



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado



**Estudio teórico de los fenómenos de transporte en un
reactor de Electrodeionización**
T E S I S

Que para obtener el grado de:

Doctora en Ingeniería de Minerales

Presenta:

M.I.M. Rubí Enciso Pérez

Asesor:

Dr. Israel Rodríguez Torres

PROYECTO FINANCIADO POR: Proyecto CONACyT CB-2013-220232

San Luis Potosí, S. L. P.

Octubre de 2018

Dedicatoria

En el transcurso de la aventura que ha sido este doctorado, y recapitulando las experiencias anteriores, siempre dedique mis trabajos de tesis a personas y personajes que me dieron inspiración: familia, amigos, músicos que ni enterados, científicos que me impactaron a nivel personal...sin embargo, nunca le he dedicado un trabajo de tesis a la persona que más trabajó, se esforzó y le dedicó su tiempo y vida a la culminación de este trabajo: YO.

Así que este trabajo de tesis lo dedico a mí, a la persona que llego a este doctorado hace poco más de 5 años y que ya no existe y a la persona que egresa hoy, con todas las experiencias, personas y personajes que la han hecho crecer a nivel personal y profesional.

Esta tesis es para mí...

“¿Por qué honrar a aquellos que han muerto en el campo de batalla? Un hombre puede demostrar tanto o más coraje al ingresar en los abismos de sí mismo”. –

William Butler Yeats

Agradecimientos

A mis abuelos que están Andrea y Casimiro, y los que ya no están Herminio y Lolita, por ser la fuente de todo.

Agradezco a mis padres J. Jesús y Josefina y hermanos Jesús, Dante, David y Yamilette por todo el apoyo durante esta etapa igual que en todas las etapas de mi vida.

A mi pareja, compañero de vida y mejor amigo, Carlos González Medellín, por dos años y contando, de apoyo, desveladas y sacrificios conmigo para terminar este proyecto.

A mi familia extendida, Jenny Zertuche, Yonatan y Yeray, Enrique Peña, Anaïd Cano y Sebastián, Teresa Medellín, Pepe Medellín, Sandra Mattar y María José, Daniela y Alejandro González, Aura y Paulina por todo el amor, apoyo, motivación, consideraciones y abrazos que han contado desde que nos conocimos.

A Luis Padilla, Malena Orduña, Irving A. Ramírez y demás estudiantes involucrados por el apoyo en las diferentes etapas de este trabajo.

A Dios, por la paciencia, sabiduría y coraje que se requirieron para sacar esto adelante.

Agradecimientos Técnicos

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Instituto de Metalurgia de la UASLP, en los laboratorios de Hidrometalurgia-Electrometalurgia y de Simulación. Se agradece a la Dra. Nubia Verónica Arteaga Larios su asistencia técnica en el manejo de equipo y ayuda en el tratamiento de las soluciones. Asimismo, se agradece al Técnico Francisco Ruiz Núñez la construcción de las celdas electroquímicas usadas en este trabajo.

RESUMEN

Atendiendo la problemática actual de la escasez del agua, y el acceso a fuentes de abasto contaminadas con cantidades de iones que no permiten su aprovechamiento, este trabajo de tesis presenta un estudio de un reactor de electrodeionización de placas paralelas a escala laboratorio, así como la posibilidad de usarlo para la remoción de fluoruro en concentraciones de hasta 20 ppm (encontradas en los manantiales a nivel mundial)

Este trabajo de tesis presenta un estudio desde un enfoque teórico y experimental del proceso, analizando la distribución de flujo, presión, gradientes de concentración, distribución de corriente y potencial mediante Dinámica de Fluidos Computacional con el uso de COMSOL Multiphysics 5.2a.

A la par, se presenta el estudio detallado de la hidrodinámica dentro del reactor de electrodeionización como un factor de alto impacto en el desarrollo del proceso, proponiéndose un rediseño de la configuración de la entrada y salida de este para mejorar la distribución de flujo dentro de un reactor existente.

Finalmente, se presenta una validación experimental de los resultados teóricos obtenidos para la electrodeionización de fluoruros en una solución sintética como una posible aplicación del proceso.

Este trabajo aporta un estudio tridimensional del proceso de electrodeionización, el cual permitirá a futuro, el desarrollo de reactores más eficientes en la remoción de iones a concentraciones menores a las consideradas en el presente estudio, así como el uso de la Dinámica de Fluidos computacional como una herramienta útil en el estudio de reactores electroquímicos.

ABSTRACT

Considering the current problem of water scarcity, and the fact that the access usually allows the exploitation of water sources contaminated with unhealthy quantities of ions that do not allow their use, this thesis presents a study of an electrodeionization parallel plates reactor at laboratory scale, as well as the possibility of using it for the removal of fluoride in concentrations of up to 20 ppm (found in the springs worldwide)

This thesis presents a study from a theoretical and experimental approach to the process, analyzing the distribution of flow, pressure, concentration gradients, current and potential distribution using Computational Fluid Dynamics (CFD) with the use of COMSOL Multiphysics 5.2a.

At the same time, the detailed study of the hydrodynamics within the electrodeionization reactor is presented as a factor of high impact in the development of the process, proposing a redesign of the configuration of the entrance and exit of the reactors compartments to improve the distribution of flow within the existing available reactor.

Finally, an experimental validation of the theoretical results obtained for the electrodeionization of fluorides in a synthetic solution as a possible application of the process is presented.

This work provides a three-dimensional study of the electrodeionization process, which will allow future, the development of more efficient reactors in the removal of ions at concentrations lower than those considered in this study, as well as the use of CFD as a useful tool in the study of electrochemical reactors.

Índice

| | |
|---|-----------|
| Resumen | I |
| Abstract | II |
| Índice | III |
| Índice de Tablas | VI |
| Índice de Figuras | VI |
| Nomenclatura | VIII |
| Introducción | 1 |
| Justificación | 5 |
| Hipótesis | 7 |
| Objetivo General | 7 |
| Objetivos Específicos y Metas | 7 |
| 1. Antecedentes sobre el proceso de electrodeionización | 8 |
| 1.1 Membranas de Intercambio Iónico | 12 |
| 1.1.1 Mecanismo de transporte en la membrana de intercambio iónico | 14 |
| 1.1.2 Fenómenos de transporte en la membrana | 15 |
| 1.1.2.1 Polarización por concentración | 15 |
| 1.1.2.2 Densidad de corriente límite. | 18 |
| 1.2 Resinas de intercambio Iónico | 19 |
| 1.2.1 Mecanismo de transporte de masa en resinas de intercambio iónico | 23 |
| 1.2.2 Cinética de intercambio iónico | 25 |
| 1.3 Fenómenos de transporte en el reactor de Electrodeionización | 26 |
| 1.3.1 Compartimento de concentrado | 26 |
| 1.3.2 Interfase membrana-solución (capa límite) | 27 |
| 1.3.3 Membrana de intercambio iónico | 27 |
| 1.3.4 Compartimento de Diluido | 28 |
| 1.3.5 Entrada y salida del reactor | 30 |
| 1.3.6 Compartimento de enjuague electrolítico | 30 |
| 1.4 Modelado matemático del proceso de electrodeionización. | 33 |
| 1.5 Dinámica de Fluidos Computacional. | 35 |
| 2. Metodología para la simulación numérica y la validación experimental | 39 |
| 2.1 Diseño del reactor de electrodeionización | 41 |
| 2.2 Evaluación experimental y análisis digital de la distribución de flujo en el reactor de electrodeionización | 43 |
| 2.3 Estudio experimental de la transferencia de masa en el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización | |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.3.1 | Materiales de intercambio iónico | 45 |
| 2.3.2 | Soluciones | 45 |
| 2.3.3 | Condiciones de operación | 46 |
| 2.3.3.1 | Intercambio Iónico | 47 |
| 2.3.3.2 | Determinación de la corriente limite | 47 |
| 2.3.3.3 | Operación del sistema | 48 |
| 2.4 | Simulación del proceso de electrodeionización | 49 |
| 2.4.1 | Mallado | 50 |
| 2.4.2 | Simulación | 51 |
| 2.4.2.1 | Flujo de Fluidos | 52 |
| 2.4.2.2 | Distribución de corriente | 52 |
| 2.4.2.3 | Transporte de masa | 53 |
| 2.5 | Evaluación de la reconfiguración de geometrías de entrada y salida | 54 |
| 2.6 | Validación | 55 |
| 2.6.1 | Perfiles de concentración de Fluoruro | 57 |
| | | 58 |
| 3. | Resultados teóricos y experimentales del proceso de electrodeionización | 60 |
| 3.1 | Evaluación experimental y análisis digital de la distribución de flujo en el reactor de electrodeionización | 60 |
| 3.1.1 | Determinación experimental de los perfiles de flujo | 60 |
| 3.2 | Estudio experimental de la transferencia de masa en el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización | 62 |
| 3.2.1 | Condiciones de operación | 62 |
| 3.2.1.1 | Intercambio Iónico | 63 |
| 3.2.1.2 | Determinación de Corriente limite | 65 |
| 3.3 | Electrodeionización para el sistema F^-Na^+ | 67 |
| 3.4 | Simulación del proceso de electrodeionización | 72 |
| 3.4.1 | Mallado | 72 |
| 3.4.2 | Flujo de fluidos | 73 |
| 3.4.3 | Presión | 74 |
| 3.4.4 | Distribución de potencial | 75 |
| 3.4.5 | Transporte de masa | 76 |
| 3.5 | Evaluación de la reconfiguración de geometrías de entrada y salida | 78 |
| 3.6 | Validación | 81 |
| 3.6.1 | Validación de la distribución de flujo | 81 |
| 3.6.2 | Validación del Transporte de Masa | 83 |
| 3.7 | Discusión de Resultados | 85 |
| | Conclusiones | 89 |
| | Referencias | 92 |
| | ANEXO 1. Tutorial del proceso de simulación | 94 |

Índice de Tablas

| | |
|---|-----------|
| Tabla 1. Características del trazador utilizado para el análisis digital de imágenes | 44 |
| Tabla 2. Características de la resina de intercambio iónico | 46 |
| Tabla 3. Características de las membranas de intercambio iónico usadas en las divisiones de los compartimentos | 46 |
| Tabla 4. Parámetros de la simulación | 54 |

Índice de Figuras

| | |
|---|-----------|
| Figura 1. Esquema de un proceso de electrodeionización (CC: Compartimento de Concentrado, DC: Compartimento de Diluido, MC: Membrana Catiónica, MA: Membrana Aniónica). Modificado de Alvarado, 2014 | 9 |
| Figura 2. Ilustración esquemática de la estructura de una membrana de intercambio iónico | 13 |
| Figura 3. Esquema de una resina de intercambio aniónico | 19 |
| Figura 4 Mecanismo de funcionalización de las resinas de intercambio iónico | 20 |
| Figura 5. Intercambio iónico en una partícula de resina (A) y película (d) formada con la solución (B) (interfase) (Alvarado, 2014). | 24 |
| Figura 6. Diagrama de flujo de la metodología de este trabajo de tesis | 40 |
| Figura 7. Reactor de electrodeionización a escala laboratorio usado para la parte experimental de este trabajo de tesis, ánodo DSA, compartimentos de 19.2 cm ³ (8×4×0.6 cm), cátodo de acero inoxidable. | 42 |
| Figura 8. Dimensiones de los compartimentos del reactor de electrodeionización. | 42 |
| Figura 9. a) Configuración del reactor para pruebas de distribución de flujo, b) ubicación de los puntos para el cálculo de la velocidad mediante Análisis Digital de Imagen | 44 |
| Figura 10. Esquema de la determinación de la zona de corriente límite y sobrecorriente. | 49 |
| Figura 11. Esquema del sistema para los experimentos de electrodeionización | 50 |
| Figura 12. a) Geometría a simular en COMSOL Multiphysics b) vista lateral del reactor | 51 |
| Figura 13. Ecuaciones a modelar y condiciones de frontera para la simulación hidrodinámica. | 52 |
| Figura 14. Condiciones de frontera y ecuaciones a resolver para el modelado de la distribución de corriente y potencial | 53 |
| Figura 15. Condiciones de frontera y ecuaciones resueltas para el modelado del transporte de masa | 53 |
| Figura 16. Distribución de flujo en el reactor de electrodeionización original. | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 17. Configuraciones de entrada propuestas para mejorar la distribución del flujo | 57 |
| Figura 18. Perfil de distribución de flujo experimental en el compartimento de concentrado del reactor de 4×8 cm vacío, 19.2 mL min ⁻¹ , pulso de 0.5 mL de azul dextrana en solución 50 g L ⁻¹ , intervalo 5s entre cuadros | 61 |
| Figura 19. Perfil de distribución de flujo experimental en el compartimento de diluido del reactor de 4×8 cm empacado con resina de intercambio iónico, 19.2 mL min ⁻¹ , pulso de 0.5 mL de azul dextrana en solución 50 g L ⁻¹ , intervalo de 5s entre cuadros | 60 |
| Figura 20. Curva de rompimiento del proceso de electrodeionización de fluoruro en el reactor a escala laboratorio, 20 mg L ⁻¹ de fluoruro, 19.2 mL min ⁻¹ | 64 |
| Figura 21. Remoción de fluoruro vs cantidad de resina utilizada, 20 mg L ⁻¹ de F ⁻ , 100 mL de solución, 400 rpm. | 64 |
| Figura 22. Distribución de flujo en el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización a un flujo de 38.5 mL min ⁻¹ (correspondiente a un tiempo de residencia de 30 s) | 65 |
| Figura 23. Curva de Polarización correspondiente al sistema F ⁻ H ₂ O para la remoción de 20 ppm de F ⁻ , 19.2 ml min ⁻¹ , 100 mV s ⁻¹ . | 66 |
| Figura 24. Tiempo vs concentración de fluoruro para el proceso de electrodeionización en el reactor a escala laboratorio, 20 mg L ⁻¹ de F ⁻ , 19.2 ml min ⁻¹ , 31 V. | 67 |
| Figura 25.a) Cambio en el pH vs tiempo en el proceso de electrodeionización, 20 ppm de F ⁻ , 19.2 mL min ⁻¹ , 31 V, 71 mA. b) Mecanismo propuesto de acidificación del compartimento de diluido | 69 |
| Figura 26. Conductividad en los compartimentos de diluido (teórica y experimental) y concentrado del reactor de electrodeionización, 20 mg L ⁻¹ de F ⁻ , 19.2 mL min ⁻¹ , 31 V | 70 |
| Figura 27. Consumo de energía registrado durante el proceso de Electrodeionización, 20 mg L ⁻¹ de F ⁻ , 19.2 mL min ⁻¹ , 31 V. | 71 |
| Figura 28. Mallado de los compartimentos de concentrado y diluido, malla tetraédrica, 0.5-0.25 mm, COMSOL Multiphysics 5.2a. | 72 |
| Figura 29. Perfil de velocidad en el compartimento de concentrado, 19.2 mL min ⁻¹ , modelo laminar, COMSOL Multiphysics 5.2a | 73 |
| Figura 30. Perfil de velocidad en el diluido, 19.2 ml min ⁻¹ , modelo medio poroso, COMSOL Multiphysics 5.2a | 74 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 31. Contornos de distribución de presión al interior de los compartimentos de concentrado y diluido, 19.2 ml min^{-1} , modelo laminar y medio poroso respectivamente, COMSOL Multiphysics 5.2a | 75 |
| Figura 32. Distribución de potencial en el reactor de electrodeionización (a) y distribución de corriente en la zona de la descarga del diluido (b), $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-1}$, 19.2 ml min^{-1} , COMSOL Multiphysics 5.2a, | 76 |
| Figura 33. Perfil de concentración de fluoruro en el compartimento de concentrado del reactor de electrodeionización con respecto al tiempo. 19.2 mL min^{-1} , $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-}$, modelo laminar, COMSOL Multiphysics 5.2a | 77 |
| Figura 34. Líneas de flujo de las configuraciones a y b simuladas, 19.2 mL min^{-1} , modelo laminar en un plano ubicado al centro del canal (3mm). | 78 |
| Figura 35. Líneas de flujo de las configuraciones c y d simuladas, 19.2 mL min^{-1} , modelo laminar en un plano ubicado al centro del canal (3mm). | 79 |
| Figura 36. Distribución de flujo en el compartimento de diluido rediseñado a 19.2 mL min^{-1} , pulso de 0.5 ml de azul dextrana a 50 g L^{-1} , intervalo de 2.5 s | 80 |
| Figura 37. Distribución de flujo en el compartimento de diluido empacado con resina de intercambio iónico y un flujo de 19.2 ml min^{-1} , pulso de 0.5 ml de azul dextrana a 50 g L^{-1} , intervalo de 2.5 s | 81 |
| Figura 38. Comparación de los perfiles de flujo teóricos obtenidos mediante CFD y experimentales obtenidos por análisis digital de imágenes para el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización, pulso de 0.5 ml de azul dextrana a 50 g L^{-1} , intervalo de 2.5 s | 82 |
| Figura 39. Comparación cuantitativa de los perfiles de flujo teóricos obtenidos mediante CFD y experimentales obtenidos por análisis digital de imágenes para el compartimento de diluido en tres cortes a $20, 40$ y 60 mm , pulso de 0.5 ml de azul dextrana a 50 g L^{-1} . | 83 |
| Figura 40. Comparación del cambio de concentración del ion F^{-} con respecto al tiempo, 20 ppm F^{-} , 19.2 ml min^{-1} en los compartimentos de concentrado y diluido. | 84 |

Nomenclatura

| | | |
|-------------|--------------------------------------|---|
| B | cm | Ancho del canal |
| C_i | mol m ⁻³ | Concentración del ion |
| \bar{C}_i | mol m ⁻³ | Concentración del ion en la resina |
| D | mol m ² s ⁻¹ | Coficiente de difusión |
| d_p | m | Diámetro promedio de partícula |
| \bar{D}_i | mol m ² s ⁻¹ | Coficiente de Difusión en la resina |
| \bar{D} | mol m ² s ⁻¹ | Coficiente de Difusión promedio |
| D' | mol m ² s ⁻¹ | Tensor de dispersión hidrodinámico |
| D_p | mm | Diámetro de partícula |
| F | C s ⁻¹ | Constante de Faraday (96485) |
| g_i | 9.81 m s ⁻² | Gravedad |
| I | A | Corriente |
| \vec{i}_s | A m ⁻² | Densidad de corriente |
| J | A m ⁻² | Densidad de corriente local |
| K | | Permeabilidad |
| k_m | m s ⁻¹ | Coficiente de Transferencia de Masa |
| L | Cm | Largo del canal |
| N | mol m ² s ⁻¹ | Flux |
| N_i^* | mol m ² s ⁻¹ | Flux por electrodifusión de i en el diluido |
| \vec{N}_i | mol cm ⁻² s ⁻¹ | Densidad de flujo |
| p | Pa | Presión |
| R | J K ⁻¹ mol ⁻¹ | Constante de los gases ideales |
| R_i | | Velocidad de degeneración o consumo de la especie i |
| r_o | mm | Radio de la resina de intercambio iónico |
| T | K | Temperatura |
| t | s | Tiempo |
| t^m | | Número de transporte en la membrana |
| t^s | | Número de transporte en la solución |
| TSD | Ppm | Total de Sólidos Disueltos |
| t_i | | Número de transporte |
| u, v, w | m s ⁻¹ | Velocidades en x, y y z |
| ν | | Coficiente estequiométrico |
| u_i | | Movilidad |
| wt | | Peso húmedo (wet weight) |
| x, y, z | | Coordenadas cartesianas |
| X | meq g ⁻¹ | Concentración de grupos fijos |
| Y | | Admitancia |
| z_i | | Carga del ion i |

Superíndices y subíndices

| | | |
|-------------|--|------------------------------|
| <i>A</i> | | Contraiones en la resina |
| <i>a</i> | | Anión |
| <i>am</i> | | Membrana aniónica |
| <i>B</i> | | Contraiones en la disolución |
| <i>c</i> | | Catión |
| <i>cm</i> | | Membrana catiónica |
| <i>cd</i> | | Compartimento de Diluido |
| <i>cc</i> | | Compartimento de Concentrado |
| <i>diff</i> | | Difusivo |
| <i>eff</i> | | Efectivo |
| <i>i</i> | | Ion |
| <i>lim</i> | | Limite |
| <i>m</i> | | Membrana |
| <i>m-s</i> | | Interfaz membrana-solución |
| <i>mig</i> | | Migración |
| <i>s</i> | | Solución |
| <i>sal</i> | | Sal |
| <i>w</i> | | Agua (water) |

Símbolos griegos

| | | |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| α, β | | Fracción ocupada y fracción vacía |
| α_B^A | | Factor de separación |
| δ | m | Espesor de la capa limite |
| ε | | Fracción vacía |
| \mathcal{A} | m | Espesor de la capa de disociación |
| μ | m ² s ⁻¹ | Viscosidad |
| τ | | Tortuosidad |
| ρ | kg m ⁻³ | Densidad |
| φ | V | Potencial eléctrico |
| K | | Conductividad |

Introducción

El factor que determina el desarrollo de asentamientos humanos y asegura su permanencia es una fuente adecuada de abastecimiento de agua, ya sea para consumo humano o industrial. Conforme la población crece, se genera una mayor presión de uso de las fuentes de agua de calidad y un aumento en la posibilidad de su contaminación con desechos municipales, agrícolas y/o industriales cuando estas fuentes son cercanas a tales actividades (Crittenden, 2012), lo que ha provocado el deterioro de la calidad en la mayoría de las fuentes disponibles, por lo que, dependiendo del uso de agua, ésta puede requerir un tratamiento antes de ser considerada como potable.

Para producir agua de una calidad determinada se debe de elegir un conjunto de procesos que una vez agrupados permitan la remoción de componentes específicos. Una de las características críticas en la selección de un proceso de tratamiento de agua es la naturaleza de la fuente y cuál será el uso final destinado. Entre los factores considerados para determinar la calidad del agua se encuentran la cantidad de minerales disueltos, así como el nivel de sales totales disueltas, metales pesados, sólidos disueltos entre otros contaminantes presentes en una fuente de agua.

Dentro de estos contaminantes el fluoruro representa un contaminante importante ya que al ser consumido en cantidades mayores a las que marca la norma NOM-201-SSA-2015 (0.7 ppm en agua de origen no mineral y 2 ppm para aguas minerales naturales) genera un

problema de salud (fluorosis dental y esquelética). Debido a sus características cuando se encuentra en su forma iónica libre (movilidad y tamaño de ion similar al del Na^+ cuando esta como NaF , sal usada en esta tesis) sus características son apropiadas para tomarlo como modelo en este trabajo y poder evaluar su remoción, ya que los niveles de concentración que se tienen son de alrededor de 20 ppm y se dificulta su remoción por la mayoría de los procesos comunes de tratamiento de agua (Camargo, 2003; Barbier et al, 2010; Zuo et al, 2018)

De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (World Health Organization, 1993), la presencia de fluoruro en el agua potable a nivel mundial es predominantemente de origen geológico. El agua con altos niveles de fluoruro (arriba de los niveles permisibles en la normatividad vigente) se encuentra principalmente al pie de grandes montañas y en áreas donde el mar ha generado los depósitos geológicos, lo que representa un riesgo a la salud pública (Peckham y Awofeso, 2014). Ya que la remoción del fluoruro del agua es generalmente un procedimiento costoso y difícil, se ha optado por la búsqueda de fuentes de agua que contengan niveles seguros de fluoruro. En los lugares donde el acceso al agua es limitado, la eliminación del fluoruro es la única solución, los métodos más comunes, producen desechos con altos contenidos de fluoruro que deben ser desechados adecuadamente.

Entre los procesos de tratamiento se encuentran los métodos de membrana, los cuales son técnicas fisicoquímicas de separación que usan la diferencia en la permeabilidad del agua como mecanismo de separación. Durante el proceso, una corriente de agua es alimentada a un compartimento delimitado por membranas, resultando en una corriente de producto (diluido), y una donde la especie o compuesto es transportado (concentrado) (Crittenden, 2012); esta última puede ser considerada de desecho si no existe una reutilización de esta.

La electrodiálisis es la tecnología más usada en los procesos de membrana, ya que permite la separación de los iones no deseados, gracias a la aplicación de un gradiente de campo eléctrico, de una solución con un costo operacional bajo y sin generar residuos (Strathmann, 2004; Blackburn, 1999, Mahmoud et al, 2003). Combinando los principios de la diálisis y la electrolisis, este proceso ha mostrado buenas capacidades en la desalinización de agua, producción de ácidos e hidróxidos y en la separación de compuestos orgánicos y compuestos radioactivos (Zaheri et al, 2017). Las modificaciones y mejoras en el proceso de

electrodiálisis han sido debidas a las limitaciones para la concentración y separación de ácidos y bases de las soluciones, conduciendo al desarrollo de nuevos procesos y aplicaciones (Strathmann, 2004). Una de estas modificaciones al proceso de electrodiálisis ha sido la incorporación de resinas de intercambio iónico para disminuir la resistencia de la solución tratada; a este proceso se le conoce como electrodeionización.

La electrodeionización es un proceso similar a la electrodiálisis convencional, sin embargo, el compartimento que contiene el efluente acuoso a tratar, es decir, el compartimiento de diluido está empacado con resinas de intercambio iónico (generalmente una mezcla de aniónica y catiónica), y debido al campo eléctrico aplicado los iones migran a través del lecho de resina hacia los compartimentos adyacentes de concentrado. Las resinas de intercambio iónico mantienen la conductividad eléctrica del compartimiento de diluido, a pesar de que la conductividad de la solución acuosa tratada disminuye sustancialmente. Este comportamiento es debido a que el agua es disociada en el punto de contacto de las partículas de resina aniónica y catiónica o bien entre las partículas de resina y las membranas de intercambio iónico, generando protones y oxidrilos que mantienen la conductividad eléctrica (Matejka, 1971).

El proceso de electrodeionización ha sido estudiado extensamente desde el punto de vista de aplicación viable al tratamiento de efluentes o producción de agua ultra pura (Wood et al, 2010; Fedorenko, 2003, Özgür et al, 2014)), pero existen pocos trabajos que consideren el estudio teórico-experimental de los fenómenos hidrodinámicos (Enciso-Perez y Rodríguez-Torres, 2014), de distribución de corriente (Bouhidel y Lakehal, 2006) así como de transporte de masa (Monzie et al, 2005).

La importancia de este tipo de trabajos es que permiten plantear modelos integrados que buscan describir apropiadamente el comportamiento de este tipo de sistemas, de manera que el modelo propuesto sirva como una herramienta para estudiar o predecir el efecto de estos fenómenos que determinan el comportamiento del reactor.

En lo que concierne a la descripción teórica de la hidrodinámica, el uso de la dinámica de fluidos computacional (CFD) aplicada al estudio de reactores electroquímicos (Frías-Ferrer et al, 2011; Krastev et al, 2014; Wang et al, 2015) con membranas ha mostrado su

potencialidad. En el caso de un reactor de electrodeionización permitiría esclarecer la contribución de parámetros tales como velocidades de flujo, así como configuraciones geométricas por donde circula un fluido. Una vez caracterizada la hidrodinámica y tomando en cuenta la concentración y propiedades del compuesto a remover, así como el gradiente de campo eléctrico aplicado (distribución de corriente y potencial), se puede establecer el transporte de masa en el lecho de resina de intercambio iónico y a través de las membranas modelando matemáticamente datos experimentales de un proceso de electrodeionización de importancia.

Una forma de validar el modelo propuesto puede ser la comparación los coeficientes de transferencia de masa experimental y teórico. Una vez validados los datos simulados obtenidos por CFD es posible optimizar dichos procesos de una forma más económica y que consume una menor cantidad de tiempo, al minimizar el uso de los recursos para realizar estudios experimentales (Santos et al 2010; Cruz-Diaz et al, 2014).

JUSTIFICACION

El proceso de electrodeionización ha sido experimentalmente estudiado para una amplia variedad de efluentes; no obstante, existen pocos trabajos que aborden el problema desde un punto de vista tridimensional. A la fecha, los trabajos que proponen un modelo matemático para describir los fenómenos presentes en un reactor de electrodeionización, abordan el problema en 2 dimensiones y sin considerar de manera acoplada la hidrodinámica, la distribución de corriente y potencial, así como el transporte de masa; lo cual permitiría entender y optimizar el proceso.

Debido a que la electrodeionización tiene el potencial para tratar soluciones diluidas y concentradas, esta tecnología puede usarse para complementar un tren de purificación que permita la reutilización de agua, generándose mínimos volúmenes de descarga de desechos.

Ya que a nivel mundial se enfrentan problemas de abastecimiento de agua en muchas regiones debido a la mala distribución espacial y temporal de este líquido, la desalinización de agua salobre o de mar es una opción que se utiliza en muchos países para producir agua para consumo humano, procesos industriales y cultivos de alto valor comercial en invernaderos (Fuentes Diaz, 2002).

El costo promedio de desalinización de agua salobre es de 0.35 USD m^{-3} y el de agua de mar es de 1.54 USD m^{-3} . La tecnología que requiere menor consumo energético es la osmosis inversa (alrededor del 50% de las plantas instaladas en México), de 2 a 2.8 kWh m^{-3} y un costo de 0.6 USD m^{-3} para agua de mar. Aunque aún no se determina el costo neto por m^3 de agua producida, la electrodeionización tiene un consumo energético aproximado de 0.26 kWh m^{-3} , siendo una alternativa viable para la desalinización de agua para consumo humano o industrial (Dévora-Isiordia y González -Enríquez, 2013)

Existen trabajos publicados que han contribuido a entender el rol del transporte iónico en un proceso de electrodeionización; estos trabajos se abordan en la sección de antecedentes de este trabajo. A grandes rasgos, se han propuesto modelos para predecir el comportamiento del lecho de intercambio iónico basándose en las ecuaciones de Nerst-Planck en la interfase sólido- líquido (Verbeek et al, 1998). Otros autores se han enfocado en los mecanismos de

regeneración; Meng et al, (2004) estudiaron los fenómenos de regeneración de resina en sistemas de electrodeionización y propusieron la existencia de cuatro formas de interacción entre los iones y el material de intercambio iónico, donde, el intercambio iónico *in situ* puede ser el responsable de la regeneración de la resina. Sin embargo, la parte del comportamiento hidrodinámico, que ha sido estudiando en lechos empacados, no ha sido incorporado a la comprensión del proceso de electrodeionización.

Debido a la complejidad que representa describir analíticamente el flujo de fluidos cuando la geometría del sistema es complicada, se han desarrollado herramientas computacionales que permiten describir el compartimiento hidrodinámico así como la transferencia de masa y las distribuciones de corriente y potencial sin requerir un extenso número de pruebas experimentales y que permiten realizar un análisis a escala real, en función de parámetros de diseño, o el efecto de estos sobre el desempeño de un proceso.

Lo anterior hace evidente la necesidad de comprender y estudiar los fenómenos mediante los cuales se lleva a cabo la electrodeionización, así como el efecto de los diferentes parámetros en el proceso que impactan el desempeño del mismo; este estudio puede realizarse modelando el transporte de masa, hidrodinámica y distribución de corriente y potencial en el reactor de electrodeionización usando un método de simulación numérica para proveer una mejor comprensión del efecto de la hidrodinámica, la distribución de corriente y potencial en el transporte de masa en el compartimento de diluido a partir de datos experimentales.

