

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE IONES COBRE Y NÍQUEL EN UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIONICO

Leví Zuta^(a), Alex Pilco^{(a)*}

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar las propiedades de transporte de los iones cobre y níquel a través de una membrana de intercambio catiónico fumasep FKB-PK-130 utilizando cronopotenciometría. La fracción del área conductora de la membrana fue calculada en una solución acuosa de KCl a 0,025 M, obteniéndose un valor aproximado de 0,904, siendo dicho valor correspondiente a una membrana homogénea de intercambio iónico. Los números de transporte de los iones cobre y níquel en la membrana de intercambio catiónico fueron 0,966 y 0,923, respectivamente.

Palabras clave: Membrana de intercambio catiónico, área conductora de la membrana, cronopotenciometría, número de transporte, polarización por concentración.

ABSTRACT

The objective of this research was to study the transport properties of copper and nickel through the fumasep FKB-PK-130 cation exchange membrane using chronopotentiometry. The membrane's conductive area was calculated in an aqueous solution of KCl 0.025 M, obtaining an value of 0.904, corresponding to a homogenous ion exchange membrane. The transport numbers of copper and nickel ions in the cation exchange membrane were measured as 0.966 and 0.923, respectively.

Key words: Cation exchange membrane, conductive membrane area, chronopotentiometry, transport number, concentration polarization.

INTRODUCCIÓN

La electrodiálisis¹ es una tecnología que permite la separación de iones utilizando membranas de intercambio. Esta tecnología ha demostrado ser eficaz en el tratamiento de efluentes de metales pesados provenientes de los diferentes procesos químicos^{2,3}.

^(a) Laboratorio N° 11 de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima 25, Perú.

* apilco@uni.edu.pe

Para la viabilidad técnica de los procesos de electrodiálisis, es necesario conocer el comportamiento electroquímico de las membranas de intercambio iónico, su estabilidad, conductividad, selectividad, número de transporte y los fenómenos de transporte asociados, como la densidad de corriente límite^{4,5}. Estas propiedades dependen del material y de la estructura de las membranas, así como de las características del electrolito en la celda de electrodiálisis⁶.

Una celda de electrodiálisis está condicionada a trabajar a valores de densidades de corrientes por debajo de la densidad de corriente límite; esto a fin de evitar problemas operacionales¹ como la precipitación de sales inorgánicas, destrucción de la membrana y el incremento del consumo de energía debido a la polarización por concentración en las caras adyacentes de las membranas de intercambio iónico.

La cronopotenciometría es una poderosa técnica de caracterización electroquímica que permite obtener información sobre: la heterogeneidad de la membrana⁷, el número de transporte de los iones a través de la membrana^{4,5}, el espesor de la capa límite de difusión^{8,9} y la densidad de corriente límite⁴.

En el presente trabajo se pretende determinar las propiedades de transporte de los iones cobre y níquel a través de una membrana de intercambio catiónico fumasep FKB-PK-130 por cronopotenciometría. Primero, se determinará la fracción de área conductora de la membrana por cronopotenciometría, utilizando una solución de KCl a 0,025 M. Posteriormente, la densidad de corriente límite en el área conductora de la membrana y el número de transporte de los cationes a través de la membrana serán calculados para soluciones de CuSO₄ y NiSO₄ a 0,025 M.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Membrana de intercambio catiónico

Una membrana de intercambio catiónico (MIC) se define como un polímero con grupos de intercambio iónico de cargas negativas (generalmente grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$) que permiten el paso de los cationes de una solución electrolítica mientras que excluyen el paso de los aniones¹⁰.

Tipos de membrana de intercambio catiónico

Las MIC pueden ser homogéneas o heterogéneas según su estructura. Mientras que las membranas homogéneas de intercambio catiónico tienen a sus grupos de intercambio unidos directamente a la estructura polimérica base, las membranas heterogéneas son producidas por fusión y prensado seco de resinas de intercambio iónico con polímeros granulados¹⁰; debido a esto, las membranas homogéneas tienen mejores propiedades electroquímicas (como baja resistencia o alta selectividad) comparadas a las membranas heterogéneas, pero serán menos resistentes a esfuerzos mecánicos⁸.

