



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría agradecer especialmente a mi Tutor Valentín Pérez Herranz y a mi Cotutora Montserrat García Gabaldón por su inestimable ayuda y guía a lo largo de todas las fases del Trabajo Fin de Grado, así como a Julia Mora Gómez por su excelente instrucción durante las etapas de trabajo en laboratorio. También quiero dar gracias de todo corazón a Raquel Nuez Díaz por su incansable apoyo durante los momentos más duros y a mi familia al completo, mis padres, mi hermano, mi abuela, mis tíos y mi primo por siempre estar presentes cuando más falta hacían. Y por último pero por nada del mundo menos importante, gracias a todos mis amigos, por los ánimos y consejos que me han dado y que me han permitido llevar a cabo este TFG.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## **ÍNDICE GENERAL**

**Documento I: Memoria descriptiva**

**Documento II: Presupuesto**

**Documento III: Anexos**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## RESUMEN

El agua es uno de los recursos más valiosos del planeta, originando crisis allí donde la falta de la misma se hace notable. Es además un componente vital en la industria, formando parte como elemento fundamental de gran número de procesos. Estos alteran las condiciones del agua usada convirtiéndola en un residuo que debe ser expulsado del proceso. Es por tanto indispensable la puesta en práctica y el desarrollo de técnicas de limpieza de la misma de forma cada vez más efectiva.

La electrodiálisis es un proceso electroquímico de separación de iones con membranas. Hoy en día posee un gran atractivo en muchos campos de tratamiento de aguas dadas las aplicaciones en desalación de aguas salobres y la capacidad de recuperación de compuestos químicos tales como sales metálicas y ácidos orgánicos y metálicos. No obstante las membranas empleadas normalmente en esta técnica presentan una serie de inconvenientes a la hora de trabajar en medios muy agresivos.

El presente Trabajo de Fin de Grado se centra en el estudio de membranas cerámicas catiónicas dopadas con Cerio para electrodiálisis. Estas suponen una alternativa a las membranas comúnmente empleadas y un paso en una nueva dirección frente a las mejor estudiadas membranas cerámicas dopadas con zirconio. Este trabajo profundiza en las características estructurales como la porosidad y la distribución de tamaño de poro, así como en las características electroquímicas que definen a estas membranas dando una mejor comprensión sobre como el recubrimiento de cerio afecta a sus capacidades de intercambio de iones.

Avances significativos en este campo implican grandes beneficios en el desarrollo de procedimientos más eficientes para la electrodiálisis, mejorando su eficiencia y su capacidad de actuación con disoluciones que hasta ahora suponían graves problemas para las membranas orgánicas.

**Palabras clave:** Electrodiálisis, membranas cerámicas catiónicas, cerio, capacidad de intercambio de iones.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## RESUM

L'aigua es un dels recursos més valuosos del planeta, originant crisi enllà on la falta de d'aquesta es faja notable. Amés es tracta d'un component vital de la indústria formant part com element fonamental de gran nombre de processos. Aquests alteren les condicions del aigua usada transformant-la en un residu que ha de ser expulsat. Es per tant indispensable la posada en pràctica i el desenvolupament de tècniques de neteja de la mateixa de forma cada vegada més efectiva.

L'electrodiàlisi es un procés electroquímic de separació d'ions amb membranes. Hui en día posseeix un gran atractiu en molts camps de tractament d'aigües donades les aplicacions en dessalatge d'aigües salobres i recuperació de compostos químics com sales metàl·liques i àcids orgànics i metàl·lics. No obstant això, les membranes empleades normalment en aquesta tècnica presenten una sèrie d'inconvenients a l'hora de treballar en medis molt agressius.

El present Treball de Fi de Grau es centra en l'estudi de membranes ceràmiques catióniques dopades amb Ceri per a electrodiàlisi. Aquestes suposen una alternativa a les membranes comunament empleades i un pas en una nova direcció front a les millor estudiades membranes ceràmiques dopades amb zirconi. Aquest treball profunditza en característiques estructurals com la porositat i la distribució de mida de porus, aixina com en les característiques electroquímiques que defineixen aquestes membranes donant una millor comprensió sobre com el recobriment de Ceri afecta les seves capacitats d'intercanviar ions.

Avantatges significatius en aquest camp impliquen grans beneficis en el desenvolupament de procediments més eficaços per a la electrodiàlisi, millorant la seva eficiència i la seua capacitat d'actuació amb dissolucions que fins ara suposaven greus problemes per a les membranes utilitzades.

**Paraules clau:** Electrodiàlisi, membranes ceràmiques catióniques, ceri, capacitat de intercanvi d'ions.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## ABSTRACT

Water is one of the most valuable resources on the planet, creating crisis wherever there is a notable lack of it. It is also a vital component in the industry, being a fundamental part in a big number of processes. These processes alter used water conditions transforming it into waste that must be eliminated from the process. Due to this, it is essential putting into practice and developing effective water cleaning techniques.

Electrodialysis is an electrochemical process of ion separation using membranes. Nowadays it has a great appealing in water treatment given its applications in water desalination and its capabilities at recovering chemical compounds such as metallic salts and organic and metallic acids from industrial processes water. However, membranes commonly used in this technique show a series of drawbacks when used in very aggressive media.

The present TFG focuses on the study of Cerium doped electro dialysis cationic ceramic membranes. These implies a possible alternative to commonly used membranes as well as a step in a new direction in relation to Zirconium doped ceramic membranes, which have been thoroughly studied already. This paper explores structural properties such as porosity and pore distribution as well as the electrochemical characteristics that define these membranes, giving a better understanding on how the cerium cover affects their ion exchange capabilities.

Significate achievements on this field carry great benefits in the development of more efficient procedures for electro dialysis, as they would improve their performance and their working capabilities with dilutions that are an actual source of serious problems to organic membranes.

**Key words: Electrodialysis, cationic ceramic membranes, cerium, ion Exchange capacity.**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## **MEMORIA DESCRIPTIVA**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

# ÍNDICE DE LA MEMORIA

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1. OBJETIVO.....	1
CAPÍTULO 2. ELECTRODIÁLISIS .....	3
2.1 Introducción .....	3
2.2 Membranas de intercambio iónico .....	4
2.2.1 Fundamentos .....	4
2.2.2 Membranas orgánicas.....	6
2.2.3 Problemas.....	8
2.3 Membranas cerámicas .....	12
2.4 Aplicaciones de la electrodiálisis.....	14
2.4.1 Desalación de aguas salobres.....	14
2.4.2 Recuperación de sales metálicas.....	15
2.4.3 Purificación de ácidos orgánicos y aminoácidos .....	16
2.4.4 Aplicaciones de la electrodiálisis en la industria alimentaria y farmacéutica.....	17
2.4.5 Aplicaciones con membranas bipolares.....	19
2.4.6 Producción de agua ultrapura .....	20
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	21
3.1 Técnicas de caracterización estructural .....	21
3.1.1 Porosimetría por intrusión de mercurio .....	21
3.2 Técnicas de caracterización electroquímica.....	22
3.2.1 Cronopotenciometrías .....	22
3.2.2 Curvas de polarización .....	24
3.2.3 Capacidad de intercambio iónico .....	26
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Fabricación de las membranas cerámicas.....	27
4.2 Cronopotenciometrías y curvas de polarización.....	28
4.2.1 Preparación y limpieza de las membranas.....	28
4.2.2 Montaje experimental.....	29

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

4.2.3 Ensayos cronopotenciométricos .....	30
4.2.4 Obtención de las curvas de polarización.....	30
4.3 Determinación de la capacidad de intercambio iónico.....	31
CAPÍTULO 5. RESULTADOS .....	33
5.1 Caracterización estructural .....	33
5.2 Caracterización electroquímica.....	45
5.2.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC) .....	45
5.2.2 Cronopotenciometrías y curvas de polarización.....	47
5.2.3 Cálculos derivados de las curvas de polarización.....	54
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES .....	61
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS.....	63
Referencias.....	63

## CAPÍTULO 1. OBJETIVO

El objetivo del presente Trabajo de Fin de Grado es la caracterización electroquímica de membranas cerámicas catiónicas dopadas con cerio destinadas a aplicaciones de electrodiálisis. Para alcanzar tal fin se recurre a experiencias cronopotenciométricas y de determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC), así como al tratamiento de los datos en forma de curvas de polarización; los cuales arrojan luz sobre las propiedades de transporte de estas membranas permitiendo así establecer relaciones con sus características físicas de estructura y composición.

Las membranas cerámicas estudiadas contienen fosfato de cerio, un componente relativamente poco estudiado como intercambiador iónico si se lo compara con otros como el zirconio, mucho más empleado. Por lo tanto, desde un punto de vista más global, este trabajo busca profundizar en la tecnología de membranas cerámicas cargadas con otros componentes, elementos innovadores que tienen como propósito complementar o sustituir en los casos que se precise a las membranas orgánicas.

Este proyecto ha sido realizado íntegramente en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia, donde la electroquímica es una de las ramas de investigación más desarrollada, particularmente, los estudios sobre membranas para su posterior uso en diferentes aplicaciones electrodiálíticas. Por tanto, este TFG persigue la obtención de resultados de interés en este campo de investigación.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## CAPÍTULO 2. ELECTRODIÁLISIS

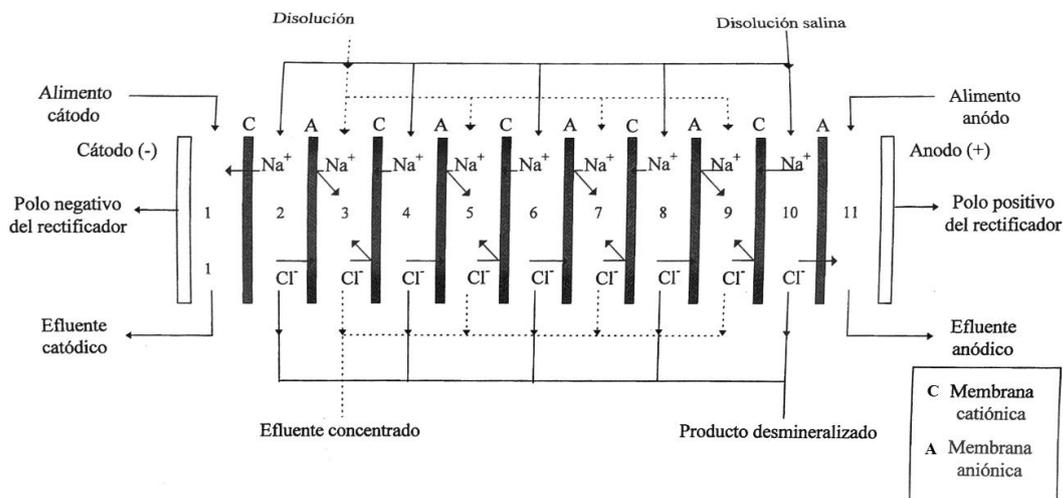
### 2.1 Introducción

La electrodiálisis es un proceso unitario de separación electroquímico de iones a través de una membrana cargada debido a la aplicación de un campo eléctrico (Anna Igual Muñoz, 1998). Estas membranas permiten el paso preferente de iones frente a moléculas sin carga, las cuales son rechazadas. Dado el carácter dual de las especies iónicas se requieren dos tipos de membranas, aniónicas y catiónicas (E. Soriano Costa, 1989), siendo ambas membranas eléctricamente conductoras y prácticamente impermeables.

Este proceso se lleva a cabo en celdas de electrodiálisis donde membranas aniónicas y catiónicas se disponen alternativamente entre un ánodo y un cátodo formando compartimentos por donde circula o se contiene la disolución a tratar. Cuando dicha disolución se hace pasar entre las celdas y se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos, los cationes de la disolución migran hacia el cátodo atravesando aquellas membranas cargadas negativamente y siendo rechazados por aquellas cargadas positivamente (Anna Igual Muñoz, 1998). De similar forma, los aniones migran al ánodo y son rechazados por las membranas negativas. La cantidad de masa equivalente transportada de esta forma es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que atraviesa la celda. (E. Soriano Costa, 1989).

De esta forma se consiguen compartimentos con altas concentraciones de cationes y de aniones y otros de efluente desmineralizado (Valentín Perez Herranz, 2010).

Si se aplica este procedimiento a una corriente de NaCl disuelto en agua los cationes  $\text{Na}^+$  serán rechazados por las membranas aniónicas mientras que los aniones  $\text{Cl}^-$  lo serán por las catiónicas. En los compartimentos de los electrodos se precisa la circulación de un efluente que elimine los gases de cloro e hidrógeno resultantes de las reacciones electroquímicas en el ánodo y el cátodo respectivamente. Estas disoluciones de limpieza a menudo son distintas de aquellas que están siendo tratadas en la celda. En la Figura 1 se representa un proceso de electrodiálisis de una corriente salina de NaCl.



**Figura 1. Diagrama del tratamiento de una corriente de NaCl en una celda de electrodiálisis (Valentín Perez Herranz, 2010).**

El uso de separadores es vital para garantizar una distancia mínima entre dos membranas y al mismo tiempo para que ambas no entren en contacto. Su presencia ejerce además el efecto de promotores de turbulencia (Valentín Perez Herranz, 2010).

## 2.2 Membranas de intercambio iónico

### 2.2.1 Fundamentos

En electrodiálisis el paso de corriente a través de la celda es debido al movimiento de las especies que transportan carga sometidas a un campo eléctrico. Este movimiento se produce fundamentalmente por tres mecanismos de transporte:

- Convección de volúmenes del fluido, tanto natural debida a gradientes de densidad, como forzada debida a la aplicación de energía mecánica.
- Difusión de los iones por diferencias de concentración regida por la primera Ley de Fick.
- Migración de los iones debida a la acción ejercida por el campo eléctrico.