HIPOTESIS

Mediante el estudio de un reactor de electrodeionización escala laboratorio modelando la hidrodinámica, la distribución de potencial y el transporte de masa usando Dinámica de Fluidos Computacional y la validación experimental de los resultados teóricos obtenidos, se podrán proponer una serie de condiciones hidrodinámicas, de flujo y corriente que permitan un mejor desempeño del proceso.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar un reactor de electrodeionización a escala laboratorio mediante un análisis experimental y de fenómenos de transporte para modelar su funcionamiento usando dinámica de fluidos computacional.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS Y METAS

- Estudiar experimentalmente la hidrodinámica y la transferencia de masa en el compartimento de diluido de un reactor de electrodeionización.
- Estudiar teóricamente la hidrodinámica en el compartimento de diluido de un reactor usando dinámica de fluidos computacional.
- Estudiar teóricamente y proponer una configuración de entrada y salida que permita una distribución de flujo uniforme en el interior del reactor, generando un dispositivo para obtener resultados experimentales de la hidrodinámica
- Estudiar teóricamente la distribución de potencial en el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización.
- Validación experimental de los resultados teóricos mediante la remoción de fluoruro a partir de una solución sintética.
- Determinar la viabilidad del uso de la dinámica de fluidos computacional como una herramienta de bajo costo para el estudio de reactores electroquímicos
- Optimización del proceso de electrodeionización a escala laboratorio para su posterior escalamiento

Capítulo 1

Antecedentes sobre el proceso de electrodeionización

La electrodeionización es una tecnología híbrida basada en la utilización de electrodiálisis e intercambio iónico, lo que ha permitido disminuir las desventajas individuales de cada tecnología, dando como resultado una técnica capaz de tratar disoluciones de baja concentración iónica (hasta $2000 \mu\text{S cm}^{-1}$) de manera más eficiente con respecto a los procesos individuales sobre los cuales está basada (Alvarado y Chen, 2014).

La electrodeionización emplea generalmente un lecho mixto de resinas de intercambio iónico, colocado dentro de un sistema de electrodiálisis. De acuerdo con la Figura 1, al imponer un gradiente de campo eléctrico se induce, además del movimiento de iones, la electroregeneración o regeneración electroquímica del lecho de resina, como consecuencia de la disociación de agua, lo que produce iones H^+ y OH^- , los cuales pueden recombinarse. Entonces, la ventaja de la electrodeionización sobre otros procesos que utilizan como base el intercambio iónico, es que no se requiere una regeneración química (empleo de soluciones ácidas o básicas) de las resinas.

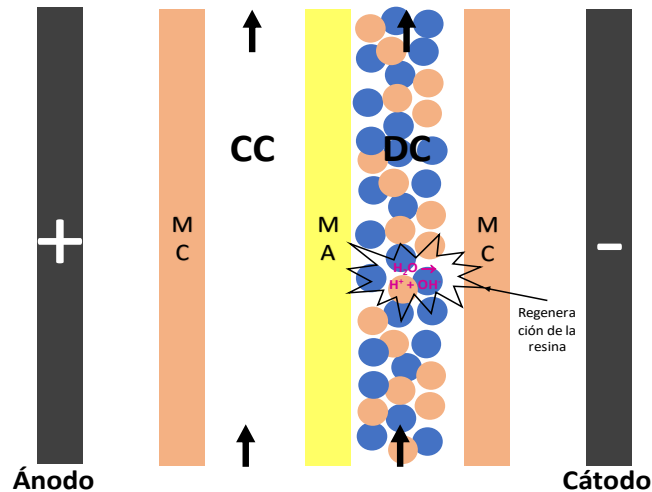


Figura 1. Esquema de un proceso de electrodeionización (CC: Compartimento de Concentrado, DC: Compartimento de Diluido, MC: Membrana Catiónica, MA: Membrana Aniónica). Modificado de Alvarado, 2014.

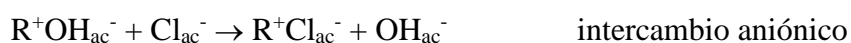
El proceso de electrodeionización emplea membranas de intercambio iónico permeables a aniones o cationes, lo que permite configurar compartimentos de solución concentrada y diluida (este último empacado con el lecho de resinas). La aplicación del gradiente de campo eléctrico establece el movimiento de iones de un compartimento a otro, haciendo que el proceso sea de purificación o de concentración de iones (Di Mascio et al, 1998).

Glueckauf (1959) propuso un modelo para describir el movimiento de iones durante la electrodeionización en un sistema idéntico al de la figura 1, basado en dos etapas: i) difusión de los iones desde la solución hacia la cama de resina de intercambio iónico y b) transferencia de los iones a través de las cadenas de intercambio iónico. Bajo la influencia del campo eléctrico, los cationes migrarán en dirección del cátodo (polarizado negativamente) a través de la resina de intercambio catiónico y cruzando la membrana de intercambio catiónico hasta la corriente de concentrado. Una membrana aniónica colocada en sentido opuesto a este movimiento detendrá la migración de los cationes, atrapándolos en el compartimiento de concentrado. El proceso de remoción de aniones es análogo y el movimiento será en dirección opuesta; es decir, hacia el ánodo polarizado positivamente.

En el proceso de electrodeionización en continuo se establecen dos zonas: i) una con alta concentración de iones y ii) otra de baja salinidad. La primera predomina en la porción de resina cercana a la entrada de la solución hacia el compartimento y que permanecerá en forma de sales durante todo el proceso, como resultado del agotamiento de la resina (cuando los iones presentes en la resina han sido en su mayoría sustituidos por los iones que están siendo retirados de la solución). La eficiencia del proceso es consecuencia de una mejora en la conductividad eléctrica de los compartimentos que están siendo desionizados, ya que al poseer una gran cantidad de sitios ionogénicos, la concentración iónica es más alta con respecto a la concentración de los iones en la solución, resultando en un lecho conductor y eliminándose así la llamada polarización por concentración (Alvarado y Chen, 2014).

La segunda zona se encuentra en la porción de resina cercana a la salida de la solución del compartimento de tratamiento, en esta zona el potencial eléctrico induce la disociación del H^+ y OH^- , convirtiendo electroquímicamente las resinas a su forma hidrogenada e hidroxilada; este fenómeno, conocido como electroregeneración permite regenerar continuamente el lecho de intercambiador iónico (Di Mascio et al, 1998).

Una vez que los iones han difundido a través de la capa límite formada alrededor de la resina, las reacciones de intercambio iónico (tomando como ejemplo solución de KCl) son



Donde R son los sitios ionogénicos de la matriz de la resina. Debido a que ambos iones (catión y anión) son transferidos simultáneamente a través de las membranas, la electroneutralidad en todos los compartimentos se mantiene (Tanaka, 2009).

El uso de las resinas de intercambio iónico en el compartimento del diluido es la clave del proceso, ya que, sin la presencia de éstas, cuando la solución en el compartimento del diluido es desionizada, la resistencia eléctrica aumenta gradualmente hasta el punto en el que la

transferencia de la corriente eléctrica útil es sobrepasada por la ineficiencia de la membrana. Esto puede provocar la difusión inversa de iones del compartimento de concentrado al de diluido o la disociación del agua (polarización por concentración) en la interfase membrana-solución (lo que produce incrustaciones en las membranas por el aumento del pH).

La etapa controlante en el proceso de electrodeionización suele ser la difusión de los iones desde el seno de la solución hasta la superficie de intercambio iónico. La dirección de la corriente eléctrica que fluye a través del compartimento de diluido es complicada ya que el compartimento está compuesto de dos fases conductoras (la fase líquida y la resina de intercambio iónico) con diferentes propiedades. La corriente eléctrica puede seguir uno o varios de los siguientes caminos:

- únicamente a través de la resina,
- solamente a través de la solución intersticial y,
- parcialmente por la solución y parcialmente por la resina.

La movilidad de los iones en la fase líquida es mayor que en la resina. Sin embargo, es conocido que la conductividad de la resina de intercambio iónico es considerablemente más alta que la del líquido, especialmente cuando la concentración de iones es baja (Tanaka, 2009).

El compartimiento de diluido al estar empacado con una resina de intercambio iónico afecta considerablemente la distribución del flujo, y la caída de presión en la celda. Debido a esto, las dimensiones del compartimento de diluido y de concentrado son un tanto diferentes. (Strathmann, 2004).

La electrodeionización como método de purificación de agua, ha sido aplicada a la producción de agua ultra pura (> 0.03 ppm de TSD) a partir de aguas salobres y la remoción de iones metálicos como cobre, cromo, níquel y cobalto entre otros (Arar et al, 2014).

1.1 Membranas de intercambio iónico.

A grandes rasgos una membrana de intercambio iónico es una resina plana de intercambio en forma de hoja. Los primeros procesos de separación usando membranas de intercambio iónico a escala industrial se implementaron al inicio de 1960, como una forma económica y eficiente de desalinizar agua salobre. El principio base del proceso es conocido desde hace más de 100 años, cuando W. Ostwald descubrió en 1890 que las membranas podían ser impermeables para un electrolito o sus aniones o cationes (Strathmann, 2004).

Las membranas de intercambio iónico son usadas en procesos que llegan a ser diferentes en cuanto a su concepto básico, aplicación práctica y relevancia técnica. Sin embargo, en todos estos procesos las membranas son usadas para el transporte de especies iónicas y para la separación selectiva de éstas a partir de una mezcla con componentes neutros (Strathmann, 2004). Basándose en la aplicación, los procesos de separación con membrana de intercambio iónico se clasifican en:

- Procesos de separación de masa (electrodialisis, diálisis de Donnan, etc.),
- Procesos de síntesis química,
- Procesos de conversión y almacenamiento de energía.

Existen dos tipos de membranas de intercambio iónico:

- Membranas de intercambio catiónico, las cuales tienen grupos de iones fijos cargados negativamente en la matriz polimérica.
- Membranas de intercambio aniónico, con grupos de iones cargados positivamente que se encuentran fijos en la matriz polimérica.

La figura 2 muestra una membrana de intercambio catiónico, donde las cargas fijas negativas (grupos aniónicos) se encuentran en equilibrio eléctrico con los cationes móviles en los intersticios del polímero, estos últimos llamados contraiones. Estos contraiones serán los iones transportados desde el seno de la solución hasta el interior de la membrana, los cuales se intercambian por aquellos contraiones originales de la forma iónica de la membrana, o por aquellos presentes como producto de un acondicionamiento previo del material.

Los cationes que son intercambiados son acompañados por iones de carga opuesta (coiones), los cuales son rechazados por los grupos fijos aniónicos. En el caso de la membrana aniónica (misma figura), los iones fijos son grupo catiónicos y los contraiones son aniones. Los aniones por intercambiar son igualmente acompañados por coiones (en este caso cationes), quienes serán impedidos a pasar debido a la presencia de los grupos fijos catiónicos.

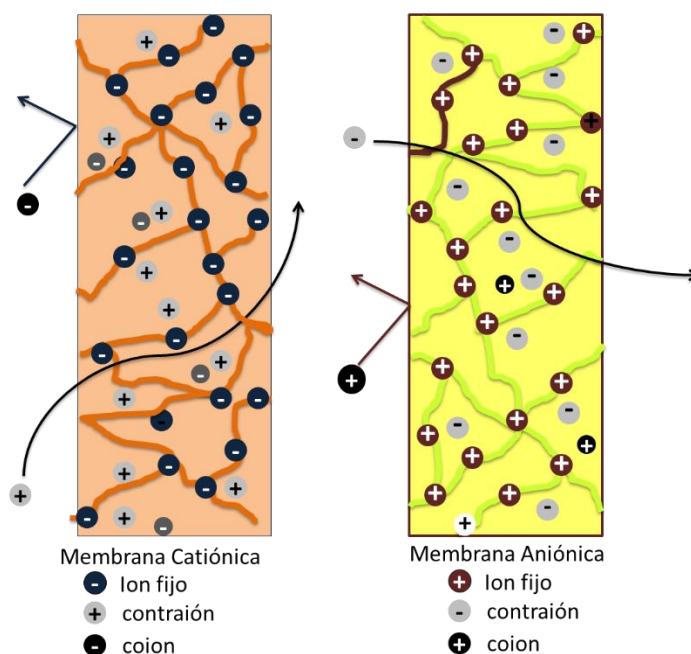


Figura 2. Ilustración esquemática de la estructura de una membrana de intercambio iónico

Los coiones son prácticamente excluidos del paso a través de la matriz polimérica debido a que su carga eléctrica es idéntica a la de los grupos fijos. Este fenómeno se conoce como exclusión de Donnan (Donnan, 1911, Donnan y Guggenheim 1932), y determina la selectividad de la membrana, la cual dependerá de sus características, y de las propiedades de la solución.

Las membranas también pueden clasificarse como ácida o básica fuerte; o bien, ácida o básica débil, dependiendo del grado de disociación de los grupos de cargas fijas (Bergsma y Kuissink, 1962).

Las propiedades de las membranas de intercambio iónico son determinadas por parámetros como la densidad de la red polimérica, el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la matriz

polimérica, así como de la concentración de las cargas en el polímero y la morfología de la membrana (Helfferich, 1962).

Las características deseables de una membrana de intercambio iónico son:

- a) Alta permselectividad.
- b) Baja resistencia eléctrica.
- c) Buena estabilidad mecánica
- d) Alta estabilidad química y térmica.

Muchas de las membranas disponibles en el mercado cumplen con la mayoría de estas características; en particular, las membranas catiónicas de tipo Nafion® han demostrado propiedades altamente satisfactorias para operaciones de electrodiálisis (Eisenberg y Yeager, 1982). Generalmente las membranas aniónicas muestran una menor estabilidad en soluciones alcalinas fuertes en comparación con las membranas de intercambio catiónico (Strathmann, 2004).

1.1.1 Mecanismo de transporte en la membrana de intercambio iónico.

El transporte de masa en los procesos de intercambio iónico usando membranas afecta la eficiencia del proceso de electrodeionización, por lo que es necesario describir el transporte de los iones. Por ejemplo, para una sal monovalente (un catión y un anión unidos por un enlace iónico) disuelta en una solución acuosa, se deben describir 3 flujos independientes (aniones, cationes y solvente) a través de la membrana (Strathmann, 2004). El movimiento de los iones asociado al transporte de solvente, debido a efectos osmóticos, es menor comparado con el transporte de iones debido al gradiente de potencial electroquímico, por lo que el primero puede ser despreciado

El flujo de un ion en una membrana de intercambio en condiciones ideales; es decir, sin convección y considerando un coeficiente de actividad igual a 1, está dado por la ecuación simplificada de Nernst-Planck (1).

$$N_i^m = -D_i^m \left(\frac{dC_i^m}{dx} + \frac{z_i C_i^m F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (1)$$

Donde N_i es el flux de la especie i a través de la membrana, D_i^m es el coeficiente de difusión de i en la membrana, C_i^m la concentración de i en la misma, dx es una dirección perpendicular a un plano, z_i es la carga del ion, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura, y ϕ es el potencial eléctrico. La ecuación 1 describe el flujo de un ion en una membrana de intercambio iónico, donde el primer término corresponde a la contribución de la difusión y el segundo término a la contribución de la migración al transporte de los iones. (Lu, et al, 2010b)

Por ejemplo, para una membrana de intercambio aniónico estrictamente permiselectiva, la concentración del catión móvil es 0 y la corriente es transportada a través de la membrana únicamente por los aniones, y el número de transporte para el anión será 1. De igual manera ocurriría para una membrana de intercambio catiónico con las mismas características; el número de transporte para el catión sería de 1.

En la solución adyacente a las membranas la corriente es transportada por ambos iones de acuerdo con su movilidad, y sus números de transporte. Y para la solución confinada entre las membranas (seno de la solución), el flujo de los iones es independiente uno del otro debido a los requerimientos de electroneutralidad en la solución.

1.1.2 Fenómenos de transporte en la membrana.

1.1.2.1 Polarización por concentración.

Debido a que los iones poseen movilidades electroforéticas y cargas distintas, la velocidad a la cual se desplazan (a campo eléctrico constante) desde la superficie de la membrana al seno de la solución producirá una diferencia en los números de transporte en la solución y en la membrana, dando como resultado un gradiente de concentración. Este gradiente de concentración resulta en un transporte difusivo del electrolito. Los gradientes de concentración y el flujo difusivo ocurren en una capa límite delgada adyacente a la superficie de la membrana.

Esta disminución (compartimiento de diluido) y aumento (compartimiento de concentrado) de concentración de iones en la superficie de la membrana recibe el nombre de polarización por concentración, y puede calcularse mediante un balance de masa que considere todos los flujos en la capa límite y las condiciones hidrodinámicas del flujo en la celda.

El cálculo del efecto de polarización por concentración es complejo, sin embargo, es posible realizar una aproximación usando el modelo de la película estancada, el cual asume que la solución en la celda entre dos membranas está dividida en seno de la solución y capa límite laminar (Bird, 2006). El modelo asume que, en estado estacionario, el gradiente de potencial eléctrico en el seno de la solución es la única fuerza motriz para el flujo de los iones, mientras que en la capa límite los gradientes de concentración y potencial eléctrico perpendicular a la superficie son los que generan el transporte de masa. Ahora, al interior de la membrana de intercambio la migración es el único proceso, y no existen diferencias significativas en el gradiente de concentración, debido a la exclusión de los aniones (contraiones).

Para esta condición ideal, el flujo del contraión a través de la membrana de intercambio iónico puede calcularse a partir de un balance de masa entre el flujo a través de la membrana y los flujos en las capas límite; como una primera aproximación para una membrana altamente permselectiva el flujo (N) se expresa como:

$$N_i^m = N_i^{diff} + N_i^{mig} \quad (2)$$

Donde, N_i^m es el flujo total del contraión a través de la membrana, N_i^{diff} y N_i^{mig} son el flujo difusivo y por migración en la capa límite, respectivamente. El flujo total del contraión a través de la membrana está dado por:

$$N_i^m = t_i^m \frac{i}{|z_i|F} \quad (3)$$

donde t_i^m es el número de transporte del contraión en la membrana, i es la densidad de corriente iónica, z_i la carga del contraión, y F la constante de Faraday. El transporte de los contraiones a través de la capa límite en el compartimiento de diluido adyacente a la membrana, por difusión y migración está dado por:

$$N_i^{diff} + N_i^{mig} = -D_i \frac{dC_i^{cd}}{dz} + t_i \frac{i}{|z_i|F} \quad (4)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión del ion, C_i^{cd} la concentración del ion en el compartimiento de diluido, dz es la coordenada perpendicular a la membrana, t_i es el número de transporte del ion en solución, F la constante de Faraday, e i es la densidad de corriente iónica. Las tres ecuaciones anteriores pueden ser agrupadas como:

$$i = \frac{FD_i}{z_i(t_i^m - t_i)} \frac{dC_i^{cd}}{dz} \quad (5)$$

La cual expresa finalmente la densidad de corriente (i) que circula a través de la capa límite y por la membrana, en la sección del compartimiento de diluido.

Debido al principio de electroneutralidad se requiere que a escala macroscópica las cargas positivas y negativas estén balanceadas y que los flujos de aniones y cationes sean interdependientes; de esta forma las cargas transportadas por los aniones dentro o fuera de la solución serán idénticas a las cargas transportadas por los cationes. Si los iones son transportados en el sistema por difusión, aniones y cationes serán transportados en la misma dirección. Si los iones son transportados por migración, cationes y aniones se moverán en direcciones opuestas. Los requerimientos de electroneutralidad y el acoplamiento entre los flujos de iones presentes en la solución que se está tratando, hacen necesario remplazar los coeficientes de difusión individuales de los iones por un coeficiente de difusión promedio (Ecuación 5):

$$\bar{D}_c = \bar{D}_a = D_{sal} = \frac{D_a D_c (|z_a| + z_c)}{D_a |z_a| + D_c z_c} \quad (6)$$

donde \bar{D}_c es el coeficiente de difusión promedio del catión, \bar{D}_a es el coeficiente de difusión promedio del anión, D_{sal} es el coeficiente de difusión de la sal, D_a es el coeficiente de difusión del anión, D_c es el coeficiente de difusión para el anión, y z_a y z_c las cargas del anión y catión respectivamente.

1.1.2.2 Densidad de corriente límite.

En el caso de la superficie de la membrana en contacto con la solución que está siendo concentrada, es posible que la concentración de la sal exceda el límite de solubilidad de los constituyentes, provocando la precipitación de ésta. En el lado opuesto de la membrana, si la concentración de la sal en la superficie se reduce a cero y no existen iones disponibles para transportar la corriente eléctrica, la caída de potencial a través de la capa límite se incrementa drásticamente, resultando en un consumo de energía alto y la disociación del agua (Nikonenko et al, 2008). Como consecuencia de esto, existe una pérdida en la utilización de corriente y variaciones drásticas del valor de pH en la interfase.

Para una celda, concentración y flujos hidrodinámicos dados, la polarización por concentración puede disminuir únicamente haciendo que la densidad de corriente o el espesor de las capas límites disminuyan. La corriente máxima es alcanzada cuando la concentración de la sal en la superficie de la membrana se vuelve cero. Esta densidad de corriente se conoce como densidad de corriente límite (i_{lim}), la cual se expresa en función de la ecuación (5) como:

$$i_{lim} = \frac{FD_{sal}}{z_c \nu_c (t_c^m - t_c^s)} \left(\frac{\Delta C_{sal}^{cd}}{\Delta z} \right) = \frac{FD_{sal}}{z_a \nu_a (t_a^m - t_a^s)} \left(\frac{\Delta C_{sal}^{cd}}{\Delta z} \right) \quad (7)$$

donde F es la constante de Faraday, D_{sal} es el coeficiente de difusión de la sal, z es la carga, ν es el coeficiente estequiométrico, t^m y t^s son los números de transporte en la membrana, y la solución respectivamente, ΔC_{sal}^{cd} es la concentración de la sal en la solución del compartimiento de diluido, Δz el grosor de la capa límite y los subíndices a y c anión o catión.

La densidad de corriente límite no puede excederse a menos que otros iones transporten la corriente hacia la superficie de la membrana, donde la concentración de la sal ha disminuido. Esto es lo que ocurre con la disociación del agua, resultando en la producción de iones H^+ y OH^- . Debido a que el espesor de la capa límite es difícil de medir experimentalmente, el coeficiente de difusión y el espesor de la capa se expresan generalmente empleando un coeficiente de transferencia de masa, k_m ($D_{sal}/\Delta z$):

$$i_{\text{lim}} = \frac{Fk_m}{z_i(t_i^m - t_i)} C_{\text{sal}}^{cd} \quad (8)$$

donde el subíndice i se refiere a anión o catión. El coeficiente de transferencia de masa en la capa límite es una función de la hidrodinámica de la solución, la cual dependerá de la velocidad de flujo, la geometría de la celda, el diseño del espaciador y el coeficiente de difusión del componente que se está removiendo. La i_{lim} es proporcional a la concentración del compartimiento donde se está tratando la solución y al coeficiente de transferencia de masa k_m .

1.2 Resinas de intercambio iónico.

A partir de 1935 se comenzaron a desarrollar materiales sintéticos resultado de la síntesis de productos de condensación fenólicos conteniendo grupos que podían ser usados para el intercambio reversible de cationes y aniones (tomado de The Dow Chemical Company, 2010). Al igual que las membranas, los intercambiadores iónicos poseen sitios activos, llamados sitios ionogénicos, con una carga electrostática neutralizada por un contraión móvil; pero su manufactura es distinta para lograr materiales de forma esférica y porosidad variada.

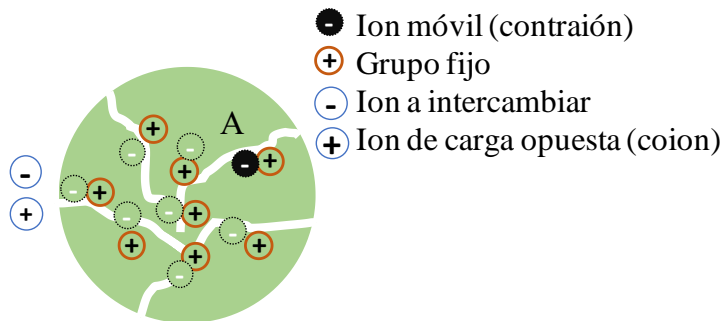


Figura 3. Esquema de una resina de intercambio aniónico.

De acuerdo con la Figura 3, esquema para una resina aniónica, los grupos fijos hidratados poseen carga positiva, y los contraiones (aniones) se intercambian por los contraiones en la resina que están neutralizando la carga de los grupos fijos. Estos contraiones, al igual que en

las membranas, pueden ser resultado del método de preparación del material o del acondicionamiento previo antes de ser utilizado.

La Figura 4 presenta un esquema general de la obtención de las resinas, donde se muestra que la obtención de intercambiadores aniónicos o catiónicos fuertes (ácidos o básicos) y débiles (ácidos o básicos), depende del grupo funcional anclado. La estructura básica de una resina de intercambio iónico está compuesta de una matriz formada por cadenas de acrilato/metacrilato o estireno, entrecruzados con copolímeros de divinilbenceno (DVB), seguido de una sulfonación (resinas catiónicas acidas fuertes) o cloro metilación y aminación del copolímero (resinas aniónicas), o hidrólisis; mediante los cuales se añaden grupos funcionales que determinan su carácter aniónico o catiónico.

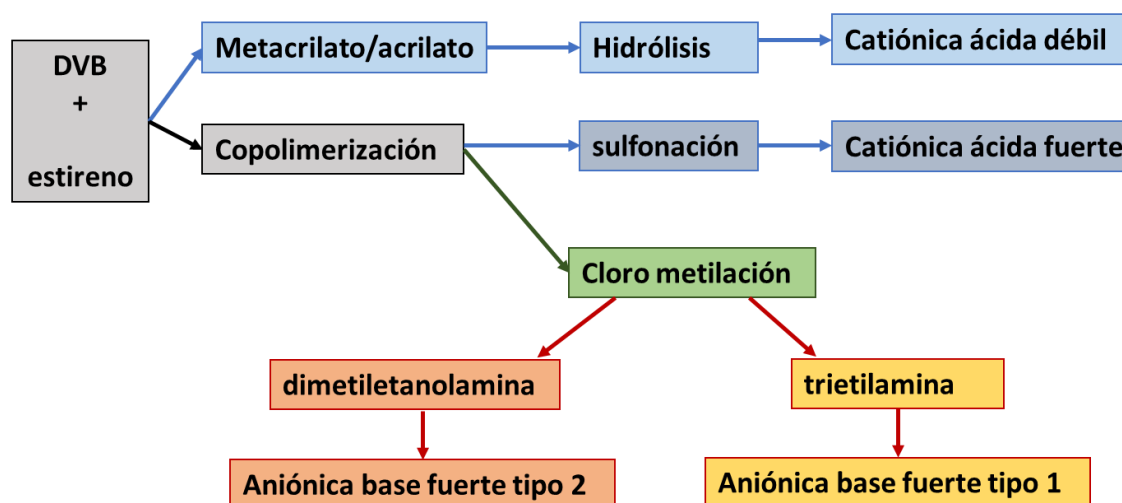


Figura 4. Mecanismo de funcionalización de las resinas de intercambio iónico

Las resinas aniónicas de base débil poseen aminas primarias y secundarias como grupos activos, mientras que los intercambiadores catiónicos ácidos débiles contienen formas ionizadas de ácido carboxílico. Ambos intercambiadores débiles son capaces de neutralizar ácidos y bases, y suelen ser usadas en desmineralizaciones parciales. Los intercambiadores catiónicos de base fuerte presentan copolímeros sulfonados de estireno y DVB mientras que las aniónicas de base fuerte pueden ser aminas cuaternarias producto de la reacción de trimetilamina (tipo 1) o dimetiletanolamina (tipo 2) después de la clorometilación.

Una resina de intercambio iónico se caracteriza por ser de forma esférica, uniforme y sin grietas internas, además de ser resistente a la compresión mecánica. Como los intercambiadores iónicos son como electrolitos sólidos, algunos fenómenos físicos están relacionados con las estructuras copoliméricas obtenidas; estas características físicas son:

Grado de entrecruzamiento: Debido a la polimerización del estireno se producen cadenas lineales largas con un número importante de unidades monoméricas de estireno. Durante la sulfonación (resina catiónica) o clorometilación-aminación (resina aniónica), incorporar el divinilbenceno provee una solubilidad controlada al producto, la cual puede variar desde 2%wt (*retención de agua*), que confiere una resistencia mecánica baja; hasta un 16%wt lo que genera una resistencia al hinchamiento con un costo moderado de producción. La densidad de la resina obtenida estará directamente relacionada con este grado entrecruzamiento.

Hinchamiento (referido en inglés como *swelling*): Dado que los grupos activos fijos que se encuentran adheridos a la matriz pueden hidratarse, el intercambiador iónico se hincha debido a las moléculas de agua retenidas en la estructura. La cantidad de agua que puede embeber el intercambiador iónico depende de la naturaleza del grupo activo fijo, el ion intercambiado con el grupo y el grado de entrecruzamiento. Conforme aumenta el grado de entrecruzamiento la cantidad de agua que retiene el intercambiador iónico disminuye y viceversa. El hinchamiento se reporta en mL g⁻¹ de intercambiador seco.

Resistencia: La resistencia mecánica de cualquier material de intercambio iónico está directamente relacionada con el grado de entrecruzamiento, y la resistencia al shock osmótico implica que el material de intercambio es lo suficientemente flexible para soportar ciclos de hinchamiento y encogimiento, sin la generación de esfuerzos internos que terminen fracturando las esferas del material.

Porosidad relativa: La porosidad relativa determina el tamaño del ion que puede ingresar a una estructura específica de intercambio iónico y la velocidad a la cual puede ser difundido e intercambiado.

Además de los factores anteriores, debe considerarse la caída de presión, la cual no depende de la estructura de la resina, pero que está relacionada con la distribución del tamaño de las partículas. Para un proceso de intercambio iónico en continuo, el material debe ser resistente a los esfuerzos mecánicos provocados por el movimiento continuo de la solución, el shock osmótico proveniente de la regeneración, y los esfuerzos de compresión generados durante del hinchamiento debido a que se encontrará en un espacio confinado (Simon, 1991).

En cuanto a las propiedades químicas que afectan el desempeño de un intercambiador iónico se encuentran:

Hidratación: En todos los intercambiadores iónicos la ionización del grupo activo depende de la presencia de agua en la matriz del intercambiador. La cantidad de agua que un intercambiador iónico absorbe depende directamente del grado de entrecruzamiento del polímero, pero a diferencia del hinchamiento, la hidratación se indica en $\text{mmoles H}_2\text{O meq}^{-1}$

Ionización: En medio acuoso, las resinas de intercambio iónico se encuentran totalmente hidratadas; y los iones asociados con los grupos activos siempre se encuentran libres para ser intercambiados con los iones de carga similar presentes en la solución que está siendo procesada. El valor de pK al cual la ionización se vuelve efectiva en intercambiadores catiónicos ácido débiles y básicos débiles es diferente. Un intercambiador catiónico ácido fuerte se ionizará a cualquier pH mayor a 1, mientras que uno aniónico básico fuerte a cualquier pH menor a 13. Los intercambiadores débiles tienen un rango de pK de ionización que oscila entre 4–6 para los catiónicos ácidos y 7–9 para los aniónicos básicos.

Capacidad y regeneración: La relación entre la capacidad y dosis de regenerante es diferente para un intercambiador catiónico ácido débil y catiónico fuerte. Usualmente no es práctico regenerar por completo un intercambiador ácido fuerte, a excepción de que el costo del material sea alto. En contraste, un intercambiador ácido débil puede ser regenerado a su forma hidrogenada con una cantidad igual a la cantidad de iones intercambiados durante la operación. Durante la regeneración de un intercambiador catiónico ácido débil, es posible usar cualquier ácido mineral fuerte y muchos ácidos débiles. Los intercambiadores aniónicos

básicos son fácilmente regenerados a su forma de base libre usando NaOH, NH₄OH o Na₂CO₃.

