en dirección al ánodo sólo a través de las membranas aniónicas y los cationes viajan en dirección al cátodo a través de las membranas catiónicas.

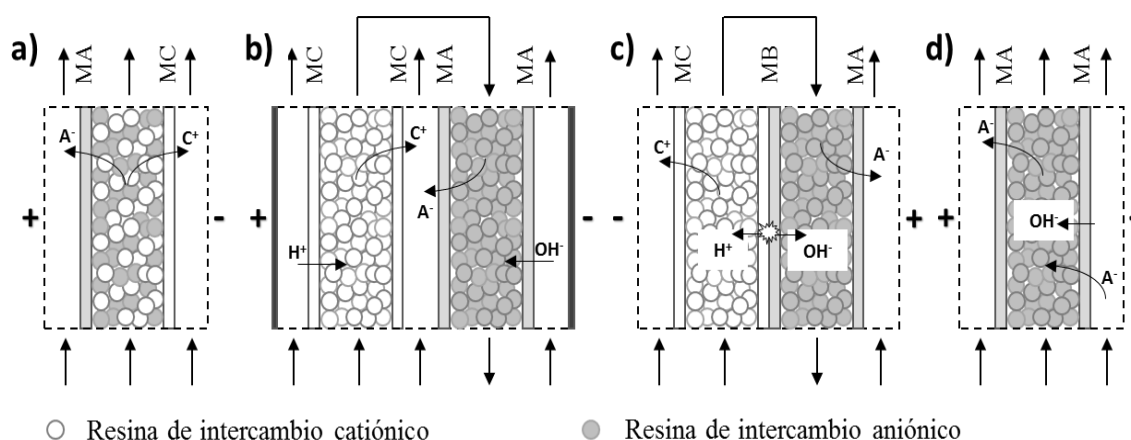


**Fig. 2.3** Arreglo típico del proceso de electrodiálisis para potabilización de agua [22].  
Membrana Catiónica (MC) y Membrana Aniónica (MA).

### 2.3 Proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis (IXED).

El proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis puede llevarse cabo con dos propósitos: primero para remover cationes y aniones del agua, proceso conocido como electrodeionización (EDI) y el segundo para remover sólo cationes o aniones. Las celdas utilizadas pueden tener diferentes configuraciones, tal como se presentan en la Fig. 2.4. En el caso convencional de EDI, el compartimento de la solución diluida de la celda de electrodiálisis es empacado con un lecho mezclado de resinas de intercambio catiónico y aniónico (Fig. 2.4a), donde los iones de la solución son removidos y el efluente alcanza un nivel de deionización especificado. Otra configuración empleada en EDI son los lechos separados de resinas catiónica y aniónica (Fig. 2.4b): en el primer lecho los cationes de la solución, por ejemplo  $Na^+$ , son intercambiados por los iones de la resina catiónica,  $H^+$ , así que se mantiene la condición de electroneutralidad en la solución; y cuando ésta pasa a través del segundo lecho intercambia los aniones,  $Cl^-$  por ejemplo, por los iones de la resina aniónica,  $OH^-$ , entonces es aquí cuando la electrodeionización de la solución es llevada a cabo; esto es, remoción de aniones y cationes. La tercera configuración mostrada en la Fig. 2.4c propone el uso de lechos, catiónico y aniónico, separados por una membrana bipolar en la cual se produce la disociación de agua y permite la regeneración de las resinas. La configuración de lecho simple, catiónico o aniónico delimitado por dos membranas con la misma funcionalidad que la resina del lecho, ha sido utilizada por algunos investigadores (Fig. 2.4d). Esta configuración funciona como una etapa de la EDI con lechos separados, donde sólo se intercambian los cationes o aniones de la solución por iones de la resina.

El proceso IXED tiene ventajas importantes sobre el intercambio iónico (IX) y la electrodiálisis (ED) por separado: el proceso IXED es continuo y la regeneración de las resinas con la adición de químicos no es necesaria, como en el caso del IX, ya que éstas son regeneradas electroquímicamente; al empacar el compartimento de solución diluida con resina, la conductividad eléctrica aumenta debido a la acumulación de iones en la misma en contraste con la ED donde la conductividad disminuye con el consiguiente aumento en el consumo de energía. El proceso IXED tiene la desventaja de manejar pequeños volúmenes de agua y concentraciones de electrolitos bajas, así que se coloca en serie después de la desmineralización u ósmosis inversa para producir agua ultrapura [22].



**Fig. 2.4** Diferentes configuraciones de celdas de intercambio iónico/electrodiálisis. a) EDI con lecho mezclado (EDI-LM), b) EDI con dos lechos separados (EDI-LS), c) EDI con lechos separados por una membrana bipolar, y d) resina y membranas de intercambio aniónico (IXED) [22].

El proceso IXED tuvo un desarrollo tecnológico paralelo a los procesos de intercambio iónico y electrodiálisis, pues a principios de los años 1950's se llevaron a cabo las primeras investigaciones para aplicar este proceso a nivel industrial en la purificación de agua (EDI) y en recuperación de metales pesados. A continuación, se describen los puntos sobresalientes de algunas investigaciones.

Korngold [25] empacó resina de intercambio iónico entre las membranas permselectivas de una unidad de electrodiálisis a nivel laboratorio, descubriendo que el efecto de polarización disminuía considerablemente y la eficiencia eléctrica aumentaba; aun cuando los flujos de solución fueran bajos. Experimentó con diferentes tipos de resinas introduciéndolas en los compartimientos de las soluciones diluidas y/o las soluciones concentradas, con el objetivo de caracterizar la unidad. En esta época se publicaron algunos de los primeros artículos sobre EDI describiendo el proceso mediante los mecanismos de transporte de masa, i.e., convección, difusión y migración bajo la influencia de un campo eléctrico.

Durante los años 1990's se realizaron varias investigaciones con la finalidad de llevar la EDI a un nivel industrial, ya que este es un proceso con operación continua y mantenimiento mínimo. Verbeek [26] propuso el modelo matemático de una configuración similar a la Fig. 2.4b, sin compartimientos de enjuague de electrodos, para modelar y predecir el comportamiento de intercambio iónico y la regeneración electroquímica en una celda de EDI para la purificación de agua. Este modelo lo aplicó a un elemento diferencial de volumen, estipulando que en la fase líquida el transporte de masa es debido principalmente a la convección, por lo tanto puede despreciarse la dispersión axial a causa de la alta velocidad del líquido. El intercambio iónico lo planteó mediante el flux interfacial, controlado por el transporte iónico a través de la película (fase líquida), debido a los gradientes de concentración y de potencial eléctrico existentes en el espesor de ésta. Las concentraciones de las especies iónicas en las fases líquida y sólida fueron acopladas con el equilibrio a la interface. El flux iónico en la fase sólida lo consideró sólo por migración debido al potencial de celda aplicado.

Spoor [27] aprovechó la ventaja de la regeneración electroquímica de la resina de intercambio iónico en un campo eléctrico, que permitía la remoción continua de los iones metálicos de  $Ni^{2+}$ . El objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente los perfiles de concentración y potencial a lo ancho del lecho de resina de intercambio catiónico, saturada inicialmente con iones de  $Ni^{2+}$ , y los resultados fueron comparados con los obtenidos por el modelo matemático desarrollado en una dimensión. En la celda IXED (ver Fig. 2.4d) con arreglo de tres compartimientos separados por membranas de intercambio catiónico, el compartimiento central fue empacado con resina de intercambio catiónico fuerte. En cada experimento se utilizó resina a un porcentaje de entrelazado: 2, 4 y 8%. Con el propósito de determinar la velocidad de migración de los iones de  $Ni^{2+}$  a través de la resina de intercambio catiónico, fue variándose el ancho del lecho, la concentración inicial de  $Ni^{2+}$  en la resina y la concentración de los electrolitos en los compartimientos del ánodo y del cátodo. En este trabajo el autor consideró para su modelo matemático, el transporte de los iones de  $Ni^{2+}$  a través de las partículas de resina por difusión y migración, despreciando el transporte por convección. El modelo no incluyó el intercambio iónico entre la solución y la resina, y tampoco el transporte de iones a través de las membranas. La electrólisis del

agua ocurre en los dos compartimentos externos: para el caso de remoción de  $Ni^{2+}$ , el  $H^+$  producido en el ánodo migra hacia el lecho de resina regenerándola continuamente.

Mahmoud [28,29] investigó experimentalmente y modeló el proceso continuo IXED para la remoción de iones  $Cu^{2+}$  de soluciones diluidas, con una configuración de celda similar a la de Spoor, con regeneración electroquímica de la resina catiónica inicialmente en forma-Cu. La parte experimental para la remoción de cobre se realizó variando la densidad de corriente y el grado de entrecruzamiento de la resina: 2, 4 y 8 %. El lecho de resina se modeló como una serie de reactores agitados continuos, donde la acumulación de iones  $Cu^{2+}$  en la resina se despreció; el flux iónico por difusión hacia las soluciones de los compartimentos del ánodo y el cátodo consideró las concentraciones de  $Cu^{2+}$  constantes; el flux por migración a través de la resina fue calculado usando un coeficiente de transferencia de masa global desde el lecho de resina hasta el seno de la solución del compartimento externo. Los compartimentos externos fueron modelados como reactores por lotes.

Kurup [30] aplicó su modelo matemático en 2D al proceso continuo de EDI de agua con tres cationes  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $Ca^{2+}$  (lecho mixto, ver Fig. 2.4a). El transporte de iones en la fase líquida (solución diluida) del compartimento con lecho de resina es principalmente por convección, despreciando la dispersión axial y migración. La corriente eléctrica, en este mismo compartimento, es a través de la resina (migración). El intercambio iónico está controlado por la difusión a través de la película de líquido. Al igual que en las investigaciones mencionadas previamente, las concentraciones en la película líquida y la superficie de la resina están acopladas por la relación de equilibrio de intercambio iónico.

Jun Lu [31,32] propuso su modelo matemático del proceso continuo de EDI en 2D, para la purificación de agua, con una configuración de celda de lecho simple (resina catiónica) entre dos membranas: una aniónica y la otra catiónica, análoga a la mostrada en la Fig. 2.4d. El transporte iónico en los diferentes medios que constituyen la celda de EDI lo planteó con la ecuación de Nernst-Planck. En el modelo consideró los siguientes criterios:

1. Se mantiene la continuidad del flux iónico y la densidad de corriente en las fronteras internas, incluyendo el transporte de  $H^+$  y  $OH^-$  que son producto de la disociación de agua en las superficies de las membranas, en contacto con la solución diluida del compartimento con lecho de resina.

2. La electro-regeneración de la resina catiónica se efectúa con los protones producidos por esta disociación de agua.

3. Las concentraciones en la película líquida y la superficie de la resina están acopladas por la relación de equilibrio de intercambio iónico.



4. Las concentraciones de las especies iónicas en las interfaces solución-membrana están acopladas por el potencial de Donnan.

Las pruebas con el proceso híbrido IXED han sido primordialmente experimentales, las cuales han servido para el desarrollo de los modelos matemáticos, como los mencionados previamente, con la finalidad de establecer los mecanismos complejos por los cuales se transportan los iones en las resinas y membranas de intercambio iónico, y sobre todo en las interfaces resina-membrana y solución-membrana, donde todavía existe incertidumbre del cómo se transportan los iones.

La investigación que presenta esta tesis propone al proceso híbrido de intercambio iónico/electrodialisis con la configuración aniónica de lecho simple de la Fig. 2.4d, como una alternativa para la remoción de As, llevándose a cabo mediante el estudio experimental del transporte de iones arseniato en este proceso (Capítulo 3) y el modelado matemático del mismo (Capítulo 5).

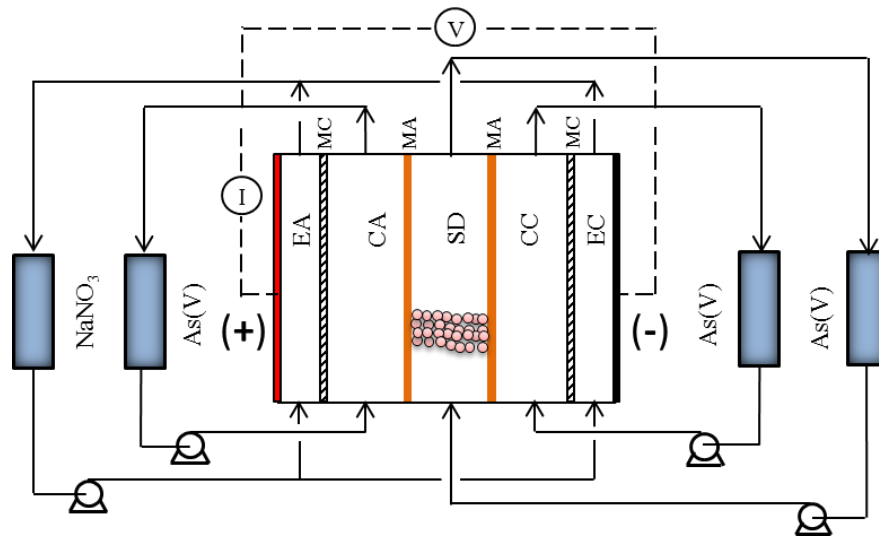
## CAPÍTULO 3

### **INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL DEL TRANSPORTE DE ARSENIATOS EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE UNA SOLUCIÓN DILUIDA CON EL PROCESO HÍBRIDO DE INTERCAMBIO IÓNICO/ELECTRODIÁLISIS.**

*Con la finalidad de investigar experimentalmente los mecanismos (difusión, convección y migración) por los cuales se transportan los iones arseniato a través de las soluciones, resina y membranas que conforman la celda de intercambio iónico/electrodiálisis construida a nivel laboratorio, se realizaron experimentos para la remoción de arsénico de soluciones diluidas, variando las concentraciones de arsénico en las soluciones alimentadas y el potencial eléctrico aplicado a la celda.*

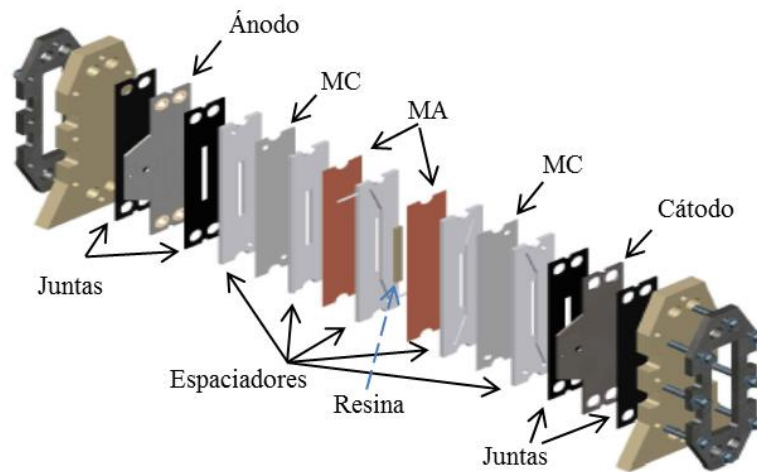
#### **3.1 Descripción del sistema y celda de intercambio iónico/electrodiálisis (IXED).**

Para llevar a cabo la investigación experimental se diseñó y construyó el sistema de intercambio iónico/electrodiálisis con configuración aniónica que se muestra en la Fig. 3.1. Este sistema está constituido por la celda de IXED, cuatro recipientes de recirculación, en los cuales se tomaron las muestras para determinar concentración de As, pH y conductividad (3.8 L), cuatro bombas centrífugas Iwaki, una fuente de poder BK PRECISION, un multímetro Agilent 34401A y tres medidores de pH/conductivity/TDS OAKTON 300. La celda consta de cinco compartimientos, los cuales están delimitados por dos membranas de intercambio catiónico (MC) Nafion 117, dos membranas de intercambio aniónico (MA) Neosepta AMX, un electrodo de Ti/Pt como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo. Para simplificar la descripción de la celda, los compartimientos se designan como: EA enjuague ánodo, CA compartimento anódico, SD solución diluida de arsénico, en el cual se empacan 6 g de la resina de intercambio aniónico Lewatit M-500 en forma arseniato/hidroxilo, CC compartimento catódico y EC enjuague cátodo.



**Fig. 3.1** Sistema de IXED utilizado para la remoción de arsénico.

En la Fig. 3.2 se muestran las partes que conforman la celda de IXED del tipo prensa (FM-01). A la izquierda se tiene el ánodo de titanio platinado (Ti/Pt) entre dos juntas de neopreno, después el arreglo alternado de espaciadores de polipropileno (con canales que forman los compartimentos por los cuales fluyen las soluciones), membranas catiónicas y aniónicas; y a la derecha, el cátodo de acero inoxidable entre juntas de neopreno.



**Figura 3.2** Arreglo de las partes de la celda de IXED.

Los espesores para los espaciadores EA y EC son de 3 mm, y de 6 mm para los espaciadores CA, SD y CC. El ancho y altura de los compartimentos son de 10 y 100 mm, respectivamente. La superficie de las membranas por la cual se lleva a cabo la transferencia de los aniones y cationes de un compartimiento a otro, tiene un área de  $0.001 \text{ m}^2$ .

### 3.2 Metodología experimental.

Se realizaron nueve experimentos en estado transitorio, en los cuales se alimentaron 140 mL min<sup>-1</sup> de solución 0.1 M NaNO<sub>3</sub> para cada compartimento de enjuague, EA y EC; 230 mL min<sup>-1</sup> de solución de As, en cada compartimento CA y CC; y 30 mL min<sup>-1</sup> de solución de As en el compartimento SD. En la Tabla 3.1 se muestran las concentraciones iniciales de As en la solución SD (que fueron iguales para las soluciones CA y CC pero en recipientes independientes), el potencial eléctrico y densidad de corriente que se aplicó a la celda en cada experimento. Durante la experimentación se recircularon los efluentes de los cinco compartimientos y se tomaron muestras de los recipientes de las soluciones CA, CC y SD, a intervalos de tiempo establecidos, determinando la concentración de arseniatos. El pH y conductividad de estas soluciones se midió localmente en sus recipientes a los mismos tiempos.

La determinación de la concentración de arsénico en las soluciones se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN SpectrAA 800 con módulo generador de hidruros modelo VGA 77 y lámpara de cátodo hueco Varian No. Serie 5C958. Para la reducción del As(V) a As(III) se usaron soluciones 1% KI y 10 M HCl. Para la formación de H<sub>3</sub>As se empleó solución 0.6% NaBH<sub>4</sub> en 0.5% NaOH (ver Anexo A).

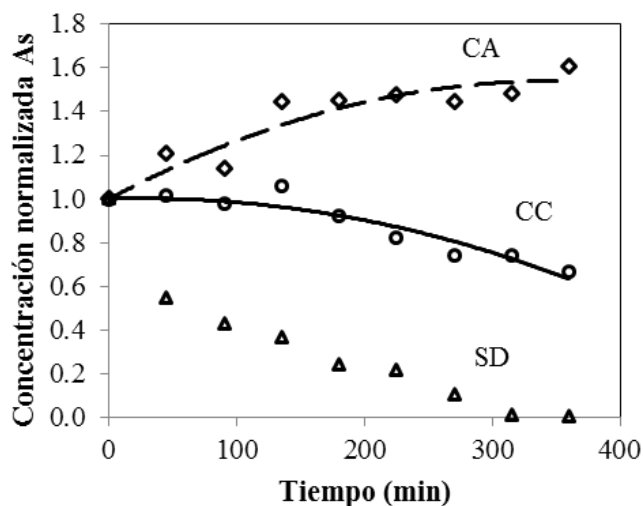
### 3.3 Acondicionamiento de la resina y membranas de intercambio iónico.

La resina de intercambio aniónico Lewatit M-500 se acondicionó colocando 6.5 g de ésta en 25 mL de solución 1 N NaOH y se mantuvo en agitación durante 1 h. La resina se separó por filtración, se enjuagó con agua deionizada y se secó durante 8 h a 60 C. Posteriormente, se colocó la resina en 100 mL de solución 15 ppm As y se mantuvo en agitación durante 1 h, después se filtró y se empacó en la celda de IXED. Ya empacada la resina en el compartimento SD (Fig. 3.1), se trató recirculando 4 L de solución 15 ppm As con flujo de 30 mL min<sup>-1</sup> durante 8.5 h. Las membranas de intercambio aniónico y catiónico se sumergieron en soluciones 0.1 M NaOH y 0.1 M HCl, respectivamente, durante 24 h y antes de instalarlas en la celda de IXED se enjuagaron con agua deionizada.

### 3.4 Resultados y discusión.

La Fig. 3.3 muestra los cambios de concentración de As en función del tiempo, obtenidos en los tanques de recirculación de las soluciones CC, SD y CA, con concentración inicial de 13.3 mg L<sup>-1</sup> As y pH de 7.3, durante el IXED a 15 V. Claramente se advierte que los oxi-aniones de arsénico son removidos de la solución en el compartimento CC (sin resina), hacia la membrana aniónica debido principalmente al

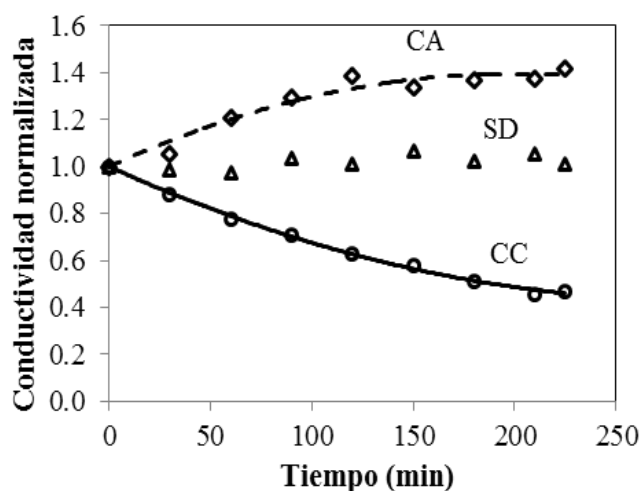
transporte promovido por la aplicación del campo eléctrico. El proceso es similar al transporte de iones que ocurre en celdas de electrodiálisis. Asimismo, los aniones de As son removidos de la solución del compartimento SD; sin embargo, el proceso es distinto al del compartimento CC, debido a la presencia de la resina, lo que produce un mayor descenso de concentración de As. Esto demuestra la mayor capacidad del compartimento lleno de resina (proceso IXED) en comparación con el compartimento sin resina (proceso ED) para remover oxi-aniones de As.



**Fig. 3.3** Concentración normalizada de As, relativa a la concentración inicial  $C_0$ , para las soluciones CA, SD y CC durante el IXED a 15 V y  $C_0 = 13.3 \text{ mg L}^{-1}$  As (las líneas muestran únicamente la tendencia de los datos experimentales).

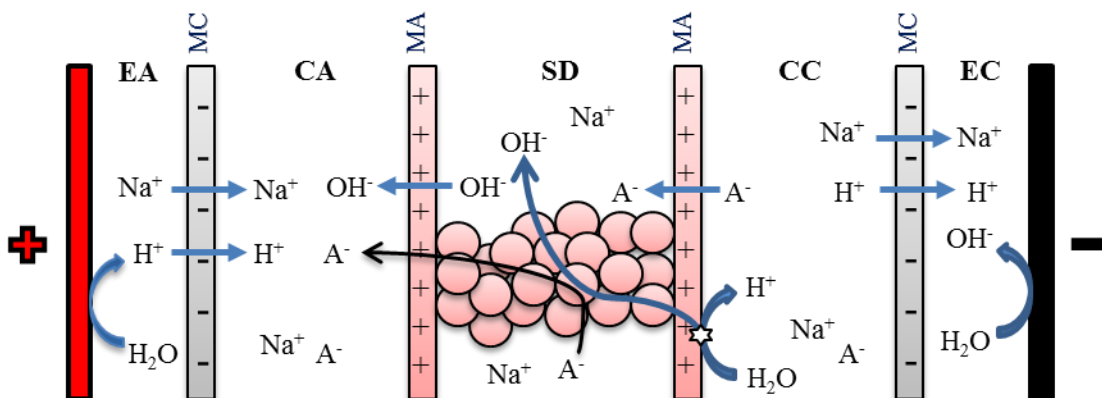
El arsénico proveniente de ambos compartimentos, CC y SD, son transferidos a la solución del compartimento CA aumentando la concentración de As en la solución del tanque de recirculación (línea discontinua). La diferencia entre los mecanismos que tienen lugar en los compartimentos CC y SD para eliminar As, se ve reflejada en los cambios de conductividad mostrados en la Fig. 3.4. La conductividad del electrolito del compartimento SD se mantiene casi constante indicando que la concentración iónica no cambia apreciablemente, debido a que la disminución de iones de arsénico es compensada por la adición de otros iones en un proceso de intercambio iónico con la resina. Los iones presentes en la resina aniónica son los de As(V) e hidroxilos, los primeros provenientes del compartimento CC y de la solución alimentada al compartimento SD; los segundos de la disociación del agua que ocurre en la interface membrana-electrolito del lado del compartimento CC. La regeneración de la resina mediante estos iones  $OH^-$  permite explicar el intercambio aniónico arseniato/hidroxilo en la resina y la disminución de la concentración de arsénico en el compartimento SD, tomando en cuenta que la resina está inicialmente equilibrada con iones As(V). Entonces, el leve aumento en la conductividad

de la solución SD es explicado por el intercambio de iones  $\text{As(V)}$  por iones  $\text{OH}^-$  (ecuaciones 2.5-2.7), cuya movilidad iónica es mayor.



**Fig. 3.4** Variación de la conductividad (normalizada), relativa a la conductividad inicial, para las soluciones CA, SD y CC durante el IXED a 15 V y  $C_0 = 13.3 \text{ mg L}^{-1} \text{ As}$  (las líneas muestran únicamente la tendencia de los datos experimentales).