Aunque una MIC homogénea hace referencia de un polímero químicamente homogéneo, se ha reconocido que hay micro-heterogeneidad en la distribución del grupo de intercambio iónico y en la red polimérica estructural⁷⁻¹¹; debido a esto, se deben considerar fases inertes no conductoras en la superficie de la membrana, es decir, solo una fracción ϵ del área total de la membrana será conductora.

Número de transporte y permselectividad de la membrana

El número de transporte de un ion se define como la fracción de corriente transportada por este respecto a la corriente total. En una MIC los grupos de intercambio favorecen el transporte de los cationes por el principio de exclusión de Donnan¹², debido a esto, el número de transporte de un catión en la MIC será mayor que el número de transporte de ese catión en el seno de la solución.

Para indicar la selectividad de una MIC se utiliza el término permselectividad (P), la que se relaciona con los números de transporte de un ion según la Ec.1:

$$P = \frac{T_m - t_s}{1 - t_s} \text{ (Ec. 1)}$$

donde T_m es el número de transporte del catión en la membrana y t_s es el número de transporte del catión en la solución.

Polarización de una membrana de intercambio iónico

Cuando se hace pasar cierta corriente (I) a través de una MIC, aparecen pequeños gradientes de concentración en la vecindad de la solución adyacente a las caras de la membrana debido a que el valor del número de transporte del catión dentro de una membrana de intercambio catiónico (T_m) es mayor que el número de transporte del mismo en el seno de la solución (t_s).

A medida que la corriente aumenta, los gradientes de concentración aumentan, reduciéndose la concentración en la superficie de la membrana correspondiente al compartimiento del diluido ($C_y=0$) mientras que la concentración en el seno de la solución a una distancia δ ($C_y=\delta$) de la superficie de la membrana permanece constante (figura 1), donde δ es el espesor de la capa límite de difusión.

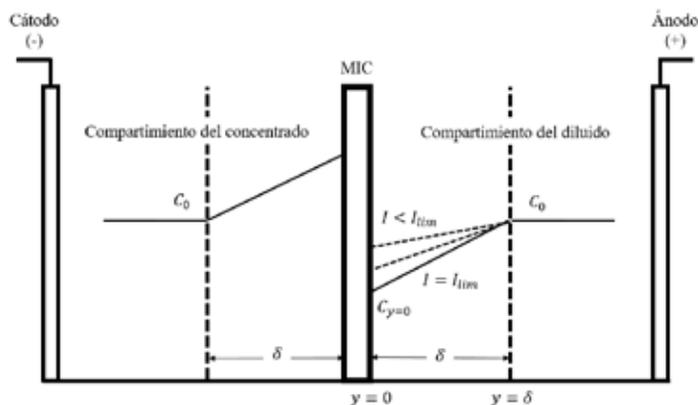


Figura 1. Gradientes de concentración formados en la superficie de la MIC.

Cuando el gradiente de concentración alcanza un valor máximo, es decir, la concentración de la solución adyacente a la membrana ($C_y=0$) tiende a cero, la resistencia al paso de la corriente aumenta y comienza a manifestarse el fenómeno de polarización por concentración. Al valor de la corriente que ocurre este fenómeno, se le denomina corriente límite (I_{lim}). Al dividir el valor de I_{lim} entre el área de la membrana (A) se obtiene el valor de la densidad de corriente límite (I_{lim}). Al dividir I_{lim} entre la fracción de área conductora de la membrana (ε) se obtiene la densidad de corriente límite en la región conductora (I_{lim}^*), que según la ecuación (Ec.2):

$$i_{lim}^* = \frac{I_{lim}}{A \varepsilon} = \frac{i_{lim}}{\varepsilon} = \frac{z C_0 F D}{\delta (T_m - t_s)} \quad (Ec. 2)$$

donde z es la carga del catión, C_0 es la concentración de la solución inicial, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión de la sal.

Curva corriente-voltaje

Una curva corriente-voltaje (CCV) indica la relación entre la corriente a través de una membrana y la correspondiente caída de potencial (figura 2). Esta curva provee información sobre: la resistencia del sistema en el transporte iónico, la influencia de la naturaleza de la membrana en la densidad de corriente límite y el espesor de la capa límite de difusión.