Los términos de transporte quedan recogidos en la siguiente expresión que define el flujo de los iones (Valentín Perez Herranz, 2010).

$$N_j = C_j v - D_j \nabla C_j - z_j u_j F C_j \nabla \Phi \quad (1)$$

Correspondiendo el primer término al transporte por convección, el segundo al de difusión y el tercero al de migración, donde:

- $N_j$  corresponde a los moles por unidad de tiempo y superficie de la especie j.
- $C_j$  corresponde a la concentración de la especie j.
- $v$  es la velocidad del fluido.
- $D_j$  es el coeficiente de difusión.
- $z_j$  es la carga de la especie.
- $u_j$  corresponde a la movilidad de la especie
- $F$  es la constante de Faraday ( $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- $\nabla \Phi$  representa el gradiente de potencial eléctrico.

A través de la membrana de intercambio iónico, no obstante, el transporte de iones se da principalmente mediante el fenómeno de migración, pudiendo expresarse también de la forma:

$$N_j = t_j \cdot \frac{i}{F} \quad (2)$$

Donde  $t_j$  corresponde al número de transporte de la especie  $j$ , el cual se define como la fracción de carga que transporta cada ion respecto del total y se calcula de la siguiente manera:

$$t_j = \frac{|z_j|c_ju_j}{\sum_j |z_j|c_ju_j} \quad (3)$$

Dado que se trata de una fracción, los números de transporte de todas las especies deben sumar 1.

$$\sum_j t_j = 1 \quad (4)$$

Por lo que la densidad de corriente que atraviesa la membrana de intercambio iónico puede expresarse como:

$$i = F \sum_j z_j N_j \quad (5)$$

Las membranas de intercambio iónico actúan como separadores en la celda de electrodiálisis. Esto es necesario para evitar contacto entre los electrodos, así como para evitar reacciones no deseadas entre los productos dados en un electrodo con los del otro las cuales causan la reducción de la eficacia de corriente. No obstante, dicho separador causa la aparición de una caída de potencial, el cual pasa a formar parte del voltaje total de la celda conocida como el potencial de membrana  $U_m$ . Este además supone un coste que debe ser minimizado, razón por la cual se buscan separadores ideales (Valentín Perez Herranz, 2010).

Las características ideales de una buena membrana de intercambio iónico son:

- **Buena conductividad eléctrica:** La conductividad es la capacidad de las membranas de permitir el paso de corriente a través de ellas. Esta se debe a la presencia de iones fijos y móviles en la membrana. En los cálculos se emplea la denominada como conductividad efectiva ( $k_{eff}$ ) dado que la conductividad de la membrana es distinta a la de la disolución con los mismos iones. Cuanto mayor es la conductividad eléctrica de la membrana menor es la resistencia que esta ofrece y en consecuencia, menor es el consumo de energía eléctrica (Valentín Perez Herranz, 2010).

Esta se calcula de la forma:

$$k_{eff} = \frac{e}{R_m \cdot A_m} \quad (6)$$

Donde " $R_m$ " es la resistencia de la membrana, " $A_m$ " el área que atraviesa y " $e$ " el espesor de la membrana.

- **Alta permselectividad iónica:** Este parámetro mide la facilidad con la que los iones son capaces de atravesar la membrana en función de la polaridad de los mismos. Esta es función de los números de transporte de una especie iónica particular presente en el electrolito y del mismo ion en la membrana ( $t_j^M$ ) (Valentín Perez Herranz, 2010). Esta se denomina por la letra P y puede calcularse mediante la expresión:

$$P = \frac{t_j^M - t_j}{1 - t_j} \quad (7)$$

- **Alta estabilidad mecánica:** Las membranas deben presentar alta resistencia mecánica para poder soportar las fuerzas que son ejercidas sobre ellas en los módulos electrodiáliticos sin que se den lugar a variaciones en de sus dimensiones. Estas fuerzas son generadas principalmente por diferencias de presiones entre los compartimentos, así como en los procesos de manejo de las membranas, durante su instalación y alineación.
- **Resistente a fenómenos de ensuciamiento y envenenamiento:** Estos los principales causantes del deterioro y consecuente necesidad de reponer las membranas.

### 2.2.2 Membranas orgánicas

Las membranas orgánicas de intercambio iónico usadas en mayor medida hasta la fecha en la industria están basadas en polímeros que contienen grupos ácido o base dissociables agregados a las cadenas principales. Estas tienen su origen en la década de los sesenta gracias a la empresa Dupont, siendo inicialmente empleadas en la industria cloroalcalina (Valentín Perez Herranz, 2010).

Estas membranas pueden ser de dos tipos en función de su composición: homogéneas y heterogéneas. Las primeras están compuestas por una mezcla pura de compuestos poliméricos mientras que el segundo tipo corresponde a una mezcla de partículas coloidales depositadas sobre un elemento de soporte (Valentín Perez Herranz, 2010).

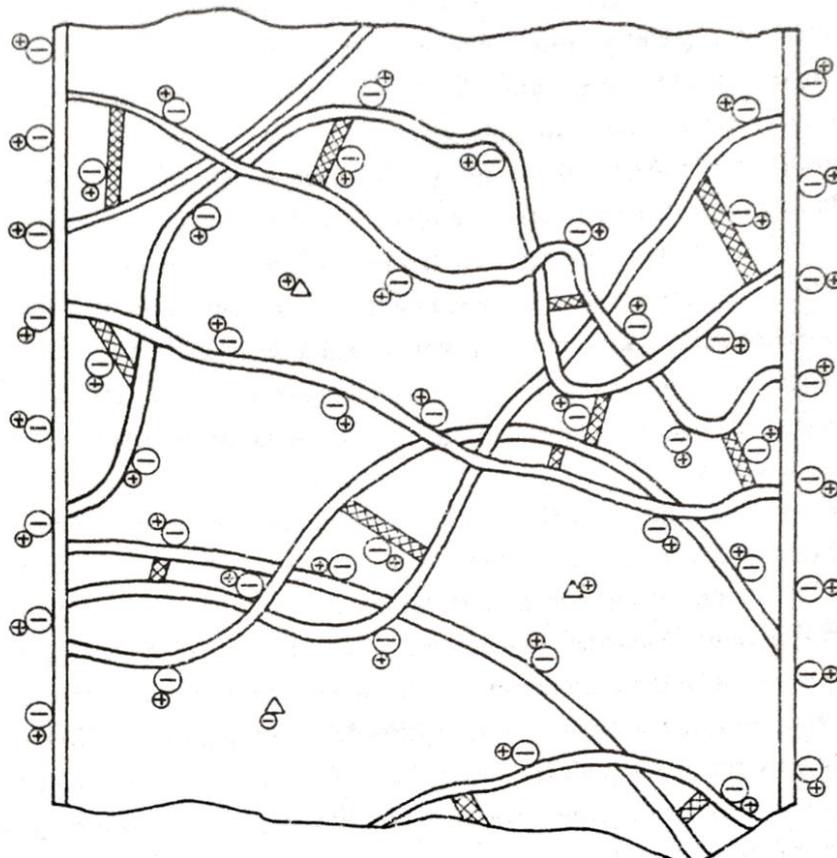
Generalmente las membranas heterogéneas suelen emplearse en menor medida que las homogéneas debido a los inconvenientes que las primeras presentan. Estos suelen ser:

1. La tendencia a aumentar el volumen por hinchamiento cuando se emplean electrolitos acuosos origina grandes tensiones en la membrana y deriva en bajas resistencias mecánicas (E. Soriano Costa, 1989).
2. Menor rendimiento de intercambio de especies por unidad de masa de material intercambiador debido a que es necesario una mayor cantidad del mismo respecto a las membranas homogéneas para garantizar continuidad a través de los caminos de transporte (E. Soriano Costa, 1989).

Además, las membranas de intercambio iónico se clasifican en función del carácter selectivo que presentan frente a la polaridad de las especies, clasificándose en catiónicas y en aniónicas.

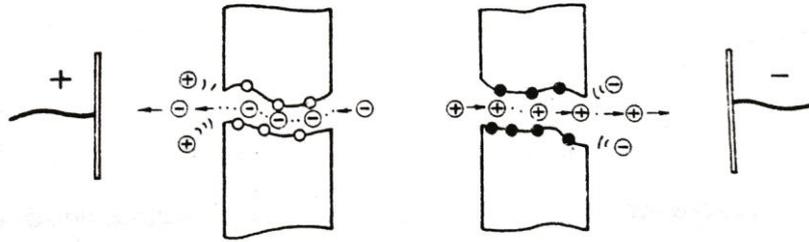
Las membranas catiónicas tienen grupos aniónicos agregados sobre la superficie los cuales se denominan contra-iones y estos están en equilibrio con los iones móviles positivos presentes en los conductos porosos de la membrana (Valentín Perez Herranz, 2010). Lo opuesto sucede en las membranas aniónicas donde el contra-ion tiene carga positiva y los iones móviles que circulan por el interior son negativos (Valentín Perez Herranz, 2010).

En la siguiente figura se puede observar la disposición de las cargas positivas y negativas sobre la superficie y en el interior de una membrana catiónica.



**Figura 2. Diagrama de una membrana catiónica. Grupos con carga negativa se fijan a las cadenas mientras que grupos móviles con carga positiva circulan por el interior de la misma (Anna Igual Muñoz, 1998).**

En las membranas catiónicas, cuando los aniones presentes en la disolución se enfrentan a los que hay sujetos a la superficie de la membrana se ven repelidos, mientras que los cationes entran desplazando a las cargas libres y migran a través de la membrana. El caso contrario se da para las membranas aniónicas. En la figura 3 se muestra de forma simplificada el proceso de transporte a través de membranas aniónicas y catiónicas.

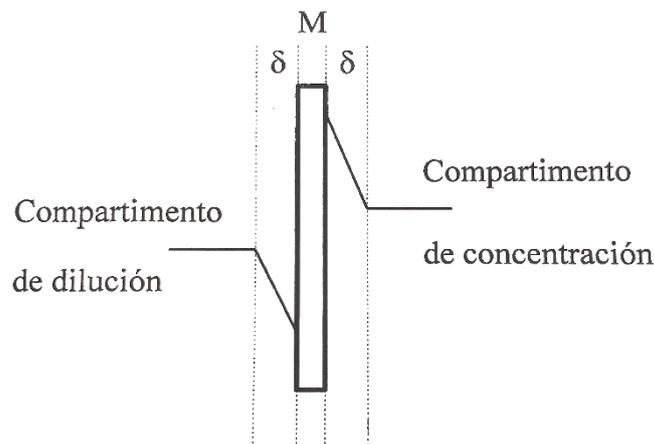


**Figura 3. Esquema del transporte de aniones y cationes a través de membranas selectivas en una celda de electrodiálisis (Anna Igual Muñoz, 1998).**

### 2.2.3 Problemas

#### *Polarización por concentración*

El factor que más condiciona la densidad de corriente que puede aplicarse es la polarización por concentración. Esta tiene lugar cuando el número de transporte de un ion a través de la membrana se hace superior al de este mismo ion en la disolución. Esto causa la aparición de gradientes de concentración en las proximidades de la membrana tal y como muestra la Figura 4.



**Figura 4. Representación de los perfiles de concentración generados en las proximidades de una membrana de intercambio iónico (Valentín Perez Herranz, 2010).**

A través de la membrana el transporte se da por migración tal y como se expuso anteriormente, no obstante, en la capa límite formada en las proximidades de la membrana se da por migración y por difusión.

Si describimos el flujo de la especie  $j$  a través de la membrana causado por la migración ( $N_{jm}^{mig}$ ), la expresión que proporciona su valor es la siguiente:

$$N_{jm}^{mig} = \frac{t_j^m}{z_j F} i \quad (8)$$

Donde  $t_j^m$  es el número de transporte de esa misma especie a través de la membrana.

Y de la misma forma describimos los flujos de migración ( $N_{jc}^{mig}$ ) y de difusión ( $N_{jc}^{dif}$ ) a través de la capa límite de espesor  $\delta$  como:

$$N_{jc}^{mig} = \frac{t_j^c}{z_j F} i \quad (9)$$

$$N_{jc}^{dif} = D_j \frac{C_j - C_{jm}}{\delta} \quad (10)$$

Donde el término  $C_j - C_{jm}$  corresponde a la diferencia entre las concentraciones de la especie  $j$  en el seno de la disolución y el interior de la membrana.

Al cumplirse para el estado estacionario que los flujos a través de la membrana y a través de la capa límite deben coincidir:

$$N_{jm}^{mig} = N_{jc}^{mig} + N_{jc}^{dif} \quad (11)$$

Entonces se puede definir la densidad de corriente como:

$$i = \frac{z_j D_j F (C_j - C_{jm})}{\delta (t_j^m - t_j^c)} \quad (12)$$

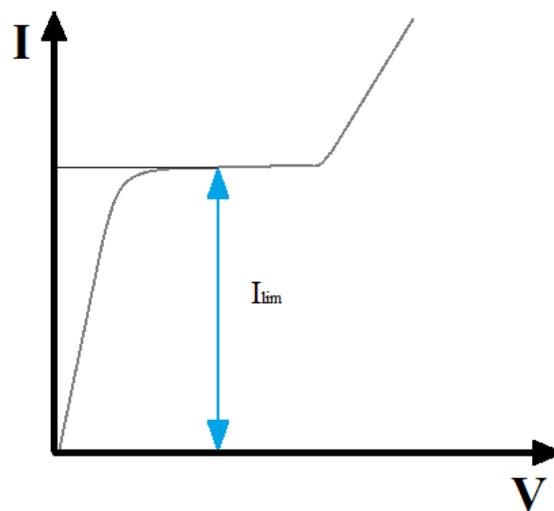
Y por lo tanto se deduce que no todos los valores de densidad de corriente pueden ser aplicados, puesto que si la concentración de la especie disminuye hasta hacerse nula en las proximidades de la membrana ( $C_{jm}$ ) se presenta un valor de densidad de corriente máximo conocido como densidad de corriente límite:

$$i_{lim} = \frac{z_j D_j F C_{jm}}{\delta (t_j^m - t_j^c)} \quad (13)$$

De sobrepasarse este valor de densidad de corriente se incrementa la resistencia eléctrica en las zonas próximas a la membrana causando un ascenso en el consumo eléctrico y un descenso en la eficiencia de la corriente aplicada sobre el proceso de electrodiálisis. Además, bajo condiciones de polarización elevadas, tiene lugar la disociación de las moléculas de agua que trae consigo cambios de pH localizados sobre las membranas, lo que causa la precipitación de especies sobre la misma reduciendo la selectividad de estas y aumentando también la resistencia.

