Modelación del transporte de cobre en la capa límite en una celda de electrodiálisis^(*)

J.P. Ibáñez*, A. Aracena*, J. Ipinza* y L. Cifuentes**

Resumen

Se ha desarrollado un modelo semi empírico que permite establecer el transporte de iones cúpricos a través de la capa límite de Nernst generada entre el seno del electrolito y la superficie de la membrana de una celda de electrodiálisis. El modelo, desarrollado a partir de ecuaciones fundamentales de flujo iónico, fue reducido a una expresión lineal que incorpora los números de transporte en la capa de Nernst (t_{BL}^+) y en la membrana (t_M^+). La condición crítica del modelo es que $t_{BL}^+ < 0,5 t_M^+$. El modelo desarrollado converge a los datos experimentales cuando t_{BL}^+ toma el valor de 0,02. El modelo propuesto fue validado con datos experimentales publicados previamente por los autores y da cuenta de la existencia de un gradiente de concentración lineal de cobre en la capa límite.

Palabras clave

Electrodiálisis. Número de transporte. Capa de Nernst. Flujo de iones de cobre. Modelo.

Modeling for copper transport within the boundary layer in an electrodialysis cell

Abstract

A semi empirical model was developed to characterize the transport of cupric ions within the Nernst layer generated between electrolyte bulk and the membrane surface in an electrodialysis cell. The model was derived from fundamental equations and was reduced to a linear expression incorporating the cupric ion transport number in the Nernst layer (t_{BL}^+) and in the membrane (t_M^+). The model critical condition is $t_{BL}^+ < 0.5 t_M^+$. The model correctly fits the experimental data when t_{BL}^+ is 0.02. The model was validated with experimental results previously published by the authors and it accounts for a linear concentration gradient within the Nernst layer.

Keywords

Electrodialysis. Transport number. Nernst layer. Copper ions flux. Model.

1. INTRODUCCIÓN

La electrodiálisis es una técnica moderna de amplio uso en una variedad de procesos productivos. Esta técnica, permite transportar, separar y concentrar iones según su carga, mediante el empleo de membranas catión y anión-selectivas en un campo eléctrico.

Las técnicas de electrodiálisis presentan una amplia variedad de aplicaciones en diversos campos que incluyen la industria química y de alimentos^[1], la recuperación de agua y metales en la industria de electroplateado^[2 y 3] y la separación y concentración de metales y contaminantes en hidrometalurgia^[4]. A modo de ejemplo, la electro-

diálisis se utiliza en el tratamiento de efluentes de plantas de electroobtención de zinc^[5], desde los cuales se ha removido cloruro, fluoruro, talio, sodio y potasio^[6]. Además, se ha aplicado el uso de esta tecnología en el procesamiento de tungsteno, logrando convertir politungstanoato de amonio a metatungstanoato de amonio^[7]. También, se conoce la conversión de tungstanoato de sodio a ácido tungstánico^[8] recuperando, además, un licor fuertemente cáustico que es reciclado a la etapa de lixiviación del mineral de tungsteno. Se ha utilizado en la recuperación de níquel y cobre desde efluentes cianurados^[5, 9-11]. Además, esta tecnología se ha revelado como medio de purificación en el procesamiento de trióxido de molibdeno de grado

(*) Trabajo recibido el día 12 de agosto de 2003 y aceptado en su forma final el día 23 de febrero de 2004.

(*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Arturo Prat, Av. Arturo Prat 2120, Iquique, Chile.

(**) Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Chile, Tupper 2069, Santiago, Chile.

técnico, donde la mayoría de las impurezas son catiónicas^[12-14]. La aplicación de la electrodiálisis a electrolitos cúpricos de características similares a las encontradas en electroobtención y electrorrefinación se está transformando en un tópico de creciente interés^[15-17].

