REVISTA DE METALURGIA, 48 (1)

ENERO-FEBRERO, 24-32, 2012 ISSN: 0034-8570 eISSN: 1988-4222

doi: 10.3989/revmetalm.1124

# Modelado del transporte de As (V) en la capa de Nernst de una celda electro dialítica<sup>(·)</sup>

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

#### Resumen

Se describe el transporte de oxianiones de As (V) a través de la capa límite generada entre el seno de un electrólito ácido de As (V) y la superficie de una membrana de intercambio aniónico durante un proceso discontinuo de electro diálisis sin agitación, para lo cual se adaptó un modelo desarrollado para describir el transporte catiónico de Cu (II) en la capa de Nernst bajo las mismas condiciones hidrodinámicas y de potencial eléctrico. El flujo de oxianiones se describe en términos de la diferencia entre el número de transporte de los oxianiones de As (V) en la capa límite (modelado) y en la membrana en función de la densidad de corriente aplicada. El modelo converge a los datos experimentales cuando el número de transporte en la capa límite es de  $1.5 \times 10^{-4}$  y  $1.5 \times 10^{-5}$  para electrólitos de As (V)- $H_2SO_4$  y As (V)-Cu (II)- $H_2SO_4$ , respectivamente. La validación del modelo se realizó con datos publicados de transporte de As (V).

Palabras clave

Electro diálisis; Oxianiones de arsénico; Número de transporte; Capa de Nernst; Flujo de iones de arsénico; Modelo.

## Modeled transport of As (V) in the Nernst layer of an electro dialysis cell

**Abstract** 

The transport of As (V) oxianions was modeled through the boundary layer generated between the bulk of an acidic As (V) electrolyte and the surface of an anionic exchange membrane during a batch electro dialysis process without agitation. The model was adapted from one developed for the transport of Cu (II) ions in the Nernst layer under the same hydrodynamic and electric conditions. The model shows the flux of oxianions in terms of the difference between the transport number of As (V) in the boundary layer and in the membrane as a function of the current density. The model approaches to the experimental data when the transport number in the boundary layer is  $1.5\times10^{-4}$  and  $1.5\times10^{-5}$  for As (V)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and As (V)-Cu (II)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolytes, respectively. The validation of the model was made with published data of As (V) transport.

Keywords

Electro dialysis; Oxianions of arsenic; Transport number; Nernst layer; Arsenic ions flux; Model.

### 1. INTRODUCCIÓN

El proceso de electro diálisis está basado en la transferencia másica selectiva de iones a través de membranas de intercambio iónico producida por un campo eléctrico externo ortogonal a ellas. Este proceso se ha utilizado para diferentes aplicaciones que abarcan desde la recuperación de agua hasta el tratamiento de distintos efluentes<sup>[1-10]</sup>. En diferentes trabajos<sup>[11-16]</sup> se ha indicado el potencial uso de la electro diálisis en la separación y concentración de las especies de Cu (II) y As (V) en soluciones de ácido sulfúrico.

En los últimos años, ha existido un interesante desarrollo sobre modelos matemáticos y empíricos

que explican el transporte catiónico de especies a través de una membrana de intercambio catiónico L. Picincu, A. Chapotot, *et. al*<sup>[17 y 18]</sup> y en la capa límite generada entre la superficie de la membrana y el seno de una solución<sup>[19]</sup>, sin embargo, el transporte aniónico está significativamente menos desarrollado. El objetivo de este trabajo es modelar el flujo de oxianiones de As (V) a través de la capa límite generada entre una membrana de intercambio aniónico y el seno de un electrólito ácido de arsénico en presencia y ausencia de cobre, durante un proceso discontinuo de electro diálisis sin agitación, a partir de datos de concentración medidos en el seno del electrólito. Además, se analiza la influencia de las

<sup>(1)</sup> Trabajo recibido el día 29 de abril de 2011 y aceptado en su forma final el día 14 de noviembre de 2011.

<sup>\*</sup> Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Técnica Federico Santa María, Avda. España 1680, Valparaíso, Chile.

<sup>\*\*</sup> Escuela de Ingeniería Química, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, General Cruz 74, Valparaíso, Chile.

<sup>\*\*\*</sup> Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Chile, Avda. Tupper 2069, Santiago, Chile.