El valor experimental de la  $i_{lim}$  puede calcularse mediante las curvas de intensidad-potencial, las cuales representan los valores de corriente cuando se establece una diferencia de potencial a través de la celda de electrodiálisis.

Tal y como puede observarse en la Figura 5, inicialmente la intensidad de corriente experimenta un crecimiento rápido frente a pequeños aumentos de la diferencia de potencial aplicada. Este crecimiento está relacionado directamente con la resistencia que ofrece la membrana al paso de corriente. Seguidamente, la resistencia aparente de la etapa aumenta de forma considerable hasta que se alcanza un punto donde cambios grandes de potencial tienen mínimo efecto sobre los valores de intensidad, lo cual queda representado en la curva por un plateau a partir del cual puede obtenerse el valor de intensidad límite tal y como se muestra en la Figura 5. Posteriormente, la corriente experimenta un cambio de tendencia generando un punto de inflexión a partir del cual entran en juego otros mecanismos causantes del aumento de la intensidad de corriente como son, por ejemplo, el transporte de iones procedentes de la disociación del agua.

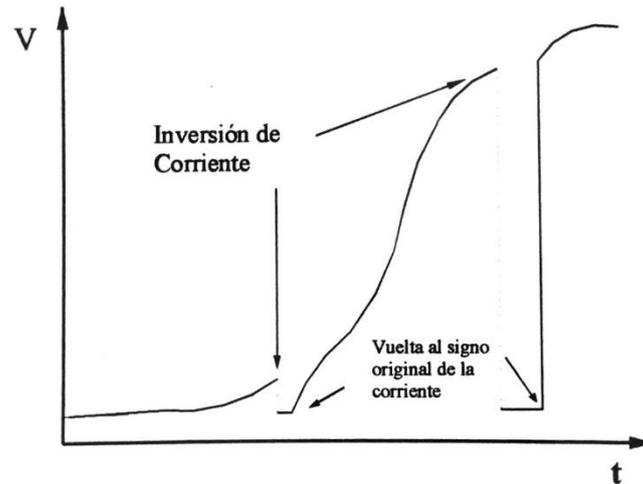


**Figura 5. Representación de una curva de intensidad-potencial característica de una membrana de intercambio iónico mostrándose el valor correspondiente a la  $I_{lim}$  (Anna Igual Muñoz, 1998).**

#### *Ensuciamiento (fouling)*

Este es uno de los problemas que más afectan a las membranas de intercambio iónico. Esta causado por la precipitación de compuestos coloidales sobre la superficie porosa de la membrana. El agravante es que se trata de un proceso autocatalizado por la formación de cationes  $H^+$ . Estos se unen a grandes iones orgánicos (negativos) que pueden estar en forma de impurezas y forman un conjunto torta-membrana que se deposita sobre esta última. Esto aumenta la resistencia de la membrana y el consumo de energía y disminuye la permselectividad de esta.

Para solucionar este problema se debe invertir el sentido de circulación de la corriente. Esto hace que los compuestos depositados se desprendan de la misma. El proceso se muestra en la Figura 6.



**Figura 6. Representación gráfica del efecto de la inversión de la corriente sobre la caída de potencial de una membrana aniónica (Anna Igual Muñoz, 1998).**

El aumento inicial de la tensión desaparece cuando se invierte la corriente y se mantiene en los mismos valores bajos hasta que comienza de nuevo a darse el fenómeno de fouling en la cara opuesta de la membrana. Una vez esto sucede, invertir de nuevo el sentido de la corriente, dejándola en su sentido original, provoca un descenso inmediato del potencial que seguidamente vuelve al último valor de potencial con la corriente invertida.

#### *Envenenamiento (poisoning)*

Este fenómeno corresponde a la formación de una capa denominada “jabonosa” (debido que no procede de la disociación del agua) sobre la superficie de la membrana. Esta presenta una permselectividad muy baja y de la misma manera que en el fenómeno de ensuciamiento, causa el aumento de la resistencia de la membrana y la drástica disminución de la permselectividad.

Esto se debe a que iones de movilidad reducida se adsorben sobre los contra-iones situados en la superficie de la membrana.

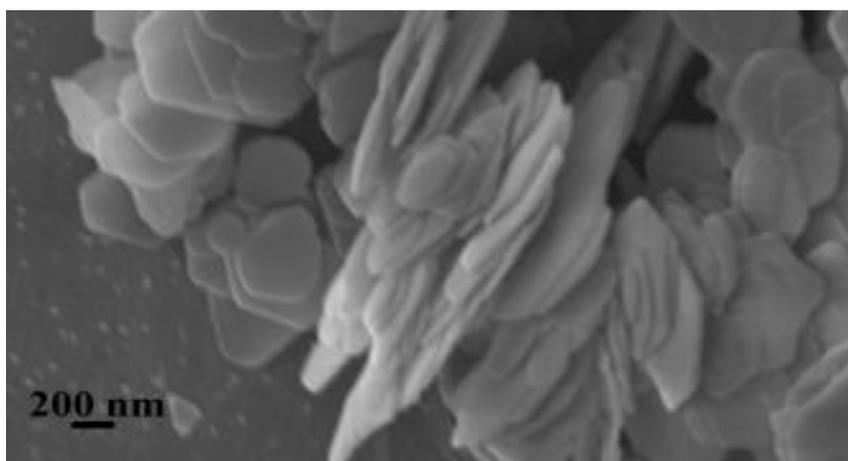
### 2.3 Membranas cerámicas

No obstante, el mayor de los problemas a los que se enfrentan las membranas de intercambio iónico poliméricas es su baja resistencia química frente a medios altamente ácidos, oxidantes y radiactivos. Esto implica que las membranas poliméricas deben reponerse de forma relativamente frecuente, lo que se traduce en grandes costes de inversión (M.C. Martí-Calatayud, 2012). Es este el motivo por el cual las membranas cerámicas suponen una alternativa de gran interés.

Sintetizadas a partir de materiales relativamente baratos como son la alúmina y el caolín, los cuales además poseen una gran resistencia a medios ácidos, estas membranas representan una menor inversión económica. Además en ellas se consigue una microestructura porosa que garantiza la continuidad eléctrica dentro de la celda de electrodiálisis además de proporcionar también buenas propiedades de resistencia mecánica (M.C. Martí-Calatayud, 2012).

La capacidad de intercambiar iones viene proporcionada por la presencia de intercambiadores inorgánicos depositados sobre la superficie y los poros de la membrana cerámica mediante precipitación de los mismos. Estos compuestos son en general sales ácidas de metales tetravalentes como son el circonio, el cerio, el titanio o el torio. En particular estos metales en forma de fosfatos han probado ser muy efectivos en la separación de metales pesados (Xiao Du, 2016).

Ejemplos ampliamente estudiados en numerosas ocasiones son el hidrofosfato de circonio (ZHP) o el dióxido de circonio hidratado (HZD). El ZHP tiene una estructura en forma de láminas similar a la mostrada en la Figura 7, con dos protones orientados hacia el espacio intersticial por cada anión de  $Zr(PO_4)_2$ . Estos protones son los que se intercambian por los cationes de la capa límite transportándolos a través de la membrana, dotando así a las membranas con la capacidad de intercambiar especies catiónicas de forma selectiva (M.C. Martí-Calatayud, 2012).



*Figura 7. Imagen SEM de la estructura de  $\alpha$ -ZrP (Lei Wang, 2012).*

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

El ZHP se ha demostrado un intercambiador de cationes poco efectivo en medios muy ácidos debido a la presencia de grupos  $(-O)_2PO_2H$  y  $-OPO_3H_2$  aunque alcanza su capacidad máxima de intercambio en disoluciones de trabajo con pH neutro. Por otra parte, el HZD cuando trabaja en disoluciones ácidas actúa como un buen intercambiador aniónico y también catiónico cuando lo hace en medio básico siguiendo los mecanismos mostrados a continuación (Yuliya Dzyazko, 2015):

Para medio ácido:



Para medio básico:



Como se ha mencionado anteriormente, la composición base de la membrana cerámica consta de alúmina y caolín. Pero para proporcionar la estructura microporosa es necesaria la utilización de un compuesto formador de poros. Para las membranas estudiadas en el presente TFG se empleó almidón con tal finalidad.

El resultado del proceso de fabricación de las membranas proporciona una estructura cerámica microporosa capaz de permitir el paso de los iones en disolución y que ofrece un gran volumen de poros sobre los que depositar el agente intercambiador (M.C. Martí-Calatayud, 2012).

En el caso concreto de estudio de este TFG, este compuesto es el fosfato de cerio, un intercambiador inorgánico relativamente poco estudiado frente a los fosfatos de circonio que han sido ampliamente analizados y de los cuales se han corroborado sus propiedades como componente válido para el funcionamiento de membranas de intercambio iónico cerámicas

El hecho de añadir almidón tiene como efecto el aumento de la porosidad y consecuentemente, la reducción de la densidad de la membrana inicial (M. Lorente-Ayza, 2015). El uso de almidones con un menor diámetro de poro medio tiene como consecuencia la generación de un mayor número de poros, pero la reducción del tamaño de los mismos causando que no se lleguen a formar interconexiones de forma tan abundante como cuando se emplean almidones de mayor diámetro (M. Lorente-Ayza, 2015).

Cuando el porcentaje de almidón añadido a la mezcla de materiales es bajo también sucede el caso de que no se dan interconexiones entre los poros y por lo tanto a la hora de impregnar el soporte con el fosfato de cerio la cantidad de masa depositada es mucho menor que con porcentajes del 20% de almidón o más. Esta característica viene dada por el parámetro  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{m \text{ de fosfato de cerio depositado}}{\text{masa de soporte}} \quad (14)$$

El tipo de estructura porosa que se forme juega un gran papel a la hora de llevar a cabo la deposición de los intercambiadores. Por ejemplo, el intercambiador dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ) usado para la síntesis de membranas cerámicas aniónicas tiende a depositarse en mayor medida en poros de mayor tamaño formando agregados que al mismo tiempo que aumentan

la capacidad de intercambio iónico, pueden causar el aumento de la tortuosidad en los poros si se deposita un elevado exceso de material dificultando el paso de las especies iónicas. Por otro lado, el fosfato de zirconio empleado para la síntesis de membranas cerámicas catiónicas, y con el cual guarda grandes similitudes el fosfato de cerio estudiado en el presente TFG, se ha comprobado que tiende a depositarse de manera uniforme sobre la membrana; lo que beneficiaría una estructura que ofrezca una mayor superficie disponible sobre la que depositarlo (M. C. Martí-Calatayud, 2015). Por lo tanto, el tipo y cantidad de almidón empleado en la síntesis de membranas cerámicas son dos parámetros vitales a tener en cuenta en función del tipo de agente intercambiado con el que se desee trabajar, ya que pueden proporcionar diferentes configuraciones al elemento microporoso.

## 2.4 Aplicaciones de la electrodiálisis

Los procesos electrodiálíticos cuentan con numerosas aplicaciones en todo tipo de industrias gracias a que suelen estar conformados por sistemas compactos que no requieren grandes espacios para su implementación. Tienen un mantenimiento relativamente sencillo donde uno de los costes principales procede de la necesidad de recambio de membranas. Además, la electrodiálisis presenta la gran ventaja de que no se generan subproductos no deseados. Finalmente, el rendimiento de estos procesos es elevado, lo que los hace una opción viable en gran número de aplicaciones.

### 2.4.1 Desalación de aguas salobres

Esta es una de las aplicaciones con mayor interés debido a la imperiosa necesidad de desarrollar nuevas fuentes de obtención de agua potable. Esta compete en este campo con aplicaciones como la ósmosis inversa y la evaporación con las cuales difiere principalmente en el tipo de fuerza impulsora. Aunque el uso de la electrodiálisis resulta actualmente más económico cuando se aplica a aguas con baja salinidad (concentraciones inferiores a 5000 ppm) (Anna Igual Muñoz, 1998).

El proceso consiste en la separación de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  presentes en agua salobre en compartimentos de concentración mediante el uso de membranas catiónicas y aniónicas dispuestas alternativamente tal y como se muestra en la Figura 8. El resultado de este procedimiento es la obtención de un efluente desmineralizado y otro concentrado hasta valores del 20% en exceso (Anna Igual Muñoz, 1998).

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

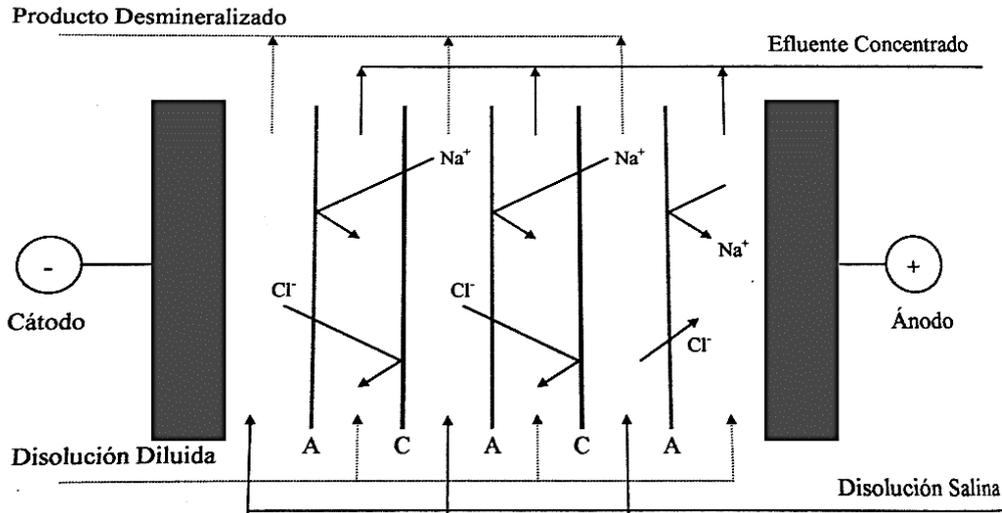


Figura 8. Esquema de una celda de desalación de agua salobre compuesta por membranas aniónicas (A) y catiónicas (C) dispuestas alternativamente entre dos electrodos (Anna Igual Muñoz, 1998).

