



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA
CONVECCIÓN FORZADA Y LA
ELECTROCONVECCIÓN SOBRE EL
TRANSPORTE DE IONES EN UN SISTEMA DE
ELECTRODIÁLISIS A DENSIDADES DE
CORRIENTE ELEVADAS**

AUTOR: JOSEP TENT PÉREZ

TUTOR: MANUEL CÉSAR MARTÍ CALATAYUD

COTUTOR: VALENTÍN PÉREZ HERRANZ

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por haberme apoyado durante el transcurso de toda la carrera y por haber luchado cada día para poder ofrecerme el privilegio de realizar unos estudios universitarios.

A mis tutores César y Valentín, por haber estado ahí cuando lo necesitaba. Gracias por vuestra ayuda y, sobretodo, gracias por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo con vosotros.

A mis amigos/as por haberme apoyado y por animarme cuando lo necesitaba.

A pesar de que el Trabajo de Fin de Grado es de carácter individual, todo esto no hubiese sido posible sin vosotros. Gracias.

RESUMEN

La electrodiálisis es una operación de separación en que los iones de una disolución son transportados a través de membranas de intercambio iónico debido a la acción de un campo eléctrico. Un sistema de electrodiálisis se compone de un electrodo dispuesto en cada extremo de la celda y, al menos, dos membranas de intercambio iónico, una selectiva al paso de cationes y otra al paso de aniones. Entre algunas de las aplicaciones de la electrodiálisis se encuentran: la desalación de agua salobre, la recuperación de ácidos orgánicos y aminoácidos, y la recuperación de sales metálicas en procesos de recubrimiento de superficies.

La formación de gradientes de concentración en las proximidades de las membranas debido a su selectividad conlleva una limitación en la transferencia de materia del proceso. No obstante, el aporte de iones desde el seno de la disolución hacia las membranas puede favorecerse a través de fenómenos convectivos. Mientras que la convección forzada es controlada fácilmente por el operador, la electroconvección es activada a elevadas intensidades del campo eléctrico y depende de múltiples factores, como el tipo de disolución o de membrana. En el presente TFG, se analizará el efecto de la convección forzada y de la electroconvección sobre la activación del transporte de iones en un sistema de electrodiálisis a densidades de corriente elevadas. Dicho análisis se efectuará empleando membranas homogéneas y heterogéneas.

Palabras clave: electrodiálisis; selectividad; membranas; electroconvección.

RESUM

L'electrodiàlisi és una operació de separació en la qual els ions d'una dissolució són transportats a través de membranes d'intercanvi iònic degut a l'acció d'un camp elèctric. Un sistema d'electrodiàlisi es compon d'un elèctrode disposat en cada extrem de la cel·la i, almenys, dos membranes d'intercanvi iònic, una selectiva al pas de cations i altra al d'anions. Entre algunes de les aplicacions de l'electrodiàlisi es troben: la dessalinització d'aigua salobre, la recuperació d'àcids orgànics i aminoàcids, i la recuperació de sals metàl·liques en processos de recobriment de superfícies.

La formació de gradients de concentració en les proximitats de les membranes degut a la seua selectivitat té com a conseqüència una limitació en la transferència de matèria del procés. No obstant això, l'aportació d'ions des del si de la dissolució fins a les membranes pot afavorir-se mitjançant fenòmens convectius. Mentre que la convecció forçada és controlada fàcilment per l'operari, l'electroconvecció és activada a elevades intensitats del camp elèctric i depèn de diversos factors, com el tipus de dissolució o membrana. En el present TFG, s'analitzarà l'efecte de la convecció forçada i l'electroconvecció sobre el transport d'ions en un sistema d'electrodiàlisi a densitats de corrent elevades. Aquest anàlisi es durà a terme utilitzant membranes homogènies i heterogènies.

Paraules clau: electrodiàlisi; selectivitat; membranes; electroconvecció.

ABSTRACT

Electrodialysis is a separation process in which the ions of a solution are transferred through ion exchange membranes on account of an applied electric field. An electrodialysis system is made up of an electrode placed in each end of the cell and at least two ion exchange membranes, from which one picks the cations and the other one the anions. Among some of the electrodialysis applications we can highlight: saltwater's desalination, recovery of organic acids and aminoacids, and recovery of metallic salts from surface coating baths.

Due to their selectivity, the development of concentration gradients close to the membranes entails mass transfer limitations. However, the transport of ions from the solution's bulk to the membranes could be enhanced by convective phenomena. While forced convection can be easily monitored by the engineer, electroconvection is activated at high intensity levels of the electric field, and it also depends on several factors like the type of solution or membrane.

Therefore, throughout this DFD, the effect of the forced convection and the electroconvection on ion transport activation in an electrodialysis system at high current densities will be analysed. The aforementioned analysis will be carried out employing both homogeneous and heterogeneous membranes.

Keywords: electrodialysis; selectivity; membranes; electroconvection.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos	1
1.2. Electrodiálisis	1
1.3. Membranas de intercambio iónico	2
1.4. Polarización por concentración.....	5
1.5. Fenómenos de transporte a densidades de corriente superiores a la densidad de corriente límite.....	8
1.6. Cronopotenciometría.....	9
1.7. Antecedentes.....	12
1.8. Justificación	12
2. MONTAJE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO	15
2.1. Montaje de la celda de electrodiálisis	15
2.2. Membranas de intercambio aniónico.....	16
2.3. Registros cronopotenciométricos	18
2.4. Registro de las curvas de polarización	18
2.5. Análisis frecuencial de los cronopotenciogramas obtenidos a $i > i_{lim}$	20
2.6. Condiciones experimentales.....	22
3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	24
3.1. Obtención de cronopotenciogramas y curvas de polarización.....	24
3.2. Comportamiento estacionario del sistema	24
3.2.1. Curvas de polarización	24

3.2.2.	Densidad de corriente límite	26
3.2.3.	Longitud de plateau.....	27
3.1.3.	Resistencia del sistema de membrana en las distintas regiones de la curva de polarización.	28
3.3.	Comportamiento dinámico del sistema.....	31
3.3.1.	Evolución de la amplitud de las oscilaciones de U_m	32
3.1.1.	Cronopotenciogramas	34
3.1.2.	Análisis frecuencial.....	38
4.	CONCLUSIONES.....	42
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	44

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1.	Listado de precios simples.....	2
2.	Cuadro de precios Materiales.....	3
3.	Cuadro de precios Mano de Obra.....	5
4.	Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	5
5.	Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) y Presupuesto Base de Licitación (PBL)	5

MEMORIA



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. *Propiedades de la membrana AMV-N Selemion. Extraído de (Geise et al., 2014) y AGC Chemicals.* 16

Tabla 2. *Propiedades de la membrana HC-A IONSEP. Extraído de (Martí-Calatayud et al., 2020) y (Bhadja et al., 2017).* 17

Tabla 3. *Tabla resumen de las condiciones experimentales.*..... 22

TABLA DE CONTENIDOS

Electrodiálisis	ED
Flujo de iones	J_i
Coefficiente de difusividad	D_i
Concentración de iones	C_i
Carga del ion	z_i
Constante de Faraday	F
Constante de los gases ideales	R
Temperatura	T
Tiempo	t
Frecuencia	f
Potencial eléctrico	φ
Velocidad lineal de convección	v
Número de transporte	t_i
Selectividad de una membrana de intercambio iónico	ψ
Coordenada de abscisas	x
Densidad de corriente	i
Densidad de corriente límite	i_{lim}
Espesor de la capa límite de difusión	δ
Caída de potencial en la membrana	U_m

Amplitud	A
Pendiente de cambio de frecuencias	n
Resistencia de la membrana en la región óhmica	R1
Resistencia de la membrana en la región de plateau	R2
Resistencia de la membrana en la región sobrelimitante	R3
Contador de números naturales con valor inicial 0	k
Número de datos	N
Intervalo de muestreo	t_{muestreo}
Resistencia iónica	R_i

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de una celda de electrodiálisis con dos pares de membrana de intercambio catiónico y aniónico.	2
Figura 2. Esquema de las membranas de intercambio iónico. A la izquierda se muestra una membrana de intercambio aniónico y a la derecha una membrana de intercambio catiónico.	3
Figura 3. Esquema de una membrana de intercambio iónico homogénea.	3
Figura 4. Esquema de una membrana de intercambio iónico heterogénea.	4
Figura 5. Esquema de los perfiles de concentración formados en las capas límite de difusión de una membrana de intercambio aniónico.	6
Figura 6. Ejemplo de curva de polarización.	7
Figura 7. Esquema de la distribución de las líneas de corriente y los flujos electroconvectivos en las proximidades de una membrana de intercambio iónico con: a) superficie eléctricamente no uniforme y b) superficie geoméricamente no uniforme. Extraído de (V. V. Nikonenko et al., 2017).	9
Figura 8. Esquema representativo de un cronopotenciograma en el que se muestran los tramos característicos del mismo.	11
Figura 9. Cronopotenciogramas de un sistema de electrodiálisis. Evolución de la caída de potencial en una membrana de intercambio aniónico para diferentes densidades de corriente.	11
Figura 10. Influencia de la longitud de plateau en el consumo energético.	13
Figura 11. Esquema del montaje experimental de la celda de electrodiálisis empleada en los ensayos.	15
Figura 12. Esquema representativo de la estructura que presenta la membrana AMV-N Selemion. Extraído de AGC Chemicals (January, 2013).	17
Figura 13. Imágenes SEM de la sección de dos membranas de intercambio aniónico: a) membrana heterogénea HC-A, obtenido de (Martí-Calatayud et al., 2014) y b) membrana homogénea tipo AMV de (Le et al., 2009).	17
Figura 14. Método gráfico de las curvas de Cowan y Brown. Obtención de la densidad de corriente límite.	19
Figura 15. Método gráfico de obtención de la longitud de plateau a partir de la curva de polarización del sistema.	19
Figura 16. Normalización de una curva cronopotenciométrica para su posterior análisis frecuencial. Imagen izquierda: curva cronopotenciométrica original. Imagen derecha: tramo oscilatorio obtenido tras el pretratamiento de los datos.	21
Figura 17. Ejemplo de un espectro de la señal U_m obtenida a partir de la cronopotenciometría de un sistema de electrodiálisis. Adaptado de (Akberova & Vasil'eva, 2020).	22

Figura 18. <i>Curvas de polarización del sistema con membrana AMV. Comparación para distintos grados de convección forzada.</i>	25
Figura 19. <i>Curvas de polarización a distintos grados de convección forzada. Comparación entre dos sistemas con distintas membranas de intercambio aniónico: (a) sistema con membrana AMV y, (b) sistema con membrana HCA.</i>	25
Figura 20. <i>Densidad de corriente límite que presenta la curva de polarización en función del grado de agitación, en revoluciones por minuto (rpm), aplicado al sistema. Comparación entre el sistema con membrana AMV y el sistema con membrana HCA.</i>	26
Figura 21. <i>Longitud de plateau que presenta la curva de polarización en función del grado de agitación, en revoluciones por minuto, aplicado al sistema. Comparación entre el sistema con membrana AMV y el sistema con membrana HCA.</i>	27
Figura 22. <i>Resistencia que presenta la membrana cuando se trabaja en la región óhmica (R1). Comparación entre una membrana AMV y una HCA a diferentes niveles de agitación.</i>	28
Figura 23. <i>Resistencia que presenta la membrana cuando se trabaja en la región de plateau (R2). Comparación entre una membrana AMV y una HCA a diferentes niveles de agitación.</i>	29
Figura 24. <i>Resistencia que presenta la membrana cuando se trabaja en la región sobrelimitante (R3). Comparación entre una membrana AMV y una HCA a diferentes niveles de agitación.</i>	30
Figura 25. <i>Relación entre pendientes R3 y R1 para un sistema a diferentes niveles de agitación. Comparación entre un sistema con membrana AMV y uno con membrana HCA.</i>	31
Figura 26. <i>Cronopotenciogramas de un sistema de electrodiálisis con convección forzada (400 rpm) para distintas densidades de corriente aplicadas. Comparación entre un sistema con membrana AMV (a) y, un sistema con membrana HCA (b).</i>	32
Figura 27. <i>Evolución de la amplitud en el registro cronopotenciométrico de un sistema de electrodiálisis sin convección forzada. Comparación entre un sistema con membrana AMV (a) y, un sistema con membrana HCA (b).</i>	33
Figura 28. <i>Evolución de la amplitud en el registro cronopotenciométrico de un sistema de electrodiálisis para distintos grados de convección forzada. Comparación entre un sistema con membrana de intercambio aniónico AMV (a) y, un sistema con membrana de intercambio aniónico HCA (b).</i>	34
Figura 29. <i>Cronopotenciogramas para un sistema a distintos grados de convección forzada. Sistema con membrana AMV trabajando a densidad de corriente $i = 1,25 \text{ ilim}$.</i>	35
Figura 30. <i>Cronopotenciogramas para un sistema a distintos grados de convección forzada. Sistema con membrana AMV trabajando a densidad de corriente $i = 2 \text{ ilim}$.</i>	36
Figura 31. <i>Cronopotenciogramas para un sistema a distintos grados de convección forzada. Sistema con membrana HCA trabajando a densidad de corriente $i = 1,25 \text{ ilim}$.</i>	37
Figura 32. <i>Cronopotenciogramas para un sistema a distintos grados de convección forzada. Sistema con membrana HCA trabajando a densidad de corriente $i = 2 \text{ ilim}$.</i>	37
Figura 33. <i>Análisis de Fourier para un sistema con membrana AMV. Comparación para distintas densidades de corriente aplicadas y distintos niveles de agitación.</i>	38

Figura 34. <i>Análisis de Fourier para un sistema con membrana HCA. Comparación a distintas densidades de corriente aplicadas y distintos niveles de agitación.</i>	39
Figura 35. <i>Evolución de la pendiente de cambio de frecuencia (n) a distintas densidades de corriente aplicadas al sistema. Comparación entre: sistema con membrana AMV (a) y, sistema con membrana HCA (b).....</i>	41

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Objetivos

En el presente trabajo se analizarán los datos experimentales obtenidos de diversos ensayos realizados en un sistema de electrodiálisis bajo diferentes condiciones de trabajo:

- Régimen convectivo en la celda
- Tipo de membrana de intercambio aniónico
- Densidad de corriente aplicada.

El propósito de este análisis es estudiar la influencia de estos factores sobre la transferencia de materia a través de las membranas; y obtener un procedimiento que permita identificar qué mecanismos de transporte de materia predominan en función de cada uno de los factores nombrados. Con dicho procedimiento, se pretende describir bajo qué circunstancias se favorece el aporte de iones desde el seno de la disolución hacia la membrana mediante la electroconvección, un fenómeno de carácter eléctrico por el cual se generan turbulencias microscópicas que aumentan el rendimiento de los sistemas de electrodiálisis.

1.2. Electrodiálisis

La electrodiálisis es un proceso electroquímico en el cual se emplean membranas de intercambio iónico con el fin de separar los distintos iones presentes en una disolución. En este tipo de sistemas, se somete la disolución a una diferencia de potencial con el fin de generar un flujo de iones, los cuales serán separados gracias a la selectividad de las membranas. En la Figura 1 se muestra un esquema de un sistema de electrodiálisis donde se dispone de un electrodo situado en cada extremo de la celda y cuatro membranas, dos de intercambio aniónico y dos de intercambio catiónico. Cuando se alimenta la disolución a tratar, debido a una diferencia de potencial entre los electrodos, los iones migran hacia el polo contrario a su carga. En esta trayectoria los iones se encuentran con las membranas de intercambio iónico y, en función del tipo de membrana, serán capaces de pasar hacia el compartimento colindante o no, generándose compartimentos donde la concentración de iones aumenta y compartimentos donde disminuye. Por otro lado, en los compartimentos laterales se recircula una disolución de lavado que sirve para enjuagar la superficie de los electrodos y evitar la acumulación de iones en estos.

La electrodiálisis se ha empleado principalmente como método para obtener agua dulce a partir de agua salobre desde hace varias décadas y su progreso ha ido aumentando hasta la actualidad. Con la llegada de métodos alternativos como la ósmosis inversa o la nanofiltración, la electrodiálisis ha sido desplazada como vía para obtención de agua dulce (H. Strathmann, 2010). A pesar de ello, con la evolución de las resinas de intercambio iónico y las membranas bipolares, han emergido multitud de aplicaciones industriales en las que se implantan este tipo

de sistemas. Algunos de estos sectores son la metalurgia, donde los efluentes pueden ser tratados mediante electrodiálisis para eliminar metales pesados del agua residual (Ibáñez et al., 2007), o la biotecnología, donde se aplica la electrodiálisis para separar y concentrar productos orgánicos de interés obtenidos en biorreactores y fermentadores (Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería et al., 2007).

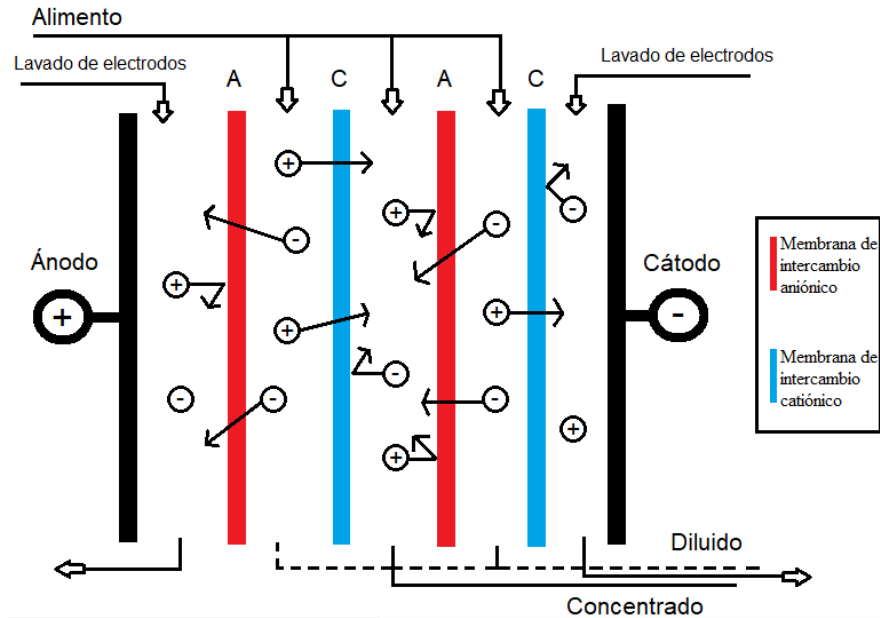


Figura 1. Esquema de una celda de electrodiálisis con dos pares de membrana de intercambio catiónico y aniónico.

