



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

Curso Académico:

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, César y Valentín, por haberme brindado la oportunidad de poder realizar este Trabajo Fin de Grado, por todo lo que me han ayudado y por haberme motivado cuando más lo he necesitado.

A Luis, por haber confiado en mí.

A mi madre, por ser un apoyo incondicional.

A mis amigos, por haber estado siempre ahí.

Gracias.

RESUMEN

En este trabajo se estudiará la dinámica del transporte de aniones orgánicos obtenidos a partir de recursos renovables y concentrados mediante electrodiálisis. Dicho transporte tiene lugar a través de membranas de intercambio aniónico, las cuáles forman parte de celdas de electrodiálisis. Los ácidos orgánicos pertenecen a un grupo de compuestos conocidos como *platform chemicals*. Se definen como *platform chemicals* aquellos compuestos químicos que presentan cadenas -C-C- sencillas y que se pueden emplear en la síntesis de moléculas más complejas de interés en la industria química. La caracterización de los fenómenos de transporte de dichos aniones se realizará mediante la obtención de curvas cronopotenciométricas, en las que se representa la caída de potencial a través de la membrana como función del tiempo tras la aplicación de una densidad de corriente constante. Se evaluará el efecto del pH sobre el proceso de concentración mediante electrodiálisis puesto que la obtención de ácidos orgánicos a partir de recursos renovables, como la biomasa, puede tener lugar mediante distintas rutas de producción a diferentes valores de pH. Se ha sometido a estudio un electrolito débil, cuya disociación es incompleta y por tanto, las especies presentes en disolución dependen del valor del pH. El efecto de la estructura de la membrana empleada se investigará mediante el empleo de membranas de diferente composición. Tras caracterizar el transporte a través de membranas de intercambio aniónico se propondrá un modo de operación alternativo que permitirá atenuar los efectos de la polarización por concentración. Puesto que la etapa de concentración es la etapa con mayor consumo energético, es necesario reducir dicho gasto, con el fin de que la obtención de *platform chemicals* a partir de recursos renovables sea competitiva con los procesos de obtención tradicionales a partir de combustibles fósiles.

Palabras clave: electrodiálisis, *platform chemicals*, membranas de intercambio aniónico, electrolitos débiles, cronopotenciometría

RESUM

En aquest treball s'estudiarà la dinàmica del transport d'anions orgànics obtinguts mitjançant l'ús de recursos renovables i emprant cel·les d'electrodiàlisi per a la seua concentració. Aquest transport té lloc a través de membranes d'intercanvi aniònic, les quals formen part de cel·les d'electrodiàlisi. Els àcids orgànics pertanyen a un grup de compostos coneguts com *platform chemicals*. Els *platform chemicals* es defineixen com compostos químics que presenten cadenes de -C-C- senzilles i que donen lloc a un gran nombre de productes d'interès a la indústria química. La caracterització dels fenòmens de transport de aquests anions es farà mitjançant l'obtenció de curves cronopotenciomètriques, amb les quals s'estudia la caiguda de potencial a través de la membrana com a funció del temps quan s'aplica una densitat de corrent constant. S'avaluarà l'efecte del pH sobre el procés de concentració mitjançant electrodiàlisi, donat que l'obtenció d'àcids orgànics a partir de recursos renovables, com la biomassa, depenen de la ruta de producció, té lloc a distints valors de pH. S'ha sotmès a estudi un electròlit dèbil, la dissociació del qual es incompleta i per tant les espècies presents en dissolució depenen del pH. L'efecte de l'estructura de la membrana s'investigarà usant membranes de diferent composició. Després d'haver caracteritzat el transport a través de membranes d'intercanvi aniònic, es proposarà un mode d'operació alternatiu per a atenuar els efectes de la polarització per concentració. Donat que l'etapa de concentració es l'etapa amb major consum energètic del procés es pretén reduir aquest consum; de manera que l'obtenció *platform chemicals* a partir de recursos renovables siga competitiva amb els processos d'obtenció tradicionals a partir de combustibles fòssils.

Keywords: electrodiàlisi, *platform chemicals*, membranes d'intercanvi aniònic, electròlits dèbils, cronopotenciometria

ABSTRACT

In this work, the dynamics of transport of organic anions obtained from renewable resources and concentrated via electrodialysis will be studied. These anions are transported through anion exchange membranes, which are part of an electrodialysis cell. Organic acids belong to a group of compounds known as platform chemicals. Platform chemicals are defined as those chemical compounds that have simple -C-C- chains and can serve to produce larger molecules of interest in the chemical industry. The characterization of the transport phenomena of these anions will be carried out by registering chronopotentiometric curves, in which the potential drop across the membrane is plotted as a function of time after the application of a constant current density. The effect of pH on the concentration by electrodialysis will be studied, since obtaining organic acids from renewable resources, such as biomass, depending on the production route, can take place at different pH values. In addition, a weak electrolyte has been studied, whose dissociation is incomplete, and the species present in the bulk solution depend on the pH value. The effect of the membrane structure on the transport will be investigated by using membranes of different composition. After the transport through anion exchange membranes characterization, an alternative operational mode to reduce the effects of polarization concentration will be proposed. As the concentrating step represents the largest energetical expense, it is essential to reduce said costs to make the process competitive with the traditional obtaining processes from fossil fuels.

Keywords: electrodialysis, platform chemicals, anion exchange membranes, weak electrolytes, chronopotentiometry

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

INDICE DE LA MEMORIA

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Objetivos	1
1.2.	Justificación	1
1.3.	Antecedentes	3
1.3.1.	<i>Membranas de intercambio iónico</i>	5
1.4.	Electrodiálisis.....	7
1.5.	Polarización por concentración.....	8
1.1.1.	<i>Electroconvección</i>	12
1.1.2.	<i>Disociación del agua</i>	13
1.2.	Cronopotenciometría	14
1.3.	Electrolitos débiles	15
1.3.1.	<i>Ácido oxálico</i>	16
2.	MONTAJE EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA.....	19
2.1.	Montaje experimental.....	19
2.2.	Membranas empleadas.....	20
2.3.	Descripción de las técnicas empleadas	22
2.3.1.	<i>Valoración conductimétrica</i>	22
2.3.2.	<i>Curvas de polarización</i>	22
2.3.3.	<i>Cronopotenciometría</i>	23
2.4.	Ensayos realizados y sistemas estudiados en el trabajo	24
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
3.1.	Análisis conductimétrico	25
3.2.	Estudio del transporte de iones en membranas heterogéneas HC-A.....	27
3.2.1.	<i>Curvas cronopotenciométricas</i>	27

3.2.2.	<i>Curvas de polarización</i>	31
3.3.	Estudio del transporte de iones en membranas homogéneas AMV-N.....	33
3.3.1.	<i>Curvas cronopotenciométricas</i>	33
3.3.2.	<i>Curvas de polarización</i>	37
3.4.	Resumen del comportamiento estacionario de los distintos sistemas membrana-electrolito	39
3.5.	Resumen del comportamiento dinámico de cada uno de los sistemas membrana-electrolito	41
3.5.1.	<i>Análisis cualitativo de las curvas cronopotenciométricas</i>	41
3.5.2.	<i>Tiempos de transición</i>	42
3.5.3.	<i>Tiempos de relajación</i>	44
4.	PROPUESTAS DE MEJORAS OPERACIONALES MEDIANTE LA APLICACIÓN DE PULSOS DE CORRIENTE	47
5.	CONCLUSIONES	51
	REFERENCIAS.....	53

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1.	Listado de precios simples	61
2.	Cuadro de precios Mano de Obra	63
3.	Cuadro de precios Reactivos y Equipos.....	64
4.	Presupuesto de Ejecución Material y Presupuesto Base de Licitación	66
	REFERENCIAS.....	67

MEMORIA

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Conductividades molares y coeficientes de difusión a dilución infinita. Extraído de Lide (2009)	18
Tabla 2. Propiedades de las membranas empleadas. Extraído de AGC Chemicals (2013) y Bhadja et al. (2017)	20
Tabla 3. Conjunto de sistemas estudiados.....	24
Tabla 4. Evolución del pH en el compartimento de dilución durante los ensayos de cronopotenciometría con la membrana HC-A	31
Tabla 5. Densidades de corriente límite y resistencias de la membrana HC-A.....	32
Tabla 6. Evolución del pH en el compartimento de dilución durante los ensayos de cronopotenciometría con la membrana AMV-N	36
Tabla 7. Densidades de corriente límite y resistencias de la membrana AMV-N	38
Tabla 8. Resultados de i_{lim} y resistencia para los cuatro sistemas membrana-electrolito	40
Tabla 9. Tiempos de transición	43
Tabla 10. Tiempos de relajación.....	45
Tabla 11. Tiempos de transición y relajación	47
Tabla 12. Combinación de t_{on} y t_{off} para la membrana HC-A y la membrana AMV-N a pH 3.....	49
Tabla 13. Combinación de t_{on} y t_{off} para la membrana AMV-N a pH 6.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de la obtención de ácidos orgánicos. Adaptado de López-Garzón & Straathof (2014).	2
Figura 2. Esquema básico de las membranas de intercambio iónico	6
Figura 3. Esquema general de una celda de electrodiálisis.	7
Figura 4. Esquema de los perfiles de concentración formados en las proximidades de una membrana de intercambio aniónico en un módulo de electrodiálisis. Adaptado de Strathmann (2010).	9
Figura 5. Esquema general de una curva de polarización	11
Figura 6. Vórtices de electroconvección formados en membranas de diferentes características. Extraído de Pismenskaya et al. (2019)	12
Figura 7. Formación de compuestos inorgánicos y su deposición sobre membranas de intercambio iónico. Extraído de Kang et al. (2004)	13
Figura 8. Regiones características de una curva cronopotenciométrica. Adaptado de Pismenskaia et al. (2004)	14
Figura 9. Ácido Oxálico	16
Figura 10. Oxalato sódico	17
Figura 11. Diagrama de equilibrio sistema $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$	18
Figura 12. Esquema del montaje experimental	20
Figura 13. Estructura de la membrana HC-A IONSEP	21
Figura 14. Método de funcionalización de la membrana AMV-N. Adaptado de (Soo Han, 2019)	21
Figura 15. Estructura resultante de la membrana AMV-N Selemion. Extraído de AGC Chemicals (2013)	21
Figura 16. Curva de Cowan-Brown para la determinación de la densidad de corriente límite. Extraído de Baker, (2004)	23
Figura 17. Esquema del desarrollo experimental del trabajo	24
Figura 18. Curva conductimétrica Sistema $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$	25
Figura 19. Conductimetría y diagrama de equilibrio del sistema $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$ con una concentración total de especies de oxalato igual a 0.05 M.	26
Figura 20. Curvas cronopotenciométricas Sistema HC-A pH 3 a densidades de corriente inferiores a i_{lim}	27
Figura 21. Curvas cronopotenciométricas sistema HC-A pH 3 próxima a la densidad límite y a la densidad de corriente límite	28
Figura 22. Curvas cronopotenciométricas obtenidas para el sistema HC-A $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$ a pH 3	29
Figura 23. Curvas cronopotenciométricas obtenidas para el sistema HC-A $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$ a pH 6	30
Figura 24. Curvas de polarización membrana HC-A. (a) pH 3. (b) pH 6	32
Figura 25. Curvas cronopotenciométricas sistema AMV-N a pH 3 a densidades de corriente bajas	33
Figura 26. Curvas cronopotenciométricas sistema AMV-N a pH 3 a la densidad de corriente límite y superior a la densidad de corriente límite	34
Figura 27. Curvas cronopotenciométricas obtenidas para el sistema AMV-N $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$ a pH 3	35
Figura 28. Curvas cronopotenciométricas membrana AMV-N pH 6	35

Figura 29. Aumento del tramo inicial de caída de U_m de los cronopotenciogramas de la Figura 28	36
Figura 30. Curva de polarización membrana AMV-N. (a) pH 3. (b) pH 6	38
Figura 31. Comportamiento estacionario de los cuatro sistemas membrana-electrolito	39
Figura 32. Resumen comportamiento dinámico. (a) Densidades de corriente bajas pH 3. De abajo a arriba: $i_1=10$ mA/cm ² , $i_2=10$ mA/cm ² , $i_{lim1}= 27,5$ mA/cm ² , $i_{lim2}= 17,5$ mA/cm ² (b) Densidades de corriente elevadas pH 3, $i=40$ mA/cm ² (c) Densidades de corriente bajas pH 6. De abajo a arriba: $i_1=15$ mA/cm ² , $i_2=15$ mA/cm ² , $i_{lim1}= 22,5$ mA/cm ² , $i_{lim2}= 35$ mA/cm ² (d) Densidades de corriente elevadas pH 6, $i=40$ mA/cm ²	41
Figura 33. Comportamiento perfiles de transición. (a) efecto membrana a pH 3, $i=32,5$ mA/cm ² (b) efecto membrana a pH 6, $i= 40$ mA/cm ² (c) efecto pH membrana HC-A, $i=40$ mA/cm ² (d) efecto pH membrana AMV-N, $i=32,5$ mA/cm ²	42
Figura 34. Comportamiento de la relajación de los cronopotenciogramas. (a) efecto membrana a pH 3, $i=32,5$ mA/cm ² (b) efecto membrana a pH 6, $i= 40$ mA/cm ² (c) efecto pH membrana HC-A, $i=40$ mA/cm ² (d) efecto pH membrana AMV-N, $i=32,5$ mA/cm ²	44
Figura 35. Configuración de los períodos de aplicación de corriente-pausa para la membrana HC-A y la membrana AMV-N a pH 3	48
Figura 36. Configuración de los períodos de aplicación de corriente-pausa para la membrana AMV-N a pH 6.....	49

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Objetivos

En este trabajo se estudiará la dinámica del transporte de aniones orgánicos obtenidos a partir de recursos renovables y concentrados mediante electrodiálisis. Dicho transporte tiene lugar a través de membranas aniónicas, las cuáles forman parte de celdas de electrodiálisis. El proceso de concentración de ácidos orgánicos es una etapa limitante en el proceso de obtención de estos a partir de la fermentación de la biomasa. Se medirá la evolución del potencial de membrana con el tiempo a distintas densidades de corriente mediante el registro de curvas cronopotenciométricas. Los datos experimentales recabados se utilizarán para proponer modos de operación en sistemas de electrodiálisis, que permitan minimizar los efectos de la polarización por concentración, reduciendo así el consumo energético del proceso. Adicionalmente, se comparará el comportamiento estacionario de distintos sistemas, formados por membranas de distinto tipo y por electrolitos a distinto pH.

1.2. Justificación

En la actualidad la demanda de productos químicos para su uso en diferentes sectores económicos requiere de procesos de obtención cada vez más sostenibles y con un impacto ambiental reducido. Un grupo de compuestos químicos altamente demandados son los ácidos orgánicos. Estos compuestos son empleados en numerosos procesos productivos. Los ácidos orgánicos forman parte de un grupo de productos conocido como *platform chemicals*. Takkellapati et al. (2018) definen el conjunto de *platform chemicals* como reactivos que sirven para producir otros compuestos químicos de alto valor añadido en la química industrial.

A continuación, se presentan algunos de los ácidos orgánicos que se pueden considerar como *platform chemicals*. Uno de los ácidos cuyo uso se encuentra más extendido a nivel industrial es el ácido oxálico. Este se emplea en la fabricación de productos de limpieza y desinfección por su elevada capacidad reductora, permitiendo de esta manera eliminar manchas con facilidad (CAMEO, 2016). Otro ácido orgánico relevante en la industria es el cítrico. Es el ácido orgánico con mayor producción a partir de biomasa (Ciriminna et al., 2017). Sus aplicaciones se extienden en su mayoría en la industria alimentaria, en la que puede actuar como regulador de pH, acidificador o regulador del sabor.

La creciente preocupación por el medio ambiente lleva a reflexionar, entre otras cosas, sobre ciertos procesos productivos, su sostenibilidad y su impacto medioambiental asociado. Uno de los mayores retos de la producción de ácidos orgánicos reside en que se suelen obtener a partir de combustibles fósiles. En los últimos años se han realizado numerosos estudios acerca de la obtención de estos productos a partir de recursos renovables, como, por ejemplo, la biomasa (Becker et al., 2015). De acuerdo con las estimaciones de McKinsey & Co., es de esperar que la venta de compuestos químicos producidos a partir de recursos renovables alcance niveles de entre 345 y 406 billones de euros hacia 2020, con un crecimiento anual del 8% (Takkellapati et al., 2018; Biotechnology Innovation Organization (BIO), 2016).

No obstante, la utilización de la biomasa como recurso renovable para la obtención de ácidos orgánicos presenta una gran desventaja frente a las rutas de obtención convencionales a partir de combustibles fósiles; y es que los productos obtenidos a partir de recursos renovables presentan una concentración inferior a la conseguida mediante el empleo de combustibles fósiles. Por este motivo es necesaria la incorporación de etapas de concentración en dichos procesos.

Al tratarse de compuestos orgánicos que dan lugar a iones en disoluciones acuosas, en muchos procesos se emplea la electrodiálisis como método de concentración de ácidos orgánicos. López-Garzón & Straathof (2014) presentaron un estudio en el que numerosos ácidos se obtuvieron por medio de fermentación, evaluándose distintos procesos de concentración de éstos, entre los cuales se incluye la electrodiálisis. En la Figura 1 se presenta un esquema de obtención de ácidos orgánicos a partir de la fermentación de biomasa, en el cual se integra la electrodiálisis como etapa de concentración:

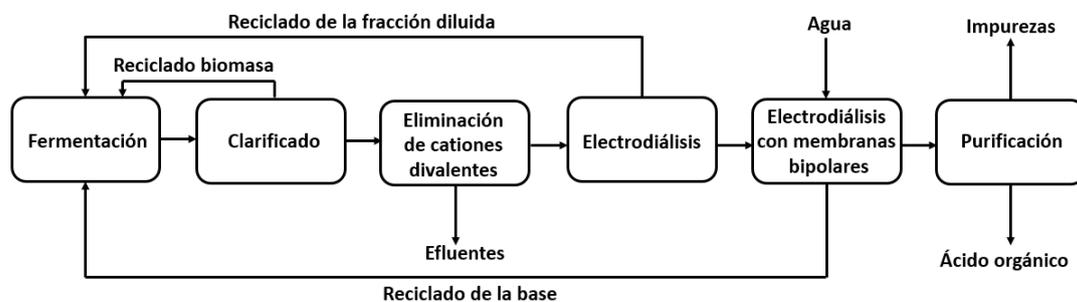


Figura 1. Etapas de la obtención de ácidos orgánicos. Adaptado de López-Garzón & Straathof (2014).

La configuración propuesta en la Figura 1 combina la electrodiálisis convencional con electrodiálisis bipolar con el fin de obtener de forma directa el ácido carboxílico deseado. Se parte del proceso de fermentación, en el que se obtiene el producto de interés con gran cantidad de impurezas que deben ser eliminadas antes del proceso de concentración mediante electrodiálisis. Esta etapa de concentración, que puede ser distinta en función del tipo de producto que se obtiene, es la etapa con mayor consumo energético, y suele representar entre el 20 y el 40% de los costes totales (Straathof, 2011). Por tanto, resulta imprescindible optimizar este proceso de concentración con el fin de mejorar la viabilidad económica de la obtención de ácidos orgánicos a partir de biomasa.

Para mejorar la eficiencia de los procesos de concentración de ácidos orgánicos mediante electrodiálisis es necesario conocer, en primer lugar, cómo se produce el transporte de los aniones de los ácidos orgánicos a través de las membranas de intercambio aniónico empleadas en electrodiálisis. A partir de un mejor conocimiento sobre los fenómenos de transferencia de materia en dichos sistemas, se podrán identificar las principales limitaciones del proceso y proponer mejoras al respecto. Una de las características más destacadas de los ácidos orgánicos es que son electrolitos débiles. Los electrolitos débiles son compuestos solubles en agua (ácidos, bases o sales) que se pueden disociar dando lugar a diferentes especies iónicas en disolución, en función del pH del medio. Al contrario que los electrolitos fuertes, los cuales se disocian completamente en los iones que los conforman; en el caso de los electrolitos débiles, el grado de disociación dependerá de la concentración y del pH del electrolito. Esta característica influye de forma significativa sobre la transferencia de materia en sistemas de electrodiálisis, puesto que las distintas especies presentes en un electrolito en función del pH pueden diferir en la carga (iones monovalentes o multivalentes) o en su conductividad iónica y, con ello, en su movilidad.

Por consiguiente, analizar el transporte de aniones orgánicos a través de membranas de intercambio iónico bajo diferentes condiciones de pH y con diferentes tipos de membrana permitirá identificar aquellas condiciones bajo las cuales la transferencia de materia ocurre a mayor velocidad y conlleva un consumo energético menor. En este sentido, cabe mencionar que el proceso de fermentación será el que determine las condiciones de pH de la etapa de electrodiálisis. Una vez caracterizado el comportamiento de distintos sistemas membrana-electrolito, se podrán identificar las principales limitaciones del proceso y se propondrán mejoras operacionales que permitan aumentar la eficacia de los sistemas de electrodiálisis.

1.3. Antecedentes

En la actualidad el uso de membranas selectivas se encuentra altamente investigado. Estas membranas pueden emplearse en distintas técnicas de separación o recuperación de compuestos en función de la fuerza impulsora que promueve la transferencia de materia. En el caso de estudio, se analizará el proceso de concentración de ácidos orgánicos mediante electrodiálisis, donde la fuerza impulsora consiste en la aplicación de un campo eléctrico. En la electrodiálisis se emplean membranas de intercambio iónico que permiten el paso selectivo de iones debido a la diferencia de potencial que se aplica entre los dos lados de la membrana. La selectividad de estas membranas hacia los iones de signo contrario se debe a la presencia de grupos funcionales cargados (cargas fijas) en su estructura.