2.4.2 Recuperación de sales metálicas

Las aguas de lavado procedentes de los baños de galvanizado pueden tratarse mediante celdas de electrodiálisis para eliminar los metales disueltos en ellas (Yuliya Dzyazko, 2015) así como otros compuestos iónicos como el ácido bórico, llegando hasta valores de recuperación del 90%. El agua saliente resultante de este proceso se encuentra en condiciones para ser recirculada a los baños de galvanizado.

En las Figuras 9 y 10 se muestran ejemplos de aplicaciones de regeneración de baños de curtido para la recuperación de cromo, así como el esquema de funcionamiento del reciclado de níquel y ácido bórico.

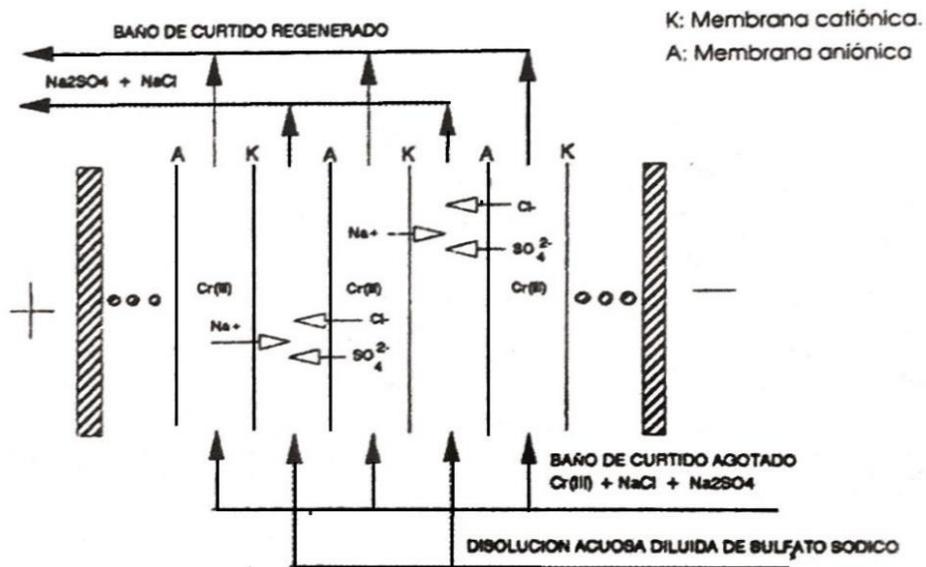
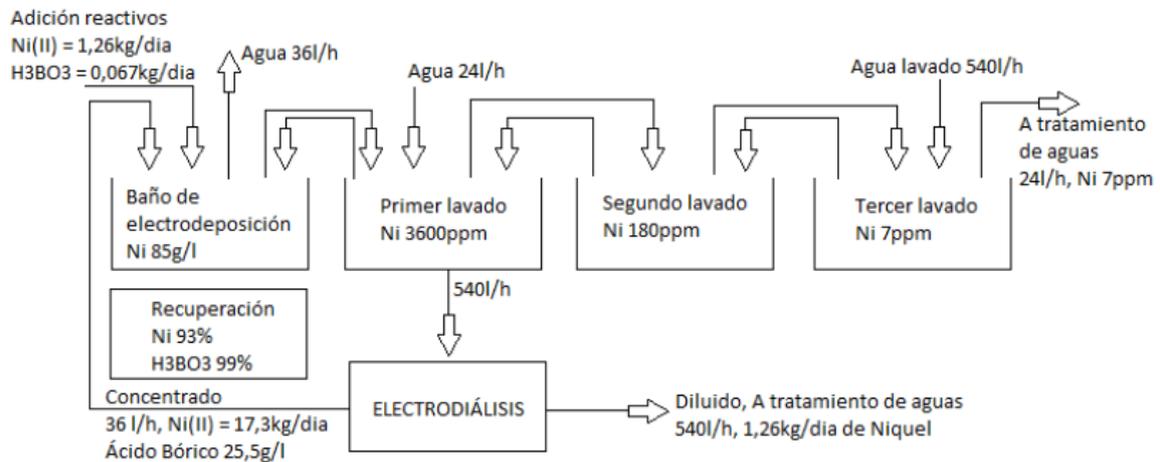


Figura 9. Regeneración de baños de curtido agotados mediante el uso de celdas de electrodiálisis (Valentín Perez Herranz, 2010).

En el caso particular mostrado en la Figura 10 se observa como el efluente procedente del baño de curtido agotado se recupera separando las sales cloruro sódico y sulfato sódico del cromo (III).



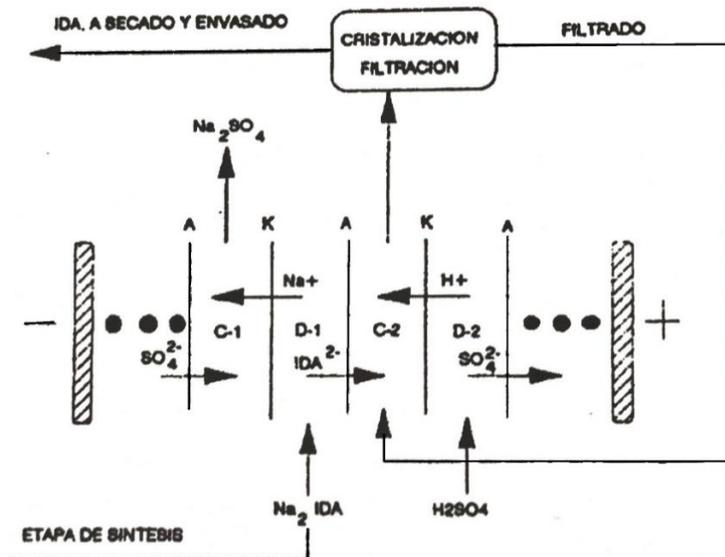
**Figura 10. Diagrama de flujo de una planta de niquelado incorporando la electrodiálisis con membranas selectivas para la recuperación de níquel y ácido bórico** (Valentín Perez Herranz, 2010).

En la figura 10 se muestra la incorporación de la electrodiálisis como operación unitaria dentro de una planta de niquelado con la finalidad de recuperar y reutilizar el Níquel y el ácido bórico.

#### 2.4.3 Purificación de ácidos orgánicos y aminoácidos

Mediante una electrodiálisis de cuatro compartimentos se pueden aislar y purificar ácidos orgánicos como el ácido iminodiacético, tal y como se muestra en la Figura 11. De esta forma se evitan los problemas asociados al método tradicional de separación de estos compuestos que suelen encontrarse en forma de sales sódicas en el licor de reacción (Valentín Perez Herranz, 2010).

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS



**Figura 11. Esquema de purificación de ácido iminodiacético mediante electrodiálisis con membranas aniónicas (A) y catiónicas (K) (Valentín Perez Herranz, 2010).**

#### 2.4.4 Aplicaciones de la electrodiálisis en la industria alimentaria y farmacéutica.

La electrodiálisis en estas dos industrias presenta numerosas aplicaciones posibles. Una de las más comunes es la desmineralización del suero destinado a la fabricación de quesos, necesaria para reducir el gran contenido en sales que presenta, concediéndole una composición tal que lo hace perfecto para el consumo.

Otras aplicaciones dentro de la industria de los alimentos son:

- La acidificación de la leche tal y como se muestra en la Figura 12.
- La desalación de la lactosa.
- La eliminación del ácido tartárico del vino.
- Tratamiento de zumos

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

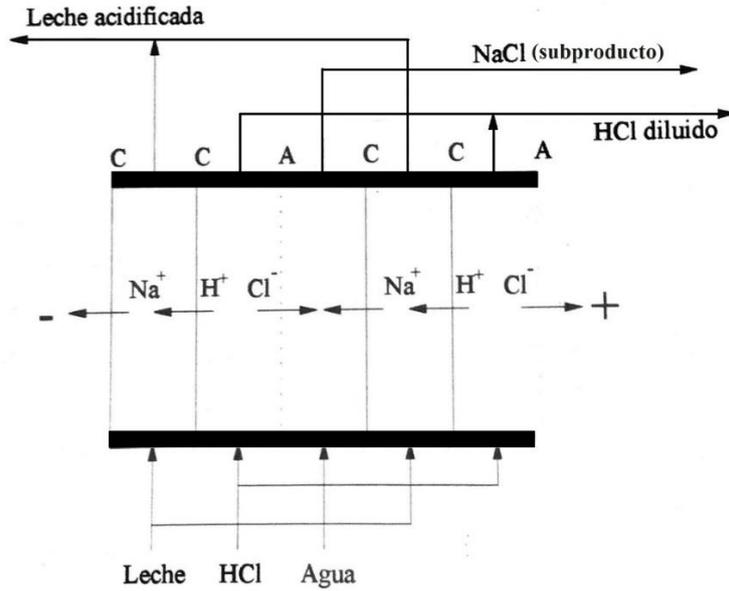


Figura 12. Esquema de un proceso de acidificación de la leche mediante electrodiálisis y el uso de una disolución de ácido clorhídrico (Anna Igual Muñoz, 1998).

En la industria farmacéutica, a escala de laboratorio, la electrodiálisis puede ser una opción viable frente a las extracciones usando disolventes para la obtención de agentes activos. Cuando se debe bajar el contenido en sales de disoluciones que contienen dichos compuestos, o cuando se pretende separar aminoácidos o ácidos orgánicos, la electrodiálisis es una candidata idónea para la obtención de productos de alta calidad con unos costes relativamente bajos.

Para la separación de un aminoácido o intermedio farmacéutico puede hacerse uso de la disposición de membranas catiónicas y aniónicas mostradas en la Figura 13.

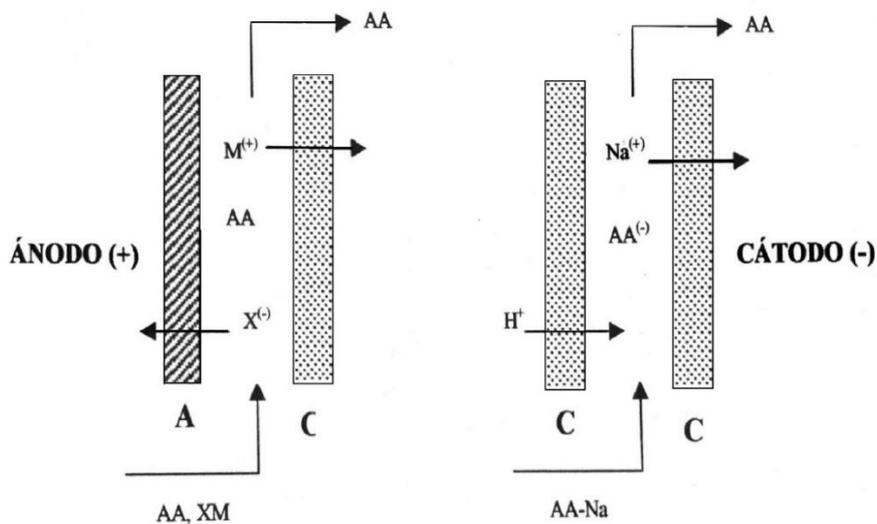


Figura 13. Proceso de aislamiento de un aminoácido (AA) mediante electrodiálisis (Anna Igual Muñoz, 1998).

#### 2.4.5 Aplicaciones con membranas bipolares

Las membranas bipolares son el resultado de combinar una membrana catiónica con una aniónica separadas ambas por un espacio por el que circula agua mediante difusión. Al aplicar la diferencia de potencial estas moléculas de agua se disocian atravesando los iones  $H^+$  la membrana catiónica y los aniones  $OH^-$  la aniónica. De esta forma, puede usarse una membrana bipolar para obtener la forma ácida y básica de las sales que se hagan pasar en disolución acuosa por los conductos de entrada. Este procedimiento se muestra en la Figura 14, donde se representa la obtención de sosa y ácido sulfúrico a partir de sulfato sódico.

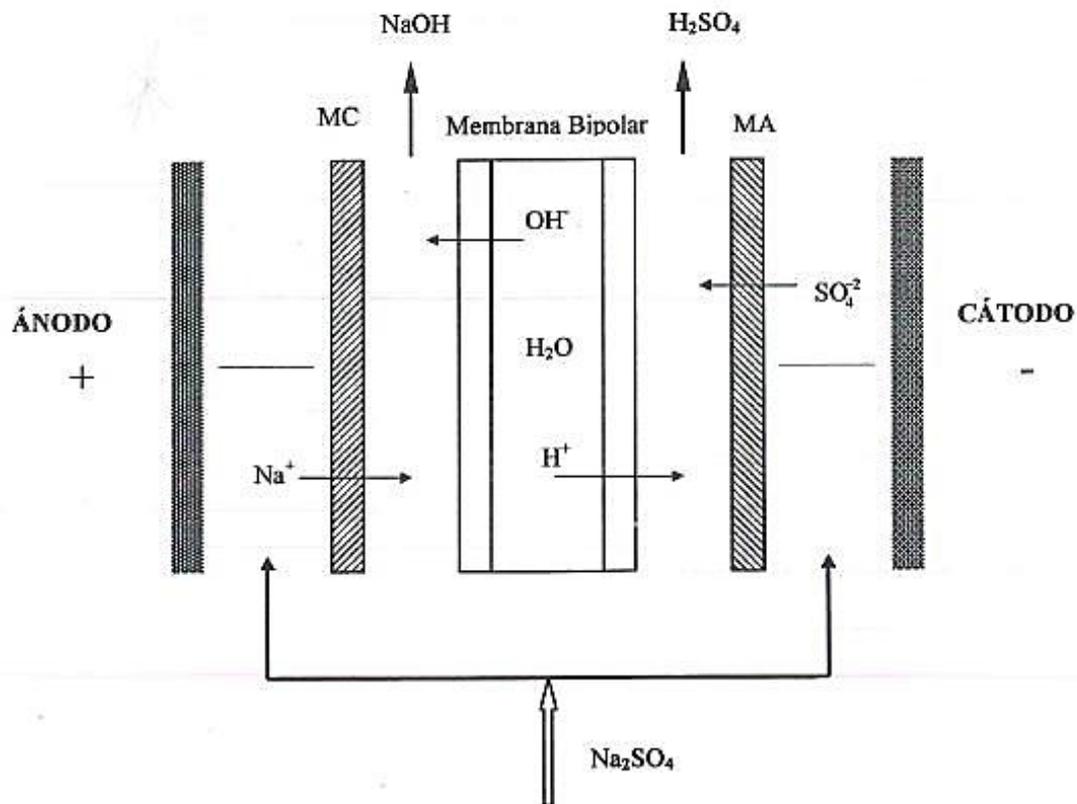


Figura 14. Esquema de funcionamiento de una membrana bipolar (Valentín Perez Herranz, 2010).