1.3. Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico pueden considerarse como resinas de intercambio iónico dispuestas en forma de films (H. Strathmann, 2010). En cuanto a su estructura, principalmente son de carácter polimérico y contienen cargas fijas en su interior, lo cual dota a las membranas de selectividad. Cuando se habla de membranas de intercambio iónico, se usa el término co-ion para referirse a los iones móviles en disolución con carga del mismo signo que las cargas fijas de la membrana, siendo los contra-iones los iones móviles cuya carga es de signo opuesto. Por ejemplo, en una membrana con cargas fijas negativas, los co-iones serán los aniones y los contra-iones, los cationes. Así pues, como se muestra en la Figura 2, se pueden diferenciar dos tipos de membranas en función de las cargas fijas en su estructura interna:

- **Membranas de intercambio catiónico.** Contienen cargas fijas de grupos aniónicos en la matriz polimérica tales como $-\text{SO}_3^-$ o $-\text{COO}^-$, y permiten el intercambio de cationes.
- **Membranas de intercambio aniónico.** Contienen cargas fijas de grupos catiónicos en la matriz polimérica como $-\text{NH}_3^+$ y permiten el intercambio de aniones.

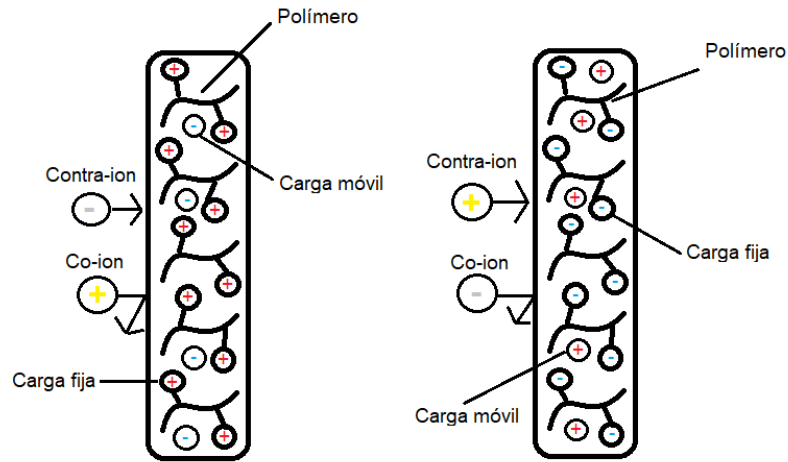


Figura 2. Esquema de las membranas de intercambio iónico. A la izquierda se muestra una membrana de intercambio aniónico y a la derecha una membrana de intercambio catiónico.

Por otro lado, una característica que permite diferenciar las membranas es el grado de homogeneidad que presentan en su estructura. Se puede distinguir entre:

- **Membranas homogéneas.** Presentan una distribución de cargas fijas uniforme y se crean introduciendo grupos intercambiadores de iones directamente en la matriz polimérica de la membrana. En la Figura 3 se observa un esquema de la estructura interna de una membrana de intercambio catiónico homogénea.
- **Membranas heterogéneas.** Su distribución de cargas no es uniforme y están hechas mezclando polvos de resina de intercambio iónico junto con un polímero aglutinante, presionando y sinterizando la mezcla a elevadas temperaturas. En la Figura 4 se muestra un esquema de la estructura interna que presentan este tipo de membranas. En las membranas de intercambio iónico heterogéneas, la ruta del contra-ion sigue una trayectoria tortuosa a través de las regiones con resina de intercambio iónico.

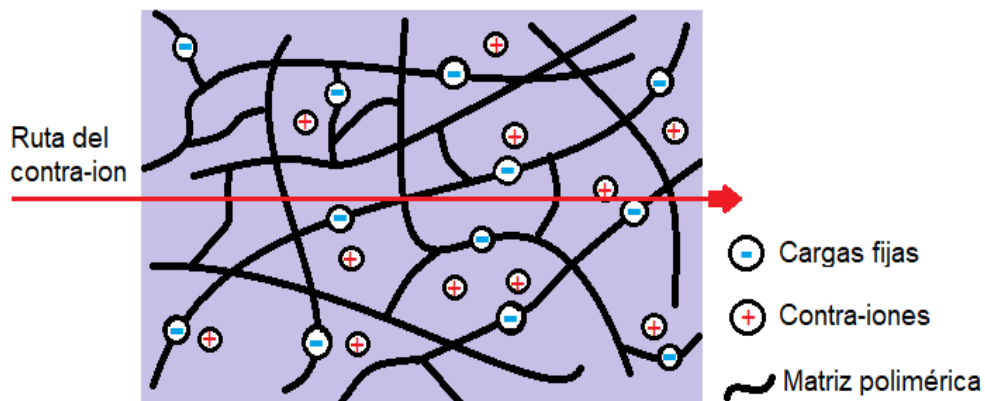


Figura 3. Esquema de una membrana de intercambio iónico homogénea.

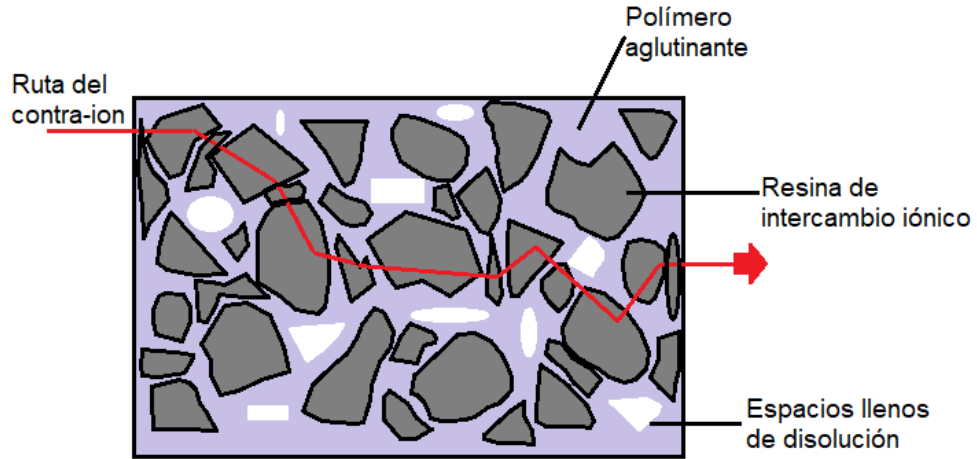


Figura 4. Esquema de una membrana de intercambio iónico heterogénea.

En las membranas de intercambio iónico, la conductividad eléctrica es una propiedad importante para funcionamiento eficiente de los sistemas de electrodiálisis. La corriente eléctrica en las membranas es transportada por los iones. Para describir cómo se transportan los iones a través de sistemas de electrodiálisis, se emplea la versión extendida de la ecuación de Nerst-Planck (Heiner Strathmann et al., 2013):

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} + -D_i \frac{Fz_i C_i}{RT} \frac{d\varphi}{dx} + vC_i \quad (1)$$

Donde J_i es el flujo de iones desde el seno de la disolución a la membrana, D_i es el coeficiente de difusividad para dicho ión, C_i la concentración de iones, z_i la carga del mismo, φ el potencial eléctrico y v la velocidad linear de convección a lo largo de la coordenada x .

Cabe destacar que esta ecuación define el transporte de un ion a lo largo de la coordenada x , donde J_i se expresa como la suma de los tres fenómenos de transporte que afectan al ión i ; siendo $-D_i \frac{dC_i}{dx}$ el transporte por difusión, $-D_i \frac{Fz_i C_i}{RT} \frac{d\varphi}{dx}$ el transporte por migración y vC_i el transporte por convección.

En las membranas de intercambio iónico, la mayor parte del paso de la corriente es llevado a cabo debido al movimiento de los contra-iones, es por ello por lo que para cuantificar esta contribución se define el número de transporte (Heiner Strathmann et al., 2013), el cual representa la fracción de corriente transportada para un ion determinado y se expresa como:

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

Dado que la concentración de contra-iones en las membranas es mucho mayor que la de los co-iones, el número de transporte de los contra-iones en la membrana tendrá un valor próximo a 1. Una vez conocido el término de número de transporte, se puede definir la permselectividad de una membrana según la siguiente expresión:

$$\Psi^{cm} = \frac{t_c^{cm} - t_c^s}{t_a^s} \text{ para membranas de intercambio catiónico y } \Psi^{am} = \frac{t_a^{am} - t_a^s}{t_c^s} \text{ para aniónico} \quad (3)$$

Siendo cm y am superíndices para referir a membrana de intercambio catiónico y aniónico, respectivamente; los subíndices c y a para referir a catión y anión y; por último, el superíndice s refiere al seno de la disolución (Heiner Strathmann et al., 2013).

1.4. Polarización por concentración

La polarización por concentración es un fenómeno que afecta a la transferencia de materia en los procesos de electrodiálisis. Como se ha comentado anteriormente, el número de transporte de los contra-iones en las membranas de intercambio iónico es cercano a 1. Sin embargo, esto no ocurre en el seno de la disolución, donde el número de transporte también se expresa según la ecuación (2) pero su valor para los contra-iones es muy similar al de los co-iones. La diferencia entre el número de transporte de los contra-iones en la membrana y en el seno de la disolución junto con la condición de electroneutralidad, provoca la formación de un gradiente de concentraciones en las proximidades de las membranas. A este fenómeno se le denomina polarización por concentración. En la Figura 5, se pueden observar los perfiles de concentración formados en las proximidades de una membrana de intercambio aniónico en un proceso de electrodiálisis. A medida que aumenta la densidad de corriente aplicada al sistema, el flujo de iones por migración también aumenta y, por tanto, la diferencia entre el flujo por migración y el flujo por difusión crece. Cuando esta diferencia es muy grande, el proceso se encuentra limitado por la difusión, dado que la migración de los iones a través de la membrana es elevada pero el aporte de iones desde el seno de la disolución hacia la superficie de la membrana es bajo.

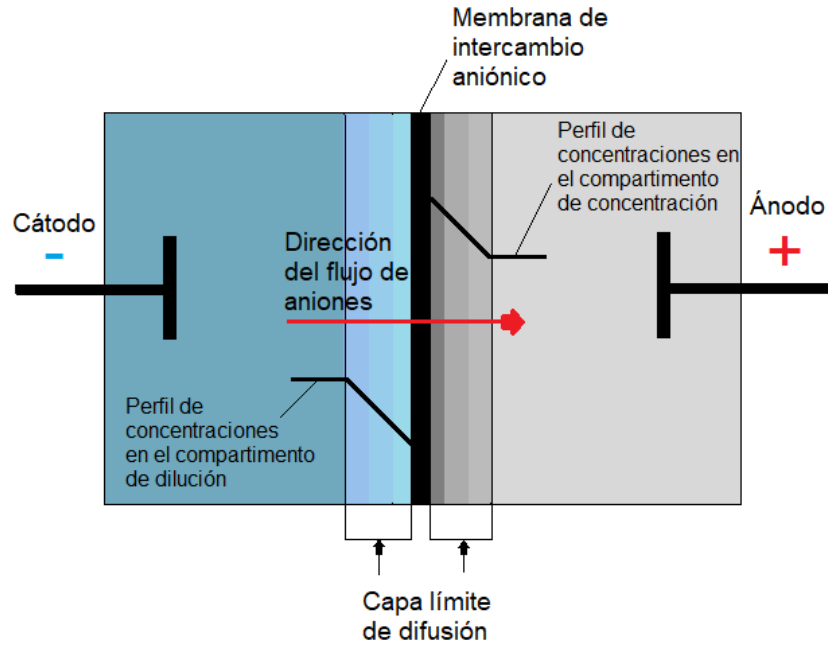


Figura 5. Esquema de los perfiles de concentración formados en las capas límite de difusión de una membrana de intercambio aniónico.

Siguiendo el ejemplo de la Figura 5, cuando se establece una diferencia de potencial en la celda, los aniones migran hacia el ánodo. Cuando se encuentran con la membrana de intercambio aniónico, estos son atraídos electrostáticamente por las cargas fijas de la membrana y son forzados a pasar a través de ella. Dado que el número de transporte de los aniones en la membrana es mayor al de los mismos en el seno de la disolución, debido a la polarización por concentración, disminuye la concentración del electrolito en el compartimento de dilución. Por otro lado, en el compartimento de concentración se produce una acumulación del electrolito en las proximidades de la membrana. A medida que aumenta la diferencia de potencial que se establece entre los electrodos, la dilución del electrolito en las proximidades de la membrana se agudiza hasta tal punto en que su concentración en la superficie de la membrana se aproxima a 0. Cuando esto ocurre, la densidad de corriente medida alcanza un valor límite que se denomina densidad de corriente límite (i_{lim}). La i_{lim} puede expresarse en función de distintas propiedades y parámetros del sistema de la siguiente forma (Victor V. Nikonenko et al., 2014):

$$i_{lim} = \frac{z_i D_i F C_i}{\delta (t_i^m - t_i^c)} \quad (4)$$

Tomando la ecuación (4), conocida como ecuación de Peers, la densidad de corriente límite (i_{lim}) es directamente proporcional a la concentración de iones i en el seno de la disolución (C_i) e indirectamente proporcional al producto entre, el espesor de la capa límite (δ) y, la diferencia entre el número de transporte del ion en la membrana (t_i^m) y en el seno de la disolución (t_i^c).

Una forma de obtener el valor de la densidad de corriente límite gráficamente es a partir de las curvas de polarización, las cuales representan la relación entre la densidad de corriente y la diferencia de potencial aplicada al sistema. Este tipo de curvas permiten relacionar el flujo de iones transportados con la fuerza impulsora aplicada al sistema. Se obtienen fijando una diferencia de potencial sobre la membrana de intercambio iónico y midiendo la densidad de corriente a través de esta. La forma típica que presentan las curvas de polarización se muestra en la Figura 6, diferenciándose 3 zonas:

- **Zona a.** Esta región de la curva de polarización se sitúa a densidades de corriente inferiores a la límite y se caracteriza por una evolución prácticamente lineal de la densidad de corriente con el voltaje aplicado, es por ello por lo que se la denomina región cuasi-ohmica.
- **Zona b.** Tramo casi horizontal conocido como región de Plateau donde un incremento en el voltaje aplicado supone un incremento sumamente bajo en la densidad de corriente, ya que su valor es próximo a la densidad de corriente límite. Tal y como se indica en la Figura 6, se puede obtener la densidad de corriente límite intersecando la proyección de los tramos a y b.
- **Zona c.** Si se sigue aumentando el voltaje aplicado al sistema, la densidad de corriente vuelve a aumentar debido a la activación de fenómenos de transporte distintos a la difusión, convección y migración contemplados en la ecuación de Nernst-Planck (1). Esta sección de la curva es denominada región sobrelimitante.

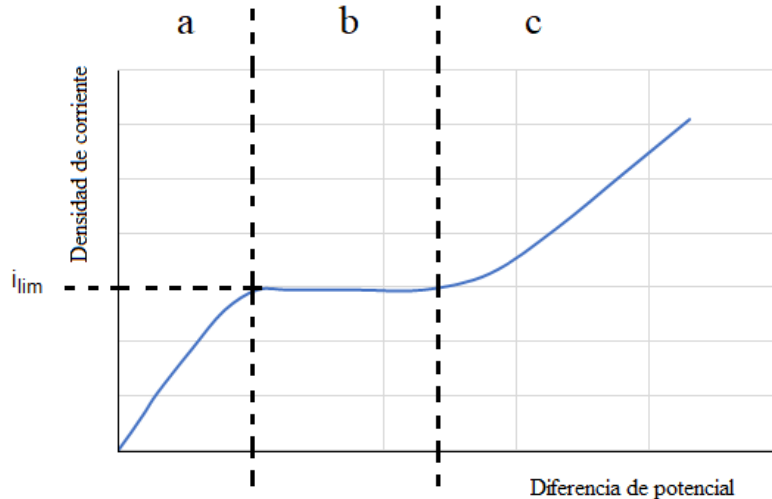


Figura 6. Ejemplo de curva de polarización.

Las curvas de polarización son características para cada sistema y su estudio sirve para identificar los puntos de operación factibles correspondientes al estado estacionario de un sistema de electrodiálisis. En el ámbito industrial, es importante conocer bien la forma que presenta la curva de polarización del sistema del cual se dispone para escoger las condiciones de operación más favorables posibles. En la práctica se suele trabajar a densidades de

corriente cercanas a la límite, raramente siendo esta superada, ya que el consumo energético requerido para ello es muy elevado.

1.5. Fenómenos de transporte a densidades de corriente superiores a la densidad de corriente límite

Como se ha comentado anteriormente, cuando se aumenta el voltaje aplicado al sistema, llega cierto punto en que la concentración de contra-iones en la superficie de la membrana de intercambio se aproxima a cero; es entonces cuando se alcanza una condición límite i_{lim} . Cuando un sistema se encuentra trabajando a densidades próximas a la límite, un aumento del voltaje aplicado se traduce en variaciones insignificantes de la densidad de corriente. En esta condición, el fenómeno de polarización por concentración limita el transporte de materia, de forma que el aporte de iones desde el seno de la disolución hasta la superficie de la membrana es mucho más lento que el transporte de iones a través de la misma. A pesar de ello, cuando se aplican voltajes muy elevados, experimentalmente se registran aumentos de la densidad de corriente, pudiéndose superar la densidad de corriente límite (Victor V. Nikonenko et al., 2014). Puesto que este aumento por encima de la i_{lim} no se puede explicar mediante los fenómenos contemplados en la ecuación de Nerst-Planck (1); se han propuesto otros fenómenos como los causantes de la región de corrientes sobrelimitantes. Estos fenómenos se explican a continuación:

- **Disociación del agua**

La primera explicación que surgió para entender por qué la densidad de corriente no se saturaba fue la generación de H^+ y OH^- debido a la disociación del agua, la cual era inducida por la magnitud del campo eléctrico generado en la capa límite de difusión. Esta explicación surgió de los cambios en el pH del medio observados experimentalmente y atribuía el aumento del paso de la corriente al flujo de H^+ y OH^- a través de las membranas de intercambio iónico. Sin embargo, empleando una disolución de $NaCl$ en una celda de electrodiálisis, se detectó que el aumento en la densidad de corriente no se debía únicamente a la disociación del agua; es más, este fenómeno tan solo representaba una pequeña porción del aumento total, asociando el resto a fenómenos de convección que aumentaban la transferencia de materia en las proximidades de la membrana y reducían el espesor de la capa límite (Frilette, 1957). Posteriormente, estos fenómenos convectivos se asociaron a la convección gravitacional y la electroconvección.