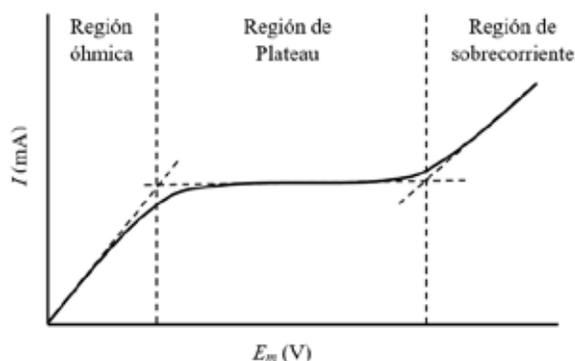


Figura 2. Típica CCV que indica la relación entre la corriente a través de una membrana y la correspondiente caída de potencial.

En la CCV se pueden distinguir tres regiones: óhmica, *Plateau* y sobrecorriente. En la región óhmica, existe una relación lineal entre la corriente y la caída del potencial en la membrana, se manifiesta cuando la corriente está por debajo de la corriente límite. En esta región, la difusión del electrolito se incrementa en el tiempo alcanzando una velocidad que compensa la diferencia en los flujos de migración en la membrana y en la solución. En la región de *Plateau*, la caída del potencial aumenta significativamente con el poco incremento de la corriente, esta región se manifiesta como consecuencia de la polarización por concentración al alcanzar la corriente límite. En la región de sobrecorriente ocurre un nuevo incremento de la corriente respecto a la caída de potencial atribuido a los fenómenos de convección (electroconvección y convección gravitacional) y disociación del agua, que facilitan la alimentación de iones de la solución a la superficie de la membrana, provocando la reducción de la polarización.

Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es un método electroquímico utilizado para estudiar los fenómenos de transporte cerca de la superficie de las membranas de intercambio iónico^{4,5}. Este método consiste en aplicar un pulso de corriente continua y medir las variaciones de la caída de potencial de la membrana (E_m) en el tiempo (t). Los valores obtenidos son registrados en un gráfico $t - E_m$ denominado cronopotenciograma.

Durante las mediciones de cronopotenciometría, la concentración de la solución en la superficie de la membrana del compartimiento del diluido decrece en el tiempo. Al aplicar corrientes mayores a la corriente límite, la concentración en la superficie de la membrana alcanzará el valor de cero luego de un intervalo de tiempo denominado tiempo de transición (τ).

La figura 3 muestra un cronopotenciograma típico obtenido por encima de la corriente límite. En este cronopotenciograma se pueden distinguir diferentes regiones debido a las caídas de potencial de la membrana en el tiempo: cuando un valor de corriente es aplicado, luego de un incremento instantáneo de la caída de potencial en la membrana debido a la resistencia óhmica del sistema (región 1), un lento incremento en la caída del potencial de membrana puede ser apreciado (región 2). Cuando la concentración del electrolito cae a cero en la superficie de la membrana, la caída de potencial de membrana se incrementa rápidamente (región 3). El punto en donde este incremento ocurre es el tiempo de transición (τ), el cual puede obtenerse en el cronopotenciograma como el valor máximo de la derivada de la caída de potencial en la membrana con respecto al tiempo. Luego del punto de inflexión se observa una disminución de la velocidad de incremento en la caída del potencial debido a los fenómenos de convección. Pasado cierto intervalo de tiempo, se alcanzará un valor de potencial de membrana estable (región 4).

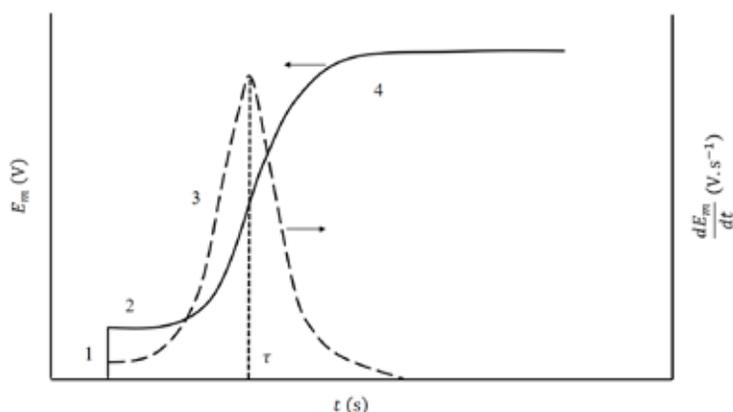


Figura 3. Cronopotenciograma y tiempo de transición.