Selectividad: En una disolución conteniendo varios iones del mismo tipo de carga (negativa o positiva), los intercambiadores presentarán preferencia por un ion en particular. Esta selectividad está asociada al tamaño (impedimento estérico) y carga del ion a intercambiar, tamaño de poro de la matriz, así como a las interacciones entre la matriz y los contraiones (Helfferich, 1995).

La velocidad del proceso de intercambio dependerá de las movilidades de los iones a intercambiar al interior de la resina, contraiones, pH de la disolución, concentración de los iones en solución y temperatura (Alvarado y Chen, 2014).

De acuerdo con su estructura las resinas pueden clasificarse en:

- a) Geles, también llamadas microporosas que poseen un tamaño de poro muy pequeño (1–1.5 nm).
- b) Macroporosas, o macro-reticulares, las cuales poseen mayor capacidad de intercambio que el tipo gel, pues sus poros grandes (150 nm) favorecen la difusión de los iones mejorando así la cinética del intercambio iónico.

1.2.1 Mecanismo de transporte de masa en resinas de intercambio iónico.

Cuando la resina entra en contacto con una solución iónica, los iones de la disolución difunden hacia la resina y desplazan a los iones móviles (Figura 5). Este proceso de difusión redistribuye los contraiones en la resina, y el proceso de intercambio es estequiométrico por lo que los contraiones que salen de la resina serán sustituidos en una cantidad equivalente en carga, por contraiones provenientes de la disolución, manteniendo así la electroneutralidad en el polímero

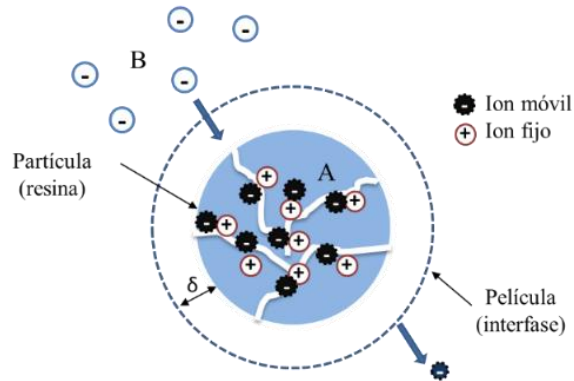


Figura 5. Intercambio iónico en una partícula de resina (A) y película (δ) formada con la solución (B) (interfase) (Alvarado, 2014).

Esta capacidad de intercambio iónico depende del número de cargas fijas en la red polimérica y es independiente de la naturaleza del contraión. Dado que la estructura de los intercambiadores iónicos puede ser macroporosa (rígida) o de tipo gel (muy flexible), se han propuesto dos modelos para describir la difusión en ambas (Helfferich, 1995):

- a) **Gel:** El medio se considera una fase única homogénea, similar a una disolución, por lo que no se toma en cuenta la tortuosidad ni la fricción mecánica; entonces, la etapa controlante será la difusión a través de la capa película alrededor de la resina.
- b) **Macroporosa:** Se considera como un medio de dos fases (el sólido y los poros intersticiales), y prevalece solo la difusión a través de los poros. La difusión en este tipo de resinas es más lenta y debe de tomarse en cuenta la tortuosidad y la fricción de los iones entre las paredes sólidas del intercambiador iónico.

Si el proceso de difusión a través del lecho de resina es para un intercambiador iónico tipo gel, el flux (N_i) puede ser descrito (despreciando la difusión axial) por la primera ley de Fick.

$$N_i = D_{eff} \frac{dC_i}{dx} \quad (9)$$

donde D_{eff} es el coeficiente de difusión del ion considerando las características del lecho de resina (porosidad del lecho), C_i la concentración del contraión (ion a intercambiar) y dx es una dirección perpendicular a un plano.

1.2.2 Cinética de intercambio iónico.

El proceso de difusión determina la velocidad del proceso y considera dos etapas de control basándose en el sistema heterogéneo que estará compuesto por la partícula de resina, la interfase y el seno de la solución). La difusión en la película (interfase) o en la partícula dependerá de las propiedades de la resina y de las condiciones de operación mantenidas, por lo que la etapa controlante puede ser predicha por las siguientes relaciones:

a) Difusión en la película

$$\frac{X \bar{D}_i \delta}{C_i D_i r_o} (5 + 2\alpha_B^A) \ll 1 \quad (10)$$

b) Difusión en la partícula

$$\frac{X \bar{D}_i \delta}{C_i D_i r_o} (5 + 2\alpha_B^A) \gg 1 \quad (11)$$

donde X es la concentración de grupos fijos en la resina, \bar{D}_i es el coeficiente de difusión en la partícula de resina; este coeficiente de difusión no debe confundirse con D_{eff} que se refiere al coeficiente de difusión en el lecho de intercambio iónico. δ es el grosor de la película que rodea a la partícula de resina, C_i es la concentración de iones, D_i es el coeficiente de difusión en la película, r_o es el radio de la partícula de resina, y el termino α_B^A es un factor de separación. Este factor está relacionado con la selectividad de la resina cuando existen al menos dos contraiones compitiendo por los sitios de intercambio de la resina.

1.3 Fenómenos de Transporte en el Reactor de Electrodeionización.

Debido a que el proceso de electrodeionización se lleva a cabo usando los elementos ya mencionados (membranas y resinas de intercambio iónico) en presencia de un campo eléctrico, es necesario considerar los fenómenos que ocurren en cada sector del reactor para la descripción del transporte de especies iónicas. En este planteamiento se considerarán los fenómenos que ocurren únicamente en el compartimento de diluido y de concentrado, así como la interfase entre ambos.

1.3.1 Compartimento de Concentrado

En este compartimento, el cual no se encuentra empacado con resina, los fenómenos de transporte involucrados son la electromigración y la convección de las especies iónicas.

$$N_i^{cc} = -D_i \frac{z_i C_i F}{RT} \frac{d\phi}{dz} + \nabla \cdot \mathbf{v} C_i \quad (12)$$

Donde N_i es el flux de la especie iónica, el superíndice cc indica compartimento de diluido, D_i es el coeficiente de difusión del ion de interés en la solución, z_i es la carga del ion, C_i es la concentración del ion en la solución, ϕ es el potencial, F es la constante de Faraday, R la constante de gases ideales, T la temperatura en grados Kelvin y \mathbf{v} es el vector de velocidad del fluido.

En cuanto al flujo de fluidos, en este compartimento el fenómeno es descrito por un modelo de flujo laminar, el cual requiere de las ecuaciones de continuidad (13) y Navier-Stokes (14). Los términos de la ecuación de Navier-Stokes describen las fluctuaciones de la velocidad con respecto al tiempo, la variación de la velocidad en función de la posición y el efecto de las fuerzas externas (como la gravedad) en el flujo del fluido.

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (13)$$

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \rho \mathbf{g}_i + \mu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (14)$$

donde el termino $\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt}$ es una derivada total que incluye los términos por cambio de la velocidad con respecto al tiempo y un término convectivo, siendo \mathbf{v} un término vectorial que incluye las velocidades en x , y y z (u , v y w), el termino $-\nabla P$ es el gradiente de presión, ρg_i son todas las fuerzas externas que actúan sobre el fluido y $\mu \nabla^2 \mathbf{v}$ es el termino difusivo, donde la viscosidad (μ) opera como la difusión del momentum. Para un fluido isotérmico, incompresible y laminar es posible resolver la ecuación de momentum (14) cuando la geometría es sencilla. En caso de que el flujo sea turbulento, es necesario considerar un modelo de turbulencia adecuado para la descripción del flujo.

1.3.2 Interfase membrana-solución (capa límite)

En la zona adyacente a la membrana de intercambio iónico se encuentra una capa de fluido cuya velocidad es igual a cero, es decir, se encuentra estancada. En esta capa límite el transporte del ion de interés puede describirse usando solamente los términos de difusión y electromigración (15). Esta ecuación es una forma modificada de la ecuación de Nerst-Planck sin el termino correspondiente al movimiento del fluido ($\nabla \mathbf{v} = 0$)

$$N_i^{m-s} = -D_i \frac{dC_i}{dz} - D_i \frac{z_i C_i F}{RT} \frac{d\phi}{dz} \quad (15)$$

En esta región, la corriente incluye las contribuciones por el movimiento por difusión y migración.

1.3.3 Membrana de intercambio iónico

En la membrana de intercambio iónico, el transporte de las especies iónicas depende únicamente de la electromigración y la difusión (16) y no hay contribución por el movimiento del fluido, que como ya se consideró, es igual a cero.

$$N_i^m = -D_i \nabla C_i - z_i \frac{F}{RT} D_i \frac{d\phi}{dz} \quad (16)$$

Sin considerar la estructura geométrica a microescala que tiene la membrana de intercambio iónico, el transporte de los iones dentro de las membranas de intercambio aniónica y catiónica puede describirse usando la ecuación de Nernst-Planck para cada una de ellas. Después de la membrana, nuevamente se tiene una interfase compuesta por membrana-solución, la cual se describe como se planteó en la sección 1.3.2

1.3.4 Compartimento de Diluido

En el caso del compartimento de diluido es necesario considerar el transporte de masa en la solución y en la resina. Las ecuaciones para describir el transporte de los iones en la solución y la resina de intercambio (asumiendo que todo el compartimento de diluido se encuentra empacado con resina selectiva a cationes o aniones) consideran únicamente los términos por difusión y migración en el caso del transporte en la solución (17); y los términos por difusión y electro-difusión para el transporte en la resina (18).

En el caso del transporte de los iones en el compartimento del diluido debido a la difusión, este encuentra ligado con la selectividad de la resina de intercambio iónico utilizada y los iones presentes en la solución.

$$N_i = D \nabla C_i - z_i \frac{F}{RT} D_{i,eff} C_i \nabla \phi \quad (17)$$

$$N_i = D_{i,eff}^\alpha \nabla C_i^\alpha - z_i \frac{F}{RT} D_{i,eff}^\alpha C_i^\alpha \nabla \phi^\alpha \quad (18)$$

D' es el tensor de dispersión hidrodinámica, el cual está compuesto de los coeficientes de dispersión transversal y longitudinal. El término convectivo para la ecuación (17) puede despreciarse debido a que la contribución de la convección es mínima en el lecho empacado. $D_{i,eff}$ es el coeficiente de difusión efectivo, C_i es la concentración del ion en solución y ϕ es

el potencial de fase de la solución intersticial. El superíndice α se refiere a las mismas propiedades, pero en la resina de intercambio iónico. Cuando se considera la diferencia de potencial eléctrico entre la solución intersticial y la resina, la ecuación se puede escribir como:

$$N_i^* = \varepsilon_\beta N_i + \varepsilon_\alpha N_i^\alpha = -\left(\varepsilon_\beta \frac{D_{i,eff} C_i}{RT} + \varepsilon_\beta \frac{D_{i,eff}^\alpha C_i^\alpha}{RT}\right) \nabla \phi_i \quad (19)$$

donde ε_β y ε_α son la fracción vacía y la fracción de volumen ocupada por la resina.

El flujo de fluidos en el compartimento de diluido, si bien tiene una contribución mínima como ya se mencionó en párrafos anteriores, será considerada y se puede describir usando la ecuación de Brinkman (20). Aunque la ley de Darcy es utilizada ampliamente para calcular el flujo macroscópico en medio poroso, falla al describir las condiciones de no deslizamiento en la superficie de la membrana, por lo que en este caso se usan las ecuaciones de Brinkman para describir el momentum en las capas límite. Los componentes en x y y en la ecuación de Brinkman están dados por las ecuaciones 20 y 21; y la ecuación de continuidad (13).

$$-\frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\mu}{K} u + \mu_{eff} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (20)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\mu}{K} v + \mu_e \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (21)$$

donde u y v son las velocidades en x y y respectivamente, p es la presión, μ es la viscosidad del fluido, μ_{eff} es la viscosidad efectiva y es igual a la viscosidad del fluido. K es la permeabilidad del lecho de resina, la cual usualmente tiene un valor muy pequeño. La permeabilidad del lecho empacado con resina está afectada por la porosidad,

$$K = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{72 \tau^2 (1 - \varepsilon)^2} \quad (22)$$

donde ε es la fracción vacía, d_p es el diámetro promedio de la partícula y τ es la tortuosidad del lecho, la cual es igual a $(1/\varepsilon)^{0.4}$ (Lu, 2010a).

1.3.5 Entrada y salida del Reactor

Para la entrada de fluido al reactor (alimentación) se asigna una condición de velocidad uniforme de entrada (23). La salida se define con una velocidad (24) y una presión relativa de cero (25).

$$u = u_0 \quad , \quad u = 0 \quad , \quad p = 0 \quad (23, 24, 25)$$

1.3.6 Compartimiento de enjuague electrodico

Como se mencionó, los fenómenos de electrodeionización son descritos como un movimiento de iones; no obstante, para imponer el gradiente de campo eléctrico se requiere que existan reacciones faradaicas en los compartimientos de enjuague electrodico. Si estas reacciones electroquímicas no están limitadas por transporte de masa ($\nabla C_i = 0$) como es el caso de la producción de gases, o por cinética electroquímica (elección adecuada de electrodos para una densidad de corriente de intercambio alta), la ecuación que permite describir el $\nabla\phi$ en el compartimiento de enjuague es a partir de la ecuación de continuidad.

En fase homogénea, la ecuación fundamental que describe las distribuciones de potencial es la ecuación de Laplace, la cual definirá la divergencia del campo eléctrico como cero en un espacio libre de carga. Para obtener la ecuación de Laplace se combinan 4 ecuaciones: la ecuación de Nerst-Planck (Ecuación 12), el principio de electroneutralidad ($\sum C_i z_i = 0$) para la solución, la relación de la densidad de flujo con la densidad de corriente (Ecuación 26) y el balance de masa en el electrolito (27) considerando todas las especies iónicas involucradas:

$$\vec{i}_s = F \sum_i z_i \vec{N}_i \quad (26)$$

$$\nabla \vec{N}_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = R_i \quad (27)$$

donde \vec{i}_s es la densidad de corriente en la solución, F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), z_i la carga de la especie iónica, \vec{N}_i es la densidad de flujo, C_i es la concentración de iones en la solución, t es el tiempo y R_i es la velocidad de generación o consumo de especies. (Vázquez-Aranda, 2009). Sustituyendo la ecuación anterior (27) en la Ecuación de Nernst-Planck y considerando el principio de electroneutralidad, se obtiene la ecuación (28)

$$\vec{i}_s = -F \sum_i z_i^2 u_i C_i \frac{d\phi_s}{dz} - F \sum_i z_i D_i \frac{dC_i}{dz} \quad (28)$$

donde u_i es la movilidad del ion, D_i es el coeficiente de difusión de la especie y ϕ_s es el potencial eléctrico en la solución. El primer término de la ecuación es la contribución por migración y el segundo término es la contribución por la difusión

En ausencia de un gradiente de concentración, se obtiene la Ley de Ohm para los electrolitos.

$$\vec{i}_s = \kappa \frac{d\phi_s}{dz} \quad (29)$$

Donde κ es la conductividad del electrolito y ϕ_s es el potencial de la solución.

La ecuación 16 multiplicada por $z_i F$ y R_i cuando las reacciones químicas están eléctricamente balanceadas, la ecuación queda:

$$\begin{aligned} \nabla F \sum_i z_i \vec{N}_i + \frac{\partial}{\partial t} F \sum_i z_i C_i &= F \sum_i z_i R_i \\ \nabla F \sum_i z_i \vec{N}_i &= \nabla \vec{i}_s = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

Sustituyendo la ecuación 30 en la ecuación 31, en ausencia de gradientes de concentración y considerando un valor uniforme de κ , se obtiene la ecuación de Laplace (Ecuación 31),

$$F^2 \sum_i z_i^2 u_i \nabla (C_i \vec{\nabla} \phi_s) + F \sum_i z_i \nabla (D_i \vec{\nabla} C_i) = 0$$

$$F^2 \sum_i z_i^2 u_i \nabla (C_i \vec{\nabla} \phi_s) = 0$$

$$\kappa \nabla^2 \phi_s = 0$$

$$\nabla^2 \phi_s = 0 \quad (31)$$

La ecuación 31 puede ser utilizada para electrodos porosos, sin embargo, en los casos donde no aplica esta condición se puede expresar en coordenadas cartesianas en dos dimensiones, resulta:

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial y^2} = 0 \quad (32)$$

Esta ecuación puede resolverse usando una adaptación de la técnica de diferencias finitas para problemas de valor de frontera (Vázquez Aranda et al, 2012) y es el caso de este trabajo de tesis ya que no se tiene un electrodo poroso.

1.4 Modelado matemático del proceso de electrodeionización.

El modelado y la simulación son herramientas valiosas en el estudio y diseño de una unidad de electrodeionización, especialmente durante el escalamiento, dado que permiten predecir el comportamiento hidrodinámico y las condiciones de operación óptimas; información que puede obtenerse vía simulación reduciendo el número de experimentos. La mayoría de los estudios disponibles actuales sobre electrodeionización están experimentalmente enfocados en diseños específicos, composición de la alimentación y la calidad requerida en el producto, y no entran en detalles respecto a los diferentes parámetros experimentales involucrados en el desempeño del proceso como son la hidrodinámica, distribución de flujo, geometría del reactor y las distribuciones de corriente y potencial

La primera aproximación sobre el modelamiento de los fenómenos de transferencia de masa en un sistema de electrodeionización fue publicada por Glueckauf (1959), quien propuso un modelo en estado estacionario de transporte iónico de un ion monovalente considerando dos etapas en el compartimento de diluido. Las soluciones numéricas obtenidas del modelo se comparan con los resultados experimentales. Este autor también discute el diseño óptimo de una unidad de electrodeionización para la remoción de iones, maximizando la capacidad de la unidad mientras se minimiza el consumo de energía

La primera etapa en el modelo establece la transferencia por difusión de los iones del electrolito en movimiento, los cuales difunden a través de una capa delgada de solución inmóvil, alrededor de la superficie de las partículas del intercambiador iónico, en dirección hacia la resina. La segunda considera la transferencia de los iones a través de las cadenas de resina de intercambio iónico del interior del compartimento en dirección a las membranas de intercambio iónico y hacia el compartimento de concentrado.

Los resultados de las ecuaciones del modelo de Glueckauf muestran que la concentración cambia como una función del volumen total de la celda y no como una función de la longitud, número de compartimentos o su espaciado.

En un estudio posterior publicado por Verbeek et al (1998) se discute el desarrollo de un modelo bidimensional que considera más de un ion, para la producción de agua ultrapura

junto a la remoción de dióxido de carbono y silicatos. Verbeek propone un balance de masa en un elemento de fluido, en este caso, el compartimento anódico y el catódico están rellenos de resina de intercambio aniónico y catiónico respectivamente. De acuerdo con este planteamiento, la disociación en el sistema ocurre únicamente en la interfase entre los electrodos y la resina de intercambio iónico, por esto, es posible describir los procesos fisicoquímicos en la celda sin incluir el término por disociación del agua.

El trabajo de Danielsson et al. (2006) demuestra el desarrollo de un modelo en estado estacionario que describe la unidad de electrodeionización usando un intercambiador iónico textil en lugar de esferas de resina en el compartimento de diluido. El modelo se derivó obteniendo promedios, a nivel microscópico, de las ecuaciones de conservación, mostrando el efecto de los parámetros del modelo a través de simulaciones de ecuaciones no adimensionales.

Spoor et al (2002) usaron un modelo de transporte unidimensional para describir la migración de los iones a través de la fase sólida y discuten una comparación de los resultados experimentales con la simulación, reportando además las características de la transferencia de masa de una unidad típica de electrodeionización. Este autor es el primero en considerar los caminos de la corriente como vía de transporte de los iones en la solución y demostrando que el mecanismo de transporte a través de las partículas de resina de intercambio iónico es el predominante, sin considerar los términos de difusión y convección y usando las ecuaciones resultantes para calcular y comparar las movilidades de iones de níquel bajo diferentes condiciones experimentales.

El modelo propuesto por Kurup (2009) toma como punto de partida el modelo propuesto por Glueckauf (1959), extendiéndolo a la descripción de un proceso de electrodeionización de agua con varios iones presentes. El modelo también considera la presencia de iones multivalentes como el calcio. La validez del modelo se obtiene comparando las predicciones del modelo con las observaciones experimentales para diferentes condiciones de operación.

De los modelos matemáticos publicados para describir un reactor de electrodeionización, el propuesto por Lu et al, (2010a) es el que considera el mayor número de variables en el sistema, permitiendo un modelado más aproximado a la realidad. Para describir el proceso,

se divide el reactor en diluido, concentrado y membranas, haciéndose los balances de masa y momentum para estas tres zonas. No obstante, el modelo propuesto y la simulación se llevaron a cabo para un sistema en 2 dimensiones.

1.5 Dinámica de Fluidos Computacional.

Existe una rama de la mecánica de fluidos denominada dinámica de fluidos computacional, o CFD (por sus siglas en inglés), que se basa en aproximaciones numéricas de las ecuaciones físicas de la mecánica de fluidos, lo que permite la resolución de las ecuaciones de conservación (Potter et al, 1998)

CFD es el análisis de sistemas que involucran flujo de fluidos, transferencia de masa o calor y los fenómenos asociados a ellos como son las reacciones químicas, el potencial eléctrico, la deformación, entre muchos otros mediante el uso de la simulación basada en el uso de una computadora. (Versteeg. y Malalasekera, 1995)

En sus inicios alrededor de 1970, la CFD se vio potenciada con la disponibilidad y aumento de la capacidad de cálculo que vinieron con la evolución tecnológica de la computación. A principios de los ochentas vino la simulación bidimensional y más adelante la simulación tridimensional fue posible. A mediados de los ochentas el enfoque cambio hacia simulaciones más demandantes como lo son los flujos gobernados por las ecuaciones de Navier-Stokes (Blazek, 2001)

Para describir un fluido es necesario considerar que el flujo de éste consta de un gran número de volúmenes infinitamente pequeños, a los cuales se les llama elementos de fluido. Los elementos o partículas de fluido serán entonces la mínima cantidad posible de fluido cuyas propiedades macroscópicas no se encuentran influenciadas por las propiedades moleculares.

Para un fluido isotérmico, incompresible y laminar es posible resolver la ecuación de momentum si la geometría es sencilla, sin embargo, cuando se trata de un flujo turbulento o la geometría es compleja, es necesario discretizar en elementos más finos que la escala más pequeña de fluctuaciones y hacer el cálculo considerando un paso de tiempo más pequeño

que la fluctuación más pequeña que la fluctuación más rápida del flujo (Simulación Numérica Directa, DNS de sus siglas en inglés).

Para casos más complejos, las ecuaciones gobernantes exactas pueden ser promediadas con el tiempo, un conjunto de promedios o manejadas para no tomar en cuenta las pequeñas escalas, resultando en ecuaciones que son computacionalmente menos extensas de resolver. Sin embargo, las ecuaciones modificadas contienen variables desconocidas y debido a esto se necesitan modelos para determinar los valores de estos términos en función de cantidades conocidas.

Para el caso del uso de modelos para la resolución de casos complejos, se utilizan dos tipos de aproximación, elemento finito, que permite obtener una solución numérica aproximada sobre un cuerpo, estructura o medio continuo; y el volumen finito, en el cual se considera la discretización del espacio del fluido.

Los códigos de CFD están estructurados alrededor de los algoritmos numéricos que pueden abordar los problemas de dinámica de fluidos. Una forma de acceder al potencial de esta herramienta es mediante los códigos computacionales comerciales disponibles en el mercado, que cuentan con interfases amigables para el usuario que permiten la introducción de los parámetros del problema y examinar los resultados. Debido a esto, la mayoría de los códigos contienen 3 elementos principales: 1) preprocesamiento, 2) *Solver*, 3) Post-procesamiento.

El preprocesamiento consiste en ingresar al software de CFD el problema de fluidos en cuestión mediante el uso de una interfase bastante amigable para el usuario en la mayoría de los casos y que posteriormente será transformado en información adecuada para el software, las actividades que el usuario del software lleva a cabo en esta etapa son:

- Definición de la geometría de la región de interés o dominio computacional.
- Generación de la malla o cuadrícula, que es la subdivisión del dominio en un número pequeño de celdas (o volúmenes de control) generando subdominios no superpuestos, resultando en una malla o cuadrícula.

- Selección de los fenómenos físicos y químicos a modelar
- Definición de las propiedades de los fluidos
- Especificación adecuada de las condiciones de frontera donde las celdas coinciden o tocan la frontera del dominio.

La solución de un problema de fluidos (velocidad, presión, temperatura, transporte de masa, etc.) está definida por los nodos presentes dentro de cada celda. La precisión de una solución obtenida por CFD está gobernada por el número de celdas en la cuadrícula. En general, un alto número de celdas implica una mejor precisión en la solución. sin embargo, la precisión de la solución y sus costos en términos de equipo y tiempo de computo son dependientes de la finura de la malla (Versteeg y Malalasekera, 1995)

Una malla óptima generalmente no es uniforme, presentándose áreas muy finas en algunos puntos con cambio muy rápido y más grande en zonas con menores cambios. En la actualidad existen códigos computacionales que ya son capaces de adaptar la finura de las mallas a las variaciones del problema en cuestión. Aproximadamente el 50% del tiempo que se invierte en un proyecto de CFD es consumido en la definición del dominio geométrico y la generación de la malla.

Existen 3 diferentes corrientes en cuanto a técnicas de simulación numérica: diferencias finitas, elemento finito y métodos espectrales. De manera general, los pasos que sigue el *Solver* durante la solución del problema son:

- Aproximación de las variables de flujo desconocidas mediante funciones simples
- Discretización por sustitución de las aproximaciones en las ecuaciones de flujo gobernantes y su manipulación matemática subsecuente.
- Solución de las ecuaciones algebraicas

La diferencia principal entre las 3 formas de tratamiento está asociada con la forma en la que se hacen las aproximaciones a las variables de flujo y el proceso de discretización.

En este trabajo de tesis se utiliza un enfoque de elemento finito, debido a la presencia de numerosos materiales en el reactor de electrodeionización que se estudia. Este método usa funciones simples en partes que son válidas para describir las variaciones locales de las variables de flujo desconocidas. Las ecuaciones gobernantes son precisamente satisfechas mediante una solución exacta. Si la función en partes tiene una solución aproximada para las variables, estos son sustituidos en la ecuación y se define un residual para medir los errores. Posteriormente, los residuales (y el error son minimizados) multiplicándolos por una serie de funciones e integrándolos, esto se consigue mediante iteraciones numéricas de los valores de las ecuaciones gobernantes en los diferentes nodos del dominio hasta alcanzar un valor satisfactorio (generalmente de 1×10^{-5}) (Versteeg y Malalasekera, 1995)

Capítulo 2

Metodología para la simulación numérica y la validación experimental

Para modelar un proceso de electrodeionización y los fenómenos que ocurren dentro del reactor, es necesario conocer el modo en el que éste opera, así como determinar los parámetros de los cuales depende.

Para llevar a cabo la modelación del reactor de electrodiálisis, es necesario contar con datos experimentales que proporcionen lineamientos para iniciar el proceso de análisis mediante CFD. De acuerdo con la figura 6, primeramente, se estudió experimentalmente la distribución de flujo en el compartimiento de diluido vacío y empacado con resina en el reactor disponible con medidas de 8x4x0.6 cm (referido en la figura 4 como Reactor EDI 4 cm), aplicando análisis digital de imágenes y obtención de perfiles de velocidad; por lo que existió una primera validación del cálculo teórico por CFD de la distribución de flujo bajo estas condiciones. Una vez estudiado teóricamente y validado experimentalmente el comportamiento hidrodinámico del compartimiento de diluido, se realizaron experimentos

de electrodeionización con una solución sintética de $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaF}$, incluyendo en el compartimiento de diluido una resina de intercambio aniónico. Los experimentos de EDI proporcionaron los cambios de concentración de fluoruro en el compartimiento de diluido concentrado, así como las condiciones de diferencia de potencial de la celda.

Para modelar estos resultados experimentales de EDI, se usó un software comercial de elemento finito (COMSOL Mutiphysics®5.2a), tomando como punto de partida los resultados teóricos validados experimentalmente de la distribución de flujo. Asimismo, se consideró en el cálculo, las contribuciones por campo eléctrico aplicado, así como el transporte de masa de los iones, para de esta manera correlacionar los resultados teóricos obtenidos con los datos experimentales. Con el modelado de los resultados de EDI, fue posible proponer las condiciones ideales de operación que permitirían optimizar el proceso de electrodeionización a escala laboratorio.

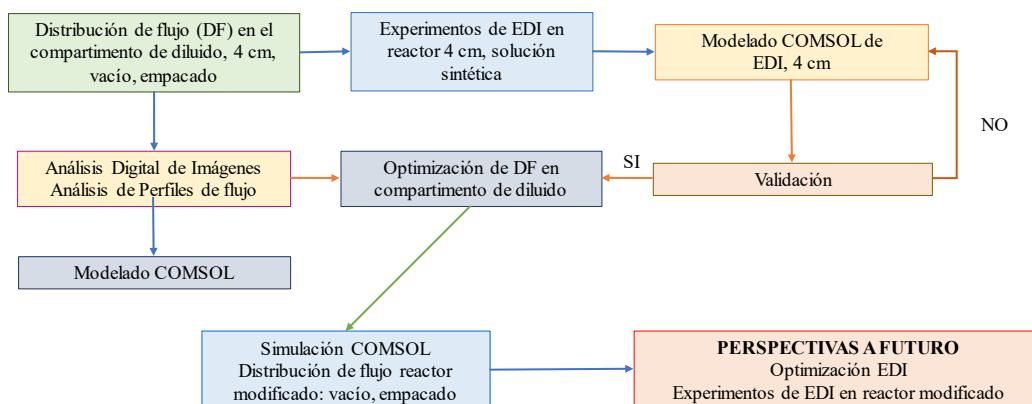


Figura 6. Diagrama de flujo de la metodología de este trabajo de tesis.

Por otro lado, cuando se caracterizan fenómenos de transporte electroquímicos, es deseable que las movilidades electroforéticas (u) de los iones sean similares para evitar en la medida de lo posible la aparición del potencial por difusión (contradifusión en EDI), por lo que se usa frecuentemente KCl dado que la $u_{K^+} = 7.62 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, y la $u_{Cl^-} = 7.91 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. En el

caso de NaF, las movilidades de sus iones son 5.19 y $5.70 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ respectivamente, por lo que este medio cumple con el no promover el potencial por difusión.

Tomado en cuenta lo anterior se estableció estudiar la viabilidad de usar la electrodeionización para una solución que simule el contenido de fluoruro reportado en agua proveniente de fuentes subterráneas, tratando por electrodeionización una solución sintética de 20 ppm de fluoruro a partir de NaF.

2.1 Diseño del reactor de electrodeionización.

El reactor utilizado es una celda de placas paralelas que constó de dos compartimentos de concentrado (aniónico y catiónico), uno de diluido, y dos de enjuague electrolítico (Figura 7). Todos los compartimentos tuvieron un volumen de 19.2 cm^3 ($8 \times 4 \times 0.6 \text{ cm}$) (Figura 8). La alimentación de la solución a los compartimentos de concentrado y diluido se hizo mediante una perforación por un costado en la parte inferior y la descarga es idéntica en la parte superior, y los conectores de entrada, así como de salida de las soluciones se fabricaron en PVC.

El concentrado aniónico, delimitado por una membrana aniónica del compartimento de diluido y una catiónica del compartimento de enjuague, alojará los aniones removidos de la solución que circula por el compartimento de diluido. En el concentrado catiónico, delimitado por la membrana catiónica del diluido y la aniónica del compartimento de enjuague electrolítico, se agruparán los cationes que están removiéndose del diluido.