En la electrodiálisis, se dispone de diferentes compartimentos de electrolito, los cuales están separados unos de otros por membranas de intercambio iónico. Disponiendo membranas de intercambio iónico, aniónicas y catiónicas, de forma alterna, se puede conseguir la separación de iones presentes en una disolución. El resultado de la operación será una disolución concentrada en iones y otra diluida, como ocurre en el caso de desalinización de aguas. La electrodiálisis también es empleada como técnica de limpieza de aguas residuales de procesos productivos en los que se emplean metales que son nocivos para el medio ambiente, como el zinc (Caprarescu et al., 2015).

La electrodiálisis es una tecnología que puede funcionar de forma continua, pudiendo acoplarse con facilidad a distintos procesos como, por ejemplo, la purificación de ácidos orgánicos. Huang et al. (2007) proponen el empleo de celdas de electrodiálisis acopladas a biorreactores para concentrar ácidos orgánicos, obteniendo un proceso de carácter continuo y con un impacto medioambiental reducido. Wang et al. (2011) propusieron distintas configuraciones de celdas de electrodiálisis con membranas bipolares para obtener ácidos polipróticos. Danner et al. (2002) produjeron ácido láctico mediante el empleo de un biorreactor alimentado con *Bacillus* BS119 a elevada temperatura, donde el lactato obtenido era purificado y concentrado en una celda de electrodiálisis. En este proceso se obtuvieron concentraciones de lactato cercanas a 115 g/l con un consumo energético medio de 0.49 kWh/kg lactato. Ferraz et al. (2001) emplearon una celda de electrodiálisis acoplada a un biorreactor alimentado con *Zymomonas mobilis* con el fin de separar ácido glucónico de sorbitol. De esta manera, se redujo la concentración de ácido glucónico a valores cercanos a 1 g/l.

Pese a la existencia de estudios que demuestran la integración de la electrodiálisis en la recuperación de ácidos orgánicos a partir de procesos de fermentación, los fenómenos de transporte y las limitaciones en la transferencia de materia que tienen lugar en dichos sistemas no se han estudiado en detalle. Por lo tanto, existe un amplio margen de mejora que permitiría reducir el consumo energético asociado al proceso. Por el contrario, las limitaciones en el transporte de electrolitos fuertes a través de membranas de intercambio iónico se han estudiado en numerosos artículos mediante el empleo de técnicas electroquímicas. Por ejemplo, Długoński et al. (2010) investigaron las limitaciones del transporte de NaCl a través de membranas de intercambio iónico a concentraciones bajas mediante cronopotenciometría. Este mismo estudio estableció una relación entre la concentración de sal y la resistencia de la membrana al paso de los iones. Mediante el empleo de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), Park et al. (2006) caracterizaron el transporte de KCl a través de membranas de intercambio iónico. Un conocimiento profundo de los mecanismos de transporte en la electrodiálisis de electrolitos fuertes ha permitido plantear mejoras significativas en dichos procesos.

Cabe recordar que, en el caso de los electrolitos débiles, los iones en disolución pueden variar en función del pH o concentración del electrolito. Así pues, la coexistencia o predominancia de unas especies iónicas u otras puede conllevar cambios en el consumo energético del proceso o en la rapidez en que tiene lugar la transferencia de materia. Todos estos factores conllevan que la transferencia de materia a través de membranas de intercambio iónico en el caso de electrolitos débiles sea un proceso más complejo y difícil de caracterizar.

Una de las técnicas que permite caracterizar con precisión los fenómenos de transporte a través de membranas de intercambio iónico es la cronopotenciometría. Mediante esta técnica, se puede analizar la dinámica del transporte de iones a través de membranas en electrodiálisis. En concreto, uno de los fenómenos más influyentes en las celdas de electrodiálisis es el conocido como polarización por concentración, el cual puede ser seguido y evaluado mediante la cronopotenciometría.

En las secciones posteriores se definirán algunos conceptos relacionados con las membranas de intercambio iónico, la polarización por concentración, y la cronopotenciometría, los cuales son necesarios para el seguimiento y comprensión del presente trabajo.

1.3.1. Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico son componentes básicos de una celda electrodiálisis. No obstante, sus aplicaciones no se reducen únicamente a procesos de electrodiálisis, pudiendo ser empleadas, por ejemplo, en pilas de combustible o baterías de flujo redox (Gottesfeld et al., 2018; Li et al., 2011). El uso de membranas de intercambio iónico sintéticas se popularizó durante la década de los años 50, cuando empezaron a producirse industrialmente (Tanaka et al., 2012). Se trata de un recurso que permite el desarrollo de nuevos procesos industriales cada vez más sostenibles. Ya no solo son sostenibles por ser reutilizables, sino que también pueden ser modificadas para potenciar ciertas propiedades de interés según el proceso en el que sean empleadas.

Las membranas de intercambio iónico presentan una serie de componentes básicos:

- **Base polimérica:** son cadenas poliméricas largas de carácter hidrófobo que le otorgan la resistencia mecánica a la membrana y a las cuales están acopladas las cargas fijas.
- **Cargas fijas:** son responsables de la selectividad de la membrana. El transporte a través de la membrana tendrá lugar de acuerdo con la afinidad que presentan las cargas fijas con los iones en la disolución.
- **Contraiones:** son especies móviles de signo contrario a las cargas fijas, que se encuentran equilibrándolas y que serán intercambiadas con otros contraiones presentes en la disolución en contacto la membrana.

Existen numerosas clasificaciones de las membranas de intercambio iónico. Las principales son en función de las cargas fijas que presentan y de su grado de heterogeneidad. En función de las cargas fijas existen principalmente dos grupos:

- **Membranas de intercambio aniónico:** estas presentan como cargas fijas grupos cargados positivamente, que permiten el intercambio de aniones.
- **Membranas de intercambio catiónico:** sus cargas fijas son grupos cargados negativamente, y permiten el intercambio de cationes.

En la Figura 2 se observan los componentes básicos de una membrana de intercambio iónico. Las cargas fijas se encuentran unidas mediante enlaces covalentes a la base polimérica, y a su vez, están unidas por afinidad de cargas (enlace iónico) a los contraiones (iones móviles). Los contraiones se podrán intercambiar con otros contraiones presentes en la disolución en contacto con la membrana. Los co-iones presentan la misma carga que las cargas fijas y, por tanto, serán repelidos por la membrana.

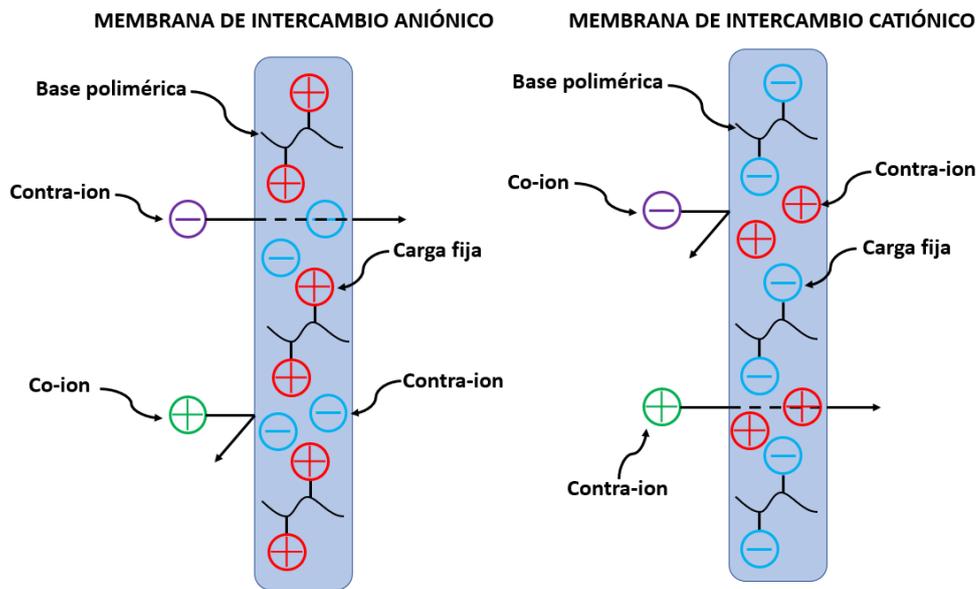


Figura 2. Esquema básico de las membranas de intercambio iónico

En el caso de las membranas de intercambio aniónico, los contraiones son aniones que podrán ser sustituidos por otros aniones en disolución. Además, ante la imposición de un campo eléctrico, atravesarán la membrana en dirección al ánodo. En la membrana de intercambio catiónico las cargas fijas presentan signo negativo y los contraiones de carga positiva se encuentran acoplados a estas. Cuando la membrana se pone en contacto con la disolución y se aplica un campo eléctrico, los contraiones de la membrana son sustituidos por los cationes de la disolución.

En cuanto a su estructura o grado de heterogeneidad se tienen dos grupos de membranas de intercambio iónico:

- **Membranas homogéneas:** Las cargas fijas se encuentran distribuidas de forma homogénea en toda la matriz o base polimérica.
- **Membranas heterogéneas:** Estas membranas se producen mediante la agregación de resinas de intercambio iónico en una matriz de un polímero no conductor.

Tanto las membranas homogéneas como heterogéneas se emplean en procesos de separación de especies con cargas múltiples. En cuanto al efecto de la composición de las membranas sobre el rendimiento de las mismas, es de destacar que aunque las membranas del tipo heterogéneo presentan mayor estabilidad dimensional, sus propiedades electroquímicas suelen ser algo peores en comparación con las homogéneas por presentar en su estructura un mayor porcentaje de zonas no conductoras (Gohil et al., 2004).

1.4. Electrodiálisis

La electrodiálisis es una operación de separación que emplea membranas de intercambio iónico con el fin de separar o concentrar especies iónicas presentes en una disolución. En este proceso, una disolución se somete a una diferencia de potencial permitiendo así separar unas especies de otras, de acuerdo con la selectividad que presentan las membranas de intercambio iónico empleadas.

En la Figura 3 se presenta un esquema general de una celda de electrodiálisis. La celda se encuentra formada por dos compartimentos laterales y por varios compartimentos intermedios. Se conoce como unidad de repetición de una celda al conjunto formado por una membrana de intercambio aniónico y otra de intercambio catiónico, así como los compartimentos colindantes (recuadro azul en la Figura 3). Una celda de electrodiálisis puede contar con múltiples unidades de repetición dispuestas entre los compartimentos laterales con el fin de maximizar el aprovechamiento de la corriente aplicada. En los compartimentos laterales se introducen los electrodos de trabajo (ánodo y cátodo) por lo que dichos compartimentos comúnmente se conocen como anódico y catódico, respectivamente. Los compartimentos intermedios se alimentan con la disolución a tratar, normalmente sales del tipo AB. Los compartimentos anódico y catódico pueden ser alimentados con otras disoluciones. Al aplicar una diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo, los iones resultantes de la sal disociada se desplazarán en función de la carga que presenten de un polo a otro, tal y como se observa en la Figura 3. Los cationes B^+ tenderán a desplazarse en dirección al cátodo. Los iones cargados negativamente, A^- , tenderán a desplazarse hacia el ánodo. Las membranas de intercambio catiónico (CEM en la Figura 3, por sus siglas en inglés), por ser selectivas al paso de cationes, permitirán el paso de estos e impedirán el paso de aniones. De manera análoga las membranas de intercambio aniónico (AEM en la Figura 3 por sus siglas en inglés) únicamente permitirán el paso de aniones A^- .

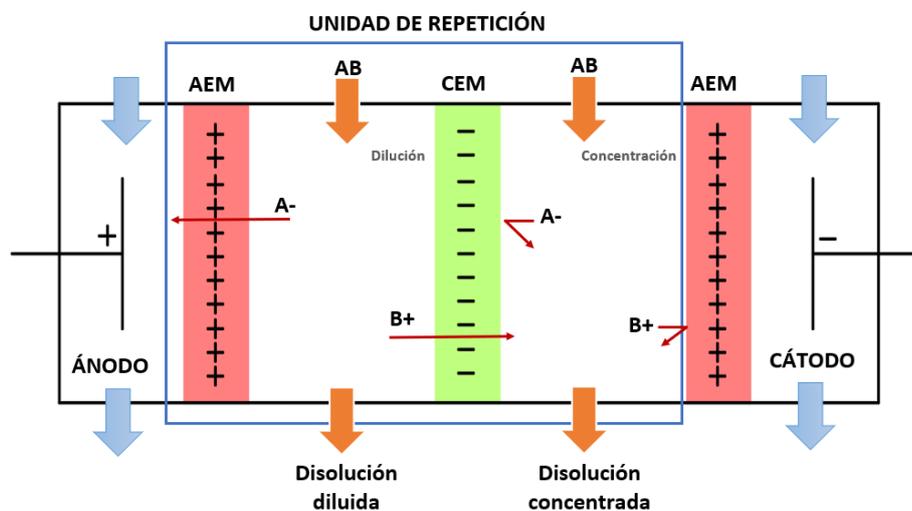


Figura 3. Esquema general de una celda de electrodiálisis

En la Figura 3 los compartimentos centrales se encuentran etiquetados en función del cambio que experimenta la concentración iónica en los mismos. Debido a la disposición de las membranas, en el compartimento de la izquierda (compartimento de dilución) la concentración de iones disminuirá porque estos pueden atravesar las membranas hacia los compartimentos colindantes. Por otra parte, en el compartimento de la derecha (compartimento de concentración), la concentración de iones aumenta. Dicho aumento viene dado porque los iones llegan de otros compartimentos y no pueden atravesar las membranas contiguas en dirección al polo de signo opuesto, de manera contraria que en el caso del compartimento de dilución.

1.5. Polarización por concentración

Uno de los fenómenos que limita la aplicabilidad de las membranas de intercambio iónico en celdas de electrodiálisis es la polarización por concentración. Para explicar este fenómeno es conveniente introducir cómo tiene lugar el transporte de iones a través de una membrana. En sistemas con membranas de intercambio iónico el transporte puede tener lugar por tres mecanismos: difusión, migración y convección.

La difusión consiste en el desplazamiento de los iones hacia las regiones donde su concentración es menor con el fin de igualar las concentraciones entre dos puntos distintos. Por otro lado, la migración es el movimiento de los iones debido a que existe una diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana. Por último, el transporte por convección se debe al propio movimiento del fluido causado por la presión hidrostática. La suma de las tres contribuciones al transporte a través de una membrana de intercambio iónico se presenta en la ecuación (1):

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} + D_i \cdot \frac{F \cdot z_i}{R \cdot T} \cdot \frac{d\varphi}{dx} + v \cdot C_i \quad (1)$$

Dónde J_i es la suma de los tres mecanismos de transporte o flux total, $-D_i \cdot \frac{dC_i}{dx}$ corresponde al término de difusión, $D_i \cdot \frac{F \cdot z_i}{R \cdot T} \cdot \frac{d\varphi}{dx}$ es el componente de migración y por último, $v \cdot C_i$ es el término de convección (Strathmann, 2010).

El número de transporte de un ion cualquiera indica la fracción de la corriente que es transportada por dicho ion en una parte determinada del sistema. El número de transporte se define mediante la relación presentada en (2):

$$T_i = \frac{z_i \cdot J_i}{\sum_i z_i \cdot J_i} \quad (2)$$

Dónde T_i se corresponde con el número de transporte, z_i es la carga del ion y J_i el término de flux. En una disolución con varios iones la suma de todos los números de transporte es 1.

Una vez introducidos los mecanismos de transporte y el concepto de número de transporte, la polarización por concentración se define como el gradiente de concentraciones que se forma en las proximidades de una membrana de intercambio iónico. La formación del gradiente de concentraciones se debe a que el número de transporte de un ion cualquiera en la disolución (t_i) es diferente al número de transporte del ion en la membrana (T_i). En la membrana el número de transporte de contra-iones es próximo a 1 y el de co-iones es próximo a 0 pero en la disolución ambos iones presentan un número de transporte similar (Strathmann, 2010).

En la Figura 4 se presenta de forma esquemática la formación de los gradientes de concentración y las distintas contribuciones al transporte a través de la membrana.

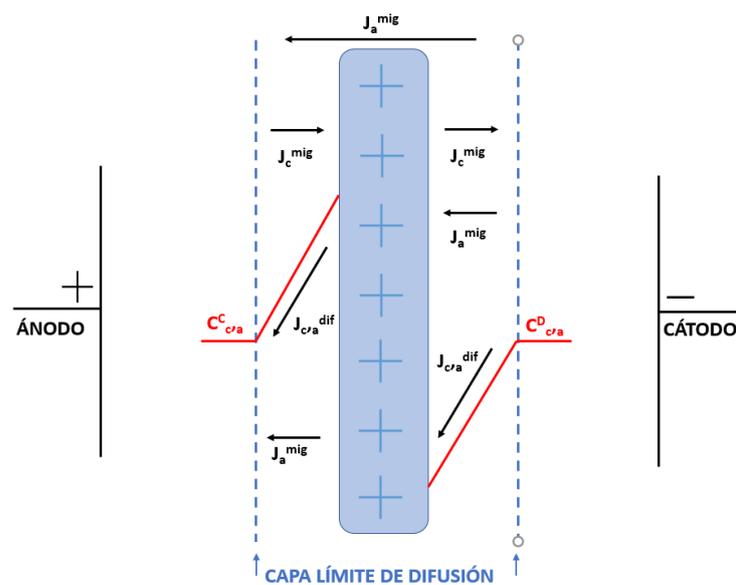


Figura 4. Esquema de los perfiles de concentración formados en las proximidades de una membrana de intercambio aniónico en un módulo de electrodiálisis. Adaptado de Strathmann (2010).

Los iones presentan una determinada concentración en la disolución, tanto en el compartimento de concentración ($C_{c,a}^c$) como en el compartimento de dilución ($C_{c,a}^D$). En el esquema de la Figura 4 se presenta como ejemplo la distribución del perfil de concentraciones de una sal del tipo NaCl, por lo que la concentración de cationes y aniones en disolución es la misma, de ahí los subíndices en el término de la concentración. La membrana consiste en un film polimérico denso que se encuentra cargado, por lo que el principal mecanismo de transporte a través de la membrana será la migración. Por el contrario, el transporte a través de las capas límite de difusión tendrá lugar tanto

por difusión como por migración. El transporte por convección predomina en el seno de la disolución, manteniendo un nivel de concentración aproximadamente constante en la parte central de los compartimentos. El efecto de la convección disminuye en la capa límite de difusión, donde la difusión tiene mayor importancia y el flux ($J_{c,a}^{diff}$) tiene lugar desde las regiones con mayor concentración a regiones con concentraciones más bajas. Debido a la aplicación de una diferencia de potencial entre los dos polos (ánodo y cátodo), los cationes del compartimento de dilución tenderán a desplazarse mediante migración (J_c^{mig}) hacia el cátodo (-). De la misma manera, los aniones se desplazan por migración (J_a^{mig}) hacia el ánodo (+). Debido a la selectividad de la membrana de intercambio aniónico de la Figura 4, únicamente los aniones presentes en la capa límite de difusión (J_a^{mig}) serán capaces de atravesar la misma.

A medida que aumenta la intensidad aplicada, las diferencias entre el número de transporte en la fase de la membrana y en la disolución conllevan la formación de gradientes de concentración. Cuanto mayor sea la densidad de corriente, mayor será la diferencia entre el flux de contraiones en la membrana y en la disolución.

La polarización por concentración en sistemas de electrodiálisis se caracteriza mediante el empleo de curvas de polarización. Dichas curvas permiten el estudio del transporte en estado estacionario a través de una membrana de intercambio iónico. Las curvas se obtienen mediante el registro de la densidad de corriente a través de la membrana (i) cuando se le aplica un valor de diferencia de potencial constante (U_m). Las curvas de polarización típicas presentan una forma similar a la mostrada en la Figura 5, en la cual se distinguen mediante líneas discontinuas, tres regiones características:

- **Región de comportamiento quasi-ohmico:** $i < i_{lim}$
- **Región de plateau:** $i \approx i_{lim}$
- **Región sobrelimitante:** $i > i_{lim}$

La primera región corresponde a la zona óhmica donde la corriente crece de forma proporcional a la diferencia de potencial aplicada. En esta zona los gradientes de concentración en la capa límite de difusión no son muy elevados. Las curvas de polarización permiten la determinación de la resistencia al paso de la corriente (R_1), siendo esta la inversa de la pendiente de la primera región en la Figura 5.

A medida que se aumenta la diferencia de potencial, se alcanza una densidad de corriente de saturación, en la cual el gradiente de concentraciones es máximo, y la concentración de electrolito en la superficie de la membrana se aproxima a cero. Este valor de densidad de corriente se conoce como densidad de corriente límite, i_{lim} . La ecuación teórica deducida por Peers que permite determinar la densidad de corriente límite se presenta en la ecuación (3):

$$i_{lim} = \frac{F \cdot z \cdot D \cdot C_0}{\delta \cdot (T_i - t_i)} \quad (3)$$

Dónde z es la carga del ion, D es el coeficiente de difusión del ion, C_0 es la concentración de electrolito, δ el espesor de la capa límite de difusión, F la constante de Faraday, T_i el número de transporte de contraiones en la membrana, por último, t_i el número de transporte de contraiones en la disolución (Martí-Calatayud et al., 2013).

En el momento que el sistema alcanza el valor de i_{lim} , la densidad de corriente permanece constante por más que aumente la diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana. Este tramo de la curva de polarización también recibe el nombre de *plateau*. La densidad de corriente límite se mantiene durante un cierto rango de voltajes.

En la tercera y última región de la curva de la Figura 5, se aplican voltajes que resultan en densidades de corriente superiores a la densidad de corriente límite. En este momento se activa de nuevo el transporte de iones a través de la membrana debido a la aparición de nuevos fenómenos de transferencia de materia. La aplicación de densidades de corriente superiores a la densidad de corriente límite da lugar a fenómenos como la electroconvección y la disociación del agua (Belova et al., 2006).