El tiempo de transición se relaciona con el número de transporte del catión a través de la membrana según la ecuación de Sand (Ec.3):

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{z F}{T_m - t_s} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2 \quad (\text{Ec. 3})$$

donde τ es el tiempo de transición, i es la densidad de corriente aplicada.

Para obtener la fracción de área conductora de la membrana se introduce el término ε^2 en la Ec. 3, resultando la ecuación modificada de Sand (Ec. 4), obtenida para un proceso de difusión semiinfinita, asumiendo la ausencia de convección natural o forzada⁷.

$$\tau = \frac{\varepsilon^2 \pi D}{4} \left(\frac{z F}{T_m - t_s} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2 \quad (\text{Ec. 4})$$

De la Ec. 4, se observa una correlación lineal $(C_0/i)^2 - \tau$ cuya *pendiente* se muestra en la Ec. 5.

$$\text{pendiente} = \frac{\tau}{\left(\frac{C_0}{i}\right)^2} = \frac{\varepsilon^2 \pi D}{4} \left(\frac{z F}{T_m - t_s} \right)^2 \quad (\text{Ec. 5})$$

PARTE EXPERIMENTAL

Membranas

Para realizar el presente estudio se utilizó una membrana de intercambio catiónico (MIC) fumasep FKB-PK-130 y una membrana de intercambio aniónico (MIA) fumasep FAB-PK-130. Las principales características de la MIC se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características y propiedades de la MIC.

MIC fumasep	
Tipo	FKB-PK-130 reforzado
Selectividad ¹ , %	98
Resistencia al área, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	3,27
Espesor en forma seca, μm	126-140
Capacidad de intercambio iónico, meq/g	0,9

¹ Medido en una celda de concentración de KCl 0,1/0,5 M.

Fuente: fumasep FKB-PK-130 technical data sheet

Cronopotenciometría

La celda de estudio consta de tres compartimentos; cada uno con capacidad volumétrica de 130 ml.

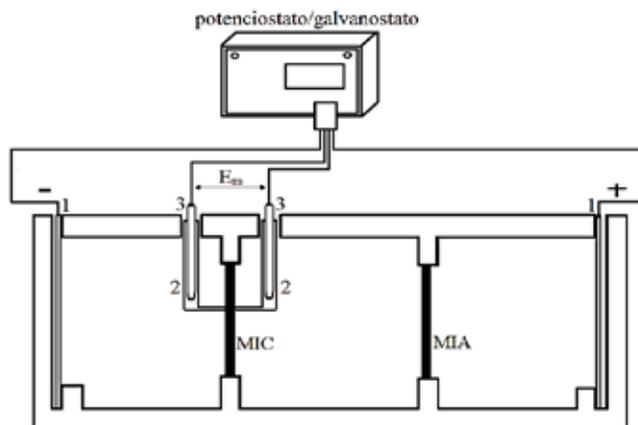


Figura 4. Esquema de la celda para cronopotenciometría: (1) electrodos de grafito, (2) capilares de Luggin, (3) Electrodo de referencia Ag/AgCl.

En los extremos de la celda se ubican dos electrodos de grafito utilizados como cátodo y ánodo. Entre cada compartimento se ubican las membranas de intercambio catiónico y aniónico, cada una con un área (A) de $3,14 \text{ cm}^2$. Para medir la diferencia de potencial en las caras adyacentes de la membrana catiónica se utilizaron dos electrodos de referencia de Ag/AgCl contenidos en capilares de Luggin. Para la aplicación de la corriente (I) y para la medición de la caída de potencial en la MIC (E_m) se utilizó un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT128N. La configuración de la celda utilizada en este estudio se muestra a detalle en la figura 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de la fracción de área conductora de la membrana

Antes de estudiar las propiedades de transporte de los iones divalentes a través de la membrana de intercambio catiónico, se evaluó la fracción de área conductora de la membrana (ϵ) por cronopotenciometría.