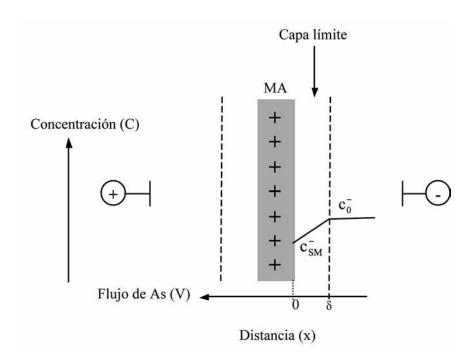
especies de azufre y cobre sobre el transporte de los oxianiones de As (V) en la capa límite. La modelación del flujo de oxianiones de As (V) se logró mediante la modificación de un modelo semi-empírico desarrollado para el transporte catiónico de Cu (II) [19] a través de la capa límite formada entre una membrana de intercambio catiónico y el seno de una solución ácida, bajo las mismas condiciones hidrodinámicas y de potencial eléctrico.

### 2. TEORÍA

En la modelación de procesos electro dialíticos se agita la solución para minimizar el espesor de la capa límite formada entre el seno del electrólito y la superficie de la membrana<sup>[17,20 y 21]</sup>. Sin embargo, esta capa permanece presente y a pesar de ello se suele despreciar su efecto sobre el transporte iónico, dejando el modelado del sistema en función del flujo de iones a través de la membrana. En este estudio se muestra la importancia de la capa límite sobre el transporte de oxianiones de As (V) durante un proceso de elec-

trodiálisis. En un artículo anterior<sup>[19]</sup> se estableció que el flujo de iones cúpricos durante un proceso de separación electro dialítica sin agitación estaba gobernado por el flujo de iones a través de la capa límite y no en la membrana. El esquema de la figura 1 muestra el perfil de la concentración de arsénico pentavalente en la capa límite en función de la dirección del transporte aniónico cuando se aplica un campo eléctrico externo.

Los mecanismos que sustentan el modelo del transporte de iones a través de la capa límite corresponden a difusión que da cuenta de la concentración de los iones en la capa límite membrana-electrólito y a migración que da cuenta de la velocidad de acercamiento de los iones a la superficie de la membrana por la acción del campo eléctrico<sup>[22]</sup>. Se ha publicado que en electrodiálisis el transporte de iones cúpricos a través de la capa límite puede considerarse lineal<sup>[19]</sup>, el cual puede ser adecuadamente representado por la ecuación modificada de Nernst-Planck<sup>[22]</sup>, ecuación (1). Esta ecuación incorpora la difusión y la velocidad de los iones acercándose a la membrana, ambos mecanismos definen el transporte de iones.



**Figura 1.** Esquema del perfil de concentración a través de la capa de Nernst en la dirección del transporte aniónico para el flujo de As (V). Condiciones de contorno:  $c = c_{SM}^-$  cuando x = 0;  $c = c_0^-$  cuando  $x = \delta$  MA = membrana de intercambio aniónico.

Figure 1. Schematic representation of the concentration gradient through the Nernst layer in the direction of the anionic transport for the flow of As (V). Boundary conditions:  $c = c_{SM}^-$  when x = 0;  $c = c_0^-$  when  $x = \delta$ . MA = anionic exchange membrana.

$$J_{i} = -D \frac{dc_{i}}{dx} + t_{CL} \frac{i}{F}$$
 (1)

Donde  $J_i$  corresponde al flujo de masa de iones i, D representa la difusividad del ion i,  $dc_i/dx$  indica el gradiente de concentración del ion i en la dirección x,  $t_{CL}$  es el número de transporte en la capa límite, i es la densidad de corriente y F es la constante de Faraday.