La mayor parte del trabajo de investigación se ha concentrado en el comportamiento físico, químico y cinético de los iones durante su transporte a través de las membranas de intercambio iónico, así como en la respuesta de estas. Para anular el efecto controlante de la capa de Nernst o capa límite entre el electrolito y la superficie de la membrana, se asume una celda bien agitada. Sin embargo, aún en este caso, se produce una capa límite que puede llegar a 50 μm de espesor^[18]. El objetivo del presente trabajo es desarrollar un modelo semi empírico que permita representar el transporte de iones de cobre en la capa límite formada en una celda de electrodiálisis sin agitación.

2. TEORÍA

El transporte de iones para un sistema de electrodiálisis sin agitación se controla por dos aspectos^[19]: el primero, está relacionado con la concentración de los iones en la capa límite que se genera entre la membrana y el electrolito, es decir, la diferencia de concentración del ion en el seno del electrolito y la superficie de la membrana. El segundo aspecto está relacionado con la velocidad de acercamiento de los iones a la superficie de la membrana.

2.1. Flujo de iones de cobre en la capa límite

El transporte unidireccional de iones está representado por la ecuación modificada de Nernst-Planck^[19], que incorpora la difusión (ley de Fick) y la velocidad de los iones, acercándose a la membrana (transporte electrolítico), como muestra la ecuación (1).

$$J_i^+ = -D^+ \frac{dc_i}{dx} + t_{BL}^+ \frac{i}{F} \quad (1)$$

Por tanto, la expresión que representa el flujo de iones de cobre que cruzan la capa límite podría ser una relación lineal. En la figura 1 se esquematiza un perfil lineal de concentración a través de la capa límite. Considerando que el espesor de la capa límite permanece constante en el tiempo se puede establecer una relación lineal que represente

Figura 1. Representación esquemática del perfil de concentración a través de la capa límite en la dirección del flujo de iones de cobre. Condiciones de borde: $c = c_{SM}^+$ cuando $x = 0$; $c = c_0^+$ cuando $x = \delta$. MC = membrana de intercambio catiónico.

Figure 1. Schematic of the concentration gradient within the boundary layer in the direction of copper ions flux. Boundary conditions: $c = c_{SM}^+$ when $x = 0$; $c = c_0^+$ when $x = \delta$. MC = cation exchange membrane.

el flujo de iones de cobre a través de la capa límite de espesor δ , como muestra la ecuación (2).

$$J_{Cu}^+ = -D^+ \frac{c_0^+ - c_{SM}^+}{\delta} + t_{BL}^+ \frac{i}{F} \quad (2)$$

Sobre esta base, se supone que el sistema responde a un gradiente de concentración lineal en la capa límite de Nernst y se estudia su efecto en la predicción del flujo iónico.

La existencia de una diferencia de potencial durante la electrodiálisis hace que la permeabilidad de la membrana sea despreciable y, por tanto, el flujo de iones de cobre que pasa a través de la membrana es más rápido que el obtenido por la difusión de estos en la capa límite. Adicionalmente, debe indicarse que en la presente investigación, las membranas se acondicionan con el electrolito de trabajo, es decir, los grupos funcionales de las membranas están equilibrados con los contraiones catiónicos y aniónicos presentes en el electrolito de trabajo. En consecuencia, el proceso que gobierna el flujo de iones del sistema está determinado por el flujo de iones en la capa límite.

Debido a que la concentración de iones de cobre en la superficie de la membrana (c_{SM}^+) no se puede determinar experimentalmente, es necesario inferir esta información a partir de datos experimentales de concentración en el seno del electrolito.

2.2. Concentración en la capa límite

El gradiente de concentración generado en la capa límite se midió mediante voltametría de modulación hidrodinámica, con la aplicación de ultra micro electrodos (UME)^[20-22]. Sin embargo, esta técnica no se implementó para sistemas como el descrito, por lo que, experimentalmente, no es posible determinar el gradiente de concentración en la capa límite generada entre el seno de la solución y la superficie de la membrana. Por tal motivo, se deriva una expresión que relacione la concentración analítica en el seno del electrolito (c^+) y la concentración en la superficie de la membrana (c_{SM}^+). En este caso, y en concordancia con el análisis formulado por Kawate *et al.*^[23], se considera una relación lineal entre la concentración de cobre en el seno de la solución y la superficie de la membrana, como se esquematizó en la figura 1. Para el caso de la electrodialisis, esta relación lineal debe estar en función de la densidad de corriente. Considerando un equilibrio en la superficie de la membrana, entre los flujos de iones de cobre en la capa límite y en la membrana, la concentración de cobre en su superficie puede ser expresada por la ecuación (3). Esta expresión es similar a la derivada por Mulder^[24] para el caso de la polarización de la concentración en electrodialisis.