La cronopotenciometría se realizó para una solución de KCl $0,025 \text{ M}$, aplicando corrientes entre $1,5\text{-}12 \text{ mA}$ durante un tiempo de 120 s . La figura 5 muestra una típica CCV obtenida de los cronopotenciogramas de KCl $0,025 \text{ M}$. Cada punto de esta curva representa un estado estable de la caída del potencial de la membrana correspondiente a la corriente aplicada. En dicha CCV se muestra el valor de corriente límite igual a 6 mA .

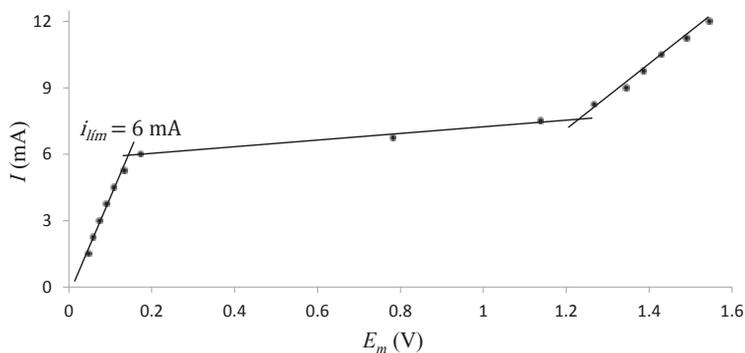


Figura 5. CCV para una solución de KCl 0,025 M, aplicando corrientes entre 1,5-12 mA

La figura 6 muestra los cronopotenciogramas obtenidos para corrientes mayores a la corriente límite, de estos cronopotenciogramas se obtienen tiempos de transición bien definidos para el KCl a 0,025 M.

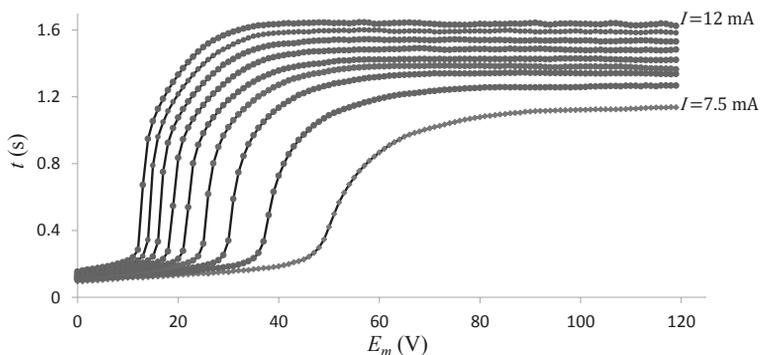


Figura 6. Cronopotenciogramas de KCl 0,025 M a corrientes mayores a la corriente límite.

Grificando los tiempos de transición (τ) en función de $(C_0/i)^2$ se obtiene la recta de *pendiente* igual a 0,4782 s.(mol.L⁻¹.A⁻¹.cm²)⁻² (figura 7).

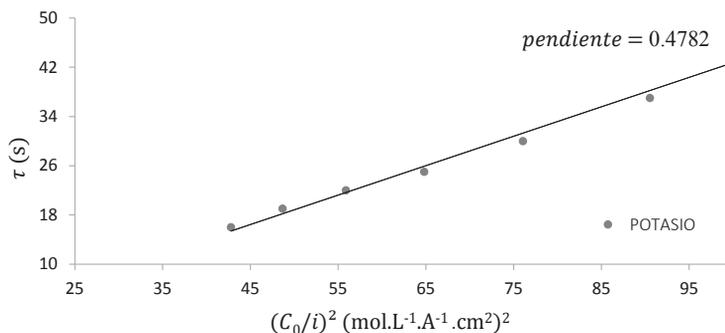


Figura 7. Pendiente de la recta $(C_0/i)^2$ - τ para una solución de KCl a 0,025 M.