En los últimos años se han desarrollado tecnologías que permiten medir el gradiente de concentración en la capa límite<sup>[23-25]</sup> generada en distintas condiciones, sin embargo, estas no se han aplicado a sistemas como el empleado en este trabajo. Por lo tanto, no es posible determinar experimentalmente el gradiente de concentración en la capa de Nernst formado entre la superficie de la membrana y el seno de una solución. Como una alternativa a esta situación se derivó una expresión que relaciona la concentración analítica de As (V) en el seno del electrólito  $(c_0^-)$  y en la superficie de la membrana  $(c_{SM}^-)$ . Esta ecuación está basada en los análisis de Kawate et al. [26] y Mulder [27], que permite establecer una relación lineal para cuantificar la concentración de iones de As (V) en la superficie de la membrana, según la ecuación (2):

$$c_{(SM)}^{-} = c_{o}^{-} - \frac{\delta (t_{M}^{-} - t_{CL}^{-})}{D F} (i)$$
 (2)

Donde  $\delta$  es el espesor de la capa límite (m),  $t_M^-$  y  $t_{CL}^-$ son los números de transporte aniónico en la membrana y en la capa límite, respectivamente, D es la

difusividad del arsénico en la capa límite ( $m^2/s$ ), F es la constante de Faraday (C/mol) e i es la densidad de corriente ( $A/m^2$ ).

La ecuación (2) cuantifica la concentración de los oxianiones de As (V) en la superficie de la membrana en función de la concentración en el seno de la solución y la densidad de corriente aplicada.

Al incorporar la ecuación (2) en la ecuación (1) y desarrollar la nueva expresión, se obtiene una ecuación semi-empírica que permite establecer la magnitud del flujo lineal de iones de As (V) que pasan a través de la capa límite formada entre el electrólito ácido de As (V) y la superficie de la membrana de intercambio aniónico ecuación (3):

$$|J_{i}| = \frac{1}{F} |2t_{CL}^{-} - t_{M}^{-}| i$$
 (3)

donde  $|J_i|$  es el flujo de masa absoluto de iones (moles/s/m²). Para que la expresión anterior tenga sentido físico, la condición restrictiva es que  $t_{CL}^- < \frac{1}{2}$   $t_{M}^-$ , con lo cual se cumple que el flujo de aniones de As (V) se transporta a través de la capa límite hacia la superficie de la membrana por la acción del campo eléctrico.

### 3. EXPERIMENTACIÓN

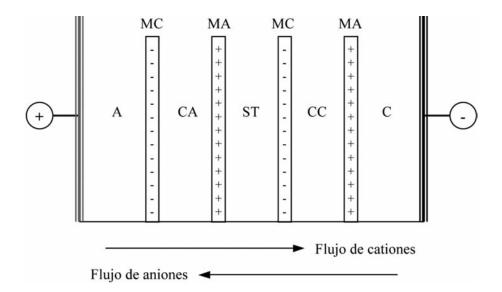
Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se emplearon electrolitos ácidos de As (V) con y sin Cu (II). Los electrólitos se formaron por la disolución de un estándar (1.000 mg/l) para Espectroscopía de Absorción Atómica de As (V)

**Tabla I.** Características principales de las membranas de intercambio iónico usadas

Table I. Principal characteristics of the used ion exchange membranes

Características	MC-3470	MA-7500
Tipo de membrana	Catiónica	Aniónica
Permeoselectividad, 0,5 N NaCl/1,0 N NaCl	96 %	99 %
Resistencia eléctrica, ohm-cm <sup>2</sup> , A.C.		
0,1 N NaCl	25	30
1,0 N NaCl	10	10
Estabilidad térmica	≤ 80 °C	≤ 80 °C
Capacidad de intercambio, meq/g	1,4	1,1
Permeabilidad al agua, mL/h/ft²/psi	< 25	< 50
Espesor de la membrana, mm	15	18

Otras características se encuentran en referencia<sup>[28]</sup>.



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

Figure 2. Schematic representation of the electrodialysis cell. Compartments: anolyte (A), anion concentrate (CA), working solution (ST), 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.