Los materiales electrolíticos utilizados fueron un cátodo de acero inoxidable 304 y un ánodo dimensionalmente estable de Ti con una cubierta de $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$, ambos de dimensiones de $8 \times 4 \text{ cm}$. Los electrodos fueron embebidos en placas de acrílico de 18 mm de espesor dejando un espacio de canal de 6 mm para la circulación de la solución de enjuague.

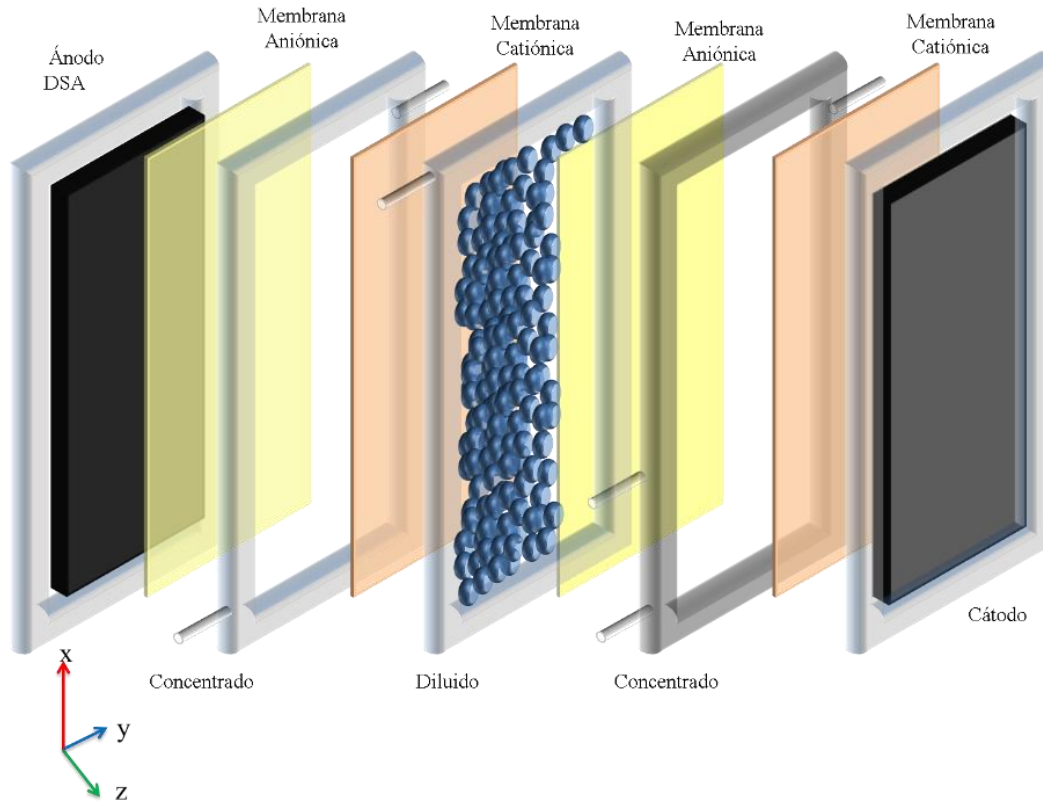


Figura 7. Reactor de electrodeionización a escala laboratorio usado para la parte experimental de este trabajo de tesis, ánodo DSA, compartimentos de 19.2 cm^3 ($8 \times 4 \times 0.6 \text{ cm}$), cátodo de acero inoxidable.

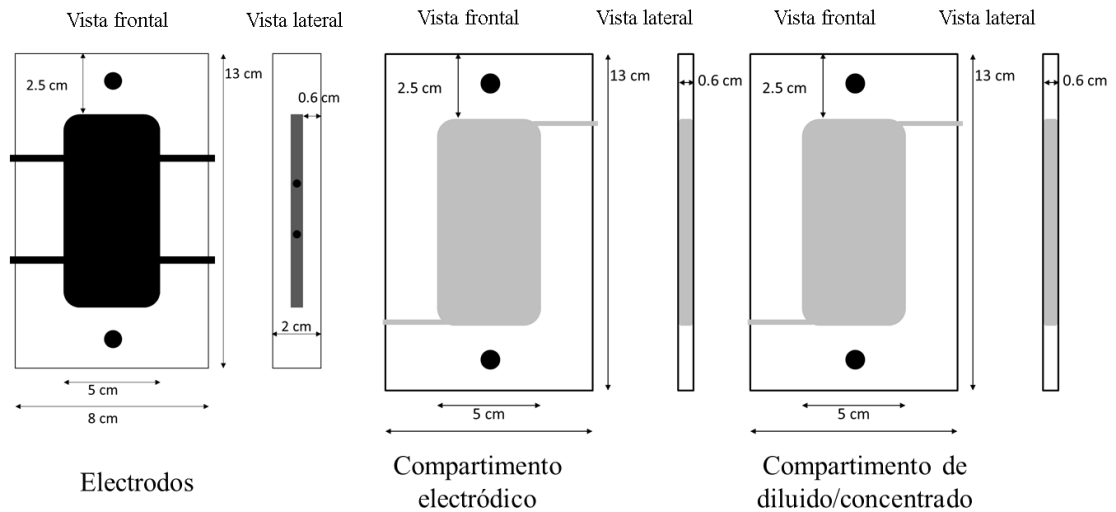


Figura 8. Dimensiones de los compartimentos del reactor de electrodeionización.

2.2 Evaluación experimental y análisis digital de la distribución de flujo en el reactor de electrodeionización

Aun cuando la contribución de la convección es despreciable en la zona de la interfase membrana-solución (ecuación 15); es necesario conocer cómo se distribuye el flujo del electrolito en los compartimientos de diluido y concentrado con el fin de detectar las zonas estancadas o de canalamiento que posteriormente puedan ser mejoradas variando, por ejemplo, la configuración de entrada y/o salida del fluido.

Esta determinación se llevó a cabo mediante la técnica de Análisis Digital de Imagen empleada por Delgadillo et al, (2012), la cual consistió en la grabación de la trayectoria de un colorante con bajo coeficiente de difusión que fue inyectado en el reactor a estudiar y que se visualiza reemplazando los electrodos, membranas, etc. por placas transparentes de acrílico. En el caso del reactor de electrodeionización, se estudiaron por separado los compartimientos de diluido y concentrado, empacando el compartimento de diluido con resina de intercambio iónico previamente acondicionada e hidratada y dejando el compartimento de concentrado libre, delimitando los compartimientos con placas de acrílico transparente para visualizar las trayectorias del flujo. Para el análisis se introdujo un pulso de 0.5 mL de 50 g L⁻¹ de una solución de azul dextransa en un puerto de inyección ubicado a 5 cm de distancia de la entrada (Figura 9a), una vez que el reactor se encontraba operando en estado estacionario (es decir, una vez que no se registraban variaciones perceptibles en la velocidad del fluido al interior del compartimento).

Se registro el comportamiento del flujo al interior del reactor usando una cámara digital Sony® modelo QX10 (30 fps) y las trayectorias del fluido experimentales se obtuvieron separando el video en cuadros de 1024×768 pixeles y analizando la trayectoria del colorante segundo a segundo usando el software ImageJ con la herramienta MJTrack, la cual, permite colocar “puntos” que marcan el frente del perfil de flujo con respecto al tiempo. Con las medidas de la distancia recorrida por el fluido y el intervalo entre los cuadros del video, se obtuvieron las velocidades aproximadas en 3 zonas del reactor (Figura 9b) que se compararon con los datos obtenidos mediante la simulación numérica.

Las características del trazador utilizado para el análisis digital de imágenes se encuentran en la Tabla 1, donde se muestra que el trazador cumple con las características de: no reactivo, fácil de detectar, soluble en la mezcla. Asimismo, al ser de peso molecular alto se evita la dispersión axial del trazador (Jiménez et al, 1988).

Tabla 1. Características del trazador utilizado para el análisis digital de imágenes.

| | |
|--|---|
| Peso molecular del colorante | 2,000,000 g mol⁻¹ |
| Concentración del colorante | 50 g L ⁻¹ |
| Volumen del pulso inyectado | 0.0005 L |
| Viscosidad cinemática | 1×10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ |
| Densidad | 1000 kg m ⁻³ |
| Intervalo entre cuadros del video | 0.03 s |

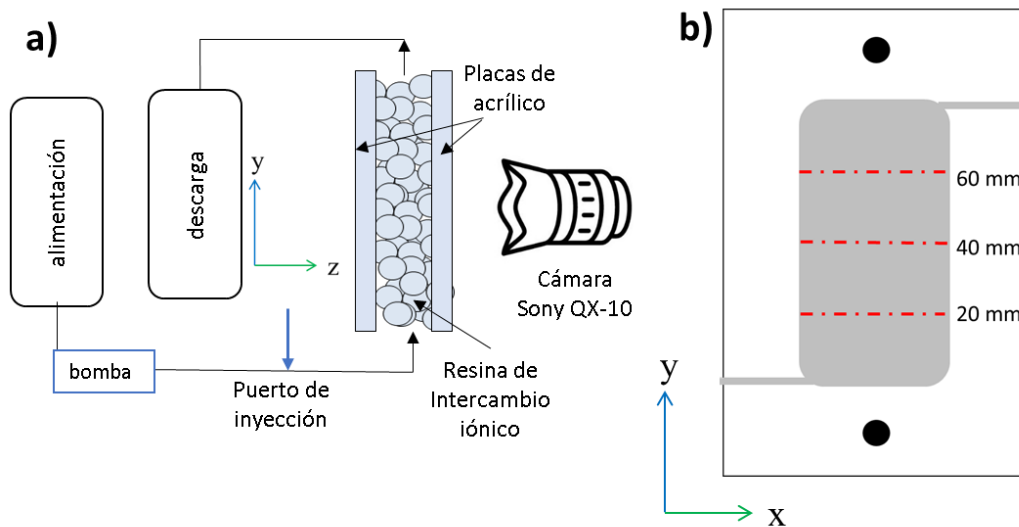


Figura 9. a) Configuración del reactor para pruebas de distribución de flujo, b) ubicación de los puntos para el cálculo de la velocidad mediante Análisis Digital de Imágenes

Los resultados experimentales se compararon con los simulados mediante la obtención de perfiles de velocidad del fluido y trayectorias de éste. Los perfiles de velocidad teóricos se obtuvieron trazando un plano al centro del canal ($z=3\text{ mm}$) y graficando el perfil de velocidad de la celda con respecto a x , usando los datos obtenidos de la simulación y considerando las variaciones locales de la velocidad del fluido.

2.3 Estudio experimental de la transferencia de masa en el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización.

Para el estudio de la transferencia de masa se utilizó la celda a escala laboratorio (presentada en la sección 2.1). En estos experimentos el compartimento de diluido es empacado con resina acondicionada y seca. Por el compartimento de diluido y concentrado se hace pasar una solución de 20 mg L^{-1} de F^- a partir de NaF, e inmediatamente se aplicó un gradiente de campo eléctrico entre los electrodos de la celda (diferencia de potencial), usando una fuente de poder GW Instek® modelo GPR-3060D conectada a los bornes de los electrodos. Se tomaron muestras para hacer el balance de masa de ion fluoruro del diluido y del concentrado, así como medir la κ y el pH de las soluciones. Normalmente la prueba se detiene hasta que la concentración de salida sea 0 ppm de F^- en el diluido, y haciendo el balance de masa se compruebe que la especie pasó al compartimento de concentrado. En este caso la medición de fluoruro en el compartimento de diluido permitió detener la prueba cuando al menos se alcanzó el límite permisible (0.7 ppm en agua de origen no mineral y 2 ppm para aguas minerales naturales de acuerdo con la NOM-201-SSA-2015) en dos mediciones consecutivas.

Para lograr un intercambio adecuado, las relaciones geométricas recomendadas que deben de ser mantenidas son la relación B:L (mínimo 1:2) y la relación B/Dp (> 25). Donde B es el ancho del canal de la columna (4 cm para este estudio), L el largo del canal (8 cm para este caso), Dp es el diámetro de la partícula (0.75 mm).

2.3.1 Materiales de intercambio iónico

Como material de intercambio iónico se seleccionó la resina aniónica Amberlite IRA-67, debido a que ya había sido utilizada en la remoción de fluoruro (Ruiz et al, 2014). Asimismo, sus características tales como ser una matriz tipo gel, de forma esférica (0.5 a 0.75 mm) y translúcida de copolímero acrílico y divinilbenceno; permitió un empacamiento que facilitó el movimiento de la solución, una observación nítida en las pruebas de distribución de flujo, y mostró una adecuada resistencia mecánica. Sus características resumidas se presentan en la Tabla 2. De acuerdo con la Tabla 2, su reversibilidad de hinchamiento es del 30%, lo que fue tomado en cuenta para ser empacada en la celda de EDI.

Tabla 2. Características de la resina de intercambio aniónico empleada

| IRA-67 | |
|--|---------------------------|
| Grupo Funcional | Amina Terciaria |
| Forma Iónica | Base libre |
| Estabilidad Térmica | 60°C |
| Reversibilidad del hinchamiento | Cl ⁻ < 30% |
| Capacidad de retención de humedad | 56–64% |
| Tamaño de partícula | 0.5–0.75 mm |
| Capacidad de Intercambio | > 1.60 eq L ⁻¹ |

Las membranas de intercambio aniónico y catiónico que dividen los compartimentos son de tipo ácido y base fuerte respectivamente (CMI-7000S y AMI-7001CR), con una estructura polimérica de gel de estireno entrecruzado con divinilbenceno. El número de transporte para los iones en las membranas es de 0.98 y el área efectiva de cada una fue de 40 cm². Sus especificaciones se presentan en la Tabla 3. De acuerdo a la tabla, las resistencias esperadas por cada membrana catiónica serían alrededor de 1200 Ω, y para la membrana aniónica de 1600 Ω, por lo que es importante la etapa de acondicionamiento.

Tabla 3. Características de las membranas de intercambio iónico usadas en las divisiones de los compartimentos

| | CMI-7000S | AMI-7001CR |
|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Grupo funcional | Ácido Sulfónico | Amonio Cuaternario |
| Forma iónica | Sodio (Na ⁺) | Cloruro (Cl ⁻) |
| Color | Café | Amarillo Claro |
| Espesor | 0.45±0.025 | 0.5±0.025 |
| Resistencia eléctrica | < 30 Ω cm ⁻² | < 40 Ω cm ⁻² |
| Permeabilidad | 94% | 90% |
| Capacidad de intercambio | 1.6±0.1 meq g ⁻¹ | 1.3±0.1 meq g ⁻¹ |
| Estabilidad térmica | 90°C | |
| Estabilidad química (pH) | 1–10 | |

Para la etapa de acondicionamiento se consideró que las membranas fueran acondicionadas y posteriormente cortadas a las dimensiones de la celda, pero primeramente ambas fueron sumergidas en agua desionizada durante 3 h para hidratarse. La membrana aniónica se puso en contacto con NaOH 0.5 N para adquirir la forma iónica OH⁻, y la membrana catiónica, por su parte, en HCl 0.5 N para que adquirir la forma H⁺. El tiempo de acondicionamiento fue de

12 h, y antes de colocarse en la celda se enjuagaron con agua desionizada para eliminar el exceso de solución.

El acondicionamiento de las resinas es una etapa crítica, dado que es por donde la corriente iónica circula en el compartimiento de diluido. De acuerdo con Alvarado et al, (2015), el acondicionamiento determina las rutas de corriente; por esta razón, la resina de intercambio aniónico fue acondicionada con HCl 0.5 N en agitación magnética durante 1 h a 400 rpm. Al término se filtró y enjuagó con agua desionizada, nuevamente en agitación por 30 min, después se filtró, y se secó durante 18 h a 50°C en una estufa. Este acondicionamiento permite circular 44% de la corriente por la resina, 32% por resina-solución y 24% por solución intersticial; con un acondicionamiento de OH⁻, los porcentajes son 54.8%, 41.7% y 3.5% respectivamente (Alvarado et al, 2015), lo que promovería una desigual repartición de la corriente en el lecho compuesto por la resina y la solución que pasa a través. Además, el acondicionamiento con HCl permite asegurar que la resina, cuya forma base es Cl⁻ se encuentre completamente saturada antes de empezar con el proceso de electrodeionización y permita el adecuado desplazamiento de los iones OH⁻ presentes en el electrolito.

2.3.2 Soluciones

Todos los estudios se realizaron a 25°C usando soluciones sintéticas de 20 ppm de F⁻ a partir de NaF (Sigma-Aldrich® 99.99% pureza), las cuales se prepararon a partir de NaF y agua desionizada (18 MΩ cm). Para los compartimientos de enjuague electrodico se utilizó una solución de Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich® 99% de pureza) 0.1 N (Alvarado et al, 2014). Para el acondicionamiento de resinas y membranas se utilizaron soluciones de HCl 0.5 N (Sigma-Aldrich® 37% pureza) y NaOH 0.5 N (Sigma-Aldrich 99.99% pureza).

2.3.3 Condiciones de operación.

2.3.3.1 Intercambio Iónico

La carga óptima de resina en función de un volumen de solución se determinó para obtener el máximo nivel de remoción de fluoruro. El equilibrio de adsorción se hizo mediante la adición de diferentes cantidades de resina acondicionada (0.025–4 g) a 100 mL de una solución de 20 mg L⁻¹ F⁻ a pH 5 (pH natural de la solución al ser preparada), en matraces

volumétricos. Las muestras fueron agitadas durante 60 min usando un agitador magnético y una placa de agitación Corning® modelo MP91 a 400 rpm. Una vez obtenida la cantidad adecuada de resina a usar, se evaluó la cinética de adsorción mediante la determinación de las curvas de rompimiento.

2.3.3.2 Determinación de corriente límite

Para determinar la corriente límite en la regeneración electroquímica de la resina saturada, se trazó una curva de polarización (I vs U , donde I es la corriente y U el potencial de celda aplicado) donde se midió la corriente eléctrica (I) a la salida del ánodo usando un multímetro GW Instek® GDM-8145, la conductividad (κ) con un conductímetro Thermo Scientific Orion® modelo 1114000-WA (κ), y el pH usando un pHmetro Thermo Scientific Orion® modelo DO-58823. La κ y el pH de la solución de los compartimientos de diluido y concentrados se registraron cada minuto durante los primeros 20 min, y posteriormente cada 5 min. La velocidad de flujo de solución fue constante, y se aplicaron incrementos de potencial de celda de 100 mV durante 60 s, usando una fuente de poder GW Instek® modelo GPR-3060D, y se registró la corriente. En la Figura 10 se esquematiza la determinación de la zona de corriente límite. En el punto donde se observó un cambio abrupto en la corriente de la celda con respecto al cambio de diferencia de potencial aplicado, es el correspondiente a la disociación del agua, y es el valor de corriente límite. La determinación de esta zona de corriente límite proporcionó el valor de potencial a aplicar, y corresponde al punto donde se encuentra la máxima velocidad de remoción del ion en el compartimiento de diluido.

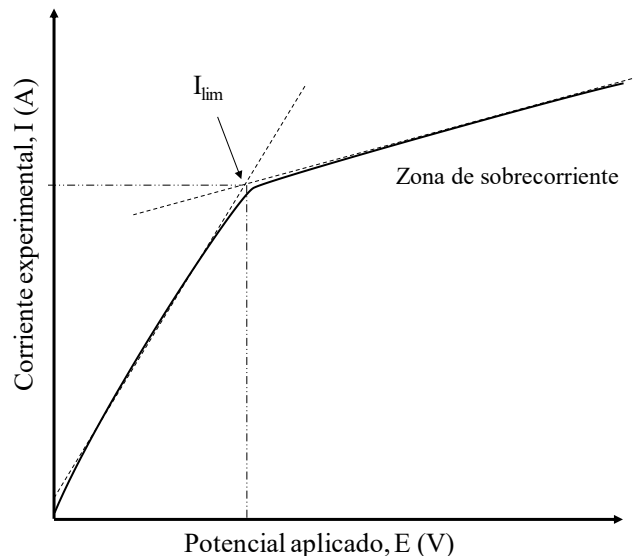


Figura 10. Esquema de la determinación de la zona de corriente límite y sobrecorriente.

2.3.3.3 Operación del sistema

En la figura 11 se presenta esquemáticamente el acomodo del reactor utilizado para los experimentos de electrodeionización, los flujos de alimentación y descarga de los compartimentos del reactor, así como las conexiones eléctricas correspondientes. El compartimento de diluido (descrito en la Figura 8) fue rellenado, de acuerdo con el tamaño de la resina y a las dimensiones del compartimiento, con 14.7 g de resina acondicionada y seca; posteriormente se alimentó un volumen constante de solución de $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$.

Una vez armado el sistema de electrodeionización se bombeó la solución, a través de una manguera L/S 14 Master Flex mediante dos bombas peristálticas Cole-Parmer® modelo 755-70a, a una velocidad que permitió un tiempo de contacto de 1 min. Las soluciones del diluido, concentrados, y de enjuague electrolítico fueron colocadas en reservorios separados de 250 mL en todos los casos, y sus flujos de entrada y salida no se mezclaron en ningún momento. La corriente o potencial aplicados al sistema se hizo nuevamente con una fuente de poder GW® modelo GPR-3060D, y el seguimiento del potencial de la celda y la corriente efectiva se registraron empleando multímetros digitales GW® modelo GDM-8145.

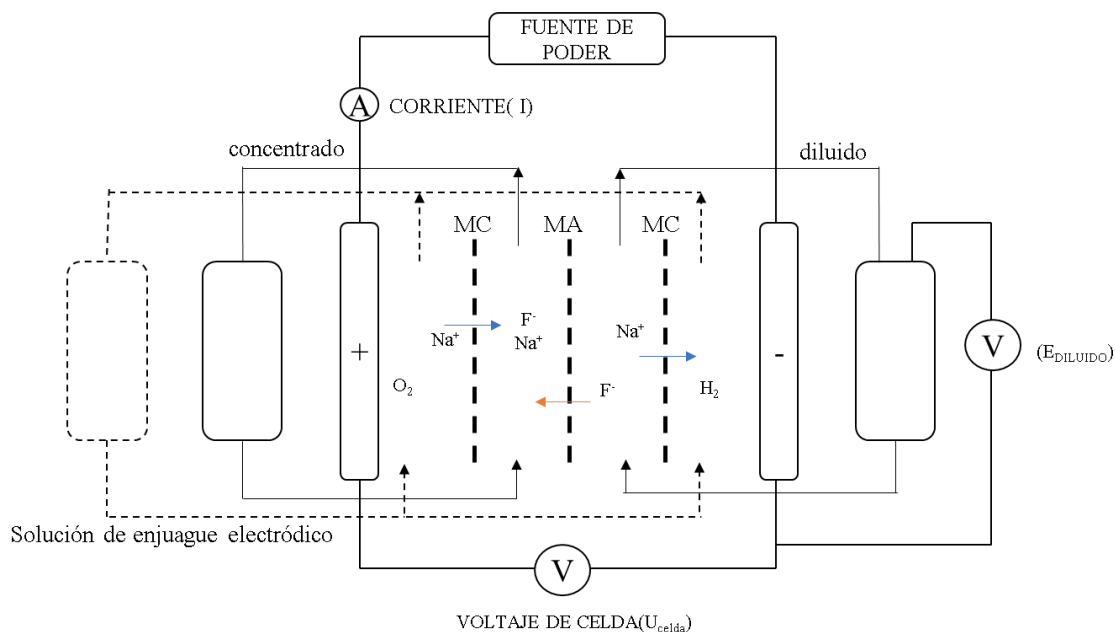


Figura 11. Esquema del sistema para los experimentos de electrodeionización

2.4 Simulación del proceso de electrodeionización.

Una vez obtenida la distribución de flujo de manera experimental (Sección 2.2), se procedió a la simulación del proceso usando un software que permitió resolver acopladamente las ecuaciones de transporte de masa y momentum. Esto para obtener una descripción detallada de los procesos de transporte al interior de la celda y ubicar los puntos de mejora del sistema hidrodinámico. La simulación se hizo usando un software de elemento finito (COMSOL Multiphysics 5.2) en una estación de trabajo Dell T7600 de 16GB de RAM, en tres dimensiones, discretizando el compartimento de diluido y el de concentrado aniónico. La discretización del sistema fue preferentemente hexaédrica, ya que permite obtener el menor número de celdas deformadas (Delgadillo et al, 2012).

La zona modelada corresponde a los compartimentos de concentrado aniónico y de diluido de la celda de electrodeionización, la cual está conformada por los separadores de acrílico, una membrana de intercambio aniónico, y el diluido conteniendo la resina de intercambio aniónico. Las dimensiones de los compartimentos fueron de $8 \times 4 \times 0.6$ cm. Las geometrías se

trazaron y discretizaron en COMSOL Multiphysics 5.2 en tres dimensiones (Figura 12), la figura 12b es una vista lateral de un corte a la mitad del reactor que permite ilustrar más adelante las condiciones de frontera.

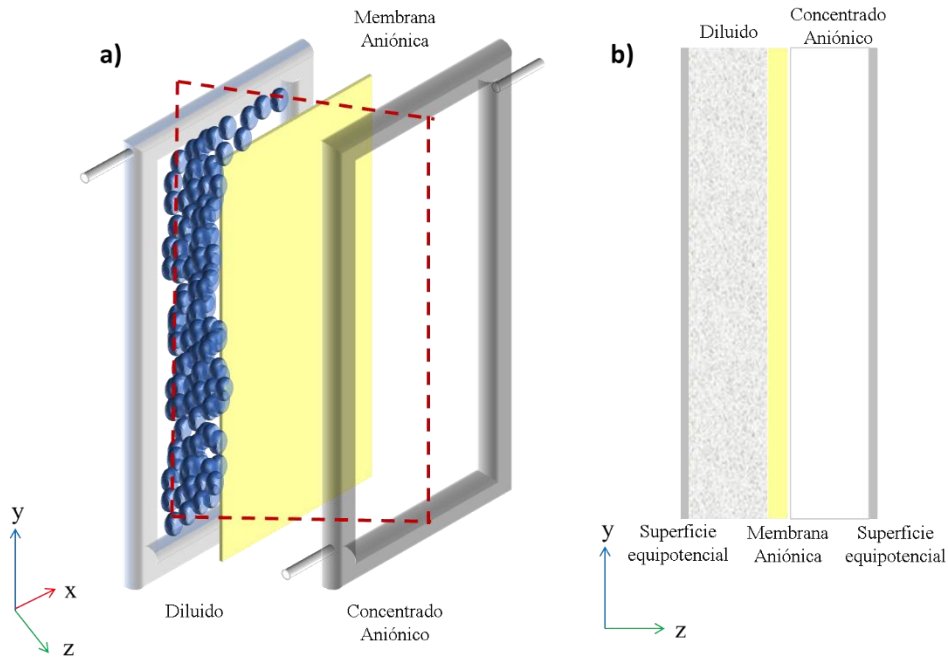


Figura 12. a) Geometría para simular en COMSOL Multiphysics, b) vista lateral del reactor

2.4.1 Mallado

El mallado (discretización) de la geometría es tetraédrico con un refinamiento en los primeros dos centímetros de la entrada y los últimos dos centímetros antes de la salida, esto con el objetivo de estabilizar el cálculo numérico en las zonas con altos gradientes de velocidad y concentración, lo que permite obtener una mejor resolución en el cálculo. La malla resultante tuvo 347185 elementos, de los cuales 24262 son triangulares, con un tamaño menor a 1 mm.

2.4.2 Simulación.

2.4.2.1 Flujo de fluidos.

El cálculo se realizó en estado estacionario, usando el módulo de Dinámica de Fluidos Computacional de COMSOL Multiphysics 5.2. Para el modelado del compartimento de diluido se usó el módulo de CFD para Medios Porosos, usando las ecuaciones de Brinkman-Darcy y en los concentrados se simuló un flujo laminar. La figura 13 presenta esquemáticamente las condiciones de frontera y las ecuaciones a resolver en cada compartimento. Del lado del concentrado, la ecuación de flujo laminar es resuelta y en el diluido se aplica la ecuación de Brinkman-Darcy, en este caso, se presentan las ecuaciones para la velocidad en x y y . Así mismo, se utiliza la condición de no deslizamiento en las paredes, representada como $u=0$.

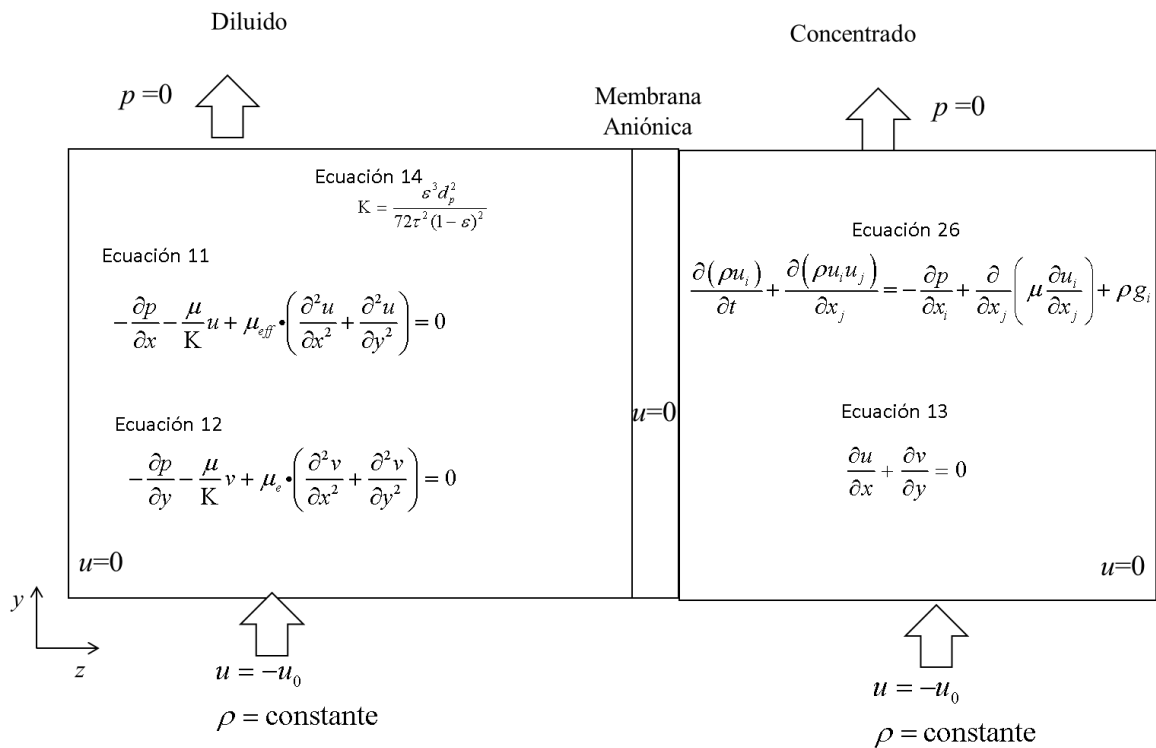


Figura 13. Ecuaciones a modelar y condiciones de frontera para la simulación hidrodinámica.

2.4.2.2 Distribución de corriente

La simulación de la distribución de corriente primaria se llevó a cabo usando COMSOL Multiphysics 5.2. Los resultados obtenidos de la distribución de corriente fueron acoplados a los obtenidos en la hidrodinámica para así calcular el transporte de masa. Para este cálculo, las condiciones de frontera para los electrodos y los aislantes se presentan en la figura 14.