$$c_{SM}^+ = c_0^+ - \left[\frac{\delta (t_M^+ - t_{BL}^+)}{D^+ F} \right] (i) \quad (3)$$

Al incorporar la ecuación (3) en la ecuación (2) y desarrollar la nueva expresión, se obtiene la ecuación semi-empírica siguiente, que permite estimar la variación lineal del transporte de iones de cobre en la capa límite en función de la densidad de corriente:

$$J_{Cu}^+ = \frac{1}{F} (2t_{BL}^+ - t_M^+) i \quad (4)$$

De ese modo, la magnitud del flujo de iones está dada por:

$$|J_{Cu}^+| = \frac{1}{F} |2t_{BL}^+ - t_M^+| i \quad (5)$$

De acuerdo a la ecuación (5) se tienen las siguientes condiciones límites:

- Si $i = 0$, entonces $J_{Cu}^+ = 0$, condición trivial del sistema.

- Si $t_M^+ = 2t_{BL}^+$, entonces, $J_i^+ = 0$, $\forall i \in R^+$. Esta condición manifiesta que el sistema está perfectamente mezclado, de manera que, $\delta=0$. Esto contradice la situación que se está modelando.
- Si $2t_{BL}^+ > t_M^+$, es decir, $t_{BL}^+ < \frac{1}{2} t_M^+$, entonces, el flujo de iones de cobre transitaría en la dirección opuesta a la del planteamiento inicial, desde la membrana hacia el seno de la solución, situación que no tiene sentido físico.
- Si $2t_{BL}^+ < t_M^+$, es decir, $t_{BL}^+ < \frac{1}{2} t_M^+$, entonces, se cumplen las condiciones iniciales del problema modelado.

Por tanto, el sistema modelado se rige por la ecuación (5), sujeto a la condición siguiente:

$$t_{BL}^+ < \frac{1}{2} t_M^+ \quad (6)$$

3. EXPERIMENTACIÓN

Se electrodializó el electrolito de trabajo (10 g/l de Cu, 1 g/l de As y 50 g/l H_2SO_4) a distintas densidades de corriente (80, 165, 265 y 300 A/m²), durante 3 h, a temperatura ambiente ($26 \pm 1^\circ C$). Las membranas usadas fueron Ionac MC-3470 y MA-7500, catiónica y aniónica, respectivamente, de Sybron (USA), cuyas características están disponibles en Internet^[25]. Estas, se acondicionaron con el electrolito de trabajo, por 24 h, para intercambiar los iones de sodio y cloro presentes en las membranas al momento de recibirse, por iones de cobre y sulfato. Luego, se lavaron con agua destilada para remover el exceso de electrolito. El área expuesta de las membranas fue de 6×6 cm², la separación entre ellas es de 1,3 cm. Los electrodos tienen la misma área aparente que las membranas; el cátodo se fabricó de acero inoxidable 316 y, el ánodo, de plomo. Este, fue anodizado en una solución de sulfato de cobalto (150 g/l H_2SO_4 con 0,1 g/l de Co), durante 1 h, a 50 A/m² para mejorar su resistencia a la corrosión. El arreglo experimental empleado se muestra en la figura 2. Otros detalles del sistema experimental usado se encuentran en publicaciones anteriores^[17].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales se resumen en la figura 3, donde se presenta el contenido de cobre en

Figura 2. Esquema de la celda de electrodiálisis empleada. Contenido de compartimentos: anolito (A), concentrado aniónico (CA), solución de trabajo (CT), concentrado catiónico (CC) y catolito (C). Membranas: aniónica (MA) y catiónica (MC). Electrodo: ánodo (+) y cátodo (-). Los flujos catiónicos y aniónicos migran hacia el cátodo y ánodo, respectivamente.