Por otro lado, la conductividad del líquido del compartimento CC disminuye debido a que el anión arseniato y el catión  $\text{Na}^+$  son removidos a través de las membranas aniónica y catiónica, respectivamente, por los mecanismos de transporte de difusión, migración y convección presentes en ED. Los iones de  $\text{As(V)}$  y  $\text{Na}^+$  son transportados por difusión y migración a través de las membranas aniónica y catiónica, respectivamente, al líquido del compartimento CA aumentando la concentración iónica y la conductividad (línea discontinua, Fig. 3.4). La Fig. 3.5 ilustra el movimiento de los iones presentes en cada compartimento de la celda y la zona donde se generan iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  debido a la disociación del agua (interface membrana aniónica-electrolito del compartimento CC), siendo ésta la fuente de iones  $\text{OH}^-$  para la regeneración de la resina. El intercambio de aniones  $\text{As(V)}$  por  $\text{OH}^-$  que se lleva a cabo en la resina depende de la especie de  $\text{As(V)}$  que predomina. A la condición inicial de  $\text{pH} \approx 7$  para la solución de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  a  $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ As}$ , las especies monovalente,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , y divalente,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , están distribuidas al 50% de acuerdo al diagrama de distribución de especies (ver Sección 2.2.4, Capítulo 2). En principio, ambas especies pueden participar en la reacción de intercambio iónico en la resina del compartimento SD, así como transportarse hacia o desde las membranas aniónicas durante el experimento de IXED.



**Fig. 3.5** Esquema del transporte iónico a través de las membranas de intercambio aniónico (MA) y catiónico (MC). A<sup>-</sup> representa al ion arseniato.

En las soluciones de enjuague de los compartimientos EA y EC se generan iones  $H^+$  y  $OH^-$  por las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno, en el ánodo y cátodo, respectivamente, como se muestra en la Fig. 3.5. El balance de cargas se mantiene por la transferencia de cationes del compartimiento EA al compartimiento CA y del CC al EC.

Con la celda de IXED conformada con cinco compartimientos, el compartimiento SD empacado con resina de intercambio aniónico y el acondicionamiento previo de la resina y membranas, fue posible disminuir la concentración de As en el recipiente de la solución SD desde  $13.3 \text{ mg L}^{-1}$  a  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , cuando se aplica a la celda el potencial de 15 V; cumpliendo así la recomendación de la OMS. Con el propósito de investigar la flexibilidad de esta celda para operar a diferentes condiciones y analizar el efecto de la concentración inicial de As y el voltaje aplicado a la celda, se llevaron a cabo los experimentos siguientes.

**Tabla 3.1** Experimentos de IXED a diferentes concentraciones iniciales de As y potenciales de celda.

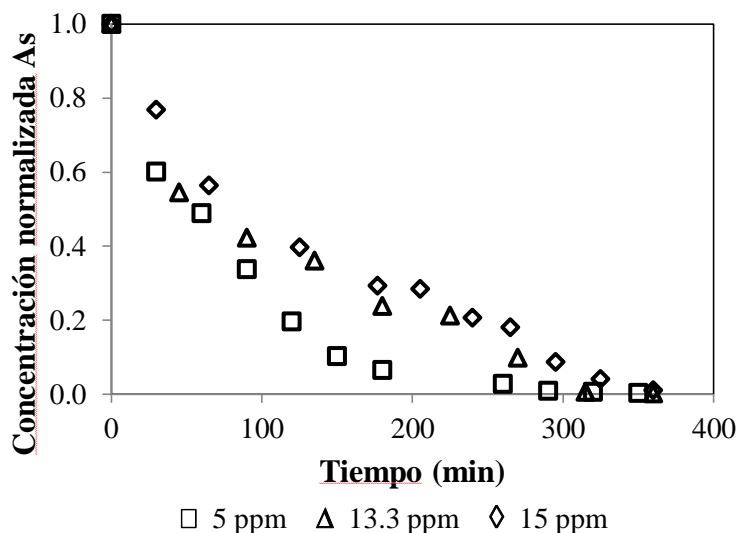
$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Potencial de celda (V)	Tiempo (min) para obtener $C \leq 10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$	Densidad corriente promedio ( $\text{A m}^{-2}$ )	Eficiencia corriente* (%)
2.1	10	240	4.5	8.2
5	15	350	5.5	11.1
6.9	20	240	11.0	11.2
10	10	290	3.1	47.7
	15	320	6.3	21.3
	20	360	9.8	12.1

13.3	15	360	8.4	18.9
15	5	400	3.4	47.3
	15	360	6.8	26.3
	20	390	11.3	14.6

\* calculada para aniones monovalentes de As(V), ver ecuación (3.1).

Las concentraciones de As se seleccionaron de valores típicos entre aquellos reportados para la contaminación natural y antropogénica [33] ; y los voltajes de celda se seleccionaron de pruebas preliminares. Los voltajes seleccionados de 10, 15 y 20 V son relativamente altos con la finalidad de promover la disociación del agua para la regeneración efectiva de la resina.

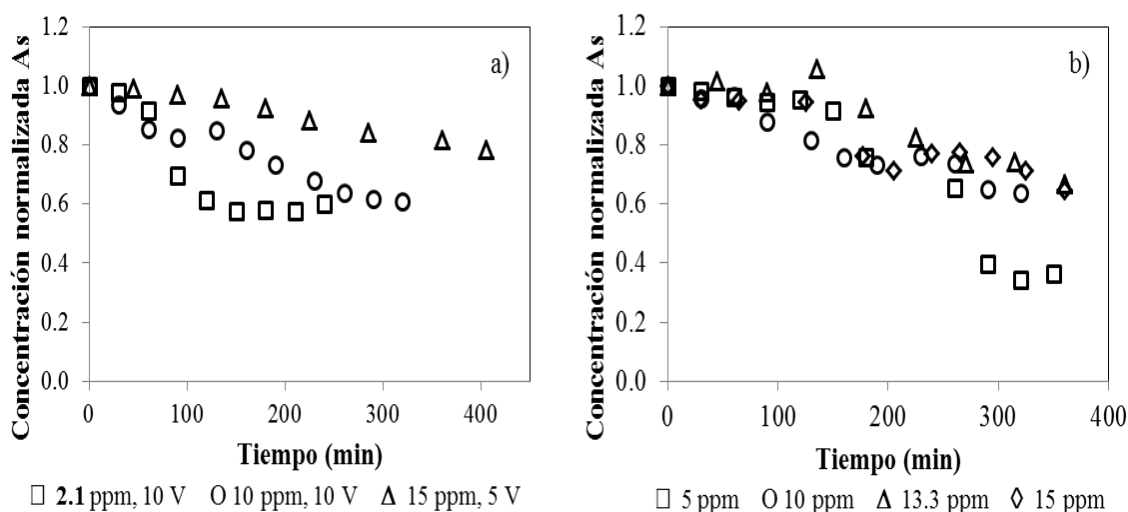
En la Fig. 3.6 se muestra la variación de la concentración normalizada de As en el recipiente de recirculación de la solución SD a diferentes concentraciones iniciales de As y al potencial de celda de 15 V. Esta figura muestra que a la concentración de 5 mg L<sup>-1</sup>, la remoción del As es más rápida que a 13.3 y 15 mg L<sup>-1</sup>. Este comportamiento se atribuye a la facilidad de remover arsénico cuando la concentración inicial de éste es baja y hay suficientes iones OH<sup>-</sup> para favorecer el equilibrio de intercambio iónico en la resina, dado por las ecuaciones 2.5 a 2.7.



**Fig. 3.6** Variación de la concentración normalizada de As en función del tiempo, para la solución SD en el recipiente de recirculación a diferentes concentraciones iniciales de As y potencial de celda de 15 V.

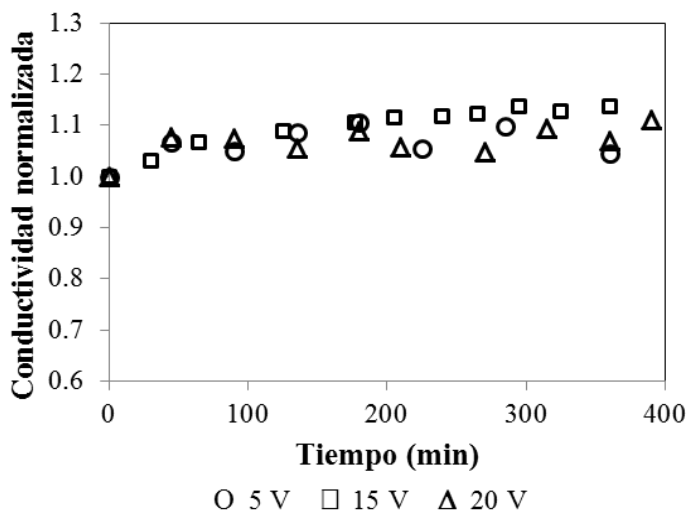


El efecto de la concentración inicial y del potencial de celda a la remoción de arsénico en el compartimento CC durante el IXED se muestra en la Fig. 3.7. A menor concentración y mayor potencial (Fig. 3.7a a 2.1 y 10 ppm), se favorece la remoción de As. También puede observarse la inflexión en las curvas de concentración de arsénico vs tiempo (Fig. 3.7a y b), la cual indica que el transporte de los arseniatos, desde el compartimento CC hacia la membrana aniónica, decrece debido al incremento de la disociación de agua conforme disminuye la concentración de As.



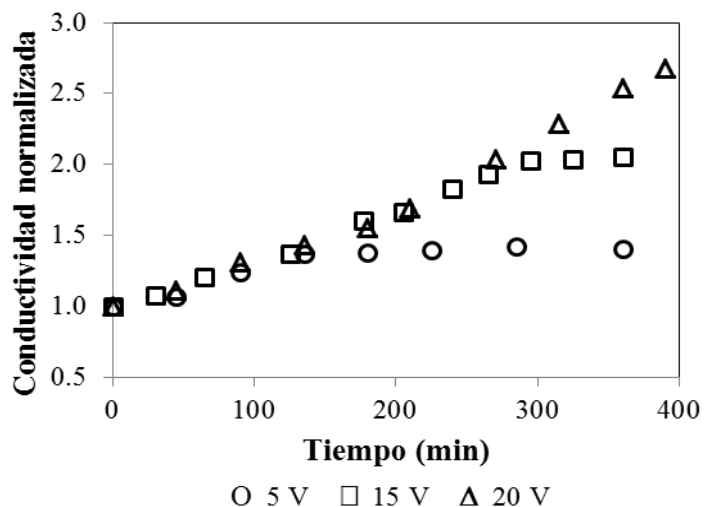
**Fig. 3.7** Variación de la concentración normalizada de As en función del tiempo, para la solución CC en el recipiente de recirculación a diferentes concentraciones iniciales de As y potenciales de celda: a) 5 y 10 V; b) 15 V.

La conductividad en el recipiente de la solución SD aumenta ligeramente, tal como se muestra en la Fig. 3.8, para tres experimentos de IXED llevados a cabo a los potenciales de 5, 15 y 20 V, cuya concentración inicial en cada uno de ellos fue de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Este aumento en la conductividad es causado por el intercambio aniónico entre  $\text{As(V)}$ , de la solución, y  $\text{OH}^-$ , de la resina que pasan a la solución y tienen mayor movilidad. La Fig.3.8 muestra que la variación del potencial tiene un efecto insignificante sobre la conductividad de la solución SD.



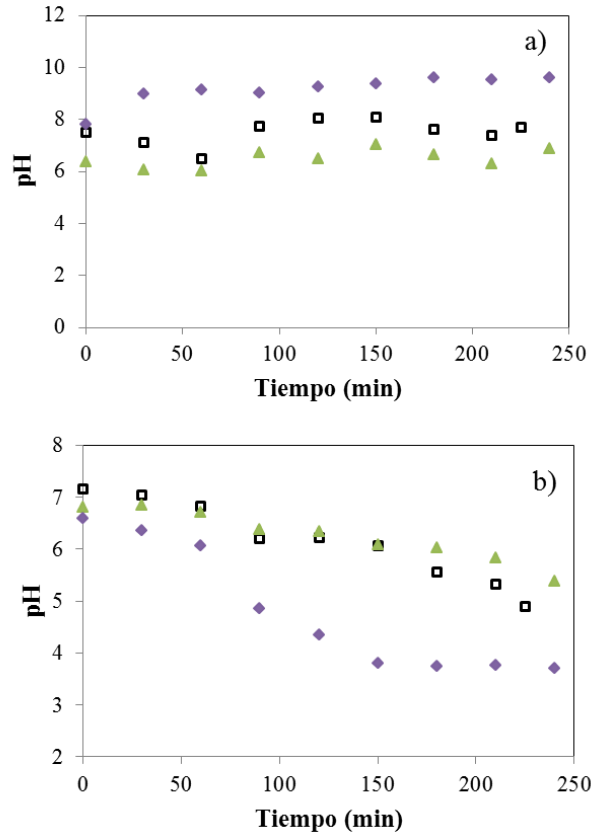
**Fig. 3.8** Variación de la conductividad normalizada en función del tiempo, para la solución SD en el recipiente de recirculación con concentración inicial de 15 ppm As y potenciales de 5, 15 y 20 V.

En la Fig. 3.9 se muestra claramente como la conductividad de la solución CA va aumentando conforme transcurre el tiempo, y este comportamiento es igual para los tres experimentos reportados, indicando que la concentración de iones en esta solución también se está incrementando. Al potencial más alto, el incremento en la conductividad es mayor. Las curvas correspondientes a 5 y 15 V muestran la formación de una meseta durante la electrólisis, esto es, conforme se agota el arsénico en los compartimentos SD y CC, se incrementa la disociación de agua y, los iones  $OH^-$  generados se transportan hacia el compartimento CA donde pueden ser neutralizados por los protones que provienen de la solución de enjuague aniónico, EA (ver Fig. 3.5), deteniendo el aumento continuo de iones totales. De los resultados mostrados en la Fig. 3.9, cuando se aplica el potencial de 20 V, no se alcanza a formar la meseta, demostrando así que el cambio de conductividad es producido por el ingreso de iones provenientes de la membrana catiónica ( $Na^+$  y  $H^+$ ) y de la membrana aniónica (As(V) y  $OH^-$ ), en proporciones que dependen de manera complicada del potencial de celda y la concentración de As(V).



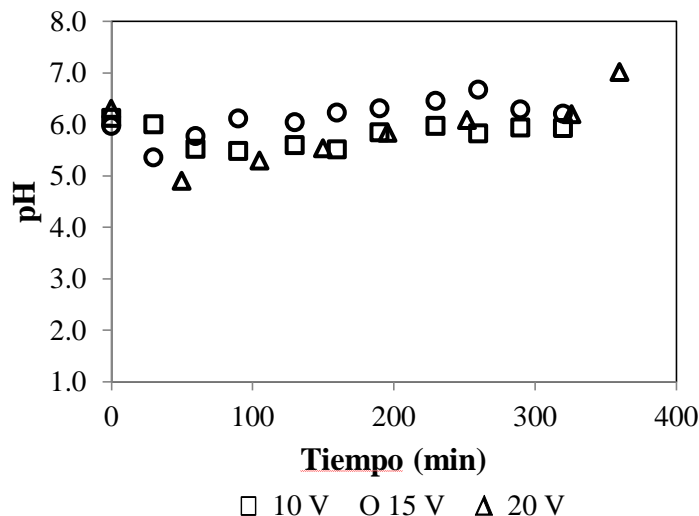
**Fig. 3.9** Variación de la conductividad normalizada en función del tiempo, para la solución CA en el recipiente de recirculación con concentración inicial de 15 ppm As y potenciales de 5, 15 y 20 V.

La Fig. 3.10 muestra los cambios de pH en los recipientes de las soluciones SD y CC. El pH del electrolito del compartimento SD muestra un leve incremento en los tres experimentos mostrados (Fig. 3.10a); este incremento es ocasionado por el intercambio de iones  $As(V)$  por  $OH^-$  en la resina. Es interesante notar que el experimento esperado con mayor cambio de pH sería el de mayor concentración inicial de arsénico, 15 mg L<sup>-1</sup> (cuadros vacíos), debido a la reacción de intercambio iónico, sin embargo, la variación mayor en el pH ocurre a condiciones de mayor disociación de agua y mayor regeneración de la resina, esto es, en el experimento de mayor densidad de corriente (rombos llenos). Estos resultados sugieren que otros mecanismos diferentes al intercambio iónico, como el transporte a través de la membrana que separa los compartimentos SD y CA, adquieren mayor importancia para remover iones de As cuando las condiciones experimentales no favorecen la regeneración de la resina. Por otro lado, el pH de las soluciones del compartimento CC disminuyen en los tres experimentos (Fig. 3.10b) debido a los  $H^+$  generados por la disociación de agua en la superficie de la membrana aniónica. De esta manera, a mayor densidad de corriente mayor generación de iones  $H^+$  y menor pH alcanzado (rombos). La primera parte de los datos de pH muestran sólo una ligera disminución, seguida por un descenso pronunciado, particularmente notorio en el experimento de mayor densidad de corriente (rombos), lo cual se explica por el efecto amortiguador de la solución de  $NaH_2AsO_4$  que desaparece conforme se agotan los aniones de arsénico.



**Fig. 3.10** Variación del pH en función del tiempo en las soluciones: a) SD y b) CC. (□)  $C_0 = 13.3 \text{ mg L}^{-1}$  y 15 V; (▲)  $C_0 = 2.1 \text{ mg L}^{-1}$  y 10 V; y (◆)  $C_0 = 6.9 \text{ mg L}^{-1}$  y 20 V.

En la Fig. 3.11 se muestra la variación del pH en la solución CA con concentración inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , a tres diferentes potenciales de celda. Los cambios de pH son el resultado del ingreso simultáneo, al compartimento CA, de  $\text{OH}^-$  que pasan a través de la membrana aniónica con dirección hacia el ánodo y  $\text{H}^+$  que pasan a través de la membrana catiónica con dirección hacia el cátodo (ver Fig. 3.5). Cuando se aplica el potencial de 10 V a la celda el pH va disminuyendo durante los primeros 100 minutos y después aumenta un poco sin llegar al pH inicial. Al aplicar el potencial de 15 V en el siguiente experimento, el pH disminuye durante los primeros 30 minutos y posteriormente aumenta hasta ser ligeramente mayor que el pH inicial. En el caso del experimento a 20 V el pH va aumentando suavemente desde el inicio. Esto es debido a que la resina está inicialmente en equilibrio con la solución de As(V) (ecuaciones 2.5 - 2.7), y cuando se aplica el potencial, iones adicionales de  $\text{OH}^-$  son generados por la disociación del agua incrementando gradualmente su concentración en la resina, así como su flujo al compartimento CA. Este proceso, al igual que la migración de los iones, es intensificado cuando se incrementa el potencial.



**Fig. 3.11** Variación del pH en función del tiempo en el recipiente de la solución CA.  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$  As a los potenciales de 10,15 y 20 V.

### 3.5 Eficiencia de corriente.

La remoción de arsénico de soluciones diluidas mediante el proceso de IXED involucra el transporte de los iones As(V) en los diferentes medios de la celda y su competencia con el transporte de otros iones presentes, así que solamente una fracción de la corriente es utilizada para transferir los iones As(V) al compartimiento CA. En la Tabla 3.1 se tabulan los resultados de la eficiencia de corriente calculados con la ecuación (3.1) durante el tiempo necesario de IXED para disminuir la concentración de arsénico desde  $C_0$  hasta  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , y conseguir el producto deseado en el compartimiento SD, considerando únicamente el transporte de As(V) monovalente.

$$\%E_f = \frac{zF(C_0 - C)V}{10ItM} \quad (3.1)$$

donde  $z$  es el número de cargas en el anión As(V),  $F$  es la constante de Faraday,  $C_0$  y  $C$  son las concentraciones de As al inicio y después de la operación de IXED, respectivamente,  $V$  es el volumen de la solución (L),  $t$  es el tiempo (s),  $I$  es la corriente (A), y  $M$  es el peso atómico del arsénico.

La eficiencia de corriente en el proceso de IXED comúnmente es baja, tal como se ha reportado en otras investigaciones, por ejemplo, Mahmoud et al. [28] en la remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  con una celda de tres compartimentos reportó eficiencias del 10 al 13 % para el intervalo de potencial de 6 a 10 V, en dos tipos de resina de intercambio catiónico

(DOWEX) con densidad de entrecruzamiento del 2 y 8 %, parcialmente saturadas con  $\text{Cu}^{2+}$  (60 a 70 %).

Es importante mencionar que la eficiencia de corriente real puede ser dos o tres veces mayor que la indicada en la Tabla 1, donde  $z = 1$ , ya que los oxianiones de As(V) pueden ser transportados, además, como iones divalentes y trivalentes a través de la resina y membranas de intercambio aniónico [16].

La mayor eficiencia se obtiene a un potencial de celda de 10 V, a densidades de corriente de 3.1 y 3.4, para 10 y 15  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. De acuerdo a los resultados tabulados en la Tabla 1, las condiciones que favorecen la disociación de agua provocan una menor eficiencia de corriente. Así que, al aplicar el IXED para remover arsénico del agua se debe considerar un balance entre la velocidad del proceso de disociación de agua para la regeneración de la resina y la eficiencia de corriente, con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas. En los experimentos realizados en esta investigación la remoción de As se llevó hasta conseguir valores de concentración menores o igual a 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , que cumplen con las recomendaciones de la OMS con consumos de energía desde 7.5 hasta 63.9  $\text{kW h}$  por kg de As removido. Esto prueba la capacidad y competitividad del proceso de IXED para remover As de soluciones diluidas hasta conseguir niveles de trazas.

### 3.6 Conclusiones.

El estudio de la remoción de oxianiones de arsénico se llevó a cabo en una celda de cinco compartimentos: dos para las soluciones de enjuague de los electrodos, uno empacado con la resina aniónica y dos sin resina adyacentes a este último. Este arreglo evitó el contacto de los compuestos de arsénico con los electrodos y permitió analizar los procesos de transferencia de iones desde las soluciones hacia las membranas y resina. A partir de los resultados obtenidos de concentración de arsénico, pH y conductividad se concluye que los mecanismos principales por los cuales los diferentes iones de As(V) se transfieren del compartimento empacado de resina (SD) al compartimento anódico (CA) son: el intercambio de iones As(V) por  $\text{OH}^-$  en la superficie de la resina, y la migración de estos a través de la resina y la membrana. La remoción de As en el compartimento sin resina (equivalente a un proceso de electrodiálisis) tiene lugar por el transporte de iones hacia la membrana y a través de ella en un proceso de remoción menos eficiente. El proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis con el arreglo de compartimentos con resina aniónica y membranas aniónicas aprovecha la disociación del agua para regenerar eficientemente la resina. La regeneración de la resina se logra con mejores resultados a mayor densidad de corriente y menor concentración de iones en la solución. Se concluye finalmente que el intercambio iónico con la resina aniónica electro-regenerada, bajo las condiciones estudiadas, permite abatir el contenido de As hasta 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  o menos;

cumpliendo de esta manera con el límite máximo de concentración de arsénico recomendado por la OMS.

## CAPÍTULO 4

### MODELADO DE LOS PROCESOS DE INTERCAMBIO IÓNICO Y ELECTRODIÁLISIS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA.

*En este capítulo se presenta el desarrollo de los modelos matemáticos que permitan describir los procesos de intercambio iónico y electrodiálisis, para remover arsénico de soluciones diluidas. Estos modelos servirán como base para el desarrollo del modelo matemático del proceso de intercambio iónico/electrodiálisis.*

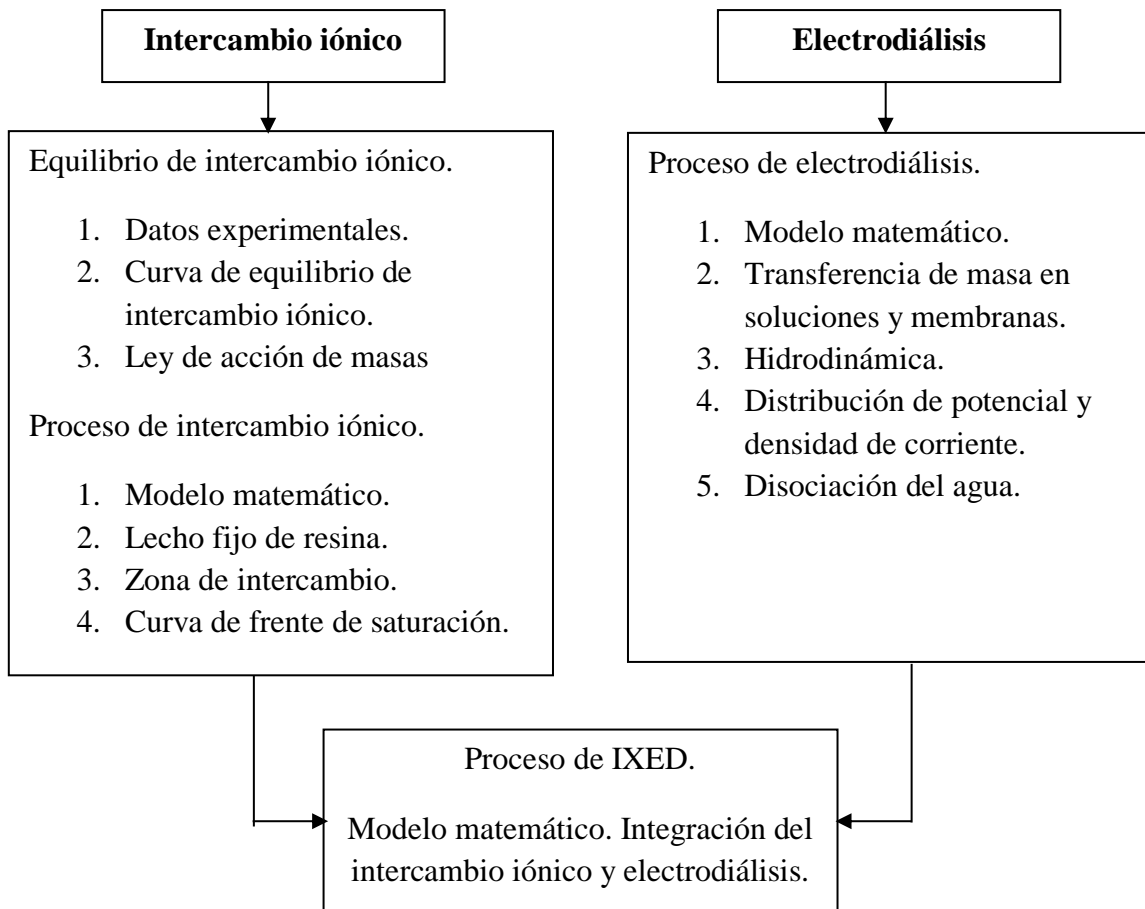
#### **4.1 Estrategia para el desarrollo del modelo matemático del proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis.**

Se mencionó en el Capítulo 2 que el proceso híbrido de intercambio iónico y electrodiálisis combina las ventajas de cada uno de ellos para conseguir una mayor eficiencia en el proceso de separación de los iones contenidos en una solución diluida. Por esta razón, en este capítulo se desarrollan por separado estos dos procesos, con la finalidad de analizar el efecto que tienen las variables de proceso (flujo, concentración, etc.), variables geométricas y parámetros, en la remoción de iones de As(V).