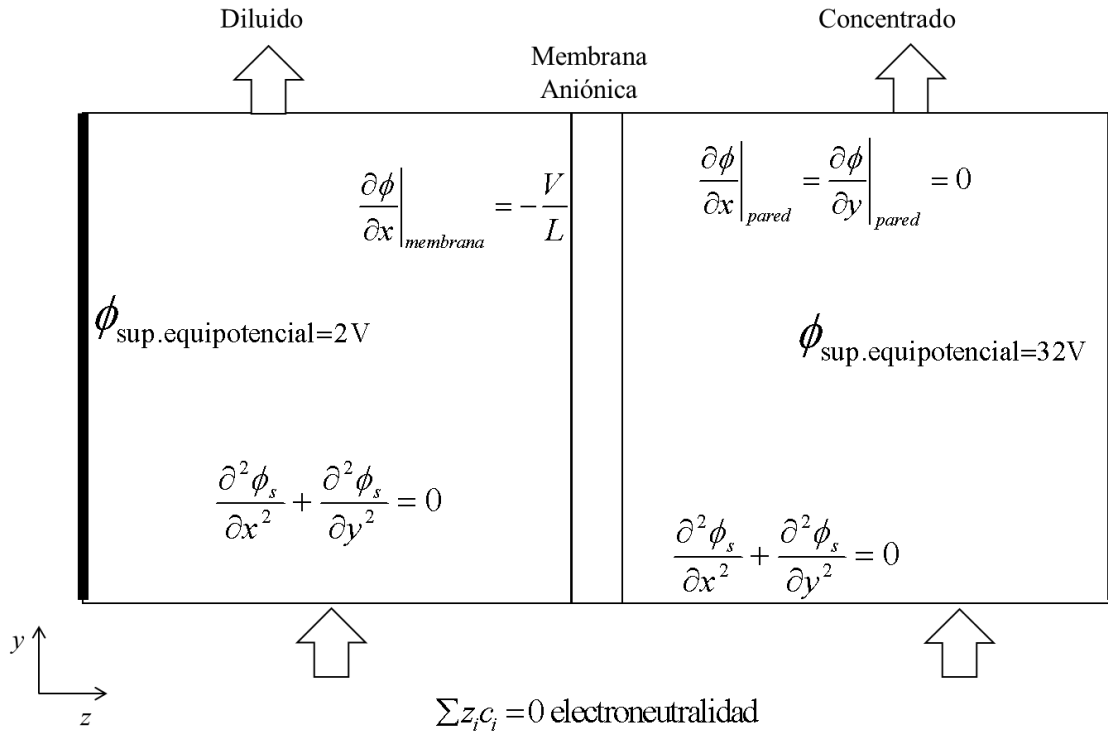


Figura 14. Condiciones de frontera y ecuaciones a resolver para el modelado de la distribución de corriente y potencial

La malla utilizada para esta simulación fue la misma que la usada para calcular la hidrodinámica del reactor. El voltaje impuesto simulado a la celda fue determinado de los experimentos y se usó para la frontera que corresponde al cátodo de acero inoxidable (32 V) y un voltaje de 2 V para el ánodo.

2.4.2.3 Transporte de Masa

El transporte de masa en el compartimiento de concentrado se modeló bajo condiciones de corriente límite usando los resultados hidrodinámicos obtenidos para la distribución del flujo y la distribución de potencial de las simulaciones anteriores en la ecuación de Nernst–Planck. El término de velocidad en la parte de la contribución por convección al transporte de masa se obtuvo de la simulación de la hidrodinámica, y el término de potencial de la simulación de la distribución de potencial. Los parámetros de la simulación se detallan en la Tabla 3.

Tabla 4. Parámetros de la simulación

| | |
|--|---|
| Concentración del F⁻ | 20 mg L ⁻¹ |
| Espesor de la membrana | 1.5×10 ⁻⁴ m |
| Coefficiente de Difusión en la membrana | 1.5×10 ⁻⁴ m ² s |
| Numero de Transporte en la membrana | 0.98 |
| Coefficiente de Difusión | 4.2×10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹ |
| Movilidad del ion | 5.1821×10 ⁻¹³ S mol kg ⁻¹ |

Para el compartimiento de diluido se resolvió la ecuación de Nernst–Planck considerando difusión, migración y convección (que si bien, es una contribución mínima en el lecho empacado, ésta debe considerarse). Para la capa límite se resolvieron sólo los términos de difusión y migración, ya que la velocidad en la capa límite es muy cercana a cero; para el interior de la membrana únicamente se consideró el termino por migración ya que es el mecanismo predominante al interior de la membrana. Las condiciones de frontera, así como las ecuaciones resueltas para el modelado del transporte de masa se presentan en la figura 15.

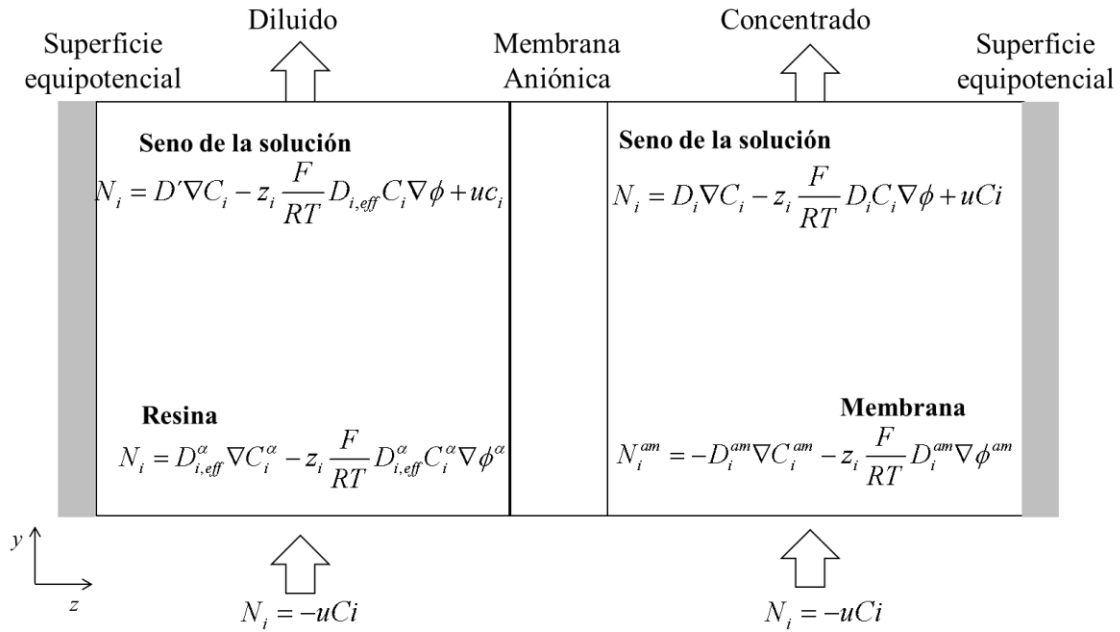


Figura 15. Condiciones de frontera y ecuaciones resueltas para el modelado del transporte de masa

Usando CFD para modelar el proceso, fue posible observar el efecto de los parámetros de la electrodeionización de una forma más eficiente, lo cual permitió disminuir el tiempo de experimentación, así como la detección de las zonas estancadas y de canalamiento, posibles zonas problemáticas para la distribución de corriente y potencial de una manera más rápida.

2.5 Evaluación de la reconfiguración de geometrías de entrada y salida.

A partir de la sección 2.2 se obtuvo la distribución de flujo para el reactor de electrodeionización disponible. Para este diseño la solución fue alimentada por la parte inferior a través de una perforación localizada en un costado. La descarga en todos los compartimentos es idéntica a la alimentación. Debido a esta configuración de alimentación y descarga se desarrolla una distribución de flujo que se encuentra alejada de la ideal (flujo uniforme y bien desarrollado), el cual se muestra en la figura 16.

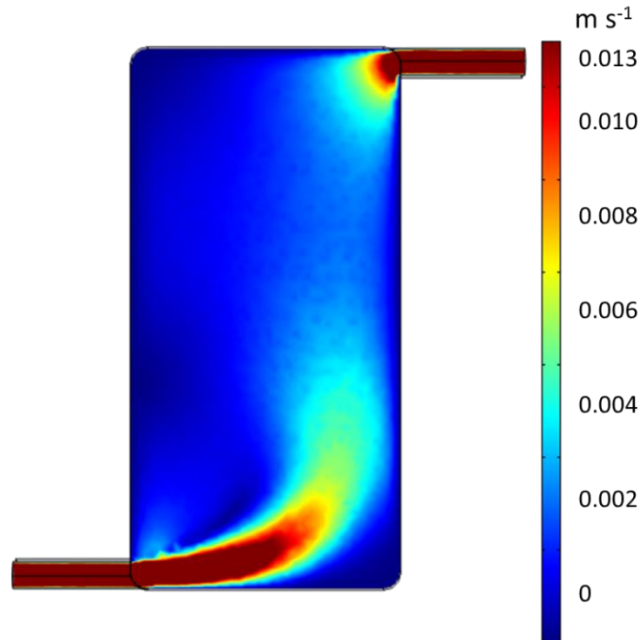


Figura 16. Distribución de flujo en el reactor de electrodeionización original.

La figura 16 presenta el cálculo de la distribución del flujo, donde se aprecia una zona de canalamiento (zona de velocidades rápidas, $0.01 - 0.013 \text{ m s}^{-1}$) que afecta principalmente las zonas de entrada y salida del fluido. Asimismo, se observan zonas prácticamente estancadas ($0 - 0.02 \text{ m s}^{-1}$) en las esquinas del compartimento y casi para toda la zona izquierda del reactor. A partir de este diseño, se decidió estudiar 4 configuraciones alternas de entrada y salida para buscar una distribución de flujo más uniforme. Las configuraciones probadas se presentan en la figura 17 y fueron propuestas en base a su facilidad de elaboración para un posible escalamiento, así como a evaluaciones empíricas previas. Además, estas configuraciones son de fácil conexión, y siguiendo como pauta lógica que un número mayor de puntos de entrada de la solución induciría una mejor distribución de flujo al existir múltiples puntos de alimentación y descarga distribuidos de manera uniforme en las zonas mencionadas (Figura 17).

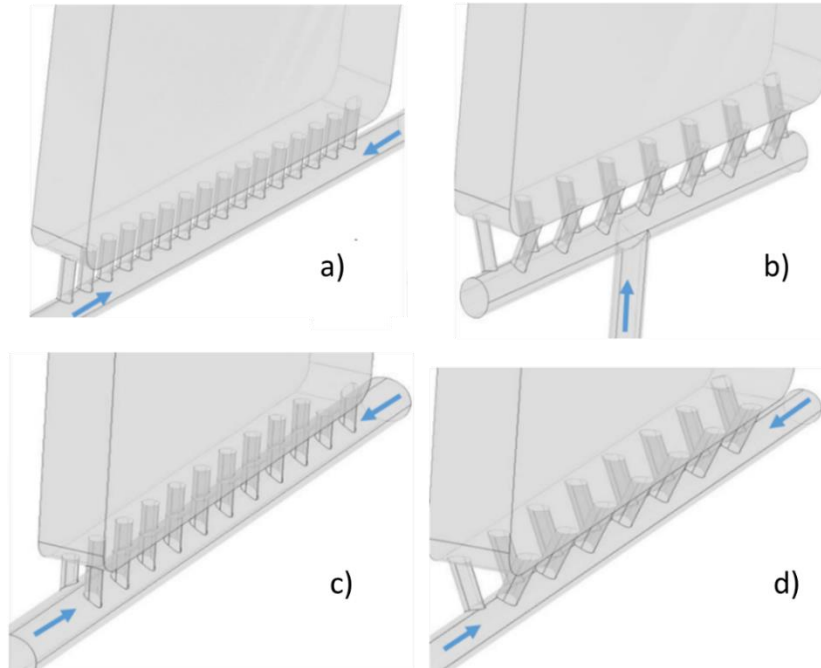


Figura 17. Configuraciones de entrada propuestas para mejorar la distribución del flujo.

Las simulaciones para estas cuatro configuraciones se llevaron a cabo usando COMSOL Multiphysics 5.2a; el modelo de flujo fue Laminar con un flujo de alimentación en la entrada de 19.2 mL min^{-1} . Las condiciones de frontera fueron idénticas a las utilizadas para la simulación del compartimento de concentrado, que se presentan en la sección 2.4 para flujo laminar, con un mallado tetraédrico (0.5 mm) y refinamiento en las zonas de alimentación y descarga (0.125 mm). En el análisis de resultados se compararon los perfiles de velocidad en un plano al centro del reactor, y a partir de esto se seleccionó el diseño con el flujo más uniforme, para su construcción en modelo físico y posteriores pruebas de distribución de flujo vacío y empacado con resina de intercambio iónico.

2.6 Validación

Una vez obtenidos los resultados teóricos y experimentales para el proceso de electrodeionización, se procedió a compararlos mediante diferentes formas (análisis digital de imágenes, comparación de perfiles de velocidad y concentración de fluoruro) para su validación.

La primera validación, correspondiente a la distribución de flujo se realizó por análisis digital de imágenes con la técnica presentada en la sección 2.2, una segunda validación, de tipo cuantitativo, se realizó al comparar la evolución de la concentración de fluoruro durante el proceso, como se detalla en la sección 2.6.1.

2.6.1 Perfiles de concentración de Fluoruro

La segunda validación, de tipo cuantitativo se hizo analizando los cambios de concentración de ion fluoruro en el compartimento de diluido. Para ello se tomaron muestras de la salida del compartimento de diluido cada 20 min hasta alcanzar una concentración de F^- no detectable por el electrodo de ion selectivo. La concentración del ion fluoruro fue determinada usando un potenciómetro Thermo Electron Corporation® modelo 86374 acoplado a un electrodo de ion selectivo para ion fluoruro (ISE301F). Para eliminar la interferencia de otros iones o del HF que se puede formar debido al pH en la determinación de fluoruro en el efluente del concentrado y que no sería posible cuantificar mediante el electrodo de ion selectivo, se añadió a la muestra a analizar, una misma cantidad en volumen de una solución TISAB II, lo que permitió ajustar la fuerza iónica total y estabilizar la muestra a un pH de 5.5; eliminando la posible formación de complejos iónicos. Además, el uso de la solución de TISAB II permite asegurar que el fluoruro presente en la muestra esté bajo la forma de ion fluoruro. La solución TISAB fue una solución reguladora de acetato a pH 5, NaCl 1M y ácido ciclohexilendinitrilo tetracético.

Se compararon las diferentes concentraciones de fluoruro vs tiempo durante el proceso de electrodeionización con los datos obtenidos de la simulación en estado transitorio en un intervalo de tiempo de 1 – 60 min, con un paso de tiempo de 1 min. La simulación en estado transitorio consideró las variaciones en el comportamiento del fluido y el transporte de masa con respecto al tiempo, lo cual permite visualizar el desempeño del proceso conforme avanza el tratamiento, así como el desarrollo de los perfiles de flujo y transporte de masa dentro del compartimento en estudio, siendo este un enfoque más exhaustivo y puntual que proporciona información de los tiempos en los cuales el transporte de masa es mayor y cuando el reactor presenta la mayor eficiencia posible hasta alcanzar el estado estacionario. Además, dado que muchas simulaciones en estado estacionario no toman en cuenta términos en función del tiempo (Lu et al., 2010, 2010b; Krastev et al., 2014; Cruz-Diaz., 2014; Lu et al.,

2015;Rodriguez et al., 2018;Colli y Bisang, 2018; Rivera et al., 2019), en el caso de la simulación en estado transitorio estos pueden ser considerados y evaluados, lo cual puede disminuir los problemas de precisión en los resultados obtenidos.

Capítulo 3

Resultados teóricos y experimentales del proceso de electrodeionización

3.1 Evaluación experimental y análisis digital de la distribución de flujo en el reactor de electrodeionización

En esta sección se discute la evaluación experimental realizada mediante la inyección de un colorante de alto peso molecular. Las trayectorias del perfil de flujo se trazaron usando IMAGE J y la herramienta MJTrack para poder obtener posteriormente un valor de la velocidad del fluido.

3.1.1 Determinación experimental de los perfiles de flujo.

Los perfiles de flujo se determinaron para la celda de 8×4 cm mediante el Análisis Digital de Imágenes. El análisis de los resultados para los compartimentos vacío y empacado, con resina de intercambio iónico previamente acondicionada se presenta en las figuras 18 y 19, lo que permite apreciar la distribución de flujo al interior de la celda. Las líneas presentadas marcan las diferentes trayectorias del fluido a diferentes tiempos, los diferentes colores indican las diferentes trayectorias que se están identificando con el software y permiten obtener la representación cualitativa (al ver solo las líneas) y cuantitativa (al medir la longitud de las líneas) permite obtener una estimación de la velocidad del fluido. Los resultados muestran una mayor velocidad de flujo en la zona de entrada y salida., lo cual es claro al analizar la

longitud de las líneas que marcan las trayectorias en esas zonas El compartimiento que se encuentra vacío presenta una zona de canalamiento que se extiende en el lado derecho del reactor, así como zonas estancadas en el lado izquierdo, las cuales son evidentes al no tener presencia del colorante, lo que indica que el fluido no se está moviendo en esas zonas.. Ambas zonas contribuyen a un perfil de velocidad heterogéneo que provoca un funcionamiento no ideal del mismo.

En el análisis de las mencionadas figuras, al ser el intervalo entre cuadros de 5s, permite observar que las velocidades más altas del fluido se encuentran en el centro del reactor, ya que la longitud de las líneas al representar la distancia recorrida por el fluido en el intervalo de 5s ya mencionado es mayor, por lo tanto, la velocidad del fluido en estas zonas será mayor.

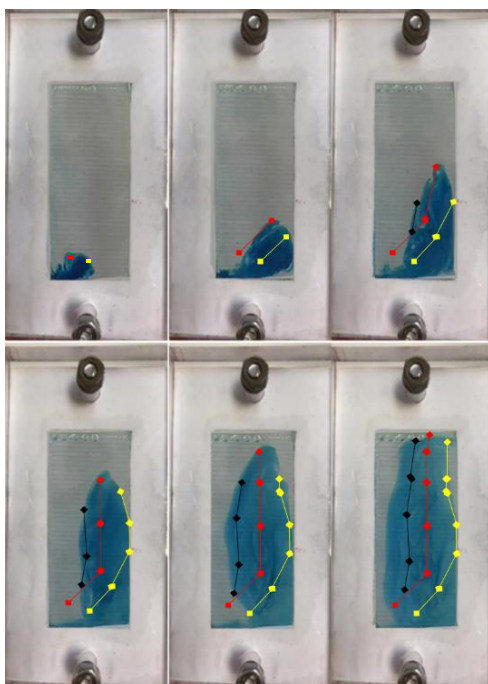


Figura 18. Perfil de distribución de flujo experimental en el compartimiento de concentrado del reactor de 4×8 cm vacío, 19.2 mL min^{-1} , pulso de 0.5 mL de azul dextrana en solución 50 g L^{-1} , intervalo 5s entre cuadros

En cuanto al compartimiento empacado (Figura 19), las zonas de canalamiento y estancadas se encuentran atenuadas debido a la disminución drástica de la velocidad, debido al empacamiento de la resina de intercambio que está contenido. Esta distribución de flujo, si

bien es más uniforme presenta una zona central de canalamiento (zonas con colorante donde se puede seguir su trayectoria entre los cuadros del video) con regiones estancadas en las esquinas superior izquierda e inferior derecha (zonas donde no llega el colorante y el fluido esta prácticamente estancado).

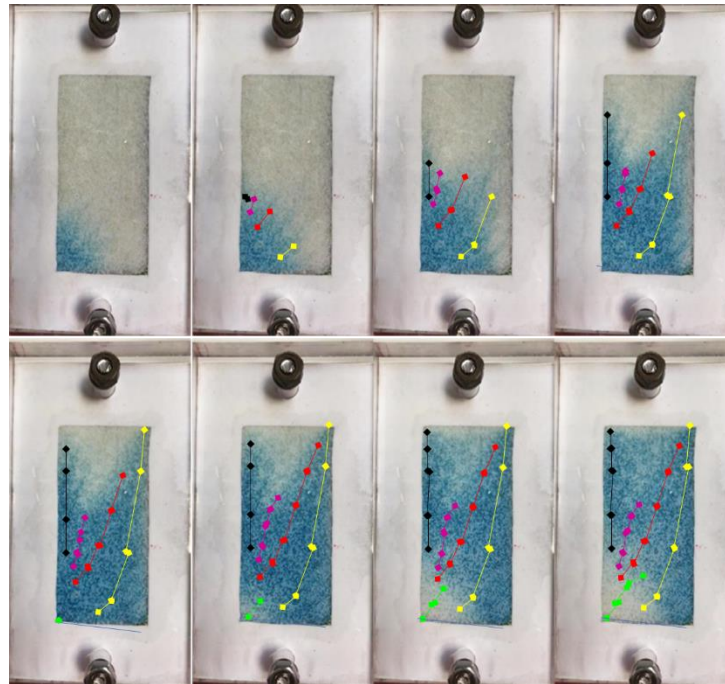


Figura 19. Perfil de distribución de flujo experimental en el compartimento de diluido del reactor de 4×8 cm empacado con resina de intercambio iónico, 19.2 mL min^{-1} , pulso de 0.5 mL de azul dextrana en solución 50 g L^{-1} , intervalo de 5s entre cuadros.

3.2 Estudio experimental de la transferencia de masa en el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización.

3.2.1 Condiciones de operación.

Las condiciones de operación ideales se presentan en esta sección y fueron obtenidas de acuerdo con la remoción de fluoruro vs t . Las condiciones de carga óptima y saturación de resina se obtuvieron de Ruiz et al (2014), donde se reporta que la carga óptima del reactor es de 2.5 g, valor que permite alcanzar el límite (0.7 ppm en agua de origen no mineral y 2 ppm

para aguas minerales naturales) establecido en la NOM-201-SSA-2015. Con esta carga de resina, se logró una remoción de 92% de ion F^- . Usando estos valores (cantidad óptima de resina y 92% de remoción) se calculó el volumen de solución a tratar en el reactor.

3.2.1 Intercambio iónico.

La curva de rompimiento mostrada en la Figura 20 permite obtener el tiempo necesario para la saturación total del lecho. Esta curva se elaboró graficando la concentración de fluoruro a un tiempo t entre la concentración inicial (c_0) vs t (min). El flujo utilizado para la determinación de la curva de rompimiento fue de 19.2 mL min^{-1} , el cual corresponde a un tiempo de residencia de 1 minuto y que además permite la mejor distribución hidrodinámica, la cual fue descrita y evaluada como la más adecuada en la sección 3.1.1 y que se retoma parcialmente en la sección 3.2.2 para explicar la relación del flujo con la determinación de la corriente límite en el proceso. En la figura 20, se introducen los términos t_b y t_s donde el término t_b , es el tiempo de ruptura, el cual indica la zona donde empieza a ser detectado el componente que se supone está siendo absorbido (el fluoruro en nuestro caso de estudio), el cual realmente no se presenta como tal ya que todo el tiempo es detectable la concentración del fluoruro. El término t_s es el tiempo de saturación, es decir el punto donde el lecho ya está saturado y se encuentra inactivado para continuar con la absorción. Mediante el análisis la gráfica, se observa que la concentración de fluoruro se mantiene prácticamente constante en los primeros minutos del proceso, la pendiente de la curva a partir de los 25 minutos indica una disminución en el intercambio de fluoruro con la resina, hasta que se alcanza la saturación. En este punto a partir de los 100 minutos, la ocupación gradual de estos sitios se vuelve menos eficaz. Si bien el reactor es capaz de seguir intercambiando flúor después de que se produce el punto de ruptura, se aprecia una menor eficiencia, hasta alcanzar la saturación a los 175 minutos.

En este trabajo de tesis, para considerar el lecho de resina como un lecho completamente empacado, y poder medir sus propiedades como tal, se llenó el compartimento de diluido con 58.1 g de resina aniónica IRA-67 previamente hidratada, esto con el fin de evitar su expansión o movimiento dentro del compartimento una vez colocada dentro del reactor.

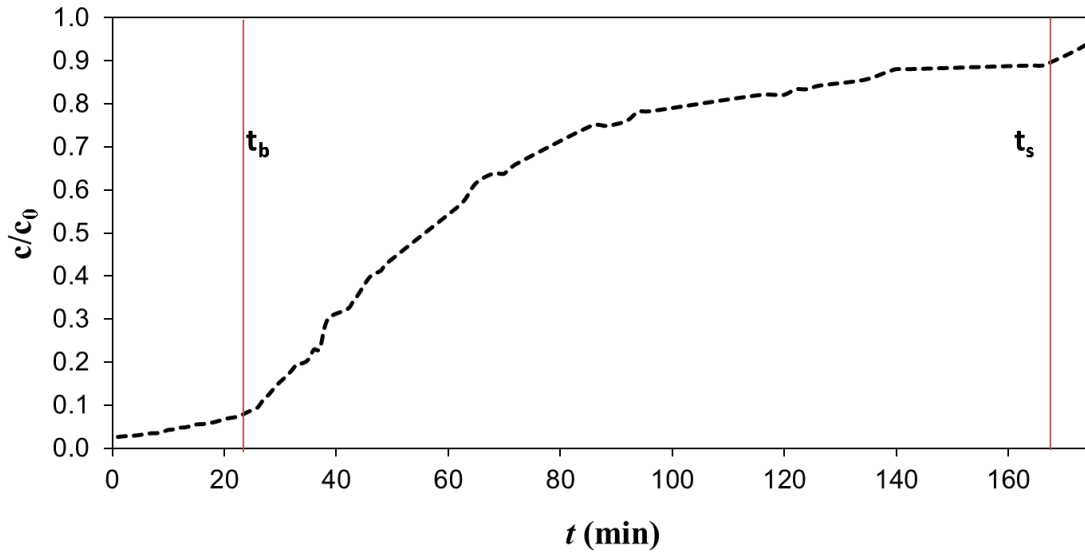


Figura 20. Curva de rompimiento del proceso de electrodeionización de fluoruro en el reactor a escala laboratorio, 20 mg L⁻¹ de fluoruro, 19.2 mL min⁻¹

De acuerdo con los resultados obtenidos, el tiempo necesario para completar la saturación del lecho de resina de intercambio iónico con la solución de 20 mg L⁻¹ de F⁻ es de 175 min el cual se alcanzó con 3.36 L de solución tratada, calculando la capacidad de intercambio de la resina en 12.93 mg F⁻/ g resina (Figura 21)

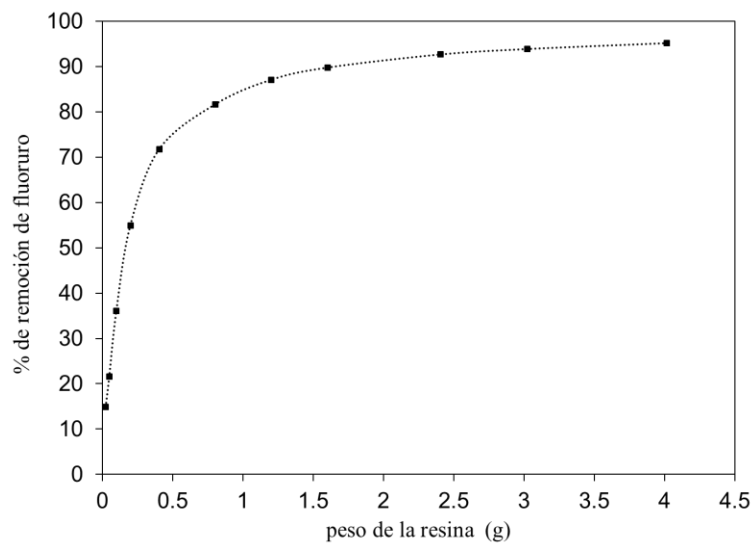


Figura 21. Remoción de fluoruro vs cantidad de resina utilizada, 20 mg L⁻¹ de F⁻, 100 mL de solución, 400 rpm.

3.2.2 Determinación de corriente límite.

Una vez obtenida la carga óptima de resina, se procedió a determinar la corriente máxima que puede circular por el sistema antes de llegar al punto de la disociación del agua (punto de corriente límite). La corriente límite se determinó mediante una voltamperometría lineal con el reactor operando a velocidad de flujo constante de 19.2 mL min^{-1} correspondientes a un tiempo de residencia de 1 minuto. El tiempo de residencia se calculó dividiendo el volumen total del reactor, en este caso $8 \times 4 \times 0.6 \text{ cm} = 19.2 \text{ cm}^3$, entre el tiempo que tarda en pasar ese volumen por el compartimento en cuestión, este tiempo de residencia se evaluó como punto de partida. Para tiempos de residencia mayores (velocidades de flujo menores a 19.2 mL min^{-1}) la visualización mostró resultados similares; sin embargo, para tiempos de residencia menores la distribución de flujo varió observándose una distribución no homogénea, tal como se muestra en la Figura 22.

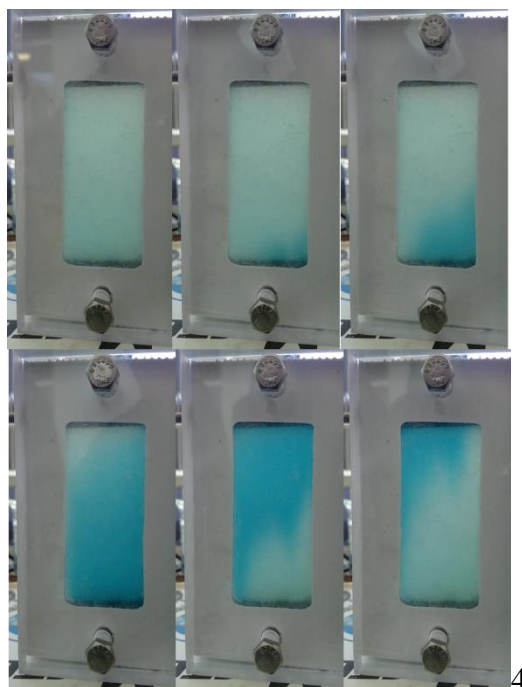


Figura 22. Distribución de flujo en el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización a un flujo de 38.5 mL min^{-1} (correspondiente a un tiempo de residencia de 30 s)

De acuerdo con la Figura 23, el valor observado bajo estas condiciones fue de 71 mA para una diferencia de potencial de celda de 31 V, la zona de corriente límite no presenta la inflexión característica (ver figura 10) observándose en su lugar un máximo de corriente, lo cual se atribuye a la alta resistividad del sistema. Esta corriente de 71 mA es la corriente máxima a la que se puede llevar a cabo el proceso de regeneración electroquímica de la resina.

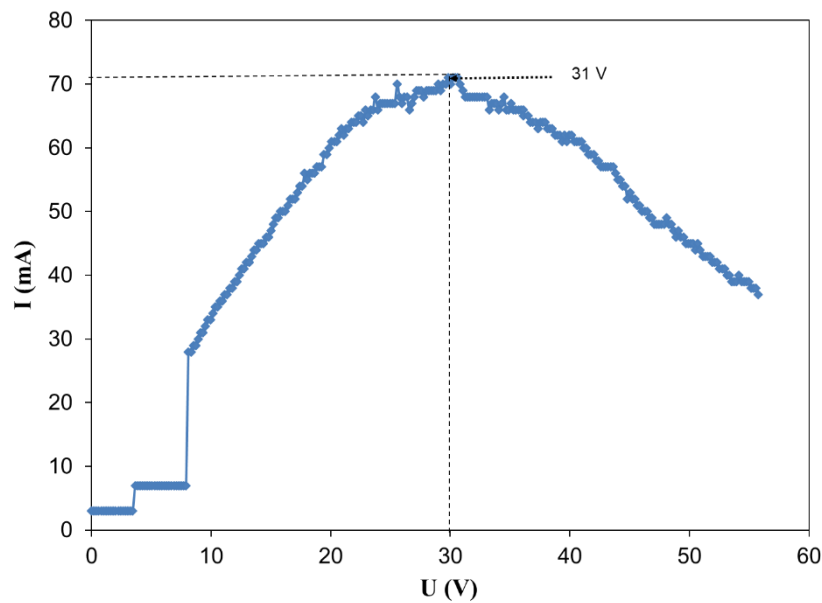


Figura 23. Curva de Polarización correspondiente al sistema F^-H_2O para la remoción de 20 ppm de F^- , 19.2 ml min^{-1} , 100 mV s^{-1} .