#### 2.4.6 Producción de agua ultrapura

Usada en la industria de los semiconductores, el agua ultrapura se consigue mediante la combinación de resinas de intercambio y celdas de electrodiálisis convencionales, tal y como se muestra en la Figura 15. El papel de las resinas de intercambio consiste en atrapar los iones presentes en la corriente de agua, mientras que estos iones son eliminados continuamente gracias al potencial aplicado a través de la celda con lo que se consigue agua altamente desionizada

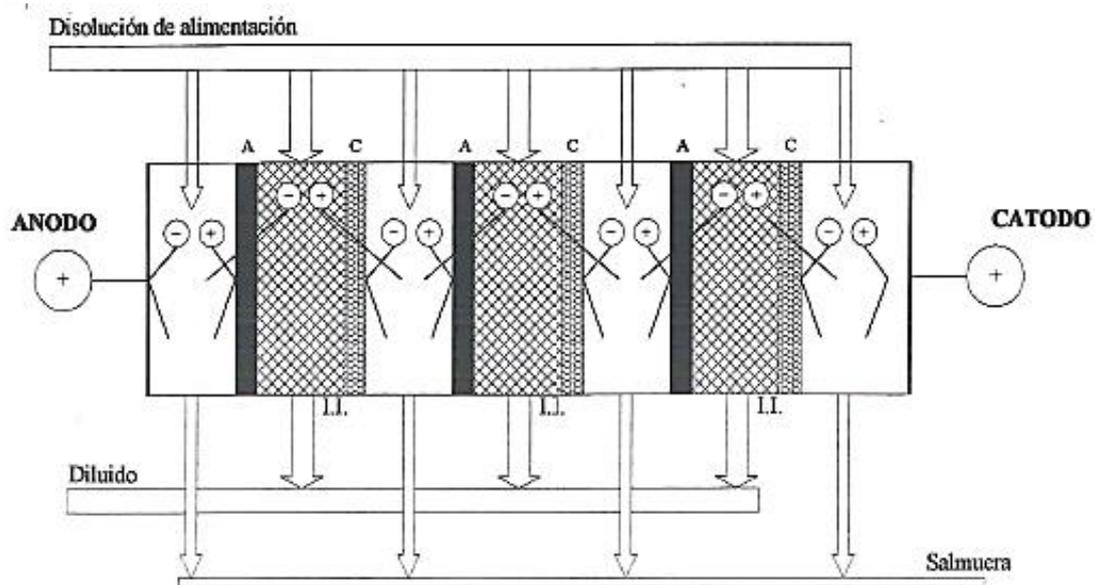


Figura 15. Representación gráfica de un proceso electrodiálítico de producción de agua ultrapura.

## CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se explican los fundamentos teóricos de las técnicas empleadas a lo largo del presente Trabajo de Fin de Grado para el estudio de las membranas cerámicas dopadas con fosfato de cerio.

### 3.1 Técnicas de caracterización estructural

#### 3.1.1 Porosimetría por intrusión de mercurio

La porosimetría de mercurio es la herramienta clave para poder conocer la estructura de las membranas sintetizadas. Esta permite recopilar datos sobre la porosidad de las mismas, proporcionando información acerca del volumen total de poros, así como de la distribución de tamaños de los mismos.

Esta técnica vio la luz por primera vez en la década de 1940. Está basada en los fenómenos de capilaridad que ciertos líquidos, caracterizados por no mojar los sólidos con los que entran en contacto, experimentan. La infiltración del Hg en las cavidades de un sólido poroso no sucede de forma espontánea, por lo que se requiere una cierta presión ( $P$ ) inversamente proporcional al radio de los poros ( $r$ ). Esto queda recogido en la expresión siguiente (Rodríguez, 2002).

$$r = P \cdot 2 \sigma \cos \alpha \quad (15)$$

Donde:

- $\sigma$  representa la tensión superficial del mercurio
- $\alpha$  representa el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido

La técnica consiste en la aplicación de presión sobre mercurio para conseguir su intrusión y así poder registrar el volumen de líquido que el cuerpo sólido absorbe. Dada la relación entre la presión necesaria y el radio de la cavidad que establece la ecuación 15, para cada intervalo de presiones de trabajo, el volumen de mercurio absorbido es una medida directa del volumen de poros del sólido con un tamaño de acceso determinado (Rodríguez, 2002).

La porosimetría de intrusión de mercurio es una técnica rápida de llevar a cabo, versátil en sus aplicaciones y que proporciona información vital sobre la distribución de los poros que componen la estructura de las membranas cerámicas de este TFG.

## 3.2 Técnicas de caracterización electroquímica

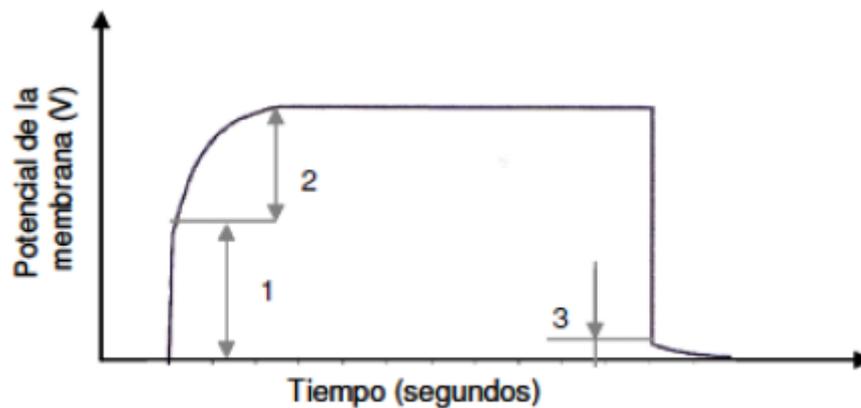
### 3.2.1 Cronopotenciometrías

La cronopotenciometría es una técnica electroquímica que mide la variación del potencial de membrana con el tiempo cuando se hace pasar una intensidad de corriente a través del sistema de membranas de forma que proporciona información sobre la concentración en la interfase entre una disolución y un electrodo o un electrolito sólido. Esta técnica presenta especial utilidad a la hora de estudiar adsorciones y fenómenos de transporte (Jae-Hwan Choi, 2001).

La forma del cronopotenciograma varía en función de la intensidad aplicada. El análisis de la misma proporciona información acerca de las propiedades de selectividad y heterogeneidad de las membranas bajo distintas condiciones conocidas. También es una herramienta útil para monitorizar la aparición de fenómenos perjudiciales como el *fouling* o el *poisoning* de las membranas causados por incrustaciones de depósitos minerales. Además, aporta datos esclarecedores sobre la contribución de la conductividad de la superficie heterogénea a la transferencia de iones.

Para un pulso de intensidad impuesto la forma habitual del cronopotenciograma puede ser:

- Cuando se trabaja a densidades de corriente por debajo de la límite (Figura 16):

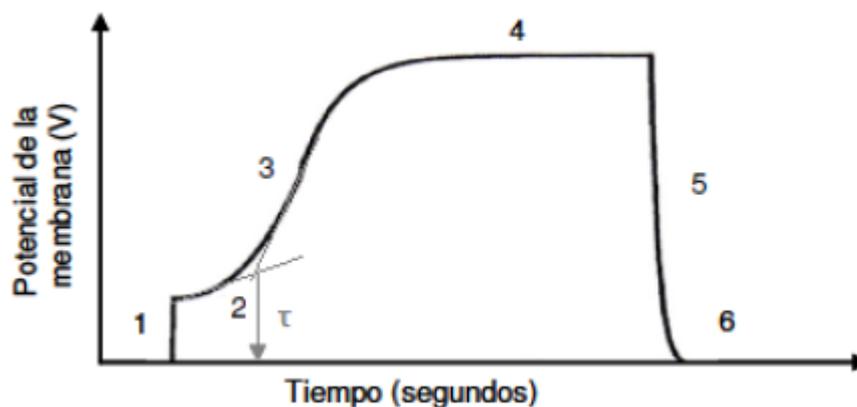


**Figura 16. Representación gráfica de un Cronopotenciograma a intensidades de trabajo por debajo de la  $i$  límite.**

- i. Lo primero que se observa en el cronopotenciograma es un aumento instantáneo del potencial nada más aplicar la corriente, el cual corresponde a la resistencia óhmica (Zona 1). En esta zona la conductividad de la membrana permanece constante, del mismo modo que la caída óhmica a través de esta debido a las elevadas concentraciones en sitios fijos de la membrana, las cuales dan lugar a un gradiente de concentraciones en el seno de la misma.
- ii. Posteriormente el potencial alcanza unos valores relativamente constantes pudiendo evaluarse la sobretensión total (Zona 2).
- iii. En la última zona visible (Zona 3) cesa el paso de corriente, pudiéndose determinar la sobretensión de concentración.

Si a un sistema compuesto por dos disoluciones separadas por membranas de intercambio iónico selectivas se le aplica una densidad de corriente eléctrica superior a la límite, se forman gradientes de concentración en las proximidades de las membranas debido al fenómeno conocido como polarización por concentración (J.J. Krol, 1999).

- Cuando se trabaja a intensidades superiores a la intensidad límite, se obtiene un cronopotenciograma como el de la Figura 17, en el que se distinguen las siguientes zonas:



**Figura 17. Representación gráfica de un Cronopotenciograma a intensidades de trabajo por encima de la  $i$  límite.**

- i. De nuevo al hacer pasar la corriente, primero se produce un aumento instantáneo del potencial debido a la resistencia óhmica (Zona 1). Este sobrepotencial se denomina sobrepotencial óhmico.

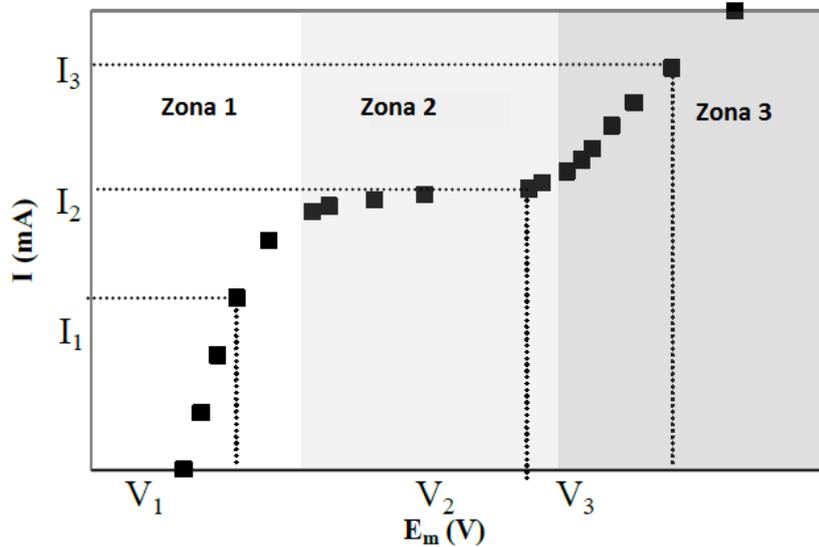
- ii. En la Zona 2 el potencial experimenta un ligero aumento a causa de pequeños gradientes de concentración.
- iii. En la Zona 3 el potencial crece rápidamente debido al fenómeno de polarización por concentración que tiene como consecuencia la disminución de la concentración del ion en las zonas cercanas a la membrana. El momento en el cual se da dicho incremento se conoce como tiempo de transición y se denomina por la letra  $\tau$ .
- iv. Tras el punto de inflexión de la curva, comienzan a darse otros fenómenos de transporte a través de la membrana, como el de los protones e hidroxilos de gran movilidad procedentes de la disociación del agua. Debido a esto, la caída de potencial disminuye hasta alcanzar un valor estable (estacionario).
- v. Al interrumpir el suministro de corriente, el potencial desciende inmediatamente hasta valores cercanos a los iniciales.
- vi. En esta zona se dan los fenómenos de relajación del sistema. Estos pueden estar condicionados por la aparición del sobrepotencial de concentración originado por el fenómeno de polarización por concentración. En el caso de que sustancias llegasen a precipitar sobre la superficie de la membrana, se observaría la aparición de un valor de potencial que gradualmente disminuiría prolongando el tiempo de disminución de este.

### 3.2.2 Curvas de polarización

Las curvas de intensidad-potencial se obtienen a partir de los datos del estado estacionario proporcionados por las cronopotenciometrías (Figura 17 zona 4) y constituyen una herramienta fundamental para la determinación experimental de la densidad de corriente límite.