- **Convección gravitacional**

La convección gravitacional suele suceder cuando la distribución de densidades de la disolución no es uniforme debido a gradientes de concentración, los cuales pueden originarse debido a una agitación insuficiente o al fenómeno de polarización por concentración, aunque también ocurre cuando se establecen diferencias de densidad debidas al intercambio de calor con el medio en reacciones secundarias exotérmicas como la disociación del agua (Pismenskiy et al., 2006; Rybalkina et al., 2018).

- **Electroconvección**

Por otro lado, la electroconvección se basa en la formación de vórtices en las regiones del compartimento de dilución cercanas a la superficie de la membrana de intercambio iónico. Estos vórtices se forman cuando se aplican voltajes muy elevados en la celda y el campo eléctrico deja de ser homogéneo, presentando pequeñas zonas inestables. En la Figura 7 se observa la formación de los vórtices en dos casos:

- a) La superficie de la membrana presenta regiones no conductoras (representadas como recuadros de color gris oscuro), de forma que la concentración de las líneas de flujo de corriente sobre las zonas conductoras favorece la formación de electroconvección (V. V. Nikonenko et al., 2017).
- b) La superficie con geometría no lineal también promueve la formación de vórtices sobre esta.

Por último, cabe destacar la relevancia de este fenómeno, ya que en muchos casos representa gran parte del incremento en la transferencia de materia de los procesos de electrodiálisis operados a densidades de corriente sobrelimitantes. Esto es debido a que los vórtices promueven el mezclamiento de la capa límite de difusión y el aporte de contra-iones desde el seno de la disolución hacia la superficie de la membrana; reduciendo, por tanto, el efecto de la polarización por concentración.

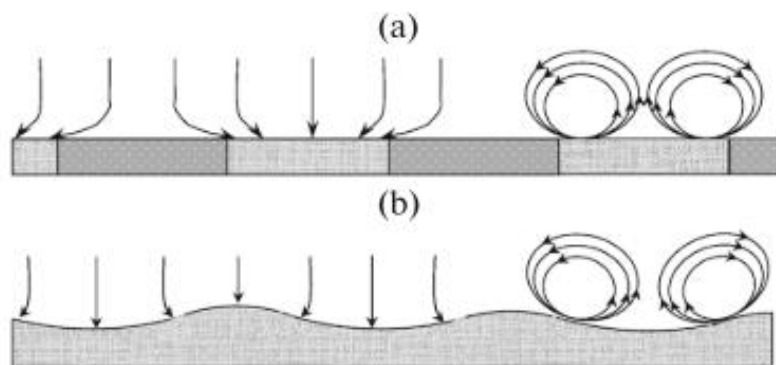


Figura 7. Esquema de la distribución de las líneas de corriente y los flujos electroconvectivos en las proximidades de una membrana de intercambio iónico con: a) superficie eléctricamente no uniforme y b) superficie geoméricamente no uniforme. Extraído de (V. V. Nikonenko et al., 2017).

1.6. Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es un método de caracterización electroquímica en el cual se mide la respuesta del potencial eléctrico de un sistema sometido a una corriente eléctrica constante (Pismenskaia et al., 2004). Como se ha comentado en el apartado 1.4, al aplicar una corriente eléctrica a un sistema con membranas de intercambio iónico, se desarrollan gradientes de concentración en las proximidades de las membranas. El proceso transitorio que ocurre cerca de la membrana hasta alcanzar un estado estacionario puede seguirse a través de la medida de la caída de voltaje a través de la membrana en función del tiempo (Sistat & Pourcelly,

1997). Es por ello por lo que se emplea la cronopotenciometría para investigar los procesos de transporte que tienen lugar en los sistemas de electrodiálisis.

En la Figura 8 se muestra la forma característica que presentan los cronopotenciogramas. Esta representación es válida para aquellos sistemas donde la transferencia de materia está controlada por la difusión ($i > i_{lim}$) y la superficie a través de la cual se da el intercambio de masa es homogénea. Las secciones características que presenta un cronopotenciograma de este tipo son:

- **Tramo a.** Llega hasta el punto 1 y es prácticamente vertical. La altura de esta sección de la curva representa la caída de potencial óhmico y la pendiente depende de las propiedades eléctricas de la interfase membrana-disolución.
- **Tramo b.** Comprende entre los puntos 1 y 2. A medida que disminuye la concentración de iones en las proximidades de la membrana en el compartimento de dilución, la caída de potencial crece de forma más lenta ya que el aporte de iones a la superficie de la membrana está cada vez más controlado por la difusión.
- **Tramo c.** Desde el punto 2 al 3. La curva presenta un punto de inflexión cuando la concentración de iones se agota en la superficie de la membrana. A partir de este punto de inflexión toman relevancia otros mecanismos de transporte de materia distintos a la difusión. En los sistemas donde la corriente es menor a la límite, este tramo no presenta un punto de inflexión, dado que en el proceso no aparecen nuevos mecanismos de transporte de materia.
- **Tramo d.** En el punto 3 se alcanza un estado estacionario donde la variación de la caída de potencial en la membrana es muy pequeña.
- **Tramo e.** Cuando se detiene la aplicación de corriente en el sistema (punto 4), la caída de potencial disminuye de forma brusca, observándose una curva con verticalidad elevada hasta el punto 5. Este tramo representa la caída de potencial óhmico en la membrana polarizada cuando la corriente se ha detenido.
- **Tramo f.** El último tramo representa la caída de potencial durante la relajación del sistema, esto es, el tiempo durante el cual el perfil de concentraciones vuelve al estado inicial gracias a procesos de difusión.

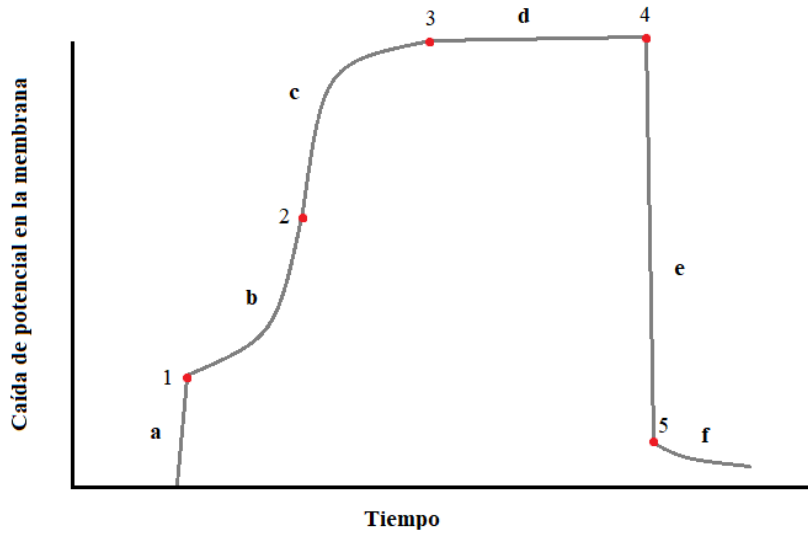


Figura 8. Esquema representativo de un cronopotenciograma en el que se muestran los tramos característicos del mismo.

En los cronopotenciogramas en procesos de electrodiálisis en los cuales se forman vórtices electroconvectivos, el homólogo al tramo (d) en la Figura 8 empieza a mostrar oscilaciones tales como las que se muestran en la Figura 9. La amplitud de estas oscilaciones aumenta con la densidad de corriente aplicada hasta el punto en que este tramo de los cronopotenciogramas deja de considerarse estacionario y pasa a tomarse como cuasi-estacionario. Según Krol et al., las oscilaciones observadas indican la presencia de inestabilidades hidrodinámicas en las proximidades de la membrana de intercambio iónico (Krol et al., 1999).

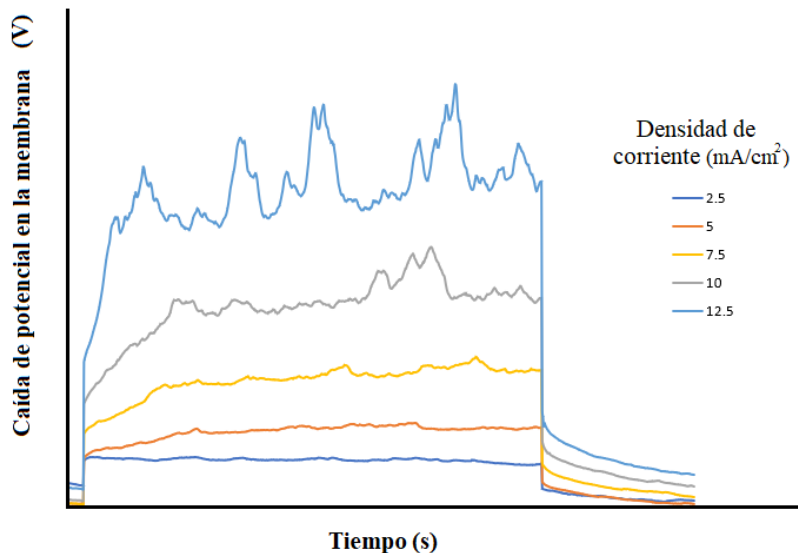


Figura 9. Cronopotenciogramas de un sistema de electrodiálisis. Evolución de la caída de potencial en una membrana de intercambio aniónico para diferentes densidades de corriente.

1.7. Antecedentes

La influencia de los fenómenos de electroconvección en el transporte de materia en sistemas de electrodiálisis es una línea de investigación emergente. En sistemas de electrodiálisis alimentados con disoluciones diluidas, la electroconvección es considerado el principal mecanismo causante del aumento de la densidad de corriente por encima de la densidad de corriente límite. Dada la importancia de este mecanismo de transporte de materia, existen numerosos artículos en los cuales se investigan qué factores pueden influir en la electroconvección (Victor V. Nikonenko et al., 2014).

En artículos como el de Balster et al., se estudia el efecto de la morfología de la membrana de intercambio catiónico sobre la aparición de la densidad de corriente sobrelimitante y la electroconvección en sistemas diluidos de electrodiálisis, empleando membranas de intercambio catiónico con distinto grado de homogeneidad (Balster et al., 2007). En artículos más recientes como el de Roghmans et al., se emplean polímeros y geles para imprimir patrones circulares sobre la superficie de membranas de intercambio catiónico Nafion (Roghmans et al., 2019). En este artículo se probó que estos patrones de dos dimensiones generados sobre la superficie de la membrana favorecían la formación de los vórtices característicos de la electroconvección, demostrando, por tanto, que la topología de la superficie de la membrana está relacionada con este fenómeno. Por otro lado Rubinstein y Zaltzman observaron que la formación de los pares de vórtices electroconvectivos en la superficie de la membrana en sistemas de electrodiálisis sin convección eran simétricos (Rubinstein & Zaltzman, 2000). Más tarde, Kwak et al. observaron que en los sistemas con convección forzada, los vórtices formados eran asimétricos, evidenciado pues la influencia del grado de convección forzada sobre la electroconvección en procesos de electrodiálisis (Kwak et al., 2013).

1.8. Justificación

En los procesos de electrodiálisis industriales, las condiciones de operación suelen establecerse para densidades de corriente inferiores a la densidad de corriente límite. Las curvas de polarización de estos sistemas suelen presentar longitudes de plateau extensas, lo cual conlleva un amplio rango de voltajes en los cuales la densidad de corriente no aumenta de forma notoria. A priori, para trabajar en condiciones sobrelimitantes sería necesario aplicar voltajes muy elevados, lo cual supondría gastos energéticos excesivos. Esto puede observarse en la Figura 10, donde se muestra una curva de polarización en la cual la longitud de plateau es elevada (curva de color rojo) y, por tanto, el rango de potenciales para los cuales la energía no se emplea de forma efectiva en el transporte del contra-ion es muy extenso. Sin embargo, mediante el estudio de los factores nombrados en el apartado anterior (tipo de membrana de intercambio iónico y régimen de convección forzada), es posible identificar las condiciones para las cuales se consigue disminuir la longitud de plateau y la resistencia al paso de la corriente. Estos efectos se traducen en un aumento de la pendiente en la región sobrelimitante, tal y como se muestra en la Figura 10, donde la curva verde es la obtenida para un sistema donde se ha favorecido la electroconvección. Esto permitiría trabajar a densidades de corriente sobrelimitantes minimizando el excesivo consumo energético comentado anteriormente.

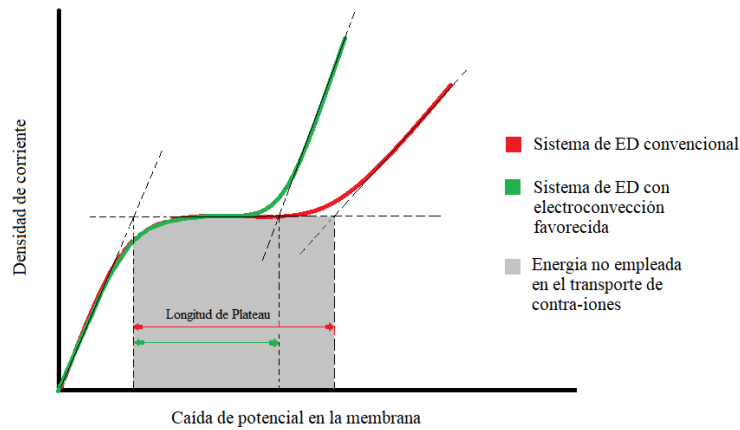


Figura 10. Influencia de la longitud de plateau en el consumo energético.

Algunos de los beneficios de trabajar a densidades de corriente sobrelimitantes son:

- **Si la instalación ya cuenta con un equipo de electrodiálisis:** dado que la densidad de corriente es muy elevada, los tiempos de operación pueden reducirse con un aumento del costo energético asumible. Por ejemplo, en una planta de desalación de agua mediante electrodiálisis, trabajar a densidades de corriente sobrelimitantes aumenta la producción de agua dulce por unidad de tiempo.
- **Si se debe diseñar el equipo de electrodiálisis:** el área requerida para conseguir una cantidad de producto determinada será menor. Esto implica una reducción de costos en materiales y un diseño del equipo más compacto.

En el presente trabajo se pretende analizar la influencia de los factores nombrados anteriormente (tipo de membrana de intercambio iónico y grado de convección forzada), sobre un sistema de electrodiálisis diluido con el propósito de identificar las condiciones de trabajo sobrelimitantes más favorables.

CAPÍTULO 2. MONTAJE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO

2. MONTAJE EXPERIMENTAL Y PROCEDIMIENTO

En este apartado se presenta el montaje experimental del equipo de electrodiálisis y la metodología empleada para la obtención de los datos experimentales necesarios para el análisis propuesto en el presente TFG.

2.1. Montaje de la celda de electrodiálisis

El equipo de electrodiálisis empleado en los ensayos de laboratorio se muestra en la Figura 11. El sistema se compone de tres compartimentos modulares o semiceldas de PVC de 125 ml cada una:

- **Compartimento anódico.** Contiene el electrodo correspondiente al ánodo.
- **Compartimento catódico.** Contiene el electrodo correspondiente al cátodo.
- **Compartimento de dilución.** Semicelda central donde la disolución sufre una disminución en la concentración de los iones debido a la aplicación de un campo eléctrico. Este compartimento contiene un imán agitador para establecer la convección forzada en el sistema.

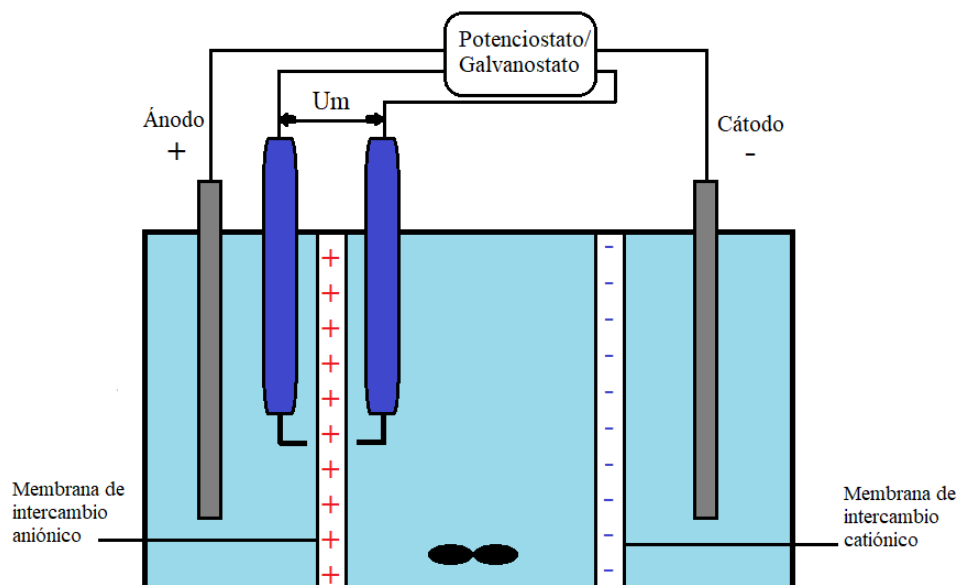


Figura 11. Esquema del montaje experimental de la celda de electrodiálisis empleada en los ensayos.

En la unión entre los compartimentos se sitúan las membranas de intercambio iónico. Entre el compartimento anódico y el de dilución se dispone de una membrana de intercambio aniónico con un área efectiva de 1 cm². Por otro lado, entre el compartimento de dilución y el catódico se dispone de una membrana de intercambio catiónico. Dado que se pretende analizar la caída de potencial a través de distintas membranas de intercambio aniónico, U_m , se introducen los electrodos de referencia de Ag/AgCl (Hach Lange) inmersos en capilares de Haber-Luggin en las proximidades de cada cara de la membrana, con la finalidad de medir la caída de potencial a través de esta. En cada extremo de la celda, se sitúan dos electrodos de grafito (Faber Castell) a través los cuales se introduce la corriente al sistema. Por último, como fuente de alimentación y equipo de medida se emplea un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT302N de Metrohm AG.

2.2. Membranas de intercambio aniónico

Para evaluar la influencia del tipo de membrana sobre los mecanismos de transporte de iones desde el seno de la disolución hacia la superficie de la membrana, se han empleado dos tipos de membranas de intercambio aniónico.