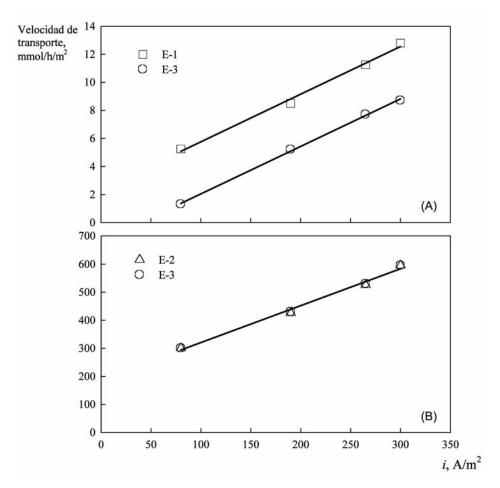
en una matriz de ácido sulfúrico. El cobre se agregó como sulfato de cobre penta hidratado (CuSO<sub>4</sub>5H<sub>2</sub>O). Se electro dializaron los siguientes electrólitos de trabajo: E-1 = 1 g/l As (V) - 50 g/l  $H_2SO_4$ , E-2 = 10 g/l Cu (II) - 50 g/l  $H_2SO_4$  y  $E-3 = 10 \text{ g/l Cu (II)} - 1 \text{ g/l As (V)} - 50 \text{ g/l } \tilde{H}_2SO_4$ . Estas concentraciones de ácido, cobre y arsénico son similares a las encontradas en las purgas diluidas a ¼ de plantas de electro refinación de cobre<sup>[12]</sup>. La electro diálisis se realizó a distintas densidades de corriente (80, 190, 265 y 300 A/m<sup>2</sup>) durante 3 h a una temperatura de 26±1 °C. Las membranas de intercambio iónico utilizadas fueron las membranas Ionac catiónica (MC-3470) y aniónica (MA-7500), cuyas características relevantes se presentan en la tabla I. El área aparente de la membrana, área transversal al flujo de iones, fue de 6×6 cm<sup>2</sup>. La disposición experimental de la celda electrodialítica se encuentra esquematizada en la figura 2. Mavores detalles del sistema experimental y de los procedimientos han sido publicados con anterioridad<sup>[12-14 y 19]</sup>.

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Cinética de transporte iónico

Los principales resultados experimentales se resumen en la figura 3, velocidad de transporte de arsénico (A) y cobre (B) para los diferentes electrólitos de trabajo en función de la densidad de corriente aplicada para un tiempo de 3 h.

En esta figura se observa que la velocidad de transporte de los oxianiones de arsénico pentavalente (Fig. 3 (A)), desde la solución de trabajo (ST) hacia el compartimento aniónico (CA), y de los cationes de cobre (Fig. 3 (B)), desde ST hacia el compartimento catiónico (CC), aumenta linealmente con la densidad de corriente aplicada. Este comportamiento lineal de la velocidad de transporte con *i* es característica de los procesos electro dialíticos<sup>[11-14]</sup>. El aumento del contenido de As (V) y Cu (II), en el compartimento aniónico y catiónico, respectivamente, se debe a la diferencia de potencial aplicado



**Figura 3.** Velocidad de transporte de arsénico y cobre (A) y (B), respectivamente, como función de la densidad de corriente aplicada después de 3 h.

**E-1:** 1 g/l As(V) - 50 g/l  $H_2SO_4$ ; **E-2:** 10 g/l Cu(II) - 50 g/l  $H_2SO_4$ ; **E-3:** 1 g/l As(V) - 10 g/l Cu(II) - 50 g/l  $H_2SO_4$ 

Figure 3. Transport rate of arsenic and copper (A) and (B), respectively, as a function of applied current density after 3 h. **E-1:** 1 g/l As(V) - 50 g/l  $H_2SO_4$ ; **E-2:** 10 g/l Cu(II) - 50 g/l  $H_2SO_4$ ; **E-3:** 1 g/l As(V) - 10 g/l Cu(II) - 50 g/l  $H_2SO_4$ 

al sistema, el cual actúa como fuerza motriz para la migración de iones desde un sitio a otro. Esto quiere decir que los iones de As (V) migran hacia el ánodo a través de la membrana aniónica y los iones de Cu (II) migran hacia el cátodo a través de la membrana catiónica. Es importante destacar que no se detectó As (V) en el compartimento catiónico ni Cu (II) en el compartimento aniónico. Lo anterior da cuenta de la alta permeo selectividad de las membranas empleadas.