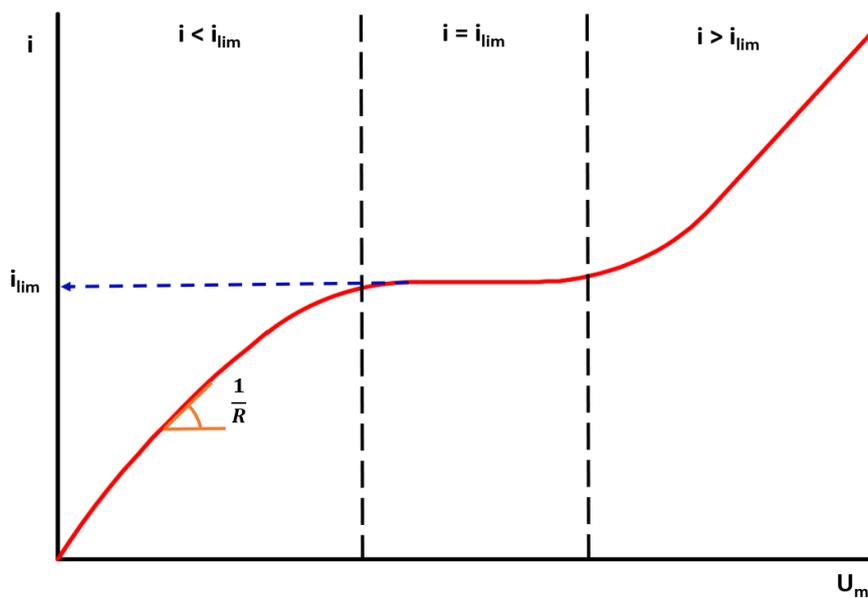


Figura 5. Esquema general de una curva de polarización

Aplicar densidades de corriente cercanas o superiores a la densidad de corriente límite puede resultar poco beneficioso para el proceso. Si no se controlan los efectos de la polarización por concentración, el consumo energético del proceso aumenta y la membrana se desgasta con mayor facilidad.

Es de especial interés controlar los cambios de pH que se producen por la disociación del agua en la capa límite de difusión. El pH sería un parámetro para controlar en el caso de que el producto proceda de un caldo de fermentación con microorganismos, dado que su rango de actividad se encuentra acotado entre ciertos valores de pH. Cuando la variación del pH es de gran magnitud,

puede producirse un cambio en el ion que se transfiere a través de la membrana, o incluso la precipitación de hidróxidos metálicos. Este fenómeno se tratará en profundidad en la sección 1.1.2.

La polarización por concentración presenta mayor importancia y complejidad en procesos con disoluciones que contienen electrolitos débiles, por encontrarse en equilibrio numerosas especies en el medio, debido a que su disociación es incompleta (M.C. Martí-Calatayud et al., 2020). El estudio en profundidad del comportamiento de electrolitos débiles en disolución se presenta en la sección 1.3.

1.1.1. Electroconvección

La electroconvección es uno de los fenómenos resultantes de la polarización por concentración cuyos efectos en el transporte a través de las membranas se encuentran ampliamente estudiados. Rubinstein & Zaltzman (2015) definen la electroconvección como una manifestación macroscópica de las diferencias de carga existentes en la superficie de la membrana causando así un movimiento del fluido en las proximidades de esta. En este mismo estudio, Rubinstein & Zaltzman (2015) concluyeron que en membranas heterogéneas, a densidades de corriente próximas a la densidad de corriente límite, la electroconvección es el mecanismo de transporte predominante.

En la Figura 6 se pueden observar de forma esquemática en qué consisten los vórtices de electroconvección generados en la superficie de dos membranas de diferentes características. La membrana de la parte superior corresponde a una membrana de tipo heterogéneo, donde las superficies coloreadas en gris oscuro son superficies no conductoras. La membrana inferior es homogénea, pero presenta una superficie irregular.

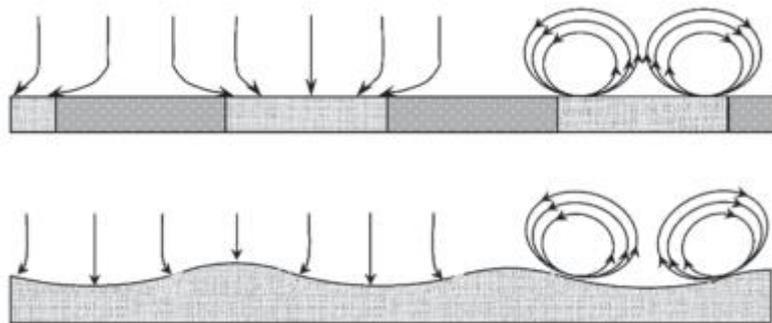


Figura 6. Vórtices de electroconvección formados en membranas de diferentes características. Extraído de Pismenskaya et al. (2019)

En la Figura 6 se puede observar cómo se forman los vórtices de electroconvección en las regiones conductoras. Las líneas de corriente, representadas como flechas, atraviesan la membrana. Debido a la heterogeneidad de las membranas, tanto referida a las propiedades conductoras del material (parte superior de la figura), como a la presencia de relieves en su topografía (parte inferior de la figura), las líneas de corriente forman vórtices en las proximidades de la membrana. La inestabilidad de los vórtices de electroconvección resulta en oscilaciones tanto en la corriente como en la caída de potencial a través de la membrana. Dichas inestabilidades se registran en las curvas

de polarización y también en las curvas cronopotenciométricas. Como resultado de dichos vórtices, se produce un aporte de iones desde el seno de la disolución hacia la superficie de la membrana, contribuyendo así a la destrucción parcial de las capas límites en los compartimentos de dilución.

Nikonenko et al. (2017) destacan que la adecuada selección de las propiedades de la membrana y de los modos de aplicación de la corriente en electrodiálisis orientada a aprovechar el mecanismo de electroconvección puede resultar en procesos de electrodiálisis de elevada eficacia.

1.1.2. Disociación del agua

Cuando se excede la densidad de corriente límite, ante la ausencia de electrolito en la capa límite de difusión correspondiente al compartimento de dilución se produce la disociación del agua en sus respectivos iones, H^+ y OH^- . La disociación del agua da lugar a la formación de una capa en las inmediaciones de la membrana conocida como "capa de disociación del agua" (Tanaka & Seno, 1986). La ruptura del agua en sus distintos iones tiene lugar por el incremento de su constante de disociación que es causado por los grandes campos eléctricos generados en las inmediaciones de la membrana (Aguilella et al., 1991). La presencia de especies inorgánicas en disolución intensifica la disociación del agua (Kang et al., 2004). Debido a la modificación de pH resultado de la disociación del agua, las especies inorgánicas tienden a formar hidróxidos metálicos que se depositan sobre la membrana y, por consiguiente, disminuyen el rendimiento de esta. Un esquema sencillo de la ruptura del agua y las deposiciones que se forman en membranas de intercambio aniónico y catiónico en procesos de desalinización se presenta en la Figura 7.

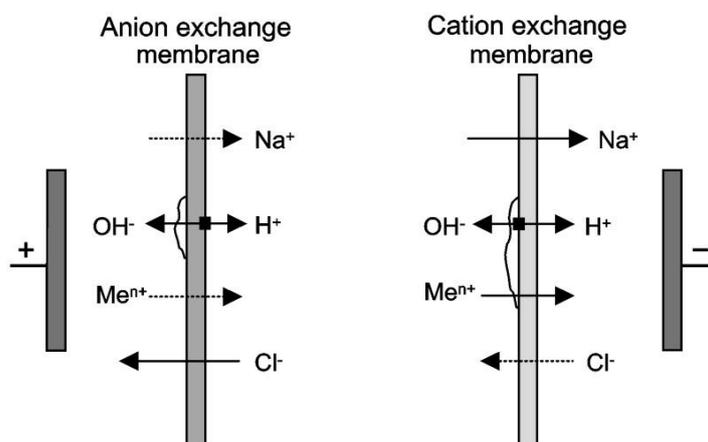


Figura 7. Formación de compuestos inorgánicos y su deposición sobre membranas de intercambio iónico. Extraído de Kang et al. (2004)

En la Figura 7 se puede observar que en el caso de la membrana de intercambio aniónico (izquierda), al aplicar una diferencia de potencial entre los dos polos, los iones OH^- producidos por la disociación del agua pueden atravesar la membrana de intercambio aniónico. Este hecho puede resultar en modificaciones del pH y, por consiguiente, causar la precipitación de hidróxidos metálicos sobre la membrana. En el caso de la membrana de intercambio catiónico de la Figura 7

(derecha), los protones (H^+) pueden atravesar la membrana de intercambio catiónico, mientras que los grupos OH^- son frenados por las cargas fijas de la membrana. La acumulación de grupos OH^- resulta en cambios de pH y, por tanto, en la formación de hidróxidos metálicos que se depositan sobre la membrana de intercambio catiónico.

Un estudio extendido del fenómeno de disociación del agua realizado por Mavrov et al. (1993) pudo concluir en que la disociación del agua se intensifica en las membranas de intercambio aniónico y se encuentra altamente potenciada en función de las cargas fijas presentes en la membrana.

1.2. Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es una técnica electroquímica en la que se aplica una corriente constante entre los electrodos de trabajo durante un determinado periodo de tiempo y se mide U_m (caída de potencial entre los dos lados de la membrana) en función del tiempo. De esta manera se obtiene una función similar a la que se presenta en la Figura 8 con una serie de regiones características que permiten caracterizar la evolución del transporte iónico a través de una membrana con el tiempo.

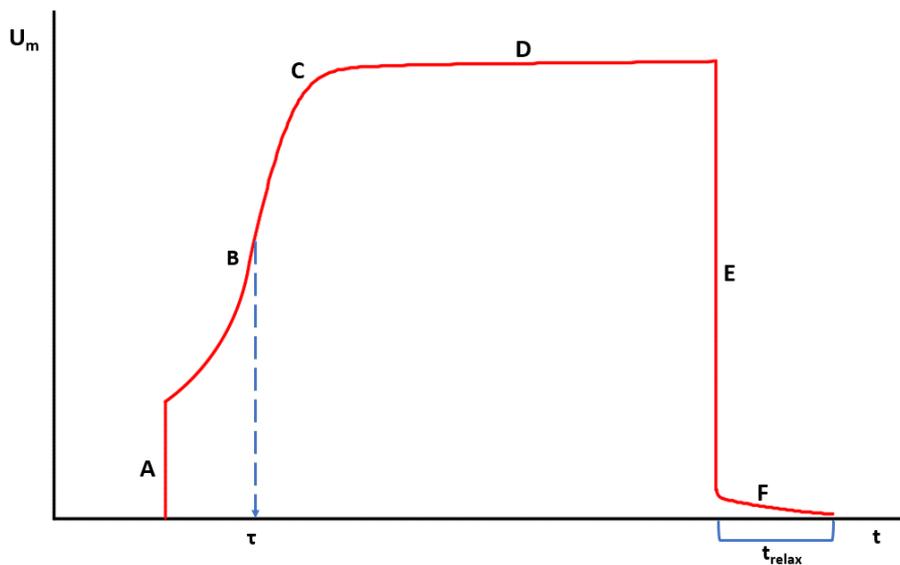


Figura 8. Regiones características de una curva cronopotenciométrica. Adaptado de Pismenskaia et al. (2004)

Las regiones características de un cronopotenciograma obtenido a una densidad de corriente límite superior a la densidad de corriente límite destacadas en la Figura 8 son las siguientes:

- Región de comportamiento óhmico (A): En esta región la densidad de corriente aplicada es proporcional a la caída de potencial. El salto brusco de U_m se debe a la resistencia óhmica del sistema en su estado inicial, antes de que se formen gradientes de concentración.

- Región correspondiente al punto de inflexión (B): En este punto la concentración de ion en la capa límite de difusión se hace 0. El momento en el que dicha concentración se hace nula se conoce como tiempo de transición (τ en la Figura 8).

La ecuación que permite relacionar el tiempo de transición con las propiedades de la membrana así como la densidad de corriente deducida por Krol et al. (1999) se presenta en (4) :

$$\tau = \frac{\pi \cdot D}{4} \cdot \left(\frac{C_0 \cdot z \cdot F}{T_i - t_i} \right)^2 \cdot \frac{1}{i^2} \quad (4)$$

Dónde τ corresponde al tiempo de transición y el resto de los términos se definen igual que en la ecuación (3). De esta forma queda relacionado el tiempo de transición con la selectividad de la membrana y la densidad de corriente aplicada, así pues, mayores densidades de corriente aplicadas darán lugar a menores tiempos de transición.

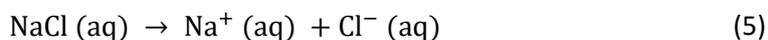
- La siguiente región de la Figura 8 corresponde a la zona en la se supera el punto de inflexión (C). En esta zona otros mecanismos de transporte, como la electroconvección, se hacen predominantes.
- Región de estabilización de U_m (D), en la que la variación de la caída de potencial es prácticamente nula.
- La caída de potencial a través de la membrana que corresponde al momento en el que se deja de aplicar la corriente corresponde a la región etiquetada como E.
- El tramo final de la curva cronopotenciométrica etiquetado como F corresponde al tiempo que tarda el sistema en relajarse por completo y recuperar el perfil de concentraciones inicial (t_{relax}).

El empleo de esta técnica en el estudio y caracterización de módulos de electrodiálisis se encuentra altamente extendido debido a que es una técnica sencilla y que no requiere de instrumentación sofisticada. Además, presenta la gran ventaja de poder caracterizar el sistema con facilidad y así determinar qué fenómenos de transporte se dan en cada instante.

1.3. Electrolitos débiles

El ácido seleccionado para este trabajo es el ácido oxálico por lo que es de especial interés conocer su comportamiento en disolución ya que se trata de un electrolito débil. La peculiaridad de los electrolitos débiles es que las especies iónicas que coexisten en el medio en el que se encuentran disueltos dependen del pH de la disolución.

Los electrolitos fuertes son aquellos que en disolución presentan una disociación total. Un ejemplo común es el cloruro sódico (NaCl), que en disolución se disocia en los iones que forman la sal (Na^+ y Cl^-), como se puede observar en la ecuación (5):



En todo el rango de pH el catión presente en la disolución será Na^+ , tal y como se puede ver en (5), presentando una concentración idéntica a la de la sal. Del mismo modo, el único anión presente será Cl^- , con la misma concentración que Na^+ .

Por otro lado, se conocen como electrolitos débiles aquellos que en disolución no son capaces de disociarse por completo en las especies que lo conforman, dando lugar a la presencia de numerosas especies en la disolución. En función del pH de la disolución, se pueden encontrar diferentes especies en el medio. Por tanto, cuando se aplique una diferencia de potencial, la corriente será transportada por especies distintas en función del pH del medio. Estas especies pueden diferir en tamaño y, por consiguiente, su movilidad será diferente. Las especies más pequeñas (como, por ejemplo, los protones) transportarán la corriente a gran velocidad, mientras que los grupos cargados más grandes como alguna de las especies en las que se disocia el ácido oxálico, transportará la corriente a menor velocidad.

1.3.1. Ácido oxálico

El compuesto orgánico seleccionado para este trabajo ha sido el ácido oxálico y su sal sódica, oxalato sódico. En esta sección se presentan las características principales de dichos compuestos. El ácido oxálico presenta la estructura de la Figura 9:

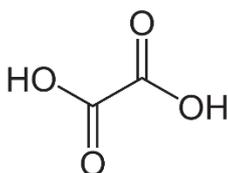
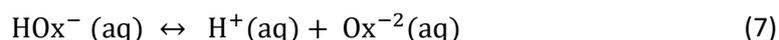
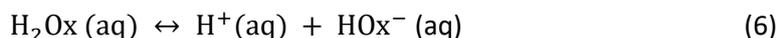


Figura 9. Ácido Oxálico

La fórmula molecular del ácido oxálico es $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. En la Figura 9 se puede observar que el compuesto presenta dos grupos funcionales ácido ($-\text{COOH}$), por lo que también suele denominarse ácido etanodioico.

El ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) será abreviado en el presente trabajo como H_2Ox , mientras que el oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) será abreviado como Ox^{2-} . Tal y como se ha comentado en la sección 1.3, el ácido oxálico presenta el comportamiento de un electrolito débil. Las reacciones de desprotonación de H_2Ox se presentan en (6) y (7):



Los valores de las constantes de disociación (pK) a 25°C de las reacciones (6) y (7) son 1,252 y 4,266, respectivamente.

En este trabajo se parte de la sal sódica del ácido oxálico, que se conoce como oxalato sódico o etanodiato de sodio.

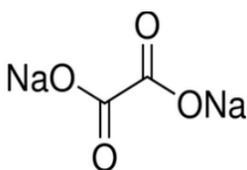
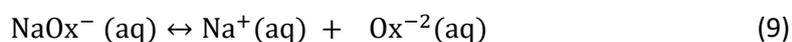


Figura 10. Oxalato sódico

Su fórmula desarrollada recogida en la Figura 10 es NaOOC-COONa y su fórmula molecular es $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, que en este trabajo se encuentra abreviada como Na_2Ox . Esta sal también se comporta como un electrolito débil, de la misma manera que el ácido oxálico. Las reacciones de disociación del oxalato sódico se presentan en (8) y (9):



El valor de la constante de equilibrio de (9) es $\log K=0.9$. La presencia de cada uno de los iones de las reacciones de disociación de (6), (7), (8) y (9) depende del pH. Cada uno de los iones presentes en la disolución se comportará de manera diferente en cuanto a conductividad eléctrica y movilidad a través de una membrana de intercambio iónico. Para conocer los datos de la conductividad y movilidad de cada una de las especies presentes en disolución, en la Tabla 1 se presentan los valores de las conductividades y los coeficientes de difusión a dilución infinita.

Tabla 1. Conductividades molares y coeficientes de difusión a dilución infinita. Extraído de Lide (2009)

	Λ_{∞} (S/cm ² ·mol)	$10^{-5} \cdot D$ (cm ² /s)
Na ⁺	50,08	1,334
½ Ox ²⁻	74,11	0,987
HOx ⁻	40,2	1,070
H ⁺	349,6	9,3

Con los datos de la Tabla 1 se pueden explicar los comportamientos de cada una de las especies en cuanto a movilidad y conductividad. La conductividad de la disolución se atribuye a las conductividades parciales de cada uno de los iones presentes, por lo que es conveniente conocer qué especies predominan en la disolución en función del pH. La fracción de cada uno de los compuestos o iones como función del pH se presenta en un diagrama de equilibrio o diagrama de especiación. El diagrama de equilibrio obtenido para el sistema oxalato/oxálico se puede ver en la Figura 11.

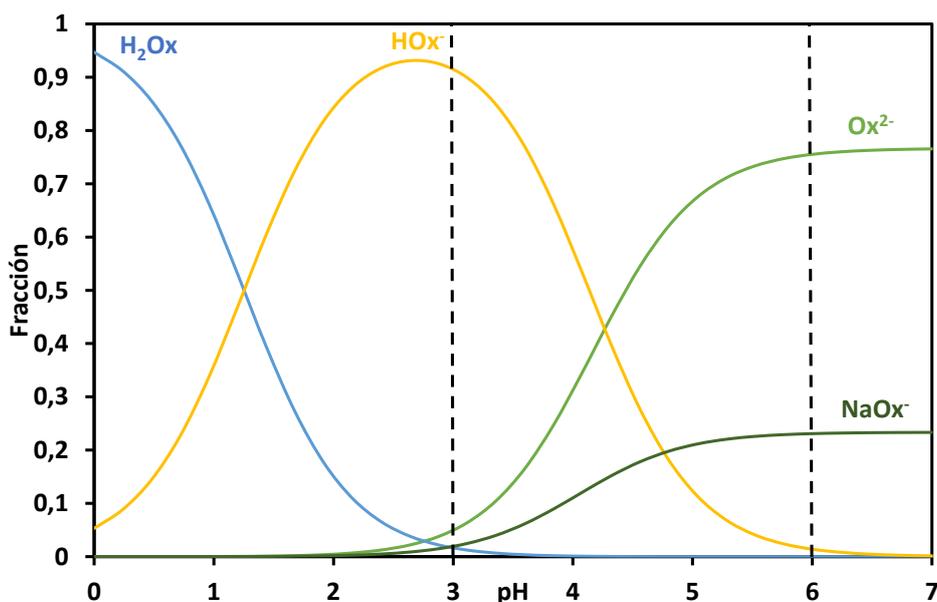


Figura 11. Diagrama de equilibrio sistema Na₂Ox/H₂Ox

Las líneas discontinuas de la Figura 11 se corresponden con los valores de pH 3 y pH 6 para los que se han realizado los distintos experimentos de electrodiálisis. A pH ácidos (entre 1 y 4) predomina la especie ácida HOx⁻, cuya fracción disminuye a partir de pH próximos a 3. A partir de pH 3 la fracción de Ox²⁻ y NaOx⁻ aumenta hasta alcanzar el máximo en cada caso a partir de valores de pH próximos a 6. La especie Na⁺ no se incluye en el diagrama de equilibrio de la Figura 11 debido a que, por tratarse de un ion con carga positiva, es excluido por las cargas fijas de las membranas de intercambio aniónico sometidas a estudio en este trabajo.

CAPÍTULO 2: MONTAJE EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

2. MONTAJE EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

Se procede a presentar el montaje experimental empleado para realizar los diferentes ensayos planteados en el trabajo. De la misma manera se presentará la metodología empleada para la determinación de los parámetros característicos de la disolución y del sistema de electrodiálisis empleado.

Las características de las membranas obtenidas a partir de catálogos comerciales y algunos artículos de investigación donde se caracterizan las mismas también serán presentadas, así como el conjunto de los ensayos programados y realizados en este trabajo.