3.3 Electrodeionización para el sistema F^-Na^+

Una vez determinadas las condiciones experimentales consideradas como apropiadas, se procedió a preparar el reactor para llevar a cabo los experimentos necesarios para obtener los datos que se compararon con la simulación. Como se detalló en las secciones 3.1 y 3.2 los experimentos se llevaron a cabo usando un flujo de 19.2 mL min^{-1} de una solución de 20 mg L^{-1} de ion F^- a partir de NaF y aplicando una diferencia de potencial de 31 V , lo cual permitió alcanzar una corriente en el sistema de 71 mA .

Los experimentos se llevaron a cabo tomando muestras de 3 mL cada 20 min de los compartimentos de concentrado y diluido hasta alcanzar una concentración cercana a cero en el diluido de acuerdo con las mediciones hechas con el electrodo de ion selectivo, este proceso, requirió un tiempo de alrededor de 360 minutos . Los resultados de los experimentos de electrodeionización muestran el cambio en la concentración de fluoruro con respecto al tiempo transcurrido del proceso, se observa que el cambio en el diluido mantiene una tendencia hacia la disminución y alrededor de los 280 min es notoria la disminución en la pendiente de la gráfica al hacerse más lenta la velocidad de remoción del F^- (Figura 24).

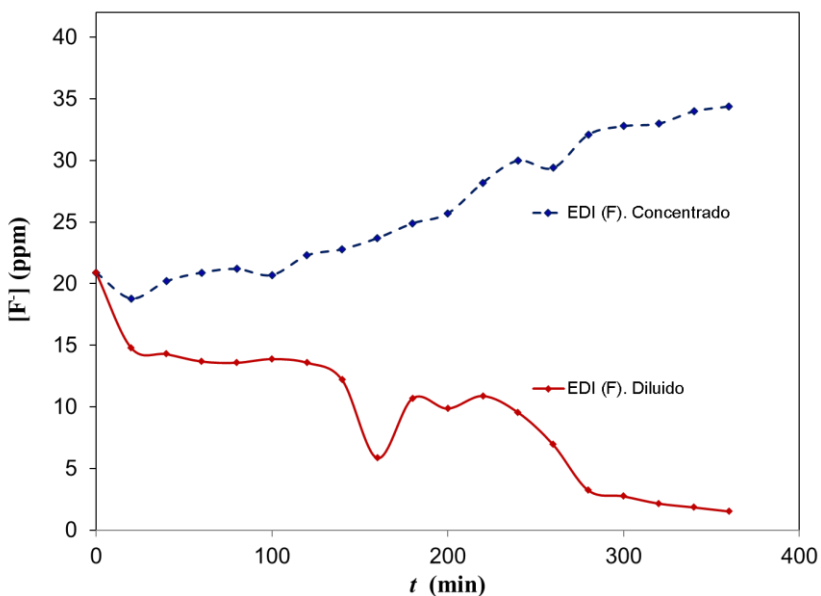


Figura 24. Tiempo vs concentración de fluoruro para el proceso de electrodeionización en el reactor a escala laboratorio, 20 mg L^{-1} de F^- , 19.2 ml min^{-1} , 31 V .

La variación del pH durante el proceso es utilizada como un indicador de la cantidad de especie de interés que se está transportando a través de la resina de intercambio iónico, provocando el desplazamiento de las especies con las cuales la resina fue acondicionada. De acuerdo con la Figura 25, el comportamiento del pH durante el proceso se mantiene prácticamente estable después de los primeros 30 min del proceso. El proceso de disociación del agua que se produce en la interfase resina aniónica/membrana catiónica produce iones OH^- y H^+ . De acuerdo con el esquema propuesta en la figura 25 b), el H^+ generado estaría moviéndose hacia el compartimiento de enjuague, y el OH^- se quedaría en la resina aniónica permitiendo así que exista conductividad eléctrica en el lecho y permitiendo al ion F^- pasar al compartimiento de concentrado.

El H^+ producido electroquímicamente en el enjuague anódico pasa a través de la membrana catiónica y se neutralizaría con los OH^- que alcanzan a cruzar la membrana aniónica y que no quedan en la resina aniónica; no obstante al tener una movilidad electroforética de $36.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y el OH^- de $20.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, se favorece la tendencia del pH del concentrado hacia características ácidas. Con respecto a la acidificación del compartimiento de diluido, pero en menor medida que el concentrado, es posible que dado el H^+ puede cruzar las membranas aniónicas (debido a la formación de grupos $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{O}^+$; Strathmann, 2004) este sucediendo este fenómeno y sea el responsable de la acidificación del compartimiento de concentrado.

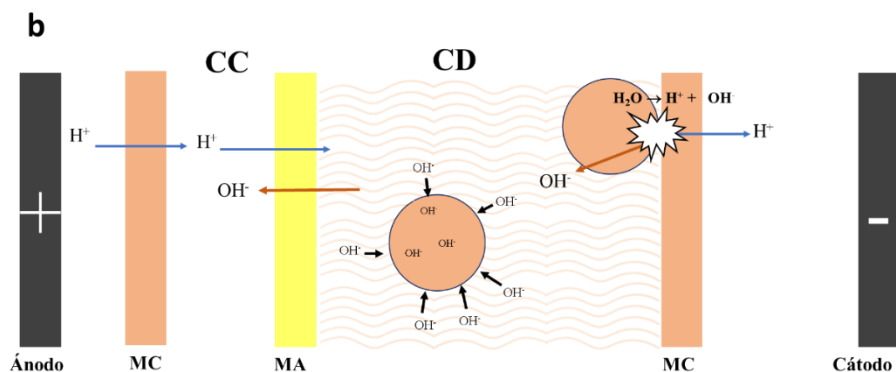
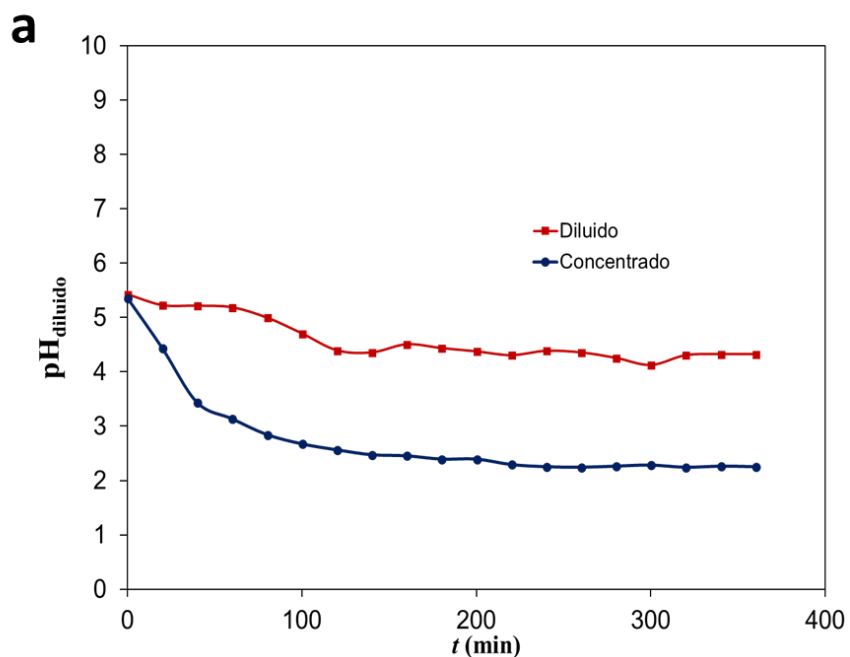


Figura 25.a) Cambio en el pH vs tiempo en el proceso de electrodeionización, 20 ppm de F⁻, 19.2 mL min⁻¹, 31 V, 71 mA. b) Mecanismo propuesto de acidificación del compartimento de diluido

De acuerdo con la Figura 25, el comportamiento de la conductividad en los compartimentos responde a la cantidad de iones presentes en la solución de manera que, conforme aumenta la cantidad y concentración de iones en el concentrado, la conductividad aumentará (Figura 26) mientras que, en el diluido, conforme la cantidad de iones disminuye, la conductividad también disminuirá.

La conductividad teórica se calculó usando la expresión $\kappa = F \sum_i |z_i| u_i C_i$ donde F es la constante de Faraday, z_i la carga del ion, u_i la movilidad electroforética y C_i la concentración. Para el compartimiento de diluido se consideraron las concentraciones de fluoruro, sodio y las de iones H^+ y OH^- de acuerdo a la medición de pH y a partir de las formulas $[H^+] = 10^{-pH}$ y $[OH^-] = 10^{-(14-pH)}$

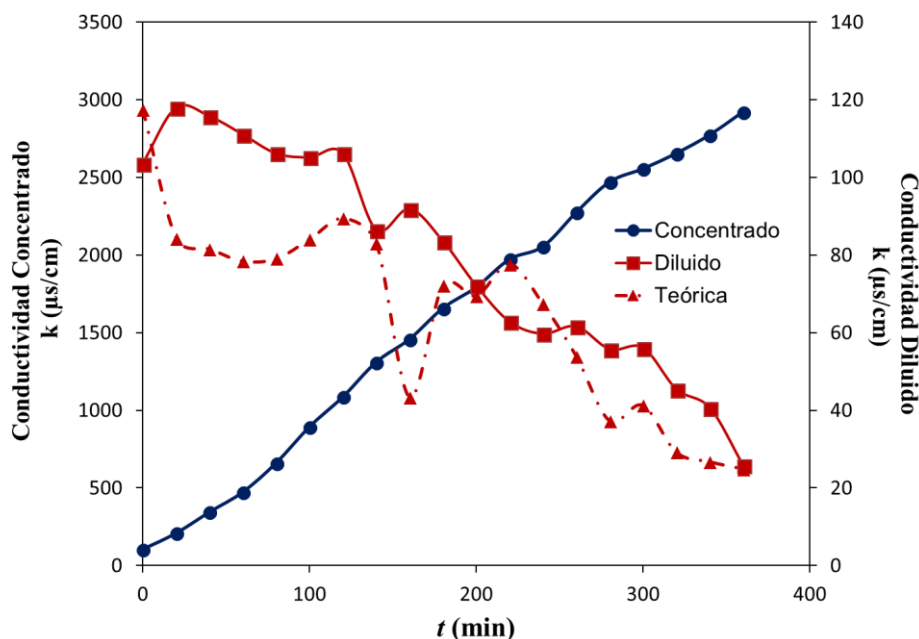


Figura 26. Conductividad en los compartimentos de diluido (teórica y experimental) y concentrado del reactor de electrodeionización, 20 mg L^{-1} de F^- , 19.2 mL min^{-1} , 31 V

En el caso de la conductividad en el diluido, si bien la disminución es notoria y sustancial con respecto a los cambios de concentración, la conductividad no alcanza el cero, debido a que los iones presentes en la resina de intercambio iónico actúan como conductor y siguen transportando la corriente iónica una vez que los iones en la solución se han agotado. La conductividad teórica calculada es menor a la obtenida experimentalmente, lo cual es debido a que en el caso teórico no se considera la conductividad de la resina de intercambio iónico o bien al hecho de que el fenómeno de *water splitting* está aportando iones extra a la solución,

por lo tanto, esta conductividad “extra” que presenta la solución en el diluido puede ser atribuible a este fenómeno, el cual, también sería el responsable de la electroregeneración de la resina de intercambio iónico.

El consumo de energía del proceso se calculó a través de la expresión $W=V \times I$, siendo W , el consumo de energía (W), V la diferencia de potencial impuesta, e I la corriente medida a la salida del ánodo. Los datos de corriente se obtuvieron de los experimentos, tomando medidas cada 20 min durante la duración del proceso. Los resultados de las mediciones realizadas durante el proceso se presentan en la Figura 27.

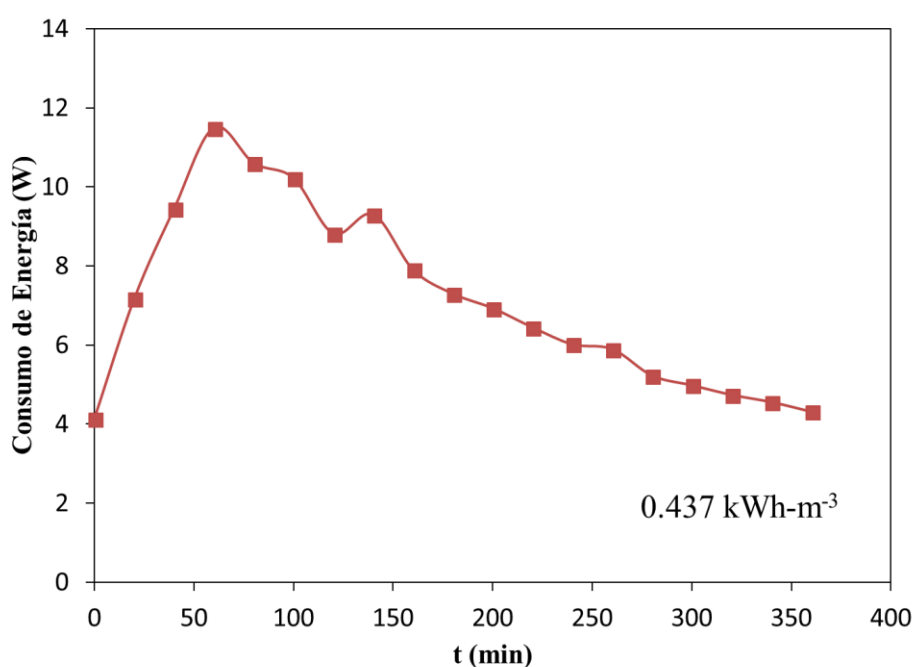


Figura 27. Consumo de energía registrado durante el proceso de Electrodeionización, 20 mg L⁻¹ de F⁻, 19.2 mL min⁻¹, 31 V.

De acuerdo a los resultados, el consumo energético disminuye dado que la corriente experimental se reduce. Esto puede ser explicado a que durante casi 120 min el *water splitting* es el proceso principal ($[F^-]_{\text{concentrado, } t=100 \text{ min}} = 20.7 \text{ mg L}^{-1}$) de la conducción de la corriente, lo cual puede ser comprobado con la concentración de fluoruro en el concentrado para ese mismo tiempo (figura 24. Después de ese lapso, la corriente disminuye y el valor de pH para ambos compartimientos (figura 25 a) se mantiene constante, observándose además un incremento en la concentración del ion en el compartimiento de concentrado.

3.4 Simulación del proceso de electrodeionización.

3.4.1 Mallado

El proceso de mallado de la geometría simulada se hizo considerando las condiciones óptimas de la misma de acuerdo con los requerimientos de la simulación.

En el compartimento de concentrado se utilizó una malla tetraédrica cuyo tamaño en los tubos de la alimentación y el compartimento es de 0.5 mm, mientras que en el diluido se utilizó el parámetro de 0.5 mm en los tubos de alimentación, posteriormente se hizo un refinamiento a 0.25 mm en los primeros y últimos 2 cm del compartimento, y la zona media del mismo se mantuvo en 0.5 mm (Figura 28)

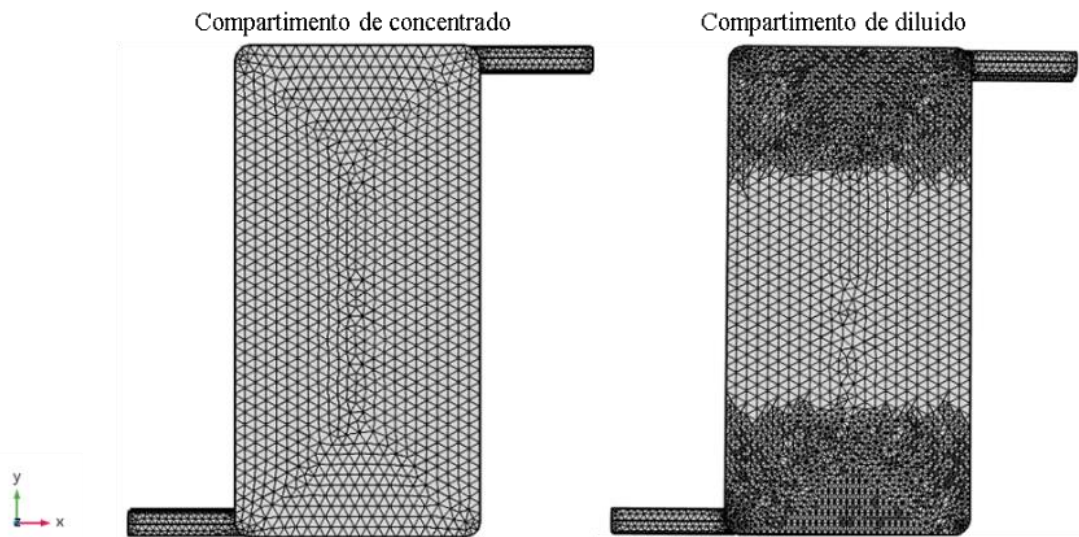


Figura 28. Mallado de los compartimentos de concentrado y diluido, malla tetraédrica, 0.5-0.25 mm, COMSOL Multiphysics 5.2a.

Estos parámetros permiten una adecuada visualización del flujo, potencial y concentración sin ser demandantes en el tiempo de cálculo. La simulación acoplada del flujo, potencial y transporte de masa en estado estacionario toma alrededor de 19 horas y 30 minutos usando una estación de trabajo Dell T7600 de 16 GB de RAM.

3.4.2 Flujo de fluidos.

Una vez mallado el sistema a simular y definidas las condiciones de frontera, se procedió a calcular los parámetros de interés para este trabajo. La distribución de flujo para el compartimento de concentrado (Figura 29) obtenida mediante la simulación muestra una zona amplia de canalamiento en la región contraria a la entrada, esta zona presenta la mayor velocidad ($0.008\text{--}0.012\text{ m s}^{-1}$), sigue el contorno del reactor hasta la salida disminuyendo gradualmente su velocidad conforme avanza en el interior del compartimento hacia la salida. El resto del compartimento, es decir, la zona central del mismo presenta una velocidad muy baja comparado con la zona de canalamiento fuerte. Estos comportamientos fueron sujetos a mejora en la geometría modificada que se presenta en el Anexo 1.

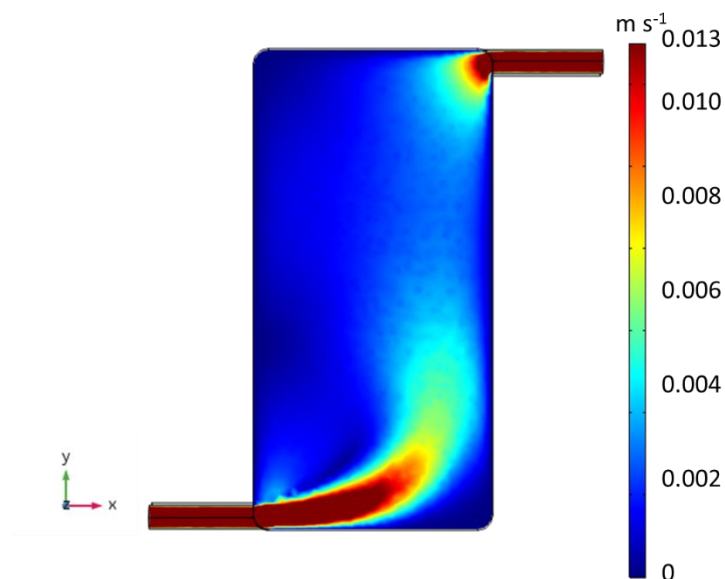


Figura 29. Perfil de velocidad en el compartimento de concentrado, 19.2 mL min^{-1} , modelo laminar, COMSOL Multiphysics 5.2a

En el caso del diluido, es necesario un cambio de escala de velocidad que permita observar detalladamente la disminución drástica de la velocidad debido a la presencia del lecho empacado con resina de intercambio iónico. En la distribución de flujo del compartimento de diluido se aprecia en la figura 30 una atenuación en la zona de canalamiento central que se aprecia en el compartimento sin empacar. La velocidad del fluido, si bien es cierto disminuye drásticamente desde la zona de la entrada (de 0.013 m s^{-1} hasta 0.002 m s^{-1}) el

flujo al interior del reactor es más uniforme y permite una mejor distribución del fluoruro que se intercambia durante el proceso de electrodeionización.

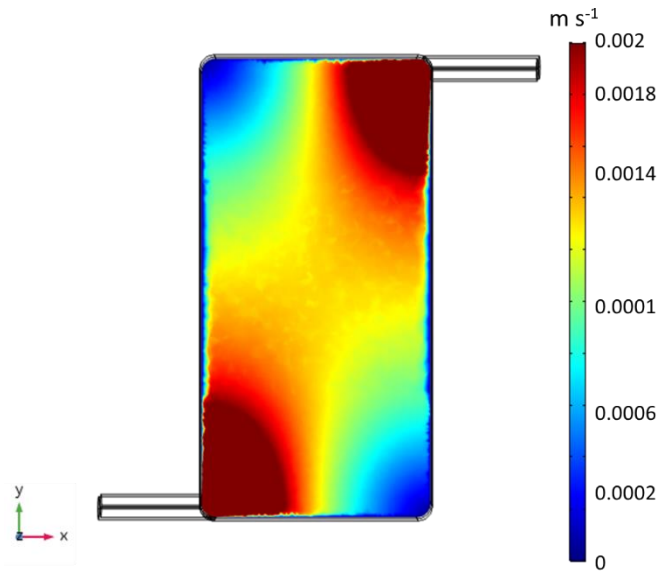


Figura 30. Perfil de velocidad en el diluido, 19.2 ml min^{-1} , modelo medio poroso, COMSOL Multiphysics 5.2a

3.4.3 Presión

El gradiente de presión obtenido en la simulación para ambos muestra una presión uniforme en el compartimento de concentrado, mientras que en el diluido se observa un gradiente de presión, siendo esta mucho mayor en la región de la entrada que en la región de la salida (Figura 31). Esta disminución de presión es debida a la tortuosidad al flujo que aporta el lecho de resina con el que esta empacado el compartimento, disminuyendo la presión conforme la solución va avanzando por el compartimento, lo cual modifica el flujo y compromete la movilidad de los iones al presentarse variaciones en la velocidad del flujo, lo cual genera zonas donde el transporte de los iones solo dependerá de la migración y la difusión, pudiendo generarse zonas de sobrecorriente que provocaran que el proceso pierda eficiencia.

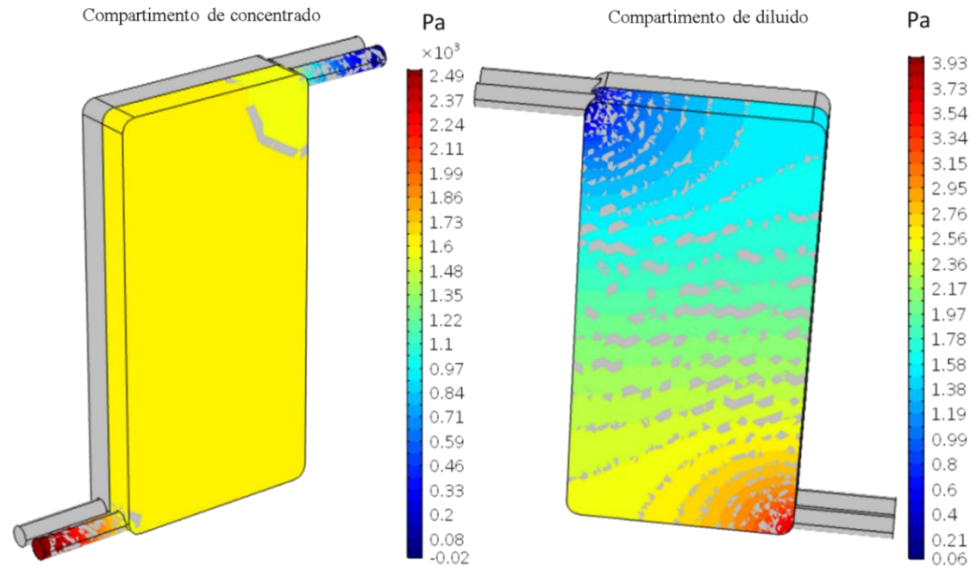


Figura 31. Contornos de distribución de presión al interior de los compartimentos de concentrado y diluido, 19.2 ml min^{-1} , modelo laminar y medio poroso respectivamente, COMSOL Multiphysics 5.2a

3.4.4 Distribución de potencial

La distribución de potencial (Figura 32) al interior del reactor de electrodeionización responde al comportamiento que se espera en un reactor de placas paralelas, con un gradiente bien marcado y las superficies isopotenciales bien definidas. Este gradiente de distribución uniforme del potencial permite que el flujo de los iones no dependa del potencial impuesto (dado que se considera que es constante), y solo de su número de transporte y de la distribución hidrodinámica, la cual es el tema central de este trabajo de tesis y es el factor de estudio cuyo impacto ha demostrado afectar el desempeño del proceso, por lo que una distribución primaria, si bien proporciona una primera aproximación, será necesario retomar el estudio a futuro considerando un modelo de distribución de corriente secundaria o terciaria que permita considerar la influencia de la cinética de las reacciones en los electrodos y la distribución de la velocidad del electrolito. Dado que el electrolito se encuentra confinado entre los electrodos, se concluye que solo se observará distribución de corriente en las zonas de entrada y salida de los compartimientos, que son las zonas donde existe fuga de corriente;

lo cual es confirmado en la figura 32 b) y la distribución de corriente será uniforme en el resto de la superficie de los electrodos. Estas fugas de corriente son características de los reactores electroquímicos y como se aprecia en la figura 32 b) propias de las zonas de alimentación y descarga del electrolito.

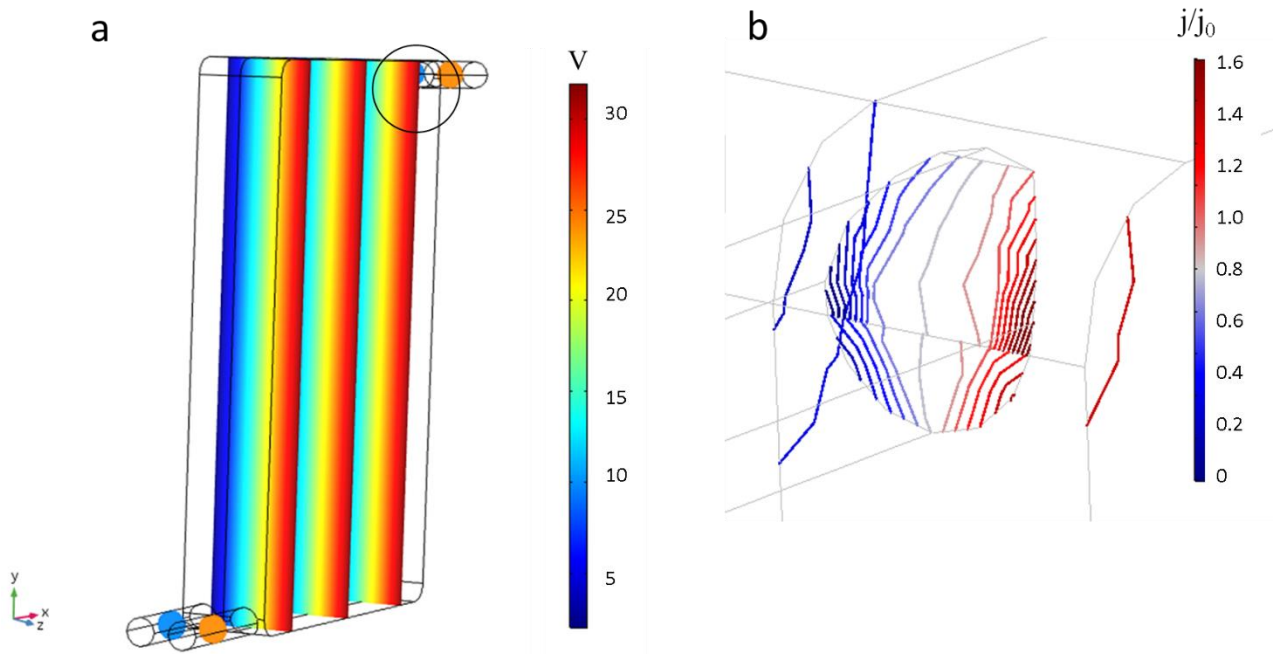


Figura 32. Distribución de potencial en el reactor de electrodeionización (a) y distribución de corriente en la zona de la descarga del diluido (b), $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^{-}$, 19.2 ml min^{-1} , COMSOL Multiphysics 5.2a,

3.4.5 Transporte de Masa

De acuerdo con la figura 33, el perfil cualitativo y cuantitativo de la distribución del fluoruro en el reactor de electrodeionización operando en estado transitorio obtenido de la simulación presenta una distribución heterogénea de la concentración de fluoruro en el reactor. La concentración inicial varía desde el momento en que la solución entra al reactor, iniciando el transporte del fluoruro a través de las partículas de resina de intercambio iónico en dirección a la membrana de intercambio iónico, para ser transportado a través de esta hacia el compartimento de concentrado. El perfil de concentración sigue la tendencia de la

distribución de flujo, presentándose altas concentraciones en las zonas estancadas del reactor, donde el F^- solamente está acumulándose.

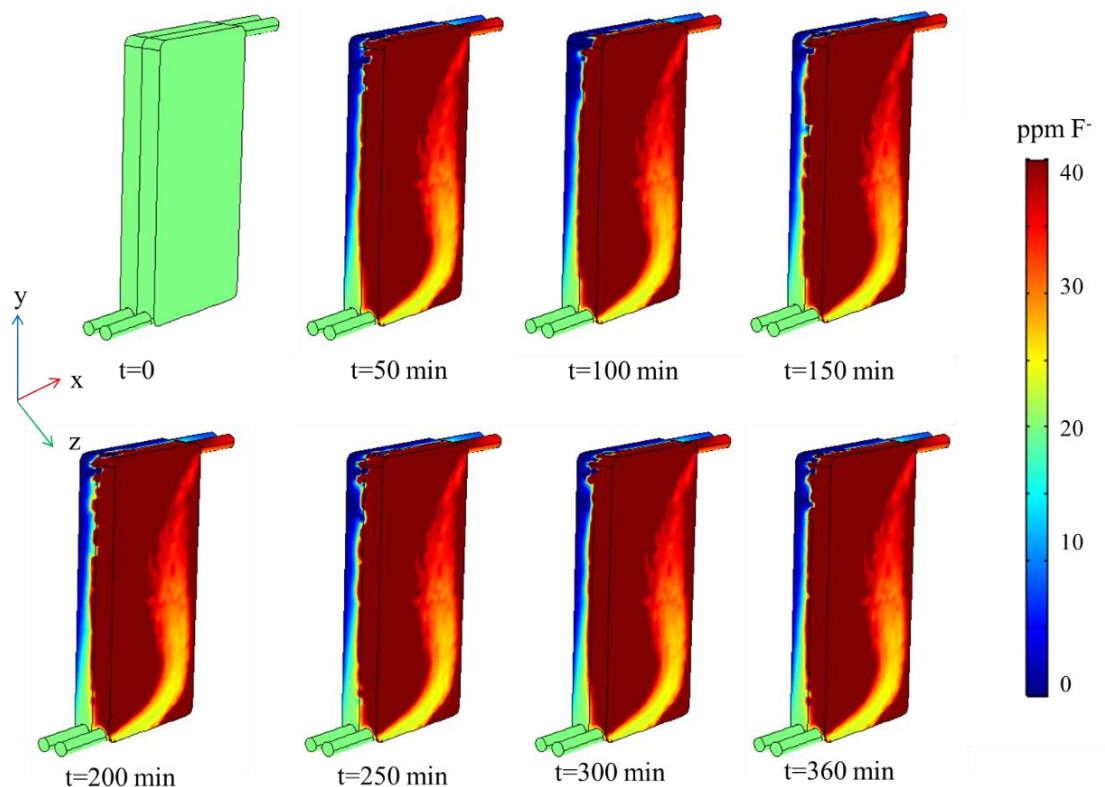


Figura 33. Perfil de concentración de fluoruro en el compartimento de concentrado del reactor de electrodeionización con respecto al tiempo. 19.2 mL min^{-1} , $20 \text{ mg L}^{-1} F^-$, modelo laminar, COMSOL Multiphysics 5.2a

La observación detallada de las imágenes, permite observar que el transporte de masa a través de la membrana se lleva a cabo, en mayor medida en una zona de 20 mm desde la entrada del reactor (la porción inferior del reactor), lo cual es observable en la dirección z conforme el fluido avanza por el lecho empacado, se observa como la zona de transporte se vuelve cada vez más delgada, llegando a apreciarse una menor concentración de F^- en la zona de la pared contraria a la membrana desde los 20 mm y hasta los 80 mm donde permanece prácticamente como cero.