Figure 2. Schematic representation of the electrodiálisis cell. Compartment content: anolyte (A), anion concentrate (CA), working solution (CT), cation concentrate (CC) and catholyte (C). Membranes: anion exchange (MA) and cation exchange (MC). Electrodes: anode (+) and cathode (-). Cations and anions migrate toward the cathode and anode, respectively.

Figura 3. Contenido de cobre (mmol) en el electrolito de trabajo en función del tiempo (h) a distintas densidades de corriente.

Figure 3. Copper content (mmol) in the working electrolyte as a function of time (h) at various current densities.

el electrolito de trabajo, en función del tiempo para las distintas densidades de corriente investigadas.

Esta figura muestra la típica cinética lineal de disminución de cobre en el electrolito de trabajo. La disminución del contenido de cobre en el electrolito de trabajo se debe a la diferencia de potencial que actúa como fuerza motriz para que los iones se transporten hacia el cátodo. Es decir, los iones de cobre pasan desde el compartimento de

trabajo (CT) hacia el compartimento catiónico (CC), a través de la membrana catiónica. Puesto que el transporte de cobre se debe a la diferencia de potencial, el aumento de la densidad de corriente produce un incremento del transporte de iones como se observa en la figura 3.

Para efectos de este estudio se consideran como parámetros: el coeficiente de difusión para el cobre, D^+ , con un valor de $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [28], el espesor de la capa límite, δ , con un valor de 10^{-4} m , el área transversal al flujo de iones de cobre, A_T , cuyo valor es de $3,6 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, y la constante de Faraday, F , de valor 96.500 C/mol . El número de transporte de la membrana, t_M^+ , se determinó en 0,1, mediante la metodología de Hittorf para el electrolito de trabajo. La concentración inicial en el seno de la solución, c_0^+ , fue de $0,16 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, en cada experimento. Finalmente, el número de transporte en la capa límite, t_{BL}^+ , que no se puede determinar experimentalmente, correspondió a una variable de entrada o función de forzamiento del modelo, ya que es la variable que fuerza el cambio en el flujo de iones de cobre. El flujo de iones de cobre, variable de salida del modelo, responde a la función de forzamiento.

El modelo se define al encontrar el número de transporte en la capa límite que se ajusta a los datos experimentales, como muestra la figura 4, flujo de iones de cobre a través de la capa límite en función de la densidad de corriente para varios valores de t_{BL}^+ . El flujo de iones de cobre determinado experimentalmente fue evaluado por la ecuación

Figura 4. Flujo de iones de cobre modelado a través de la capa límite en función de la densidad de corriente a diferentes valores de t_{BL}^+ . Los círculos corresponden a las mediciones experimentales determinadas por la ecuación (7).

Figure 4. Modelled copper ion flux through the boundary layer as function of current density at various t_{BL}^+ values. Open circles show experimental values computed by equation (7).

$$J_{Cu}^+ = \frac{\Delta C_{Cu}}{tA_T} \quad (7)$$

La figura muestra que el modelo semi-empírico planteado para describir el flujo de iones de cobre a través de la capa límite, ajusta los datos experimentales cuando el número de transporte en la capa límite es de 0,02. La figura 4, además, muestra que, pequeñas variaciones en el valor de t_{BL}^+ producen una significativa variación en el flujo de cobre. Este resultado muestra la importante dependencia del flujo de iones de cobre con respecto al número de transporte en la capa límite.

La figura 4 también muestra que, al aumentar el número de transporte en la capa límite disminuye el flujo de iones de cobre en ella. Como t_{BL}^+ es directamente proporcional al flujo de iones de cobre en la capa límite, al aumentar el valor de t_{BL}^+ , la pendiente del perfil de concentración en esta capa disminuye. El valor máximo que puede alcanzar t_{BL}^+ es el de t_M^+ , con lo cual el espesor de la capa límite disminuye a tal extremo que la concentración de cobre en la superficie de la membrana se iguala a la concentración de cobre en el seno del electrolito. Es decir, en esta condición, el flujo de iones de cobre se anula, como lo muestra la figura 4.