La estrategia es iniciar con el modelo matemático de intercambio iónico (IX), posteriormente con el modelo de electrodiálisis y finalmente acoplar estos modelos para representar al proceso híbrido IXED, de acuerdo al diagrama de la Fig. 4.1. El desarrollo de la primera parte comprende los conceptos indicados globalmente en la Fig. 4.1, que se tratarán en el punto 4.2, tales como el intercambio de iones y el proceso controlante al transporte de los mismos desde la solución hacia la resina o viceversa. De esto surge el requerimiento de obtener la constante de equilibrio de intercambio iónico a partir de datos experimentales o investigaciones previas. El modelo se desarrolla con base en un lecho fijo de resina de intercambio aniónico para un proceso isotérmico en régimen transitorio.

De acuerdo con la estrategia, se continúa con la formulación del modelo matemático de la electrodiálisis (ED), que a diferencia del intercambio iónico, el transporte de los iones en los diferentes medios (soluciones y membranas) no es solamente por difusión y convección, sino ahora se suma un tercer mecanismo que es el de migración, debido a la presencia de un campo eléctrico.





**Fig. 4.1** Diagrama de la estrategia para el desarrollo del modelo matemático de IXED.

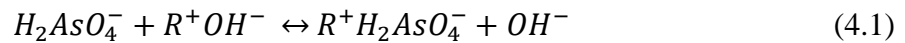
#### 4.2 Modelo matemático del proceso de intercambio iónico.

Como punto de partida se analizan algunos de los modelos matemáticos del proceso de intercambio iónico desarrollados previamente por investigadores involucrados en la purificación y recuperación de agua. Estos modelos matemáticos describen la dinámica del intercambio iónico en columnas de lecho fijo y los mecanismos de transferencia de masa.

Los modelos matemáticos difieren en la forma como representan los datos experimentales para el equilibrio de intercambio iónico y las consideraciones en la transferencia de los iones en la solución hacia la resina de intercambio iónico, y viceversa. Algunos investigadores consideran el proceso de adsorción basado en la isoterma de Langmuir para representar los datos de equilibrio de intercambio iónico en una columna [34–36], mientras que otros emplean la Ley de Acción de Masas para la reacción de equilibrio de intercambio iónico [36–38], y otros más han considerado la no idealidad del proceso, tanto en la fase líquida como en la fase sólida [39].

### 4.2.1 Formulación del modelo matemático

Para el desarrollo del modelo matemático se eligió un sistema binario de intercambio de iones  $H_2AsO_4^-$ , (As(V)), en la solución, por los iones intercambiables  $OH^-$  en la resina, a un pH de 5.5 en la solución, donde el ion arseniato monovalente es la especie predominante; tal como se muestra en la Fig. 2.2 para la distribución de especies de As(V). El intercambio iónico puede considerarse como una reacción heterogénea líquido-sólido, no catalítica, en la cual la velocidad de transferencia de materia está controlada principalmente por la difusión a través de la película de líquido; y la difusión en la resina es tan rápida que la concentración en la interface es igual a la concentración en la resina. Con la finalidad de ilustrar gráficamente el intercambio iónico y las consideraciones que se mencionaron anteriormente; sean  $A = H_2AsO_4^-$  y  $B = OH^-$  los aniones en solución,  $A_a = H_2AsO_4^-$  y  $B_a = OH^-$  los aniones en la resina,  $z_A = -1$  y  $z_B = -1$  las cargas de los iones arseniato e hidroxilo, respectivamente. Con base en estas definiciones, la reacción de intercambio iónico en la superficie de la resina está representada por la ecuación (4.1):



donde  $R^+$  es un sitio de intercambio iónico (carga fija en la resina). En la Fig. 4.2 se muestra el transporte de la especie  $A$  hacia la resina a través de la película de líquido, llegando a la interface sólido-líquido donde se lleva a cabo el intercambio iónico con la especie  $B$ . En la interface, la especie  $A$  está en equilibrio químico, representada por  $A_e$  en la fase líquida y  $A_{ae}$  en la fase sólida. Lo mismo aplica para la especie  $B$ . La Fig. 4.3 muestra que la transferencia de materia a través de la película de líquido es el proceso controlante, así considerado por el modelo matemático [29].

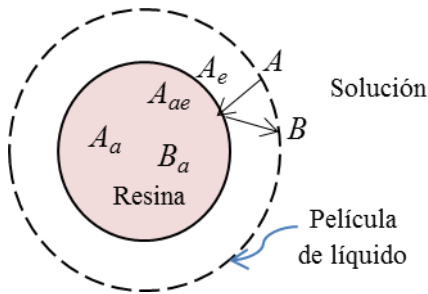


Fig. 4.2 Proceso de intercambio iónico.

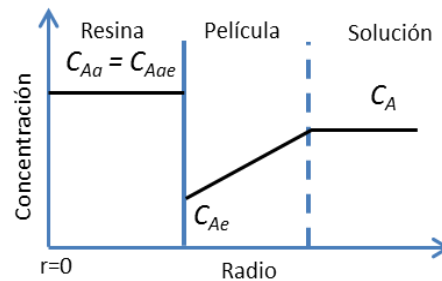


Fig. 4.3 Difusión a través de la película.

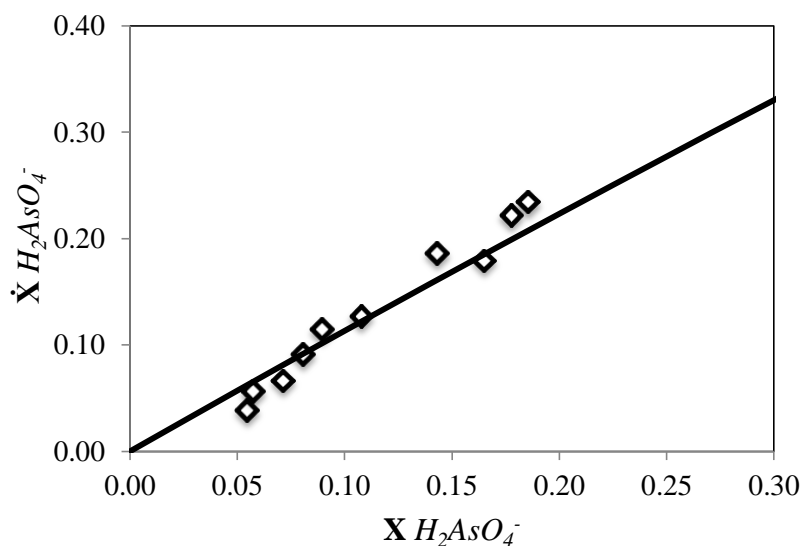
Debido a que el cambio de entalpía de reacción es pequeño, y la capacidad calorífica de la fase líquida es alta, el proceso puede considerarse isotérmico. Entonces de acuerdo a la Ley de Acción de Masas la constante termodinámica de equilibrio se define para una solución diluida como:

$$K_B^A = \left(\frac{C_{Aa}}{C_{Ae}}\right) \left(\frac{C_{Be}}{C_{Ba}}\right) \quad (4.2)$$

donde  $C$  es la concentración en  $\text{mol m}^{-3}$ .

### Constante de equilibrio de intercambio iónico.

La constante de equilibrio o coeficiente de selectividad es un parámetro importante en el modelado del proceso de intercambio iónico, ya que es el enlace entre las ecuaciones resultantes para los balances de materia en la solución intersticial y aquellas para la resina. Como parte de este proyecto de investigación, la constante de equilibrio para el sistema  $\text{As(V)}/\text{Cl}^-$  se obtuvo a partir de datos experimentales para soluciones con diferente normalidad, tal como se describe en el Anexo B. La Fig. 4.4 muestra la isoterma de equilibrio de intercambio iónico calculada mediante la Ley de acción de masas, en donde  $X$  y  $\dot{X}$  son las fracciones iónicas equivalentes de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  en la solución y en la resina, respectivamente. Para este experimento se obtuvo  $K_B^A = 1.15$ .



**Fig. 4.4** Isoterma de equilibrio de intercambio iónico del sistema  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{Cl}^-$  (línea continua) a la concentración de  $8.7 \times 10^{-4} \text{ N As(V)}$ . Los rombos son datos experimentales (ver Anexo B).

#### 4.2.2 Transporte de los iones en la solución intersticial.

En este punto, se presenta el conjunto de ecuaciones que permite describir los mecanismos por los cuales los iones se transportan en la solución intersticial de una columna de intercambio iónico. El modelo se basa principalmente en las ecuaciones de transporte y conservación de: materia y momentum. Como la formulación del problema es a nivel macroscópico, el vector flux molar del transporte de una especie iónica  $i$  en una solución diluida puede describirse como la suma de dos vectores que representan, respectivamente, el flux por difusión debido a un gradiente de concentración y el flux por convección debido al movimiento en masa del fluido a la velocidad  $\mathbf{u}$ . Las ecuaciones (4.3) y (4.4) describen lo mencionado anteriormente.

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{N}_i^{difusión} + \mathbf{N}_i^{convección} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{N}_i = -D_{axi}\nabla C_i + \mathbf{u}C_i \quad (4.4)$$

La conservación de materia en la fase líquida para la especie  $i$  está dado por:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = R_i \quad (4.5)$$

que combinada con la ecuación (4.4) se obtiene la ecuación (4.6) en términos de la concentración,

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{axi}\nabla C_i + \mathbf{u}C_i) = R_i \quad (4.6)$$

donde el subíndice  $i$  representa al ion arseniato o hidroxilo;  $R_i$  es la rapidez de transferencia de la especie iónica  $i$  ( $\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-3}$  solución), desde la solución hacia la resina a través de la película de líquido; puede ser positiva o negativa, dependiendo de si la solución gana o pierde iones.

$$R_i = K_f(C_i - C_{i_e})/\varepsilon \quad (4.7)$$

$C_i$  es la concentración de la especie  $i$  en el seno del líquido y  $C_{i_e}$  es la concentración de  $i$  en la interface por el lado del líquido, en equilibrio (subíndice  $e$ ), con la concentración  $C_{i_{ae}}$  de la especie  $i$  en la interface por el lado del sólido (Fig. 4.2 y 4.3).  $K_f$  es el coeficiente de transferencia de masa volumétrico del lado del líquido y  $\varepsilon$  es la fracción vacía del lecho.

En la ecuación (4.6) cuando se considera un patrón de flujo tapón,  $\mathbf{u}$  es la velocidad intersticial del fluido, igual a  $u_o = u_s/\varepsilon$ , en la dirección axial de flujo en el lecho de resina;  $u_s$  es la velocidad superficial del fluido, y  $D_{axi}$  es el coeficiente de dispersión axial dado por :

$$D_{axi} = \frac{20}{\varepsilon} D'_i + \frac{u_o d_p}{2} \quad (4.8)$$

donde  $D'_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$  en el agua y  $d_p$  es el diámetro promedio de la esfera de la resina aniónica [36].

Para el lecho de resinas, consideradas como partículas esféricas, el coeficiente de transferencia de masa,  $k_f$ , en la fase líquida, se calcula con la siguiente correlación válida para un número de Reynolds,  $Re$ , en el intervalo de 0.0016 a 55 [36]:

$$J_D = \frac{1.09}{\varepsilon} (Re)^{-2/3} \quad (4.9)$$

donde el  $Re$  se define como:

$$Re = \frac{d_p u_0 \rho}{\mu} \quad (4.10)$$

$J_D$  es el factor de Chilton-Colburn,  $\rho$  y  $\mu$  son la densidad y la viscosidad de la solución, respectivamente. Para un número de Schmidt,  $Sc$ , en el intervalo de 165 a 70600 se tiene que:

$$J_D = \frac{k_f}{u_0} (Sc)^{2/3} \quad (4.11)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_i} \quad (4.12)$$

Con las ecuaciones (4.9) y (4.11) se obtiene  $k_f$ , y el coeficiente de transferencia de masa volumétrico se calcula con,

$$K_f = a_a k_f \quad (4.13)$$

Para determinar el área específica  $a_a$  de la resina aniónica se tiene que:

$$a_a = 6(1 - \varepsilon)\beta/d_p \quad (4.14)$$

en la cual  $\beta$  es la fracción del área específica de la resina aniónica para el intercambio iónico [30].

### 4.2.3 Transporte de iones en la resina (fase sólida).

El balance de materia para la resina de intercambio iónico, considerando que no hay transporte por convección y que las concentraciones en la interface por el lado de la fase sólida y el seno de la resina son iguales (Fig. 4.3), la ecuación (4.5) se simplifica a:

$$\frac{\partial c_{ia}}{\partial t} = R_{ia} \quad (4.15)$$

Ahora, el subíndice  $i_a$  indica que la especie iónica  $i$  se encuentra en la resina y  $R_{ia}$  es la rapidez de transferencia de esta especie ( $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$  resina), desde la resina hacia la solución, y puede ser negativa o positiva, dependiendo de si la resina gana o pierde iones,

$$R_{ia} = K_f(C_i - C_{i_e})/(1 - \varepsilon) \quad (4.16)$$

Hasta aquí, ya se tienen las ecuaciones que constituyen el modelo matemático del proceso de intercambio iónico para remover As(V) de una solución diluida. La resina de intercambio aniónico estará inicialmente en la forma  $\text{OH}^-$ , por lo tanto se considerará el sistema binario arseniato/hidroxilo. La solución de las ecuaciones (4.6) y (4.15) se resuelven para estas dos especies y se relacionan por medio de la constante de equilibrio dada por la ecuación (4.2). En la sección siguiente se describen las condiciones iniciales y de frontera requeridas para la solución del sistema de ecuaciones resultante.

#### 4.2.4 Condiciones iniciales y frontera para la columna de intercambio iónico.

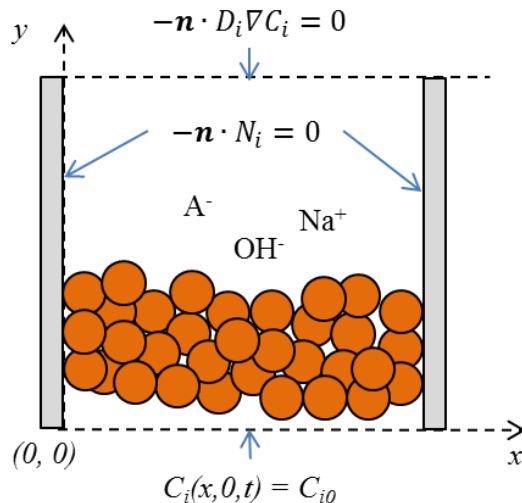
Condiciones iniciales:

1. Concentraciones de las especies iónicas en la solución intersticial al tiempo  $t = 0$ .  
 $C_i(x, y, 0) = C_{i0}$ , donde  $C_{i0}$  es la concentración inicial de la especie  $i$  en la solución alimentada a la columna.
2. Concentraciones de las especies iónicas en la resina al tiempo  $t = 0$ .  
 $C_{i_a}(x, y, 0) = C_{i_a0}$ , donde  $C_{i_a0}$  es la concentración inicial de la especie  $i$  en la resina.

Condiciones frontera:

1. Concentración de las especies iónicas a la entrada de la columna:  $C_i(x, 0, t) = C_{i0}$ .
2. El transporte de la especie  $i$  a la salida de la columna ( $y = L$ ) es sólo por convección,  $-\mathbf{n} \cdot D_i \nabla C_i = 0$ .
3. El flux de la especie  $i$  a través de las paredes es nulo,  $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$ .

Estas condiciones frontera se muestran en la Fig. 4.5.



**Fig. 4.5** Condiciones frontera en la columna de intercambio aniónico.  $A^-$  representa al ión arseniato.

#### 4.2.5 Modelado del proceso de intercambio iónico para el sistema $As(V)/OH^-$ .

Modelar el proceso de intercambio iónico tiene como propósito determinar los perfiles de concentración de  $As(V)$  en el efluente de la columna y la solución intersticial en función de la altura de la columna y del tiempo, para establecer las zonas de intercambio iónico y las curvas de frente de saturación. Además, se quiere analizar el comportamiento del proceso cambiando el flujo de la solución alimentada: 10, 20 y 30  $cm^3 \text{ min}^{-1}$ .

El modelado se lleva cabo en dos dimensiones, en una columna de lecho fijo de resina aniónica, en régimen transitorio e isotérmicamente; con patrón de flujo tapón y dispersión axial. Se incluye la resistencia externa a la transferencia de materia en la película de líquido. La columna es de geometría rectangular y las dimensiones se enlistan en la Tabla 4.1. Con la finalidad de comparar los resultados obtenidos del modelado, en los procesos de intercambio iónico, electrodiálisis y electrodeionización se utilizan las mismas dimensiones para los compartimientos (ver puntos 4.3.5 y 5.2). La solución al modelo matemático se realizó con el método de elemento finito utilizando un programa comercial (COMSOL). Para este modelo, solamente se utilizó el espesor y altura de la columna.

**Tabla 4.1 Dimensiones de la columna de intercambio iónico.**

Variable	Valor
Altura, (m)	0.10
Ancho, (m)	0.01
Espesor, (m)	0.006
Área superficial de flujo, ( $m^2$ )	$6 \times 10^{-5}$

En la Tabla 4.2 se enlistan los datos de las variables de proceso y parámetros utilizados en el modelado con flujo volumétrico de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ).

**Tabla 4.2 Datos de las variables de proceso y parámetros .**

Variable	Valor	Ref.
Concentración de As(V) en la alimentación, ( $\text{mol m}^{-3}$ )	0.2	
Flujo volumétrico, ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ )	$3.33 \times 10^{-7}$	
Velocidad superficial, $u_s$ , ( $\text{m s}^{-1}$ )	0.0056	
Velocidad intersticial, $u_o = u_s/\varepsilon$ , ( $\text{m s}^{-1}$ )	0.0139	
Temperatura, (K)	298	
Densidad del agua, ( $\text{kg m}^{-3}$ )	1000	
Viscosidad del agua, (Pa s)	0.001	
Número de Reynolds, Re, (adimensional)	6.94	ec. (4.10)
Numero de Schmidt, Sc, (adimensional)	1250	ec. (4.12)
Coefficiente de transferencia de masa, ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} (\text{mol m}^{-3})^{-1}$ )	$8.96 \times 10^{-5}$	ec. (4.11)
Coefficiente de transferencia de masa volumétrico, ( $\text{s}^{-1}$ )	0.516	ec. (4.13)
Coefficiente de difusión As(V), en agua, ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0.80 \times 10^{-9}$	[40]
Coefficiente de difusión OH <sup>-</sup> , en agua, ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$5.26 \times 10^{-9}$	[41]
Coefficiente de dispersión axial, $\text{m}^2 \text{ s}$	$3.51 \times 10^{-6}$	Ec. (4.8)
Resina aniónica fuerte Lewatit M-500		
Capacidad total de la resina aniónica, ( $\text{mol m}^{-3}$ )	1300	proveedor
Densidad de lecho (seco), $\text{kg m}^{-3}$	1080	proveedor
Constante de equilibrio	2.5	supuesta
Fracción vacía de lecho,	0.4	[30]
Diámetro promedio de la esfera de resina aniónica, dp (m)	0.0005	proveedor
Área específica de la resina aniónica, ( $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$ )	5460	ec. (3.14)

**Condiciones iniciales:**

$C_A(x, y, 0) = 0.00 \text{ mol m}^{-3}$	Concentración de As(V) en la solución intersticial a $t = 0$
$C_B(x, y, 0) = 0.00 \text{ mol m}^{-3}$	Concentración de OH <sup>-</sup> en la solución intersticial a $t = 0$
$CA_a(x, y, 0) = 0.00 \text{ mol m}^{-3}$	Concentración de As(V) en la resina
$C_{Ba}(x, y, 0) = 1300 \text{ mol m}^{-3}$	Concentración de OH <sup>-</sup> en la resina (capacidad total)

**Condiciones frontera:**

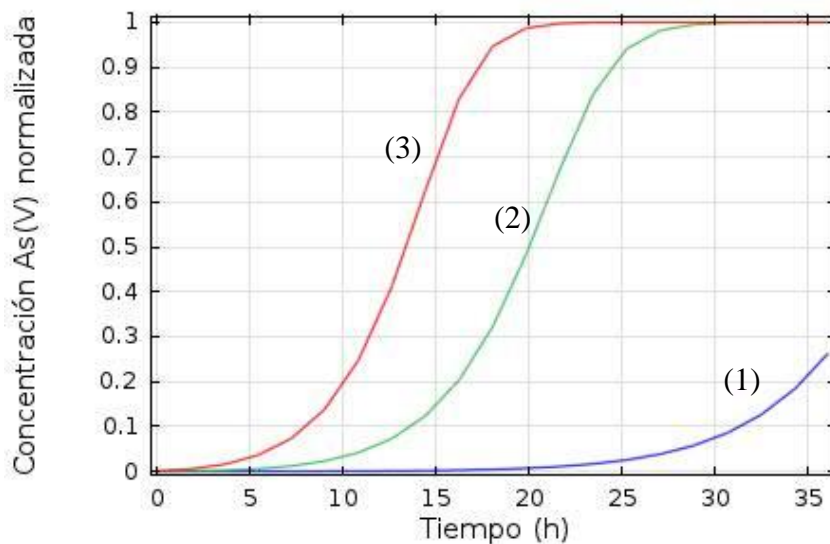
$C_A(x, 0, t) = 0.20 \text{ mol/m}^3$	Concentración de As(V) en la solución alimentada.
$C_B(x, 0, t) = 0.00 \text{ mol/m}^3$	Concentración de OH <sup>-</sup> en la solución alimentada.
$N_B = -N_A$	en la interface líquido-sólido.



#### 4.2.6 Resultados y discusión.

La Fig. 4.6 muestra las curvas obtenidas a partir de la solución del modelo matemático, para la concentración de As(V) en la solución efluente de la columna de intercambio iónico a diferentes flujos volumétricos: 10, 20 y 30  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . Aquí, la altura de la columna y la concentración de As(V) en la alimentación se mantienen constantes. También se indica en la Tabla 4.2 que el modelado se llevó a cabo sólo para la resina aniónica Lewatit M-500.

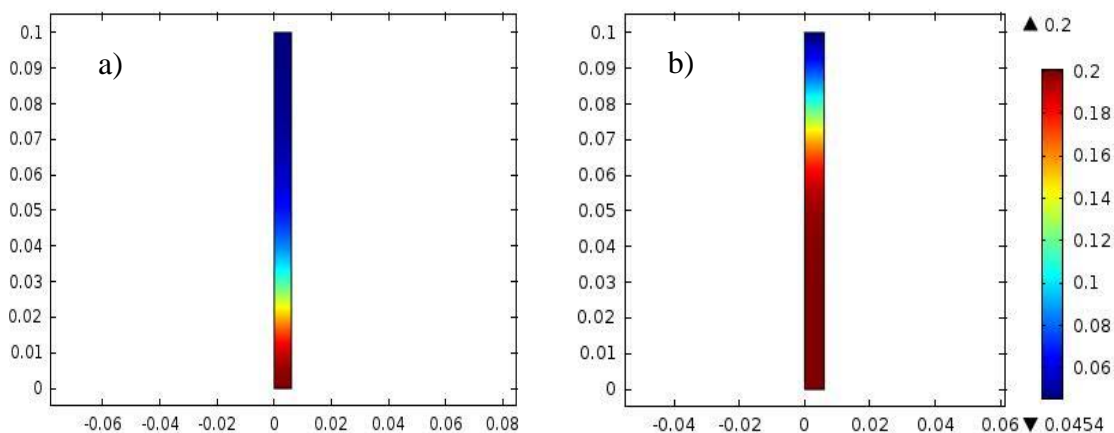
De los resultados obtenidos por la resolución del modelo, se puede afirmar que la concentración de As(V) en el efluente de la columna depende fuertemente de la velocidad de la solución a través del lecho. En la curva (3) se observa que en muy poco tiempo el efluente ya contiene iones de As(V), mientras que en las curvas (2) y (1) se requieren aproximadamente 5 y 17 h, respectivamente. Como el propósito de esta columna es remover el As(V), entonces la mejor opción es cuando el flujo es de 10  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . La utilidad de estas curvas es predecir cuando la columna se tiene que regenerar, dependiendo del límite máximo de concentración de As(V) especificado (e.g.,  $1.33 \times 10^{-4} \text{mol m}^{-3}$ ). También se puede determinar el tiempo necesario para saturar la resina aniónica con iones As(V), por ejemplo, en la curva (3) se requieren 23 h aproximadamente.



**Fig. 4.6** Curvas de concentración de As(V) en el efluente de la columna en función del tiempo y diferentes flujos volumétricos. (1) 10  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ , (2) 20  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  y (3) 30  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ .

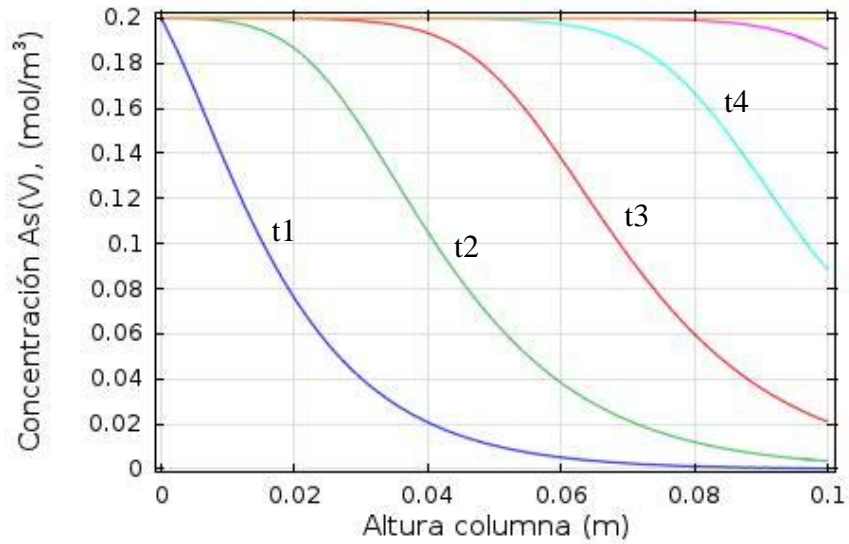
La Fig. 4.7 muestra cromáticamente el perfil de concentración de As(V) en la solución intersticial en función de la altura de la columna y del tiempo, cuando el flujo volumétrico es de 20  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . La zona roja corresponde a la concentración más alta (0.2  $\text{mol m}^{-3}$ ) y la

azul profundo a la concentración más baja. En ambas gráficas, a) y b), se observa una zona de la columna donde los colores cambian de rojo a azul, es en ésta donde se lleva a cabo el intercambio iónico y representa el avance del frente de saturación, i.e., el color rojo profundo indica que la resina está saturada y ya no hay intercambio de iones, así que la concentración de As(V) en la solución intersticial es igual a la concentración de As(V) en la solución alimentada. En la gráfica de la izquierda transcurrieron 5.56 h y en la de la derecha 16.67 h. En esta última, se tiene aproximadamente al 55 % de saturación con As(V) el lecho de resina.