Este valor corresponde a la máxima intensidad aplicable antes de que comience a verse afectada la eficacia del proceso y depende de la distribución de concentraciones a través de la capa límite de difusión entre la interfase de la membrana y la disolución. Cuando se trabaja por encima de este valor, varios efectos comienzan a darse: aumenta la resistencia eléctrica, tiene lugar la disociación de las moléculas de agua originando cambios de pH en las zonas próximas a la membrana y como consecuencia se da la precipitación de hidróxidos metálicos sobre la superficie de las mismas. (Valentín Perez Herranz, 2010)

Las curvas de intensidad-potencial se caracterizan por tener la forma mostrada en la Figura 18 y en ellas pueden diferenciarse tres zonas características:



**Figura 18. Curvas de intensidad-potencial.**

- i. Zona 1. Denominada zona Óhmica debido al comportamiento lineal de la intensidad con el potencial de membrana para valores bajos de intensidad y potencial. La resistencia de la membrana viene dada por la inversa de la pendiente de esta recta (Valentín Perez Herranz, 2010).
- ii. Zona 2. En esta zona se ha alcanzado la intensidad límite, la cual puede calcularse gráficamente en el punto de corte de las pendientes correspondientes a la zona 1 y la zona 2. Tiene lugar una caída significativa en el ratio de aumento del potencial llegando a mantenerse constante y dando forma de meseta a la curva (Valentín Perez Herranz, 2010).
- iii. Zona 3. Cuando la intensidad límite es superada, la curva vuelve a tomar la forma de una recta de pendiente creciente dado que otros mecanismos de transporte iónico cobran importancia. Estos corresponden al transporte de iones  $H^+$  y  $OH^-$  generados tras la disociación del agua (Valentín Perez Herranz, 2010).

### 3.2.3 Capacidad de intercambio iónico

Este es uno de los parámetros clave empleados para demostrar la viabilidad del fosfato de cerio como componente intercambiador ya que la capacidad de intercambio iónico (IEC) de una membrana es una medida de la facilidad con la que la membrana adsorbe iones del electrolito y los cede a otro electrolito.

Esta puede calcularse como la relación entre la masa de iones absorbidos y la masa de membrana seca como se muestra en la ecuación:

$$IEC = \frac{m_{ión\ ab.}}{m_{membrana}} \quad (16)$$

## CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se explica el procedimiento seguido en el laboratorio para la realización de las distintas experiencias y la consecuente obtención de los datos experimentales.

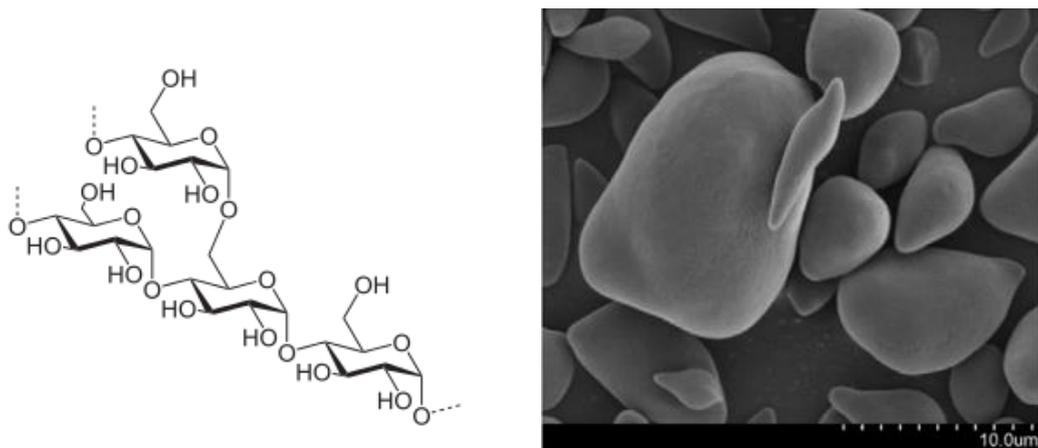
### 4.1 Fabricación de las membranas cerámicas

Los soportes están sintetizados a partir de una mezcla de 50% de alúmina, 50% de caolín y un 20% en peso de almidón aproximadamente; utilizando disolventes como la acetona para homogeneizar las materias primas. Una vez mezclados, se secan bajo lámparas de infrarojos hasta alcanzar el porcentaje adecuado de humedad (4 kg de H<sub>2</sub>O por cada 100 de sólido seco). Posteriormente se da la forma cilíndrica a las membranas mediante prensado en seco a presiones de 400 kg cm<sup>-2</sup>.

Los soportes se someten a un ciclo termal a altas temperaturas en un horno eléctrico para oxidar y eliminar el almidón, el cual arde a temperaturas próximas a los 500°C (M. Lorente-Ayza, 2015).

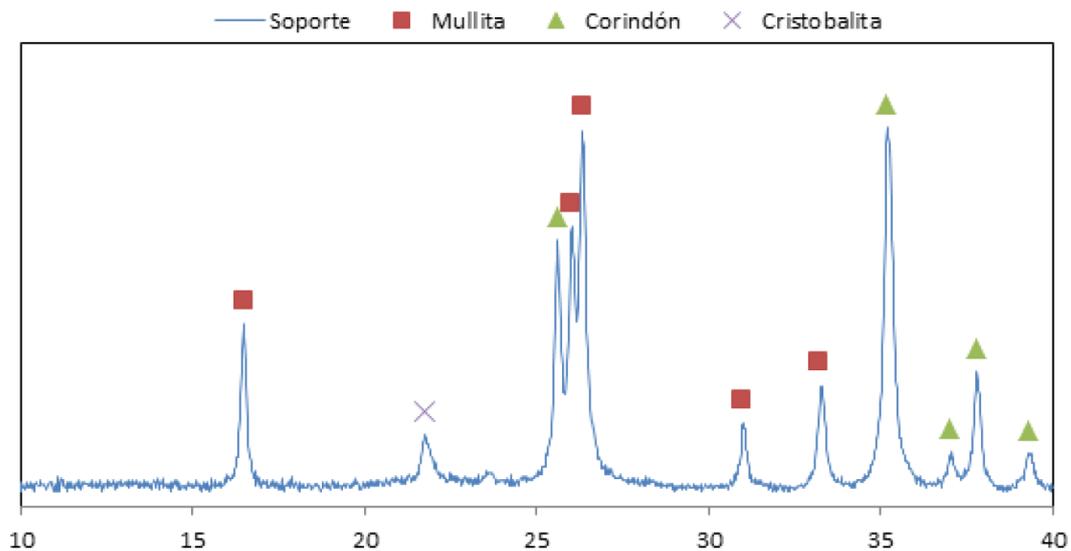
Es imperativo que se añada la proporción justa de almidón, así como controlar el tipo de almidón que se emplea, para que se consiga el soporte cerámico deseado. Dado que este tiene efectos sobre el resultado final de la membrana cerámica.

El almidón es un polisacárido compuesto por la combinación de dos, la amilosa y la amilopectina, y que adquiere la forma macromolecular de glóbulos de tamaño irregular tal y como se muestran en la Figura 20. Este es el componente principal de reserva de energía de los vegetales y por lo tanto es un material abundante y barato de conseguir.



**Figura 19.** A la izquierda se muestra la estructura interna del almidón. A la Derecha se muestran los gránulos globulares del almidón de castaña en una imagen SEM (Shujun Wang, 2016).

La Figura 19 muestra la composición de los soportes cerámicos obtenidos.



**Figura 20. Difractograma del soporte cerámico**

Como se observa en la figura anterior, estos soportes consisten principalmente de las fases corindón y mullita con presencia en menor medida de cristobalita.

La eliminación del almidón deja tras de sí una estructura microporosa interconectada sobre la cual se deposita el fosfato de cerio por precipitación directa. Después las membranas son lavadas con agua destilada y secadas. Finalmente son sometidas a un último tratamiento térmico a temperaturas de 100, 200, 300 y 400 °C para ambas series de membranas, aspecto clave en torno al cual gira el estudio.

## 4.2 Cronopotenciometrías y curvas de polarización

El estudio cronopotenciométrico se ha llevado a cabo empleando una disolución de NaCl 0,01 M a temperatura ambiente y sin agitación.

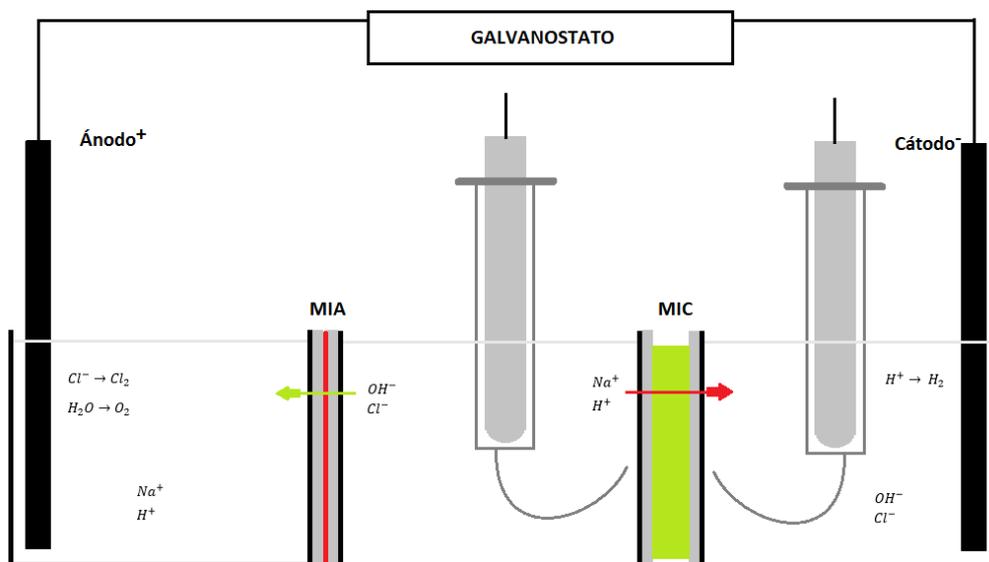
### 4.2.1 Preparación y limpieza de las membranas

Previamente a cada ensayo cronopotenciométrico las membranas deben haber pasado por un proceso de equilibrado. La realización de este se lleva a cabo sumergiendo las membranas en la misma disolución que posteriormente será usada y dejándolas en agitación durante 24 horas.

Una vez haya concluido la cronopotenciometría, las membranas se limpian sumergiéndolas en agua destilada durante varios días durante los cuales el agua se cambia periódicamente. Posteriormente son secadas a temperatura ambiente.

#### 4.2.2 Montaje experimental

A continuación, se muestra un diagrama del montaje experimental usado en las medidas cronopotenciométricas.



**Figura 21** Representación del montaje experimental compuesto por tres compartimentos.

Tres compartimentos se unen mediante tornillos colocando entre el compartimento anódico y el central la membrana aniónica, y entre el central y el catiónico la membrana cerámica cargada. Para proteger la integridad de las membranas, garantizar el correcto funcionamiento del montaje y establecer un área efectiva de la membrana de estudio de 3,52 cm<sup>2</sup> las membranas se colocan entre dos protecciones de silicona representadas por láminas grises en la Figura.

En los compartimentos anódico y catódico se sitúan los electrodos de trabajo, que son dos barras de grafito. Estos están conectados a un potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 20) que permite imponer los valores de corriente necesarios para las cronopotenciometrías.

Los electrodos de trabajo, que son dos barras de grafito, se colocan uno en cada extremo del montaje. A través de estos electrodos se imponen los diferentes valores de intensidades de corriente durante los ensayos mediante un potenciostato/galvanostato (Autolab, PGSTAT 20). El potenciostato/galvanostato se conecta a un sistema de adquisición de datos para registrar los resultados obtenidos, es decir, para registrar la caída de potencial a través de la membrana.

A ambos lados de la membrana catiónica de estudio se colocan los electrodos de referencia de Ag/AgCl. Estos se introducen en sendos capilares Habern-Luggin inmersos en la misma disolución de NaCl de trabajo. Estos se colocan cuidadosamente para que no alcancen

a tocar la membrana, pero permaneciendo lo más cerca posible de la misma. La forma característica de estos capilares ofrece la posibilidad de medir la caída de potencial de membrana ( $U_m$ ) con gran precisión.

Los electrodos de referencia se conectan a un software de adquisición de datos que permite conocer y almacenar los valores de  $U_m$  durante las experiencias.

#### 4.2.3 Ensayos cronopotenciométricos

Para conocer los valores de intensidad a los cuales se llevarán a cabo las cronopotenciometrías, primero se debe hacer un barrido de intensidades para cada membrana cerámica. De este barrido se obtiene información sobre la caída de potencial a través de la membrana y permite seleccionar los valores usados en las experiencias cronopotenciométricas.

Una vez conocidos los valores de intensidad a aplicar se procede con las experiencias cronopotenciométricas, en las cuales se imponen valores de corriente mediante el potencióstato/galvanostato entre los electrodos de trabajo durante 300 segundos seguidos de 100 segundos en los que se corta el paso de corriente permitiendo que el sistema se relaje. Este proceso se repite para cada una de las membranas catiónicas y para cada una de las intensidades aplicadas.

#### 4.2.4 Obtención de las curvas de polarización

Los cronopotenciogramas obtenidos proporcionan los datos de potencial de membrana necesarios para la representación de las curvas de polarización. De cada una de las membranas para todas y cada una de las densidades de corriente aplicadas se puede obtener un dato de potencial  $U_m$  en el estado estacionario (Figura 17 zona 4).

Por lo tanto, las curvas de polarización de cada una de las membranas consisten en la representación gráfica de todos los valores de potencial de membrana frente a densidad de corriente, resultando en la obtención de gráficos similares a la Figura 18.

A partir de estas curvas pueden hallarse los valores de resistencia de las membranas y conductividad efectiva.

La resistencia de cada membrana ( $R_m$ ) se obtiene de la pendiente ( $m$ ) de la zona 1 (Figura 18), también conocida como zona óhmica, de cada curva de polarización según la expresión siguiente:

$$R_m = \frac{1}{m} \quad (17)$$

En consecuencia, la conductividad efectiva puede calcularse dado el espesor de la membrana ( $\delta$ ) y el área ( $A_m$ ) mediante la expresión:

$$k_{eff} = \frac{\delta}{R_m A_m} \quad (18)$$

Además de estos dos valores característicos de las membranas estudiadas, las curvas de polarización también nos permiten conocer el valor de densidad de corriente límite, tema que será ampliamente desarrollado en el apartado 5.2.2 del capítulo Resultados.