El coeficiente de difusión del KCl se determinó utilizando la ecuación de Nernst-Einstein, teniendo datos de la conductividad equivalente de los iones a dilución infinita (λ_i). El número de transporte de los cationes K^+ en la solución también fue determinado utilizando datos de $\lambda_i^{(13)}$. El valor del número de transporte de los cationes K^+ en la membrana se calcularon de la Ec.1, utilizando el valor de la permselectividad de la membrana (P) de la tabla 1. Considerando el valor del coeficiente de difusión del KCl igual a $1.994 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, el número de transporte de los cationes K^+ en la solución igual a 0,491 y el número de transporte de los cationes K^+ en la membrana igual a 0,989 en la Ec. 3, se obtuvo el valor de la pendiente de la recta $(C_0/i)^2 - \tau$ igual a $0,5433 \text{ s} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^2)^{-2}$.

La diferencia de la pendiente obtenida de la cronopotenciometría con la pendiente calculada de la Ec. 3 demuestra un comportamiento no ideal en el transporte de los cationes en la membrana. Los valores de los tiempos de transición en la membrana estudiada son menores que los tiempos de transición para una membrana completamente homogénea, esto evidencia que no toda la región de la membrana será conductora.

Considerando la pendiente igual a $0,4782 \text{ s} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^2)^{-2}$ en la ecuación modificada de Sand (Ec. 5), se obtuvo el valor de la fracción del área conductora de la membrana (ϵ) igual a 0,904.

Choi⁽⁷⁾ determinó que las MIC homogéneas Neosepta CMX y Selemion CMV tienen un ϵ igual a 0,93 y 0,95, respectivamente, por lo tanto, el valor obtenido de ϵ igual a 0,904 para la membrana estudiada parece razonable considerando que es una membrana homogénea.

Determinación de los números de transporte de Cu^{2+} y Ni^{2+} través de la MIC

Una vez determinada la fracción de área conductora de membrana (ϵ), los números de transporte de los cationes Cu^{2+} y Ni^{2+} en la membrana fueron determinados por cronopotenciometría en soluciones acuosas de CuSO_4 y NiSO_4 , ambas a la concentración de 0,025 M.

Los valores de los coeficientes de difusión del CuSO_4 y NiSO_4 así como los números de transporte de cada catión en la solución se determinaron de la misma manera descrita anteriormente para el KCl. Estos valores son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de transporte del CuSO_4 y NiSO_4 a 0.025M a través de la MIC fumasep MKB-PK-130.

Sal	$D \times 10^5$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	t_s	pendiente s. ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) ⁻²	T_m	I_{lim} (mA)	i_{lim}^* ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
CuSO_4	0,855	0,401	0,6394	0,966	7,2	2,54
NiSO_4	0,816	0,383	0,6680	0,923	7,4	2,61

La figura 8 muestra la CCV de cada catión divalente. Los valores de corriente límite obtenidos de la CCV son mostrados en la tabla 2; observándose que la corriente límite del níquel es mayor que la del cobre. La densidad de corriente límite es mayor para el níquel (2,61 mA/cm²) que para el cobre (2,54 mA/cm²).

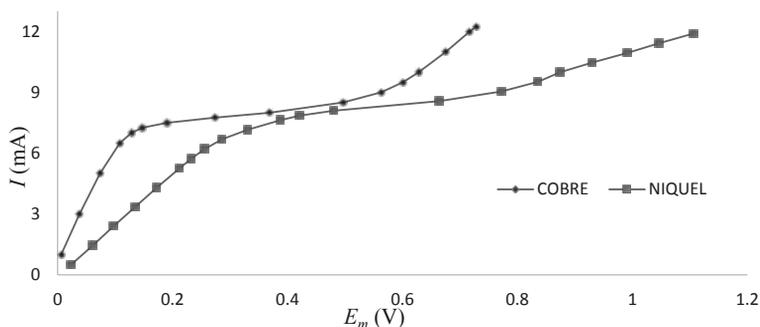


Figura 8. CCV para los cationes Cu^{2+} y Ni^{2+} en soluciones de CuSO_4 y NiSO_4 a 0,025 M.

Los cronopotenciogramas proporcionan tiempos de transición (τ) bien definidos para cada catión. De las rectas $(C_0/i)^2 - \tau$ para el Cu^{2+} y Ni^{2+} (figura 9) se obtuvieron los valores de *pendiente* iguales a 0,6394 y 0,6680 s.(mol.L⁻¹.A⁻¹.cm²)⁻², respectivamente (tabla 2).