**Fig. 4.7** Perfil de concentración de As(V) en la solución intersticial en función de la altura de la columna y el tiempo. a) 5.56 h y b) 16.67 h. La concentración de As(V) en la alimentación es  $0.2 \text{ mol m}^{-3}$ , la altura de la columna es 0.1 m y el flujo de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

En la Fig. 4.8 se muestran las gráficas de los perfiles de concentración de As(V) en la solución intersticial en función de la altura de la columna y diferentes tiempos ( $t_1$ ,  $t_2$ , etc.). Analizando la curva verde ( $t_2 = 8.33 \text{ h}$ ), se observa que hasta la altura de 0.01 m aproximadamente, el lecho de resina aniónica ya está saturada con As(V). Después inicia la zona de intercambio iónico (S invertida), ésta representa el 90 % del lecho y la concentración de As(V) en el efluente es aproximadamente  $5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ . Este valor es mayor (un orden de magnitud) al recomendado por la Organización Mundial de la Salud:  $1.33 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$ . Cuando la concentración de As(V) en el efluente llega a este valor, el lecho de resina se tiene que regenerar.



**Fig. 4.8** Perfil de concentración de As(V) en función de a la altura de la columna y a diferentes tiempos, en el intervalo de 0 a 30 h. t1, t2, t3 y t4 corresponden a 2.78, 8.33, 13.89 y 19.44 h, respectivamente. Flujo de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

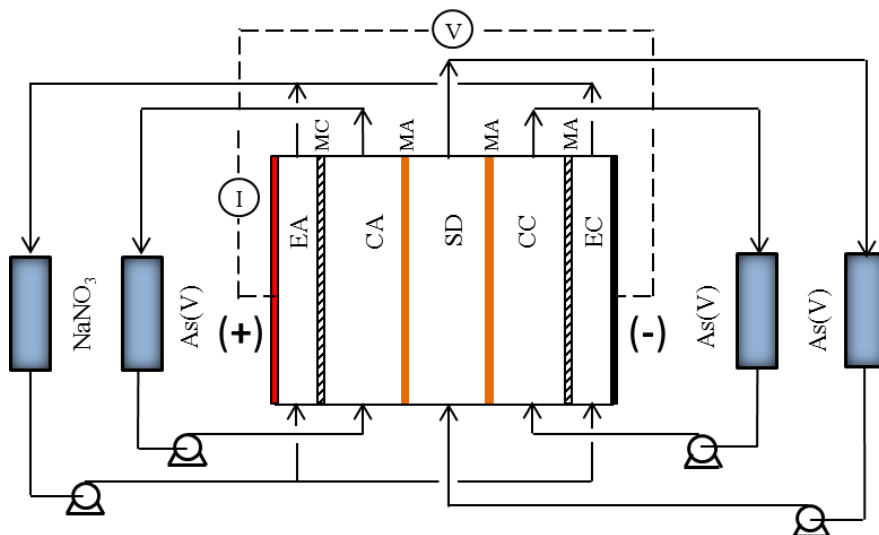
#### 4.2.7 Conclusiones.

La versatilidad del modelo matemático para calcular perfiles de concentración en el efluente y la solución intersticial en función de la altura de la columna y el tiempo, permite predecir el comportamiento del proceso de intercambio iónico, cuando se cambian las variables de concentración de As en la solución alimentada, el flujo, concentración inicial de As en el lecho de resina, la capacidad de intercambio de la resina y la temperatura que afecta la constante de equilibrio. Con las curvas de perfiles de concentración se puede determinar el tiempo en que la resina debe ser regenerada, pues la concentración máxima permitida de As en el efluente se ha alcanzado. Esta concentración de acuerdo al modelo matemático desarrollado, depende fuertemente del flujo, como se mostró en la Fig. 4.6, donde la remoción del As es mejor a  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Dos parámetros importantes que deben considerarse en la selección de la resina son: la capacidad de intercambio iónico y la constante de equilibrio. Para el modelado se utilizó la capacidad mínima de  $1300 \text{ mol m}^{-3}$  reportada por el proveedor.

El modelo matemático puede usarse para diseñar una columna de intercambio iónico de lecho fijo y realizar un análisis del efecto que causan los diferentes parámetros (capacidad de intercambio de la resina, constante de equilibrio, entre otros). El modelo puede mejorarse si se obtienen experimentalmente para el sistema analizado,  $H_2AsO_4^-/OH^-$ : el coeficiente de transferencia de masa, la capacidad de la resina, la constante de equilibrio y el coeficiente de difusión para el ion  $H_2AsO_4^-$  en agua.

### 4.3 Modelo matemático del proceso de electrodiálisis (ED).

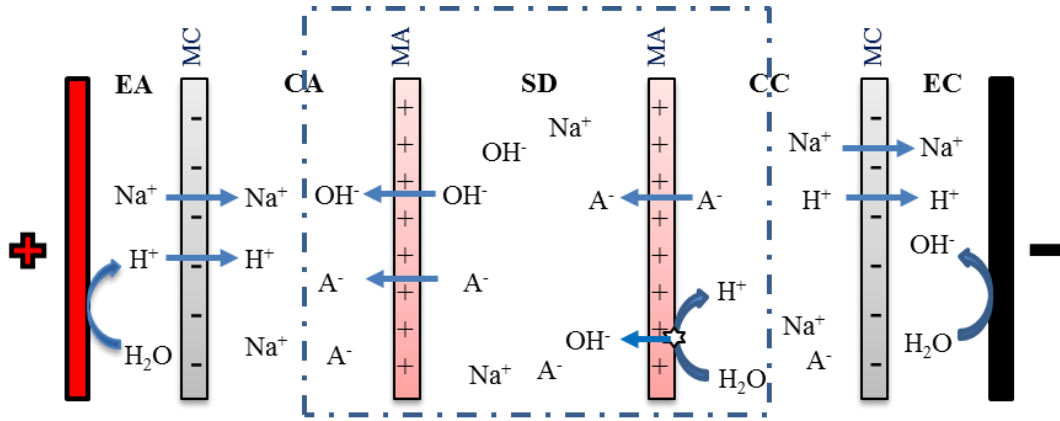
Con la finalidad de plantear el modelo matemático del proceso de electrodiálisis para la remoción de As(V) de una solución diluida, se propone el arreglo de la celda de ED que se muestra en la Fig. 4.9, similar a la que se construyó para llevar a cabo la experimentación del proceso IXED pero sin resina en el compartimento central (Capítulo 3). La celda consta de cinco compartimentos delimitados por el ánodo (+), el cátodo (-), dos membranas catiónicas y dos membranas aniónicas; que se designan con la siguiente nomenclatura: EA enjuague ánodo, CA compartimento anódico, SD solución diluida de arsénico, CC compartimento catódico y EC enjuague cátodo.



**Fig. 4.9** Celda de electrodiálisis para remoción de As(V) con cinco compartimentos delimitados por dos electrodos, dos membranas catiónicas y dos membranas aniónicas.

#### 4.3.1 Formulación del modelo matemático.

El modelo matemático considera solamente la sección de la celda de electrodiálisis delimitada por la línea discontinua en la Fig. 4.10, en donde se tienen dos membranas de intercambio aniónico (MA) y tres compartimentos: CA compartimento anódico, SD solución diluida y CC compartimento catódico. Las membranas aniónicas se suponen selectivas a los iones negativos y las membranas catiónicas selectivas a los iones positivos.



**Fig. 4.10** Diagrama del transporte de iones a través de las membranas. La línea discontinua delimita la unidad para el modelado de la electrodiálisis.

### 4.3.2 Transporte de iones en las soluciones diluida y concentrada.

El transporte de iones en las soluciones de la unidad de electrodiálisis se basa en las ecuaciones de transporte y conservación de: momentum, masa y carga. El vector flux molar de la especie iónica  $i$  en una solución diluida se describe como la suma de tres vectores que representan respectivamente, el flux por difusión debido a un gradiente de concentración  $C$ , el flux por convección debido al movimiento en masa del fluido a la velocidad  $\mathbf{u}$ , y el flux por migración debido a la existencia de un gradiente de potencial eléctrico  $\varphi$  en la solución. Las Ecuaciones (4.17) y (4.18) son conocidas como la Ecuación de Nernst-Planck y representan lo mencionado anteriormente. La ecuación (4.18) se aplica también a las membranas de intercambio iónico como se verá más adelante.

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{N}_i^{difusión} + \mathbf{N}_i^{convección} + \mathbf{N}_i^{migración} \quad (4.17)$$

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla C_i + \mathbf{u} C_i - u_{m,i} C_i \nabla \varphi \quad (4.18)$$

$$u_{m,i} = \frac{z_i F D_i}{RT} \quad (4.19)$$

Donde  $u_{m,i}$  es la movilidad de la especie  $i$ .

Ecuación de balance de Materia para la especie  $i$ , en la fase líquida.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = 0 \quad (4.20)$$

Sustituyendo la ecuación (4.18) en la (4.20) se obtiene el balance de materia para  $i$ , expresada en términos de la concentración .

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i + \mathbf{u} C_i - u_{m,i} C_i \nabla \varphi) = 0 \quad (4.21)$$

Como la corriente en una solución electrolítica es debido al transporte de los iones, entonces el vector flux de carga o densidad de corriente, se calcula con la siguiente ecuación.

$$\mathbf{i} = F \sum_{i=1}^n z_i (-D_i \nabla C_i - u_{m,i} C_i \nabla \varphi) \quad (4.22)$$

En la fase líquida la ecuación de conservación de carga está dada por:

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (4.23)$$

Además, se tiene la condición de electroneutralidad en la solución,

$$\sum z_i C_i = 0 \quad (4.24)$$

Como el número de Reynolds es muy bajo en las soluciones que fluyen en los compartimientos, se utiliza el patrón de flujo laminar para el vector velocidad en la ecuación (4.21).

#### 4.3.3 Transporte de iones a través de las membranas de intercambio iónico.

El transporte de materia por convección en las membranas se desprecia, entonces el vector flux molar de la especie  $i_M$  en una membrana está dado por la ecuación (4.25).

$$\mathbf{N}_{i_M} = -D_{i_M} \nabla C_{i_M} - u_{m,i_M} C_{i_M} \nabla \varphi \quad (4.25)$$

Ecuación de balance de Materia para la especie  $i_M$ .

$$\frac{\partial c_{i_M}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_{i_M} = 0 \quad (4.26)$$

Sustituyendo la ecuación (4.25) en la ecuación (4.26) se obtiene el balance de materia expresada en términos de la concentración de  $i_M$ .

$$\frac{\partial c_{i_M}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{i_M} \nabla C_{i_M} - u_{m,i_M} C_{i_M} \nabla \varphi) = 0 \quad (4.27)$$

Ecuación de flux de carga.

$$\mathbf{i} = F \sum_{i_M=1}^n z_{i_M} (-D_{i_M} \nabla C_{i_M} - u_{m,i_M} C_{i_M} \nabla \varphi) \quad (4.28)$$

Ecuación de conservación de carga.

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (4.29)$$

En la membrana también se tiene la condición de electroneutralidad,

$$\sum z_{i_M} C_{i_M} = 0 \quad (4.30)$$

#### 4.3.4 Condiciones iniciales y frontera.

Condiciones iniciales:

1. Concentraciones de las especies iónicas en las soluciones de los compartimientos al tiempo  $t = 0$ .  $C_i(x, y, 0) = C_{i0}$ , donde  $C_{i0}$  es la concentración inicial de la especie  $i$  en la solución alimentada a los compartimientos.
2. Las membranas aniónicas están en la forma-As(V) a  $t = 0$ . La concentración de arseniatos es igual a la capacidad de intercambio iónico de la membrana.
3. Potencial eléctrico en las soluciones y membranas aniónicas al tiempo  $t = 0$ .  $\varphi(x, y, 0) = 0$ .

Condiciones frontera:

1. Concentración de las especies iónicas a las entradas de los compartimientos:  $C_i(x, 0, t) = C_i(t)$ .
2. El transporte de la especie  $i$  a las salidas de los compartimientos ( $y = L$ ) es sólo por convección,  $-\mathbf{n} \cdot D_i \nabla C_i = 0$ .
3. El flux molar de la especie  $i$  en las fronteras delimitadas por las líneas discontinuas verticales es nulo,  $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$ .
4. Potencial en  $x = 0$ ,  $\varphi(0, y, t) = \varphi_0$ .
5. Potencial en  $x = 2$ \*(espesor compartimento + espesor membrana),  $\varphi(x, y, t) = 0$ .
6. El potencial eléctrico en las fronteras internas está relacionado con las concentraciones de la especie  $i$  en la solución y en la membrana por el potencial de Donnan.

6.1 En la frontera solución CA/membrana aniónica (MA) de la izquierda.

$$\varphi^{MA} - \varphi^{CA} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_i^{CA}}{C_i^{MA}} \quad (4.31)$$

6.2 En la frontera membrana aniónica (MA) de la izquierda/ solución SD.

$$\varphi^{MA} - \varphi^{SD} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_i^{SD}}{C_i^{MA}} \quad (4.32)$$

6.3 En la frontera solución SD/membrana aniónica (MA) de la derecha.

$$\varphi^{MA} - \varphi^{SD} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_i^{SD}}{C_i^{MA}} \quad (4.33)$$

6.4 En la frontera membrana aniónica (MA) de la derecha/solución CC.

$$\varphi^{MA} - \varphi^{CC} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_i^{CC}}{C_i^{MA}} \quad (4.34)$$

7. Para la continuidad del flux molar de la especie  $i$  y flux de carga en las fronteras internas se tiene que:

7.1 En la frontera solución CA/membrana aniónica (MA) de la izquierda.

$$\text{Flux molar} \quad N_i^{CA} = N_i^{MA} \quad (4.35)$$

$$\text{Flux de carga} \quad i^{CA} = i^{MA} \quad (4.36)$$

7.2 En la frontera membrana aniónica (MA) de la izquierda/solución SD.

$$\text{Flux molar} \quad N_i^{MA} = N_i^{SD} \quad (4.37)$$

$$\text{Flux de carga} \quad i^{MA} = i^{SD} \quad (4.38)$$

7.3 En la frontera solución SD/membrana aniónica (MA) de la derecha.

$$\text{Flux molar} \quad N_i^{SD} = N_i^{MA} \quad (4.39)$$

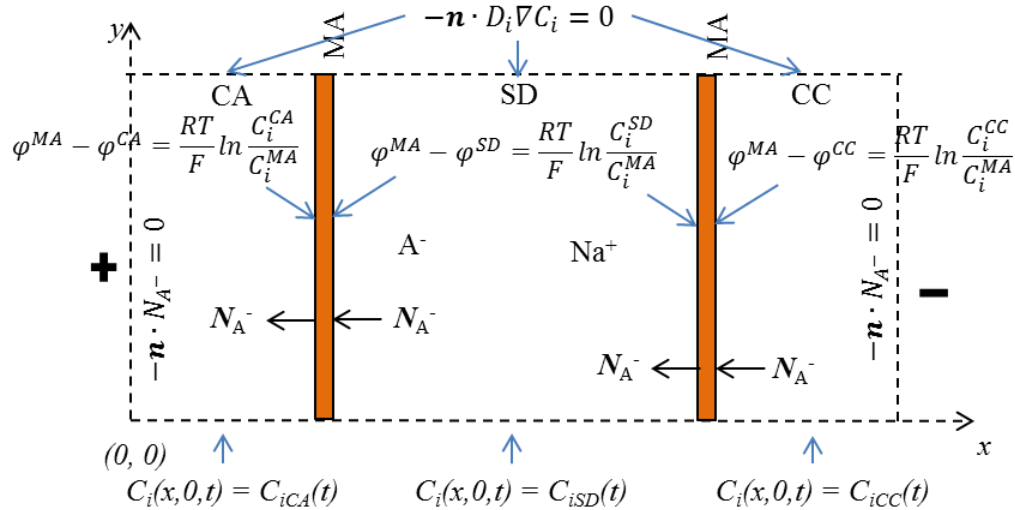
$$\text{Flux de carga} \quad i^{SD} = i^{MA} \quad (4.40)$$

7.4 En la frontera membrana aniónica (MA) de la derecha/solución CC.

$$\text{Flux molar} \quad N_i^{MA} = N_i^{CC} \quad (4.41)$$

$$\text{Flux de carga} \quad i^{MA} = i^{CC} \quad (4.42)$$

Estas condiciones frontera se muestran en la Fig. 4.11.



**Fig. 4.11** Condiciones frontera para la celda de ED.  $A^-$  representa al ión arseniato.

#### 4.3.5 Modelado del proceso de electrodiálisis de una solución diluida de As(V).

Modelar el proceso de electrodiálisis tiene como propósito determinar perfiles de concentración de As(V) en las soluciones de los recipientes de los compartimentos CA, SD y CC en función del tiempo; distribución de potencial, densidad de corriente y flux molar en la celda de ED. Además, se quiere analizar el comportamiento del proceso cambiando el



flujo de la solución alimentada: 20, 30 y 40 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. En los tres compartimentos se usa el mismo flujo.

El modelado se realiza en dos dimensiones, en régimen transitorio e isotérmicamente; con patrón de flujo laminar. Los compartimentos son de geometría rectangular y las dimensiones se enlistan en la Tabla 4.4. La solución al modelo matemático se efectuó con el método de elemento finito. Como el modelado es en 2D, solamente se utiliza el espesor y altura del compartimento. No se considera la disociación del agua sobre las superficies de las membranas aniónicas, al aplicar el campo eléctrico. Se elige el ion arseniato monovalente,  $H_2AsO_4^-$ , para el modelado; considerando que esta especie es la que predomina cuando la solución diluida alimentada tiene un pH de 5.5, tal como se consideró en el intercambio iónico. Para el modelado del transporte de los iones, sólo se tienen dos especies,  $H_2AsO_4^-$  y  $Na^+$ , en las soluciones; así que, el sistema de ecuaciones se resuelve sólo para la concentraciones del ion de arseniato, y por la condición de electroneutralidad se obtienen las concentraciones del  $Na^+$ .

**Tabla 4.3 Variables de proceso de la electrodiálisis.**

Variable	Valor	Ref.
Concentración de As(V) en la alimentación, (mol m <sup>-3</sup> )	0.2	
Flujo volumétrico, (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	30	
Velocidad promedio, (m s <sup>-1</sup> ) (flujo laminar)	0.0083	
Temperatura, T (K)	298	
Densidad del agua, (kg m <sup>-3</sup> )	1000	
Viscosidad del agua, (Pa s)	0.001	
Número de Reynolds, Re (adimensional)	73	Ec. (4.10)

**Tabla 4.4 Dimensiones del compartimento de la unidad de ED.**

Variable	Valor
Altura del compartimento, (m)	0.10
Ancho del compartimento, (m)	0.01
Espesor del compartimento, (m)	0.006
Espesor de la membrana aniónica, (m)	0.0002

**Tabla 4.5 Datos de los parámetros empleados en el modelado de la unidad de ED.**

Parámetro	Valor	Ref.
Coefficiente de difusión de $H_2AsO_4^-$ , (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	0.80 x 10 <sup>-9</sup>	[40]
Coefficiente de difusión de $Na^+$ , (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1.33 x 10 <sup>-9</sup>	[41]

Coefficiente de difusión en la MA del $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	$0.30 \times 10^{-11}$	[40]
Capacidad de intercambio de las membranas, ( $\text{mol m}^{-3}$ )	1000	[31]
Conductividad de la membrana aniónica, ( $\text{S m}^{-1}$ )	0.356	[15]
Area de transferencia de masa en membranas ( $\text{m}^2$ )	0.001	Calculada

**Condiciones iniciales:**

$$C_A(x, y, 0) = 0.20 \text{ mol m}^{-3} \quad \text{Concentración de As(V) en la solución a } t = 0$$

$$\varphi(x, y, 0) = 0 \quad \text{V}$$

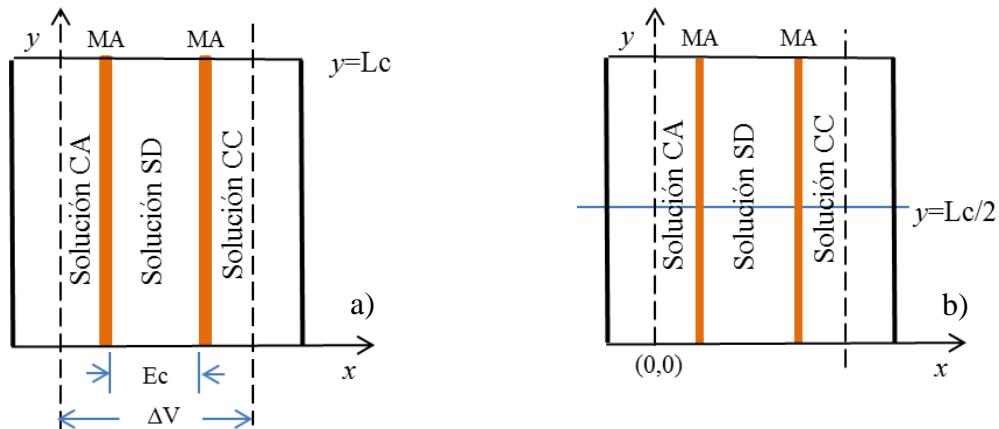
**Condiciones frontera:**

$$\varphi(0, y, t) = 1.35 \text{ V}$$

$$\varphi(0.0124, y, t) = 0 \text{ V}$$

**4.3.6 Resultados y discusión.**

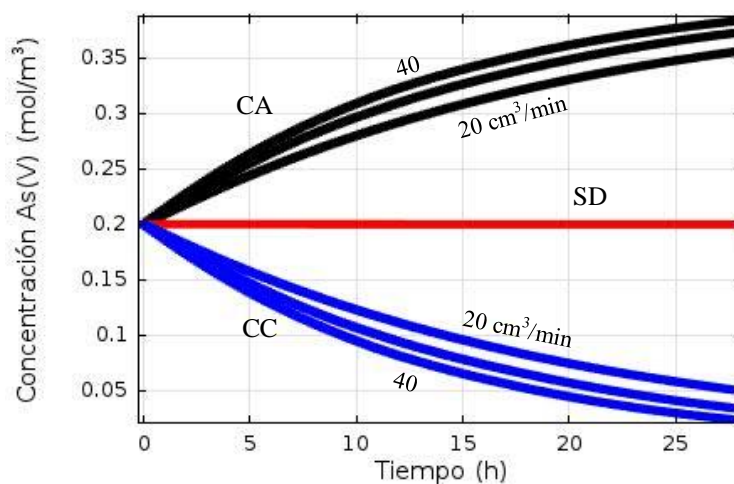
Con la finalidad indicar las fronteras en las cuales se basa el modelo matemático, en la Fig. 4.12 se muestra el esquema de la unidad de ED que se emplea en el modelado. Aquí se indica que las fronteras en las cuales se aplica la diferencia de potencial ( $\Delta V$ ), están situadas a la mitad del espesor,  $E_c$ , de los compartimientos CA y CC. Del modelado de la unidad de ED, la Fig. 4.12 b) indica que a la mitad de la altura de los compartimientos, se determinaron el perfil de concentración de As(V) y la distribución de potencial, como se muestran en las Figs. 4.15 y 4.16.



**Fig. 4.12** Esquema de la unidad de ED. a) Fronteras donde se aplica la diferencia de potencial y b) Altura de compartimientos a la cual se evalúan concentración, potencial, etc.  $L_c$  y  $E_c$  son la altura y espesor de los compartimientos.