3.5 Evaluación de la reconfiguración de geometrías de entrada y salida

Una aplicación importante del uso de herramientas computacionales es la simulación numérica. En este contexto se realizaron simulaciones usando COMSOL Multiphysics 5.2a, considerando el modelo de flujo laminar con el mismo flujo de alimentación (19.2 mL min^{-1}), modificando la geometría de entrada y salida del reactor para observar su efecto, primeramente, en la distribución de flujo. Las modificaciones consistieron en considerar la entrada por ambos costados y con entradas de diámetro más pequeño colocadas en el ancho del canal. Su diseño se muestra con mejor detalle en la figura 16. Los resultados obtenidos se presentan como líneas de flujo, las cuales se analizaron cualitativamente buscando la configuración que proporcione el flujo más uniforme y con la menor pérdida de velocidad a lo largo del compartimento.

De acuerdo con los resultados obtenidos de las simulaciones, la configuración (a) presenta una disminución de la velocidad inmediatamente después de la entrada, además de dos zonas estancadas en las orillas del reactor, así como una zona de canalamiento en el centro del compartimento y no se presentan recirculaciones (Figura 34 a). Para la configuración (b) se observan zonas de baja velocidad, y dos zonas de recirculación en los costados de la celda.

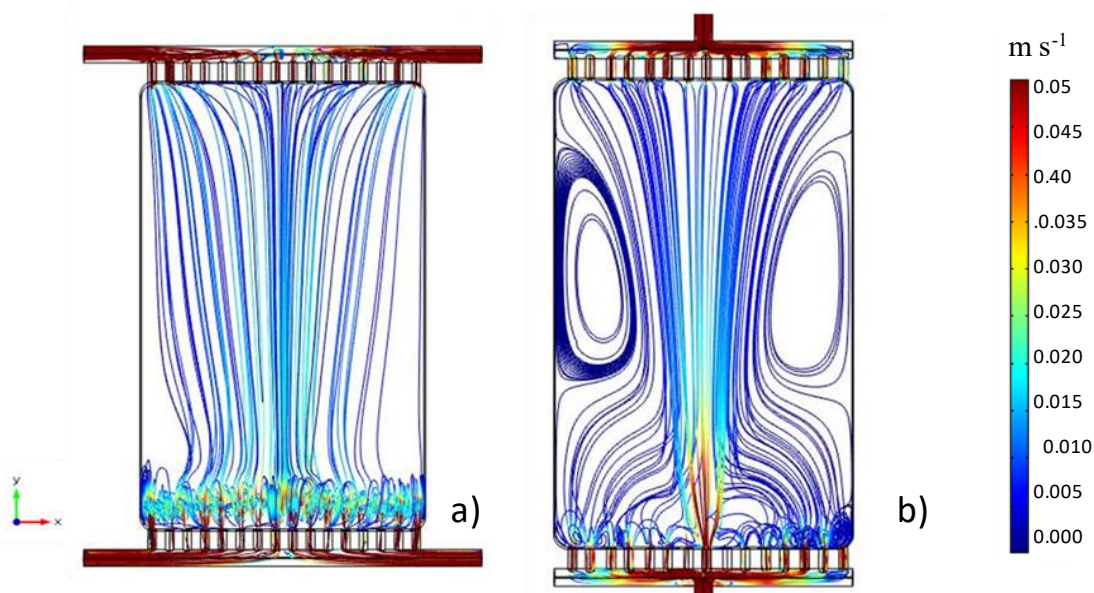


Figura 34. Líneas de flujo de las configuraciones a y b simuladas, 19.2 mL min^{-1} , modelo laminar en un plano ubicado al centro del canal (3mm).

En la configuración de la Figura 35 c), la distribución del flujo es más uniforme; no se presentan zonas de canalamiento y prácticamente no hay zonas estancadas; sin embargo, la velocidad también disminuye de manera casi inmediata en la zona de la entrada. Los resultados para la configuración d), Figura 34, muestran zonas de baja velocidad solamente en las orillas del compartimento, la velocidad no se encuentra disminuida de manera drástica desde la entrada y no se presentan recirculaciones significativas en la distribución del flujo en el compartimento. La distribución de velocidad se encuentra entre 0.020 y hasta 0.035 m s^{-1} en el interior de este.

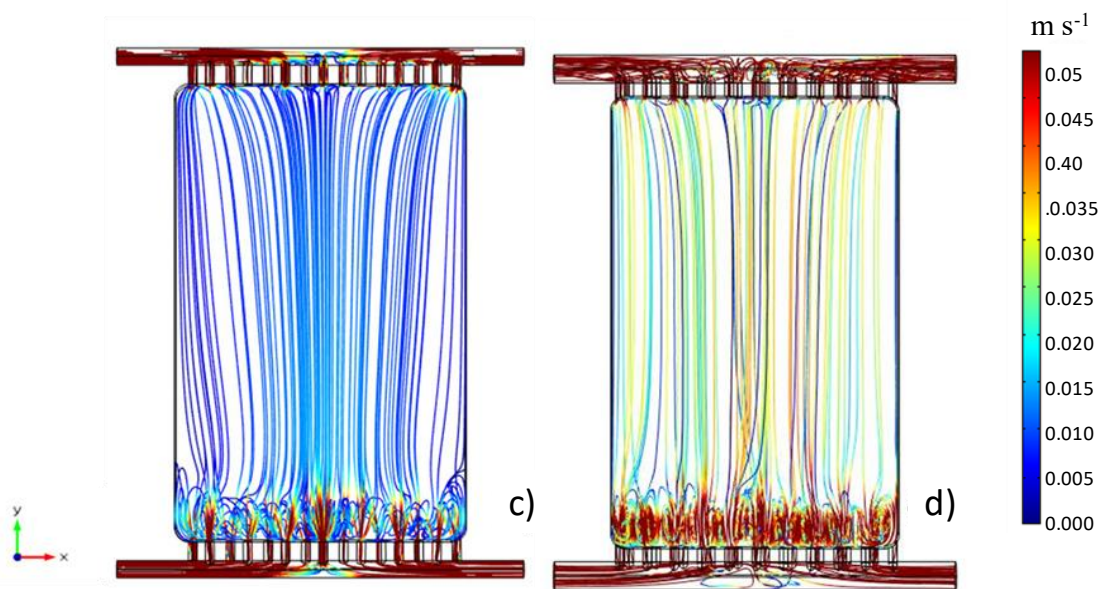


Figura 35. Líneas de flujo de las configuraciones c y d simuladas, 19.2 mL min^{-1} , modelo laminar en un plano ubicado al centro del canal (3mm).

Una vez determinado que la configuración d) es la que proporciona la mejor distribución de flujo, se procedió a construirla en una placa de acrílico de 6 mm de grosor. En esta, se hicieron pruebas de distribución de flujo para confirmar los resultados de la simulación. El análisis digital de imágenes se llevó a cabo usando una videocámara y el mismo colorante (azul dextrana) para registrar los patrones de flujo. Los resultados de la distribución de flujo experimental se presentan en la figura 3 y concuerdan con la simulación en el análisis digital de imágenes cualitativo. Se observa que el flujo en el ancho de canal se desplaza casi a la misma velocidad, lo que indica que efectivamente que la modificación de la entrada y salida

permite una mejor distribución del flujo, con respecto a lo observado experimentalmente en la Figura 18.

Debido a que el objetivo final de este reactor es su uso para el proceso de electrodeionización, se realizó un análisis del compartimento rediseñado cuando este se encuentra empacado con resina de intercambio iónico, que se muestra en la Figura 37, comprobándose una mejor distribución del flujo, con respecto a los resultados de la Figura 19. No obstante esta mejora, en la parte central del compartimiento, una vez empacado, si existe una zona que no es propiamente un área estancada pero que si presenta una tiempo de residencia mayor.

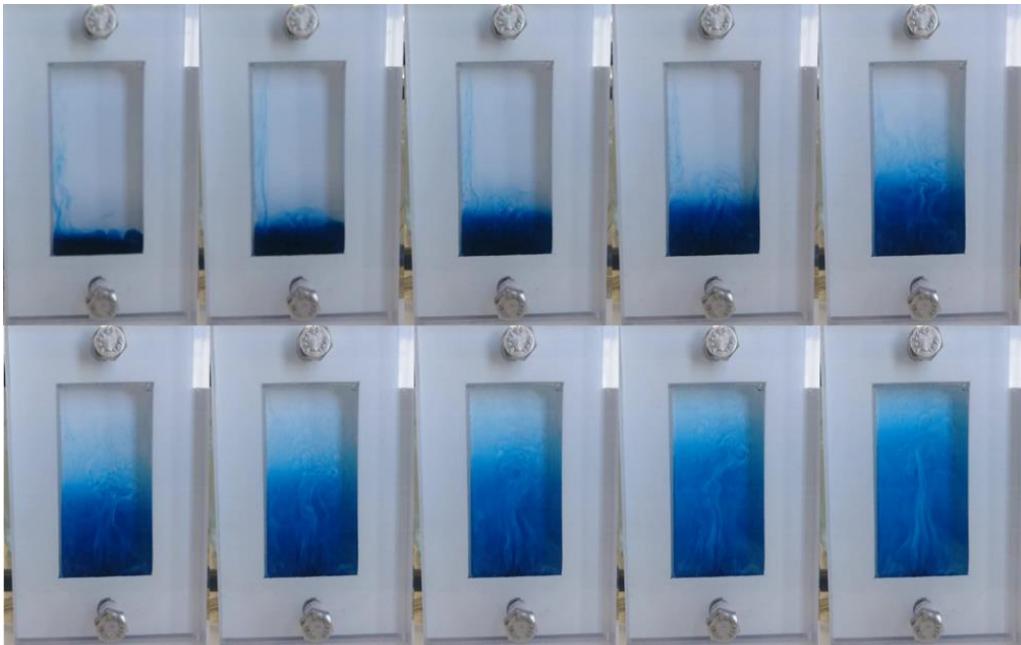


Figura 36. Distribución de flujo en el compartimento de diluido rediseñado a 19.2 mL min^{-1} , pulso de 0.5 ml de azul dextrana a 50 g L^{-1} , intervalo de 2.5 s

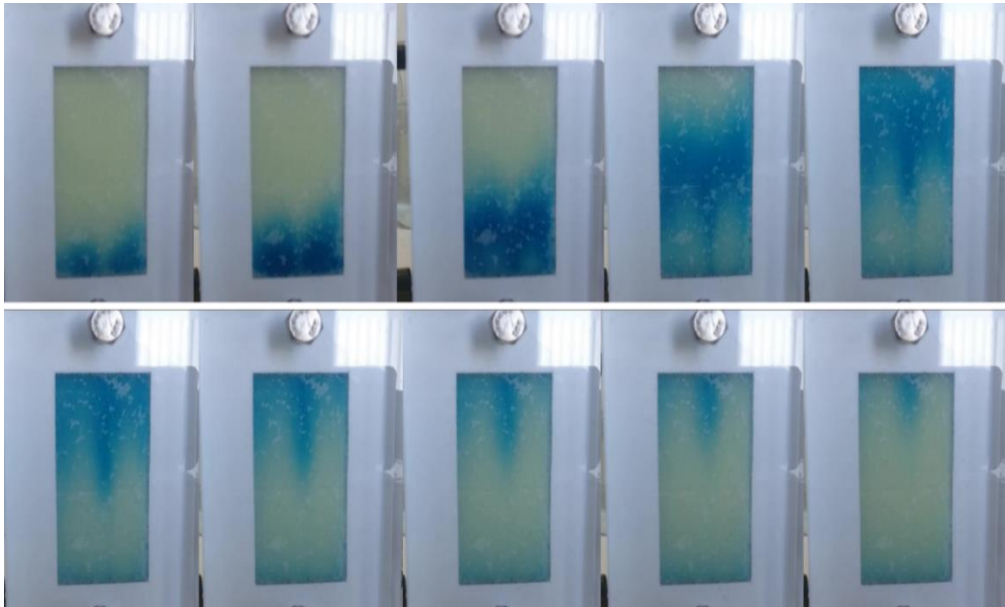


Figura 37. Distribución de flujo en el compartimento de diluido empacado con resina de intercambio iónico y un flujo de 19.2 ml min^{-1} , pulso de 0.5 ml de azul dextrana a 50 g L^{-1} , intervalo de 2.5 s

3.6 Validación

Como se mencionó en la sección anterior, la validación de los resultados teóricos obtenidos se realizó mediante el análisis digital de imágenes y la comparación de perfiles de flujo y concentración teóricos y experimentales en estado estacionario y en régimen transitorio. La distribución de flujo dentro del reactor se realizó para ambos compartimentos del reactor mediante el análisis digital de imágenes y la comparación de los datos de velocidad obtenidos con la simulación de este.

3.6.1 Validación de la distribución de Flujo

La comparación cualitativa de los resultados simulados con los obtenidos con el análisis digital de imágenes muestra una concordancia de las zonas de alta velocidad y estancamiento dentro del compartimento de diluido (Figura 38). Las zonas marcadas y las flechas indican la correspondencia de las zonas de alta y baja velocidad. Las zonas presentadas en color azul son las de menor velocidad, mientras que las zonas en rojo son las de mayor velocidad.

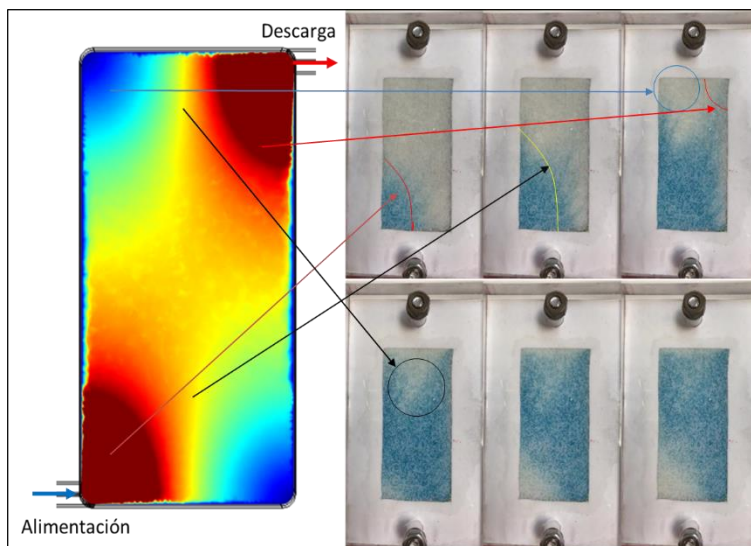


Figura 38. Comparación de los perfiles de flujo teóricos obtenidos mediante CFD y experimentales obtenidos por análisis digital de imágenes para el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización, pulso de 0.5 ml de azul dextrana a 50 g L^{-1} , intervalo de 2.5 s

Del análisis por zonas de la figura 38 se observa que las esquinas del reactor que no corresponden a alimentación o descarga presentan la velocidad más baja, así como en la zona superior se puede apreciar una franja de baja velocidad en la sección inmediata a la pared que coincide en ambos estudios.

En la figura 39 se presenta una comparativa gráfica de los resultados teóricos y experimentales obtenidos para el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización. La gráfica permite observar la concordancia cualitativa presentada en la figura 38, al apreciarse no solamente una similitud en la forma de los perfiles de velocidad, sino también en la magnitud de esta. Si bien esta presente una desviación en los resultados, la magnitud es de menos del 1% en la mayoría de los puntos. Esta desviación, es atribuida al modelo matemático usado para la simulación del flujo en el compartimento. El modelo matemático usado, como fue mencionado es el de Brinkman-Darcy, el cual se ha reportado, es mejor para describir la condición de no deslizamiento en la zona adyacente a la membrana de intercambio iónico, lo cual el modelo de Darcy falla en describir (Lu et al, 2010b).

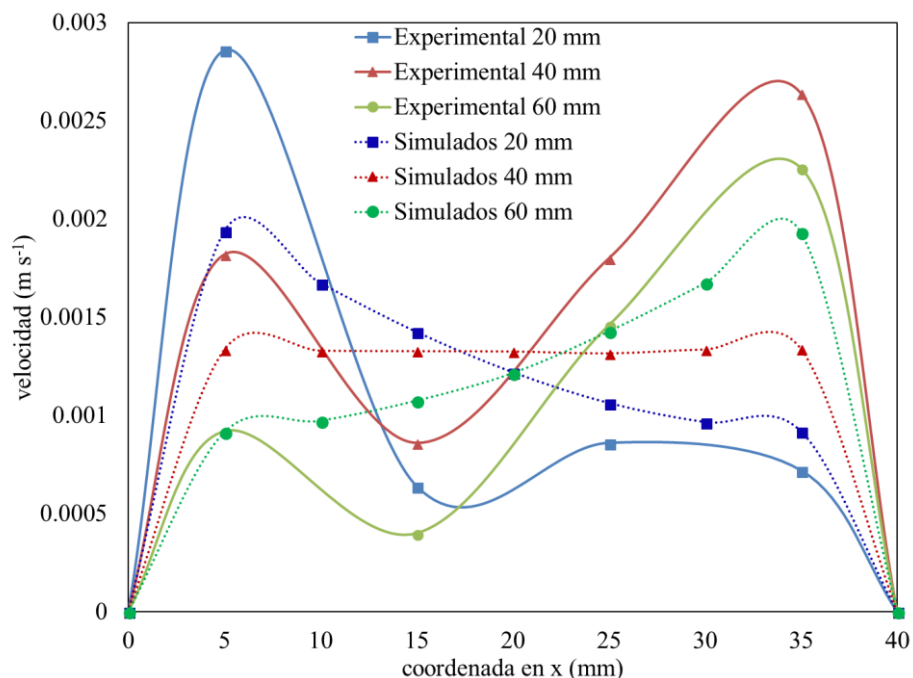


Figura 39. Comparación cuantitativa de los perfiles de flujo teóricos obtenidos mediante CFD y experimentales obtenidos por análisis digital de imágenes para el compartimento de diluido en tres cortes a 20, 40 y 60 mm, pulso de 0.5 ml de azul dextrana a 50 g L⁻¹.

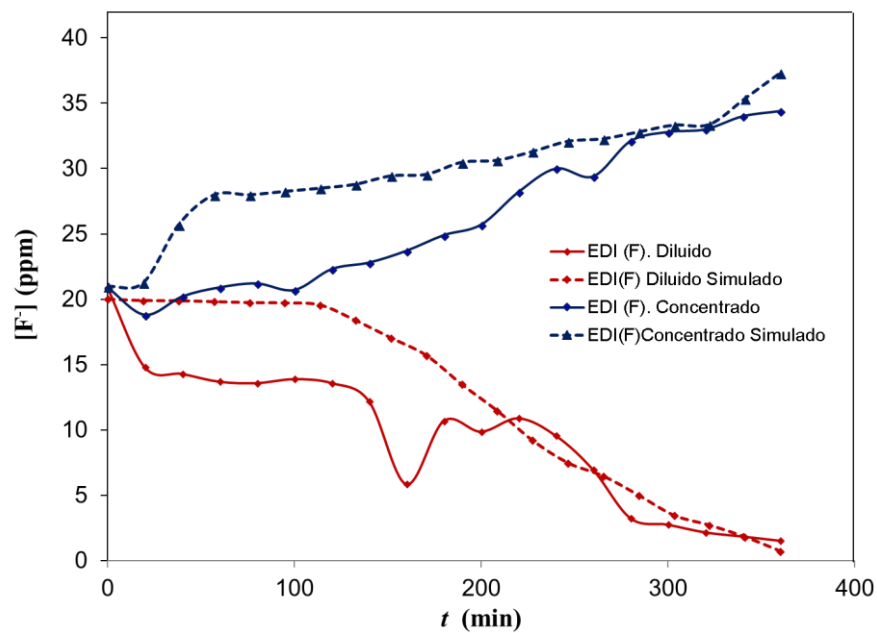
3.6.2 Validación del transporte de masa.

Se compararon los datos obtenidos para la concentración de ion fluoruro con respecto al tiempo obtenidos en la simulación del proceso de electrodeionización en un punto ubicado a la salida de cada compartimento (diluido y concentrado) en intervalos de 20 min durante 6 h. Estos datos se obtuvieron de una simulación en estado transitorio (dependiente del tiempo) y se compararon con los obtenidos en la experimentación para la solución de 20 mg L⁻¹ de F⁻. De la Figura 40 se observa que la cinética considerada en la simulación muestra un comportamiento similar al obtenido en la experimentación, sin llegar a ser idéntico, presentando una menor desviación en la etapa final del proceso.

De los resultados simulados y su comparación con los experimentales se puede inferir que, en la simulación no se está considerando la cantidad de F⁻ que se remueve del diluido por absorción en la resina de intercambio iónico, y como fue discutido en la sección 3.3.1; es decir, que el ion fluoruro estaría siendo absorbido en la resina hasta el tiempo de 100 min y

posteriormente es movilizado de la misma conforme avanza el proceso. Además, es posible establecer que, de acuerdo con el cambio de pendiente, el fenómeno de *water splitting* presente en los experimentos y que se observa como un cambio de pendiente en la línea de la concentración experimental del diluido a un tiempo entre 120 y 140 min, no está siendo tomado en cuenta en la simulación.

De la bibliografía disponible, solamente el trabajo de Lu et al (2010b) contiene la descripción de la contribución de la disociación del agua en el reactor de electrodeionización para una simulación en 2 dimensiones considerando que la disociación del agua solamente se lleva a cabo en la capa adyacente a las membranas de intercambio iónico (de un tamaño de unos pocos nanómetros) de manera que dicha contribución si bien puede considerarse deja abierta la posibilidad para el modelado del fenómeno en todo el lecho empacado.



9

Figura 40. Comparación del cambio de concentración del ion F^- con respecto al tiempo, 20 ppm F^- , 19.2 ml min^{-1} en los compartimentos de concentrado y diluido.

Tal como se observaba en la desviación de la conductividad en el compartimento de diluido (Figura 26) en la figura 40 se vuelve a presentar esta desviación, dicha variación nos permite evidenciar las limitaciones que aun se tienen en la simulación, aunque la metodología seguida nos permite conocer mejor el efecto que tienen los procesos de *water splitting* y la absorción de fluoruro en la resina.

3.7 Discusión de Resultados

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis como una manera de unificar, profundizar y clarificar las contribuciones, hallazgos y objetivos cumplidos antes de la sección de conclusiones.

En referencia al análisis digital de imágenes, se obtuvieron los datos de la trayectoria del electrolito y se estimó su velocidad mediante la obtención de las velocidades promedio de este al pasar por la línea de medición (20, 40, 60 mm). Sin embargo, una medición puntual de la velocidad en dichos puntos requiere el uso de tecnologías tales como Velocímetro Digital de Partículas (que emplea un haz laser para efectuar la medición), o bien una cámara con una velocidad de captura (fps) mucho mayor. Lo anterior, redundaría en la obtención de imágenes a intervalos de tiempo más cortos, disminuyendo el margen de error, obteniendo velocidades más cercanas a los datos reales.

Además de que el análisis para la determinación de las velocidades de flujo experimentales mediante el software Image J, puede verse mejorado si se utilizan técnicas como la propuesta por Rivera et al. (2019) en la cual se automatiza el proceso de detección del cambio de concentración en el colorante mediante la morfología matemática. En dicho trabajo donde se usa esta técnica se reportan mejores ajustes de las curvas de velocidad y tiempo de residencia, eliminando el error humano de apreciación en las mediciones.

Aunque se han hecho publicaciones recientes considerando el efecto de la hidrodinámica en el desempeño de procesos electroquímicos, no existen a la fecha trabajos publicados que consideren el rediseño de la configuración de entrada y salida mediante una metodología similar a la usada en este trabajo. Publicaciones recientes hacen el estudio de la hidrodinámica enfocándose en la variación del espacio entre las placas del reactor (Rodríguez et al., 2018) y no en el rediseño del reactor.

De las mediciones previas a la experimentación, se encontró que la resistividad del sistema es muy alta (alrededor de los $15M\Omega$) y que la mayor contribución es aquella generada por las membranas de intercambio iónico. Al ser estas una parte crucial del proceso, se debe considerar la posibilidad de que un cambio de membrana (por una bipolar o una de menor

espesor, etc) o un cambio en el acondicionamiento. Estas modificaciones podrían resultar en un mejor desempeño del proceso al reducir la resistividad total del sistema, disminuyendo el consumo energético y volviendo el proceso más rentable.

En la simulación usando COMSOL Multiphysics 5.2a, se utilizó un refinamiento en la malla en las zonas de entrada y salida del compartimento de diluido. Este refinamiento, al encontrarse más cercanos los puntos donde se están calculando valores para las ecuaciones involucradas, permite capturar con mayor precisión los cambios drásticos de velocidad (en la entrada y la salida) y de concentración (zona de entrada) que se presentan en estas zonas. Por lo anterior, el refinamiento reduce el error numérico en la simulación, ya que para el cálculo del valor de un punto en la malla se promedian los valores de los datos circundantes.

En el estudio de la hidrodinámica del reactor de Electrodeionización se presenta una zona de alta velocidad donde el transporte del electrolito y por consecuencia el del ion fluoruro será mayor debido al movimiento del fluido. Esto redundara en un incremento del transporte en términos de convección de manera significativa, lo cual en el seno de la solución es el componente principal. Conforme el fluido (y el ion fluoruro) se desplazan hacia la membrana (por difusión, migración y convección) el transporte por convección empieza a disminuir, volviéndose predominantes los otros dos mecanismos en la capa límite (interfase membrana-solución) y en la membrana.

Los experimentos de electrodeionización para la remoción de fluoruro permitieron obtener datos experimentales cuyo uso posterior en la simulación permitió validar la misma. Sin embargo, el análisis de los cambios de concentración de fluoruro con respecto al tiempo presenta una diferencia en los balances de los mismos. Esta diferencia, se presume que está asociada directamente a la cantidad de fluoruro que queda absorbido en la resina de intercambio iónico de tal forma que la corriente circulante no es suficiente para movilizarlo.

La diferencia presente en los balances de fluoruro entre los resultados simulados y experimentales (Figura 40) también se encuentra presente en la gráfica de la conductividad del reactor (Figura 26) y es atribuida a un periodo de absorción inicial del ion fluoruro en la resina. Esta absorción en la resina al no ser considerada en la simulación ni en el cálculo teórico de la conductividad se presume es la responsable de las desviaciones en ambas

graficas en los primeros 100 minutos del proceso. Ambos procesos al no haber sido considerados en el modelo simulado vuelven más comprensibles las desviaciones observadas.

Ahora bien, el mecanismo por el cual se despoja al fluoruro de la resina de intercambio iónico después de los 100 minutos de proceso se presume depende de la concentración de iones OH^- presentes en el electrolito que se esta tratando, ya que en la fase experimental la salida del efluente va al reservorio de alimentación y se vuelve a alimentar al reactor. Estos iones OH^- que están siendo alimentados nuevamente, pueden provenir de la resina de intercambio iónico (de donde fueron despojados por el fluoruro) o del *water splitting* que se esta llevando a cabo en la parte superior del lecho de intercambio iónico como producto de la ausencia de iones a intercambiar para cerrar el circuito eléctrico.

De acuerdo con, los resultados obtenidos, se observa que pequeñas cantidades de fluoruro siguen movilizándose del diluido al concentrado aún cuando la concentración en el efluente es baja. Para reforzar este análisis, se intuye que, al no haber más iones disponibles para el intercambio, el fluoruro es desplazado de la resina por los iones OH^- que se generan debido al *water splitting*. De acuerdo a los datos experimentales el proceso se lleva a cabo a una velocidad de reacción constante, provocando la regeneración de la resina de intercambio iónico, manteniendo el pH en ambos compartimentos igual a lo largo del proceso. A partir de que se alcanza este punto, por lo tanto la reacción de *water splitting* debe considerarse si se desea hacer un cálculo preciso de los balances de masa en los compartimentos del reactor

El cálculo de la conductividad teórica de la solución presenta una desviación de la conductividad real de la solución, considerando que las concentraciones de H^+ y OH^- fueron estimadas a partir de la medición de pH y pOH, se considera conveniente la medición de dichas concentraciones usando métodos más directos y precisos como una titulación acido-base (neutralización) como verificación del ajuste de los datos. Lo anterior permitirá la medición de los iones libres sin interferencias posibles (por ejemplo, la reacción del CO_2 atmosférico con los iones OH^- , lo que causaría error en la medición de la basicidad), además, de que en el cálculo no se está considerando al fluoruro que se encuentra absorbido en la resina de intercambio en los primeros 100 minutos del proceso y que aporta a las desviaciones en la medición observadas.

El análisis del modelado del proceso de electrodeionización permite concluir que es necesario emplear técnicas más precisas para la determinación de las propiedades del lecho empacado y velocidad del fluido, ya que, aunque los perfiles de velocidad son muy similares en cuanto a orden de magnitud, no llegan a ser exactos. En el caso de la experimentación, el uso de un colorante con menor coeficiente de difusión, o un método más preciso para la obtención de las imágenes a analizar, ya que experimentalmente el cálculo de la porosidad es posible. Sin embargo, la tortuosidad generalmente es estimada (en valores de 0 a 1) hasta que se obtiene un ajuste adecuado. En el caso de la simulación, la introducción de datos más precisos en cuanto a porosidad y tortuosidad del lecho se refiere permitirá la obtención de datos más cercanos a la realidad.

Conclusiones

Se estudió el proceso de electrodeionización en un reactor a escala laboratorio mediante un análisis experimental y teórico de algunos de los parámetros involucrados en el desempeño de este. En general, el enfoque abordado en este trabajo, es decir, el estudio mediante Análisis Digital de Imágenes para una validación en 3 dimensiones de la distribución de flujo, el estudio del proceso de electrodeionización en 3 dimensiones (lo cual permitió visualizar en la simulación la zona donde se presenta el transporte de masa) mediante CFD y el rediseño basado en CFD de la entrada y la salida del mismo abre el camino a futuras investigaciones que permitan un mejor aprovechamiento de los reactores electroquímicos.