- **Membrana AMV-N Selemion.** Se trata de una membrana homogénea. En la Figura 12 se observa una representación de la estructura interna de este tipo de membranas. La estructura consiste en una matriz polimérica de poliolefina donde las cargas fijas se han creado mediante irradiación del polímero. Las propiedades de la membrana se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. *Propiedades de la membrana AMV-N Selemion. Extraído de (Geise et al., 2014) y AGC Chemicals.*

AMV-N Selemion	
Cargas fijas	Aminas cuaternarias
Espesor (μm)	80-120
Número de transporte para Cl^-	> 0,93
Capacidad de intercambio iónico (meq/g membrana)	1,85

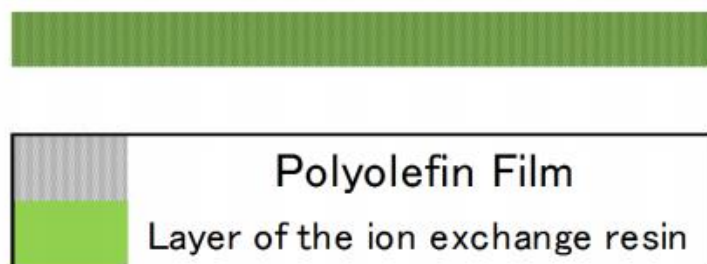


Figura 12. Esquema representativo de la estructura que presenta la membrana AMV-N Selemion. Extraído de AGC Chemicals (January, 2013).

- **Membrana HC-A IONSEP.** Membrana heterogénea. Este tipo de membranas contienen fibras de tejido que aumentan su resistencia mecánica. Obsérvese en la Figura 13 la diferencia estructural entre (a) una membrana heterogénea HC-A y (b), una membrana homogénea tipo AMV. Por un lado, en la membrana homogénea la distribución de cargas es uniforme. Por otro lado, en la membrana heterogénea se pueden observar las bandas poliméricas además de las fibras nombradas anteriormente. Las características de esta membrana se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de la membrana HC-A IONSEP. Extraído de (Martí-Calatayud et al., 2020) y (Bhadja et al., 2017).

HC-A IONSEP	
Cargas fijas	Aminas cuaternarias
Espesor (μm)	420
Número de transporte para Cl^-	> 0,85
Capacidad de intercambio iónico (meq/g membrana)	1,85

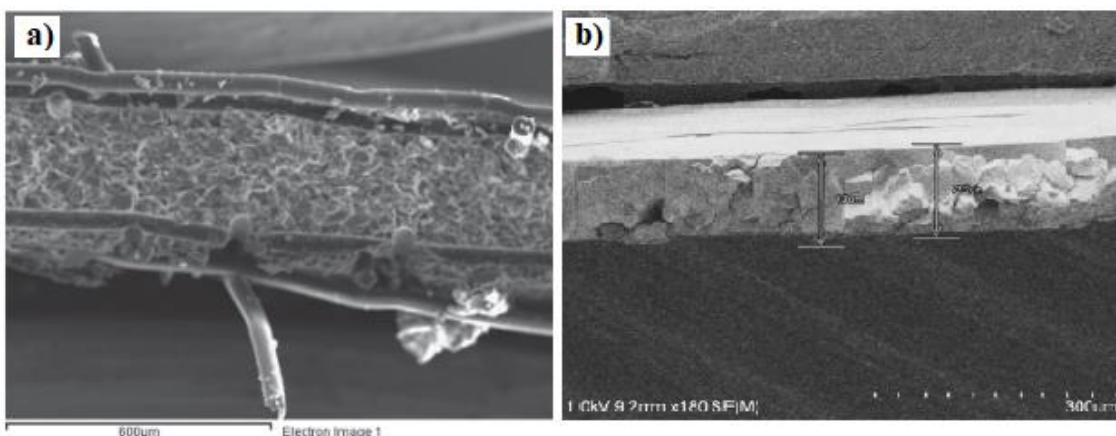


Figura 13. Imágenes SEM de la sección de dos membranas de intercambio aniónico: a) membrana heterogénea HC-A, obtenido de (Martí-Calatayud et al., 2014) y b) membrana homogénea tipo AMV de (Le et al., 2009).

2.3. Registros cronopotenciométricos

A continuación, se presenta el procedimiento empleado para la obtención de los registros cronopotenciométricos. En primer lugar, se realizaron barridos potenciostáticos para acotar el rango de densidades de corriente para los cuales se obtendrán los cronopotenciogramas. Los barridos consistieron en el registro de la densidad de corriente al aplicar una señal de entrada de diferencia de potencial en forma de rampa, desde un valor inicial de 0 V hasta un valor final de 3 V, con un incremento de 2 mV por segundo. Para un mismo sistema, se repiten los barridos hasta observar que los registros son muy similares, de forma que se pueda asumir que el comportamiento de la membrana es estable. A partir de la representación gráfica de los barridos, se obtiene una aproximación del comportamiento $i-U_m$ del sistema y se seleccionan las densidades de corriente para las cuales se van a realizar las cronopotenciometrías, de forma que se escojan suficientes valores de densidades de corriente para cada región de la curva de polarización (Figura 6).

Para la obtención de los cronopotenciogramas, al sistema se le aplica la corriente escogida de forma constante durante 300 segundos y se mide, en intervalos de 0,5 segundos, la caída de potencial en la membrana de intercambio iónico. Una vez se alcanzan los 300 segundos, se considera que el sistema ya ha llegado al estado estacionario y se deja de aplicar corriente. Por último, el registro de la caída de potencial sigue tomándose durante 100 segundos más para obtener la evolución cronopotenciométrica del sistema durante la relajación y restablecimiento de los perfiles de concentración.

2.4. Registro de las curvas de polarización

Las curvas de polarización se han obtenido a partir de las cronopotenciometrías de la siguiente forma:

1. Se escoge el cronopotenciograma obtenido para la densidad de corriente deseada.
2. Se realiza una lectura de los últimos valores de caída de potencial en la membrana cuando el sistema se encuentra en estado estacionario, esto es, los valores correspondientes a tiempos próximos a 300 segundos.
3. Se realiza un promedio de los últimos valores para obtener la caída de potencial en la membrana para la densidad de corriente de interés.
4. Se grafica el punto obtenido en la curva $i-U_m$ para seguir la evolución del sistema.
5. Se repite el procedimiento para otra densidad de corriente hasta obtener una curva de polarización en la cual se visualicen los tramos característicos comentados en el apartado 1.4.

A partir de las curvas de polarización se han calculado los parámetros característicos; longitud de plateau, densidad de corriente límite y resistencia de la membrana en cada región de la curva.

- **Densidad de corriente límite i_{lim}**

Para la determinación de i_{lim} se realizó la regresión lineal de los tramos pertenecientes a la región óhmica y la región de plateau de la curva de polarización. Mediante la intersección de

estas dos rectas, se obtiene el valor de la densidad de corriente límite (véase la Figura 6). En aquellos casos donde la región de plateau no está claramente definida, se empleó el método gráfico propuesto por Cowan y Brown (Cowan & Brown, 1959). Este método se basa en la representación de la resistencia de la membrana frente a la inversa de la densidad de corriente, tal y como se muestra en la Figura 14.

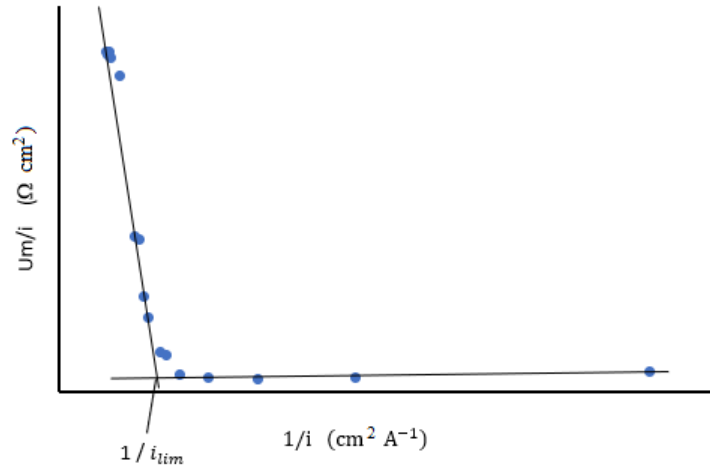


Figura 14. Método gráfico de las curvas de Cowan y Brown. Obtención de la densidad de corriente límite

- **Longitud de plateau**

La longitud de plateau se ha determinado de forma gráfica como se representa en la Figura 15, esto es, a partir de los puntos de corte entre las rectas que definen el comportamiento del sistema en las distintas regiones de la curva de polarización.

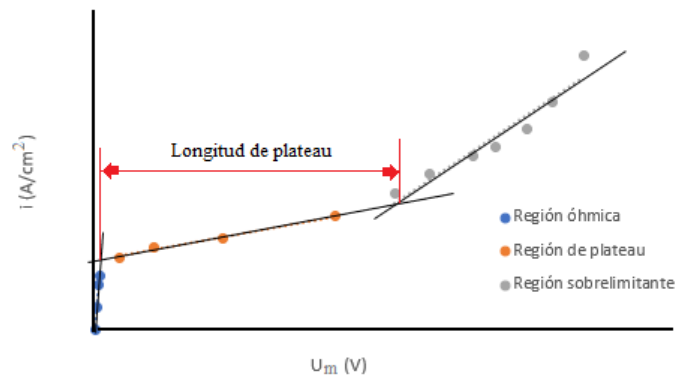


Figura 15. Método gráfico de obtención de la longitud de plateau a partir de la curva de polarización del sistema.

- **Resistencia**

Dado que se conoce la caída de potencial a través de la membrana y la intensidad de corriente aplicada al sistema, la resistencia de la membrana puede calcularse a partir de la Ley de Ohm (5).

$$V = I \sum_i R_i \quad (5)$$

Donde V representa el voltaje, I la intensidad de corriente y R_i la resistencia iónica.

En las curvas de polarización, la resistencia se obtiene a partir de la inversa de la pendiente de la recta que describe el comportamiento del sistema para una determinada región característica. Por tanto, se diferencian 3 resistencias, una para cada región de la curva de polarización:

- R1.** Resistencia de la membrana cuando se trabaja en la región óhmica.
- R2.** Resistencia de la membrana cuando se trabaja en la región de plateau.
- R3.** Resistencia de la membrana cuando se trabaja en la región sobrelimitante.

2.5. Análisis frecuencial de los cronopotenciogramas obtenidos a $i > i_{lim}$

Tal y como se ha comentado en el apartado 1.6, cuando en un sistema de electrodiálisis se aplican densidades de corriente elevadas, las curvas representadas en los cronopotenciogramas presentan oscilaciones como las mostradas en la Figura 9. El tamaño de dichas oscilaciones podría relacionarse con la magnitud de los vórtices que se forman debido a la electroconvección. Además, dado que no se conoce cómo es la interacción entre la electroconvección y la convección forzada en una celda de electrodiálisis, se pretenden esclarecer estas interacciones mediante el análisis de la amplitud de las oscilaciones y de las señales en el campo de la frecuencia. Dicho análisis tiene como propósito evaluar los factores que facilitan la electroconvección, un fenómeno que permite aumentar la transferencia de materia a elevadas densidades de corriente.

En primer lugar, se han obtenido las amplitudes de las oscilaciones en los cronopotenciogramas mediante el siguiente procedimiento:

1. Se toman los datos cronopotenciométricos obtenidos a la densidad de corriente deseada.
2. Se calculan los máximos y los mínimos de U_m para intervalos de 25 segundos, desde los 150 segundos hasta los 300 segundos.
3. A partir de los máximos y mínimos se calculan las amplitudes para los intervalos de 25 segundos.
4. Se calcula el promedio de las amplitudes calculadas para obtener la amplitud media total.
5. Se representa la amplitud media total obtenida para cada densidad de corriente escogida, para obtener la evolución de las amplitudes en función de la densidad de corriente aplicada al sistema.

A continuación, para estudiar de forma detallada el comportamiento oscilatorio en la señal de U_m , se ha realizado un análisis de Fourier sobre las curvas cronopotenciométricas más características. Previamente al análisis de Fourier, para normalizar las curvas y eliminar la componente base de la señal U_m , se ha restado la recta que describe la tendencia de estas de

modo que las oscilaciones queden centradas en el eje de abscisas, tal y como se muestra en la Figura 16.

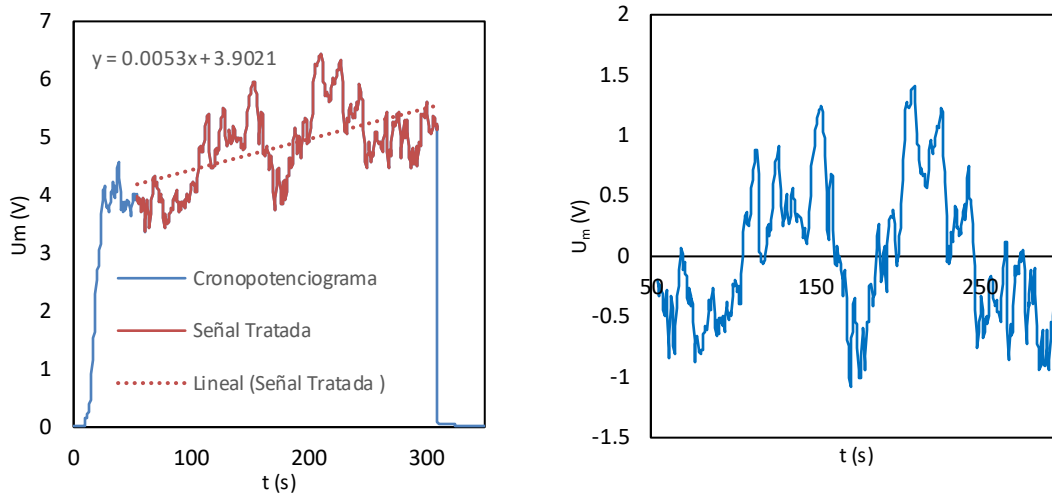


Figura 16. Normalización de una curva cronopotenciométrica para su posterior análisis frecuencial. Imagen izquierda: curva cronopotenciométrica original. Imagen derecha: tramo oscilatorio obtenido tras el pretratamiento de los datos.

Para el cálculo de la transformada de Fourier, se ha empleado la herramienta de “Análisis de datos” de Microsoft Excel. Dado que el análisis de Fourier debe realizarse para un número de datos que sea potencia de dos, para asegurar que los valores de U_m se escogen cuando la señal de caída de potencial de la membrana se ha estabilizado, se han escogido los siguientes rangos de valores:

- **Cuando no se aplica convección forzada al sistema.** La señal tarda más en estabilizarse y el rango escogido es de 2^8 datos, esto son, 256 valores.
- **Cuando se aplica convección forzada al sistema.** La señal se estabiliza rápidamente, pudiéndose escoger 2^9 datos, esto son, 512 valores.

La frecuencia (Hz) correspondiente para cada valor de U_m se ha obtenido empleando la ecuación (6).

$$f = \frac{k}{N \cdot t_{muestreo}} \quad (6)$$

Donde k representa un contador de los datos que empieza desde 0, $t_{muestreo}$ es el intervalo de muestreo, que en el presente trabajo es de 0,5 segundos y, por último, N es la cantidad de valores tomados para el análisis.

Una vez calculadas las transformadas de Fourier para cada cronopotenciograma, se obtienen sus valores absolutos y se representan en función de la frecuencia para obtener el espectro de señales, tal y como se muestra en la Figura 17.

Normalmente, los espectros obtenidos en gráficos doble logarítmicos suelen adoptar la forma de una pequeña pendiente casi plana en la región de frecuencias bajas. A partir de una frecuencia de cambio (f_c), la pendiente se vuelve descendente y aumenta en valor absoluto,

indicando una disminución de la amplitud en las componentes de la señal de frecuencias altas (Akberova & Vasil'eva, 2020). Sabiendo esto, se calcula el logaritmo en base 10 del espectro y, realizando una regresión lineal de los datos a partir de los cuales se observa un cambio de la tendencia, se obtiene la pendiente de cambio de frecuencias (n) representada en la Figura 17.

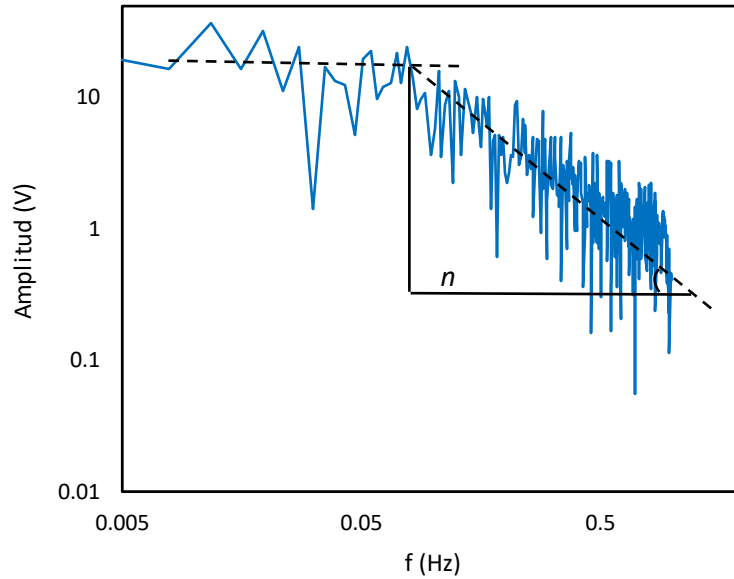


Figura 17. Ejemplo de un espectro de la señal U_m obtenida a partir de la cronopotenciometría de un sistema de electrodiálisis. Adaptado de (Akberova & Vasil'eva, 2020).

2.6. Condiciones experimentales

En la Tabla 3, se muestra un resumen de las condiciones para las cuales se han realizado los ensayos de laboratorio.

Tabla 3. Tabla resumen de las condiciones experimentales.

	Electrolito	Membrana	Agitación (rpm)
Efecto de la agitación con las dos membranas	NaCl 0,05 M	HCA	0
			200
			300
			400
		AMV	0
			200
			300
			400

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Obtención de cronopotenciogramas y curvas de polarización

Con el objetivo de determinar unas condiciones de operación favorables en sistemas de electrodiálisis en el régimen de corrientes sobrelimitantes, a continuación, se mostrarán los siguientes resultados:

- **Curvas de polarización y sus correspondientes parámetros característicos.** Se han obtenido curvas de polarización del sistema presentado en el apartado 2.1 en las condiciones especificadas en la Tabla 3. Los parámetros característicos estudiados son: longitud de plateau, densidad de corriente límite y resistencia del sistema de membrana en las tres zonas características de la curva de polarización.
- **Cronopotenciometrías y amplitudes.** Dada la importancia de la electroconvección en el proceso de transferencia de materia cuando se trabaja a densidades de corriente sobrelimitantes, se ha analizado el comportamiento cronopotenciométrico del sistema. En el apartado 1.6, se ha introducido esta técnica electroquímica y se ha podido observar la relación entre; la densidad de corriente aplicada al sistema y las oscilaciones en los cronopotenciogramas (Figura 9). Por otro lado, se pretende realizar un estudio de la evolución de las amplitudes de las oscilaciones, con objeto de investigar la influencia de la electroconvección sobre el transporte de materia en los sistemas de electrodiálisis. Los ensayos se han realizado a distintos niveles de agitación y distintas densidades de corriente aplicadas, para sistemas con membrana AMV y sistemas con membrana HCA.