El modelado del proceso de ED variando el flujo de la solución alimentada de 20 a 30 y 40  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ , manteniendo la diferencia de potencial constante, 1.35 V; permite obtener

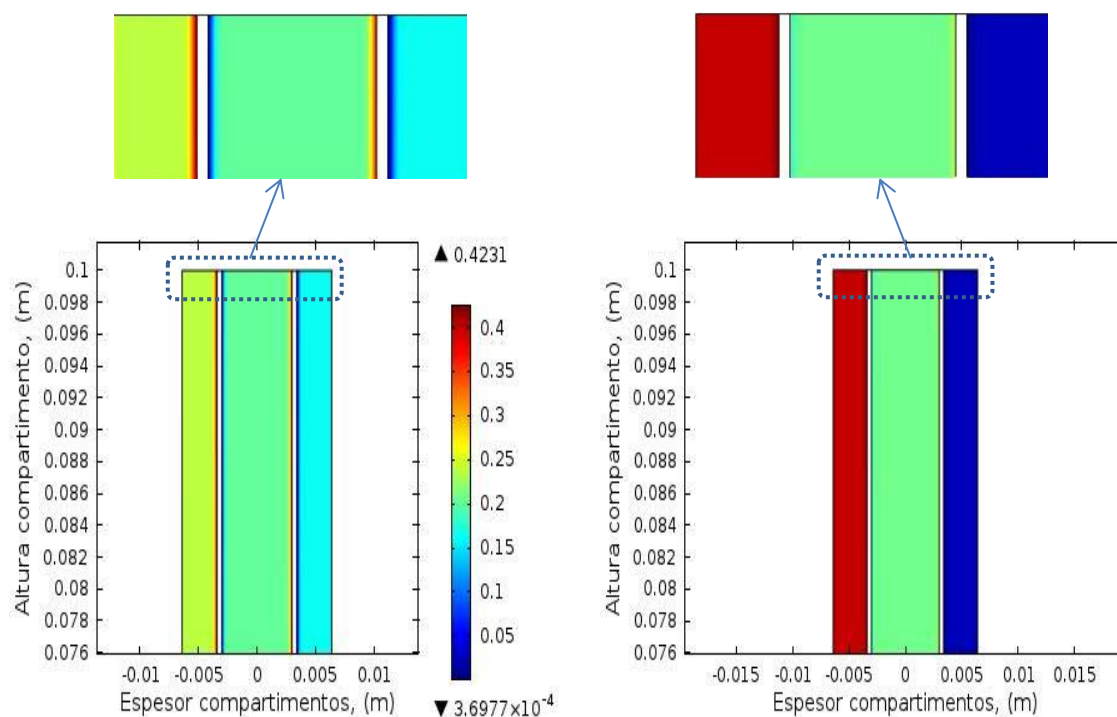
la variación de la concentración de As(V) en función del tiempo en las soluciones CA, SD y CC, tal como se muestra en la Fig. 4.13. El modelado de la ED se hizo con la hipótesis de que los iones arseniato viajarían en dirección hacia el ánodo, i.e., del compartimiento CC pasan al SD a través de la membrana aniónica, posteriormente los aniones pasan del compartimiento SD al CA a través de la otra membrana aniónica (Fig. 4.10). La concentración de As(V) en el recipiente de la solución CC va disminuyendo conforme transcurre el tiempo (curvas azules), mientras que la concentración en el recipiente de la solución CA aumenta en la misma cantidad (curvas negras). La concentración de As(V) en el recipiente de la solución SD se mantiene constante. Este comportamiento se mantiene por que la densidad de corriente (flux de carga) va disminuyendo, conforme baja la concentración de As(V) en la solución CC, tal como se muestra más adelante en la Fig 4.17.



**Fig. 4.13** Concentración de As(V) en los recipientes de las soluciones CA, SD y CC en función del tiempo a flujos de 20, 30 y 40  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$  y  $\Delta V = 1.35 \text{ V}$ .

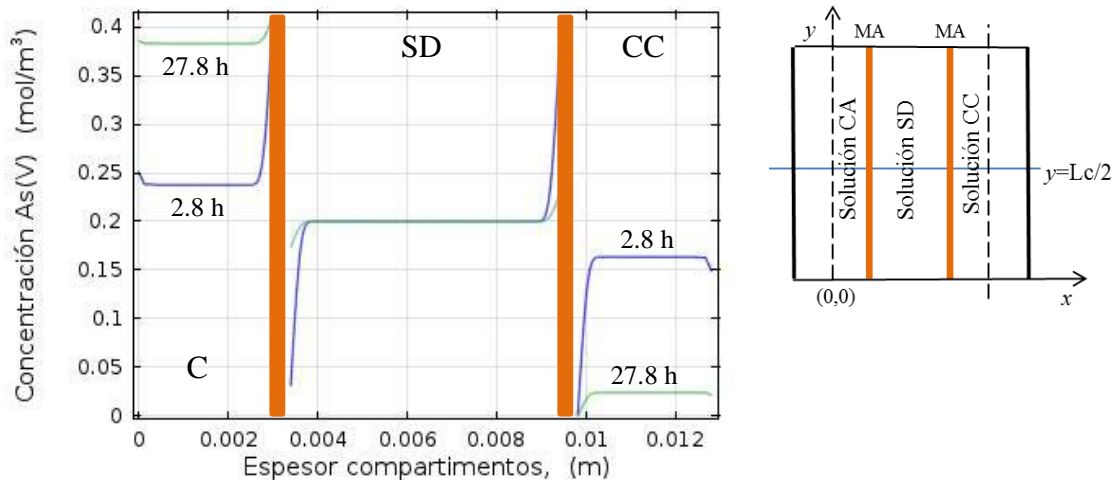
Cuando se realiza el modelado a  $40 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$  se remueve más pronto el arsénico de la solución CC.

La concentración de As(V) en las soluciones de los compartimientos CA, SD y CC se representa cromáticamente en función de la altura y a los tiempos de 2.8 y 27.8 h en las Figs. 4.14 a) y b), respectivamente. El color azul corresponde a concentraciones más bajas y el rojo a concentraciones más altas. Las bandas blancas representan el espesor de las membranas de intercambio aniónica. Cuando el tiempo es de 2.8 se puede observar en la zona ampliada la polarización por concentración de las membranas: la franja azul a la derecha de las membranas y la franja roja a la izquierda, esto indica el transporte de los arseniatos a través de las membranas. Al tiempo de 27.8 este transporte de aniones disminuye.



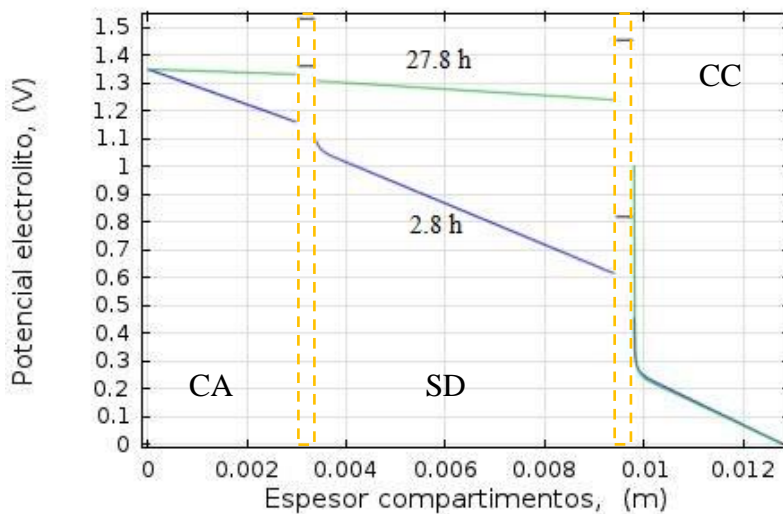
**Fig. 4.14** Concentración de As(V) en las soluciones de los compartimentos CA, SD y CC en función de la altura y el tiempo. Flujo de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a  $\Delta V = 1.35 \text{ V}$ . a) 2.8 h y b) 27.8 h.

El modelado también permite obtener las curvas de perfiles de concentración de As(V) en las soluciones de los compartimentos CA, SD y CC a la altura y tiempo que se requiera, así como se muestra en la Fig. 4.15. En esta se indican los perfiles de concentración a la mitad de la altura de los compartimentos, a los tiempos de 2.8 y 27.8 h. Con flujo de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y  $\Delta V = 1.35 \text{ V}$ . Aquí se puede observar que la concentración disminuye en el compartimento CC, mientras que aumenta en igual cantidad en el compartimento CA. Cuando el tiempo es igual a 2.8 h (curva azul) muestra la polarización por concentración de las membranas. Efecto que disminuye conforme transcurre el tiempo, e. g., 27.8 h.



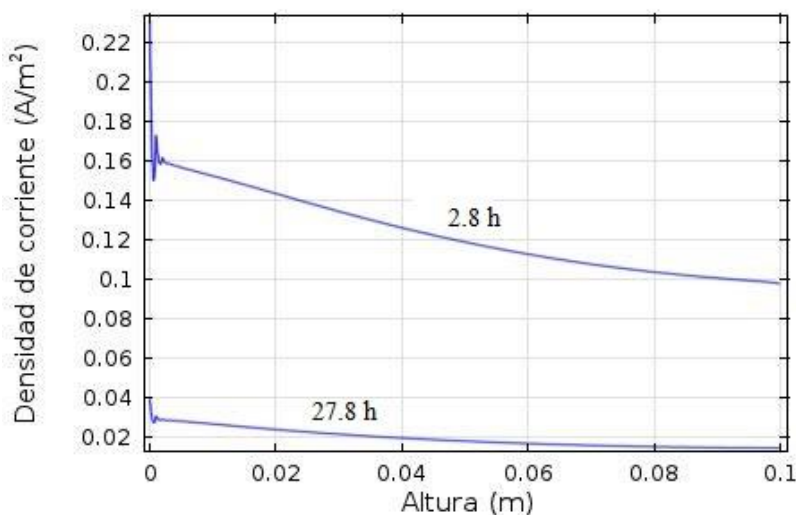
**Fig. 4.15** Perfil de concentración As(V) en las soluciones CA, SD y CC a media altura de compartimentos ( $y = Lc/2$ ) a 2.8 y 27.8 h. Flujo de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y  $\Delta V = 1.35 \text{ V}$ .

En la Fig. 4.16 se muestra la distribución de potencial en las soluciones CA, SD, CC y membranas, obtenido por el modelado, con flujo de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a media altura de los compartimentos y a los tiempos de 2.8 y 27.8 h. En esta figura se nota que la mayor pérdida de potencial está en la interface de la solución CC y la membrana aniónica, que está en función de la diferencia de concentración entre la solución y la membrana, de acuerdo a la ecuación que define el potencial de Donnan.



**Fig. 4.16** Distribución de potencial a media altura de compartimentos en las soluciones CA, SD, CC y membranas; a 2.8 y 27.8 h. Flujo de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

La variación de densidad de corriente obtenida del modelado, en la unidad de ED en función de la altura, a 2.8 y 27.8 h, con flujo de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y  $\Delta V = 1.35 \text{ V}$ , se muestra en la Fig. 4.17. Al tiempo de 2.8 h, la densidad de corriente va disminuyendo con respecto a la altura de la unidad de ED, por lo tanto la concentración de la solución CC disminuye también. Debido a que la concentración de As(V) en la solución CC alimentada a la unidad de ED va bajando al transcurrir el tiempo, entonces la densidad de corriente también disminuye a la entrada de la unidad.



**Fig. 4.17** Variación de densidad de corriente en la unidad de ED en función de la altura, a 2.8 y 27.8 h. Flujo de  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y  $\Delta V = 1.35 \text{ V}$ .

#### 4.3.7 Conclusiones.

El modelo matemático desarrollado para modelar el proceso de electrodiálisis considera el transporte de los iones en la fase líquida por difusión, convección y migración, y a través de las membranas únicamente por migración. El modelo se aplica sólo a los iones de  $H_2AsO_4^-$  y  $Na^+$  y se puede predecir el comportamiento de la unidad de ED cuando se varía el flujo, la concentración inicial de arsénico en las soluciones alimentadas, diferencia de potencial eléctrico y algunas de las propiedades de la membrana de intercambio iónico. El transporte de los aniones desde el compartimiento CC hasta el CA se confirma al obtener los perfiles de concentración de arsénico a diferentes alturas y tiempos, para las soluciones CA, SD y CC. También se obtienen las curvas de distribución de potencial y densidad de corriente que permiten analizar más a fondo el comportamiento de la unidad de ED empleada para la remoción de arsénico. Por ejemplo, de la Fig. 4.16 se concluye que en la solución CC se tiene la mayor pérdida de potencial como consecuencia de la disminución

de la concentración de As(V). El modelo matemático cumple con los objetivos propuestos para modelar el proceso de la ED, por lo tanto puede acoplarse con el modelo de intercambio iónico, para formular el modelo matemático del proceso de electrodeionización que se describirá en el siguiente capítulo.

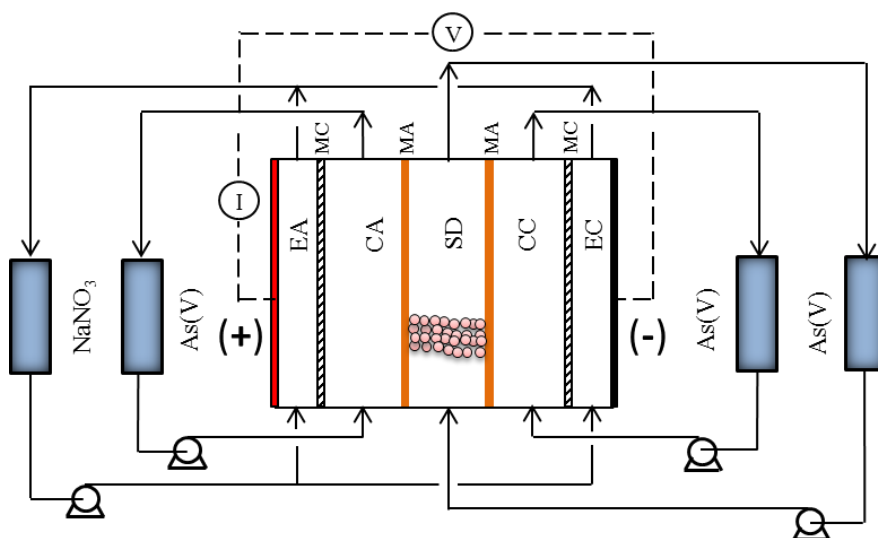
El modelo matemático de ED puede mejorarse si se considera la disociación del agua en la superficie de la membrana que está en contacto con la solución CC, cuando aumenta el potencial aplicado y se rebasa la corriente límite; lo cual implica la competencia al transporte entre los iones  $H_2AsO_4^-$  y  $OH^-$  a través de las soluciones y membranas aniónicas. Como el hidroxilo tiene mayor movilidad, entonces la corriente se debe principalmente al transporte de estos iones y los perfiles de concentración de arsénico en las soluciones CA, SD y CC serían posiblemente diferentes a los presentados anteriormente en las Fig. 4.14 y 4.15, para el modelado a las mismas condiciones.

## CAPÍTULO 5

### MODELO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO/ELECTRODIÁLISIS PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE AGUA.

En el capítulo anterior se desarrollaron independientemente los modelos matemáticos de los procesos de intercambio iónico y electrodiálisis. Ahora, en este capítulo se hará la integración de estos dos, para formular el modelo matemático de la remoción de arsénico de soluciones diluidas mediante el proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis. El modelado del proceso se plantea en dos dimensiones, isotérmicamente y en régimen transitorio; involucra el intercambio de arseniatos entre la solución diluida y la resina aniónica; y el transporte de los arseniatos a través de la resina y las membranas de intercambio aniónico.

Para el desarrollo del modelo matemático se considera el arreglo de la celda de intercambio iónico/electrodiálisis (IXED) utilizada experimentalmente a nivel laboratorio, que se muestra en la Fig. 5.1, para la remoción de arsénico de una solución diluida.



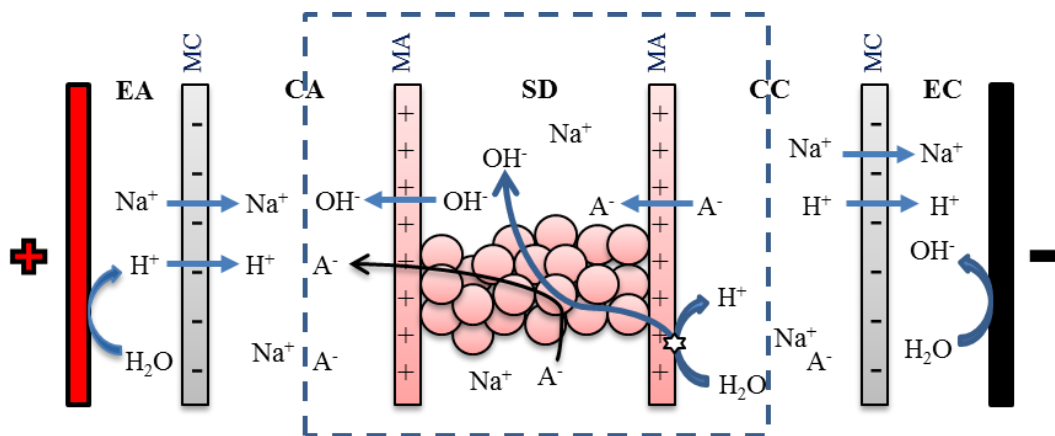
**Fig. 5.1** Esquema del sistema de intercambio iónico/electrodiálisis para remoción de As.



El modelo se basa principalmente en los tres compartimentos centrales, con configuración de lecho de resina y membranas de intercambio aniónico. A diferencia de la electrodiálisis (Fig. 4.9), el compartimento SD contiene el lecho de resina. En el Capítulo 3, correspondiente al estudio experimental del transporte de los iones arseniato, se describe con más detalle este sistema de IXED.

### 5.1 Formulación del modelo matemático.

En el planteamiento del modelo matemático se considera la unidad de IXED delimitada por la línea punteada en la Fig. 5.2, la cual está constituida por dos membranas de intercambio aniónico (MA) Neopseta AMX y el lecho de resina de intercambio aniónico Lewatit M-500.



**Fig. 5.2** Diagrama esquemático del transporte de iones a través de membranas y lecho de resina en la celda de IXED. La línea discontinua delimita la unidad para el modelado. A<sup>-</sup> representa al ion arseniato.

La unidad de IXED considera tres compartimentos, los cuales se definen como: CA compartimento anódico, SD solución diluida de arsénico, donde se empacka la resina aniónica en la forma-*OH*/As(V) y CC compartimento catódico. El modelado de la unidad de IXED se realiza en 2D, en régimen transitorio, isotérmicamente, y no se considera la disociación del agua sobre las superficies de las membranas aniónicas al aplicar el campo eléctrico. Al igual que en el proceso de electrodiálisis, se elige el ion arseniato monovalente,  $H_2AsO_4^-$ , para el modelado; considerando que esta especie es la que predomina cuando la solución diluida alimentada tiene un pH de 5.5. Cuando se cita As(V), se refiere al arseniato monovalente. El desarrollo del modelo matemático para el proceso de

IXED se basa principalmente en el acoplamiento de las ecuaciones formuladas para los procesos de intercambio iónico y electrodiálisis (Capítulo 4), las cuales se resumen en la Tabla 5.1.

Para la resolución del vector velocidad  $\mathbf{u}$ , en la unidad de IXED se considera un patrón de flujo laminar en los compartimentos de las soluciones CA y CC; en el compartimiento de la solución SD, que contiene el lecho de resina de intercambio aniónico, se utiliza la ecuación de Brinkman [42]:

$$0 = -\nabla p - \frac{\mu}{\kappa} \mathbf{u} + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (5.1)$$

donde  $p$  es la presión (Pa),  $\mu$  es la viscosidad del fluido (Pa s) y  $\kappa$  es la permeabilidad del lecho de resina que se calcula con la siguiente ecuación [31]:

$$\kappa = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{72\tau^2(1-\varepsilon)^2} \quad (5.2)$$

aquí  $\varepsilon$  es la fracción vacía,  $d_p$  diámetro promedio de la esfera de resina aniónica y  $\tau$  es la tortuosidad del lecho de resina, igual a  $(1/\varepsilon)^{0.4}$  [31].

Para las soluciones CA, SD y CC, la densidad se considera constante, entonces de la ecuación de continuidad se tiene que:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (5.3)$$

Tabla 5.1 Ecuaciones fundamentales del modelo matemático del proceso de intercambio iónico/electrodialisis.

Compartimentos CA y CC	Membranas aniónicas	Compartimento SD
Solución		Solución
$N_i = -D_i \nabla C_i + \mathbf{u} C_i - u_{m,i} C_i \nabla \varphi$ (4.18)	$N_{i_M} = -D_{i_M} \nabla C_{i_M} - u_{m,i_M} C_{i_M} \nabla \varphi$ (4.25)	$N_i = -D_{axi} \nabla C_i + \mathbf{u} C_i$ (4.4)
$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i + \mathbf{u} C_i - u_{m,i} C_i \nabla \varphi) = 0$ (4.21)	$\frac{\partial C_{i_M}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{i_M} \nabla C_{i_M} - u_{m,i_M} C_{i_M} \nabla \varphi) = 0$ (4.27)	$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{axi} \nabla C_i + \mathbf{u} C_i) = R_i$ (4.6)
$\mathbf{i} = F \sum_{i=1}^n z_i (-D_i \nabla C_i - u_{m,i} C_i \nabla \varphi)$ (4.22)	$\mathbf{i} = F \sum_{i_M=1}^n z_{i_M} (-D_{i_M} \nabla C_{i_M} - u_{m,i_M} C_{i_M} \nabla \varphi)$ (4.28)	$R_i = K_f (C_i - C_{i_e}) / \varepsilon$ (4.7)
$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0$ (4.23)	$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0$ (4.29)	Resina
$\sum z_i C_i = 0$ (4.24)	$\sum z_{i_M} C_{i_M} = 0$ (4.30)	$N_{i_a} = -D_{i_a} \nabla C_{i_a} - u_{m,i_a} C_{i_a} \nabla \varphi$ (5.4)
		$\frac{\partial C_{i_a}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{i_a} \nabla C_{i_a} - u_{m,i_a} C_{i_a} \nabla \varphi) = R_{i_a}$ (5.5)
		$R_{i_a} = K_f (C_i - C_{i_e}) / (1 - \varepsilon)$ (4.16)
		$\mathbf{i} = F \sum_{i_a=1}^2 z_{i_a} (-D_{i_a} \nabla C_{i_a} - u_{m,i_a} C_{i_a} \nabla \varphi)$ (5.6)
		$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0$ (5.7)
		$\sum_{i_a=1}^2 (z_{i_a} C_{i_a}) + z_{AR} C_{AR} = 0$ (5.8)

### 5.1.1 Transporte de iones en la fase líquida del compartimento SD.

Para la solución SD se emplean las ecuaciones (4.4), (4.6) y (4.7) mostradas en la columna del extremo derecho de la Tabla 5.1, las cuales se desarrollaron para la solución intersticial del intercambio iónico. Debido a que se tienen una solución diluida, el transporte por migración de las especies iónicas se desprecia, por lo tanto, se considera que la corriente eléctrica fluye principalmente por la resina de intercambio aniónico donde la concentración de aniones ( $As(V)$  y  $OH$ ) que se transportan hacia el ánodo es muy alta.

Los iones arseniato son removidos de la solución mediante el intercambio con los iones hidroxilo de la resina aniónica, de acuerdo con las ecuaciones (4.2) (Ley de acción de masas) y (4.7) que acoplan el transporte de masa entre la solución y la resina.

### 5.1.2 Transporte de iones en la fase sólida del compartimento SD (lecho resina).

En esta sección se describe la parte medular del desarrollo del modelo matemático; aquí es donde se integran los modelos de los procesos de intercambio iónico y electrodiálisis para obtener el modelo del proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis.

Aquí el lecho de resina aniónica tiene dos funciones: la primera es el intercambio aniónico  $As(V)/OH$  que permite la remoción del arsénico de la solución diluida y la segunda como un medio de transporte para estos aniones hacia la membrana aniónica en dirección hacia el ánodo. En la resina, el transporte de  $As(V)$  y  $OH$  se considera sólo por difusión y migración, como en la membrana aniónica para el caso de la electrodiálisis. Este fenómeno se representa con la siguiente ecuación.

$$N_{i_a} = -D_{i_a} \nabla C_{i_a} - u_{m,i_a} C_{i_a} \nabla \varphi \quad (5.4)$$

Como se desprecia el transporte de iones por convección en la resina de intercambio aniónico, se obtiene la siguiente ecuación para el balance de masa de cada anión:

$$\frac{\partial C_{i_a}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{i_a} \nabla C_{i_a} - u_{m,i_a} C_{i_a} \nabla \varphi) = R_{i_a} \quad (5.5)$$

aquí, el subíndice  $i_a$  representa las especies  $OH$  o  $As(V)$  que se encuentran en la resina;  $R_{i_a}$  son las moles de  $OH$  o  $As(V)$  intercambiadas en la superficie de la resina aniónica  $s^{-1}m^{-3}$  de resina (desde ésta hacia la solución). Al igual que en el proceso de intercambio iónico, se considera que las concentraciones de los aniones, en la interface por el lado de la resina y en el seno de ésta, son iguales (Fig. 4.3); entonces para el acoplamiento de la transferencia de masa entre la resina y la solución SD se emplean las ecuaciones (4.2) y (4.16).

La densidad de corriente se determina con la ecuación (5.6),

$$\mathbf{i} = F \sum_{i_a=1}^2 z_{i_a} (-D_{i_a} \nabla C_{i_a} - u_{m,i_a} C_{i_a} \nabla \varphi) \quad (5.6)$$

donde 1 = As(V) y 2 = OH, y como no hay generación de carga en la resina, se obtiene la ecuación de conservación siguiente:

$$\nabla \cdot \mathbf{i} = 0 \quad (5.7)$$

De la condición de electroneutralidad en la resina se tiene que:

$$\sum_{i_a=1}^2 (z_{i_a} C_{i_a}) + z_{AR} C_{AR} = 0 \quad (5.8)$$

El conjunto de ecuaciones (5.5) a (5.8) se resuelven sólo para la concentración del arseniato y el potencial. La concentración del OH se obtiene con la ecuación (5.8).  $C_{AR}$  es la concentración de las cargas fijas en la resina (capacidad de intercambio de la resina) y  $z_{AR}$  es la valencia de las cargas fijas igual a 1.

### 5.1.3 Transporte de iones en las membranas de intercambio aniónico (MA).

El modelo matemático para el transporte de los iones  $H_2AsO_4^-$  y OH a través de las membranas aniónicas es el mismo que para la electrodiálisis en la Sección 4.3.3, y se tienen las mismas consideraciones que en la resina aniónica. A diferencia de la ecuación (5.5), en las membranas aniónicas no se considera el intercambio iónico, así que se emplean las ecuaciones (4.25) a (4.30) que se enlistan en la columna central de la Tabla 5.1.

El sistema de ecuaciones resultante se resuelven sólo para la concentración del arseniato y el potencial. La concentración del OH se obtiene con la ecuación (4.30), donde  $C_{AM}$  es la concentración de las cargas fijas en la membrana (capacidad de intercambio de la membrana) y  $z_{AM}$  es la valencia de las cargas fijas igual a 1.

El acoplamiento del transporte de masa entre la resina y membranas aniónicas se hace considerando que la corriente eléctrica que pasa a través de las membranas es igual a la corriente que pasa por la resina, lo cual se expresa mediante las condiciones frontera con las ecuaciones (5.14) a (5.17).