2.1. Montaje experimental

El montaje experimental empleado se adaptó de Pérez-Herranz et al. (2015) para el estudio del transporte de aniones orgánicos a través de la membrana de intercambio aniónico. En la Figura 12 se presenta un esquema del montaje experimental empleado para cada uno de los ensayos. Se simula cada uno de los compartimentos de la celda de electrodiálisis mediante el uso de 3 compartimentos de PVC con una capacidad aproximada de 130 mL cada. Estos compartimentos se encuentran unidos, y entre las 2 uniones se ubican las membranas de intercambio aniónico y catiónico, respectivamente. Con esta configuración se obtiene un compartimento anódico, uno central y uno catódico. El compartimento central o de dilución fue sometido a agitación. En los compartimentos anódico y catódico se insertan paralelos entre sí los electrodos de grafito que actúan como electrodos de trabajo, permitiendo la aplicación de una corriente al sistema. El potencióstato/galvanostato empleado fue el Autolab PGSTAT302N de Metrohm AG. Este equipo permite realizar medidas en dos modos de trabajo: potencióstático y galvanostático. A cada lado de la membrana de intercambio aniónico se insertan capilares de Haber-Luggin a una distancia aproximada de 1 mm de la membrana. Dichos capilares conectan la capa límite de difusión con los electrodos de referencia. Las lecturas de caída de potencial o densidad de corriente (en función del modo de trabajo) se tomaron con electrodos de referencia de Ag/AgCl, que fueron insertados en los capilares de Haber-Luggin y conectados al equipo de medida.

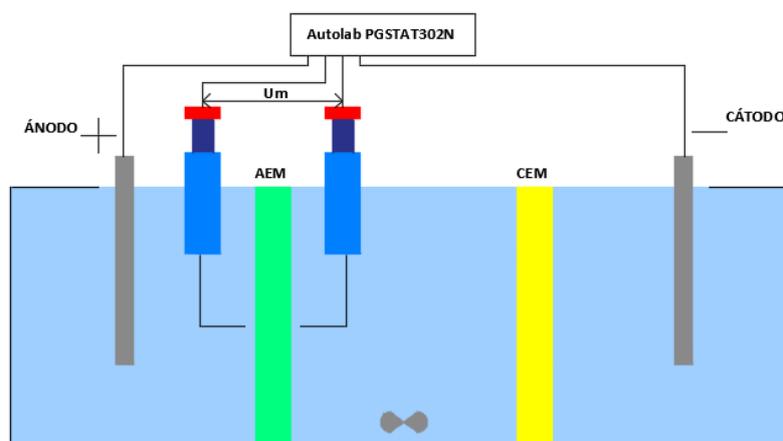


Figura 12. Esquema del montaje experimental

Para estudiar los efectos de los electrolitos presentes se prepararon disoluciones de Na_2Ox a dos valores de pH distintos. Para preparar la disolución a pH 3, a la disolución inicial de Na_2Ox 0,05 M se le añade H_2Ox 0,05 M hasta alcanzar el valor de pH deseado. La disolución a pH 6 se corresponde con Na_2Ox 0,05 M. Los reactivos empleados fueron adquiridos en Panreac. Las dos membranas se equilibraron con las disoluciones de estudio durante 24h.

2.2. Membranas empleadas

En el presente trabajo se han empleado las membranas de intercambio aniónico AMV-N (Selemion) y HC-A (IONSEP). La membrana AMV-N (Selemion) es de tipo homogéneo y la membrana HC-A (IONSEP) es heterogénea. El resto de las características de las membranas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de las membranas empleadas. Extraído de AGC Chemicals (2013) y Bhadja et al. (2017)

	Tipo de membrana	Cargas fijas	Capacidad de intercambio iónico (meq/g membrana)	Espesor (mm)	Absorción de agua	t_{Cl^-}
AMV-N Selemion	Homogénea	Aminas cuaternarias	1,85	0,12	18%	0,96
IONSEP HC-A	Heterogénea	Aminas cuaternarias	1,85	0,42	40 %	0,85

En la Tabla 2, t_{Cl^-} es el número de transporte de iones Cl^- . La membrana AMV-N Selemion es de tipo homogéneo, por lo que la distribución de cargas a lo largo de su espesor es uniforme. Por el contrario, la membrana HC-A es heterogénea, lo cual significa que se han agregado resinas de intercambio iónico a una matriz polimérica. Además, incluyen un tejido que les aporta mayor resistencia mecánica. La distribución de las partículas de intercambio iónico no será completamente uniforme, pudiendo existir zonas con mayor concentración de cargas fijas. Además, tanto la matriz polimérica como el tejido de soporte constituyen zonas no conductoras de iones, como puede observarse en la Figura 13.



Figura 13. Estructura de la membrana HC-A IONSEP

Por otro lado, las membranas AMV-N se fabrican a partir de un film polimérico de poliolefina. Este film de poliolefina es irradiado, tal y como se puede observar en la Figura 14, de manera que se incorporan grupos funcionales en su estructura. Esto es diferente que en el caso de las membranas heterogéneas ya que las cargas fijas se han incorporado químicamente en la estructura del polímero, por lo que la distribución de estas es uniforme en toda la estructura de la membrana.

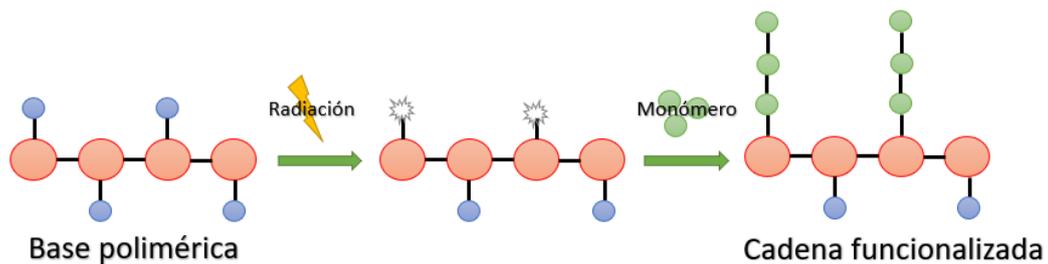


Figura 14. Método de funcionalización de la membrana AMV-N. Adaptado de (Soo Han, 2019)

La base polimérica es el film de poliolefina que será irradiado para introducir los monómeros que conformarán las cargas fijas de la membrana. Mediante la radiación del film, se liberan zonas en la base polimérica, de acuerdo con la Figura 14, a la que se unirá el grupo funcional correspondiente para obtener la estructura final de la membrana. La estructura resultante de la membrana AMV-N se presenta de forma esquemática en la Figura 15.



Figura 15. Estructura resultante de la membrana AMV-N Selemion. Extraído de AGC Chemicals (2013)

2.3. Descripción de las técnicas empleadas

2.3.1. Valoración conductimétrica

En una valoración conductimétrica se analiza la variación de la conductividad de una disolución como resultado de los cambios en el pH, y el desplazamiento del equilibrio que estos cambios conllevan. En este proceso se toman distintas lecturas de conductividad tras un cierto volumen de valorante añadido. Junto a esto se mide el pH, por lo que se obtiene una relación entre la conductividad y el pH de la disolución.

En este trabajo se determinó la conductividad de la sal de ácido oxálico como función del pH. Se empleó oxalato sódico 0,05 M que fue valorado con ácido oxálico 0,05M. Mediante la medición de pH y la conductividad a cada volumen de ácido añadido a la sal se obtuvo la relación correspondiente entre la conductividad y el pH de la disolución.

2.3.2. Curvas de polarización

Las curvas de polarización permiten estudiar la relación entre la densidad de corriente y la diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana. En el presente trabajo se obtuvieron curvas de polarización mediante la aplicación de barridos de potencial. De esta manera, mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana y el registro de la densidad de corriente que pasa por el sistema se pueden obtener las curvas de polarización con las 3 regiones características descritas anteriormente en la Figura 5.

Para obtener los barridos, se aplicó una diferencia de potencial entre los dos lados de la membrana entre 0 V y 3 V con incrementos iguales a 5 mV por segundo. Se realizaron varias repeticiones de este procedimiento hasta obtener curvas prácticamente iguales. Dichas curvas de polarización permitieron diseñar los posteriores ensayos de cronopotenciometría, ya que a partir de los barridos se seleccionan las corrientes para las cuales se analizará el comportamiento dinámico del sistema.

La determinación de la densidad de corriente límite se lleva a cabo mediante las curvas de Cowan-Brown (Baker, 2004) a partir de las curvas de polarización obtenidas con los ensayos de cronopotenciometría. Se representó gráficamente la resistencia de la membrana frente a la inversa de la corriente aplicada. La función obtenida presenta una forma similar a la presentada en la Figura 16, en la que a partir de la intersección de las dos rectas se obtiene la densidad de corriente límite.

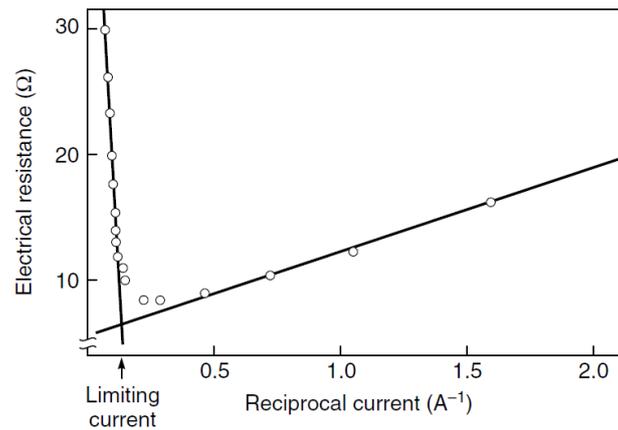


Figura 16. Curva de Cowan-Brown para la determinación de la densidad de corriente límite. Extraído de Baker, (2004)

Con el fin de verificar la validez del método empleado para la determinación de la densidad de corriente límite, además de emplearse la técnica representada en la Figura 16 se empleó el método clásico utilizado en el caso de electrolitos fuertes. Normalmente, cuando se observa en la curva de polarización un plateau correspondiente a la densidad de corriente límite totalmente horizontal, la densidad de corriente límite se obtiene como intersección de la recta que describe el comportamiento óhmico lineal y la recta que corresponde al plateau.

2.3.3. Cronopotenciometría

Se llevaron a cabo ensayos de cronopotenciometría a densidades de corriente constante en las regiones características de los barridos potenciostáticos. En cada ensayo se seleccionaron unos valores de corriente para los que se estudió la evolución de la caída de potencial a través de la membrana. La corriente de interés se aplicó durante 300 segundos, midiéndose la caída de potencial a través de la membrana cada 0,5 s. A los 300 s la corriente impuesta vuelve a tomar un valor de 0, recogiendo así la caída de potencial durante 100 s con el fin de realizar un seguimiento posterior de la relajación del sistema.

La densidad de corriente se graficó en función del promedio de los diez últimos valores (antes de entrar en el estado de relajación) de caída de potencial leídos en el cronopotenciograma (se considera que el sistema ha alcanzado el estado estacionario), permitiendo de esta manera verificar la evolución obtenida en las curvas de polarización a partir de los barridos. Los valores de la densidad de corriente límite y las resistencias de la membrana se obtienen a partir de esta representación, y no de las curvas de polarización obtenidas inicialmente.

2.4. Ensayos realizados y sistemas estudiados en el trabajo

El esquema seguido y el conjunto de ensayos realizados para el desarrollo del trabajo es el de la Figura 17. Las distintas técnicas empleadas permitirán la caracterización del transporte de aniones a través de la membrana de intercambio aniónico. Como bien se ha indicado con anterioridad, se estudiará el comportamiento de las membranas a diferentes valores de pH. De esta manera, se podrá comparar el efecto de la membrana en el proceso de electrodiálisis, así como el efecto de la disolución (en este caso el pH) sobre el proceso de electrodiálisis.

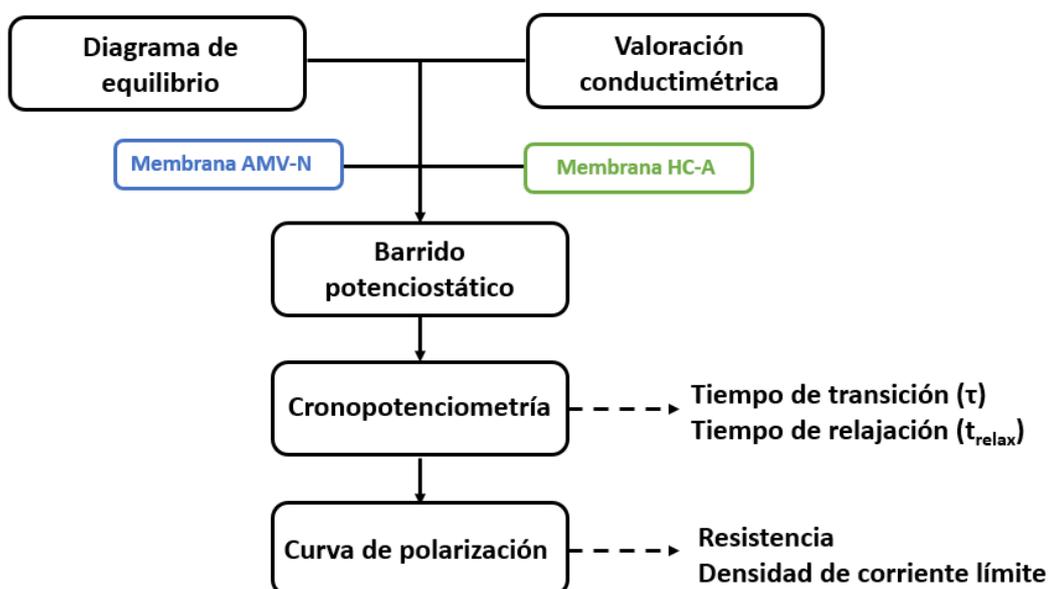


Figura 17. Esquema del desarrollo experimental del trabajo

El conjunto de sistemas que se han estudiado en el trabajo son los recogidos en la Tabla 3.

Tabla 3. Conjunto de sistemas estudiados

Membrana	pH
HC-A	3
HC-A	6
AMV-N	3
AMV-N	6

Los valores de pH seleccionados en la Tabla 3 se basan en los rangos de pH en los que se pueden encontrar las unidades de fermentación en función de los microorganismos y sustratos empleados. Asimismo, también se corresponden con zonas de predominancia de distintas especies.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis conductimétrico

Para caracterizar las disoluciones empleadas y su efecto sobre el transporte de la membrana se ha obtenido una curva que relaciona la conductividad de la disolución con su pH para el sistema $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$ que se presenta en la Figura 18.

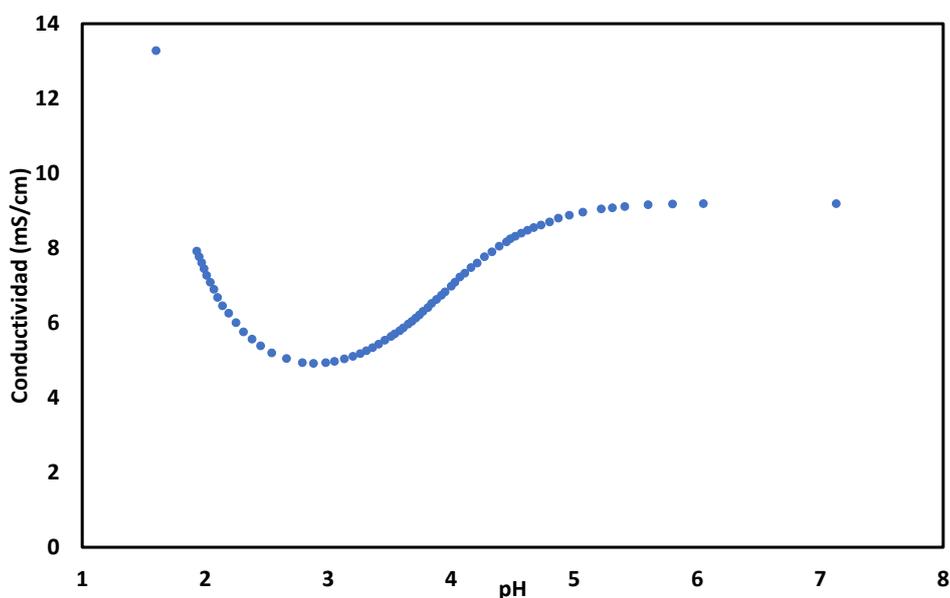


Figura 18. Curva conductimétrica Sistema $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$

De acuerdo con la Figura 18 los valores más bajos de conductividad se presentan en torno a pH 3. La conductividad máxima se presenta para valores de pH superiores a 5. Al tratarse de un electrolito débil es de interés analizar a qué especie se atribuye cada valor de conductividad. Con el fin de facilitar dicho análisis, en la Figura 19 se superpone el diagrama de equilibrio de la Figura 11 con la curva conductimétrica de la Figura 18.

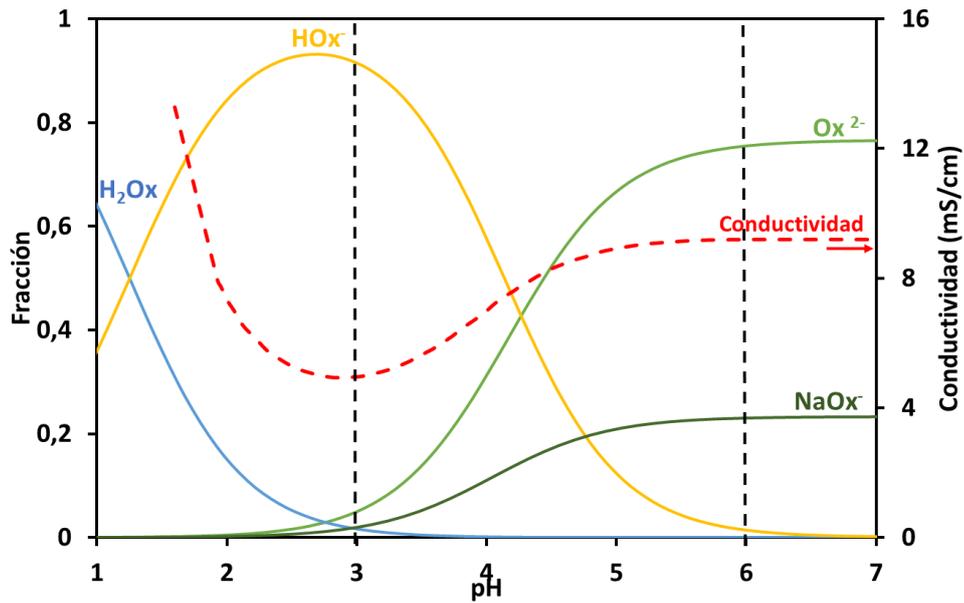


Figura 19. Conductimetría y diagrama de equilibrio del sistema $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$ con una concentración total de especies de oxalato igual a 0.05 M.

En la Figura 19 se puede observar que el valor de la conductividad observado a pH ácidos se debe principalmente al ácido oxálico sin disociar, H_2Ox , o más bien a los iones H^+ en disolución. A medida que aumenta el valor de pH aparece la especie HOx^- como efecto de la disociación del ácido oxálico. La especie HOx^- es menos conductora y la concentración de iones H^+ en disolución se vuelve menos significativa con respecto a la concentración de especies de oxalato (0,05 M), de forma que la conductividad de la disolución disminuye cuando la fracción de HOx^- aumenta. A valores superiores de pH la especie Ox^{2-} predomina en la disolución. El Ox^{2-} es un ion divalente, y su conductividad iónica a dilución infinita es de $74,11 \text{ S/cm}^2 \cdot \text{mol}$, de acuerdo con la Tabla 1, por lo que la conductividad de la disolución aumenta cuando aumenta la fracción de Ox^{2-} en el medio.

Atendiendo a los resultados de la valoración conductimétrica, cabe esperar que los sistemas membrana/electrolito con menor resistencia eléctrica sean aquellos a pH 6. Por otro lado, los sistemas a pH 3 se espera que se correspondan con valores más elevados de resistencia en los sistemas de electrodiálisis.

3.2. Estudio del transporte de iones en membranas heterogéneas HC-A

3.2.1. Curvas cronopotenciométricas

En esta sección serán analizadas las curvas cronopotenciométricas obtenidas para el sistema $\text{Na}_2\text{Ox}/\text{H}_2\text{Ox}$ a pH 3 en el estudio de las membranas heterogéneas HC-A. Cuando se aplican valores de densidad de corriente bajos tales como los de la Figura 20 (10 y 15 mA/cm^2), las curvas cronopotenciométricas se corresponden con el comportamiento esperado de éstas en la región óhmica. Los gradientes de concentración como resultado del transporte de iones a través de la membrana formados en la capa límite de difusión no son muy grandes, por lo que la caída de potencial no varía en exceso en el ensayo cronopotenciométrico.