Este transporte iónico de Cu (II) y As (V) es concordante con la distribución de especies calculada termodinámicamente para estos electrólitos<sup>[12,14,16,29 y 30]</sup>. Para el caso del As (V), en una matriz de 50 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, existe aproximadamente un 3 % de H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>,

y el resto está en forma neutra,  $H_3AsO_{4(ac)}$ , lo cual indicaría que el transporte de arsénico (V) sería exclusivamente hacia el compartimento CA. Para el caso de Cu (II) se tiene aproximadamente un 80 % de Cu²+ y 5 % CuHSO₄+, ambas especies son transportadas a través de la membrana de intercambio catiónico hacia el compartimento CC. El resto del Cu (II) está como la especie neutra CuSO₄(ac), la cual permanece en el compartimento ST. Para el sistema E-3 no se ha encontrado información termodinámica que sugiera la formación de especies iónicas y/o neutras entre As (V) y Cu (II) [30], lo cual sustenta que la dirección del transporte observado para estos iones no varíe respecto de la observada en los electrólitos E-1 y E-2.

# 4.1.1. Influencia del $SO_4^{2-}$ sobre el transporte de As (V)

En la figura 3-A se observa que el transporte de As (V) tanto en E-3 como en E-1 es de aproximadamente 0,036 mmol/h/A. Pero el valor calculado de velocidad de transporte de arsénico pentavalente varía sustancialmente utilizando el electrólito E-3 (7,6 mmol/h/m<sup>2</sup>) en comparación al calculado con E-1 (11,3 mmol/h/m<sup>2</sup>), el cual es mayor en aproximadamente un 50 % al transporte observado en el electrólito E-3. La fuerza iónica de E-1 es aproximadamente 0,6 mol/l en tanto que la del E-3 es un 50 % mayor (0,9 mol/l). Lo anterior significa que existe del orden de un 50 % más de iones en E-3 que en E-1 producto del contenido de Cu (II). Por lo tanto, la presencia de Cu (II) en el electrolito de trabajo (E-3), aumenta la cantidad del anión sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) en éste, al aumentar la concentración de aniones en E-3, operando a la misma densidad de corriente, disminuirá la cantidad de energía disponible para transportar el oxianión H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>. Esta disminución de energía resultará en una disminución del transporte de As (V) proporcional a la cantidad adicional de sulfato, es decir, del orden de un 50 %. Lo anterior es consistente con la reducción del transporte de As (V) observada en figura 3-A.

# 4.1.2. Influencia del As (V) sobre el transporte de Cu (II)

La figura 3-B muestra el transporte de iones de cobre, desde ST hacia CC, para E-2 y E-3. El transporte de cobre para ambos electrólitos correspondió a 1,31 mmol/h/A. Dado que la especie transportable de arsénico (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>-) presente en E-3 corresponde sólo a aproximadamente un 3 % del arsénico presente, la energía requerida para su transporte, desde ST hacia CA, no es significativa respecto de la energía empleada en el transporte iónico en este compartimento. En consecuencia, la presencia de H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>´ no genera variación en la velocidad de transporte catiónico del Cu (II) para ambos electrólitos. Adicionalmente, se debe considerar que la fuerza iónica de ambos electrolitos es de 0,90 mol/l, es decir, no hay impacto del oxianión de arsénico en E-3, lo cual sustenta que el transporte observado de iones de cobre sea el mismo tanto para E-2 como para E-3.

## 4.2. Modelo del transporte de oxianiones de arsénico

La figura 4 muestra el flujo de iones de arsénico en E-1 (A) y E-3 (B) a través de la capa límite en función de la densidad de corriente para diferentes valores dados de  $t_{CL}^-$  de acuerdo a la ecuación (3). Los parámetros utilizados en el modelo fueron:  $c_0^-$  (medido experimentalmente) y F (96500 C/mol).

El modelo queda definido al encontrar el número de transporte en la capa límite  $(t_{CL}^-)$  que ajuste los datos de velocidad de transporte de iones de arsénico obtenidos experimentalmente, como muestran los gráficos de la figura 4. El flujo de iones de arsénico fue determinado a partir de los datos de concentración analítica en el seno de la solución, mediante la ecuación (4).

$$J_{As} = \frac{\Delta C_{As}}{t A_{T}} \tag{4}$$

donde  $\Delta C_{As}$  es la diferencia entre las concentraciones analíticas inicial y final de arsénico (mmol/l), t es el tiempo (s) y  $A_T$  el área transversal al flujo de iones de arsénico (m²).