### 5.1.4 Transporte de iones en las soluciones CA y CC.

Para el transporte de los iones en las soluciones CA y CC se utilizan las ecuaciones (4.18) y (4.21) a (4.24) del modelo de la electrodiálisis, las cuales se muestran en la columna izquierda de la Tabla 5.1. Aquí el transporte de los iones As(V), OH, y  $Na^+$  contribuyen al flujo de corriente eléctrica. El sistema de ecuaciones resultante se resuelve para el potencial y la concentración de los iones As(V) y OH; y la concentración del ion de

sodio se obtiene de la condición de electroneutralidad. El acoplamiento del transporte de masa desde la membrana aniónica (izquierda) hacia la solución CA y desde la solución CC hacia la membrana aniónica (derecha) se realiza mediante el potencial de Donnan, con las ecuaciones (5.10) y (5.11), respectivamente.

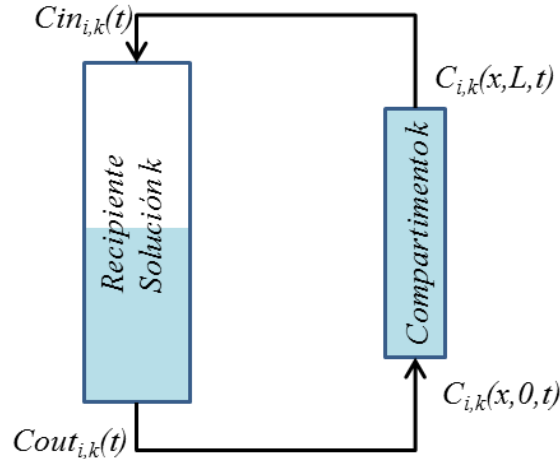
### 5.1.5 Condiciones iniciales y frontera.

Condiciones iniciales:

1. Concentraciones de las especies iónicas en las soluciones de los compartimentos CA, SD y CC al tiempo  $t = 0$ .  $C_i(x, y, 0) = C_{i0}$ , donde  $C_{i0}$  es la concentración inicial de la especie  $i$  en la solución alimentada a los compartimentos.
2. Concentraciones de las especies iónicas en la resina aniónica a  $t = 0$ .  $C_{i_a}(x, y, 0) = C_{i_a0}$ , donde  $C_{i_a0}$  es la concentración inicial de la especie  $i$  ( $OH$  y  $As(V)$ ) en la resina.
3. Las membranas aniónicas están en la forma- $As(V)/OH$  a  $t = 0$ . La concentración de arseniatos es igual a la capacidad de intercambio iónico de la membrana menos la concentración de  $OH$ .
4. Potencial eléctrico en las soluciones, resina y membranas aniónicas al tiempo  $t = 0$ .  $\varphi(x, y, 0) = 0$ .

Condiciones frontera:

1. Concentración de las especies iónicas a las entradas de los compartimentos:  $C_{i,k}(x, 0, t) = C_{out_{i,k}}(t)$ , ver Fig. 5.3. Donde  $i$  representa a las especies  $As(V)$ ,  $OH$  y  $Na^+$ , y  $k$  a las soluciones o compartimentos CA, SD y CC. La Fig. 5.3 muestra esquemáticamente la recirculación de las soluciones para indicar que la concentración de las especies  $i$  son función del tiempo (proceso transitorio) durante el IXED.



**Fig. 5.3** Esquema del proceso transitorio durante el IXED.

El modelo matemático para representar la recirculación de las soluciones está dado por la ecuación (5.9).

$$\frac{dC_{out_{i,k}}}{dt} + (C_{out_{i,k}} - C_{in_{i,k}}) \frac{\dot{V}}{V} = 0 \quad (5.9)$$

$C_{in_{i,k}}$  y  $C_{out_{i,k}}$  son las concentraciones de la especie  $i$  en las soluciones CA, SD y CC a la entrada y salida de cada recipiente.  $V$  es el volumen de solución en el recipiente y  $\dot{V}$  el flujo volumétrico de la solución.  $C_{in_{i,k}}$  es igual a la concentración promedio de  $C_{i,k}(x,L,t)$ .

2. El transporte de la especie  $i$  a las salidas de los compartimentos ( $y = L$ ) es sólo por convección,  $-\mathbf{n} \cdot D_i \nabla C_i = 0$ .
3. El flux molar de la especie  $i$  en las fronteras delimitadas por las líneas verticales discontinuas es nulo,  $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$ .
4. Potencial en  $x = 0$ ,  $\varphi(0, y, t) = \varphi_0$ .
5. Potencial en  $x = 2 \cdot (\text{espesor compartimento} + \text{espesor membrana})$ ,  $\varphi(x, y, t) = 0$ .
6. El potencial eléctrico en las fronteras internas está relacionado con las concentraciones de la especie  $i$  ( $As(V)$  y  $OH$ ) en las soluciones CA y CC, y las membranas aniónicas por el potencial de Donnan.

6.1 En la frontera solución CA/membrana aniónica (MA) de la izquierda.

$$\varphi^{MA} - \varphi^{CA} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_i^{CA}}{C_i^{MA}} \quad (5.10)$$

6.2 En la frontera membrana aniónica (MA) de la derecha/solución CC.

$$\varphi^{MA} - \varphi^{CC} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_i^{CC}}{C_i^{MA}} \quad (5.11)$$

7. Para la continuidad del flux molar de la especie  $i$  ( $As(V)$  y  $OH$ ) y flux de carga en las fronteras internas se tiene:

7.1 En la frontera solución CA/membrana aniónica (MA) de la izquierda.

$$\text{Flux molar} \quad N_i^{CA} = N_i^{MA} \quad (5.12)$$

$$\text{Flux de carga} \quad i^{CA} = i^{MA} \quad (5.13)$$

7.2 En la frontera membrana aniónica (MA) de la izquierda/resina aniónica (RA).

$$\text{Flux molar} \quad N_i^{MA} = N_i^{RA} \quad (5.14)$$

$$\text{Flux de carga} \quad i^{MA} = i^{RA} \quad (5.15)$$

7.3 En la frontera resina aniónica (RA)/membrana aniónica (MA) de la derecha.

$$\text{Flux molar} \quad N_i^{RA} = N_i^{MA} \quad (5.16)$$

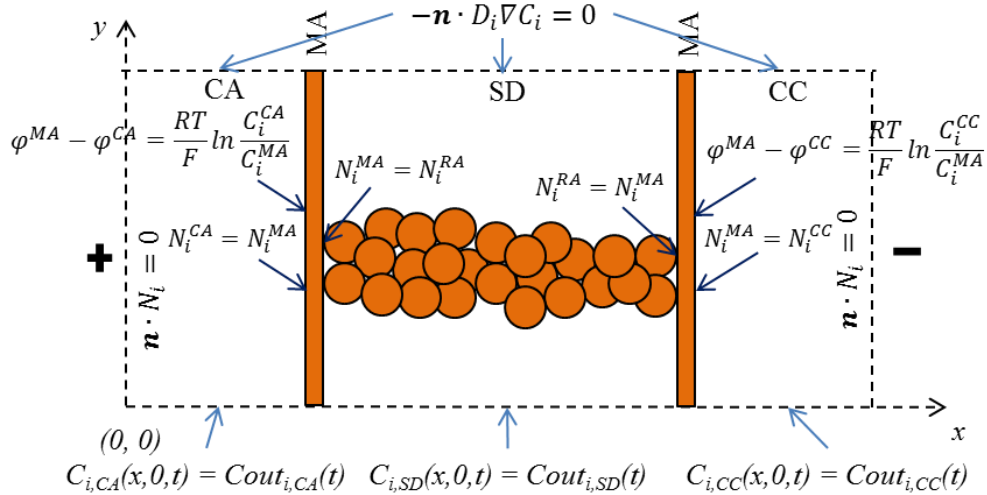
$$\text{Flux de carga} \quad i^{RA} = i^{MA} \quad (5.17)$$

7.4 En la frontera membrana aniónica (MA) de la derecha/solución CC.

$$\text{Flux molar} \quad N_i^{MA} = N_i^{CC} \quad (5.18)$$

$$\text{Flux de carga} \quad i^{MA} = i^{CC} \quad (5.19)$$

Estas condiciones frontera se muestran en la siguiente Fig. 5.4.



**Fig. 5.4** Esquema de las condiciones frontera para la unidad de IXED.

## 5.2 Modelado de la remoción de As de una solución diluida mediante el proceso de intercambio iónico/electrodialisis.

Modelar el proceso de IXED tiene como propósito determinar perfiles de concentración de As(V) en las soluciones de los recipientes de los compartimentos CA, SD y CC en función del tiempo; distribución de potencial, densidad de corriente y flux molar en la unidad de IXED. Además, se quiere analizar el comportamiento del proceso con el flujo de la solución SD alimentada de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y el flujo en los compartimentos CA y CC de  $230 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Estos valores son iguales a los utilizados en la experimentación.



El modelado se realiza en dos dimensiones, en régimen transitorio e isotérmicamente; con patrón de flujo laminar en los compartimientos CA y CC. La ecuación de Brinkman se aplica para la solución SD. Los compartimientos son de geometría rectangular y las dimensiones se enlistan en la Tabla 5.2. La solución al modelo matemático se efectuó con el método de elemento finito. Como El modelado es en 2D solamente se utiliza el espesor y altura del compartimento. No se considera la disociación del agua sobre las superficies de las membranas aniónicas, al aplicar el campo eléctrico.

**Tabla 5.2** Dimensiones de los compartimientos CA, SD y CC de la unidad de IXED.

Variable	Valor
Altura, (m)	0.10
Ancho, (m)	0.01
Espesor, (m)	0.006
Área superficial de flujo, (m <sup>2</sup> )	6 x 10 <sup>-5</sup>

**Tabla 5.3** Variables de proceso del IXED en el compartimento SD.

Variable	Valor	Ref.
Concentración de As(V) en la alimentación, (mol m <sup>-3</sup> )	0.1064	
Flujo volumétrico solución SD, (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	30	
Volumen de solución en el recipiente, (m <sup>3</sup> )	2 x 10 <sup>-3</sup>	
Velocidad superficial, (m s <sup>-1</sup> )	0.0083	
Temperatura, T (K)	298	
Densidad del agua, (kg m <sup>-3</sup> )	1000	
Viscosidad del agua, (Pa s)	0.001	
Coefficiente de dispersión axial, m <sup>2</sup> s	3.51 x 10 <sup>-6</sup>	ec. (4.8)
Numero de Schmidt, Sc, (adimensional)	1250	ec. (4.12)
Coefficiente de transferencia de masa, (mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> (mol m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup> )	8.96 x 10 <sup>-5</sup>	ec. (4.11)
Coefficiente de transferencia de masa volumétrico, (s <sup>-1</sup> )	0.516	ec. (4.13)

**Tabla 5.4** Variables de proceso del IXED en los compartimientos CA y CC.

Concentración de As(V) en la alimentación, (mol m <sup>-3</sup> )	0.1064	
Flujo volumétrico soluciones CA y CC, (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	230	
Volumen en el recipiente, (m <sup>3</sup> )	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	
Velocidad promedio, (m s <sup>-1</sup> ) (flujo laminar)	0.064	

**Tabla 5.5** Datos de los parámetros empleados en el modelado de la unidad de IXED.

Coefficiente de difusión $H_2AsO_4^-$ , en agua, ( $m^2 s^{-1}$ )	$0.80 \times 10^{-9}$	[40]
Coefficiente de difusión $OH^-$ , en agua, ( $m^2 s^{-1}$ )	$5.26 \times 10^{-9}$	[41]
Coefficiente de difusión $H^+$ , en agua, ( $m^2 s^{-1}$ )	$9.31 \times 10^{-9}$	[41]
Coefficiente de difusión $Na^+$ , en agua, ( $m^2 s^{-1}$ )	$1.33 \times 10^{-9}$	[41]
Coefficiente de difusión en la MA del $H_2AsO_4^-$ , ( $m^2 s^{-1}$ )	$0.30 \times 10^{-11}$	[40]
Coefficiente de difusión en la MA del $OH^-$ , ( $m^2 s^{-1}$ )	$5.28 \times 10^{-11}$	[31]
Conductividad de la solución diluida, ( $S m^{-1}$ )	0.001	calculada
Conductividad de la membrana aniónica, ( $S m^{-1}$ )	0.356	[15]
Conductividad de la resina aniónica, ( $S m^{-1}$ )	0.390	[15]
Membrana aniónica Neosepta AMX		
Capacidad intercambio membrana aniónica, ( $mol m^{-3}$ )	1000	[31]
Area de transferencia de masa en membranas ( $m^2$ )	0.001	Calculada
Espesor de la membrana aniónica, (m)	0.0002	proveedor
Resina aniónica fuerte Lewatit M-500		
Capacidad intercambio resina aniónica, ( $mol m^{-3}$ )	1000	supuesta
Densidad de lecho (seco), $kg m^{-3}$	1080	proveedor
Constante de equilibrio	1.5	calculada
Fracción vacía de lecho, $\epsilon$	0.4	[30]
Diámetro promedio esfera de resina aniónica, $dp$ (m)	0.0005	proveedor
Área específica de resina aniónica, ( $m^2 m^{-3}$ )	5460	ec. (4.14)
Fracción del área específica para intercambio, $\beta$	0.8	[30]

### Condiciones iniciales:

Sean A y Aa iones de As(V) en solución y resina, respectivamente; B y Ba iones de  $OH^-$  en solución y resina, respectivamente.

Compartimento	CA	SD	CC
Solución			
$C_A(x, y, 0)$ , ( $mol m^{-3}$ )	0.1064	0.1064	0.1064
$C_B(x, y, 0)$ , ( $mol m^{-3}$ )	0.0	0.0	0.25
Resina			
$C_{Aa}(x, y, 0)$ , ( $mol m^{-3}$ )		500	
$C_{Ba}(x, y, 0)$ , ( $mol m^{-3}$ )		500	
$\varphi(x, y, 0)$ , (V)	0	0	0
Intervalo	$0 \leq x \leq 0.003$	$0.0032 \leq x \leq 0.0092$	$0.0094 \leq x \leq 0.0124$

### Condiciones frontera:

$C_A(x,0,0) = 0.1064 \text{ mol/m}^3$  Concentración inicial de As(V) en las soluciones alimentadas a los compartimientos CA, SD y CC.

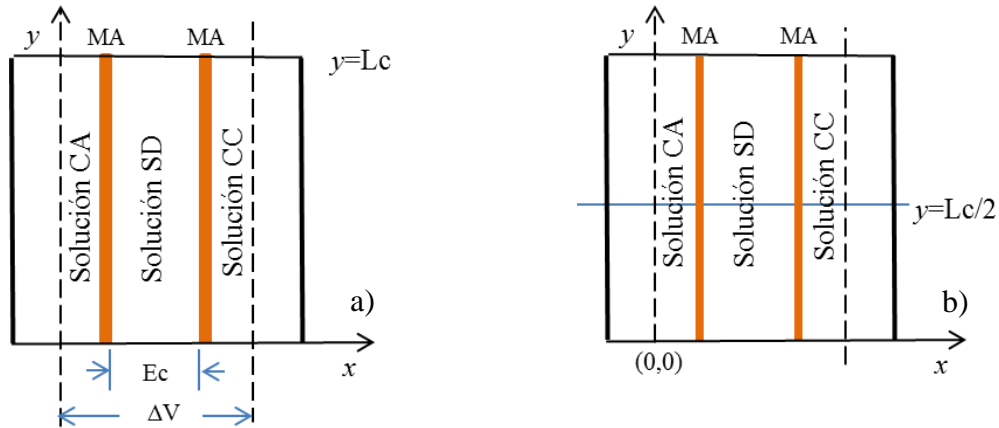
$C_B(x,0,0) = 0.00 \text{ mol/m}^3$  Concentración inicial de  $OH^-$  en las soluciones alimentadas a los compartimientos CA, SD y CC.

$\varphi(0,y,t) = 1.0 \text{ V}$

$\varphi(0.0124,y,t) = 0 \text{ V}$

### 5.3 Resultados y discusión.

En la Fig. 5.5 se muestra el esquema simple de la unidad de IXED empleada en el modelado. Aquí se indican que las fronteras en las cuales se aplica la diferencia de potencial ( $\Delta V$ ), están situadas a la mitad del espesor,  $E_c$ , de los compartimientos CA y CC (Fig. 5.5a). Para el modelado, la Fig. 5.5b indica que a la mitad de la altura de los compartimientos, se determinaron el perfil de concentración de As(V) y la distribución de potencial.

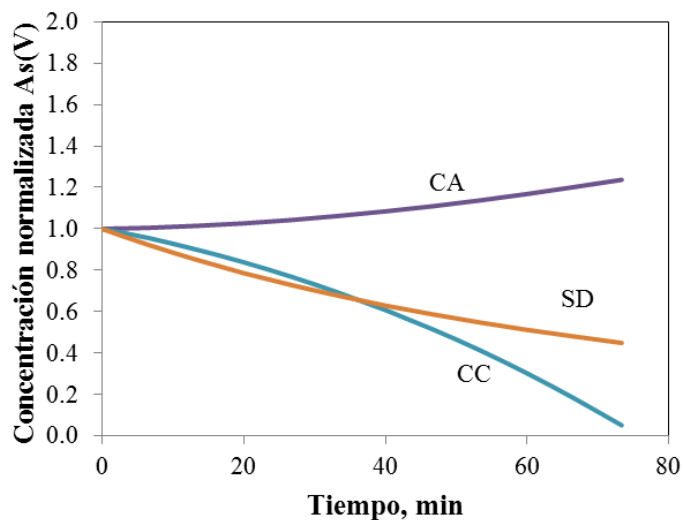


**Fig. 5.5** Esquema de la unidad de IXED. a) Fronteras donde se aplica la diferencia de potencial y b) Altura de compartimientos a la cual se evalúan concentración, potencial, etc.  $L_c$  y  $E_c$  son la altura y espesor de los compartimientos.

La Fig. 5.6 muestra la variación de la concentración de As(V) en los recipientes de recirculación de las soluciones CA, SD y CC en función del tiempo, obtenida de los resultados del modelado (líneas de color guinda, naranja y azul respectivamente) cuando se aplica a la celda una diferencia de potencial de 1 V (Fig. 5.5a), flujo de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  para la solución SD y concentración inicial de  $0.1064 \text{ mol m}^{-3}$  As(V).

De acuerdo a la Fig. 5.2, los aniones (arseniato) se transportan debido a la acción del campo eléctrico desde el compartimento CC hacia el compartimento SD; esto implica que la concentración en la solución CC debe disminuir al transcurrir el tiempo, lo cual puede observarse con la línea azul, donde se abate la concentración hasta  $5 \times 10^{-3} \text{ mol As(V) m}^{-3}$  en aproximadamente 73 min. Debido a que el modelo matemático no contempla la disociación del agua en la interface membrana aniónica-solución CC, entonces la disminución de la concentración de As en la solución CC es demasiado rápida, como para permitir remover los iones de As(V) en la solución SD hasta que se tenga una concentración aproximada de  $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-3} \text{ As(V)}$ . Aun cuando se tiene una concentración inicial de hidroxilos ( $0.25 \text{ mol m}^{-3} \text{ OH}^-$ ) en la solución CC, no es suficiente para que los iones  $\text{OH}^-$  con mayor movilidad compitan con los iones de As(V) en el paso a través de la membrana aniónica, y así poder regenerar la resina aniónica. Por otro lado, la resolución del modelo, no continua después de 73 min, ya que los iones de As(V) se han agotado en la solución CC.

Durante el tiempo que se obtuvieron resultados del modelado, la concentración de la solución SD en la Fig. 5.6 tiende a disminuir. Aquí el modelo matemático describe bien los procesos del intercambio aniónico As(V)/OH<sup>-</sup> y el transporte por difusión y migración a través de la resina.

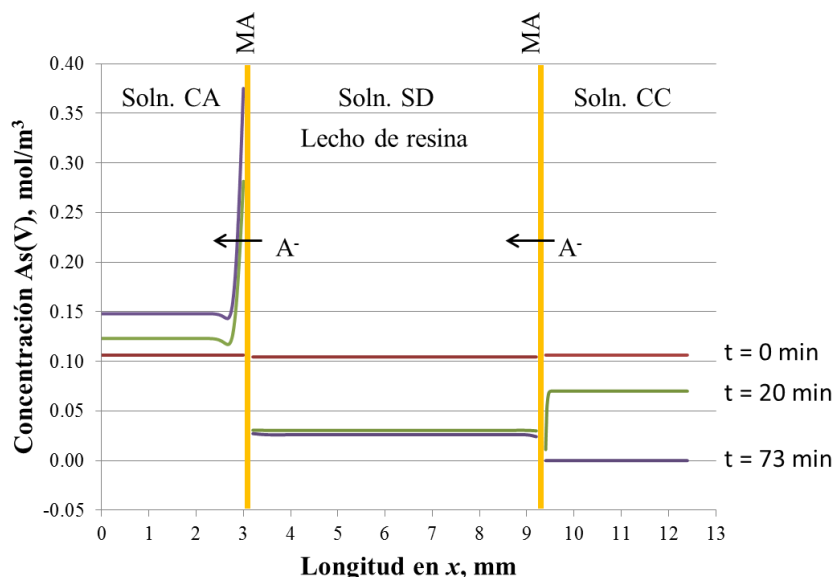


**Fig. 5.6** Variación de la concentración de As(V) en los recipientes de las soluciones CA, SD y CC en función del tiempo. Al flujo de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , concentración inicial de  $0.1064 \text{ mol As(V) m}^{-3}$  y  $\Delta V = 1 \text{ V}$ .

Con los resultados del modelado se obtienen perfiles de concentración de As, a diferentes alturas de la unidad de IXED, para las soluciones en los compartimentos CA, SD y CC. En la Fig. 5.7 se muestran estos perfiles a la mitad de la altura de la celda (Fig. 5.5b) a las condiciones similares en la Fig. 5.6 a los tiempos de 0, 20 y 73 min.

Cuando han transcurrido 20 min se puede observar claramente como el perfil de concentración de As, en el lado izquierdo de la interface solución CA-membrana aniónica, muestra una zona donde existe un gradiente de concentración, ésta inicia con  $0.28 \text{ mol m}^{-3}$  y va disminuyendo conforme se aleja de la membrana hasta llegar a  $0.125 \text{ mol m}^{-3}$  (tomando como referencia la dirección del transporte de los aniones). Además de que este es el efecto de polarización característico de la electrodiálisis por los aniones que salen de la membrana, también demuestra que existe en esta zona el transporte de los iones principalmente por los mecanismos de difusión y migración. Para el mismo tiempo, en el lado derecho de la interface membrana aniónica-solución CC existe una zona donde la concentración disminuye aproximadamente de  $0.07$  a  $5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ , debido a que los aniones entran a la membrana.

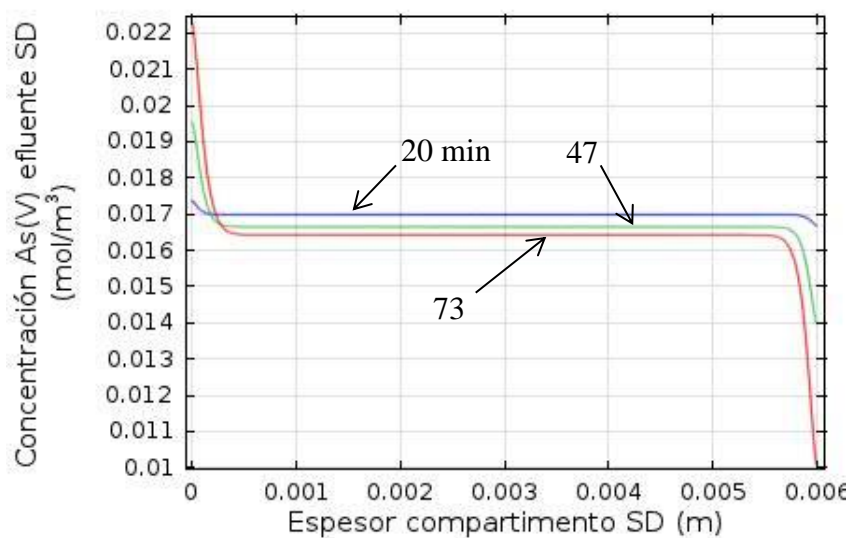
En la solución del compartimento SD no se tienen esos gradientes de concentración en las interfaces con las membranas aniónicas, debido a que se tiene el lecho de resina aniónica y el transporte de los aniones es principalmente por migración desde la membrana (lado derecho) hacia la resina, y de ésta hacia la membrana (lado izquierdo).



**Fig. 5.7** Perfil de concentraciones de As(V) en las soluciones CA, SD y CC a la mitad de la altura de los compartimentos a diferentes tiempos. Al flujo de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , concentración inicial de  $0.1064 \text{ mol As(V) m}^{-3}$  y  $\Delta V = 1 \text{ V}$ .  $A^-$  representa el ion arseniato.

En la Fig. 5.8 se muestran los perfiles de concentración de As(V) en la solución efluente (en  $y = L_c$ ) del compartimento SD a las condiciones mencionadas previamente.

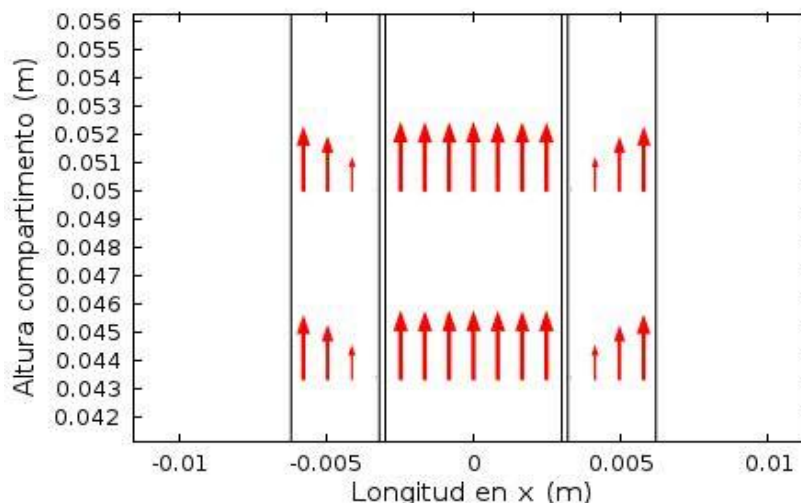
Con el propósito de modelar el transporte simultáneo de  $H_2AsO_4^-$  y  $OH^-$  a través de las membranas aniónicas, la concentración inicial de  $OH^-$  en el compartimento CC es de  $0.25 \text{ mol m}^{-3}$ ; y la concentración inicial de este mismo anión en la resina es  $500 \text{ mol m}^{-3}$ . Entonces del perfil de concentración graficado a 73 min (línea roja) en la Fig. 5.8, iendo de derecha a izquierda del compartimento SD, se observa como la concentración de As(V) en la solución va aumentando conforme se aleja de la membrana hasta llegar a un valor constante y después continúa aumentando. Debido a la fuente de  $OH^-$  proveniente del compartimento CC permite que la resina intercambie iones  $OH^-$  por iones  $H_2AsO_4^-$ , los cuales viajan hacia el compartimento CA por migración a través de la resina, disminuyendo así la concentración de arseniatos en la solución, principalmente cerca de la membrana. Lo contrario sucede al lado izquierdo del compartimento SD, donde la concentración de As(V) aumenta en la solución debido a la disminución de la concentración de hidroxilos en la resina. Con esto se puede confirmar que el proceso de intercambio iónico es muy importante y dependiendo de como se modele matemáticamente, los resultados teóricos representarían mejor los resultados experimentales.