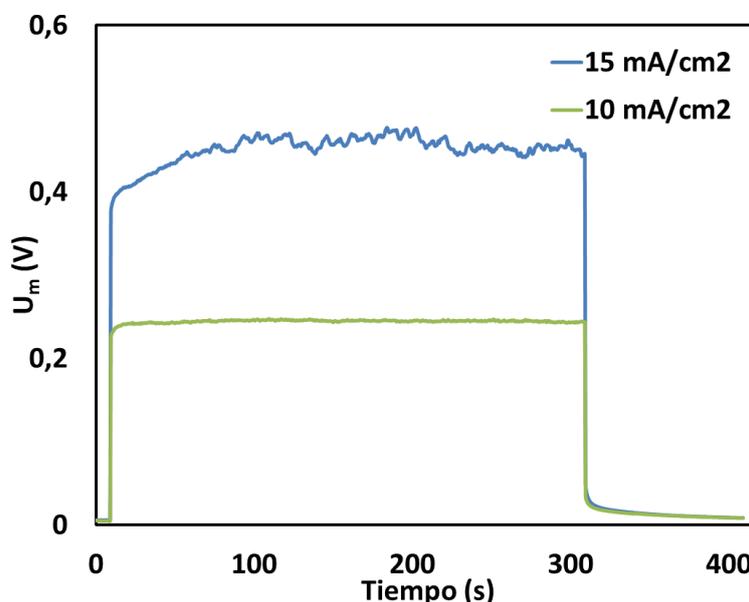


Figura 20. Curvas cronopotenciométricas Sistema HC-A pH 3 a densidades de corriente inferiores a i_{lim}

Tras aplicar la corriente se observa en los dos cronopotenciogramas de la Figura 20 un salto inicial de U_m correspondiente a la resistencia óhmica de la membrana, antes de tener lugar la formación de los gradientes de concentración. Una vez superada la resistencia óhmica inicial, a $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ el comportamiento de la región de U_m constante es prácticamente plano, mientras que a $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$, por tratarse de una densidad de corriente más próxima a la densidad de corriente límite, se puede ver un aumento gradual de U_m durante los primeros 50 segundos y a continuación, aparecen las primeras oscilaciones en U_m .

Al aplicar densidades de corriente superiores y a la densidad de corriente límite, el gradiente de concentraciones en la capa límite de la difusión de la membrana se hace más pronunciado, por lo que las curvas cronopotenciométricas cambian su forma y se comportan tal y como puede observarse en la Figura 21. Las oscilaciones observadas para las densidades de corriente bajas se intensifican cuando la densidad de corriente aplicada aumenta y supera a la densidad de corriente límite (i.e. la concentración de iones capaces de atravesar la membrana en la capa límite de difusión del compartimento de dilución se aproxima a cero).

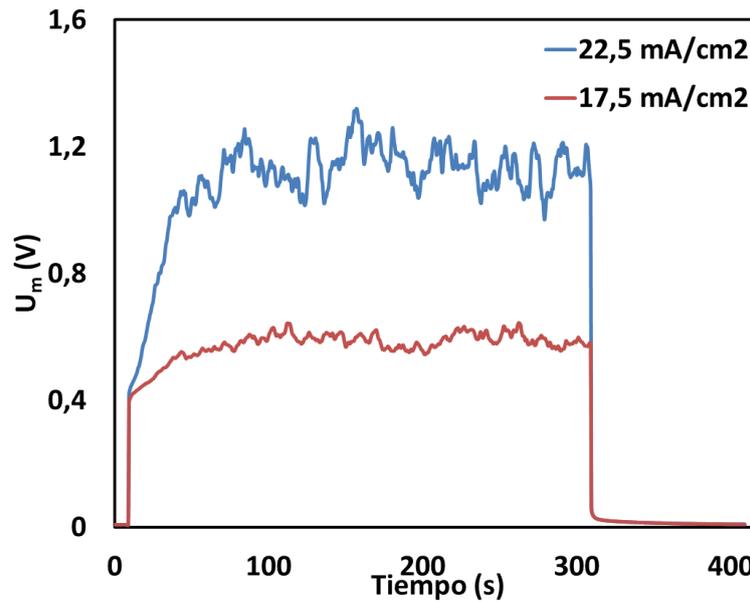


Figura 21. Curvas cronopotenciométricas sistema HC-A pH 3 próxima a la densidad límite y a la densidad de corriente límite

El comportamiento general de los cronopotenciogramas obtenidos en el estudio de la membrana HC-A con la disolución a pH 3 se presenta en la Figura 22

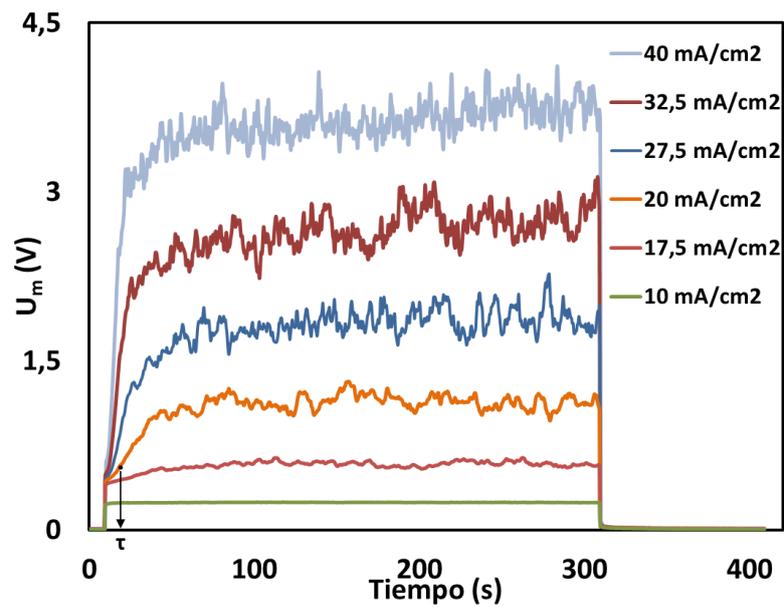


Figura 22. Curvas cronopotenciométricas obtenidas para el sistema HC-A Na₂Ox/H₂Ox a pH 3

A medida que aumenta el valor de densidad de corriente aplicada se observa como en los momentos iniciales de aplicación de la corriente, tras la subida inicial de U_m , este valor continúa subiendo, de acuerdo con la Figura 22. Este hecho se encuentra en relación con la disminución de la concentración que se produce en la capa límite de difusión. Este período de subida inicial de la caída de potencial tras la subida óhmica se corresponde con el tiempo de transición del cronopotenciograma. Tras este período de transición, la caída de potencial a través de la membrana alcanza un valor aproximadamente constante, con un grado mayor o menor de inestabilidades que aumentan cuando la densidad de corriente aplicada es superior para la membrana HC-A. El sistema se estabiliza con rapidez una vez la densidad de corriente aplicada vuelve a cero.

Las curvas cronopotenciométricas obtenidas a pH 6 se presentan en la Figura 23. El comportamiento del sistema cuando se ha empleado una disolución con un valor de pH 6 presenta una tendencia similar a la observada para pH 3 en la Figura 22. Las curvas presentan un

comportamiento típico a densidades de corriente bajas. A medida que la densidad de corriente aplicada aumenta aparecen las inestabilidades de manera análoga a lo observado a pH 3.

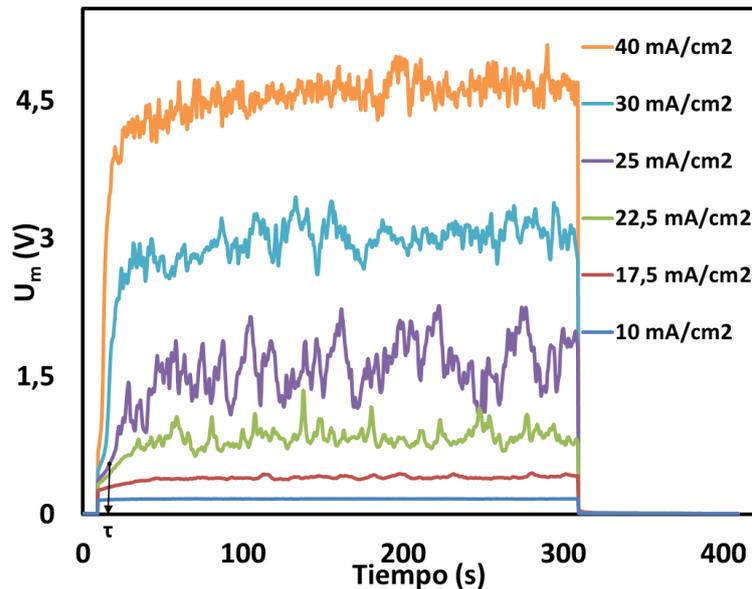


Figura 23. Curvas cronopotenciométricas obtenidas para el sistema HC-A Na₂Ox/H₂Ox a pH 6

A densidades de corrientes elevadas (a partir de 25 mA/cm²) se observa un punto de inflexión en la curva tras el crecimiento óhmico de U_m . Este punto de inflexión se corresponde con el momento en el que se agotan los iones en la superficie de la membrana. El momento en el que se da dicho punto de inflexión es el tiempo de transición. A medida que aumenta la densidad de corriente, la concentración se anula antes, por lo que el punto de inflexión se observa antes y el tiempo de transición es menor, cumpliéndose así lo esperado a partir del análisis de la ecuación (4).

En el caso del sistema a pH 3 de la Figura 22 las oscilaciones presentan una amplitud que aumenta ligeramente a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada, mientras que en la Figura 23 se puede observar que la amplitud de las oscilaciones es máxima a 25 mA/cm², que se corresponde con un valor próximo a la densidad de corriente límite. A partir de este valor de densidad de corriente, las amplitudes de las oscilaciones observadas experimentan una pequeña disminución, como se puede ver en los cronopotenciogramas obtenidos para densidades de corriente de 30 mA/cm² y 40 mA/cm². A estos valores de densidades de corriente se intensifica la formación de inestabilidades, aunque son menores en amplitud a lo observado en el cronopotenciograma a 25 mA/cm², lo cual puede indicar que en la membrana tienen lugar fenómenos microscópicos que son característicos de la aplicación de densidades de corriente superiores a la densidad de corriente límite, como la formación de vórtices electroconvectivos.

Es de destacar que las inestabilidades de los cronopotenciogramas observados tanto en la Figura 22 como en la Figura 23 son resultado de la convección forzada que tiene lugar debido a la agitación del compartimento, así como de la polarización por concentración y la consiguiente activación de la electroconvección a densidades de corriente elevadas.

Con el fin de identificar los efectos de la disociación del agua como resultado de la formación de gradientes de concentración en las inmediaciones de la membrana, se han recogido los valores de pH del compartimento de dilución al finalizar algunos de los ensayos de cronopotenciometría. Se puede decir a partir de los valores de pH observados en la Tabla 4 que las variaciones de pH observadas no son significativas.

Tabla 4. Evolución del pH en el compartimento de dilución durante los ensayos de cronopotenciometría con la membrana HC-A

pH 3		pH 6	
i (mA/cm ²)	pH	i (mA/cm ²)	pH
0	3,17	0	6,26
10	3,13	5	6,45
20	3,1	17,5	5,75
32,5	2,99	26	6,53
35	3,01	35	6,45

A partir de los valores de pH observados en la Tabla 4 se puede decir que la disociación del agua como resultado de la polarización por concentración no es el fenómeno predominante en la capa límite de difusión de la membrana. Las especies presentes en disolución no cambian, por lo que a pH 3 la especie predominante es HOx⁻ durante todos los ensayos realizados. Lo mismo sucede con los experimentos realizados a pH 6 donde en todo momento la especie predominante es Ox⁻².

3.2.2. Curvas de polarización

Las curvas de polarización obtenidas para los dos sistemas estudiados con la membrana HC-A se presentan en esta sección. En las secciones anteriores se explicó la metodología de obtención de la curva de polarización a partir de los ensayos de cronopotenciometría. En la Figura 24 se presentan las curvas de polarización obtenidas para la membrana HC-A. Los puntos discretos de las curvas de la Figura 24 se corresponden a los puntos obtenidos a partir de los ensayos de cronopotenciometría, mientras que la curva continua corresponde al barrido de potencial realizado antes de los ensayos cronopotenciométricos con el fin de estabilizar la membrana sometida a estudio.

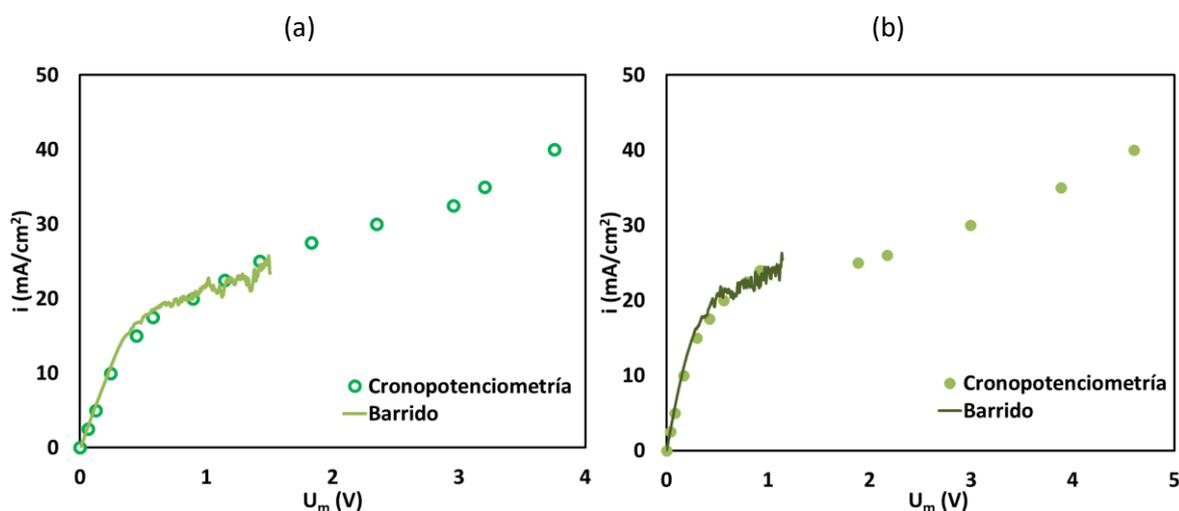


Figura 24. Curvas de polarización membrana HC-A. (a) pH 3. (b) pH 6

Tanto el barrido como los puntos de la curva de polarización obtenidos a partir de los cronopotenciogramas siguen la misma tendencia para los dos valores de pH. Se observan las tres regiones características de una curva de polarización. La primera región corresponde a la región de comportamiento quasi-ohmico, con una relación lineal entre la densidad de corriente aplicada y la caída de potencial. Cuando se alcanza la densidad de corriente límite, $17,5 \text{ mA/cm}^2$ a pH 3 y $22,5 \text{ mA/cm}^2$ a pH 6, la curva de polarización cambia de comportamiento. En esta segunda zona la pendiente disminuye. Tras superarse el plateau o la segunda región de la curva de polarización, cerca de 30 mA/cm^2 (para los dos valores de pH), las pendientes de las curvas de polarización aumentan de nuevo. En esta tercera y última zona de la curva tienen lugar los fenómenos de transporte predominantes a densidades de corriente superiores a la densidad de corriente límite.

A partir de las curvas de polarización que se presentan en la Figura 24 se han calculado los valores de la densidad de corriente límite empleando las curvas de Cowan-Brown (explicadas en sección 2.3.2 y en la Figura 16). El valor de la resistencia se obtuvo como la inversa de la pendiente de la región óhmica de las curvas de polarización. En la Tabla 5 se presentan los resultados de la densidad de corriente límite y las resistencias para cada una de las disoluciones estudiadas con la membrana HC-A.

Tabla 5. Densidades de corriente límite y resistencias de la membrana HC-A

	$i_{lim}(\text{mA/cm}^2)$	$R (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
HC-A pH 3	17,5	28,09
HC-A pH 6	22,5	21,55

La resistencia de la membrana es menor a pH 6, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el análisis conductimétrico de la Figura 18 y la Tabla 1 que recoge las conductividades iónicas a dilución infinita. La disolución presenta una conductividad baja a pH 3 por lo que la resistencia al paso de iones será mayor, mientras que los valores máximos de conductividad observados a pH 6 resultan en una menor resistencia al paso de la corriente.

En cuanto a la densidad de corriente límite, se observa que a pH 6 la densidad de corriente límite es superior que en el caso de la disolución a pH 3. Las especies predominantes son diferentes, por lo que la densidad de corriente límite teórica obtenida con la ecuación (3) será diferente en cada caso. Suponiendo una selectividad de la membrana igual para cada disolución (caracterizada con el número de transporte) y mismo espesor de la capa límite de difusión, el único parámetro que varía es el producto $z \cdot D$ (i.e. carga del ion por el coeficiente de difusión a dilución infinita). A partir de los datos de los coeficientes de difusión a dilución infinita para cada especie presentados en la Tabla 1 el producto $z \cdot D$ de la especie predominante a pH 6 (Ox^{2-}) es superior al producto $z \cdot D$ de la especie predominante a pH 3 (HOx^-). De esta manera se concluye que los resultados de las densidades de corriente límite recogidos en la Tabla 5 concuerdan con los resultados esperados a partir del análisis de la ecuación (3).

3.3. Estudio del transporte de iones en membranas homogéneas AMV-N

3.3.1. Curvas cronopotenciométricas

En esta sección serán analizadas y comentadas las curvas cronopotenciométricas obtenidas en el estudio de la membrana homogénea AMV-N. Cuando las densidades de corriente aplicadas son bajas (e.g. $17,5 \text{ mA/cm}^2$ en la Figura 25) el comportamiento de los cronopotenciogramas es el esperado; casi plano sin aumentos u oscilaciones de U_m significativas. A medida que aumenta la densidad de corriente aplicada (25 mA/cm^2 en la Figura 25) sí se observa un crecimiento de U_m , que corresponde a la formación de los perfiles de concentración en la capa límite de difusión. A partir de esta subida de U_m comienzan a aparecer las primeras inestabilidades.

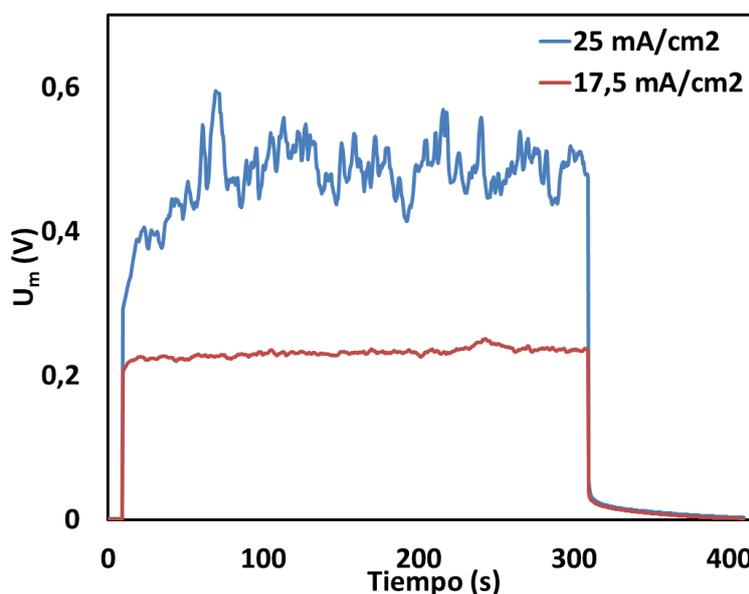


Figura 25. Curvas cronopotenciométricas sistema AMV-N a pH 3 a densidades de corriente bajas

En la Figura 26 se puede ver que la cantidad y amplitud de las inestabilidades aumenta conforme aumenta la densidad de corriente aplicada ya que, por ejemplo, las amplitudes de las inestabilidades son mayores a $32,5 \text{ mA/cm}^2$. En general, la amplitud de las oscilaciones observadas para la membrana AMV-N son superiores que para la membrana HC-A.

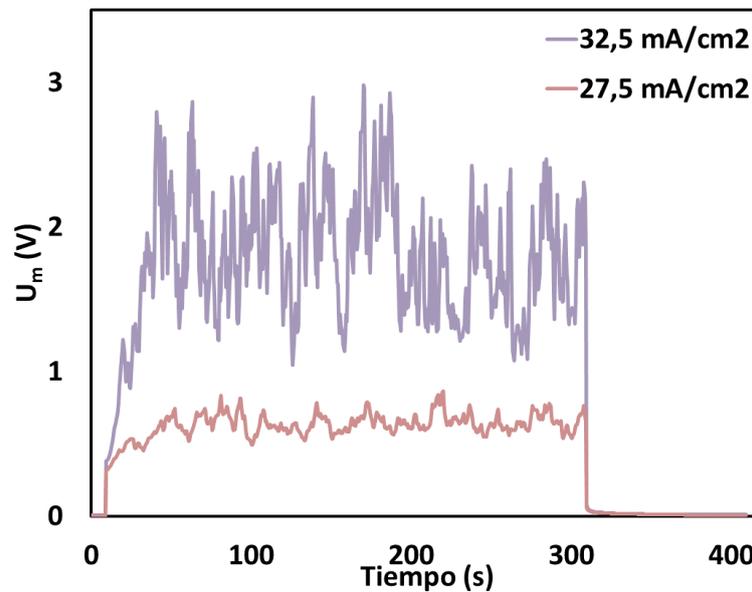


Figura 26. Curvas cronopotenciométricas sistema AMV-N a pH 3 a la densidad de corriente límite y superior a la densidad de corriente límite

En la Figura 27 se muestra de forma conjunta la respuesta dinámica registrada para un rango de densidades de corriente que abarca los distintos regímenes de comportamiento de la densidad de corriente obtenidas durante el estudio de la membrana AMV-N a pH 3. Las curvas cronopotenciométricas presentan un comportamiento típico. La caída de potencial a través de la membrana oscila en mayor o menor proporción, en función de la densidad de corriente aplicada alrededor de un valor constante.