### 4.3 Determinación de la capacidad de intercambio iónico

Para la determinación de la capacidad de intercambio iónico:

- i. Se hace un equilibrado de las membranas con una disolución 1 M de HCl durante 24 horas con el fin de neutralizar las cargas fijas negativas de las membranas con los iones  $H^+$ .
- ii. Se hacen lavados sucesivos de las membranas con agua destilada midiendo simultáneamente el pH hasta que este alcanza el valor de neutro.
- iii. Se hace un segundo equilibrado con una disolución 1 M de NaCl durante 24 horas reemplazándose así los iones  $H^+$  de las cargas fijas por los iones  $Na^+$ .
- iv. Se toman alícuotas de la disolución equilibrada y se hace una valoración de estas con NaOH 0,1 M utilizando fenolftaleína como indicador. De esta forma se pueden calcular los protones  $H^+$  liberados por la membrana.

La capacidad de intercambio iónico se calcula siguiendo la ecuación siguiente.

$$IEC = \frac{m_{ión\ ab.}}{m_{membrana}} = \frac{V_{NaOH\ equiv} \cdot [NaOH]}{m_{membrana}} \quad (19)$$

Donde  $V_{NaOH\ equiv}$  corresponde al volumen de NaOH en el punto de equivalencia obtenido en la valoración final.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## CAPÍTULO 5. RESULTADOS

A lo largo del siguiente capítulo se estudiarán las propiedades estructurales y electroquímicas de las membranas cerámicas catiónicas mediante la presentación de los resultados obtenidos en ensayos de porosimetría de intrusión de mercurio realizadas sobre los soportes dopados con fosfato de cerio, así como en ensayos cronopotenciométricos y de capacidad de intercambio iónico, y del análisis de las curvas de polarización resultantes de los mismos.

Las membranas cerámicas sobre las que se centra el estudio son 8 en total y están clasificadas en dos series de manufacturación: D y J. La diferencia principal entre los dos tipos de membranas es el tipo de almidón utilizado para generar porosidad en sus soportes. Para la serie D se empleó un almidón de trigo suministrado por Fisher ( $d_{50} = 13,9 \mu\text{m}$ ), y para la J un almidón de trigo suministrado por Roquette ( $d_{50} = 19,5 \mu\text{m}$ ).

Todas ellas han sido sometidas al mismo número de ciclos de infiltración con fosfato de cerio ( $n=4$ ), decisión originada en otros estudios que concluyeron que  $n=4$  ofrece los mejores resultados de trabajo.

Además, dado que el efecto de la temperatura de síntesis de las membranas cargadas es una de las variables de caracterización principales del análisis, esta queda reflejada en la nomenclatura de las membranas mostrándose los valores de 400, 300, 200 y 100 °C.

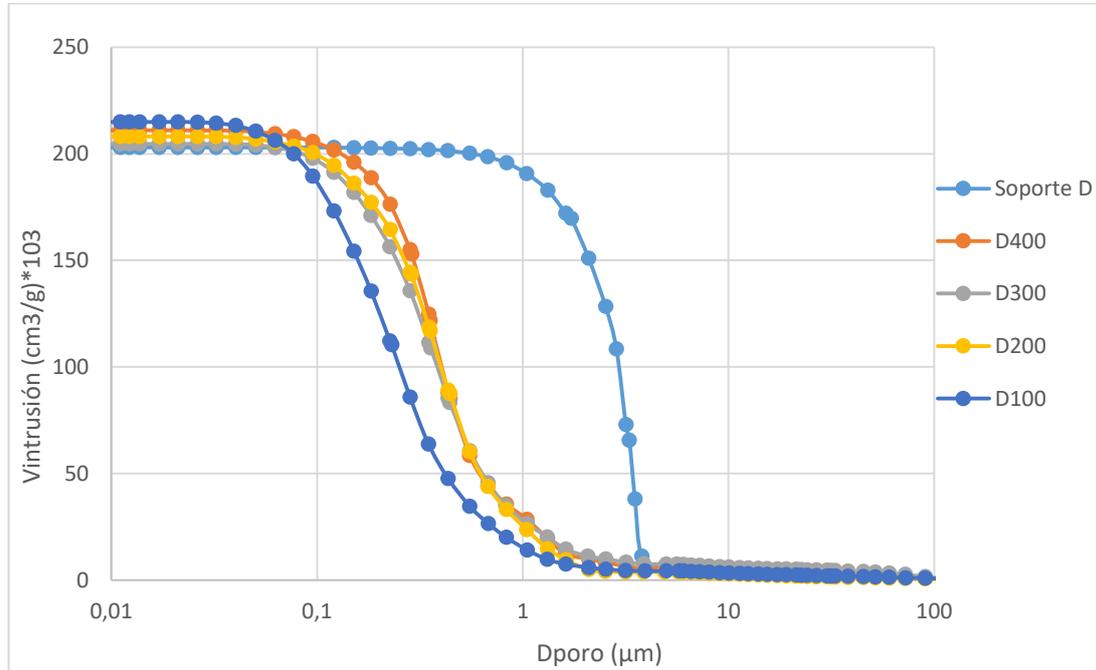
### 5.1 Caracterización estructural

A continuación, se presentan los datos estructurales de las membranas. Empezando por las Figuras 22 y 23 donde se representan el volumen de intrusión de mercurio frente a los valores de diámetro de poro para cada serie de membranas.

Los valores se representan inicialmente en función de la serie a la que pertenecen las membranas para poner de relieve las diferencias que estas presenten en función de la temperatura de síntesis. Así mismo se representan junto con los datos de los soportes previamente al proceso de infiltración.

Estas figuras muestran información sobre dos de los parámetros que en mayor medida caracterizan estructuralmente a las membranas cerámicas. El primero de ellos corresponde con el punto de inflexión presente en todas ellas. Este representa el valor del diámetro medio de poro de cada membrana, un parámetro clave que proporciona información sobre las características exclusivas de los poros que presenta cada membrana. El segundo es el punto de corte de las curvas con el eje de ordenadas. Este nos indica el valor de porosidad de las membranas.

Juntos son elementos indispensables en esta parte del análisis ya que proporcionan una imagen conjunta sobre la matriz microporosa de la membrana que permite conocer la distribución del tamaño de sus cavidades y como estas quedan interconectadas.



**Figura 22. Representación del volumen de intrusión de mercurio frente al diámetro de poro de las membranas de la serie D.**

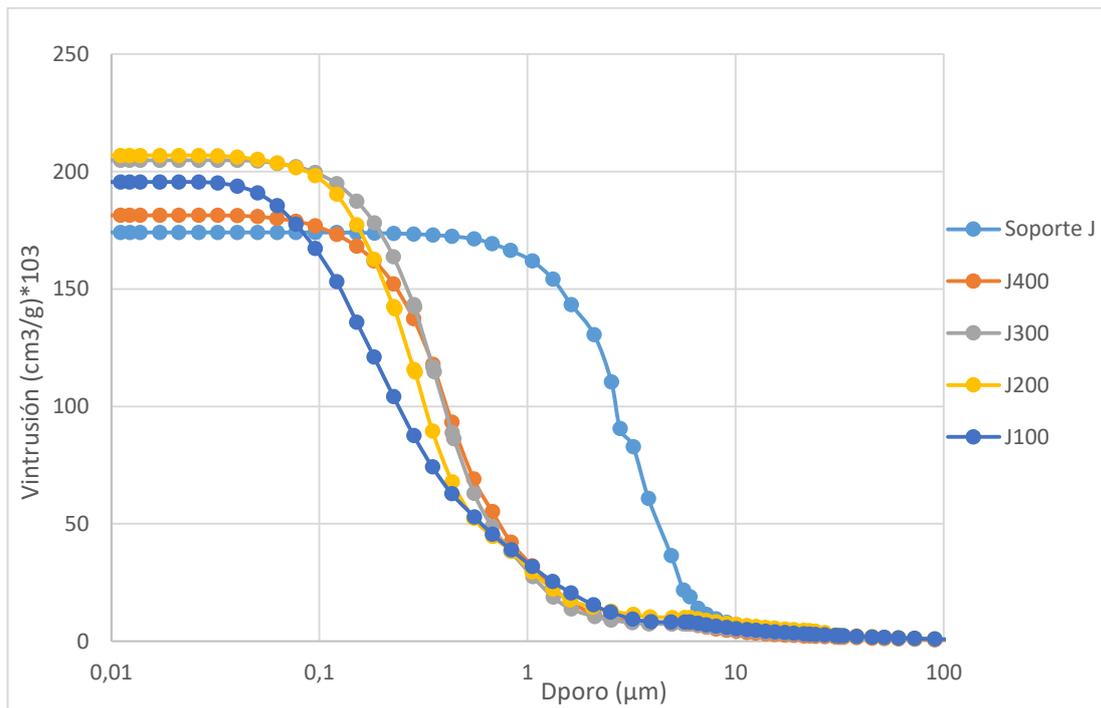
Lo primero que se observa en la Figura 22 es el gran desplazamiento que se da entre los valores de diámetro de poro del soporte respecto de los del resto de membranas una vez ya impregnadas con el cerio. Una vez es añadido el intercambiador inorgánico sobre la estructura microporosa de la membrana el diámetro de poro medio cambia a valores aproximadamente de un orden de magnitud menores respecto al del soporte.

Esto es una tendencia lógica ya que el fosfato de cerio se deposita sobre la superficie de los poros del soporte, disminuyendo en consecuencia el diámetro medio de poro. Además, puede observarse como las membranas sintetizadas a temperaturas por encima de 200°C presentan valores similares de diámetro de poro medio, mientras que la D100 presenta un menor diámetro medio de poro.

Si analizamos los puntos de corte de la curva con el eje de ordenadas, lo que nos proporciona, como ya se ha comentado anteriormente, es el valor de la porosidad de cada membrana. Lo que se observa es que, para este tipo de membranas, no hay diferencias significativas en el máximo volumen de mercurio, aunque el comportamiento de este parámetro es opuesto a lo que sucede con el diámetro de poro medio. El soporte es el que muestra menor volumen de intrusión de mercurio, mientras que, en el caso de las membranas impregnadas con fosfato de cerio, el volumen de mercurio disminuye ligeramente al aumentar la temperatura de síntesis.

Por tanto, se puede concluir que para las membranas de la serie D, la porosidad del soporte es menor que la de las membranas con cerio, lo que implica directamente que el proceso de impregnación hace aumentar, aunque muy ligeramente, la porosidad de las mismas. No obstante, contrariamente a lo que sucede con los diámetros de poro medio, la porosidad de la membrana D100 es ligeramente superior a la del resto, lo cual permite afirmar que la estructura de la membrana D100 es la de una membrana con mayor número de poros de menor tamaño medio que el resto de las membranas sintetizadas a mayor temperatura.

Si analizamos ahora los mismos resultados para las membranas de la serie J, se obtiene la Figura 23.



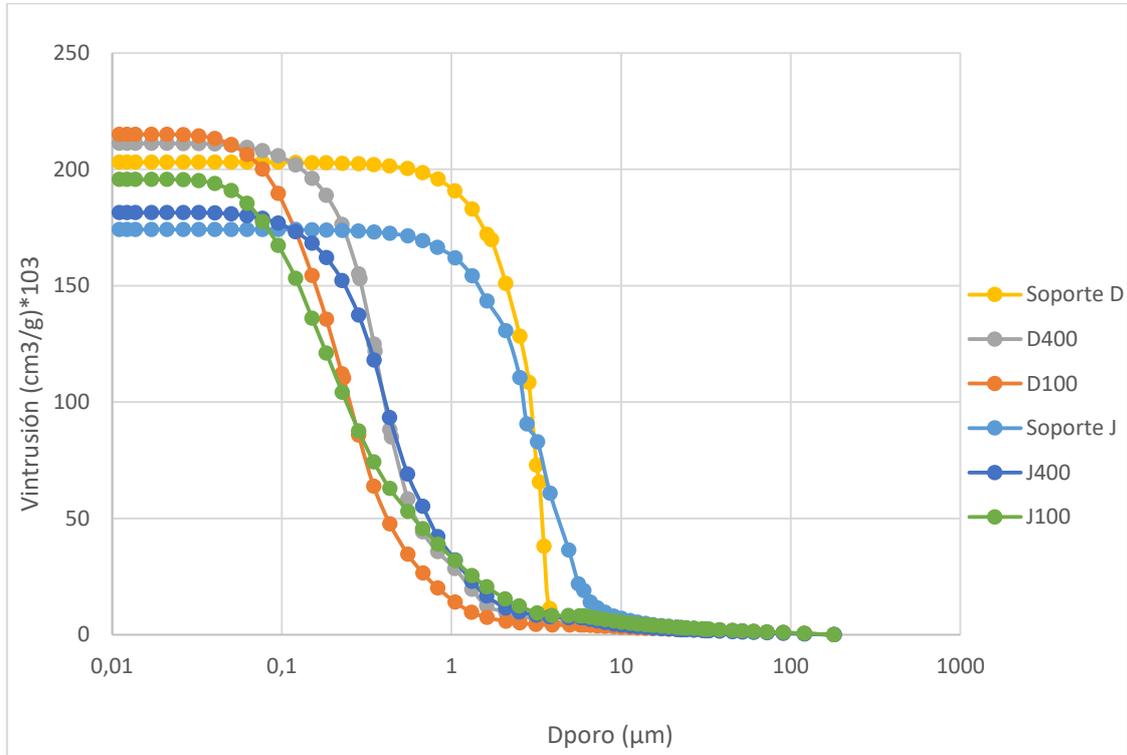
**Figura 23. Representación del volumen de intrusión de mercurio frente al diámetro de poro de las membranas de la serie J.**

Tal y como puede observarse en la Figura anterior, al incorporar el cerio a las membranas de la serie J, al igual que sucede con sus homólogas, estas presentan una clara disminución del tamaño medio de poro equivalente a un orden de magnitud respecto del soporte. De nuevo la membrana de menor temperatura de síntesis (J100) es la que presenta menores diámetros medios de poro, aunque en el caso de esta serie, la J100 se caracteriza además por tener una pendiente menor que el resto de las membranas.