La figura 5 muestra la validación del modelo planteado por la ecuación (5). Se emplean datos encontrados por los autores^[17] a 150 y 225 A/m². Las condiciones experimentales que generaron dichos datos corresponden a las empleadas en el presente estudio. La figura muestra una buena correla-

Figura 5. Validación del modelo del flujo de iones de cobre a través de la capa límite en función de la densidad de corriente para datos reportados por Ibáñez et al.^[17].

Figure 5. Validation of the semi empirical model of copper flux ion through the boundary layer as a function of current density. Solid square are experimental data published by Ibáñez et al.^[17].

ción entre el modelo y los datos experimentales, lo que valida el modelo propuesto.

El punto de coordenada (0,0) evidencia que, a densidades de corriente extremadamente bajas, el flujo de iones de cobre tiende a cero, poniendo de manifiesto que la fuente impulsora controlante del proceso es la densidad de corriente y no el gradiente de concentración (despreciable, cuando $i = 0$). Lo anterior, valida la extrapolación del modelo en el rango inferior a 150 A/m². Se espera que este comportamiento lineal se mantenga, al menos, hasta los 300 A/m², debido a que es improbable un cambio de conducta del sistema estudiado. La tendencia, linealmente creciente, se mantendría hasta que se produzca el fenómeno de polarización por concentración.

Cabe hacer notar que, en celdas de electrodiálisis bien agitadas, también se genera una delgada capa sin agitar entre la superficie de la membrana y la solución^[18]. El efecto de esta delgada capa límite se suele despreciar por simplicidad y se modela el sistema en función del flujo de iones a través de la membrana^[26 y 27]. El presente estudio, sin embargo, muestra el importante rol de la capa límite durante la electrodiálisis.

El modelo semi-empírico desarrollado permite relacionar el flujo de iones de cobre en la capa límite como una función de los números de transporte. En consecuencia, para un flujo determinado y un valor medido de t_M^+ , es posible evaluar el valor de t_{BL}^+ .

5. CONCLUSIONES

Se ha establecido un modelo semi empírico para el transporte de iones de cobre a través de la capa límite que se forma entre el seno del electrolito de trabajo y la superficie de la membrana durante la operación de una celda de electrodiálisis sin agitación.

Este modelo indica que si no existe una densidad de corriente aplicada al sistema, el flujo de iones de cobre desde el seno del electrolito hacia la superficie de la membrana se hace igual a cero. Esto, se corrobora debido a la falta de movimiento de los iones, causado por la ausencia de una fuerza motriz en dirección a la membrana.

Para que el modelo reproduzca el fenómeno de transporte en la capa límite, se debe cumplir que $t_{BL}^+ < 0,5 t_M^+$. Esta condición asegura el transporte de los iones cúpricos desde el seno de la solución hacia la superficie de la membrana.

Se demuestra que un perfil lineal de concentración a lo largo del espesor de la capa límite, que

fue la hipótesis inicial, ajusta adecuadamente los valores experimentales y es consistente cuando se evalúa con datos experimentales de estudios previos.

Asimismo, se observa que tanto el coeficiente de difusión como el espesor de la capa límite afectan al flujo a través de su influencia sobre t_{BL}^+ y t_M^+ .

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT, Chile) mediante el proyecto FONDECYT 3.000.059/2000.