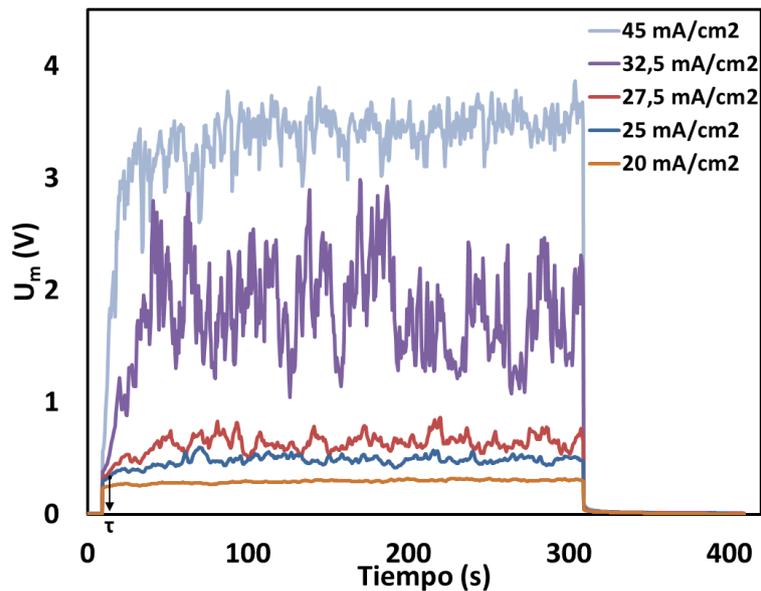


Figura 27. Curvas cronopotenciométricas obtenidas para el sistema AMV-N Na₂Ox/H₂Ox a pH 3

Los cronopotenciogramas obtenidos para la membrana AMV-N con la disolución a pH 6 se recogen en la Figura 28. Cuando se aplican densidades de corriente bajas (1 mA/cm²) el comportamiento es el esperado. Tras la subida inicial de la caída de potencial, el valor de U_m permanece prácticamente constante durante todo el período de aplicación de la corriente. Por el contrario, en algunos de los cronopotenciogramas obtenidos a densidades de corriente intermedias (e.g. 25 mA/cm²) se observa una subida inicial de U_m que no se corresponde con lo que se ha podido observar para la membrana HC-A en la sección 3.2 o para la membrana AMV-N a pH 3.

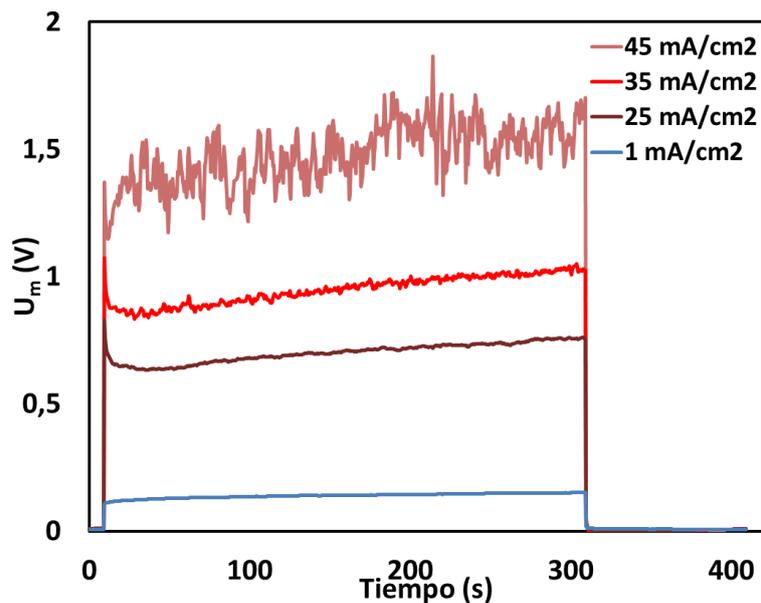


Figura 28. Curvas cronopotenciométricas membrana AMV-N pH 6

En la Figura 29 se puede observar con claridad cómo el valor de U_m sube inicialmente, lo cual se corresponde con la subida óhmica inicial como efecto de la resistencia de la membrana. A continuación, dicho valor en vez de permanecer alrededor del valor de U_m sufre una bajada de aproximadamente 0,1 V como puede observarse con claridad en la Figura 29:

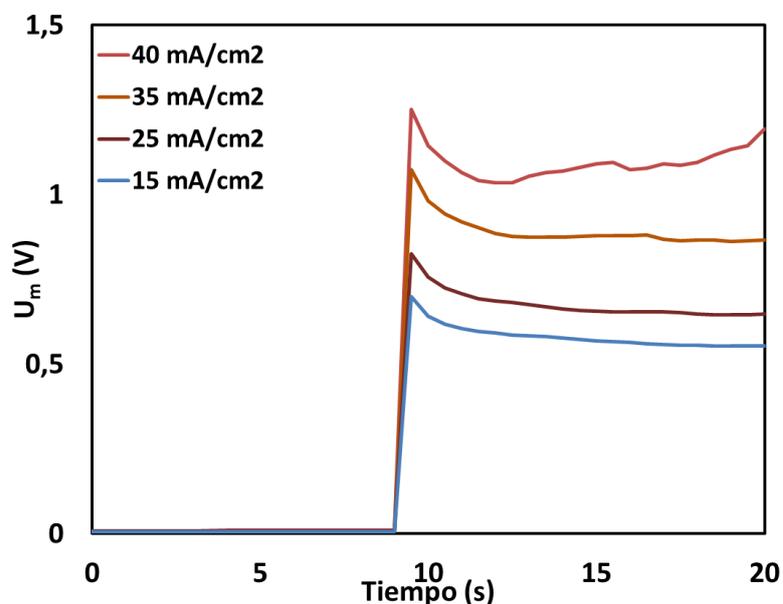


Figura 29. Aumento del tramo inicial de caída de U_m de los cronopotenciogramas de la Figura 28

Con el fin de analizar el efecto de la disociación del agua como resultado de la polarización por concentración se presenta en la Tabla 6 la evolución del pH durante los ensayos de cronopotenciometría con la membrana AMV-N.

Tabla 6. Evolución del pH en el compartimento de dilución durante los ensayos de cronopotenciometría con la membrana AMV-N

pH 3		pH 6	
i (mA/cm ²)	pH	i (mA/cm ²)	pH
0	2,98	0	5,72
5	3,11	15	3,7
20	2,89	30	4,67
30	2,89	40	6,24
40	2,81	50	7,43
45	2,94	70	6,62

En los ensayos realizados a pH 3 no se observan grandes variaciones en el pH, por lo que se puede decir que la disociación del agua no es significativa. Por otro lado, en el caso de los ensayos a pH 6, existe una caída inicial del valor de pH (de 5,72 cuando se inicia el ensayo a 3,7 a 15 mA/cm²) resultando en cambios de la especie predominante en la disolución, que pasa de ser Ox²⁻ a HOx⁻.

Este cambio de pH es efecto de la disociación del agua que tiene lugar en la capa límite de difusión de la membrana. El cambio de pH conlleva cambios en la conductividad de la disolución, que pasa de tener una conductividad de acuerdo con la Figura 18 de aproximadamente 9,19 mS/cm a 6,13 mS/cm. Esta caída de conductividad o aumento de la resistencia se debería reflejar en los cronopotenciogramas como una subida de U_m . Sin embargo, en la Figura 29 se observa que dicho cambio en la conductividad de la disolución tiene el efecto contrario sobre U_m , hecho que pone en manifiesto el comportamiento peculiar de la membrana AMV-N. La resistencia de la membrana parece ser más elevada cuando predomina Ox^{-2} que cuando predominan los iones HOx^{-} . Este aumento del valor de resistencia podría deberse a que la membrana presenta una cierta selectividad a especies monovalentes, ya que la resistencia es alta cuando las especies son divalentes, pero cuando aparecen en disolución iones monovalentes (cuando el pH disminuye a 3,7), su resistencia disminuye, resultando así en la caída de U_m que se observa en la Figura 29.

3.3.2. Curvas de polarización

Las curvas de polarización obtenidas para la membrana AMV-N se presentan en la Figura 30. La curva de polarización y el barrido potencioestático presentan la misma tendencia. A partir de la densidad de corriente límite se observan las oscilaciones en el potencial como resultado de la polarización por concentración. En la curva de polarización a pH 3 de la Figura 30 (a) se observan las tres regiones características de una curva de polarización. Se distingue con claridad la región inicial de crecimiento óhmico, a continuación, se alcanza la densidad de corriente límite (con un valor de 27,5 mA/cm²) y el sistema entra en la región del plateau. Por último, se distingue la tercera región de la curva de polarización a pH 3, en la que vuelve a activarse el transporte a través de la membrana.

Por el contrario, la curva de polarización a pH 6 de la Figura 30 (b) presenta un comportamiento diferente. La curva presenta una zona de baja pendiente y, por tanto, elevada resistencia entre 0 y aproximadamente 0,4 V. Este comportamiento peculiar de la curva de polarización se puede explicar con la variación de pH que tiene lugar en el sistema estudiado. Dicha variación de pH presentada en la Tabla 6, permite ver como inicialmente el pH del sistema baja de 5,72 a 3,7. Un cambio de pH tan brusco resulta en cambios en la especie predominante (de Ox^{-2} a HOx^{-}) y por tanto, cambios en la resistencia del sistema, con una mayor resistencia cuando predomina Ox^{-2} (tramo inicial de la curva con pendiente baja) y por otro lado, una resistencia baja cuando la especie predominante es HOx^{-} (segundo tramo de comportamiento lineal de la curva con pendiente elevada). Este comportamiento observado en la curva de polarización no concuerda con lo esperado a partir del análisis del diagrama conductimétrico de la Figura 18, ya que la disolución presenta conductividades bajas a pH 3, y la conductividad de la disolución es máxima a pH 6. Así pues, se puede decir que las características de la membrana relativas a la selectividad ante especies monovalentes son las responsables de las elevadas resistencias observadas a diferencias de potencial bajas observadas en la Figura 30 (b). La siguiente zona que se observa en la curva a pH 6 es la zona en la que se alcanza la densidad de corriente límite, con un valor de 35 mA/cm². Tras superarse la región de la densidad de corriente límite o plateau, el transporte en el sistema vuelve a activarse, aunque en este caso la pendiente es prácticamente igual a la observada en el plateau.

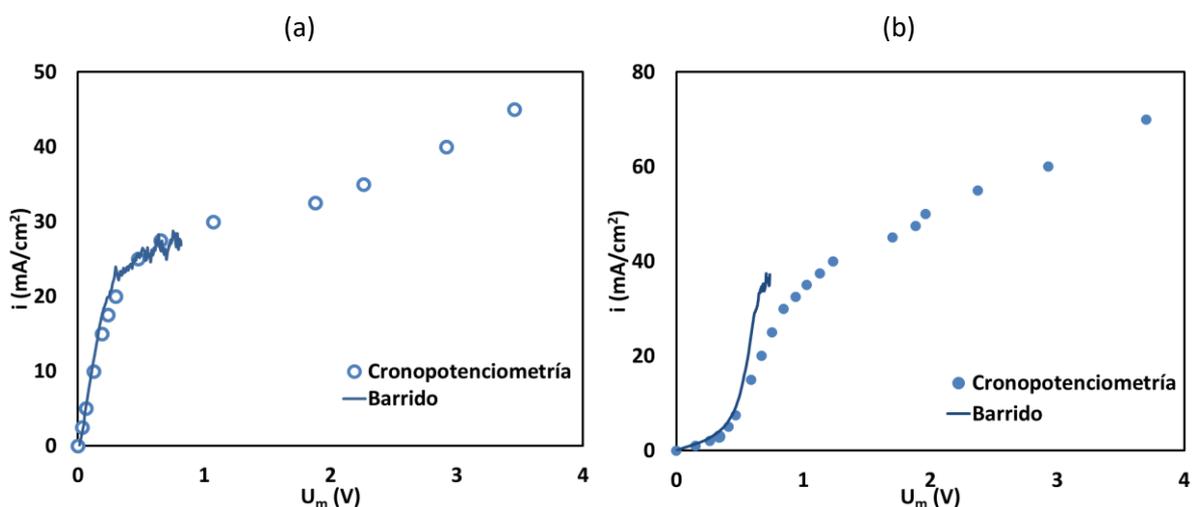


Figura 30. Curva de polarización membrana AMV-N. (a) pH 3. (b) pH 6

A partir de las curvas de polarización de la Figura 30 se obtuvieron las densidades de corriente límite y las resistencias, cuyos valores se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7. Densidades de corriente límite y resistencias de la membrana AMV-N

	$i_{lim}(mA/cm^2)$	$R(\Omega \cdot cm^2)$
AMV-N pH 3	27,5	13,81
AMV-N pH 6	35	18,21

La conductividad mayor se da a pH 6, por lo que lo esperado sería tener una menor resistencia a estos valores de pH. Sin embargo, esto no se cumple de acuerdo los resultados de la Tabla 7. El resultado inesperado podría deberse a que la membrana parece tener un comportamiento selectivo frente a iones monovalentes, ya que la resistencia aumenta cuando existen iones divalentes en el medio. En la Tabla 7 se puede observar una caída de pH desde valores de pH cercanos a 6 a valores de pH próximos a 4, cambiando así la especie predominante y pasando de una especie monovalente a una especie divalente.

En cuanto a la densidad de corriente límite de cada uno de los sistemas, sí se cumple lo esperado a partir del análisis de la ecuación (3), puesto que la densidad de corriente límite superior se da en la disolución a pH 6.

3.4. Resumen del comportamiento estacionario de los distintos sistemas membrana-electrolito

En esta sección se analizará el comportamiento en el estado estacionario de los cuatro sistemas membrana-electrolito analizados con anterioridad. Asimismo, se analizarán los resultados de la densidad de corriente límite y las resistencias para los cuatro sistemas. Las cuatro curvas de polarización se presentan en una gráfica conjunta en la Figura 31.

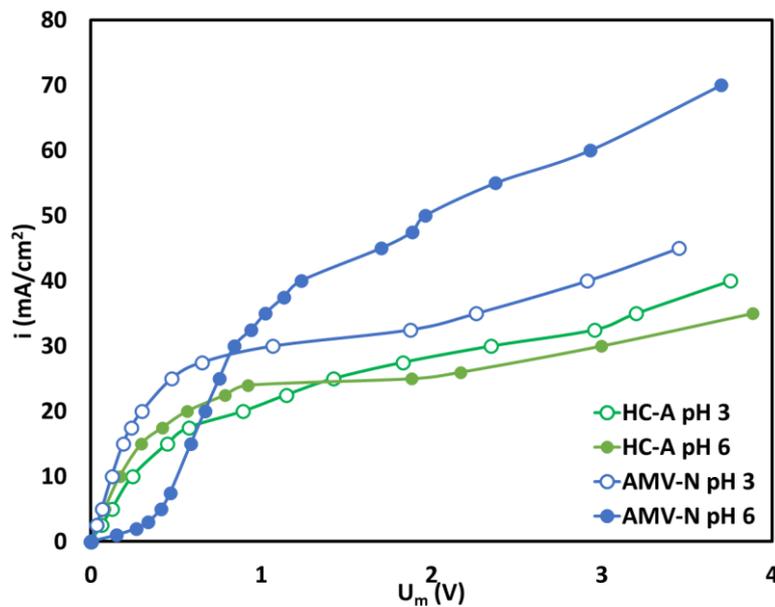


Figura 31. Comportamiento estacionario de los cuatro sistemas membrana-electrolito

Las curvas de polarización de la membrana HC-A presentan un comportamiento típico, pudiendo observarse en ellas las tres regiones características de una curva de polarización, de la misma forma que para un electrolito fuerte. La membrana HC-A, tal y como se esperaba por su elevado espesor (con un valor de 0,42 mm como se puede ver en la *Tabla 2*), presenta mayores resistencias. En el caso de la membrana AMV-N el comportamiento es el típico a pH 3 mientras que a pH 6 a densidades de corriente bajas, la resistencia de la membrana es elevada. Este hecho se ha explicado con la caída de pH que tiene lugar a $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$, que pasa de encontrarse alrededor de 6 a 3,7 y la consiguiente modificación de la especie predominante. A pH 6 la especie predominante (Ox^{2-}) tiene dificultades para atravesar la membrana, por lo que la resistencia es muy elevada, mientras que la especie que predomina tras la variación de pH (HOx^-) sí que puede atravesar la membrana.

Los resultados de i_{lim} y de las resistencias de las membranas para cada uno de los sistemas se presentan en la *Tabla 8*. En cuanto a las i_{lim} obtenidas para cada sistema, las densidades de corriente límite alcanzadas en el caso de la membrana HC-A son inferiores a las densidades de corriente de la membrana AMV-N. La densidad de corriente límite es superior a pH 6, de acuerdo con lo esperado teóricamente de la ecuación (3). A partir de estos resultados se seleccionará un modo de trabajo a densidad de corriente constante.

Tabla 8. Resultados de i_{lim} y resistencia para los cuatro sistemas membrana-electrolito

SISTEMA	i_{lim} (mA/cm ²)	Resistencia ($\Omega \cdot cm^2$)
HC-A pH 3	17,5	28,09
HC-A pH 6	22,5	21,55
AMV-N pH 3	27,5	13,81
AMV-N pH 6	35	18,21

Como se ha comentado con anterioridad y de acuerdo con los resultados de la Tabla 8, las densidades de corriente son superiores para la membrana AMV-N. Esto concuerda con lo esperado, puesto que se trata de una membrana homogénea con un gran porcentaje de superficie conductora en su estructura. Sin embargo, es conveniente considerar la selectividad de la membrana AMV-N a los iones monovalentes a la hora de su utilización, ya que dicha selectividad resulta en un incremento de la resistencia cuando existen en disolución iones divalentes. De esta manera, a pH 6, cuando en el caso de la disolución estudiada en este trabajo predominan especies divalentes (Ox^{2-}), sería conveniente trabajar con la membrana HC-A ya que la membrana AMV-N ofrece unas mayores caídas de potencial y, por tanto, mayor consumo energético para una misma densidad de corriente aplicada. A pH 3 la membrana AMV-N sería la idónea por su baja resistencia y elevada densidad de corriente límite, hecho que permite el trabajo a densidades de corriente superiores.

3.5. Resumen del comportamiento dinámico de cada uno de los sistemas membrana-electrolito

3.5.1. Análisis cualitativo de las curvas cronopotenciométricas

En esta sección se realizará el análisis del comportamiento dinámico de cada uno de los sistemas a distintos pH. En la Figura 32 se presenta un resumen del comportamiento dinámico de los sistemas estudiados, a distintos regímenes de densidad de corriente. El comportamiento de las membranas a densidades de corriente por debajo de i_{lim} es muy similar. Cuando se alcanza el valor de i_{lim} comienzan a aparecer oscilaciones. En general se ha podido observar que los cronopotenciogramas de la membrana AMV-N presentan un mayor número de inestabilidades. Dichas inestabilidades presentan mayor amplitud que en el caso de la membrana HC-A.

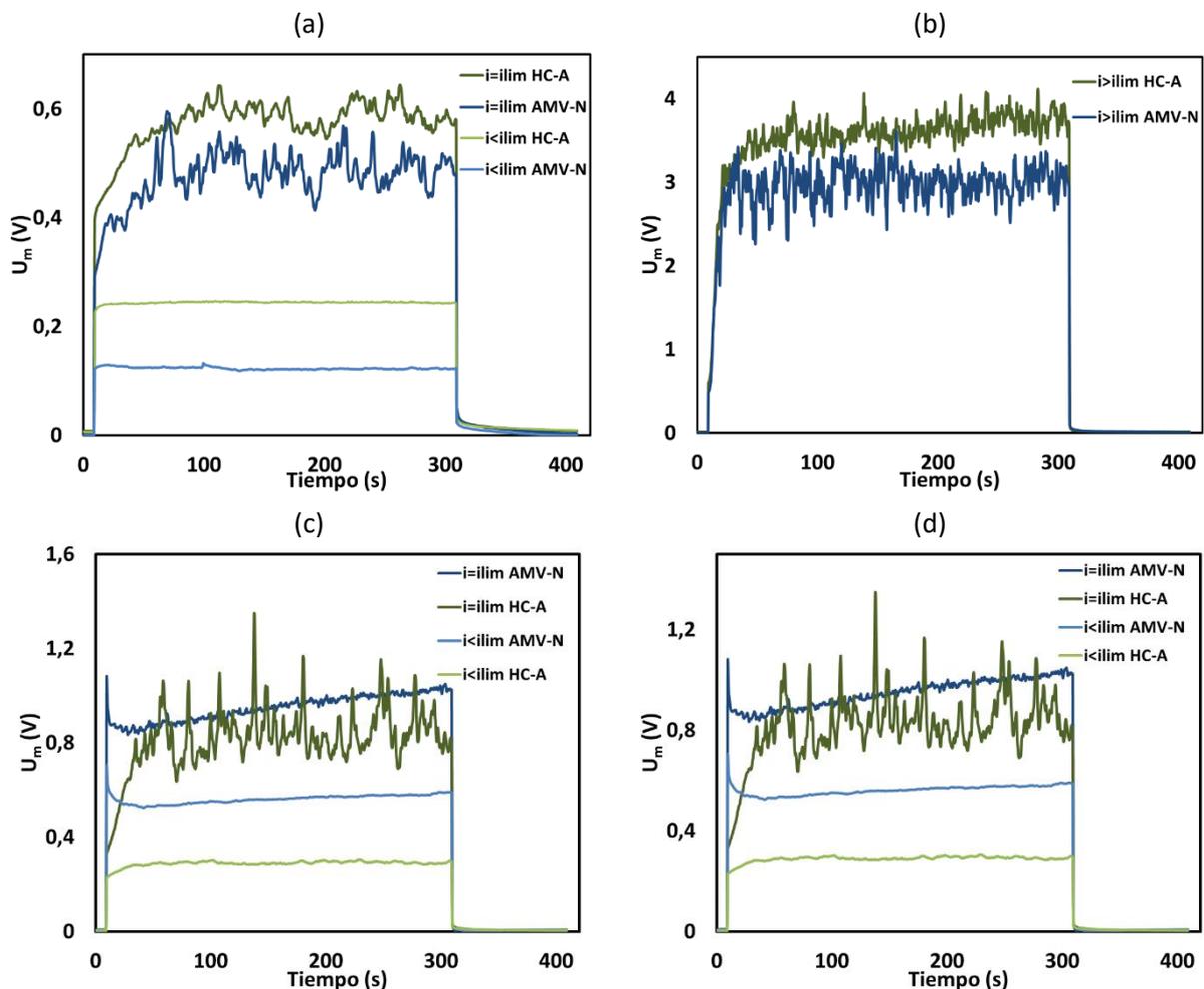


Figura 32. Resumen comportamiento dinámico. (a) Densidades de corriente bajas pH 3. De abajo a arriba: $i_1=10$ mA/cm², $i_2=10$ mA/cm², $i_{lim1}= 27,5$ mA/cm², $i_{lim2}= 17,5$ mA/cm² (b) Densidades de corriente elevadas pH 3, $i=40$ mA/cm² (c) Densidades de corriente bajas pH 6. De abajo a arriba: $i_1=15$ mA/cm², $i_2=15$ mA/cm², $i_{lim1}= 22,5$ mA/cm², $i_{lim2}= 35$ mA/cm² (d) Densidades de corriente elevadas pH 6, $i=40$ mA/cm²

3.5.2. Tiempos de transición

Un conjunto de los perfiles de transición formados en los cronopotenciogramas realizados se presentan en la Figura 33. Los perfiles de transición en una misma gráfica se han obtenido para una misma densidad de corriente, siempre por encima de la densidad de corriente límite calculada. El comportamiento del tramo inicial tras la subida óhmica es similar en todos los cronopotenciogramas a excepción de los cronopotenciogramas de la membrana AMV-N pH 6. En el resto de los casos se observa un ligero punto de inflexión correspondiente a la anulación de la concentración de ion en la capa límite de difusión, que define el tiempo de transición. En el caso particular de la membrana AMV-N a pH 6, en lugar de calcularse el tiempo de transición se ha calculado el tiempo para el cual el valor de U_m alcanza un mínimo ($t_{U_m, \min}$ en la Figura 33 (b) y (d)).