3.2. Comportamiento estacionario del sistema

3.2.1. Curvas de polarización

A continuación, se presentan las curvas de polarización del sistema de electrodiálisis para distintos niveles de agitación. En la Figura 18, se muestran distintas curvas de polarización para un sistema con membrana de intercambio aniónico AMV. A priori, las curvas de polarización en sistemas con una misma membrana son similares, destacando la de 0 rpm que presenta densidades de corriente menores. Por tanto, la primera observación confirma que la convección forzada aumenta, en cierta medida, la transferencia de materia del proceso. Esto se había deducido previamente a partir de la ecuación de Nernst-Planck (1), ya que el flujo de iones J_i , depende del término asociado a la convección forzada vC_i .

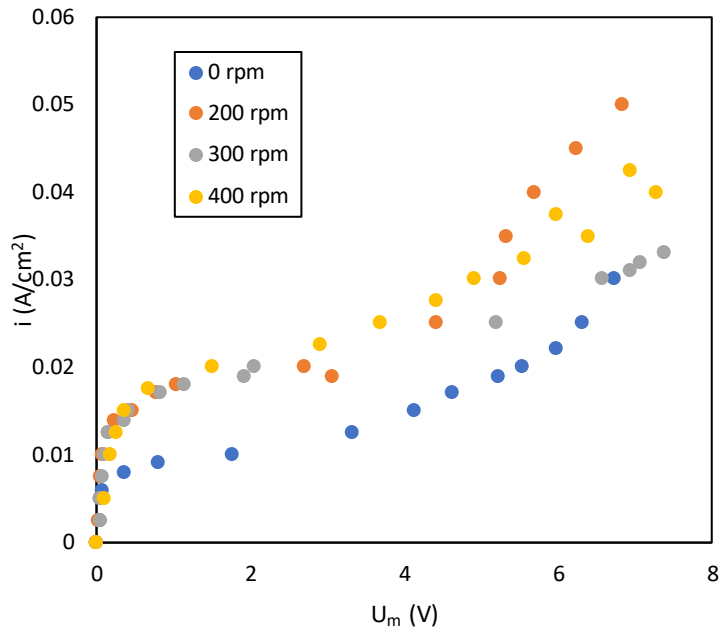


Figura 18. Curvas de polarización del sistema con membrana AMV. Comparación para distintos grados de convección forzada.

Dado que cada sistema presenta una densidad de corriente límite diferente, para normalizar los gráficos y poder compararlos de forma óptima, las representaciones se realizarán para i/i_{lim} . En la Figura 19 se comparan las curvas de polarización a diferentes niveles de agitación obtenidas para dos sistemas con membranas de distinto grado de homogeneidad. Así pues, en la imagen (a) se representan las curvas de polarización normalizadas de un sistema con membrana AMV (homogénea) y en la imagen (b), de un sistema con membrana HCA (heterogénea).

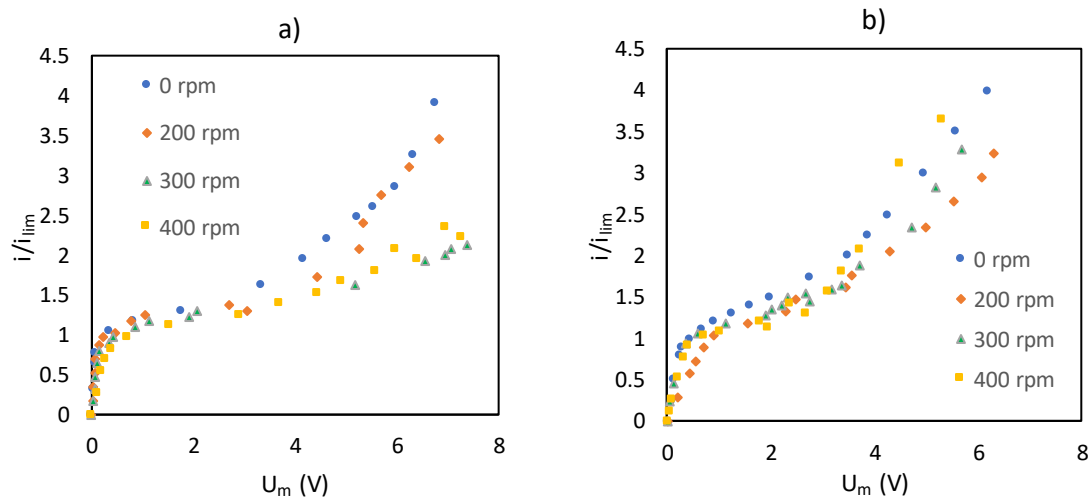


Figura 19. Curvas de polarización a distintos grados de convección forzada. Comparación entre dos sistemas con distintas membranas de intercambio aniónico: (a) sistema con membrana AMV y, (b) sistema con membrana HCA.

Tanto las curvas de polarización en (a) como en (b), presentan las regiones características mostradas en la Figura 6. Por otro lado, al comparar las curvas de polarización normalizadas entre sí, se observan diferencias, lo cual indica que el tipo de membrana influye en el comportamiento del sistema. Por tanto, se puede anticipar que, la modificación del tipo de membrana empleada en un sistema de electrodiálisis puede conllevar un cambio en las condiciones de operación óptimas. Para estudiar con más detalle la influencia del grado de convección forzada y el tipo de membrana de intercambio aniónico sobre las curvas de polarización, en los siguientes apartados se analizarán los parámetros característicos nombrados en el apartado 3.1.

3.2.2. Densidad de corriente límite

En la Figura 20, se representa la densidad de corriente límite en función del grado de agitación aplicado a la celda de electrodiálisis, para ambos tipos de membrana empleados en los ensayos. Para ambas membranas, a medida que aumenta la convección forzada también lo hace la densidad de corriente límite. Esta correlación es lógica puesto que la agitación del electrolito disminuye el espesor de la capa límite (δ), la cual es formada debido al fenómeno de polarización por concentración. A su vez, el espesor de la capa límite se relaciona con i_{lim} a través de la ecuación de Peers (Ecuación 4).

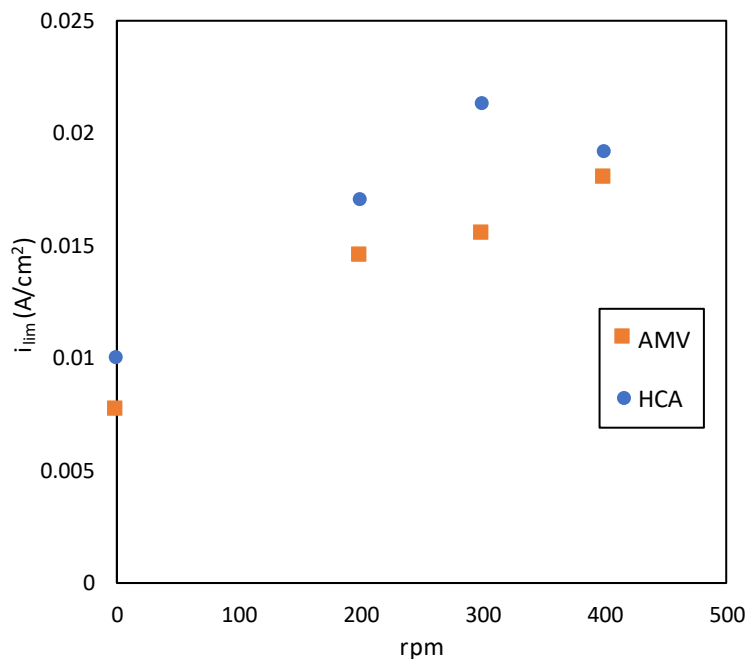


Figura 20. Densidad de corriente límite que presenta la curva de polarización en función del grado de agitación, en revoluciones por minuto (rpm), aplicado al sistema. Comparación entre el sistema con membrana AMV y el sistema con membrana HCA.

En cuanto a la influencia del tipo de membrana, se observan valores de i_{lim} ligeramente superiores en el sistema con membrana heterogénea. A pesar de ello, esta observación no es suficiente para justificar el uso de la membrana HCA frente al uso de la AMV, siendo necesario el análisis de los parámetros característicos restantes.

3.2.3. Longitud de plateau

La longitud de plateau determina la diferencia de potencial adicional que es necesario suministrar para superar la densidad de corriente límite y aumentar el flujo de iones a través de las membranas. Expresado de otro modo, el consumo de energía asociado al área de la curva de polarización encerrada debajo del plateau no se usa de forma efectiva en el transporte de contra-iones. Es un parámetro importante para identificar para qué sistemas puede ser favorable operar en condiciones sobrelimitantes, ya que en los sistemas con longitudes de plateau extensas, trabajar en estas condiciones supone un costo energético elevado.

En la representación de la Figura 21, no se observa una tendencia clara en la evolución de la longitud de plateau con la agitación aplicada al sistema. Por otro lado, al comparar sistemas con distinta membrana, sí se identifican valores menores en las longitudes de plateau de los sistemas con membrana HCA, lo cual sugiere que el grado de heterogeneidad de la membrana de intercambio iónico facilita la transición del sistema hacia condiciones sobrelimitantes. El hecho de que la longitud de plateau sea más corta significa que los fenómenos de transporte como la electroconvección aparecen a potenciales menores y, por tanto, la densidad de corriente del sistema vuelve a aumentar de forma significativa.

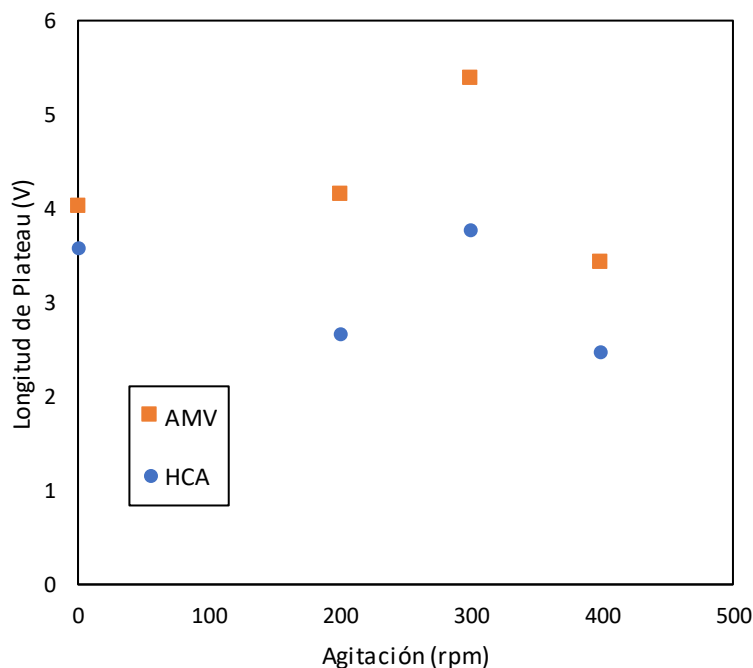


Figura 21. Longitud de plateau que presenta la curva de polarización en función del grado de agitación, en revoluciones por minuto, aplicado al sistema. Comparación entre el sistema con membrana AMV y el sistema con membrana HCA.

3.1.3. Resistencia del sistema de membrana en las distintas regiones de la curva de polarización.

En primer lugar, se va a analizar la resistencia de las membranas AMV y HCA en condiciones de trabajo cuasi-ohmicas (R_1), para distintos grados de convección forzada. Al observar la Figura 22, la tendencia de R_1 con la agitación aplicada al sistema no es clara para ambas membranas. Ahora bien, al comparar la influencia del tipo de membrana sí se observan valores de R_1 mayores para los sistemas con membrana de intercambio aniónico HCA. Dado que la membrana HCA presenta una estructura heterogénea, la cantidad de regiones no conductoras en esta es mayor. Es por ello por lo que se espera que, la resistencia al paso de la corriente de este tipo de membranas sea mayor que en las membranas homogéneas tipo AMV. Además, tal como se muestra en las Tabla 1 y Tabla 2, el espesor de la membrana HCA es significativamente superior al de la membrana AMV, lo cual también contribuye a aumentar su resistencia al paso de iones.

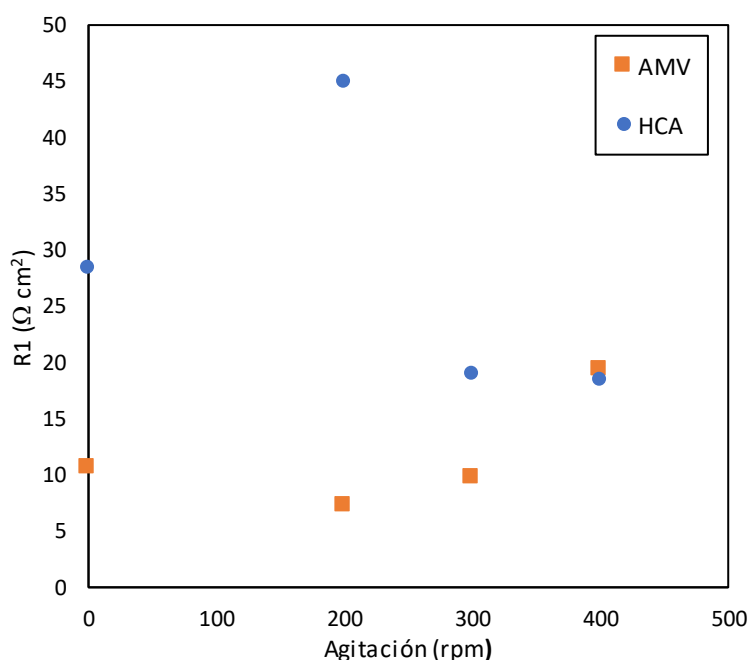


Figura 22. Resistencia que presenta la membrana cuando se trabaja en la región óhmica (R_1). Comparación entre una membrana AMV y una HCA a diferentes niveles de agitación.

En segundo lugar, se estudia la evolución de la resistencia de las membranas cuando se trabaja en la región de plateau. En la Figura 23, la influencia del nivel de agitación aplicado al sistema sobre la resistencia de la membrana tampoco presenta una tendencia clara. Por otra parte, en este caso se observan resistencias mayores en los sistemas con membrana homogénea. Una posible explicación, es la relación existente entre la heterogeneidad de la membrana y la aparición de los fenómenos electroconvectivos, incluso en la zona de plateau. El hecho de que las resistencias de la membrana HCA en la región de plateau sean más bajas, sugiere que la heterogeneidad de la membrana favorece la aparición de la electroconvección en forma de

vórtices de tamaño pequeño, antes de volverse caóticos y dar lugar a la zona de corrientes sobrelimitantes. Este fenómeno compensa el aumento de resistencia que presenta la membrana HCA debido a la cantidad de zonas no conductoras en su estructura.

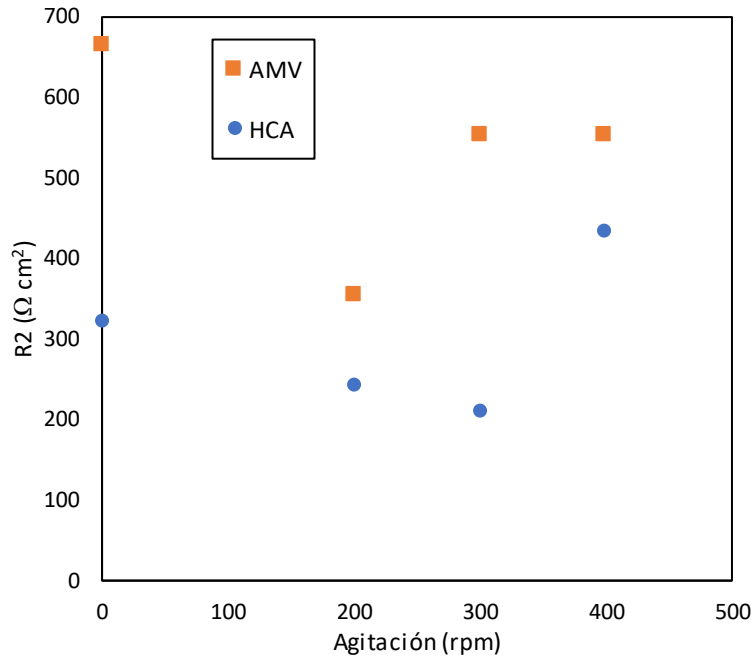


Figura 23. Resistencia que presenta la membrana cuando se trabaja en la región de plateau (R_2). Comparación entre una membrana AMV y una HCA a diferentes niveles de agitación.

En tercer lugar, en la Figura 24 se representa la resistencia de las membranas cuando se trabaja en la región sobrelimitante. Los valores de R_3 en función de la agitación aplicada al sistema tampoco indican una relación concluyente. Aunque se observa que para sistemas con membrana HCA, los valores de R_3 siguen una tendencia decreciente con la intensidad de la agitación, esto no es suficiente para determinar con total seguridad una relación directa entre estos dos parámetros. Por una parte, la disminución del espesor de la capa límite de difusión (δ) con la velocidad de agitación debería disminuir la resistencia en la región sobrelimitante. No obstante, dicho efecto podría verse enmascarado por la electroconvección en el caso del sistema con membrana AMV. Por otra parte, al comparar sistemas con membranas distintas se observa algo similar a lo comentado en la Figura 23, ya que excepto en el caso de 200 rpm, el sistema con membrana HCA presenta valores de R_3 menores. Esta observación da una consistencia mayor a la explicación propuesta para la figura anterior, dado que en la región sobrelimitante, el fenómeno de electroconvección toma mayor relevancia que en la región de plateau. Por tanto, como la electroconvección es favorecida en sistemas con membranas heterogéneas, se espera que los valores de R_3 en estos sean menores.