**Fig. 5.8** Perfil de concentración de As(V) en el efluente del compartimento SD ( $y = L_c$ ) a 20, 47 y 73 min. Flujo de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , concentración inicial de  $0.1064 \text{ mol As(V) m}^{-3}$  y  $\Delta V = 1 \text{ V}$ .

Los perfiles de velocidad representados vectorialmente para las soluciones CA, SD y CC se muestran en una sección de la altura de la celda en la Fig. 5.9 a las condiciones ya indicadas en las figuras anteriores. Claramente se observa el patrón de flujo laminar para las

soluciones CA y CC, así como el patrón de flujo resultante para la solución SD utilizando la ecuación de Brinkman.



**Fig. 5.9** Perfil de velocidad (vectorial) de las soluciones CA, SD y CC en la unidad de IXED Flujo de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , concentración inicial de  $0.1064 \text{ mol As(V) m}^{-3}$  y  $\Delta V = 1 \text{ V}$ .

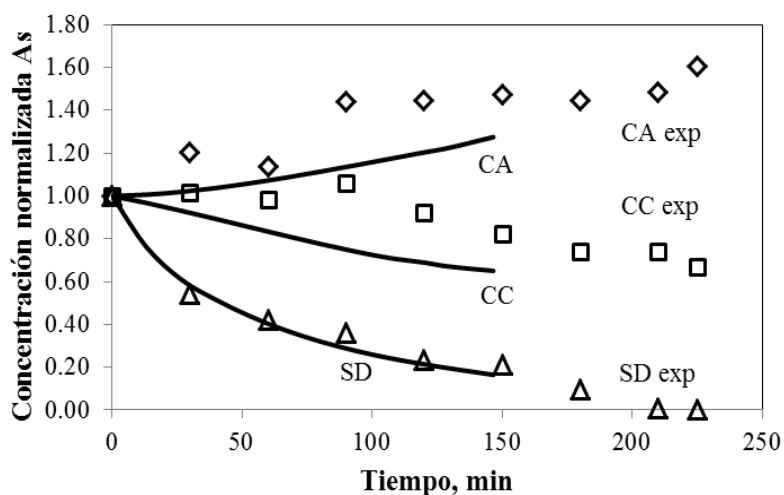
#### 5.4 Análisis comparativo de resultados experimentales y modelado en la remoción de arsénico de una solución diluida con el proceso IXED.

La Fig. 5.10 muestra la variación de concentración de As obtenida experimentalmente y modelado con el proceso de IXED, en las soluciones CA, SD y CC de los recipientes de recirculación. La concentración inicial de las soluciones fue de  $13.3 \text{ mg L}^{-1} \text{ As}$ , con potencial de celda de  $15 \text{ V}$  en el experimento, y para el modelado, una pérdida de potencial en la unidad de IXED de  $1 \text{ V}$  (Fig. 5.2).

El abatimiento en la concentración de As mostrado por la curva SD (modelado) en la Fig. 5.10 tiene un comportamiento similar al experimental (triángulos SD exp); hecho que permite deducir que en los primeros 100 minutos de la remoción de As, el proceso de intercambio iónico de  $\text{As(V)}$  por  $\text{OH}^-$  tiene prioridad ante el transporte por migración hacia el ánodo a través de la resina y la membrana, además de que la concentración de As en la solución CA y CA exp aumenta en menor proporción comparada con la disminución de la concentración de la solución SD y SD exp. Esto es consecuencia de la competencia entre los iones  $\text{As(V)}$  y  $\text{OH}^-$  con mayor movilidad, por transportarse principalmente por migración a través de la resina y membrana aniónica desde el compartimento SD al CA.

Después de los 100 minutos se observa que para la solución SD existe un balance entre el intercambio iónico y el transporte por migración.

Como el modelo matemático del IXED no incluye el proceso de disociación de agua en la interface membrana-solución CC, se consideró una concentración inicial de  $0.1 \text{ mol m}^{-3}$   $OH$  en la solución CC para modelar el efecto de los  $OH$  sobre la remoción de As en la electrodiálisis realizada en el compartimento CC. El abatimiento de arsénico en la solución CC de la Fig. 5.10 es más rápido que en la solución CC exp debido a la baja concentración de hidroxilos. También se observa que la resolución del modelo se detiene aproximadamente a 150 minutos, como resultado de la disminución de la concentración de iones transportadores de carga. En cambio, comparando con los resultados de la experimentación (círculos CC exp), la concentración disminuye levemente por la presencia de iones  $OH$ , generados por la disociación de agua, que compiten con los arseniatos por transportarse a través de la membrana aniónica.



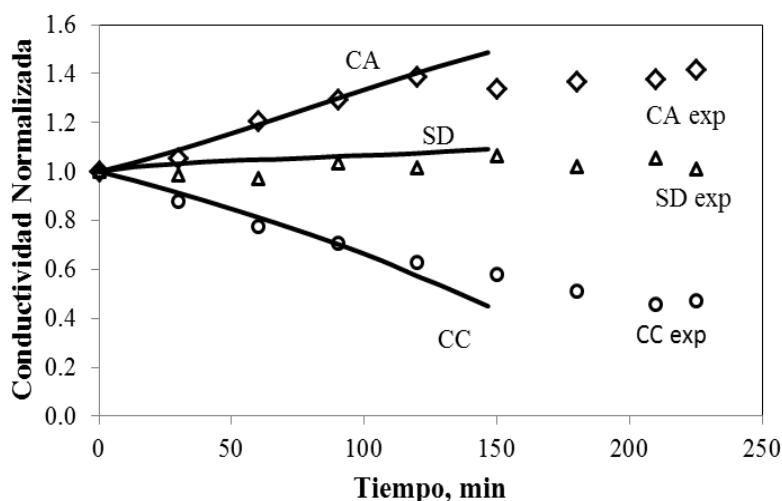
**Fig. 5.10** Variación de la concentración normalizada de As para las soluciones CA, SD y CC en los recipientes de recirculación durante el IXED a  $C_o = 13.3 \text{ mg L}^{-1}$ . Las figuras representan datos experimentales y las líneas continuas son resultados del modelado.

En la Fig. 5.11 se observa que la conductividad de la solución SD (modelado), en función del tiempo, va aumentando ligeramente debido a la mayor movilidad que tienen los iones  $OH$  al intercambiarse por los iones  $As(V)$  de la solución. Este comportamiento es parecido con los datos experimentales de conductividad para la solución SD exp, que tiene como consecuencia un leve incremento en el pH (ver Fig. 3.10).



La conductividad de la solución CA (modelado) va aumentando por la adición de aniones  $As(V)$  y  $OH^-$  provenientes del compartimento SD y los cationes  $Na^+$  cuya concentración se obtiene por la condición de neutralidad para la solución CA. De los datos experimentales de la solución CA exp (rombos) también se observa que la conductividad aumenta en función del tiempo, pero no tan pronunciadamente como en el modelado. Esto se explica así: la solución CA en el experimento recibe aniones  $As(V)$  y  $OH^-$  de la solución SD y cationes  $Na^+$  y  $H^+$  de la solución EA; entonces los protones se neutralizan con los hidroxilos, lo cual se refleja en un ligero aumento del pH (ver Fig. 3.11).

La conductividad de la solución CC (modelado) tiene un comportamiento semejante al de los datos experimentales, CC exp, hasta aproximadamente 130 minutos, a partir de este momento la conductividad de la solución CC disminuye más rápidamente, debido al transporte de los aniones  $As(V)$  y  $OH^-$  hacia el compartimento SD. También la concentración de  $Na^+$  desciende, ya que ésta se obtiene de la condición de neutralidad. El comportamiento de la solución CC exp después de 130 minutos difiere de la solución CC debido al proceso de disociación de agua que sucede en la interface membrana-solución CC exp que genera iones  $H^+$  y  $OH^-$ . Como se mencionó anteriormente, los hidroxilos compiten con los arseniatos por transportarse hacia el compartimento SD provocando que la concentración de As no descienda tan rápidamente. Los  $H^+$ , con mayor movilidad, se dirigen hacia la solución CC exp aumentando la conductividad de ésta, pero también se trasladan junto con los  $Na^+$  al compartimento EC a través de la membrana catiónica que resulta en una disminución de la conductividad de CC exp.



**Fig. 5.11** Variación de la conductividad normalizada para las soluciones CA, SD y CC en los recipientes de recirculación durante el IXED a  $C_o = 13.3 \text{ mg L}^{-1}$ . Las figuras representan datos experimentales y las líneas continuas son resultados del modelado.

## 5.5 Conclusiones

El modelo matemático del proceso de IXED permite predecir adecuadamente el comportamiento del intercambio iónico y el transporte por difusión y migración de  $\text{As(V)}$  y  $\text{OH}^-$  a través de la resina en el compartimento SD, así como el proceso de electrodiálisis que sucede en los compartimentos CA y CC. Sin embargo, en el compartimento CC se requiere la integración de la disociación de agua que se efectúa en la interface membrana-solución CC, ya que este es el mecanismo principal por el cual el proceso IXED es capaz de remover As de una solución diluida, pues sin la generación de  $\text{OH}^-$  no sería posible la electro-regeneración de la resina aniónica, como lo demuestran los resultados del modelado; pero experimentalmente se comprobó que la remoción de As continua hasta concentraciones de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . El proceso de intercambio iónico, al principio de la remoción de As, es más importante pues en poco tiempo se remueve la mayor cantidad; después la rapidez de remoción va disminuyendo conforme avanza el tiempo indicando que el transporte por migración se pone en balance con el intercambio iónico, así lo demuestran los resultados experimentales y del modelado, en la Fig. 5.10 para la solución SD exp y SD, respectivamente.

Para que la solución diluida alcance la concentración de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  es necesario que transcurra más tiempo en la resolución del modelo. Esto se podrá lograr sólo si se integra al modelo matemático el proceso de disociación de agua, con la finalidad de que se tenga una fuente de hidroxilos para la regeneración de la resina aniónica. Hasta ahora no hay una investigación que haya integrado claramente el proceso de disociación de agua al proceso de IXED.

Con base a los resultados del modelado para el proceso IXED, es muy importante como se plantea el modelo matemático del intercambio iónico y el nivel de saturación con arseniatos en la resina aniónica como condición inicial, por ejemplo, aquí se utilizó 50%  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y 50%  $\text{OH}^-$ .

## CONCLUSIONES GENERALES

En esta investigación se propuso al proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis (IXED) como una alternativa para remoción de arsénico en forma de oxianiones de As(V) de agua, con la capacidad de abatir la concentración de éste hasta valores de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Este objetivo se logró diseñando y construyendo la celda de IXED conformada por cinco compartimentos, tal como se describió en el Capítulo 3. Con el propósito de investigar la flexibilidad de esta celda para operar a diferentes condiciones se llevaron a cabo varios experimentos, en los cuales se varió el potencial de celda en el intervalo de 5 a 20 V y la concentración inicial de As en los recipientes de recirculación en el intervalo de 2.1 a 15 ppm As, resumidos en la Tabla 3.1. Del análisis de los resultados de estos experimentos se pudo concluir que la celda si es capaz de abatir la concentración de As de una solución sintética hasta niveles de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , pero con las siguientes características: 1. La rapidez de remoción de As es mayor a concentraciones iniciales más bajas y potenciales de celda más altos. 2. Al disminuir la concentración de As en el compartimento CC se incrementa la disociación de agua, que tiene como consecuencia una menor eficiencia de corriente. 3. Para tener las condiciones óptimas en la remoción de As se debe balancear la velocidad de disociación de agua con la eficiencia de corriente.

Para analizar los mecanismos de transporte de los iones en las soluciones, resina y membranas de intercambio iónico, durante la experimentación con la celda de IXED, se desarrollaron los modelos matemáticos para los procesos de intercambio iónico, electrodiálisis e IXED aplicados a la remoción de As; tomando como base las investigaciones previamente mencionadas en los Capítulos 2, 3, 4 y 5. El modelo matemático del intercambio iónico en una columna de lecho fijo se verificó modelando el intercambio de  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$  en una resina catiónica fuerte y comparando resultados con los obtenidos experimentalmente por Borba et al. [36]. Posteriormente este modelo se aplicó a la remoción de arsénico, con concentración inicial de 15 ppm As, intercambiando aniones de As(V) por  $\text{OH}^-$  en la resina aniónica fuerte Lewatit M-500. En este modelo se propusieron el transporte por difusión y convección en la solución intersticial. El acoplamiento del transporte de iones entre la fase líquida y sólida se realizó con la ley de acción de masas para describir el equilibrio de intercambio iónico.

El modelo matemático para el proceso de electrodiálisis se verificó modelando la deionización de una solución de cloruro de sodio y comparando los resultados con los obtenidos por Zourmand et al. [43]. Este modelo se aplicó a la remoción de arsénico en una unidad con tres compartimentos (Fig. 4.10), delimitados con dos membranas aniónicas para analizar únicamente el transporte de los arseniatos en las soluciones y membranas. El modelado se realizó recirculando los efluentes de los compartimentos CA, SD y CC, y no considera la disociación de agua en las interfaces: membrana aniónica (izquierda)-solución

diluida (SD) y membrana aniónica (derecha)-solución del compartimento CC. Se propusieron los fenómenos de transporte por difusión, convección y migración para las soluciones; y por difusión y migración a través de las membranas. El acoplamiento del transporte de iones  $As(V)$  de la solución a la membrana aniónica o viceversa, se efectuó con el potencial de Donnan.

El modelo matemático del proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis se desarrolló acoplando los dos modelos anteriores: intercambio iónico y electrodiálisis. Este acoplamiento se realizó en el compartimento SD considerando el transporte de los iones  $As(V)$  y  $OH$  a través de la resina y membrana por difusión y migración con dirección hacia el compartimento CA. Con la finalidad de simplificar la complejidad que representa el transporte de iones en una celda IXED, el modelado se realizó a potencial constante y únicamente para la unidad delimitada en la Fig. 5.2. Los efluentes de los compartimentos CA, SD y CC se recircularon y no se consideró la disociación de agua en la interface: membrana aniónica (derecha)-solución del compartimento CC.

Al comparar los resultados del modelo matemático con los obtenidos experimentalmente del proceso IXED; el modelo predice adecuadamente la variación de la concentración de As en la solución SD del recipiente de recirculación durante los primeros 100 min, después de este tiempo, la concentración de As calculada por el modelo tiende a ser constante; sin embargo, la concentración de As obtenida experimentalmente sigue disminuyendo. Esta divergencia en la variación de la concentración de As en función del tiempo, en las soluciones SD experimental y SD calculada (Fig. 5.10) del recipiente de recirculación, es debido a que en el modelo matemático de IXED no está integrado el modelo del proceso de disociación de agua que se lleva a cabo en la interface membrana aniónica (derecha)-solución CC; fenómeno principal por el cual el proceso IXED es capaz de remover As de una solución diluida, pues sin la generación de  $OH$  no sería posible la electro-regeneración de la resina aniónica. En los resultados experimentales, así como en los teóricos, el intercambio aniónico  $As(V)/OH$  predomina al principio de la remoción de As, pues en poco tiempo remueve la mayor cantidad; después la rapidez de remoción va disminuyendo conforme avanza el tiempo. Esto indica que el transporte por migración de los aniones se pone en balance con el intercambio aniónico.

El fenómeno de disociación de agua se observa también con la diferencia en la variación de concentración de As (Fig. 5.10) para las soluciones CC teórica y CC experimental, donde en la primera la concentración de As se abate más rápidamente porque no hay iones hidroxilo que compitan contra iones arseniato para transportarse a través de la membrana aniónica. Contrario a estos resultados teóricos, los resultados experimentales muestran que existe otro anión (hidroxilo generado por la disociación de agua) con mayor movilidad que el ion arseniato que obstruye el transporte de éste a través de la membrana aniónica, y como consecuencia, la concentración de arsénico en la solución CC experimental disminuye más lentamente. También en las soluciones CA teórica y CA

experimental se aprecia la diferencia que existe en la variación de la concentración de As (Fig. 5.10), pues en la segunda la concentración de As aumenta más rápido que en la primera, debido a la electro-regeneración de la resina aniónica con iones hidroxilo generados por la disociación de agua y que promueve el intercambio iónico de As(V) en la solución SD por *OH* de la resina. Estos iones de As(V) viajan a través de la resina y membrana aniónica hacia la solución del compartimento CA. Del análisis de los resultados experimentales y modelado, se confirmó la ventaja de electro-regenerar la resina aniónica al aplicar el potencial eléctrico a la celda de intercambio iónico/electrodiálisis, en la remoción de arsénico de soluciones diluidas.

Se mencionó en el Capítulo 3, que la parte experimental se llevó a cabo con una celda de IXED, cuyo arreglo se muestra en la Fig. 3.2. El análisis del transporte de todas las especies iónicas (Fig. 3.3) involucradas en este proceso, incluyendo las reacciones de electrólisis del agua en el ánodo y cátodo, sería bastante complejo; por tal razón, este trabajo se limitó al transporte de los iones arseniato en la unidad delimitada en la Fig. 3.3, midiendo concentración de As, conductividad y pH en los recipientes de recirculación de las soluciones de los compartimentos CA, SD y CC, ya que el objetivo fue disminuir la concentración de arsénico hasta  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Con esta consideración, el modelado se simplificó al transporte de los iones arseniato e hidroxilo en los tres compartimentos centrales: CA, SD y CC. Aun cuando el modelo matemático del proceso IXED, predice aproximadamente el comportamiento experimental del intercambio iónico y transporte por migración de los arseniatos en el compartimento SD; no lo hace así para la electrodiálisis en los compartimentos CA y CC, pero si se obtiene la tendencia que los resultados experimentales muestran en la remoción de arseniatos.

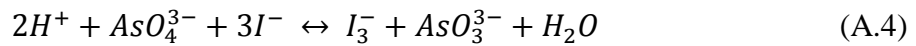
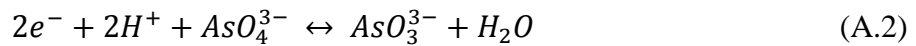
Por lo que se expuso previamente y debido a su gran efecto sobre la electro-regeneración de la resina de intercambio aniónico, queda como un proyecto suplementario el acoplamiento del modelo del proceso de disociación de agua al modelo del proceso híbrido de intercambio iónico/electrodiálisis.

## ANEXO A

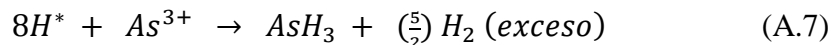
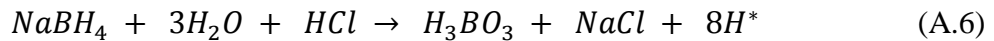
### DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO POR ESPETROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON GENERACIÓN DE HIDRUROS (EAA-GH)

La técnica de absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar en el orden de partes por billón (ppb) al elemento arsénico, que tiene la propiedad de formar el hidruro correspondiente. La muestra disuelta en ácido se mezcla con un agente reductor, tal como borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). Esta reacción produce hidrógeno atómico que reacciona con el arsénico en la solución para formar hidruros volátiles. Para la formación del hidruro es de vital importancia el estado de oxidación, ya que los analitos deben de estar en su estado de oxidación óptimo. Así que se debe promover la reacción de reducción para asegurar que el arsénico pase de su estado de oxidación As(V) al estado óptimo de oxidación As (III), adicionando KI al 1% y HCl 10 M [44][45].

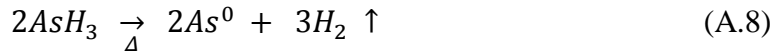
Por ejemplo, a  $\text{pH} = 7.2$  se tiene el siguiente sistema de reacciones:



Cuando el arseniato en su estado de oxidación As(III) pasa al reactor del módulo generador de hidruros se produce la arsina, debido a la reacción del borohidruro en medio ácido. Las reacciones propuestas para la generación de la arsina son las siguientes:

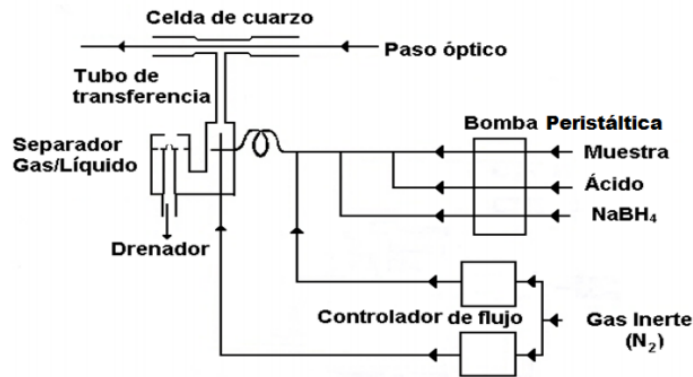


Los hidruros volátiles de arsina ( $\text{AsH}_3$ ), son arrastrados por el gas portador (nitrógeno) a la celda de cuarzo, la cual es calentada por una flama de aire-acetileno a la temperatura óptima para producir la atomización del analito. Cuando los gases pasan a través de esta celda, se lleva a cabo la separación térmica de la molécula de arsina y se liberan los átomos del As.



La espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros (*EAA-GH*) es un procedimiento muy utilizado para la cuantificación del arsénico, ya que permite el análisis con menor cantidad de muestra, disminuye la producción de residuos y de arsina (cuya toxicidad es elevada).

El módulo de generación de hidruros consta de una bomba peristáltica, un controlador de flujo de gas portador y un sistema de mangueras, como se muestra en la Fig. A.1.



**Fig. A.1** Arreglo del módulo de generación de hidruros [45].

La bomba se utiliza para alimentar la muestra, la solución ácida (HCl 10 M) y la solución reductora (NaBH<sub>4</sub> al 0.6% y NaOH al 0.5%) al reactor por medio de mangueras. Estas soluciones tienen los siguientes flujos: a) muestra 8 mL/min; b) ácido 1 mL/min y c) reductor 1 mL/min. Cabe mencionar que el arsénico ha sido reducido previamente a As (III) con el KI al 1%. Las tres soluciones (muestra, ácido y reductor) entran al reactor donde se genera la arsina; reacción que se observa debido a la efervescencia del borohidruro con las muestras de arsénico. El hidruro producido se transporta mediante el gas portador (N<sub>2</sub>) hacia la celda de cuarzo donde se convierte en arsénico elemental (As<sup>0</sup>). El haz de luz emitido por la lámpara de cátodo hueco pasa a través de la celda de cuarzo y la absorción aumenta a medida que se producen los átomos de arsénico en la celda. En el sensor se recibe la intensidad de luz que la muestra ha dejado pasar; y la absorbancia como una función de la concentración del analito se registra en la computadora. Al utilizar el sistema *EAA-GH* es muy importante tener en cuenta que la sensibilidad depende de la cantidad de muestra alimentada, del tiempo permitido para la reacción, del flujo de nitrógeno y de las condiciones en la superficie de la celda de cuarzo.

Las concentraciones de arsénico en las soluciones fueron determinadas usando un espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN SpectraAA 800 con un módulo de

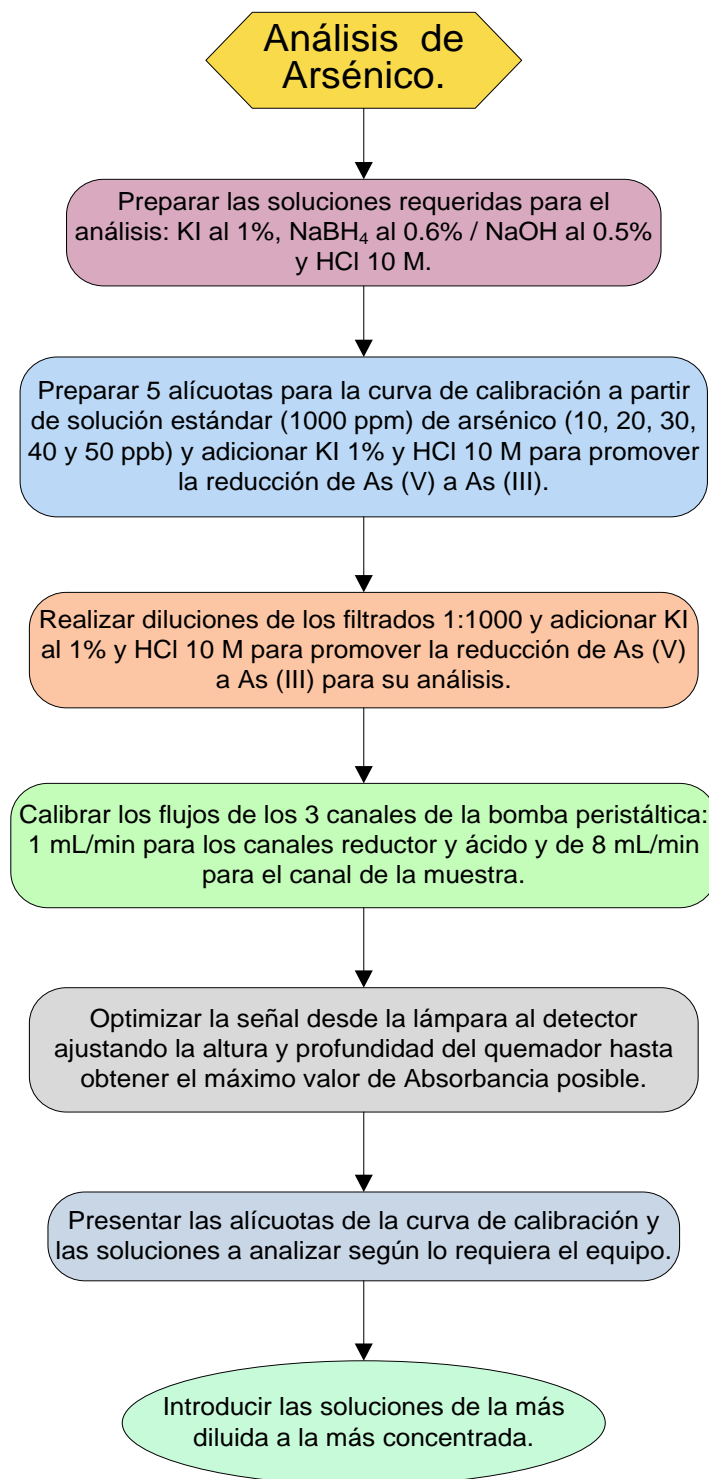
generación de hidruros VGA 77 y una lámpara de cátodo hueco VARIAN No. Serie 5C958 [45]. El espectrofotómetro y el módulo de generación de hidruros se muestran en la imagen superior de la Fig. A.2. En la imagen inferior sólo se observa el módulo de generación de hidruros.