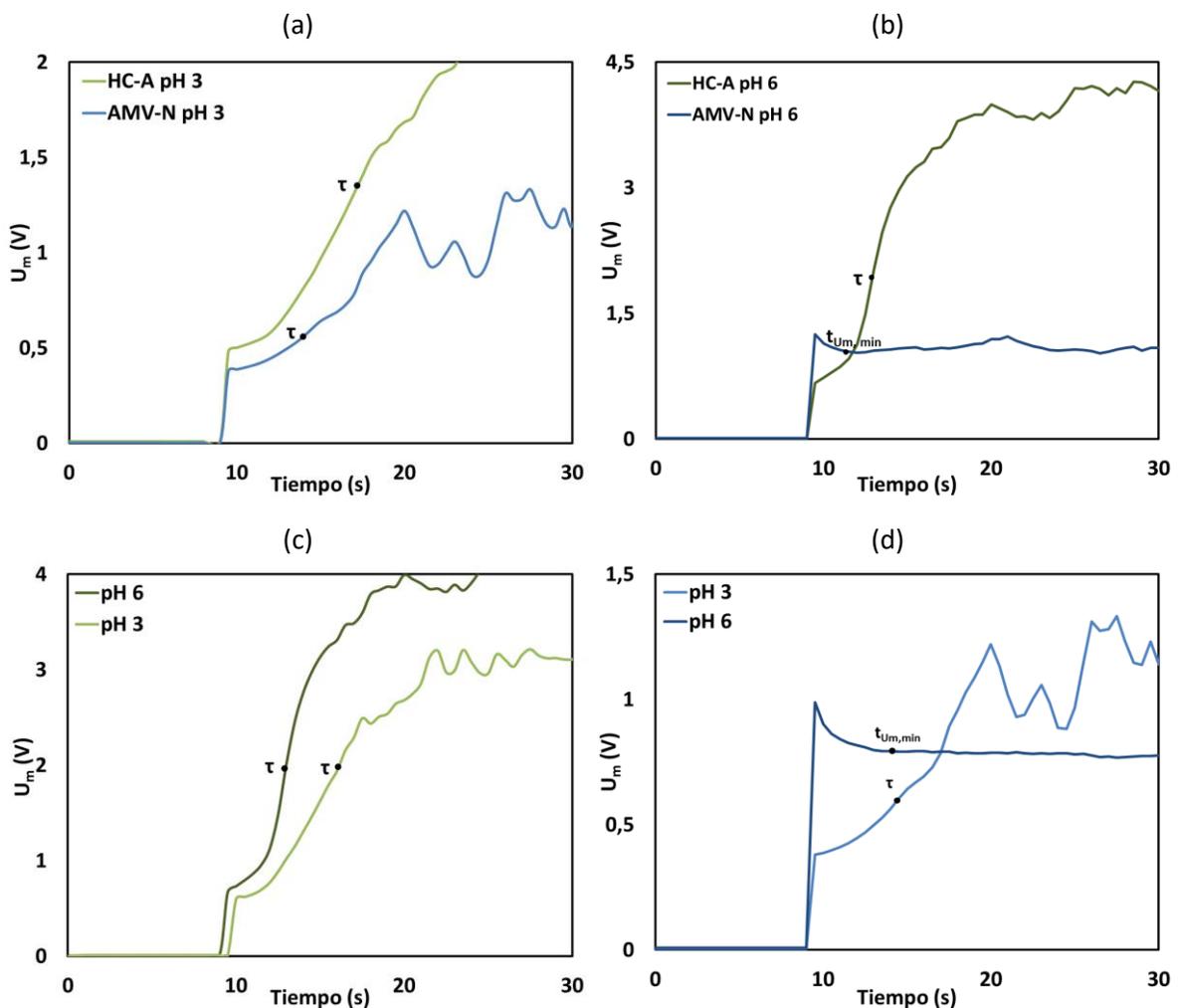


Figura 33. Comportamiento perfiles de transición. (a) efecto membrana a pH 3, $i=32,5 \text{ mA/cm}^2$ (b) efecto membrana a pH 6, $i=40 \text{ mA/cm}^2$ (c) efecto pH membrana HC-A, $i=40 \text{ mA/cm}^2$ (d) efecto pH membrana AMV-N, $i=32,5 \text{ mA/cm}^2$

En la Tabla 9 se recogen los resultados de los tiempos de transición para cada uno de los perfiles observados en la Figura 33. Para el sistema formado por la membrana HC-A y la disolución a pH 6 no se tiene el conopotenciograma a 32,5 mA/cm², por lo que se ha tomado el valor de densidad corriente más próximo, 35 mA/cm², para poder realizar las comparaciones pertinentes. Los tiempos de transición obtenidos son muy bajos como efecto de la agitación en el compartimento central. Los tiempos de transición son superiores para la membrana HC-A. Los valores de tiempos de transición son menores cuanto menor es la densidad de corriente aplicada, tal y como se esperaba a partir del análisis de la ecuación (4). Para la misma densidad de corriente aplicada el tiempo de transición es superior a pH 3. Esto se cumple para las dos membranas estudiadas. Este comportamiento del tiempo de transición podría deberse a la baja conductividad de las especies predominantes a pH 3, que se mueven a menor velocidad y, por tanto, la concentración en las proximidades de la membrana tarda más tiempo en anularse.

Tabla 9. Tiempos de transición

Sistema	i (A/cm ²)	τ o $t_{Um,min}$ (s)
HC-A pH 3	32,5	8,5
	40	6,5
HC-A pH 6	35	7
	40	4
AMV-N pH 3	32,5	8
	40	2,5
AMV-N pH 6	32,5	3,5
	40	2

3.5.3. Tiempos de relajación

En esta sección se han determinado los tiempos de relajación para cada uno de los sistemas membrana-electrolito. Este tiempo de relajación se ha calculado como el tiempo correspondiente a una reducción del 75% de la primera lectura de caída de potencial cuando se deja de aplicar la corriente en el cronopotenciograma. Por ejemplo, si la primera lectura es de 0,037 V, el 25% corresponde a 0,009 V, así pues, el tiempo que corresponde a una caída de potencial de 0,009 V en este tramo de relajación del cronopotenciograma, será el tiempo de relajación del sistema.

Se puede decir que el comportamiento del tramo de la relajación de los cronopotenciogramas es similar en todas las curvas obtenidas.

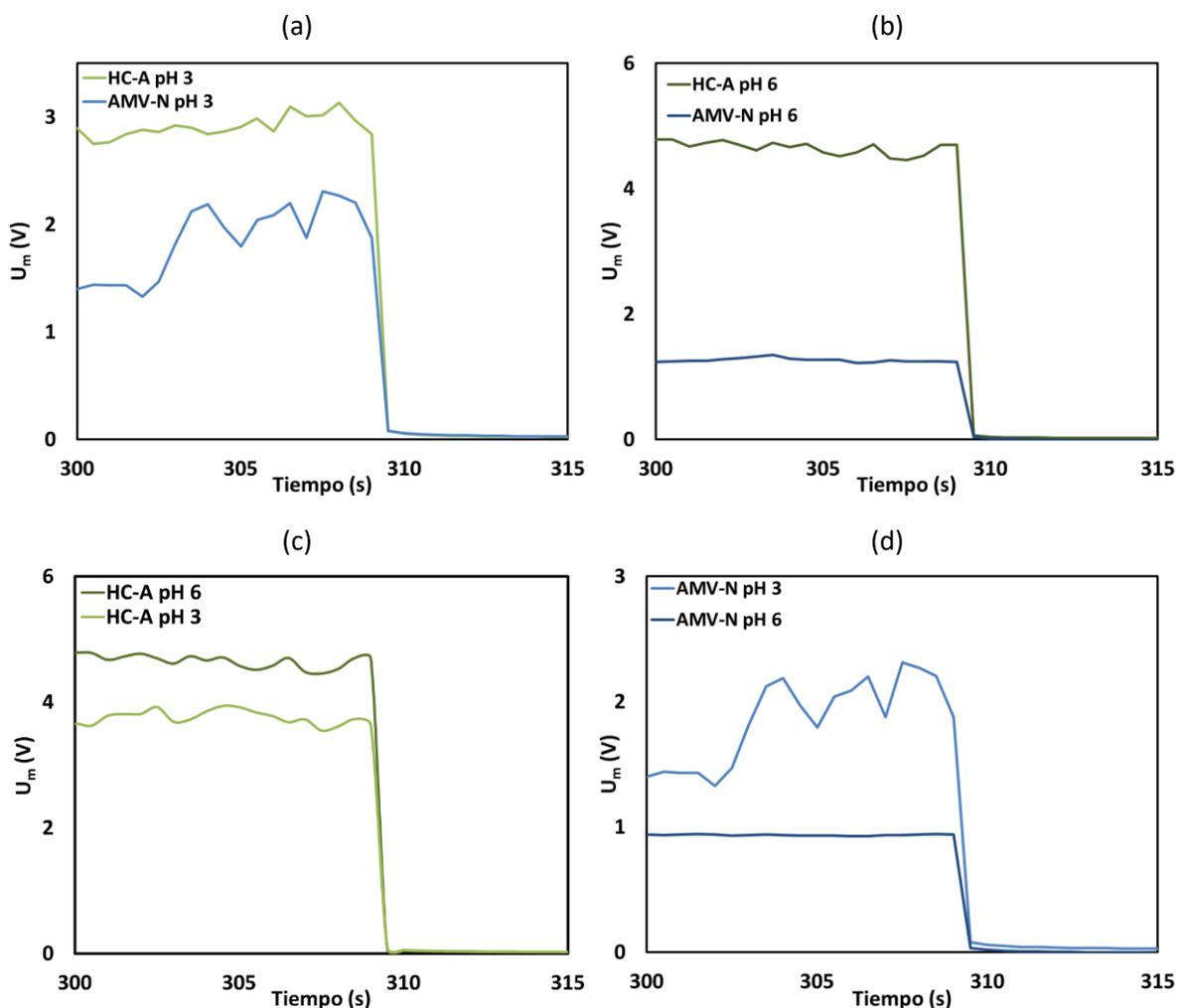


Figura 34. Comportamiento de la relajación de los cronopotenciogramas. (a) efecto membrana a pH 3, $i=32,5$ mA/cm² (b) efecto membrana a pH 6, $i=40$ mA/cm² (c) efecto pH membrana HC-A, $i=40$ mA/cm² (d) efecto pH membrana AMV-N, $i=32,5$ mA/cm²

Los tiempos de relajación de los perfiles de la Figura 34 se presentan en la Tabla 10. Dado que los resultados no varían de forma uniforme en función de la membrana empleada, del pH o de la densidad de corriente aplicada, no se pueden hacer afirmaciones relativas al comportamiento de los tiempos de relajación, aunque se puede ver que, en algunos casos, el tiempo de relajación disminuye a medida que aumenta la densidad de corriente aplicada. Esta disminución del tiempo de relajación es muy brusca para la membrana HC-A a pH 3, y es más pequeña en el caso de la membrana AMV-N a pH 6. Para la membrana AMV-N a pH 3 se obtiene el prácticamente el mismo valor para el tiempo de relajación para las dos densidades de corriente aplicadas. Esto podría explicarse con el hecho de que las densidades de corriente aplicadas son muy pequeñas, por lo que el sistema se estabiliza con facilidad.

Tabla 10. Tiempos de relajación

Sistema	i (A/cm²)	t_{relax}(s)
HC-A pH 3	32,5	12
	40	1
HC-A pH 6	35	11
	40	9,5
AMV-N pH 3	32,5	14,5
	40	14
AMV-N pH 6	32,5	15
	40	7

CAPÍTULO 4. PROPUESTAS DE MEJORAS OPERACIONALES MEDIANTE LA APLICACIÓN DE PULSOS DE CORRIENTE

4. PROPUESTAS DE MEJORAS OPERACIONALES MEDIANTE LA APLICACIÓN DE PULSOS DE CORRIENTE

En esta sección se propondrá un modo de operación alternativo de aplicación de corriente para disminuir la polarización por concentración y sus efectos. El modo de aplicación que se propone se compone de una serie de periodos compuestos por tiempos de aplicación de corriente y tiempos de pausa en función de los tiempos de transición y relajación del sistema. De esta manera, se aplica la corriente durante un tiempo (t_{on}) menor al tiempo de transición (con el fin de no anular la concentración del ion a transportar en las proximidades de la membrana y así evitar que el sistema opere a resistencias eléctricas muy elevadas). A continuación, se deja de aplicar la corriente un tiempo (t_{off}) superior al tiempo de relajación del sistema y el perfil de concentraciones formado en la capa límite de difusión vuelve a reestablecerse.

A modo de ejemplo, en la la Tabla 11 se recogen los valores calculados de tiempos de transición (τ) o tiempo mínimo en el caso de la membrana AMV-N a pH 6 ($t_{Um,min}$) y tiempos de relajación (t_{relax}) para dos densidades de corriente seleccionadas: densidad de corriente límite y una densidad de corriente un 20% superior a la densidad de corriente límite.

Tabla 11. Tiempos de transición y relajación

	i (mA/cm²)	τ o $t_{Um,min}$ (s)	t_{relax} (s)
HC-A pH 3	17,5	31	36,5
	22,5	21	26
HC-A pH 6	22,5	14	14
	30	10	10
AMV-N pH 3	27,5	9,5	22
	32,5	7,5	14,5
AMV-N pH 6	35	2,5	1,5
	45	2	1

A partir del análisis tanto de los resultados de los tiempos de transición y relajación calculados en la Tabla 11 como de los perfiles de transición observados en la Figura 33 se puede decir que existen dos comportamientos diferentes en cuanto a los perfiles de transición y, por tanto, se propondrán dos modos de aplicación de corriente (ya que la selección de los períodos de aplicación de corriente debe ser diferente).

En primer lugar, la membrana HC-A a los dos valores de pH estudiados y la membrana AMV-N presentan un comportamiento dinámico típico, por lo que la configuración de la aplicación de los pulsos de corriente será la explicada anteriormente, con un período de aplicación de corriente (t_{on}) inferior a τ y un período de pausa (t_{off}) preferiblemente superior al tiempo de relajación. Dicha configuración se presenta de forma esquemática en la Figura 35. La línea roja corresponde a los períodos de aplicación de corriente a la densidad de corriente límite y la línea azul a la densidad de corriente superior a la densidad de corriente límite.

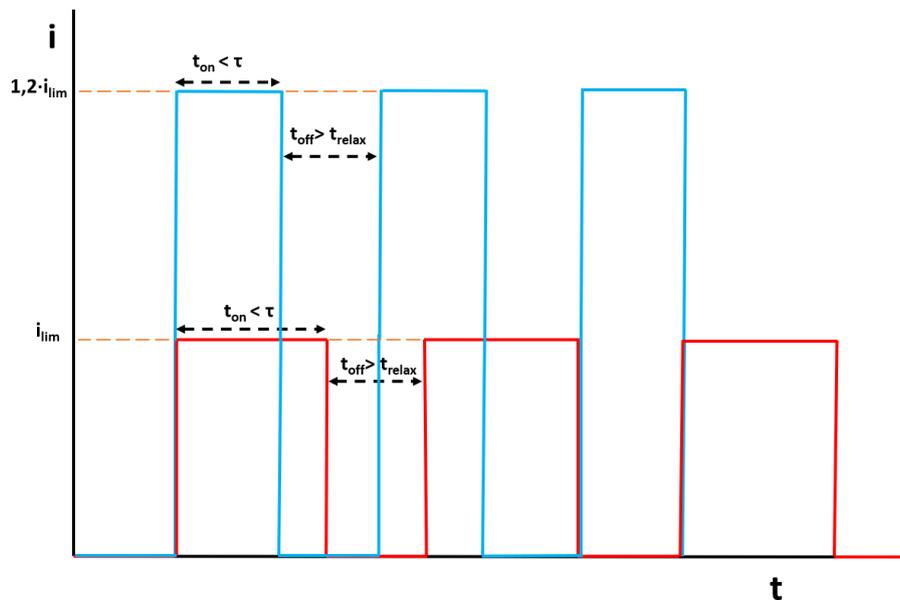


Figura 35. Configuración de los períodos de aplicación de corriente-pausa para la membrana HC-A y la membrana AMV-N a pH 3

Una combinación de tiempos de aplicación de corriente y tiempos de pausa para los sistemas con comportamiento típico (membrana HC-A y membrana AMV-N a pH 3) se presenta en la Tabla 12. El tiempo de aplicación (t_{on}) se ha calculado como un 75% del tiempo de transición correspondiente de la Tabla 11. El tiempo de pausa (t_{off}) se ha calculado como un incremento del 25% del tiempo de relajación de la Tabla 11.

Tabla 12. Combinación de t_{on} y t_{off} para la membrana HC-A y la membrana AMV-N a pH 3

Sistema	i (mA/cm ²)	t_{on} (s)	t_{off} (s)
HC-A pH 3	17,5	23,25	45,5
	22,5	15,75	32,5
HC-A pH 6	22,5	10,5	17,5
	30	7,5	12,5
AMV-N pH 3	27,5	7	27,5
	33	5,5	18

Por otro lado, debido al comportamiento dinámico peculiar de la membrana AMV-N a pH 6 observado en la Figura 28 es importante considerar que, al no existir un tiempo de transición definido, como en los casos estudiados con anterioridad, la selección del período de aplicación de corriente debe ser diferente. En la esquina superior derecha de la Figura 36 se observa de forma esquemática el comportamiento de los cronopotenciogramas del sistema formado por la membrana AMV-N y la disolución a pH 6. Es de especial interés aprovechar la caída que sufre U_m tras la subida óhmica inicial ya que esto implica una disminución de la resistencia y por tanto, un menor consumo energético, es por ello por lo que los tiempos de aplicación de corriente deben ser más largos, siempre parando antes de la subida que se observa en la curva de la esquina superior derecha de la Figura 36. En este caso se seleccionará un incremento del 20% del tiempo en el que se observa el valor más bajo de U_m ($1,2 \cdot t_{U_{m,min}}$). El tiempo de pausa seleccionado será, de la misma forma que para los casos anteriores, superior al tiempo de relajación calculado.

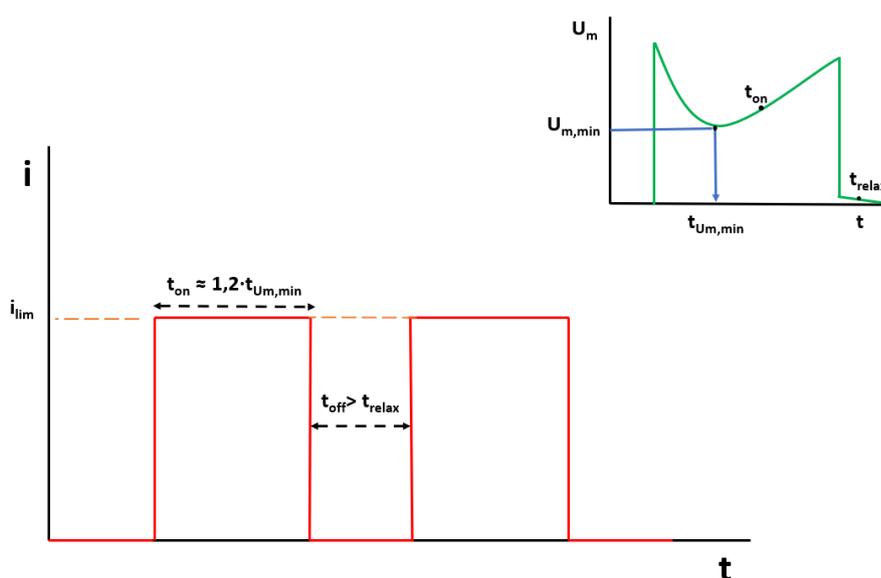


Figura 36. Configuración de los períodos de aplicación de corriente-pausa para la membrana AMV-N a pH 6

La combinación de tiempos de aplicación de corriente y tiempos de pausa para el sistema formado por la membrana AMV-N a pH 6 se propone en la Tabla 13. El tiempo de aplicación de corriente se ha calculado como un incremento del 20% del tiempo que corresponde a la caída de potencial mínima ($t_{Um,min}$). El tiempo de pausa se ha calculado como un incremento del 20% del tiempo de relajación de la Tabla 11.