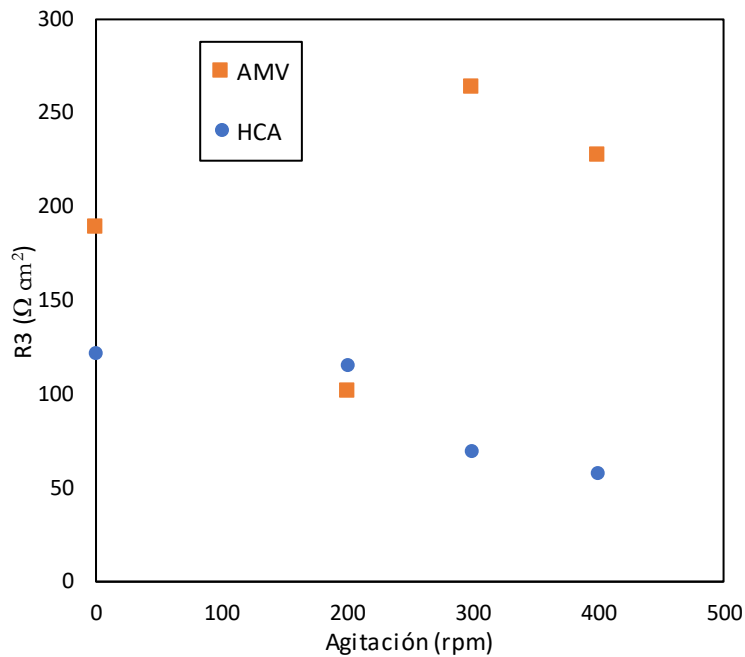


Figura 24. Resistencia que presenta la membrana cuando se trabaja en la región sobrelimitante (R_3). Comparación entre una membrana AMV y una HCA a diferentes niveles de agitación.

Por último, se compara la relación entre la resistencia que ofrece la membrana de intercambio aniónico cuando se trabaja a densidades de corriente sobrelimitantes (R_3) y en condiciones cuasi-ohmicas (R_1), en función del grado de agitación y el tipo de membrana empleada. El valor de R_3/R_1 , indica la relación entre las pendientes de la región sobrelimitante y la región cuasi-ohmica de la curva de polarización del sistema. Cuando R_3/R_1 se aproxima a 1, significa que la evolución de la densidad de corriente con la caída de potencial en la membrana es similar en ambas regiones de la curva de polarización. Cuanto mayor sea R_3/R_1 , menos favorable será trabajar en condiciones sobrelimitantes, ya que la cantidad de energía que se pierde debido a la resistencia de la membrana será mayor. En la Figura 25 se identifican valores menores para el sistema con membrana HCA. Además, el grado de convección forzada no parece influir mucho en estos sistemas ya que para las rpm estudiadas el parámetro R_3/R_1 se mantiene prácticamente constante. En cuanto a los sistemas con membrana AMV, la influencia del grado de convección forzada no es deducible a partir de la representación y los valores de R_3/R_1 son mucho más elevados. Por tanto, el uso de membranas homogéneas AMV en sistemas con condiciones de operación sobrelimitantes no parece ser favorable. Por último, cabe comentar que, las diferencias entre los valores de R_3/R_1 obtenidos para la membrana AMV y HCA ponen de manifiesto la distinta influencia de la heterogeneidad de las membranas sobre el transporte de iones, en función del régimen de densidades de corriente en que se trabaje. Por una parte, en la zona de comportamiento cuasi-ohmico, el mayor espesor de las membranas HCA, junto con la presencia de zonas no conductoras en su estructura conllevan una resistencia más elevada (R_1). Por otra parte, la tendencia de las membranas heterogéneas a formar vórtices electroconvectivos se traducen en unos valores de R_2 y R_3 más reducidos que en las membranas homogéneas AMV. El hecho de que se inviertan las tendencias se ve reflejado de forma clara en la evolución de R_3/R_1 .

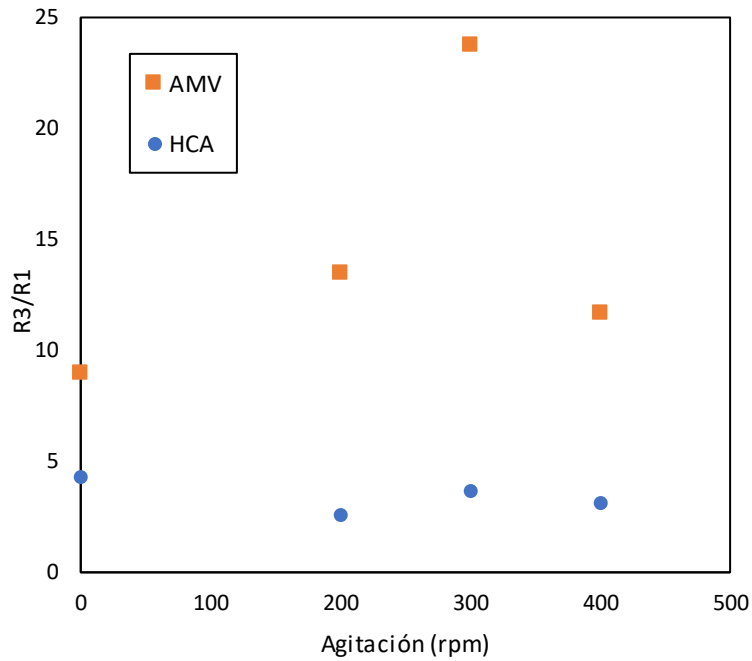


Figura 25. Relación entre pendientes R3 y R1 para un sistema a diferentes niveles de agitación. Comparación entre un sistema con membrana AMV y uno con membrana HCA.

3.3. Comportamiento dinámico del sistema

En este apartado se estudiará cómo evoluciona la señal de caída de potencial en la membrana (U_m), durante el tiempo de ensayo establecido. En la Figura 26, se muestran los cronopotenciogramas obtenidos para las mismas condiciones de convección forzada con las dos membranas de intercambio aniónico estudiadas. En estos, se identifica que cuando aumenta la densidad de corriente aplicada, aparecen oscilaciones en la señal de U_m . Nótese que los valores de U_m en la Figura 26 (a) son más elevados, puesto que la escala del eje de ordenadas alcanza valores de 1V. Por otro lado, la diferencia en las oscilaciones registradas para cada membrana es clara: las oscilaciones en el sistema con membrana homogénea (Figura 26 (a)) son más abruptas que las observadas para la membrana HCA (Figura 26 (b)). Con el objetivo de estudiar con mayor profundidad la evolución de las oscilaciones registradas en los cronopotenciogramas, se propone un análisis de la amplitud de estas.

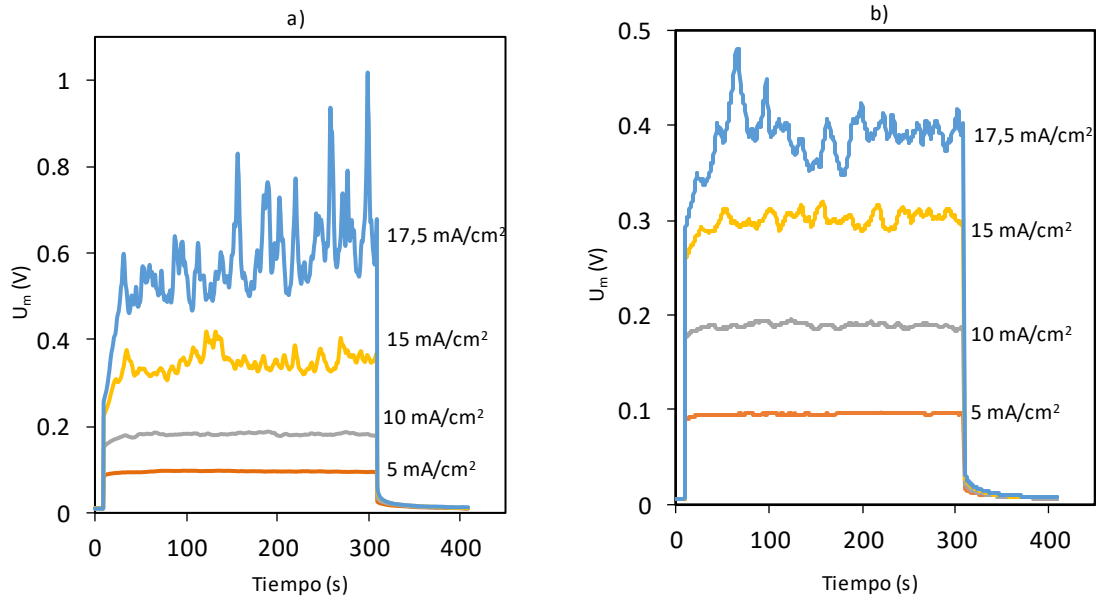


Figura 26. Cronopotenciogramas de un sistema de electrodiálisis con convección forzada (400 rpm) para distintas densidades de corriente aplicadas. Comparación entre un sistema con membrana AMV (a) y, un sistema con membrana HCA (b).

3.3.1. Evolución de la amplitud de las oscilaciones de U_m

La evolución de la amplitud de las oscilaciones observadas en los cronopotenciogramas en función de i/i_{lim} para los sistemas sin convección forzada sigue una tendencia lineal y creciente, tal y como se muestra en la Figura 27. Esta observación, sugiere que el aumento en las oscilaciones está relacionado con la aparición de fenómenos electroconvectivos, ya que el crecimiento de la amplitud tanto en (a) como en (b), se establece a partir de valores de i/i_{lim} próximos a 1. Teniendo en cuenta los sistemas con distinto tipo de membrana, las curvas son similares. Por tanto, en sistemas sin agitación del electrolito, la influencia del tipo de membrana sobre el comportamiento oscilatorio de los cronopotenciogramas se puede considerar prácticamente despreciable. No obstante, sí que se puede confirmar que, para ambas membranas, la electroconvección es el principal mecanismo de transporte a densidades de corriente superiores a la límite.

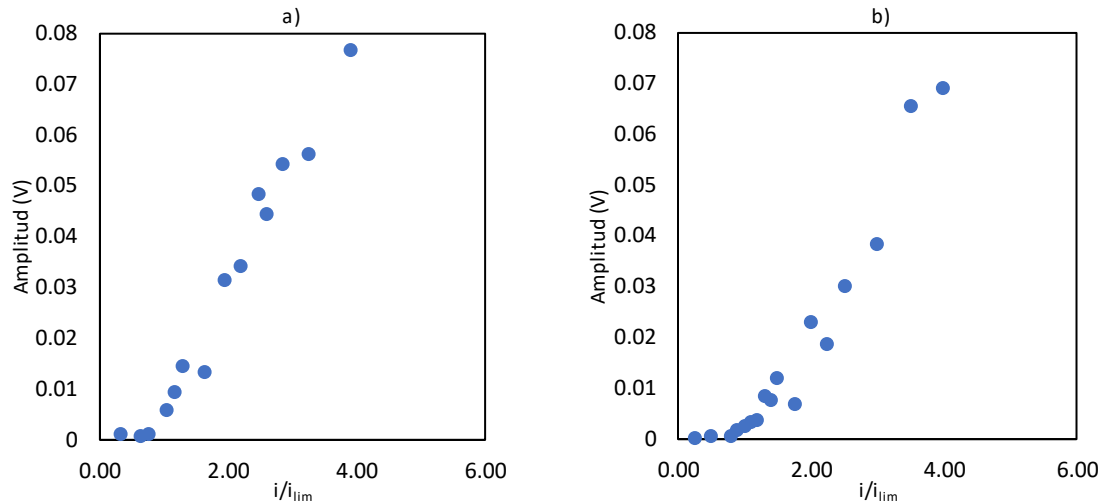


Figura 27. Evolución de la amplitud en el registro cronopotenciométrico de un sistema de electrodiálisis sin convección forzada. Comparación entre un sistema con membrana AMV (a) y un sistema con membrana HCA (b).

A continuación, se muestra la evolución de la amplitud respecto a la densidad de corriente aplicada al sistema, para distintos niveles de agitación en el compartimento de dilución de la celda de electrodiálisis. Dicha evolución de la amplitud se compara para dos sistemas con membrana de intercambio aniónico distintas, como se muestra en la Figura 28. En primer lugar, en ambos sistemas se observa un crecimiento de las amplitudes derivado del aumento de las rpm aplicadas, sobre todo en los sistemas con membrana AMV (a). Este aumento indica una relación entre la agitación aplicada al sistema y la efectividad de los vórtices debido a la electroconvección. Además, cuando se emplea la membrana AMV se observa que a medida que aumenta la agitación por encima de 200 rpm, disminuye la amplitud. Por el contrario, para la membrana HCA (b), la amplitud de las oscilaciones en la señal de U_m aumenta al aplicar agitación (200 rpm) y se mantiene en valores muy similares para grados de agitación superiores. En resumen, en función del rango de valores de i/i_{lim} en sistemas con convección forzada, en ambos gráficos se observa el siguiente comportamiento de la amplitud:

- $0 < i/i_{lim} < 1$. Dado que se trabaja por debajo de la densidad de corriente límite, no aparecen fenómenos convectivos y, por tanto, la amplitud se mantiene prácticamente constante, con valores cercanos a 0 V.
- $1 < i/i_{lim} < 1,25$. Al sobrepasar i_{lim} , aparece la electroconvección y se observa un crecimiento brusco de la amplitud, alcanzando un máximo cerca de $1,25 \cdot i/i_{lim}$.
- $1,25 < i/i_{lim} < 2$. Al superar el valor máximo en la amplitud, los valores de esta decrecen.
- $i/i_{lim} > 2$. Cuando se sigue aumentando la densidad de corriente aplicada al sistema, la evolución de la amplitud tiende a estabilizarse y mantenerse en valores cercanos a 0,5 voltios. Esta estabilización se observa de forma más clara en el sistema con membrana HCA (b).

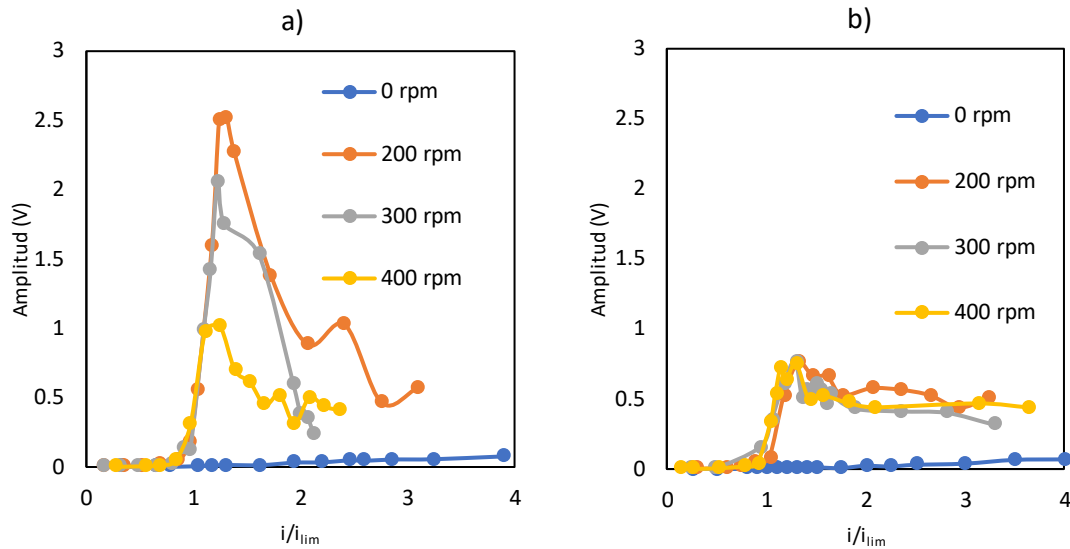


Figura 28. Evolución de la amplitud en el registro cronopotenciométrico de un sistema de electrodiálisis para distintos grados de convección forzada. Comparación entre un sistema con membrana de intercambio aniónico AMV (a) y, un sistema con membrana de intercambio aniónico HCA (b).

3.1.1. Cronopotenciogramas

Para estudiar de forma cualitativa el comportamiento oscilatorio de la señal de U_m , en los tramos característicos de i/i_{lim} identificados en la Figura 28, se han obtenido los cronopotenciogramas para valores de i/i_{lim} de: 1; 1,25; 1,75 y 2. Entre estos, se han seleccionado los cronopotenciogramas de 1,25 y 2 dado que son los puntos de operación en que se alcanza un máximo en la amplitud de las oscilaciones, y en que se produce una estabilización de estas, respectivamente.

Para valores de i/i_{lim} iguales a 1,25; en la Figura 29 se muestran los ensayos cronopotenciométricos en sistemas en los cuales se emplea una membrana de intercambio aniónico AMV. En el cronopotenciograma para 200 rpm se observan oscilaciones mucho más elevadas en comparación con la curva correspondiente a 400 rpm. Esto coincide con el comportamiento de la amplitud observado anteriormente, puesto que para el sistema con membrana AMV, cuando se agita a 200 rpm se observa un máximo muy elevado cerca de i/i_{lim} igual a 1,25.

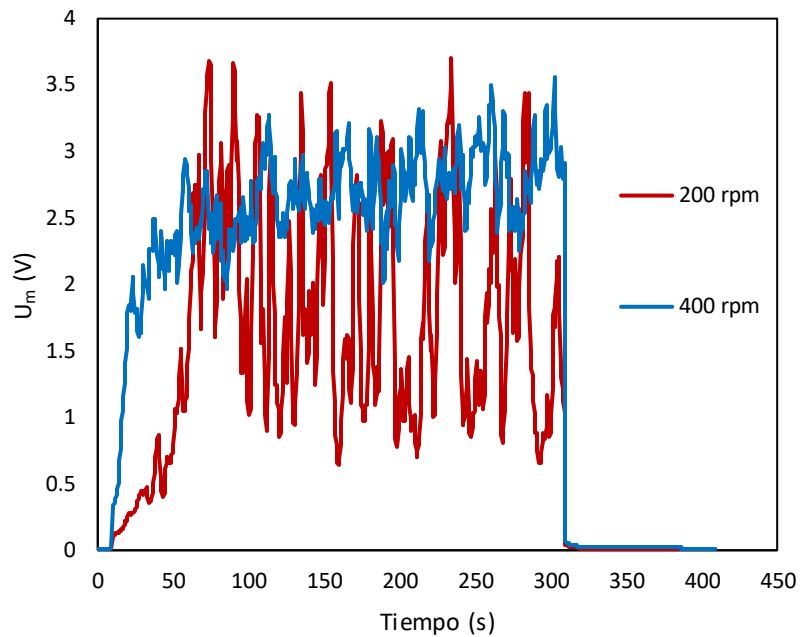


Figura 29. Cronopotenciogramas para un sistema a distintos grados de convección forzada. Sistema con membrana AMV trabajando a densidad de corriente $i = 1,25 i_{lim}$

Por otro lado, cuando la densidad de corriente aplicada es el doble de la densidad de corriente límite, el efecto de la agitación se vuelve menos importante. En la Figura 30 se observa un cronopotenciograma dónde la curva para 200 rpm se asemeja a la de 400 rpm, presentando oscilaciones atenuadas.