**Fig. A.2** Espectrofotómetro de absorción atómica (superior) y módulo generador de hidruros (inferior) [45].

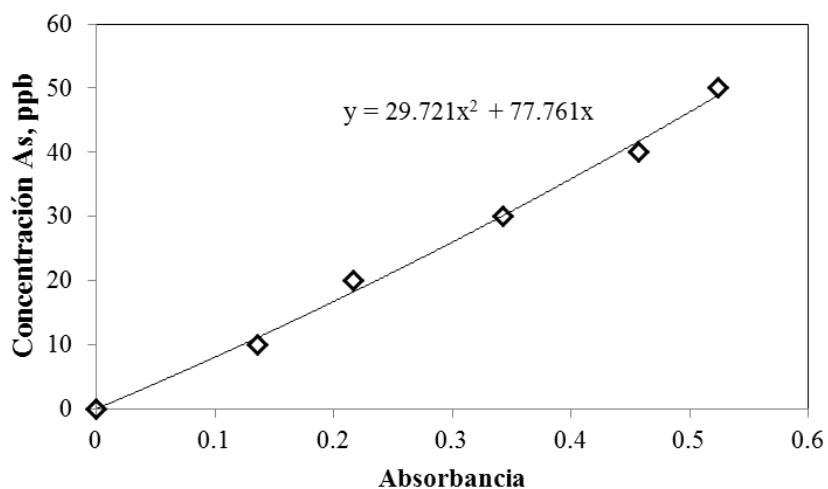
El procedimiento para la preparación de la curva de calibración y determinación de arsénico en las soluciones, se muestra como diagrama de flujo en la Fig. A.3.





**Fig. A.3** Diagrama de flujo para la determinación de arsénico empleando espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros [45].

En la Fig. A.4 se muestra la curva de calibración empleada en la determinación de arsénico para obtener la isoterma y constante de equilibrio de intercambio iónico del sistema  $As(V)/Cl$  (Anexo B). Para la curva de calibración se prepararon cinco alícuotas con las siguientes concentraciones de As: 10, 20, 30, 40 y 50 ppb, a partir de la solución estándar de 1000 ppm As.



**Fig. A.4** Curva de calibración. Concentración de As en función de la absorbancia. Los rombos representan las concentraciones conocidas de As: 10, 20, 30, 40 y 50 ppb. La línea continua es la regresión lineal.

## ANEXO B

### DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IÓNICO DEL SISTEMA $As(V)/Cl$ EN UNA RESINA ANIÓNICA FUERTE

En la determinación de la constante de equilibrio de intercambio iónico o coeficiente de selectividad se llevaron a cabo los experimentos 1 y 2, para lo cual se prepararon dos soluciones 0.00087 y 0.00065 N  $As(V)$ , 1.5 L de cada una, respectivamente. En cada experimento se colocaron diez masas diferentes de resina aniónica (forma- $Cl$ ) Lewatit M-500 en vasos de precipitados, tal como se indica en la Fig. B.1 [45], y se le vertieron 100 mL de solución 0.00087 o 0.00065 N  $As(V)$ , según el experimento 1 o 2. La mezcla solución-resina se agitó con el propósito de llegar al equilibrio. Se filtró la solución y se determinó su pH y concentración de  $As$  en los diez equilibrios de cada experimento. Para simplificar los cálculos se empleó la ecuación (B.2), donde las fracciones iónicas equivalentes de las especies  $A = As(V)$  y  $B = Cl$ , en la solución y la resina se calcularon con las ecuaciones (B.3) a (B.6). El intervalo de pH de las soluciones fue de 6.5 a 7.2, entonces las especies  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$  estaban presentes. Para determinar la proporción de cada una de éstas se usó el diagrama de distribución de especies de  $As(V)$  en función del pH (Fig. 2.2). Conociendo la concentración total de  $As$  en cada muestra, se calculó la concentración de  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$ . Por último, se determinaron sus respectivos coeficientes de selectividad empleando la ecuación (B.2).

Usando la misma nomenclatura del Capítulo 4 y la Ley de Acción de Masas, la constante de equilibrio o coeficiente de selectividad se define como:

$$K_B^A = \frac{C_{Aa}^{|z_B|} C_B^{|z_A|}}{C_A^{|z_B|} C_{Ba}^{|z_A|}} \quad (B.1)$$

El coeficiente de selectividad está relacionado a las fracciones iónicas equivalentes por la ecuación (B.2) [15,29]:

$$K_{XB}^A = \frac{\dot{X}_A^{|z_B|} X_B^{|z_A|}}{X_A^{|z_B|} \dot{X}_B^{|z_A|}} \quad (B.2)$$

Las fracciones iónicas equivalentes para las especies A y B en la solución se calculan con las ecuaciones (B.3) y (B.4)

$$X_A = \frac{z_A C_A}{z_A C_A + z_B C_B} \quad (B.3)$$

$$X_B = 1 - X_A \quad (B.4)$$

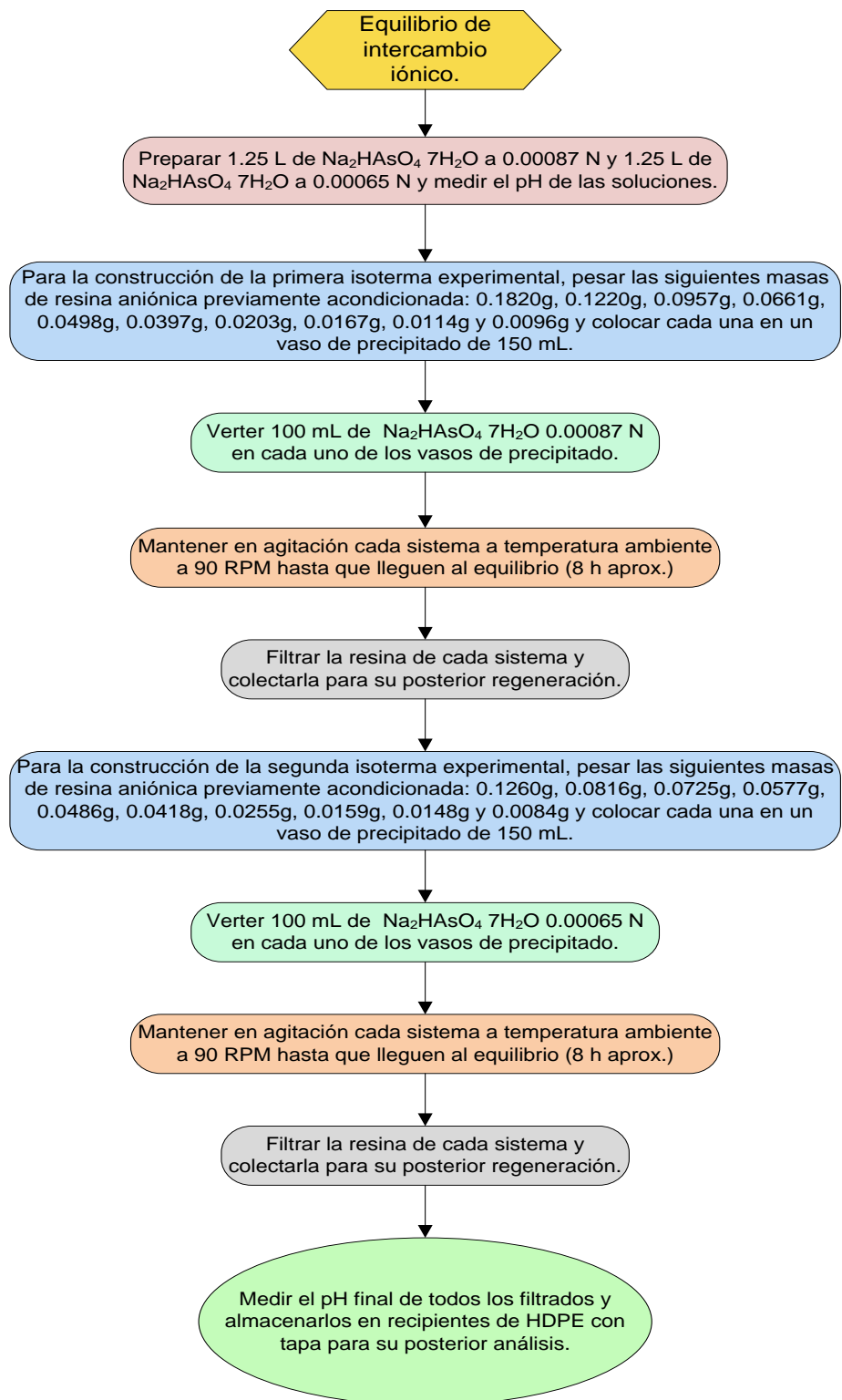
Las fracciones iónicas equivalentes para las especies A y B en la resina se calculan con las ecuaciones (B.5) y (B.6)

$$\dot{X}_A = \frac{z_A C_{Aa}}{z_A C_{Aa} + z_B C_{Ba}} \quad (\text{B.5})$$

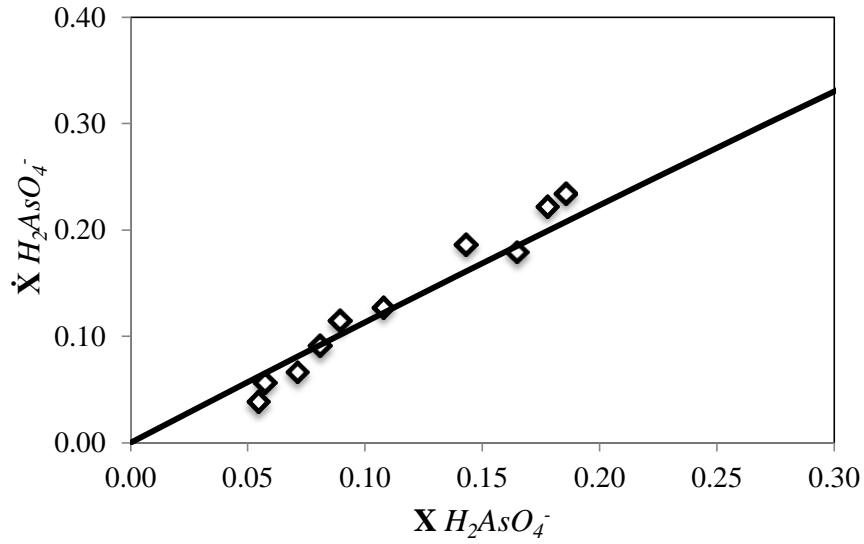
$$\dot{X}_B = 1 - \dot{X}_A \quad (\text{B.6})$$

En las Figuras B.2 y B.3 se muestran los datos obtenidos del experimento 1 (solución 0.00087 N As(V)), para las especies  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$ , respectivamente, así como sus isotermas calculadas con la ecuación (B.2).  $K_{XB}^A = 1.15$  para  $H_2AsO_4^-$  y  $K_{XB}^A = 2.99$  para  $HAsO_4^{2-}$ .

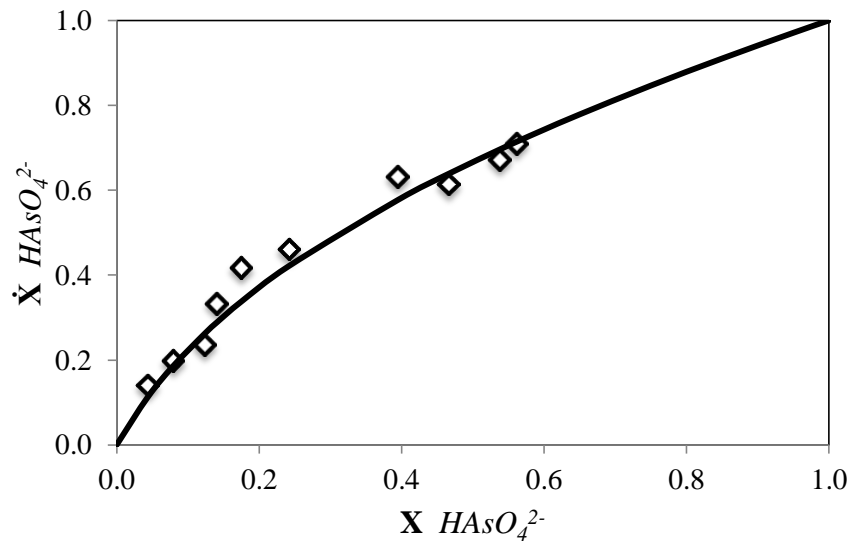
Las Figuras B.4 y B.5 muestran los datos obtenidos del experimento 2 (solución 0.00065 N As(V)), para las especies  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$ , respectivamente, así como sus isotermas calculadas con la ecuación (B.2).  $K_{XB}^A = 1.31$  para  $H_2AsO_4^-$  y  $K_{XB}^A = 4.33$  para  $HAsO_4^{2-}$ .



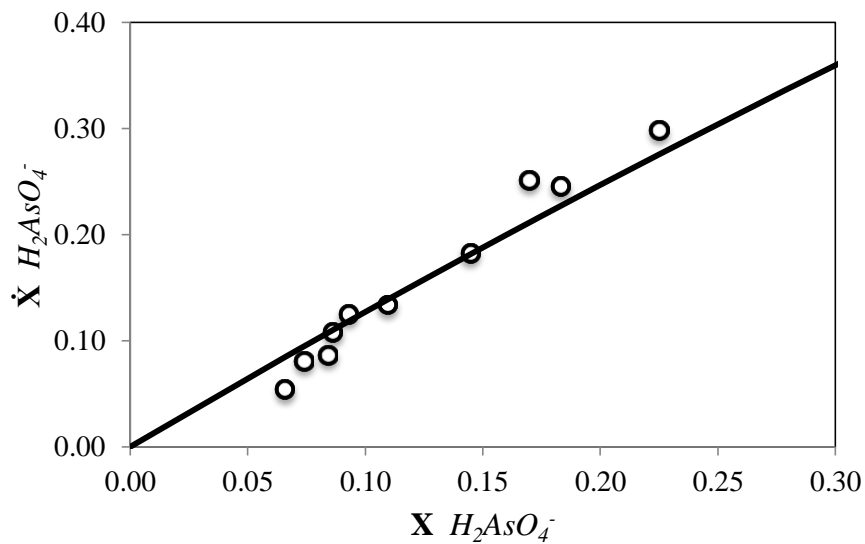
**Fig. B.1** Procedimiento para determinar experimentalmente la constante de equilibrio de intercambio iónico en el sistema  $As(V)/Cl^-$  [45].



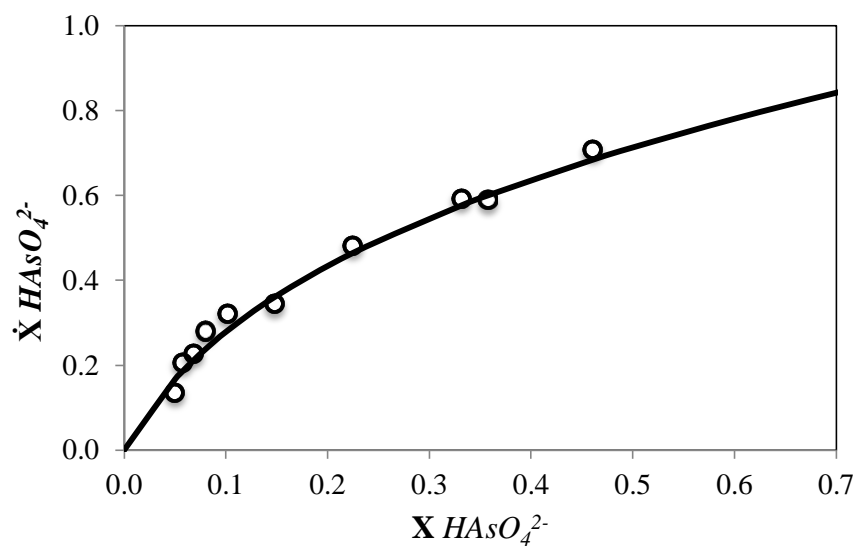
**Fig. B.2** Isotherma de equilibrio de intercambio iónico del sistema  $H_2AsO_4^-/Cl^-$  (línea continua),  $K_{XB}^A = 1.15$  y concentración de  $8.7 \times 10^{-4}$  N As(V). Los rombos son datos experimentales [45].



**Fig. B.3** Isotherma de equilibrio de intercambio iónico del sistema  $HAsO_4^{2-}/Cl^-$  (línea continua)  $K_{XB}^A = 2.99$  y concentración de  $8.7 \times 10^{-4}$  N As(V). Los rombos son datos experimentales [45].



**Fig. B.4** Isotherma de equilibrio de intercambio iónico del sistema  $H_2AsO_4^-/Cl^-$  (línea continua)  $K_{XB}^A = 1.31$  y concentración de  $6.5 \times 10^{-4}$  N As(V). Los círculos son datos experimentales [45].



**Fig. B.5** Isotherma de equilibrio de intercambio iónico del sistema  $HAsO_4^{2-}/Cl^-$  (línea continua)  $K_{XB}^A = 4.33$  y concentración de  $6.5 \times 10^{-4}$  N As(V). Los círculos son datos experimentales [45].

## REFERENCIAS

- [1] F. Pérez, F. Prieto, Caracterización química de aguas subterráneas en pozos y un distribuidor de agua de Zimapán , Estado de Hidalgo , Mexico, *Hidrobiológica*. 13 (2003) 95–102.
- [2] R. Sepulveda, El arsénico en la contaminación de aguas subterráneas, *Cienc. UANL, México*. 12 (2009) 239–244.
- [3] World Health Organization, Guidelines for drinking water quality. Recomendations I, in: 2nd ed., 1993.
- [4] G. Charlot, *Química analítica. Soluciones acuosas y no acuosas.*, Toray-Masson, S. A., Barcelona, España, 1971.
- [5] J.A. Cherry, A.U. Shaikh, D.E. Tallman, R. V. Nicholson, Arsenic Species as an Indicator of Redox Conditions in Groundwater, *J. Hydrol.* 43 (1979) 373–392. doi:10.1016/S0167-5648(09)70027-9.
- [6] E.O. Kartinen, C.J. Martin, An overview of arsenic removal processes, *Desalination*. 103 (1995) 79–88. doi:10.1016/0011-9164(95)00089-5.
- [7] T.S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, F.L. Gregory Koay, I. Azni, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*. 217 (2007) 139–166. doi:10.1016/j.desal.2007.01.015.
- [8] P. Mondal, C.B. Majumder, B. Mohanty, Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 464–479. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.023.
- [9] A. Oehmen, R. Valerio, J. Llanos, J. Fradinho, S. Serra, M.A.M. Reis, et al., Arsenic removal from drinking water through a hybrid ion exchange membrane - Coagulation process, *Sep. Purif. Technol.* 83 (2011) 137–143. doi:10.1016/j.seppur.2011.09.027.
- [10] M. Kobyas, U. Gebologlu, F. Ulu, S. Oncel, E. Demirbas, Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 5060–5070. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.086.
- [11] I. Ali, T.A. Khan, M. Asim, Removal of Arsenic from Water by Electrocoagulation and Electrodialysis Techniques, *Sep. Purif. Rev.* 40 (2011) 25–42. doi:10.1080/15422119.2011.542738.
- [12] F. Sagitova, D. Bejan, N.J. Bunce, R. Miziolek, Removal of Arsenic from Drinking Water, 83 (2005) 889–895.
- [13] R. Ning, Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination*. 143 (2002) 237–241. doi:10.1016/S0011-9164(02)00262-X.



- [14] S. Xia, B. Dong, Q. Zhang, B. Xu, N. Gao, C. Causseranda, Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China, *Desalination*. 204 (2007) 374–379. doi:10.1016/j.desal.2006.04.035.
- [15] F. Helfferich, *Ion-exchange*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
- [16] L.-L. Horng, D. Clifford, The behavior of polyprotic anions in ion-exchange resins, *React. Funct. Polym.* 35 (1997) 41–54. doi:10.1016/S1381-5148(97)00048-5.
- [17] E. Korngold, N. Belayev, L. Aronov, Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers, *Desalination*. 141 (2001) 81–84. doi:10.1016/S0011-9164(01)00391-5.
- [18] J. Kim, M.M. Benjamin, Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal, *Water Res.* 38 (2004) 2053–2062. doi:10.1016/j.watres.2004.01.012.
- [19] M. Bilici Baskan, A. Pala, Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite, *Desalination*. 281 (2011) 396–403. doi:10.1016/j.desal.2011.08.015.
- [20] M. Lopez, J. Cocoa, H. Sastre, Anion Exchange in Amberlite IRA-400 and Amberlite IRA-410 Ion Exchange Resins, *J. Chem. Eng. Data*. 37 (1992) 274–277. doi:10.1021/je00006a037.
- [21] M.I. Litter, A.M. Sancha, A.M. Ingallinella, *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Buenos Aires, Argentina, 2010.
- [22] H. Strathmann, *Ion exchange membrana separation processes*. Membrana science and technology series 9, Elsevier Ltd, 2004.
- [23] H. Strathmann, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*. 264 (2010) 268–288. doi:10.1016/j.desal.2010.04.069.
- [24] V. V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, P. Sistat, P. Huguet, G. Pourcelly, et al., Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 160 (2010) 101–123. doi:10.1016/j.cis.2010.08.001.
- [25] E. Korngold, Electrodialysis processes using ion-exchange resins between membranes, *Desalination*. 16 (1975) 225–233.
- [26] H.M. Verbeek, L. First, H. Neumeister, Digital simulation of an electrodeionization process, *Comput. Chem. Eng.* 22 (1998) 2–5.
- [27] P.B. Spoor, L. Koene, L.J.J. Janssen, Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange / electrodialysis cell, *J. Appl. Electrochem.* (2002) 369–377.
- [28] A. Mahmoud, L. Muhr, S. Vasiluk, A. Aleynikoff, F. Lapique, Investigation of transport phenomena in a hybrid ion exchange-electrodialysis system for the removal

of copper ions, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 875–884.  
doi:10.1023/A:1025859610756.

- [29] A. Mahmoud, Phénomènes de transfert dans un procédé d'électrodeionisation de solutions diluées de cuivre: étude expérimentale et modélisation. PhD dissertation, INPL Nancy, France, 2004.
- [30] A.S. Kurup, T. Ho, J. a. Hestekin, Simulation and optimal design of electrodeionization process: Separation of multicomponent electrolyte solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9268–9277. doi:10.1021/ie801906d.
- [31] J. Lu, Y.X. Wang, J. Zhu, Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process accounting for water dissociation, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 2673–2686.
- [32] J. Lu, Y.X. Wang, Y.Y. Lu, G. Le Wang, L. Kong, J. Zhu, Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process for producing ultrapure water, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7188–7198.
- [33] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V.P. Singh, S.M. Prasad, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112 (2015) 247–270. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.10.009.
- [34] J.L. Valverde, A. De Lucas, M. González, J.F. Rodríguez, Ion-Exchange Equilibria of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Na}^{+}$  Ions on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 1404–1409. doi:10.1021/je010299g.
- [35] I.C. Ostroski, C.E. Borba, E. a. Silva, P. a. Arroyo, R. Guirardello, M. a. S.D. Barros, Mass Transfer Mechanism of Ion Exchange in Fixed Bed Columns, *J. Chem. Eng. Data.* 56 (2011) 375–382. doi:10.1021/je100568n.
- [36] C.E. Borba, E.A. Silva, S. Spohr, G.H.F. Santos, R. Guirardello, Application of the mass action law to describe ion exchange equilibrium in a fixed-bed column, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 312–320.
- [37] C.E. Borba, E.A. Silva, S. Spohr, G.H.F. Santos, R. Guirardello, Ion Exchange Equilibrium Prediction for the System  $\text{Cu}^{2+}$  –  $\text{Zn}^{2+}$  –  $\text{Na}^{+}$ , *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 1333–1341. doi:10.1021/je900649e.
- [38] B.S. Vo, D.C. Shallcross, Ion Exchange Equilibria Data for Systems Involving  $\text{H}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  Ions, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 1018–1029. doi:10.1021/je0500173.
- [39] J.P.S. Aniceto, S.P. Cardoso, T.L. Faria, P.F. Lito, C.M. Silva, Modeling ion exchange equilibrium: Analysis of exchanger phase non-ideality, *Desalination.* 290 (2012) 43–53. doi:10.1016/j.desal.2012.01.001.
- [40] S. Velizarov, Transport of arsenate through anion-exchange membranes in Donnan dialysis, *J. Memb. Sci.* 425–426 (2013) 243–250.
- [41] J. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd ed., Wiley-

Interscience, New York, 2004.

- [42] W. Deen, *Analysis of Transport Phenomena*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 2012.
- [43] Z. Zourmand, F. Faridirad, N. Kasiri, T. Mohammadi, Mass transfer modeling of desalination through an electro dialysis cell, *Desalination*. 359 (2015) 41–51. doi:10.1016/j.desal.2014.12.008.
- [44] M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Farías, *Metodologías analíticas para la determinación de arsénico en aguas y suelos*, Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Buenos Aires, Argentina, 2009.
- [45] F. Villicaña, *Determinación experimental del equilibrio de intercambio iónico del sistema arseniato/cloruro con una resina de intercambio aniónico fuerte*, Tesis, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, México, 2015.