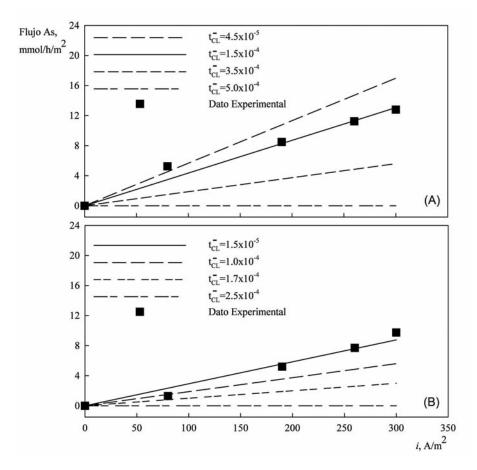
## 4.2.1. Modelo en sistema As (V)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

El número de transporte en la membrana aniónica  $(t_M^-)$  para el oxianión  $H_2AsO_4^-$  determinado mediante la metodología de Hittorf fue de  $1,0\times10^{-3}$ .

La figura 4(A) muestra que el modelo semi-empírico propuesto para describir el flujo del oxianión de As (V) a través de la capa límite en E-1 ajusta los datos experimentales cuando el número de transporte de este oxianión es de 1,5×10<sup>-4</sup>.

### 4.2.2. Modelo en sistema As (V)-Cu (II)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Debido al significativo aumento de la carga aniónica de E-3 por el incremento del contenido de sulfato, analizado en la sección 4.1.1, la presencia de H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> es extremadamente baja, por tal razón no se pudo obtener valores experimentales consistentes del número de transporte de este anión en la membrana. En consecuencia, como primera aproximación se consideró la relación de las fuerzas iónicas de los electrólitos E-1 y E-3, es decir, el valor del número de transporte del oxianión de As (V) en la membrana para E-3 se consideró un 50 % menor al valor deter-



**Figura 4.** Flujo de iones de As (V) modelado a través de la capa de Nernst en función de la densidad de corriente a diferentes valores de para E-1 (A) y E-3 (B).

Figure 4. Modeled As (V) ions flux through the Nernst layer as function of current density at various values for E-1 (A) and E-3 (B).

minado para E-1. Por lo que el valor del número de transporte  $(t_M^-)$  empleado fue de  $0.5 \times 10^{-3}$ .

En la figura 4(B) se observa que el modelo semiempírico ajusta los datos experimentales cuando el número de transporte en la capa límite tiene un valor de 1,5×10<sup>-5</sup>. Este valor del número de transporte en la capa límite es un 90 % menor que el valor encontrado en E-1. Esta significativa disminución en el valor del número de transporte se debería principalmente a la presencia de iones sulfato.

### 4.2.3. Restricción del modelo

Como se observa en la figura 4 (A) y 4 (B), el flujo modelado de arsénico en la capa límite disminuye a medida que se incrementa el número de transporte del  $H_2AsO_4$  en la capa límite. Los valores calculados de flujo para E-1 van desde 0,0566 mmol/h/A para  $t_{\rm CL}^-=4,5\times10^{-5}$  a 0,0187 mmol/h/A para  $t_{\rm CL}^-=3,5\times10^{-4}$ ,

hasta llegar a un valor de cero. Este comportamiento del efecto del t<sub>CI</sub> sobre el flujo de arsénico también se ve reflejado para E-3. Esta disminución en el flujo se produce cuando se consideran valores de  $t_{\rm CL}^-$  en el modelo ecuación (3) cada vez mayores llegando a la restricción del modelo  $(2t_{CL}^-=t_M^-)$ . Este comportamiento del modelo tiene dos explicaciones: una basada en el transporte energético y la otra en el espesor de la capa límite. En términos de energía, a medida que el valor del número de transporte en la capa límite se acerca al valor obtenido experimentalmente en la membrana, la especie aniónica de arsénico (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>) transportaría la misma cantidad de energía en la capa límite como en la membrana. Electro químicamente lo anterior no es posible debido a que en la capa límite la especie aniónica H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>? está acompañada de otras especies aniónicas (HSO<sub>4</sub><sup>1</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2</sup> y OH<sup>2</sup>) y catiónicas (H<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y CuHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>) que también transportan energía. En cambio, en la membrana aniónica solamente están presentes aniones, por lo tanto la energía que debería transportar

el oxianión de arsénico en la membrana se incrementaría en comparación a la energía transportada en la solución. Por lo anterior, necesariamente el número de transporte en la capa límite para el  $H_2AsO_4$  debería ser menor al número de transporte en la membrana. Adicionalmente se debe considerar que si el valor de  $t_{CL}^-$  alcanza al valor de  $t_{M}^-$ , indicaría que el espesor de la capa límite disminuye a tal extremo que la concentración del ion en la superficie de la membrana se iguala a la concentración del ion en el seno del electrólito. Es decir, en esta condición, el flujo de iones de arsénico se anula como muestra la figura 4 ((A y (B)) y la ecuación del modelo. Físicamente no es posible que el espesor de la capa límite disminuya ya que en este sistema no existe agitación de la solución.