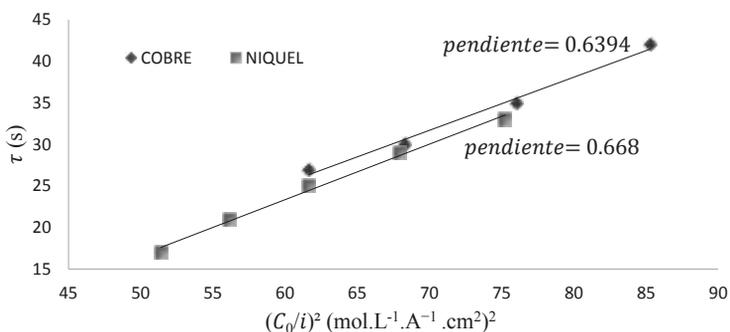


Figura 9. Rectas $(C_0/i)^2 - \tau$ y sus *pendientes* para soluciones de CuSO_4 y NiSO_4 a 0,025 M.

El número de transporte de cada catión en la membrana fue calculado mediante la ecuación modificada de Sand (*Ec. 5*) con los valores mostrados en la tabla 2; observándose que el número de transporte en la membrana obtenido para el cobre (0,966) es mayor que para el níquel (0,923). Esto indica mayor selectividad de la MIC fumasep MKB-PK-130 al paso de los iones cobre.

CONCLUSIONES

En el presente estudio fue posible determinar la fracción de área conductora de la membrana de intercambio catiónico fumasep FKB-PK-130 por cronopotenciometría, utilizando una solución KCl a 0,025 M.

A partir de la fracción de área conductora de la membrana fue posible determinar las propiedades de transporte de los iones cobre y níquel a través de la membrana, como son la densidad de corriente límite en el área conductora y número de transporte.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería por el financiamiento otorgado, así como a la investigadora Tatiane Benvenuti del Laboratorio de Corrosión, Protección y Reciclaje de Materiales de la Universidad Federal de Río Grande do Sul- Brasil, por el apoyo brindado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. 2010;264(3):268–88.
2. Sadrzadeh M, Razmi A, Mohammadi T. Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis. *Sep Purif Technol*. 2007;54(2):147–56.
3. Benvenuti T, Krapf RS, Rodrigues MAS, Bernardes AM, Zoppas-Ferreira J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. *Sep Purif Technol*. 2014;129:106–12.
4. Marder L, Ortega Navarro EM, Perez-Herranz V, Bernardes AM, Ferreira JZ. Evaluation of transition metals transport properties through a cation exchange membrane by chronopotentiometry. *J Memb Sci*. 2006;284(1–2):267–75.
5. Marder L, Ortega Navarro EM, Pérez-Herranz V, Bernardes AM, Ferreira JZ. Chronopotentiometric study on the effect of boric acid in the nickel transport properties through a cation-exchange membrane. *Desalination*. 2009;249(1):348–52.
6. Nikonenko V, Zabolotsky V, Larchet C, Auclair B, Pourcelly G. Mathematical description of ion transport in membrane systems. *Desalination*. 2002;147(1–3):369–74.
7. Choi J-H, Kim S-H, Moon S-H. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties. *J Colloid Interface Sci*. 2001;241(1):120–6.
8. Mareev SA, Butylskii DY, Pismenskaya ND, Nikonenko V V. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: Modeling and experiment. *J Memb Sci*. 2016;500:171–9.

9. Larchet C, Nouri S, Nikonenko V. Application of chronopotentiometry to study the diffusion layer thickness adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection. *Desalination*. 2006;200(1-3):146-8.
10. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *J Memb Sci*. 2005;263(1-2):1-29.
11. Martí-Calatayud MC, Buzzi DC, García-Gabaldón M, Bernardes AM, Tenório JAS, Pérez-Herranz V. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. *J Memb Sci*. 2014;466:45-57.
12. Donnan FG. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology. *J Memb Sci*. 1995;100(1):45-55.
13. Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, 2003-2004. *Handb Chem Phys*. 2003;53:2616.