El estudio experimental de la hidrodinámica del reactor permitió la identificación de una distribución heterogénea que no permite el aprovechamiento máximo del mismo. Estas deficiencias en la distribución del flujo impactan directamente en la eficiencia del proceso al ser regiones donde la velocidad del flujo es muy cercana a cero, pudiendo ser zonas donde la corriente eléctrica no se estará utilizando de manera eficiente debido a la baja conductividad en la región (causada por el líquido estancado que ya se ha quedado sin iones para ser transportados

Si bien la resina de intercambio iónico disminuye el fenómeno de polarización por concentración, la conductividad en las zonas estancadas seguirá siendo baja, requiriéndose una corriente mucho mayor para transportar el ion fluoruro en esa zona. Si bien, la influencia de dichas zonas estancadas no fue medida puntualmente, al mejorarse la hidrodinámica en el reactor y disminuir estas zonas, se cree que la eficiencia de corriente mejorara al no ser tan grandes las zonas donde exista sobrecorriente que puede favorecer procesos parásitos.

El estudio teórico de la hidrodinámica del compartimento de diluido empacado con resina de intercambio iónico permitió la obtención de un modelo computacional capaz de reflejar cualitativa y cuantitativamente los resultados experimentales con un mínimo de desviación, lo cual permitió la validación del modelo teórico y la detección de los puntos de mejora (

mejoramiento del flujo en el reactor, disminución de zonas estancadas o de canalamiento) lo cual derivó en la propuesta de una nueva configuración de entrada y salida

La propuesta del estudio de una nueva configuración de la alimentación y la descarga que se aborda en el Anexo 1, permitirá, a futuro, obtener un reactor con mayor eficiencia que permita disminuir los costos de operación al aprovecharse de una manera más eficiente la corriente eléctrica, un flujo más uniforme y una menor pérdida de presión en los compartimentos.

La distribución de potencial obtenida para el compartimento de diluido del reactor de electrodeionización permite asegurar una distribución uniforme del potencial y la corriente en las zonas donde se tiene la mayor parte del transporte de masa, pudiendo considerarse como uniforme, evitando los subsecuentes problemas de procesos parásitos y baja eficiencia de corriente que pueden presentarse en las zonas con una corriente más alta que la del resto del electrodo.

El estudio experimental de la transferencia de masa en el compartimento de diluido permitió definir los parámetros de operación ideales para el proceso de electrodeionización en este reactor (19.2 mL min^{-1} , 71 mA) en cuanto a hidrodinámica se refiere. Dichos parámetros fueron establecidos siguiendo una metodología lógica que permite su aplicación para el diseño de reactores específicos para el tratamiento de contaminantes particulares.

La determinación de los parámetros de operación que proporcionan la región de mejor desempeño del reactor da lugar al estudio de nuevas configuraciones que permitan la mejora del proceso, la dependencia de los parámetros entre sí y su relación con la eficiencia del proceso de electrodeionización.

La validación del transporte de masa en el reactor de electrodeionización se obtuvo con una buena concordancia entre los resultados simulados y los experimentales, pudiendo notar las deficiencias en la simulación y los puntos donde se puede trabajar en un mejor ajuste. En el caso del tratamiento de la solución sintética de F^- el proceso simulado es concordante con los datos experimentales disponibles, presentándose ligeras variaciones que se atribuyen a los errores humanos en la medición, así como a procesos como la absorción del fluoruro en la resina durante los primeros 100 minutos del proceso y el *water splitting*, los cuales no fueron

considerados en el desarrollo de este trabajo y que podrían ser incorporados a futuro como una combinación con el trabajo publicado por Lu et al. (2010b) adaptando las ecuaciones propuestas al caso de 3 dimensiones que se presenta en este trabajo de tesis.

El análisis de reactores electroquímicos usando un enfoque desde el punto de la dinámica de fluidos computacional y su validación experimental es una herramienta valiosa que permite un análisis a un costo relativamente bajo, además de la posibilidad de estudiar varias configuraciones sin la necesidad de la producción de un modelo físico. Asimismo, es posible llevar a cabo estudios teóricos de cómo las modificaciones en los parámetros experimentales afectarán la eficiencia del proceso.

La optimización del proceso de electrodeionización en el reactor de placas paralelas a escala laboratorio es el primer paso en el desarrollo de un reactor de electrodeionización eficiente que permita la remoción de cantidades significativas de iones en soluciones muy diluidas y cuya remoción no es posible usando otros métodos.

Como perspectivas para trabajos posteriores, se propone la implementación de la teoría de la morfología matemática para minimizar el error en la medición de la velocidad experimental del fluido, la realización de experimentos de electrodeionización con el reactor modificado (los cuales no fue posible realizar en este trabajo debido a múltiples factores involucrados), considerar el fenómeno de *water splitting* y la absorción inicial de fluoruro en la resina de intercambio iónico en la simulación para conseguir un mejor ajuste de los datos experimentales y los simulados, la simulación del reactor con la alimentación modificada y la aplicación del proceso de electrodeionización con el reactor optimizado a una solución real.

Referencias

Alvarado, L., Chen, A., (2014), Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications, *Electrochimica Acta* 132, 583–597

Alvarado, L., Rodriguez-Torres, I., Balderas, P. (2015) Investigation of current routes in electrodeionization system resin beds during chromium removal, *Electrochimica Acta* 182, 763-768.

Arar Ö., Yüksel Ü., Kabay N., Yüksel M. (2014). Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment – A short review. *Desalination*,

Barbier, O., Arreola-Mendoza, L., Del Razo, L.M. (2010) Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*.188 (2) 319-333.

Bergsma, F., Kruissink, Ch. A. (1962), Ion Exchange Membranes, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. 21:307-362.

Bird, R.(2006) Transport phenomena. 2nd Edition.Limusa Wiley, Mexico, 1062 p.

Blackburn, J.W. (1999) Electrodialysis applications for pollution prevention in the chemical processing industry, *Journal of Air Management Association* 49 (8):934-942

Blazek, J., (2015) Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications, Butterworth Heinemann. Elsevier. Waltham, MA., USA. 466 p.

Bouhidel, K., Lakehal, A., (2006) Influence of voltage and flow rate on electrodeionization process, *Desalination* 193: 411-421.

Camargo, J.A., (2003) Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere* 50(3) 251-264.

Colli, A.N., Bisang, J.M., (2018) A CFD Study with Analytical and Experimental Validation of Laminar and Turbulent Mass-Transfer in Electrochemical Reactors. *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2) E81-E88

Crittenden, John C. (2012), *Water Treatment: Principles and design*. 3rd Edition. Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey, EUA. 1902 p.

Cruz-Díaz, M.R., Rivero, E.P., Almazán-Ruiz, F.J., Torres-Mendoza, A., González, I. (2014) Design of a new FM01-LC reactor in parallel plate configuration using numerical simulation and experimental validation with residence time distribution (RTD), *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 145-154.

Danielsson, C., Dahlkild, A., Velin, A., Behm, M., (2006) Nitrate removal by continuous electropermutation using ion-exchange textile, *Journal of the Electrochemical Society*. (153), 4, D51-D61.

Delgadillo J.A., Enciso R., Ojeda C., Rodríguez I., (2012) A Comparative Study of the Turbulence-Closure Model for a FM01-LC Electrochemical Reactor, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 2065–2076.

Dévora-Isiordia, G.E., González- Enríquez, R., (2013) Evaluación de procesos de desalinización y su desarrollo en México. *Tecnología y Ciencias del Agua*, vol. IV, núm. 3, pp. 27-46

Di Mascio, F., Wood, J., & Fenton, J. (1998). Continuous Electrodeionization. Production of high-purity water without regeneration chemicals, *The Electrochemical Society INTERFACE*, 7 (3), 26-29.

Donnan, F.G. (1911), The theory of membrane equilibrium in presence of a non dialyzable electrolyte, *Zeitschrift für Elektrochemie.*, 17; 572-581.

Donnan, F.G., Guggenheim, E.A. (1932), Exact thermodynamics of membrane equilibrium, *Zeitschrift für Physikalische Chemie. A*, 162; 346-360.

Dowex Ion Exchange Resins. Fundamentals of Ion Exchange. The Dow Chemical Company. Junio 2010. 9 p.

Eisenberg, A., Yeager, H.L. (1982) Perfluorinated ionomer membranes, ACS Symposium Series 180. *American Chemical Society*.

Enciso-Perez, R., Rodriguz-Torres, I. (2014) Improvement of the performace of the hydrodynamics in the diluted compartment of a CEDI reactor, *Abstracts of the ECS Meeting*. MA2014-02967.

Fedorenko, V.I., (2003) Ultrapure water production using Continuous Electrodeionization, *Pharmaceutical Chemistry Journal*. Volume 37:3 , 157-160

Frías-Ferrer, A., Tudela, I., Sáez, V., Deseada Esclapez, M., Díez-García, M.I., Bonete, P., González-García, J., (2011) Optimized Design of an electrochemical filter-press reactor using CFD methods, *Chemical Engineering Journal* 169:270-281

Fuentes Diaz, M. (2002) Desalacion del agua, una alternativa para resolver la demanda de agua potable en el sur de la republica mexicana. Congreso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. Cancun, Mexico.

Glueckauf, E. (1959). Electro-deionization through a packed bed, *British Chemical Engineering Journal*. , 12, 646–651.

Helfferich, F. (1962) Ion Exchange, McGraw-Hill Book Co. New York. EUA, 632 p.

Helfferich, F. (1995) Ion Exchange. Dover Publications. New York. EUA, 624 p.

Jimenez, B., Noyola, A., Capdeville, B. (1998) Selected dyes for residence time distribution evaluation in bioreactors. *Biotechnology Techniques* 2(2):77-82

Krastev, V.K., Falcucci, G., Jannelli, E., Minutillo, M., Cozzolino, R.(2014) 3D CFD modelling and experimental characterization of HT PEM Fuell Cells at different anode gas compositions, *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 21663-21672

Kurup, A.S., Ho, T., Hestekin, J.A. (2009) Simulation and optimal design of electrodeionization process: Separation of Multicomponent Electrolyte Solution, *Industrial Engineering and Chemistry Research*, (48) 9268-9277

Lu, J., Wang, Y.X, Lu, Y.Y., Wang, G.L., Kong, L., Zhu, J.,(2010a) Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process for producing ultrapure water, *Electrochimica Acta* 55, 7188-7198.

Lu, J., Wang, Zhu, J., (2010b) Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process accounting for water dissociation, *Electrochimica Acta* 55,2673-2686.

Lu, J., Ma, X.Y., Wang, Y.X (2014) Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process with layered resin bed for deeply separating salt ions, *Desalination and water Treatment*. 1-14

Matejka, Z., (1971) Continuous production of high-purity water by electro-deionisation. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. 21,4.

Mahmoud, A., Muhr, L., Vasiluk, S., Aleynikoff, A., Lopicque, F., (2003) Investigation of transport phenomena in a hybrid ion exchange-electrodialysis system for the removal of copper ions, *Journal of Applied Electrochemistry*.33: 875-884

Meng, H., Peng, C., Song, S., Deng, D., (2004) Electro-regeneration mechanism of ion-exchange resins in electrodeionization, *Surface Review Letters*. (11) 599.

Monzie, I., Muhr, L., Lopicque, F., Grevillot, G. (2005) Mass transfer investigations in electrodeionization process using the microcolumn technique, *Chemical Engineering Science* . Volume 60:5, 1389-1399.

Nikonenko, V.V., Pismenskaya, N.D., Istoshin, A.G., Zabolotsky, V.I., Shudrenko, A.A. "Description of mass transfer characteristics of ED and EDI apparatuses by using the similarity theory and compartmentation method", *Chemical Engineering and Processing* 47: 1128-1127.

Özgür, A., Yüksel, Ü., Kaba, N., Yüksel, M. (2014) Various applications of EDI method for water treatment- A short review, *Desalination* 342, 16-22

Peckham, S., Awofeso, N. (2014) Water fluoridation: a critical review of the physiological effects of ingested fluoride as a public health intervention, *Scientific World Journal*, 2014, 1-10.

Potter, M. C., Wiggert, D. C., (1998) *Mecánica de Fluidos*. 2da Edición. México D.F.: Prentice Hall.258p

Rivera, F.F., Hidalgo, P.E., Castañeda-Záldívar, F., Terol-Villalobos, I.R., Orozco, G., (2019) Phenomenological behavior coupling hydrodynamics and electrode kinetics in a flow electrochemical reactor. Numerical analysis and experimental validation. *Chemical Engineering Journal*, 355, 457-469.

Rodriguez, A., Rivera, F.F., Orozco, G., Carreño, G., Castañeda, F., (2018) Analysis of inlet and gap effect in hydrodynamics and mass transport performance of a multipurpose electrochemical reactor: CFD simulation and experimental validation. *Electrochimica Acta*. 282, 520-532.

Ruiz C., Willie S.A.R., Alvarado L.G., Rodríguez I. (2014) Remoción de Flúor usando Intercambio Iónico/ Electro regeneración vs Electrodeionización. *Revista Latinoamericana El Ambiente y las Ciencias*. Vol 6, No. 12. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (2014)

Santos, J.L.C., Geraldés, V., Velizarov, S., Crespo, J.G. (2010) Characterization of fluid dynamics and mass transfer in an electrochemical oxidation cell by experimental and CFD studies, *Chemical Engineering Journal*. 157, 379-392

Simon, G.P, *Ion Exchange Training Material*. Springer. 1991. New York, EUA. 224 p

Strathmann, H., (2004) *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Volume 9 (Membrane Science and Technology). Elsevier. EUA, 360 p

Spoor, P.B., Koene,L.,Janssen,L.J.J. (2002) Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electrodialysis cell, *Journal of Applied Electrochemistry* (32) 369-377.

Tanaka, Y. (2009). Electrodeionization, *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and applications* (págs. 473-460). Netherlands: Elsevier.

Vazquez Aranda A.I., Henquin, E.R., Rodriguez-Torres, I., Bisang, J.M., (2009) Ejemplo de la resolución de la distribución de potencial y corriente primarios por diferencias finitas para placas planas. Memorias del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de electroquímica.

Vazquez Aranda A.I., Henquin, E.R., Rodriguez-Torres, I., Bisang, J.M., (2012) Theoretical and experimental study of the primary current distribution in parallel-plate electrochemical reactors, *Journal of Chemical Education* (89), 163-167.

Versteeg, H.K. y Malalasekera, W., (1995) An introduction to computational fluid dynamics. The finite volume method. Longman Scientific & Technical, EUA, 257 p

Verbeek, H., Fürst, L., & Neumeister, H. (1998). Digital Simulation of an Electrodeionization Process, *Computers Chemical Engineering*, (22), S913-S916.

Wang, J., Li, T., Zhou, M., Li, X., Yu, J. (2015) Characterization of hydrodynamics and mass transfer in two types of tubular electrochemical reactors, *Electrochimica Acta*. 173, 698-704

Wood, J., Gifford, J., Arba, J., Shaw, M. (2010) Production of ultrapure water by continuous electrodeionization, *Desalination* 250, 973-980

World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1. Geneva, 1993 (Second edition)

Zaheri, P., Davarkhah, R. (2017) Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (5) 4064-4068.

Zuo, H., Chen, L., Kong, M., Qiu, L., Wu, P., Yang, Y., Chen, K., (2018) Toxic effects of fluoride on organisms. *Life Sciences*, 198, 18-24.

ANEXO 1. Tutorial del proceso de simulación

El presente anexo contiene el procedimiento detallado para la simulación del proceso de electrodeionización usando COMSOL Multiphysics 5.2a, cuyos resultados se presentan en este trabajo de tesis.

El primer paso es la creación de un plano de trabajo en $z=0$ para iniciar el trazado de la geometría (Figura A1)

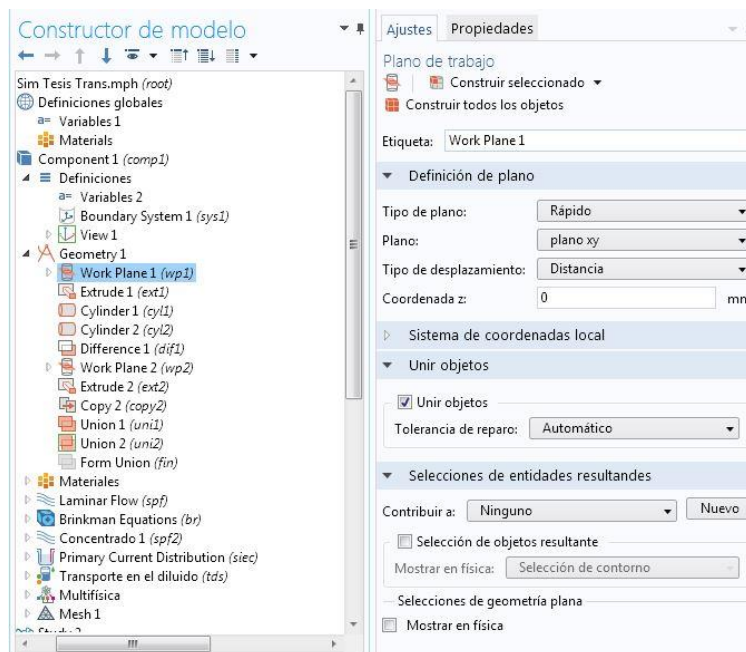


Figura A1. Trazado de la geometría en 3 dimensiones

Se inicio con el trazado de la geometría en 3 dimensiones, estableciendo la coordenada 0,0,0 en la esquina inferior izquierda del compartimento de concentrado y partiendo de ese punto se trazaron dos rectángulos de 40 x 80 mm con las esquinas redondeadas. Ambos rectángulos tienen un espesor de 6 mm. Posteriormente se lleva a cabo una operación booleana para copiar el rectángulo desplazándolo 6 mm con respecto al eje z, de esta forma quedan los dos compartimentos trazados (Figura A2)

Los tubos de alimentación y descarga se trazaron a 1 mm del borde inferior y superior y centrados en la cara lateral del compartimento correspondiente (Figura A3)

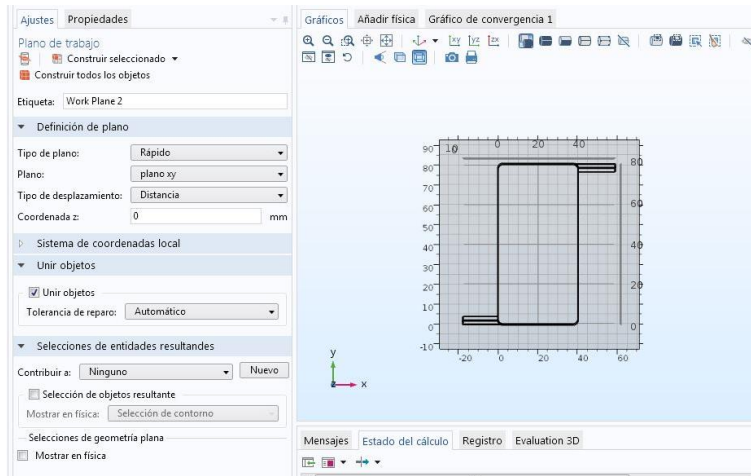


Figura A2. Trazado de los compartimentos.

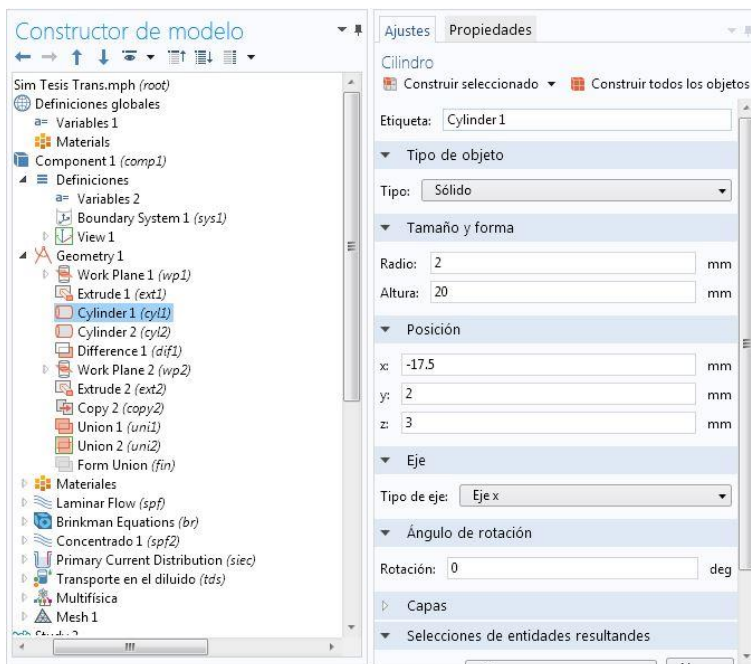


Figura A3. Trazado de los tubos de alimentación y descarga

Una vez trazada la geometría en 3 dimensiones, se declararon las zonas de alimentación, descarga, paredes, membranas y superficies correspondientes a los electrodos.

Una vez declaradas todas las zonas pertinentes, se cargaron los materiales, en este caso, solamente se usó agua a 25°C. (Figura A4)

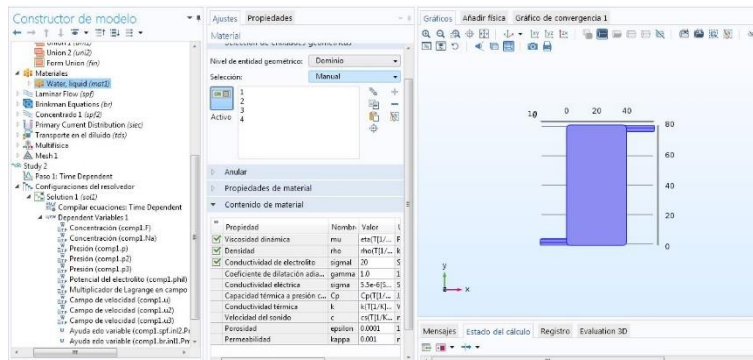


Figura A4. Materiales

Para la simulación de la hidrodinámica se utilizaron los módulos de flujo Laminar y de Flujo en Medio Poroso (Brinkman).

Para el compartimento de concentrado, que consta de una sola pieza (tubo de entrada, compartimento y salida) se declaró todo como flujo laminar (Figura A5). Para el compartimento de Diluido se declaró flujo laminar en los tubos de alimentación y descarga y el compartimento se declaró medio poroso y se resolverán las ecuaciones de Brinkman en esta zona (Figura A6).

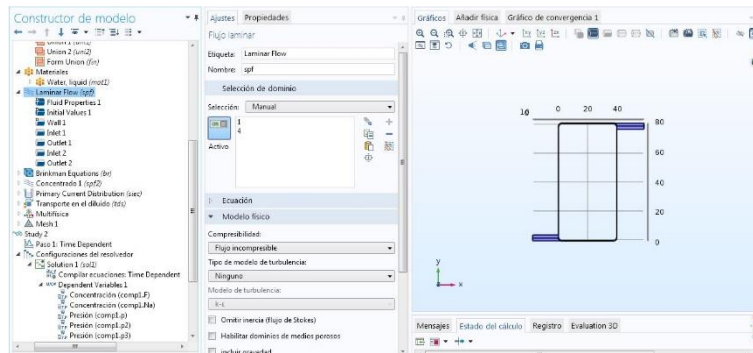


Figura A5. Módulo Laminar en el Diluido

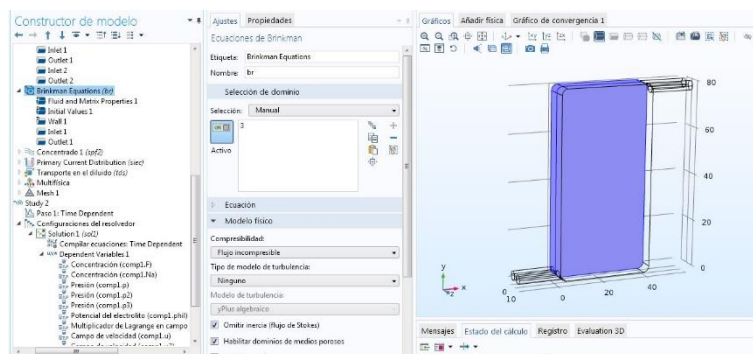


Figura A6. Módulo de Medio Poroso (Brinkman)

El flujo alimentado a los compartimentos es de 20 mL min^{-1} idéntico al alimentado en los experimentos.

La distribución de corriente y el potencial involucrados en la simulación se obtuvieron usando el módulo AC/DC imponiendo una diferencia de potencial de 30V en las zonas declaradas como superficie de electrodo. El potencial menor se impone en la superficie correspondiente al compartimento de diluido y el mayor, al correspondiente al concentrado (Figura A7)

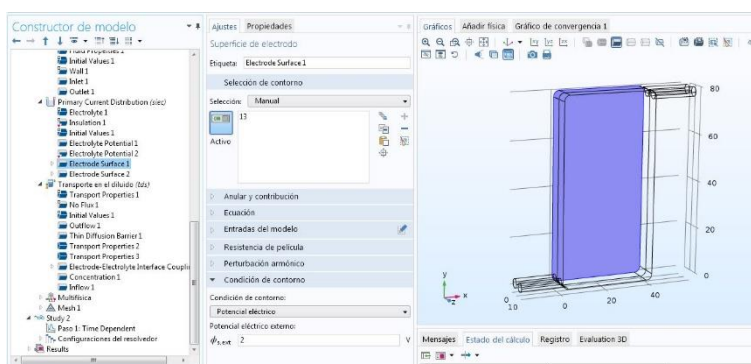


Figura A7. Módulo de Distribución de Corriente Primaria

Usando el módulo de Transporte de Especies Diluidas se simuló el transporte de las especies involucradas en el proceso (F^- y Na^+) así como sus concentraciones. Además, se necesita agregar el número de transporte, la carga y el coeficiente de difusión de las especies involucradas (Figura A8).

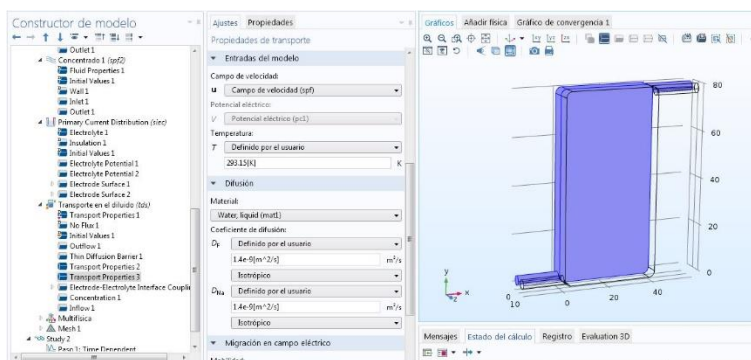


Figura A8. Módulo de Transporte de Especies Diluidas.

En este mismo módulo, se definen las propiedades de la membrana de intercambio iónico, en donde se declara el coeficiente de difusión de las especies en la membrana de intercambio

iónico, siendo esta la única propiedad que indicara el tipo de membrana que se está utilizando (aniónica o catiónica) (Figura A9).

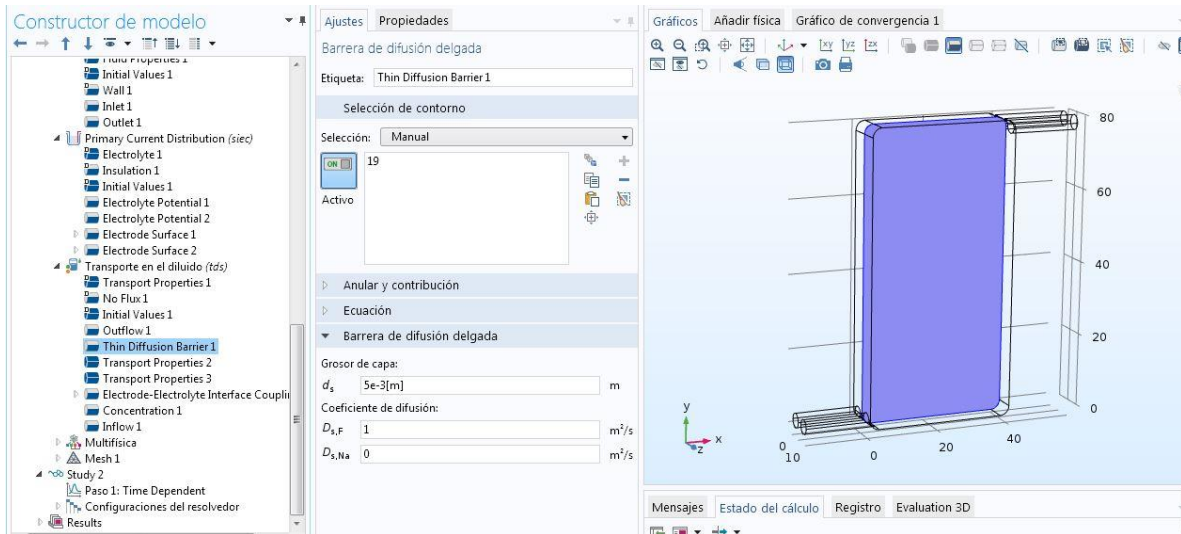


Figura A9. Propiedades de la Membrana de Intercambio iónico

Una vez cargadas todas las propiedades necesarias para llevar a cabo la simulación, se procedió al mallado, el cual lleva un refinamiento en los 2 cm inmediatos a la entrada y salida del compartimento de diluido y el tamaño de malla se definió de acuerdo con los modelos matemáticos a resolver (Figura A10)

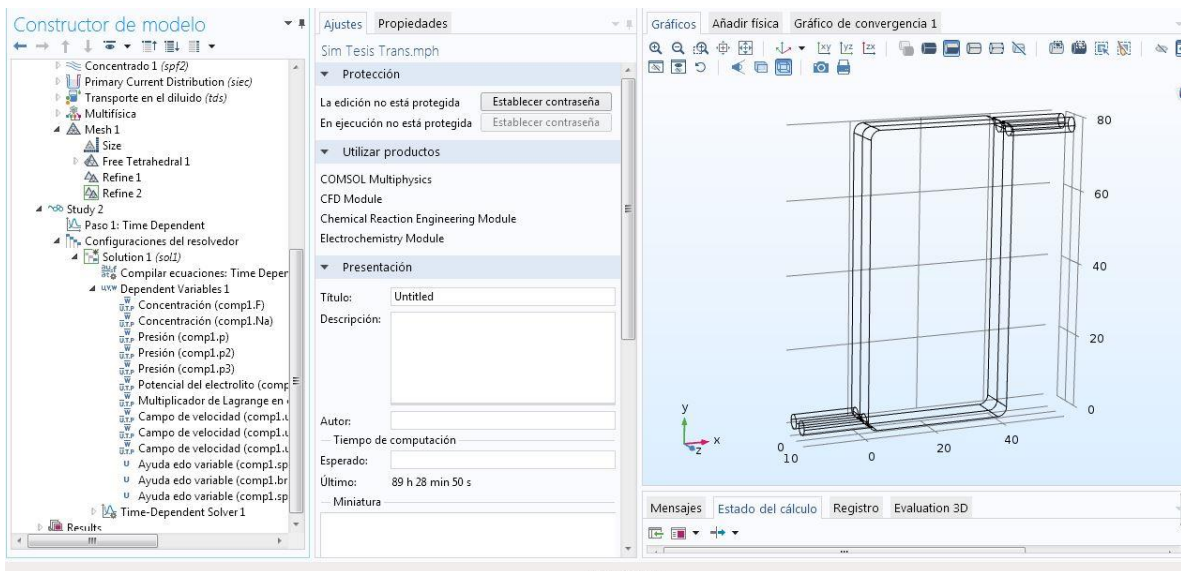


Figura A10. Árbol de proceso del estudio estacionario

Una vez configuradas todas las características, se llevó a cabo la simulación en estado estacionario, con una tolerancia relativa en los residuales de 0.001, lo cual está reportado como el mínimo de tolerancia aceptable que produce resultados precisos.

El software, irá adaptando en automático las características necesarias para que la simulación pueda convergir satisfactoriamente.