### 4.2.4. Validación del modelo propuesto

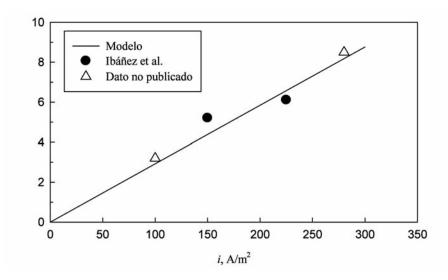
La figura 5 muestra el flujo de iones de As (V) en función de la densidad de corriente. En esta figura se indica el comportamiento del modelo propuesto indicándose, además, valores experimentales de transporte de As (V), publicados [12] y sin publicar, para validar el modelo. Las condiciones experimentales de los datos sin publicar corresponden a las empleadas en el trabajo de Ibáñez [112]. La figura 5 muestra una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo ( $R^2 = 0.97$ ), lo cual indicaría que es correcto el perfil lineal asumido para el flujo

de iones de arsénico que pasan a través de la capa límite. No se validó el modelo con E-1 ya que no hay datos externos obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales.

De acuerdo a los resultados indicados, se podría asumir que la capa límite gobierna el flujo de iones de As (V) dentro de una celda de electro diálisis sin agitación, resultando ser un importante parámetro del proceso de transporte de este oxianión. Este modelo semi-empírico propuesto permite relacionar el flujo de iones de arsénico a través de la capa límite como una función de los números de transporte.

### 5. CONCLUSIONES

- Se ha modelado semi empíricamente el transporte de oxianiones de As (V) a través de la capa límite formada entre el seno de un electrólito ácido de As (V) y As (V)-Cu (II) y la superficie de una membrana aniónica para un proceso de electro diálisis sin agitación.
- El número de transporte en la capa límite es la variable que ajusta el modelo con los datos experimentales obtenidos en este trabajo y validado con datos externos.
- Con la validación del modelo se da cuenta de la existencia de un gradiente de concentración lineal de As (V) en la capa límite, el cual es función de la densidad de corriente aplicada al sistema.



**Figura 5.** Validación del modelo propuesto, flujo de iones de arsénico a través de la capa de Nernst en función de la densidad de corriente. Datos publicados  $(\bullet)^{[12]}$  y sin publicar  $(\Delta)$ .

Figure 5. Validation of the model proposed, arsenic ions flux through the Nernst layer as a function of current density. Data published  $(\bullet)^{[12]}$  and unpublished  $(\Delta)$ .