Tabla 13. Combinación de t_{on} y t_{off} para la membrana AMV-N a pH 6

Sistema	i (mA/cm ²)	t_{on} (s)	t_{off} (s)
AMV-N pH 3	35	3	2
	45	2,5	1,5

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Los procesos de obtención de compuestos químicos de alto valor añadido a partir de recursos renovables, como la biomasa, deben ser competitivos con los procesos de obtención convencionales a partir de combustibles fósiles. De ahí nace la necesidad de caracterizar y optimizar la etapa limitante del proceso de obtención mediante rutas sostenibles: la concentración. La técnica de concentración por excelencia para estas rutas es la electrodiálisis. Las limitaciones del proceso de electrodiálisis se han caracterizado en el desarrollo de este trabajo, pudiéndose así comprobar qué efectos tiene la membrana y el pH de la disolución sobre la dinámica de transporte de aniones orgánicos y cumpliéndose así los objetivos del Trabajo.

En cuanto a los resultados obtenidos, se ha podido ver que las membranas homogéneas presentan un mejor comportamiento en estado estacionario, con mayores densidades de corriente límite que permiten el trabajo a mayores densidades de corriente si se desea trabajar en modo galvanostático (i.e densidad de corriente constante), ya que en el caso de la membrana homogénea AMV-N se han obtenido densidades de corriente límite con valores de 27,5 mA/cm² a pH 3 y 35 mA/cm² a pH 6.

En cuanto al comportamiento dinámico, los sistemas estudiados presentan un comportamiento típico, a excepción del sistema de la membrana AMV-N con la disolución a pH 6, en la que tanto el comportamiento estacionario como el comportamiento dinámico difiere de lo esperado y lo observado en los demás sistemas. Este comportamiento peculiar se ha atribuido a la posible selectividad de la membrana AMV-N a iones monovalentes. Se ha podido observar que a densidades de corriente por encima de la densidad de corriente límite aparecen inestabilidades en los cronopotenciogramas que manifiestan la existencia de fenómenos microscópicos resultado de la polarización por concentración. La amplitud de las inestabilidades depende de la densidad de corriente aplicada. Los tiempos de transición observados en los cronopotenciogramas son inferiores cuanto mayor es la densidad de corriente aplicada y en disoluciones a pH 6. Los perfiles de relajación se comportan de manera similar en todos los sistemas estudiados y los tiempos de relajación son menores en la membrana AMV-N.

Se ha propuesto un modo de aplicación de corriente alternativo que se compone de períodos sucesivos de aplicación de corriente y pausa. Este modo de aplicación se propone para atenuar los efectos de la polarización por concentración permitiendo un rendimiento superior del proceso y un menor consumo energético. Para el comportamiento típico de la membrana HC-A y de la membrana AMV-N a pH 3, se ha propuesto un modo de aplicación de corriente a partir de los resultados obtenidos para los tiempos de transición y relajación. Por otro lado, la selección de los tiempos de aplicación de corriente para la membrana AMV-N a pH 6 es diferente ya que en los cronopotenciogramas no se ha podido observar el punto de inflexión que caracteriza el tiempo de transición, pero se han aprovechado los períodos de caída de U_m y por tanto, menor resistencia, observados en los cronopotenciogramas.

REFERENCIAS

- AGC Chemicals. (2013). *Selemion™ ion exchange membranes* (Issue January). <https://www.agec.co.jp/eng/product/selemion/>
- Aguilella, V. M., Mafe, S., Manzanares, J. A., & Pellicer, J. (1991). Current-voltage curves for ion-exchange membranes. Contributions to the total potential drop. *Journal of Membrane Science*, *61*(C), 177–190. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80014-W](https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80014-W)
- Baker, R. W. (2004). Ion Exchange Membrane Processes–Electrodialysis. In *Membrane Technology and Applications*. <https://doi.org/10.1002/0470020393.ch10>
- Becker, J., Lange, A., Fabarius, J., & Wittmann, C. (2015). Top value platform chemicals: Bio-based production of organic acids. *Current Opinion in Biotechnology*, *36*(Figure 1), 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.08.022>
- Belova, E. I., Lopatkova, G. Y., Pismenskaya, N. D., Nikonenko, V. V., Larchet, C., & Pourcelly, G. (2006). Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer. *Journal of Physical Chemistry B*, *110*(27), 13458–13469. <https://doi.org/10.1021/jp062433f>
- Bhadja, V., Chakraborty, S., Pal, S., Mondal, R., Makwana, B. S., & Chatterjee, U. (2017). A sustainable and efficient process for the preparation of polyethylene-polystyrene interpolymer based anion exchange membranes by in situ chloromethylation for electro-dialytic applications. *Sustainable Energy and Fuels*, *1*(3), 583–592. <https://doi.org/10.1039/c7se00048k>
- Biotechnology Innovation Organization (BIO). (2016). Advancing the Biobased Economy: Renewable Chemical Biorefinery Commercialization, Progress, and Market Opportunities, 2016 and Beyond. *Industrial Biotechnology*, *12*(5), 290–294. https://www.bio.org/sites/default/files/BIO_Advancing_the_Biobased_Economy_2016.pdf
- CAMEO. (2016). *Oxalic Acid*. http://cameo.mfa.org/wiki/Oxalic_acid
- Caprarescu, S., Radu, A. L., Purcar, V., Ianchis, R., Sarbu, A., Ghiurea, M., Nicolae, C., Modrogan, C., Vaireanu, D. I., Périchaud, A., & Ebrasu, D. I. (2015). Adsorbents/ion exchangers-PVA blend membranes: Preparation, characterization and performance for the removal of Zn 2+ by electro-dialysis. *Applied Surface Science*, *329*, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.128>
- Ciriminna, R., Meneguzzo, F., Delisi, R., & Pagliaro, M. (2017). Citric acid: Emerging applications of key biotechnology industrial product. *Chemistry Central Journal*, *11*(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0251-y>
- Danner, H., Madzingaidzo, L., Thomasser, C., Neureiter, M., & Braun, R. (2002). Thermophilic production of lactic acid using integrated membrane bioreactor systems coupled with monopolar electro-dialysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *59*(2–3), 160–169. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-0998-4>

- Długofecki, P., Anet, B., Metz, S. J., Nijmeijer, K., & Wessling, M. (2010). Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations. *Journal of Membrane Science*, 346(1), 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.033>
- Ferraz, H. C., Alves, T. L. M., & Borges, C. P. (2001). Coupling of an electrodialysis unit to a hollow fiber bioreactor for separation of gluconic acid from sorbitol produced by *Zymomonas mobilis* permeabilized cells. *Journal of Membrane Science*, 191(1–2), 43–51. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00447-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00447-1)
- Gohil, G. S., Shahi, V. K., & Rangarajan, R. (2004). Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 240(1–2), 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.022>
- Gottesfeld, S., Dekel, D. R., Page, M., Bae, C., Yan, Y., Zelenay, P., & Kim, Y. S. (2018). Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges. *Journal of Power Sources*, 375, 170–184. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.010>
- Huang, C., Xu, T., Zhang, Y., Xue, Y., & Chen, G. (2007). Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. *Journal of Membrane Science*, 288(1–2), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.026>
- Kang, M. S., Choi, Y. J., Lee, H. J., & Moon, S. H. (2004). Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes: I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.050>
- Krol, J. J., Wessling, M., & Strathmann, H. (1999). Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 162(1–2), 155–164. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00134-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00134-9)
- Lide, David. R. (2009). "Physical Constants of Organic Compounds". *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition (Internet Version 2009)*. CRC Press/Taylor, Boca Raton, FL.
- Li, X., Zhang, H., Mai, Z., Zhang, H., & Vankelecom, I. (2011). Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *Energy and Environmental Science*, 4(4), 1147–1160. <https://doi.org/10.1039/c0ee00770f>
- López-Garzón, C. S., & Straathof, A. J. J. (2014). Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. *Biotechnology Advances*, 32(5), 873–904. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.002>
- Martí-Calatayud, M. C., Evdochenko, E., Bär, J., García-Gabaldón, M., Wessling, M., & Pérez-Herranz, V. (2020). Tracking homogeneous reactions during electrodialysis of organic acids via EIS. *Journal of Membrane Science*, 595(September 2019). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117592>

- Martí-Calatayud, M. C., García-Gabaldón, M., & Pérez-Herranz, V. (2013). Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes. *Journal of Membrane Science*, 443, 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.058>
- Mavrov, V., Pusch, W., Kominek, O., & Wheelwright, S. (1993). Concentration polarization and water splitting at electro dialysis membranes. *Desalination*, 91(3), 225–252. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0011-9164\(93\)80062-R](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0011-9164(93)80062-R)
- Nikonenko, V. V., Mareev, S. A., Pis'menskaya, N. D., Uzdenova, A. M., Kovalenko, A. V., Urtenov, M. K., & Pourcelly, G. (2017). Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electro dialysis (Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 53(10), 1122–1144. <https://doi.org/10.1134/S1023193517090099>
- Park, J. S., Choi, J. H., Woo, J. J., & Moon, S. H. (2006). An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(2), 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.040>
- Pérez-Herranz, V., Pinel, M., Ortega, E. M., & García-Gabaldón, M. (2015). Study of the Transport of Multivalent Metal Cations through Cation-Exchange Membranes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*, 9(4), 376–380.
- Pismenskaia, N., Sistat, P., Huguet, P., Nikonenko, V., & Pourcelly, G. (2004). Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 228(1), 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.012>
- Pismenskaya, N. D., Mareev, S. A., Pokhidnya, E. V., Larchet, C., Dammak, L., & Nikonenko, V. V. (2019). Effect of Surface Modification of Heterogeneous Anion-Exchange Membranes on the Intensity of Electroconvection at Their Surfaces. *Russian Journal of Electrochemistry*, 55(12), 1203–1220. <https://doi.org/10.1134/S1023193519120139>
- Rubinstein, I., & Zaltzman, B. (2015). Equilibrium Electroconvective Instability. *Phys. Rev. Lett.*, 114(11), 114502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.114502>
- Soo Han, B. (2019). *NEW CRP: Development of Radiation-Grafted Membranes for Cleaner and Sustainable Energy (F22072)*. IAEA. <https://www.iaea.org/newscenter/news/new-crp-development-of-radiation-grafted-membranes-for-cleaner-and-sustainable-energy-f22072>
- Straathof, A. J. J. (2011). 2.57 - The Proportion of Downstream Costs in Fermentative Production Processes. In M. B. T.-C. B. (Second E. Moo-Young (Ed.), *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)* (pp. 811–814). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00492-X>
- Strathmann, H. (2010). Electro dialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264(3), 268–288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>

- Takkellapati, S., Li, T., & Gonzalez, M. A. (2018). An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), 1615–1630. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1568-5>
- Tanaka, Y., Moon, S. H., Nikonenko, V. V., & Xu, T. (2012). Ion-exchange membranes. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/906952>
- Tanaka, Y., & Seno, M. (1986). Concentration polarization and water dissociation in ion-exchange membrane electro dialysis. Mechanism of water dissociation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(7), 2065–2077. <https://doi.org/10.1039/F19868202065>
- Wang, Y., Zhang, N., Huang, C., & Xu, T. (2011). Production of monoprotic, diprotic, and triprotic organic acids by using electro dialysis with bipolar membranes: Effect of cell configurations. *Journal of Membrane Science*, 385–386(1), 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.044>

PRESUPUESTO

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 14. Listado de precios simples.....	61
Tabla 15. Cuadro de precios Mano de Obra	63
Tabla 16. Cuadro de precios Reactivos y Equipos	64
Tabla 17. Presupuesto de Ejecución Material	66
Tabla 18. Presupuesto de Ejecución por Contrata y Presupuesto Base de Licitación	66

PRESUPUESTO

Mediante la evaluación del presupuesto se determinará la inversión económica necesaria para la realización del presente Trabajo Fin de Grado. Para la realización del presupuesto se presentarán los cuadros de precios que recogerán los distintos elementos presupuestados. En este trabajo los cuadros de precios se dividen en dos grupos: un primer cuadro de precios de mano de obra y un segundo cuadro asociado a los equipos y/o reactivos empleados durante el desarrollo del proyecto. Para determinar el precio de cada unidad de obra (i.e. de cada uno de los componentes de los distintos cuadros de precios) es necesaria su medición y su precio unitario.

En los cuadros de precios se determinará el Presupuesto Parcial como producto de la medición y el precio unitario. A partir de la suma de los Presupuestos Parciales de cada elemento presupuestado se determinará el Presupuesto de Ejecución Material (PEM). Tras la determinación del Presupuesto de Ejecución Material (PEM) del proyecto, se obtendrá el Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC). Este proyecto se ha llevado a cabo en una Universidad Pública, por lo que se trata de un proyecto de iniciativa pública y, por tanto, por último, se determinará el Presupuesto Base de Licitación (PBL) del Trabajo Fin de Grado.

Consideraciones generales del Presupuesto realizado:

- El precio unitario del elemento Estudiante de Ingeniería Química es de 10€/h.
- El precio unitario (que incluye tanto la asistencia en el laboratorio como las revisiones y correcciones del Trabajo Fin de Grado) del Tutor y Cotutor del Trabajo Fin de Grado es de 40€/h.
- Los reactivos se han adquirido en Panreac Iberica S.L.U.
- Los precios de los equipos de laboratorio y material se han extraído del listado de precios de Crison Instruments (2012) y Fisher Scientific (2020).
- Se considera que el agua destilada empleada para las disoluciones ha sido adquirida.
- Los precios de las membranas empleadas se han obtenido a partir de una estimación de acuerdo con los precios de las membranas de intercambio aniónico en FuelCellStore (2020).
- En el precio del equipo de medida se incluye la licencia del programa de adquisición de datos.
- La manipulación de datos y la redacción del trabajo se ha llevado a cabo empleando productos de MS Office. El precio unitario se ha obtenido como la ponderación por horas del precio anual de la licencia (99 € al año, considerando que cada año tiene 365 días y 24 horas diarias).
- El precio unitario de los equipos empleados (Ordenador portátil y otros) empleado se ha estimado como una amortización del precio de adquisición (obtenido a partir de los precios de equipos similares en el mercado) durante una vida útil de 5 años, con 200 días laborables en un año y un uso de 6 horas diarias. Por ejemplo, el precio unitario de un equipo con un coste de adquisición de 25000 € será:

$$\text{Precio Unitario (€/h)} = \frac{25000\text{€}}{5 \text{ años} \cdot 200 \text{ días/año} \cdot 6 \text{ horas/día}} = 4,16 \text{ €/h}$$

- Se ha considerado un porcentaje de IVA del 21%.
- Los Gastos Generales correspondientes a la energía empleada, el agua y otros suministros serán de un 13% del Presupuesto de Ejecución por Contrata.
- No existe Beneficio Industrial por tratarse de un Trabajo Académico realizado en una Universidad Pública.

1. Listado de precios simples

En la Tabla 14 se presenta el conjunto de precios necesarios para la realización del Presupuesto del Trabajo Fin de Grado.

Tabla 14. Listado de precios simples

Código	Unidad (ud)	Descripción	Precio (€)
MANO DE OBRA			
MO01	h	Graduado en Ingeniería Química	10
MO02	h	Tutor Trabajo Académico	40
MO03	h	Cotutor Trabajo Académico	40
MATERIALES			
MR01	kg	di-Sodio Oxalato	148,6
MR02	kg	Ácido Oxálico	80,5
MR03	cm ²	Membrana HC-A IONSEP	2
MR04	cm ²	Membrana AMV-N SELEMION™	2
MR05	cm ²	Membrana auxiliar	2
MR06	cm ²	Adhesivo blanco reductor de superficie	0,0005
MR07	ud	Electrodo de referencia de Ag/AgCl	115
MR08	ud	Electrodo de pH	104
MR09	ud	Célula de CE	193

Estudio de la dinámica del transporte en sistemas de electrodiálisis de aniones orgánicos obtenidos a partir de recursos renovables

Código	Unidad (ud)	Descripción	Precio (€)
MR10	m	Cable para electrodos de referencia	36,90
MR11	ud	Electrodos de grafito	0,42
MR12	ud	Celdas de PVC de electrodiálisis	20
MR13	ud	Capilares de Haber-Luggin	13,41
MR14	ud	Soporte universal laboratorio	11,9
MR15	ud	Pinza de soporte de aluminio	14,5
MR16	ud	Nuez de sujeción	5,18
MR17	ud	Imán de agitación cilíndrico	2,75
MR18	ud	Pipeta Pasteur	0,47
MR19	ud	Tubo de ensayo	0,19
MR20	ud	Matraz aforado	27,78
MR21	l	Agua destilada	0,38
EQUIPOS			
MQ22	h	Autolab PGSTAT302N de Metrohm AG	4,16
MQ23	h	Ordenador portátil "HP 255 G7"	0,08
MQ24	h	Conductímetro	0,08
MQ25	h	pHmetro	0,08
MQ26	h	Balanza de precisión	0,13
MQ27	h	Agitador magnético	0,02
MQ28	h	Licencia Office 365	0,01

2. Cuadro de precios Mano de Obra

Tabla 15. Cuadro de precios Mano de Obra

Código	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)	Medición (ud)	Subtotal (€)	Importe (€)
MO01	h	Graduado en Ingeniería Química	10	250	2500	
MO02	h	Tutor Trabajo Académico	40	80	3200	
MO03	h	Cotutor Trabajo Académico	40	15	600	
						6300

Total Mano de Obra: 6300 €

El coste total de la Mano de Obra del Trabajo Fin de Grado asciende a un total de: **SEIS MIL TRES CIENTOS EUROS.**

3. Cuadro de precios Reactivos y Equipos

Tabla 16. Cuadro de precios Reactivos y Equipos

Código	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)	Subtotal (€)
MR01	kg	di-Sodio Oxalato	148,6	0,1	14,86	
MR02	kg	Ácido Oxálico	80,5	0,1	8,05	
MR03	cm ²	Membrana HC-A IONSEP™	2	20	40	
MR04	cm ²	Membrana AMV-N SELEMION™	2	20	40	
MR05	cm ²	Membrana auxiliar	2	20	40	
MR06	cm ²	Adhesivo blanco reductor de superficie	0,0005	72	0,036	
MR07	ud	Electrodo de referencia de Ag/AgCl	115	2	230	
MR08	ud	Electrodo de pH	104	1	104	
MR09	ud	Célula de CE	193	1	193	
MR10	m	Cable para electrodos de referencia	36,9	4		
MR11	ud	Electrodos de grafito	0,42	2	0,84	
MR12	ud	Celdas de PVC de electrodiálisis	20	3	60	
MR13	ud	Capilares de Haber-Luggin	13,41	2	26,82	
MR14	ud	Soporte universal laboratorio	11,9	1	11,9	
MR15	ud	Pinza de soporte de aluminio	14,5	2	29	
MR16	ud	Nuez de sujeción	5,18	2	10,36	
MR17	ud	Imán de agitación cilíndrico	2,75	1	2,75	
MR18	ud	Pipeta Pasteur	0,47	12	5,64	
MR19	ud	Tubo de ensayo	0,19	3	0,57	
MR20	ud	Matraz aforado	27,78	2	55,56	
MR21	L	Agua Destilada	0,38	4	1,52	
MQ22	h	Autolab PGSTAT302N de Metrohm AG	4,16	20	83,2	

Estudio de la dinámica del transporte en sistemas de electrodiálisis de aniones orgánicos
obtenidos a partir de recursos renovables

Código	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)	Subtotal (€)
MQ23	h	Ordenador portátil "HP 255 G7"	0,08	20	1,62	
MQ24	h	Conductímetro	0,08	1	0,08	
MQ25	h	pHmetro	0,08	3	0,24	
MQ26	h	Balanza de precisión	0,13	1	0,13	
MQ27	h	Agitador magnético	0,02	20	0,4	
MQ28	h	Licencia Office 365	0,01	150	1,70	
						1036,03

Total Reactivos y Equipos: 1036,03 €

El coste total de Equipos y Reactivos del Trabajo Fin de Grado asciende a un total de: **MIL TREINTA Y SEIS EUROS CON TRES CÉNTIMOS.**

4. Presupuesto de Ejecución Material y Presupuesto Base de Licitación

El Presupuesto de Ejecución Material se determina como la suma de los Presupuestos Parciales y se presenta en la Tabla 17.

Tabla 17. Presupuesto de Ejecución Material

Total Mano de Obra (€)	6300
Total Reactivos y Equipos (€)	1036,03
PEM (€)	7336,03

El Presupuesto de Ejecución Material del Trabajo Fin de Grado asciende a un total de: **SIETE MIL TRES CIENTOS TREINTA Y SEIS EUROS CON TRES CÉNTIMOS.**

A partir del Presupuesto de Ejecución Material (PEM) se determinan los Gastos Generales como un porcentaje del PEM previamente establecido. Tras la determinación de los Gastos Generales, se obtiene el Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) como la suma de los anteriores. Al PEC se le aplica el porcentaje establecido de IVA. Por último, el Presupuesto Base de Licitación se calcula como la suma del PEC y el porcentaje de IVA correspondiente. Dichos cálculos se recogen en la Tabla 18.

Tabla 18. Presupuesto de Ejecución por Contrata y Presupuesto Base de Licitación

PEM (€)	7336,03
13% Gastos generales (€)	953,68
PEC = PEM + Gastos generales (€)	8289,71
21% IVA (€)	1740,84
PBL (€)	10030,55

El Presupuesto Base de Licitación del Trabajo Fin de Grado asciende a un total de: **DIEZ MIL TREINTA EUROS CON CINCUENTA Y CINCO CÉNTIMOS.**

REFERENCIAS

- Crison Instruments. (2012). *Lista de Precios CRISON Laboratorio*.
<http://www.crisoninstruments.com/>
- Fisher Scientific. (2020). *Lab Equipment and Lab Supplies*.
<https://www.fishersci.com/us/en/home.html>
- FuelCellStore. (2020). *Membranes*. <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/membranes>