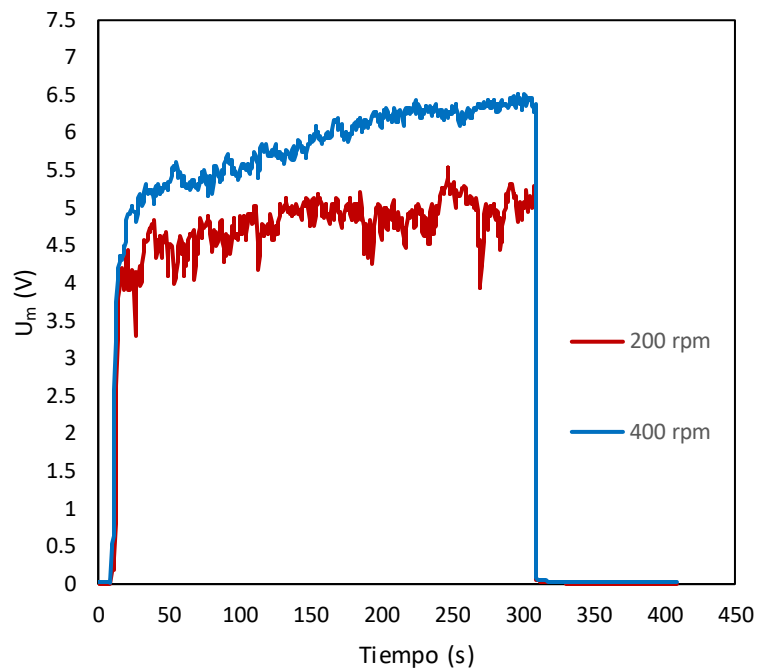


Figura 30. Cronopotenciogramas para un sistema a distintos grados de convección forzada. Sistema con membrana AMV trabajando a densidad de corriente $i = 2 i_{lim}$.

Cuando se emplea una membrana heterogénea (HCA), en las curvas mostradas en la Figura 31 se observan oscilaciones de amplitud similar para ambos grados de convección forzada. Este hecho sugiere que en sistemas con membranas HCA, el aumento en el grado de agitación no influye de forma tan notoria como lo hace cuando se emplea una membrana tipo AMV.

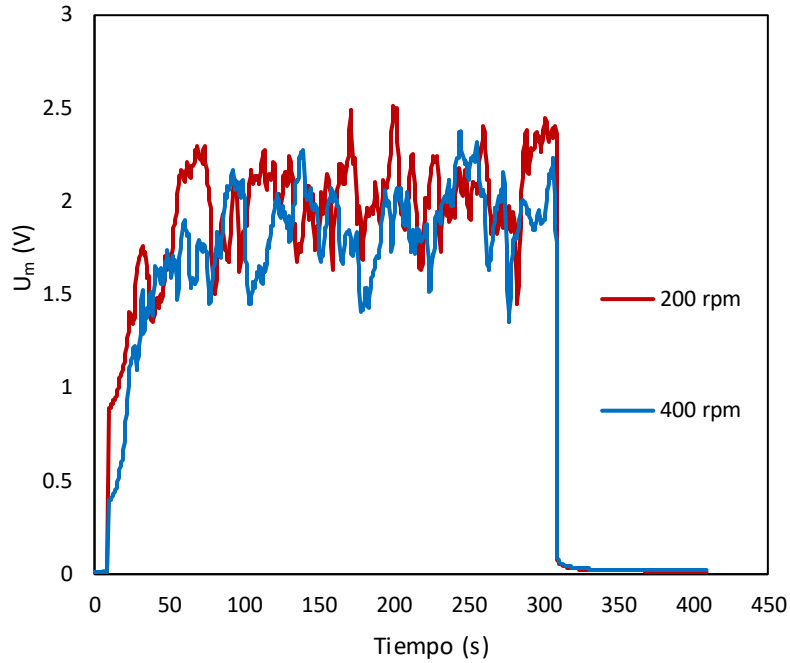


Figura 31. Cronopotenciogramas para un sistema a distintos grados de convección forzada. Sistema con membrana HCA trabajando a densidad de corriente $i = 1,25 i_{lim}$.

Al aplicar una densidad de corriente dos veces mayor a la densidad de corriente límite en sistemas con membrana HCA, en la Figura 32 las oscilaciones de la señal U_m se estabilizan de forma similar a la observada en celdas con membrana AMV. Por tanto, el comportamiento de la amplitud en los rangos de i/i_{lim} descritos en el apartado 3.3.1 queda corroborado de forma cualitativa a partir de los cronopotenciogramas mostrados.

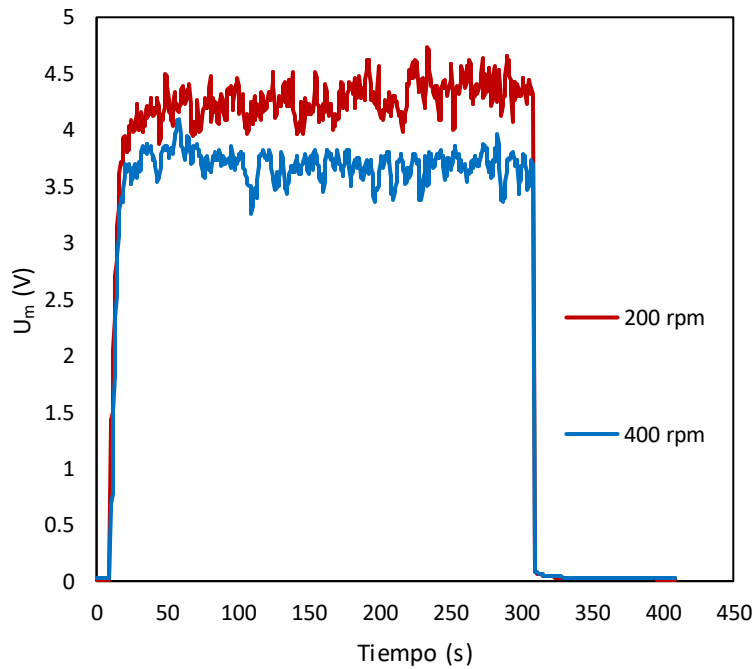


Figura 32. Cronopotenciogramas para un sistema a distintos grados de convección forzada. Sistema con membrana HCA trabajando a densidad de corriente $i = 2 i_{lim}$.

3.1.2. Análisis frecuencial

Tras realizar un análisis cualitativo de la evolución oscilatoria de los cronopotenciogramas para los distintos sistemas de estudio, se realizará un análisis de las frecuencias dominantes en las oscilaciones. En las

Figura 33 y Figura 34, se muestran los espectros característicos de los sistemas estudiados. En ellos, se representa la evolución de las amplitudes para cada frecuencia que compone la señal U_m . Las frecuencias altas se asocian al fenómeno electroconvectivo, mientras que las frecuencias bajas, se asocian a la convección forzada. Por tanto, a través de estas representaciones se puede observar la contribución de dichos fenómenos sobre el comportamiento oscilatorio de U_m . En general, se observan dos zonas en función de la frecuencia:

- A bajas frecuencias (aproximadamente < 0.1 Hz), la amplitud de las distintas componentes de la señal es similar. En esta zona, el espectro es casi plano.
- A elevadas frecuencias (aproximadamente > 0.1 Hz), se observa una disminución de la amplitud con un aumento de la frecuencia.

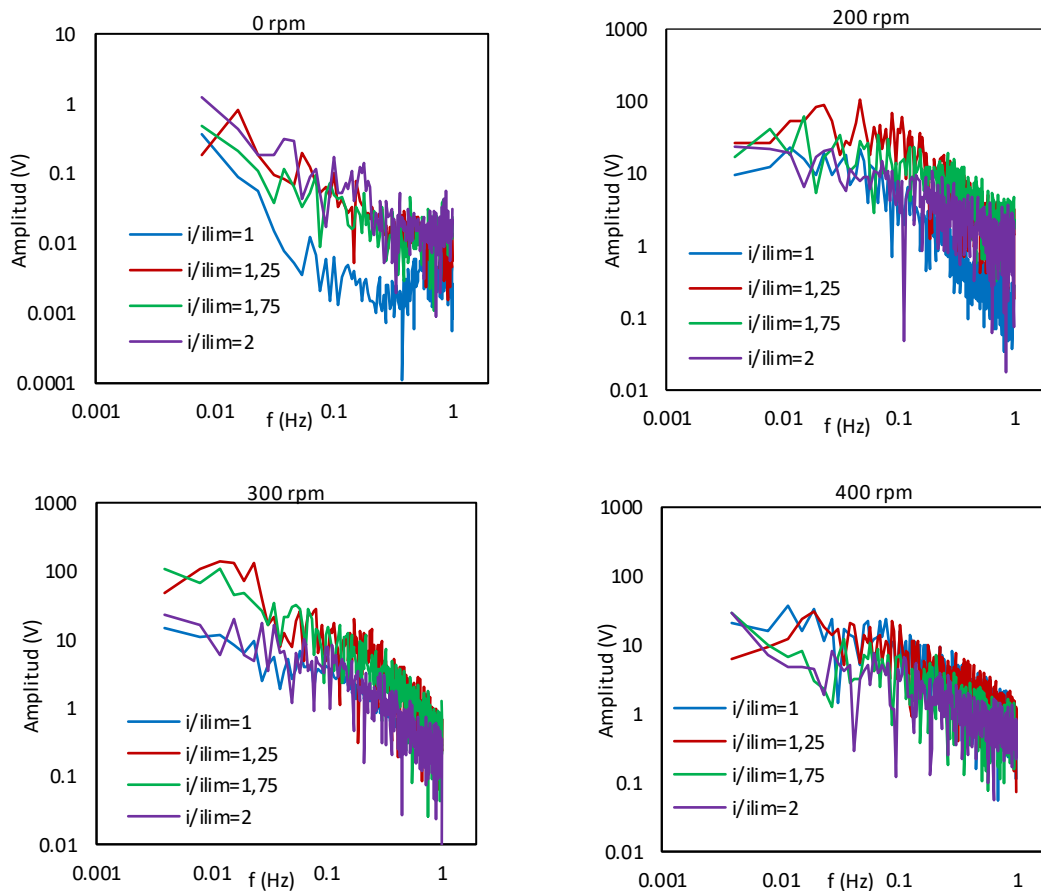


Figura 33. Análisis de Fourier para un sistema con membrana AMV. Comparación para distintas densidades de corriente aplicadas y distintos niveles de agitación.

Cuando en la celda de electrodiálisis se emplea una membrana AMV (Figura 33) se han identificado las siguientes tendencias:

- **Sistema sin agitación (0 rpm).** Se observa que, en todo el rango de frecuencias, la amplitud de las componentes de la señal disminuye a medida que aumenta la frecuencia. La evolución del espectro es descendente en todo momento (no se observan las dos zonas de comportamiento). Para (0 rpm) sí que se observa que al aumentar i/i_{lim} la amplitud de las oscilaciones aumenta en general. Esto se asocia a la generación de vórtices electroconvectivos de mayor tamaño a elevadas densidades de corriente.
- **Sistema con agitación (200 rpm).** Al aplicar convección forzada sobre el sistema, lo primero que se observa es que las amplitudes suben en todo el rango de frecuencias. Además, al aumentar i/i_{lim} , aumenta la contribución de las componentes de alta frecuencia en la señal global, lo cual se observa con una disminución de la pendiente n . No obstante, a $2 \cdot i/i_{lim}$ la pendiente vuelve a aumentar ligeramente. Comparando 0 rpm con 200 rpm, se observa que la agitación conlleva un aumento de la contribución de las componentes correspondientes al rango de frecuencia entre 0.05 Hz y 0.1 Hz.
- **Sistema con agitación (300 rpm o 400 rpm).** Las curvas aparecen más solapadas. También se observa una mayor contribución de las componentes de altas frecuencias.

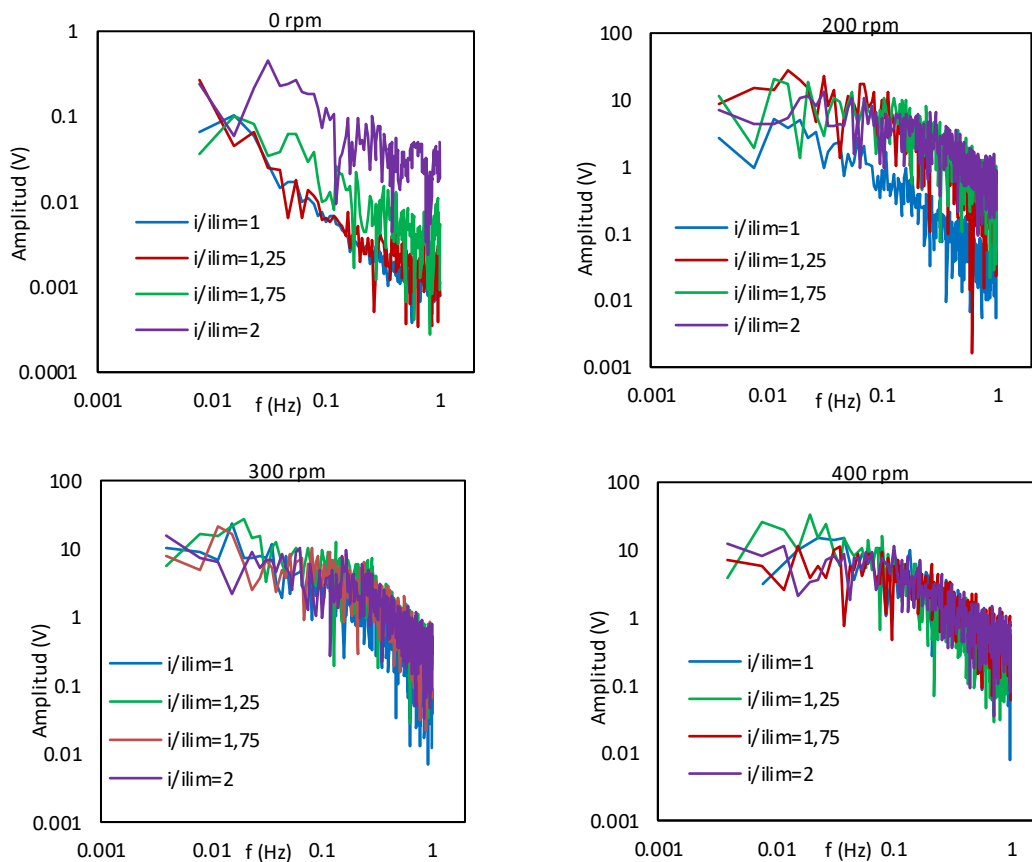


Figura 34. Análisis de Fourier para un sistema con membrana HCA. Comparación a distintas densidades de corriente aplicadas y distintos niveles de agitación.

Por otro lado, en los sistemas con una membrana HCA (Figura 34) se observan las siguientes tendencias:

- **Sistema sin agitación (0 rpm).** El espectro de señales es similar al representado cuando se emplea la membrana AMV, sólo que a $1,25 \cdot i/i_{lim}$ la señal es más parecida a la de i_{lim} . Es necesario aumentar la densidad de corriente a valores más grandes para que la electroconvección tenga un efecto notorio. A $i > 1,5 \cdot i/i_{lim}$ los vórtices tienen un patrón más caótico y por tanto producen un mezclado mayor en la capa límite de difusión.
- **Sistema con agitación (200 rpm).** Se observa un descenso gradual de la pendiente. Es decir, a medida que aumenta la fuerza del campo eléctrico aplicado, las componentes de altas frecuencias adquieren mayor importancia, lo cual se traduce en una mayor formación de vórtices.
- **Sistema con agitación (300 rpm o 400 rpm).** Todas las curvas aparecen solapadas. El efecto de la agitación parece ser predominante con respecto al efecto de la densidad de corriente aplicada.

Para terminar con el análisis frecuencial, en la Figura 35 se muestra la evolución de las pendientes de cambio de frecuencia (n) en ambos sistemas. Las tendencias observadas coinciden con la representación de los espectros obtenidos. En función del grado de convección forzada aplicado al sistema, se identifica un comportamiento análogo para ambas membranas:

- **De 0 rpm a 300 rpm.** Los valores de n aumentan con la velocidad de agitación hasta alcanzar un máximo para sistemas a 300 rpm. Una hipótesis que explica este comportamiento es que, cuando se aplican niveles bajos de agitación, el espesor de la capa límite se reduce, pero no lo suficiente como para que los vórtices electroconvectivos alcancen la zona con mezclado homogéneo, generando una pequeña región entre el espacio de formación de los vórtices y el seno de la disolución. En esta región polarizada, la concentración de los iones es muy baja y actúa como una barrera que impide que los vórtices promuevan el mezclado en las proximidades de la membrana. Este efecto de enmascaramiento se traduce en una disminución de la contribución en las componentes de altas frecuencias y, por tanto, un aumento en la pendiente n (observar la Figura 35).
- **400 rpm.** La pendiente de cambio de frecuencia disminuye, es decir, las frecuencias relacionadas con la electroconvección toman mayor relevancia. Partiendo de la hipótesis comentada anteriormente, cuando la agitación aplicada supera cierto valor (en este caso 300 rpm), el espesor de la capa límite se reduce tanto que la región con dominio de la convección forzada se solapa con la región de formación de los vórtices. Debido a este solapamiento, los vórtices son capaces de promover el aporte de iones desde el seno de la disolución hasta la superficie de la membrana; por tanto, las altas frecuencias toman mayor relevancia en el proceso. Esto se observa en la Figura 35, donde se produce un cambio en la tendencia a partir de 300 rpm.

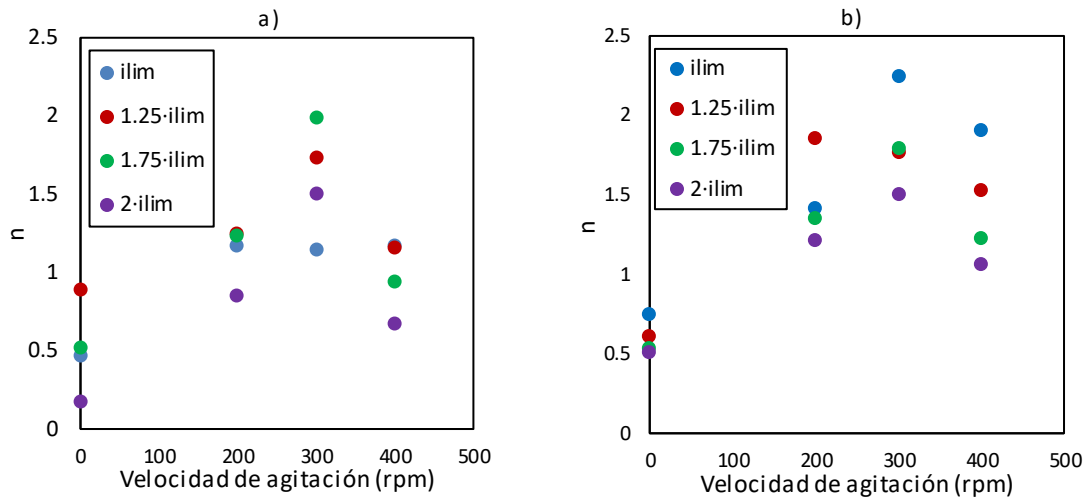


Figura 35. Evolución de la pendiente de cambio de frecuencia (n) a distintas densidades de corriente aplicadas al sistema. Comparación entre: sistema con membrana AMV (a) y, sistema con membrana HCA (b).