REFERENCIAS

- [1] W.A. MCRAE, *Desalination Technology Developments and Practice*, A. Porteous (Ed.), Applied Science, London, 1982, pp. 249-264.
- [2] E. KORNGOLD, K. KOCK and H. STRATHMANN, *Desalination* 24 (1978) 129.
- [3] G. FISHER, *Metalloberfläche* 43 (1989) 309-313.
- [4] T. SATA; *Metallurgy* 89, IMM, London (1989) 977-1001.
- [5] R. AUDINOS, *Separation and Purification Technology*, N.N. Li and J.M. Carlo (Eds.), 1992.
- [6] D.L. BALL and D.A.D. BOATENG, *Europ. Pat. Appl.* EP 0247713 A1, 1987.
- [7] D.E. COLLIER, C.J. COUCH and D.N. HINGLE, *Hydrometallurgy* 81 (1981).
- [8] K. VADASDI, R. OLAH, L. SZILASSY and A. JESZENSKY, *11th Int. Plansee Seminar*, Vol. 1, Processing, 1985.
- [9] E. TOURNEUX, *Colloque Galvano-Organo-Cetim*, Senlis, 1982.
- [10] A. BONIN, *Report AIF-SRTI*, SODETEG, Bucarest, 1981.
- [11] S.B. TUWINER, *US Pat.* 3,674,667 (1972); *US Pat.* 3,806,436, 1974.
- [12] J.W. CAMPBELL and C.J. COUCH, *UK Pat. Appl.* GB 2 073 780 A, 1981.
- [13] J. GAL, J. CHIAPELLO, M. PERRAULT and E. TOURNEUX, *Patents* Fr 68 00 072, 1986, US 4,713,156, CD 526 598, Eur 86 202238 9.
- [14] D. FLETT, *Hydrometallurgy* 30 (1992) 327-344.
- [15] L. CIFUENTES, G. CRISOSTOMO, J.P. IBÁÑEZ, J.M. CASAS, F. ALVAREZ, and G. CIFUENTES, *J. Membr. Sci.* 207 (2002) 1-16.
- [16] J.P. IBÁÑEZ, C. GUTIÉRREZ, and L. CIFUENTES, *Proc. Yazawa Int. Symp.*, Vol. III, F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi, and H.Y. Sohn (Eds), Pub. by TMS, San Diego, USA, pp. 117-125

- [17] J.P. IBÁÑEZ and L. CIFUENTES, accepted for publication in *Can. Met. Quart.* (2004)
- [18] R. BAKER, *Membrane Technology and Applications*, 1^a Edition, McGraw-Hill, USA, 2000, pp. 373-402.
- [19] J.O'M. BOCKRIS and A.K.N. REDDY, *Electroquímica Moderna*, 1^a edición, Editorial Reverte S.A., 1978, pp. 421-424.
- [20] J.V. MACPHERSON and P.R. UNWIN, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2.939-2.944.
- [21] J.V. MACPHERSON and P.R. UNWIN, *Anal. Chem.* 71 (1999) 4.642-4.648.
- [22] A.L. BARKER, M. GONSALVES, J.V. MACPHERSON, C.J. SLEVIN and P.R. UNWIN, *Analy. Chim. Acta* 385 (1999) 223-240.
- [23] H. KAWATE, K. TSUZURA Y H. SHIMIZU, *Ion Exchangers*, 1st Edition, Konrad Dorfner (Ed.), USA, 1991, pp. 630-631
- [24] M. MULDER, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, USA, 2000, pp. 442-443
- [25] Sitio Web: <http://www.ionexchange.com>
- [26] T. OKADA, G. XIE and M. MEEG, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2.141-2.155
- [27] T. OKADA, S. MOLLER-HOLST, O. GORSETH and S. KJELSTRUP, Jr *Electroanalytical Chem.* 442 (1998) 137-145.
- [28] J.M. CASAS, F. ÁLVAREZ y L. CIFUENTES, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 6.233-6.234.

Nomenclatura

A_T	Area transversal al flujo de iones de cobre (m^2)
t	Tiempo (s)
ΔC_{Cu}	Diferencia entre las concentraciones analíticas iniciales y finales de Cu (mmol/l)
c_{SM}^+	Concentración de cobre en la superficie de la membrana (mmol/l)
c_0^+	Concentración inicial de cobre en el seno del electrolito (mmol/l)
D^+	Difusividad del cobre en la capa límite (m^2/s)
F	Constante de Faraday (C/mol)
I	Intensidad de corriente (A)
i	Densidad de corriente (A/m^2)
J_{Cu}^+	Flujo de iones de cobre (mmoles/s/ m^2)
t_M^+	Número de transporte en la membrana (adimensional)
t_{BL}^+	Número de transporte en la capa límite (adimensional)
δ	Espesor de la capa límite (m)