### **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] E. Korngold, K. Kock and H. Strathmann, *Desalination*, 24 (1978) 129-139.
- [2] A. Chapotot, V. López, A. Lindheimer, N. Aouad and C. Gavach, *Desalination* 101 (1995) 141-153.
- [3] D.E. Akretche, A. Gherrou y H. Kerdjoudj, Hydrometallurgy 46 (1997) 287-301.
- [4] X. Tongwen, Resour. Conserv. Recy 37 (2002) 1-22.
- [5] T. Xu, Desalination 140 (2001) 247-258.
- [6] A. Rojo, H.K. Hansen y L.M. Ottosen, *Miner. Eng.* 19 (2006) 500-504.
- [7] E. Paquay, A.M. Clarinval, A. Delvaux, M. Degrez y H.D. Hurwitz, Chem. Eng. J. 79 (2000) 197-201.
- [8] J. Lambert, M. Rakib, G. Durand y M. Ávila-Rodríguez, *Desalination* 191 (2006) 100-110.
- [9] T. Sata, Pure. Appl. Chem. 58 (1986) 1.613-1.626.
- [10] D. Flett, Hydrometallurgy 30 (1992) 327-344.
- [11] L. Cifuentes, G. Crisóstomo, J.P. Ibáñez, J.M. Casas, F. Álvarez, y G. Cifuentes, J. Membr. Sci. 207 (2002) 1-16.
- [12] J.P. Ibáñez, C. Gutiérrez y L. Cifuentes, Proc. Yazawa Int. Symposium, F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi. Y H.Y. Sohn (Eds.), Pub. by TMS, San Diego, EE.UU, March 2-6, 2003, pp. 117-125.
- [13] J.P. Ibáñez, E. Vargas and L. Cifuentes, II South American Mining Meeting, J.P. Ibáñez (Eds.), Chile, 2001, pp. 149-157.
- [14] J.P. Ibáñez y L. Cifuentes, Can. Metall. Q. 43 (2004) 439-448.
- [15] L. Cifuentes, J. Simpson y J.P. Ibáñez, Workshop Hidro-Electrometalurgia, G. Cifuentes (Ed.), Universidad de Santiago de Chile, Viña del mar, Chile, 2001, pp. 28-30.
- [16] J.P. Ibáñez, J. Ipinza y L. Cifuentes, *Rev. Metal. Madrid*, 43 (2007) 5-10.
- [17] L. Picincu y D. Pletcher, J. Membr. Sci. 147 (1998) 257-263.
- [18] A. Chapotot, G. Pourcelly and C. Gavach, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 167-181.

- [19] J.P. Ibáñez, A. Aracena, J. Ipinza y L. Cifuentes, Rev. Metal. Madrid 40 (2004) 83-88.
- [20] Y. Lorrain, G. Pourcelly y C. Gavach, *Desalination* 109 (1997) 231-239.
- [21] M. Taky, G. Pourcelly y A. Elmidaoui, Hydrometallurgy 43 (1996) 63-78.
- [22] J.O'M. Bockris y A.K.N. Reddy, *Electroquímica Moderna*, 1<sup>a</sup> Ed., Reverte S.A. (Ed.), 1978, pp. 421-424.
- [23] J.V. Macpherson y P.R. Unwin, Anal. Chem. 71 (1999) 2.939-2.944.
- [24] J.V. Macpherson y P.R. Unwin, Anal. Chem. 71 (1999) 4.642-4.648.
- [25] A.L. Barker, M. Gonsalves, J.V. Macpherson, C.J. Slevin y P.R. Unwin, Anal. Chim. Acta 385 (1999) 223-240.
- [26] H. Kawate, K. Tsuzura y H. Shimizu, *Ion Exchangers*, 1<sup>st</sup> Edition, Konrad Dorfner (Ed.) EE.UU, 1991, pp. 630-631.
- [27] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, 2<sup>nd</sup> Edition, Kluwer Academic Publishers, EE.UU. 2000, pp. 442-443.
- [28] Sitio web: http://www.ionexchange.com
- [29] J.M. Casas, J.P. Etchart y L. Cifuentes, AIChE *Journal* 49 (2003) 2.199-2.210.
- [30] A. Aracena, Universidad Arturo Prat (2004) pp. 33-52.

### Nomenclatura

- $A_{T}$  Área transversal al flujo de iones de arsénico ( $m^2$ )
- C<sub>As</sub> Diferencia entre las concentraciones analíticas inicial y final de As (mmol/l)
- c<sub>i</sub> Concentración de la especie iónica i (mmol/l)
- c<sub>SM</sub> Concentración de arsénico en la superficie de la membrana (mmol/l)
- c<sub>0</sub> Concentración inicial de arsénico en el seno del electrolito (mmol/l)
- D Difusividad del arsénico en la capa límite (m<sup>2</sup>/s)
- F Constante de Faraday (C/mol)
- I Intensidad de corriente (A)
- i Densidad de corriente (A/m²)
- J<sub>As</sub> Flujo de masa de iones de arsénico (mmoles/s/m²)
- t Tiempo (s)
- t<sub>M</sub> Número de transporte aniónico en la membrana (adimensional)
- t<sub>CL</sub> Número de transporte (aniónico o catiónico) en la capa límite (adimensional)
- t<sub>CL</sub> Número de transporte aniónico en la capa límite (adimensional)
- x Distancia (m)
- δ Espesor de la capa límite (m)