Finalmente, el análisis frecuencial ha permitido confirmar para ambas membranas que, un aumento en la densidad de corriente conlleva un aumento en la contribución de las componentes de altas frecuencias, ya que cuando se alcanza una densidad de corriente de $2 \cdot i_{lim}$ se registran los menores valores de n . Esto indica la relación entre la densidad de corriente y la formación de los vórtices electroconvectivos.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

En los procesos de electrodiálisis, el análisis del comportamiento cronopotenciométrico del sistema es un factor importante para determinar las condiciones de operación óptimas. La evolución del sistema cuando se aplican densidades de corriente elevadas depende de multitud de factores, es por ello por lo que se requiere de estudios exhaustivos. En este sentido, la mayoría de las empresas opta por trabajar en condiciones por debajo de la densidad de corriente límite. En el presente TFG, se ha estudiado el comportamiento de los sistemas a densidades de corriente sobrelimitantes, con el objetivo de determinar unas condiciones de operación que mejoren el rendimiento de los procesos. De dicho análisis se puede concluir que:

- **Influencia de la convección forzada.** La densidad de corriente límite aumenta de forma notoria, además cuando la velocidad de agitación es elevada (400 rpm) la longitud de plateau alcanza su valor mínimo en ambas membranas. Por otro lado, cuando se aplica una agitación de (300 rpm) se alcanza un valor máximo tanto en R3/R1 como en la longitud de plateau. Además, de la evolución en las amplitudes y el análisis frecuencial se puede concluir que, la convección forzada favorece la formación de los vórtices, ya que la amplitud en las oscilaciones de la señal U_m se incrementa.
- **Influencia de la electroconvección.** En el análisis frecuencial, se ha observado que el aumento en el transporte de materia debido a la formación de vórtices en la superficie de la membrana, toma mayor relevancia al aplicar una velocidad de agitación de 400 rpm. Además, a partir del comportamiento estacionario del sistema se ha visto que en las membranas heterogéneas (HCA), se favorece la electroconvección. Estos resultados demuestran que se puede producir un efecto sinérgico positivo debido a la acción de los dos tipos de convección, la forzada, y la debida al campo eléctrico aplicado. Cuando las zonas de influencia de ambos fenómenos se solapan, el aporte de materia desde el seno de la disolución a la superficie de la membrana se ve notablemente aumentado.
- **Tipo de membrana.** Del análisis paramétrico derivado de las curvas de polarización, se han obtenido valores de R3/R1 menores en las membranas HCA, lo cual indica que se produce una activación del transporte de materia mayor en las membranas. Además, las longitudes de plateau en los sistemas con membrana heterogénea son menores, lo cual confirma nuevamente que este tipo de membranas favorecen la aparición de la electroconvección. Dado que los valores de R1 en los sistemas con membrana AMV son menores, cuando se requiera trabajar en condiciones de trabajo sin sobrepasar i_{lim} , las membranas homogéneas aportan un rendimiento mayor. Por otro lado, cuando se quieren obtener los beneficios de un sistema a condiciones sobrelimitantes, sería recomendable emplear membranas heterogéneas.

Finalmente, cabe destacar que se ha demostrado que existe una interacción entre los distintos parámetros de estudio (grado de homogeneidad de la membrana, densidad de corriente aplicada y régimen convectivo de la celda). Las técnicas de análisis empleadas han resultado ser útiles para identificar qué condiciones permiten mejorar el transporte de iones a densidades de corriente sobrelimitantes. Además, el análisis frecuencial constituye una herramienta útil para la rápida detección del mecanismo de transporte predominante.

CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA

5. BIBLIOGRAFÍA

- Akberova, E. M., & Vasil'eva, V. I. (2020). Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection. *Electrochemistry Communications*, 111(January), 0–5. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>
- Balster, J., Yildirim, M. H., Stamatialis, D. F., Ibanez, R., Lammertink, R. G. H., Jordan, V., & Wessling, M. (2007). Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(9), 2152–2165. <https://doi.org/10.1021/jp068474t>
- 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>
- Cowan, D. A., & Brown, J. H. (1959). Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells. *Industrial and Engineering Chemistry*, 51(12), 1445–1448. <https://doi.org/10.1021/ie50600a026>
- Friette, V. J. (1957). Electrogravitational transport at synthetic ion exchange membrane surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 61(2), 168–174. <https://doi.org/10.1021/j150548a010>
- Geise, G. M., Cassady, H. J., Paul, D. R., Logan, B. E., & Hickner, M. A. (2014). Specific ion effects on membrane potential and the permselectivity of ion exchange membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(39), 21673–21681. <https://doi.org/10.1039/c4cp03076a>
- Ibáñez, J. P., Ipinza, J., & Cifuentes, L. (2007). Separación electrodiálítica de Cu(II) y As(V) en electrolitos ácidos. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 43(1), 5–10. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i1.45>
- 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)
- Kwak, R., Guan, G., Peng, W. K., & Han, J. (2013). Microscale electro-dialysis: Concentration profiling and vortex visualization. *Desalination*, 308, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.017>
- Le, X. T., Bui, T. H., Viel, P., Berthelot, T., & Palacin, S. (2009). On the structure-properties relationship of the AMV anion exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 340(1–2), 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.025>
- Martí-Calatayud, M. C., Buzzi, D. C., García-Gabaldón, M., Bernardes, A. M., Tenório, J. A. S., & Pérez-Herranz, V. (2014). Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science*, 466, 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.033>

- Martí-Calatayud, M. C., Evdochenko, E., Bär, J., García-Gabaldón, M., Wessling, M., & Pérez-Herranz, V. (2020). Tracking homogeneous reactions during electro dialysis of organic acids via EIS. *Journal of Membrane Science*, 595(October 2019). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117592>
- 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>
- Nikonenko, Victor V., Kovalenko, A. V., Urtenov, M. K., Pismenskaya, N. D., Han, J., Sístat, P., & Pourcelly, G. (2014). Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*, 342, 85–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>
- Pismenskaia, N., Sístat, 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>
- Pismenskiy, A., Nikonenko, V., Urtenov, M., & Pourcelly, G. (2006). Mathematical modelling of gravitational convection in electro dialysis processes. *Desalination*, 192(1–3), 374–379. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.054>
- Roghmans, F., Evdochenko, E., Stockmeier, F., Schneider, S., Smilji, A., Tiwari, R., Mikosch, A., Karatay, E., Kühne, A., Walther, A., Mani, A., & Wessling, M. (2019). 2D Patterned Ion-Exchange Membranes Induce Electroconvection. *Advanced Materials Interfaces*, 6(1), 1–11. <https://doi.org/10.1002/admi.201801309>
- Rubinstein, I., & Zaltzman, B. (2000). Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 62(2), 2238–2251. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2238>
- Rybalkina, O. A., Melnikova, E. D., & Pismenskiy, A. V. (2018). Influence of Gravitational Convection on Current–Voltage Characteristics of an Electromembrane Stack in Sodium Dihydrogen Phosphate Solution. *Petroleum Chemistry*, 58(2), 114–120. <https://doi.org/10.1134/S0965544118020032>
- Sístat, P., & Pourcelly, G. (1997). Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers. *Journal of Membrane Science*, 123(1), 121–131. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00210-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00210-4)
- 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>
- Strathmann, Heiner, Grabowski, A., & Eigenberger, G. (2013). Ion-exchange membranes in the chemical process industry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(31), 10364–10379. <https://doi.org/10.1021/ie4002102>
- Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería, A., Gorrochotegui, L., & Cárdenas, A. (2007). Revista técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. In *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia* (Vol. 30, Issue 1). 2002 Revista Técnica. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0254-07702007000100007&lng=es&nrm=iso&tlng=pt

PRESUPUESTO

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4. <i>Listado de precios simples.</i>	2
Tabla 5. <i>Cuadro de precios Materiales</i>	3
Tabla 6. <i>Cuadro de precios Mano de Obra</i>	5
Tabla 7. <i>Presupuesto de Ejecución Material (PEM)</i>	5
Tabla 8. <i>Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)</i>	6
Tabla 9. <i>Presupuesto Base de Licitación (PBL)</i>	6

PRESUPUESTO

En este documento, se recoge la información necesaria para la determinación de la inversión económica requerida para la realización del presente TFG. El presupuesto se ha organizado de la siguiente forma:

- **Listado de precios simples.** En él se indican los distintos elementos requeridos para la realización del trabajo y su precio unitario.
- **Cuadro de precios Materiales.** Cuadro de precios en el que se recogen los reactivos, utensilios y equipos empleados.
- **Cuadro de precios Mano de Obra.** En este apartado se indican los costos relacionados con el personal requerido para realizar el TFG.
- **Presupuesto de Ejecución Material (PEM).**
- **Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) y Presupuesto Base de Licitación (PBL).**

Para la obtención del presupuesto se han tomado las siguientes consideraciones:

- El coste unitario del estudiante de ingeniería química es de 10€/h.
- El coste unitario del tutor y cotutor es de 40€/h.
- Para la medición del potencióstato/galvanostato se toman 16 ensayos para cada grado de convección forzada estudiado (0rpm; 200rpm; 300rpm; 400rpm), teniendo en cuenta que los ensayos se repiten para 2 tipos de membrana. Cada ensayo tiene una duración aproximada de 400 segundos.
- El tiempo de uso del agitador magnético se considerará igual a la suma de los tiempos empleados en cada ensayo realizado.
- Se considera un porcentaje del IVA del 21%.
- Los Gastos Generales correspondientes al consumo eléctrico, de agua y otros suministros requeridos ascienden a un total del 13% del Presupuesto de Ejecución por Contrata.
- Dado que se trata de un trabajo de carácter académico, no se consideran los costos derivados del beneficio industrial.
- Para el cálculo del precio de los equipos se ha empleado la ecuación (7). Considerando una amortización del precio medio de adquisición durante una vida útil de 5 años, 200 días laborables al año y un uso de 6h diarias.

$$\text{Precio Unitario (€/h)} = \frac{\text{Precio medio de adquisición (€)}}{\text{Vida útil (años)} \cdot \text{Días laborables} \cdot \left(\frac{\text{días}}{\text{año}}\right) \cdot \text{Uso diario} \left(\frac{\text{h}}{\text{día}}\right)}$$

(7)

1. Listado de precios simples

En la se muestra el listado de precios simples, donde se indica el código, las unidades de medición, el precio unitario y una descripción de cada elemento.

Tabla 4. Listado de precios simples.

Código	Unidad (Ud)	Descripción	Precio (€)
MANO DE OBRA			
MO01	h	Estudiante de Ingeniería Química	10
MO02	h	Tutor TFG	40
MO03	h	Cotutor TFG	40
UTENSILIOS Y REACTIVOS			
UR01	L	Agua destilada (PanReac)	1,06
UR02	kg	Cloruro Sódico >99,8% (Labkem)	3,99
UR03	ud	Imán agitador 13x8 mm (Fisherbrand)	1,48
UR04	ud	Celda de ED de PVC	20
UR05	ud	Electrodo de Ag/AgCl (Hach Lange)	186
UR06	ud	Electrodo de grafito (Faber Castell)	2,35
UR07	ud	Varilla de vidrio (MBL)	3,78
UR08	ud	Cuchara de bocina con espátula 100x10 mm (Fisherbrand)	5,89
UR09	ud	Vaso de precipitados de 600 ml (Fisherbrand)	8,19
UR10	ud	Matraz aforado 1 L (Afora)	44,70
UR11	ud	Pipeta graduada de 25 ml (Fisherbrand)	6,31
UR12	Cm ²	Membrana AMV-N (SELEMION)	2
UR13	Cm ²	Membrana HCA (IONSEP)	9

Análisis del efecto de la convección forzada y la electroconvección sobre el transporte de iones en un sistema de electrodiálisis a densidades de corriente elevadas

UR14	ud	Alicates (Leroy Merlin)	3,99
UR15	ud	Capilar de Haber-Luggin	12,99
UR16	Cm ²	Membrana de intercambio catiónico IONSEP	2
UR17	ud	Soporte de aluminio (Fisherbrand)	15,01
UR18	ud	Pinza de sujeción (R&L Enterprises)	15,77
UR19	ud	Cable de electrodo (Fisherbrand)	41,87
EQUIPOS			
E01	h	pHmetro (Hanna Instruments)	0,39
E02	h	Potenciostato/Galvanostato	4,16
E03	h	Balanza electrónica (Fisherbrand)	0,034
E04	h	Ordenador portátil "HP Notebook 15-da005ns"	0,11
E05	h	Conductímetro (Fisherbrand)	0,050
E06	h	Office 365	0,01
E07	h	Agitador magnético (Fisherbrand)	0,02

2. Cuadro de precios Materiales

Tabla 5. Cuadro de precios Materiales

Código	Unidad (Ud)	Descripción	Coste (€/Ud)	Medición (Ud)	Subtotal (€)	Importe (€)
UR01	L	Agua destilada (PanReac)	1,06	8	8,48	
UR02	kg	Cloruro Sódico >99,8% (Labkem)	3,99	0,01	0,008	
UR03	Ud	Imán agitador 13x8 mm (Fisherbrand)	1,48	1	1,48	
UR04	Ud	Celda de ED de PVC	20	3	60	
UR05	Ud	Electrodo de Ag/AgCl (Hach Lange)	186	2	372	
UR06	Ud	Electrodo de grafito (Faber	2,35	11	25,85	

Análisis del efecto de la convección forzada y la electroconvección sobre el transporte de iones en un sistema de electrodiálisis a densidades de corriente elevadas

Castell)						
UR07	Ud	Varilla de vidrio (MBL)	3,78	1	3,78	
UR08	Ud	Cuchara de bocina con espátula 100x10 mm (Fisherbrand)	5,89	1	5,89	
UR09	Ud	Vaso de precipitado de 600 ml (Fisherbrand)	8,19	1	8,19	
UR10	Ud	Matraz aforado 1 L (Afora)	44,70	1	44,70	
UR11	Ud	Pipeta graduada de 25 ml (Fisherbrand)	6,31	1	6,31	
UR12	Cm ²	Membrana AMV-N (SELEMION)	2	20	40	
UR13	Cm ²	Membrana HCA (IONSEP)	2	20	40	
UR14	Ud	Alicates (Leroy Merlin)	3,99	1	3,99	
UR15	Ud	Capilar de Haber-Luggin	12,99	2	25,98	
UR16	Cm ²	Membrana de intercambio catiónico (IONSEP)	2	20	40	
UR17	Ud	Soporte de aluminio (Fisherbrand)	15,01	1	15,01	
UR18	Ud	Pinza de sujeción (R&L Enterprises)	15,77	4	63,08	
UR19	Ud	Cable de electrodo (Fisherbrand)	41,87	4	167,48	
E01	h	pHmetro (Hanna Instruments)	0,39	1	0,39	
E02	h	Potenciostato/Galvanostato	4,16	14,2	59,07	
E03	h	Balanza electrónica (Fisherbrand)	0,034	1	0,034	
E04	h	Ordenador portátil "HP Notebook 15-da005ns"	0,11	250	27,5	
E05	h	Conductímetro (Fisherbrand)	0,05	1	0,05	

Análisis del efecto de la convección forzada y la electroconvección sobre el transporte de iones en un sistema de electrodiálisis a densidades de corriente elevadas

E06	h	Office 365	0,01	150	15	
E07	h	Agitador magnético (Fisherbrand)	0,02	14,2	0,28	
Importe total de Materiales						1034,55

El coste derivado de Materiales asciende a un total de: **MIL TREINTA Y CUATRO EUROS CON CINCUENTA Y CINCO CÉNTIMOS.**

3. Cuadro de precios Mano de Obra

Tabla 6. Cuadro de precios Mano de Obra

Código	Unidad (Ud)	Descripción	Coste (€/Ud)	Medición (Ud)	Subtotal (€)	Importe (€)
MO01	h	Estudiante de Ingeniería Química	10	250	2500	
MO02	h	Tutor TFG	40	100	4000	
MO03	h	Cotutor TFG	40	10	400	
Importe total de Mano de Obra						6900

El coste derivado de Mano de Obra asciende a un total de: **SEIS MIL NOVECIENTOS EUROS.**

4. Presupuesto de Ejecución Material (PEM)

En la Tabla 7 se muestra el presupuesto de Ejecución Material (PEM), calculado a partir de la suma de los costos derivados de Mano de Obra y Materiales.

Tabla 7. Presupuesto de Ejecución Material (PEM)

Importe total Materiales (€)	1034,55
Importe total Mano de Obra (€)	6900
Presupuesto de Ejecución Material (€)	7934,55

El Presupuesto de Ejecución Material asciende a un total de: **SIETE MIL NOVECIENTOS TREINTA Y CUATRO EUROS CON CINCUENTA Y CINCO CÉNTIMOS.**

5. Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) y Presupuesto Base de Licitación (PBL)

El PEC se calcula como la suma del PEM y los Gastos Generales. Una vez calculado este, se le aplica un 21% de IVA para obtener el presupuesto Base de Licitación.

Tabla 8. *Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)*

PEM (€)	7934,55
Gastos Generales 13% (€)	1031,49
PEC = PEM + Gastos Generales	8966,04

El Presupuesto de Ejecución por Contrata asciende a un total de: **OCHO MIL NOVECIENTOS SESENTA Y SEIS EUROS CON CUATRO CÉNTIMOS.**

Tabla 9. *Presupuesto Base de Licitación (PBL)*

PEC (€)	8966,04
IVA 21% (€)	1882,87
Presupuesto Base de Licitación (€)	10848,91

El Presupuesto de Base de Licitación asciende a un total de: **DIEZ MIL OCHOCIENTOS CUARENTA Y OCHO EUROS CON NOVENTA Y UN CÉNTIMOS.**