Respecto a los datos de porosidad que la Figura 23 muestra, de nuevo se observa que la porosidad aumenta al añadir el componente intercambiador. No obstante, para la serie J la membrana J100 no posee la mayor porosidad de todas ellas tal y como sucedía con la D100.

Se puede establecer pues la primera relación entre los parámetros de temperatura y estructura y es que estos dos gráficos muestran que a menores temperaturas de síntesis las membranas presentan diámetros de poro inferiores.

Con el fin de poner de manifiesto las diferencias estructurales de las membranas pertenecientes a ambas series, en la Figura 24 se comparan ambos soportes, junto con las curvas de las membranas sintetizadas a mayor y menor temperatura.

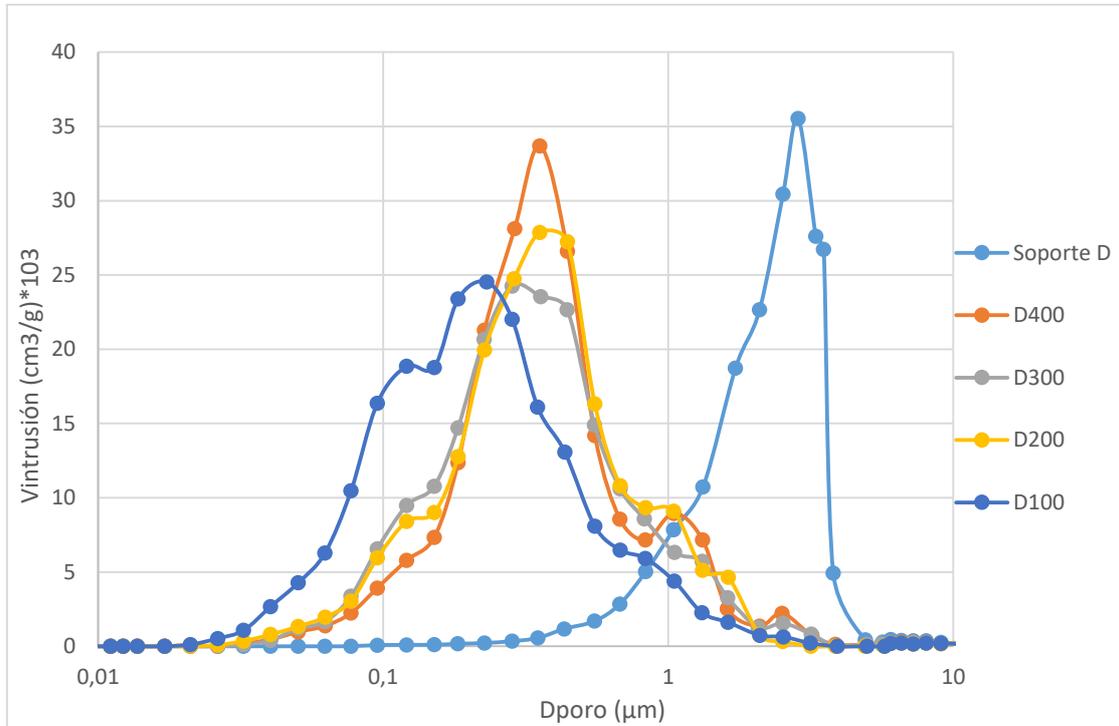


**Figura 24. Representación del volumen de intrusión de mercurio frente al diámetro de poro para los soportes y las membranas de mayor y menor temperatura de síntesis de las series D y J.**

En general, ambas series se diferencian la una de la otra en que la serie D tiene valores superiores de porosidad comparada con la J. Los valores de diámetro de poro medio son muy similares entre las membranas homólogas de ambas series, corroborándose además la afirmación expuesta anteriormente en lo referente a que las membranas D100 y J100 tienen diámetros de poro inferiores que el resto.

Puede concluirse por tanto que, al utilizar almidón de diferentes tamaños de grano en la fabricación de los soportes, este tiene más influencia en la porosidad que en el tamaño medio de poro, y es el almidón con menor tamaño medio de grano el que proporciona más porosidad a las membranas.

A continuación se representan las distribuciones del tamaño de poro para ambas series en las Figuras 25 y 26. Estas curvas proporcionan información sobre la medida en la que los distintos tamaños de poro se apartan del valor medio. De esta forma se pone de manifiesto, de una manera muy visual y efectiva, los distintos tamaños de poro que pueden encontrarse en cada membrana.



**Figura 25. Distribuciones de tamaños de poro para las membranas de la serie D.**

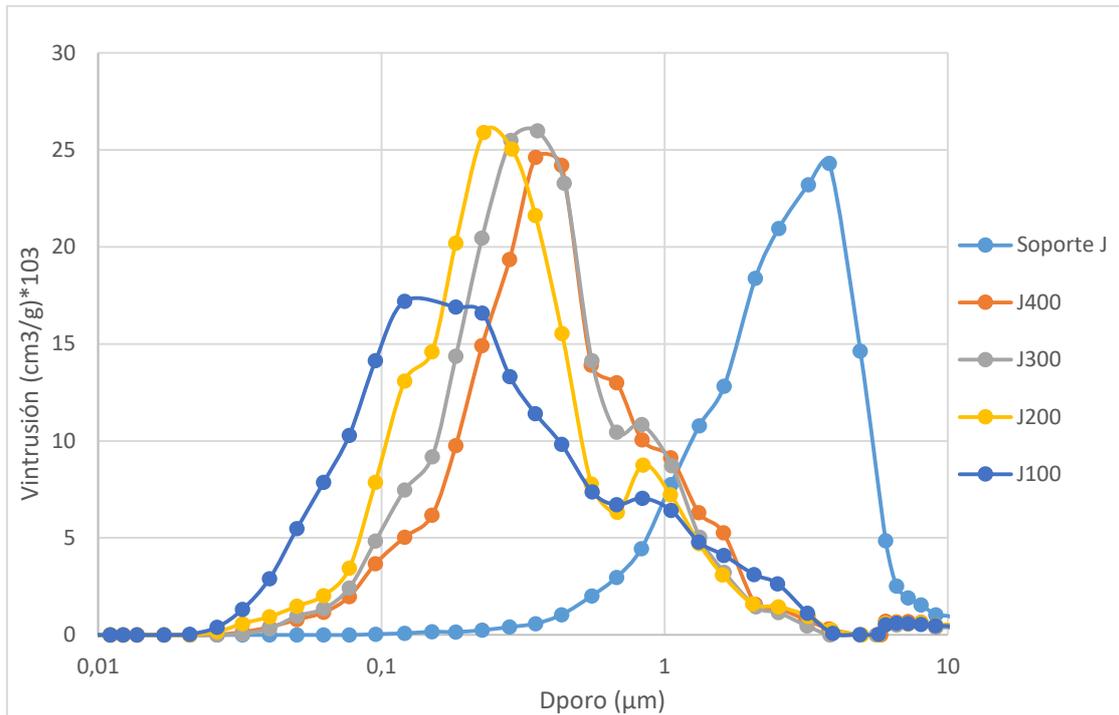
Lo primero que se observa al analizar la Figura 25 es el desplazamiento hacia valores menores de diámetro de poro de las distribuciones de tamaño de las membranas impregnadas respecto del soporte. Este desplazamiento es el mismo que se observó en las representaciones del tamaño de poro.

Al analizar la curva del soporte se observa como es característicamente estrecha en la base, lo cual indica que la distribución de tamaño de poro es altamente homogénea, y además existe una mayor presencia de poros de menor tamaño respecto del medio que de poros mayores a este.

Cuando se incorpora a las membranas el fosfato de cerio las distribuciones aumentan en heterogeneidad, lo cual queda plasmado como curvas con una base ancha, implicando variaciones múltiples en el tamaño de poro tanto por encima como por debajo del medio.

En este aspecto, las membranas D400, D300 y D200 comparten distribuciones muy similares con la diferencia de que el volumen de intrusión máximo conseguido en cada una de ellas disminuye con la temperatura. La membrana D100 destaca entre el resto de las de la serie por presentar una distribución bimodal.

En la Figura 26 mostrada a continuación, se realiza la misma representación hecha para las membranas de la serie J:



**Figura 26. Distribuciones de tamaños de poro para las membranas de la serie J.**

Las membranas de la serie J denotan un comportamiento similar al mostrado por las membranas de la serie D. Se observa como las membranas impregnadas presentan diámetros de poro inferiores al soporte sin cerio. De nuevo, a diferencia de la membrana J100, las distribuciones de poro se caracterizan por ser relativamente homogéneas. Sin embargo, en este tipo de representación, a diferencia de los resultados obtenidos con las membranas de la serie D, se observa una disminución paulatina del tamaño medio de poro con la temperatura de síntesis.

Por lo tanto puede afirmarse que temperaturas bajas de síntesis tienen como efecto la generación de poros de tamaños muy variados, tal y como queda demostrado por las membranas D100 y J100.

A continuación, en la Tabla 1 se recogen el resto de resultados derivados de los ensayos de porosimetría de mercurio. Estos incluyen los valores de diámetros característicos  $d_{16}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{84}$  de las membranas. Estos datos corresponden con los diámetros de poros que se encuentran recogidos dentro de los porcentajes 16%, 50% y 84% de todos los valores de diámetros de poro de cada membrana.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

También quedan recogidos los valores de volumen total de poros y de porosidad abierta de las membranas, así como los valores de  $\lambda$ , que como se explicó en apartados anteriores, representa la cantidad de material intercambiador depositado con éxito en la matriz cerámica respecto de la masa de la misma.

**Tabla 1. Parámetros estructurales de las membranas.**

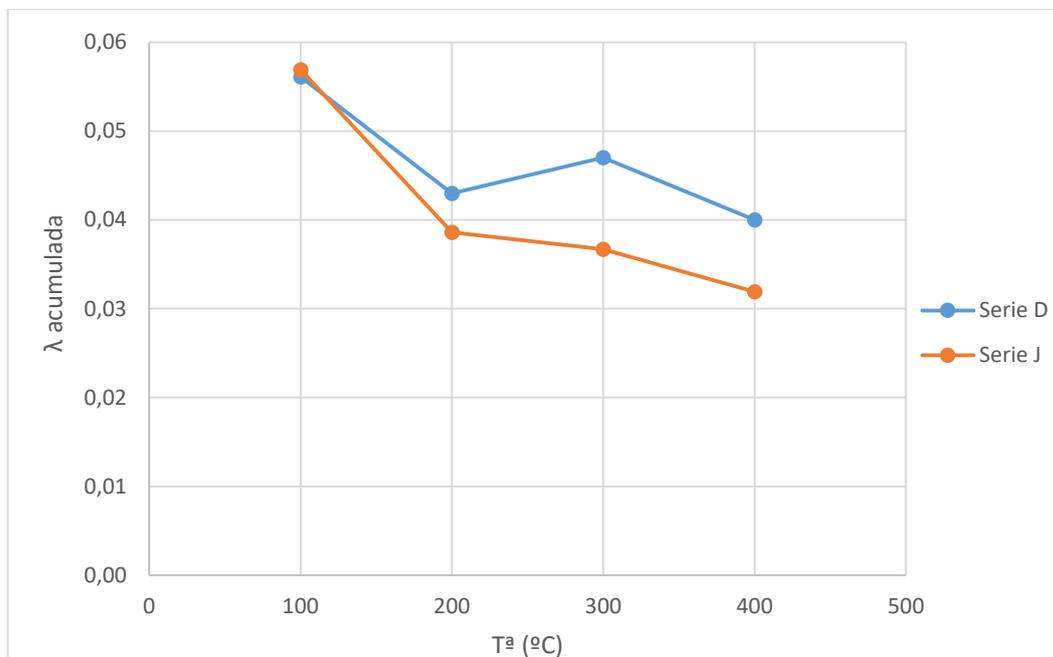
Muestra	Tª(°C)	$\lambda$	d <sub>16</sub> (µm)	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>84</sub> (µm)	Vporos (cm <sup>3</sup> /g)	Porosidad abierta (%)
<b>Soporte D</b>							
	0	0,000	3,57	2,91	1,69	0,203	32,7
<b>D100</b>	100	0,056	0,56	0,24	0,11	0,215	35,7
<b>D200</b>	200	0,043	0,83	0,39	0,19	0,208	35,0
<b>D300</b>	300	0,047	0,88	0,38	0,18	0,205	33,9
<b>D400</b>	400	0,040	0,88	0,39	0,22	0,211	33,8
<b>Soporte J</b>							
	0	0,000	4,35	2,64	1,25	0,174	27,5
<b>J100</b>	100	0,057	1,07	0,25	0,10	0,196	33,4
<b>J200</b>	200	0,039	0,96	0,31	0,16	0,207	34,8
<b>J300</b>	300	0,037	0,94	0,39	0,20	0,205	33,4
<b>J400</b>	400	0,032	1,14	0,44	0,23	0,181	33,7

De los resultados presentados en la tabla anterior se observa como los diámetros de poro por encima de los cuales se encuentra el 16% del total corresponden a los mayores valores, mientras que los menores valores se dejan por encima el 84%. También se observa como estos diámetros de poro varían con respecto a los de los soportes sin cerio, los cuales son un orden de magnitud mayores.

Para una mejor comprensión de estos resultados se procede a representarlos en las figuras siguientes. En ellas se pone de relieve las relaciones existentes entre los tipos de soportes utilizados en relación con cada uno de los parámetros obtenidos, así como el efecto que tiene la temperatura.

## CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

En primer lugar se representan los valores de Lambda acumulada, los cuales corresponden a la cantidad de material intercambiador depositado con éxito en la matriz cerámica respecto de la masa de la misma en función de la temperatura de síntesis de las membranas para las dos series estudiadas.



**Figura 27. Representación de los valores de lambda frente a la temperatura para los dos tipos de soportes.**

Como puede comprobarse en la figura anterior, los dos tipos de membranas presentan un comportamiento muy similar. Para la menor temperatura de síntesis, los valores de  $\lambda$  acumulada son similares en las dos series de membranas, D y J. Además, presentan una tendencia descendente de material intercambiador depositado a medida que la temperatura se incrementa, así como una mayor lambda para las membranas de la serie D frente a la serie J.

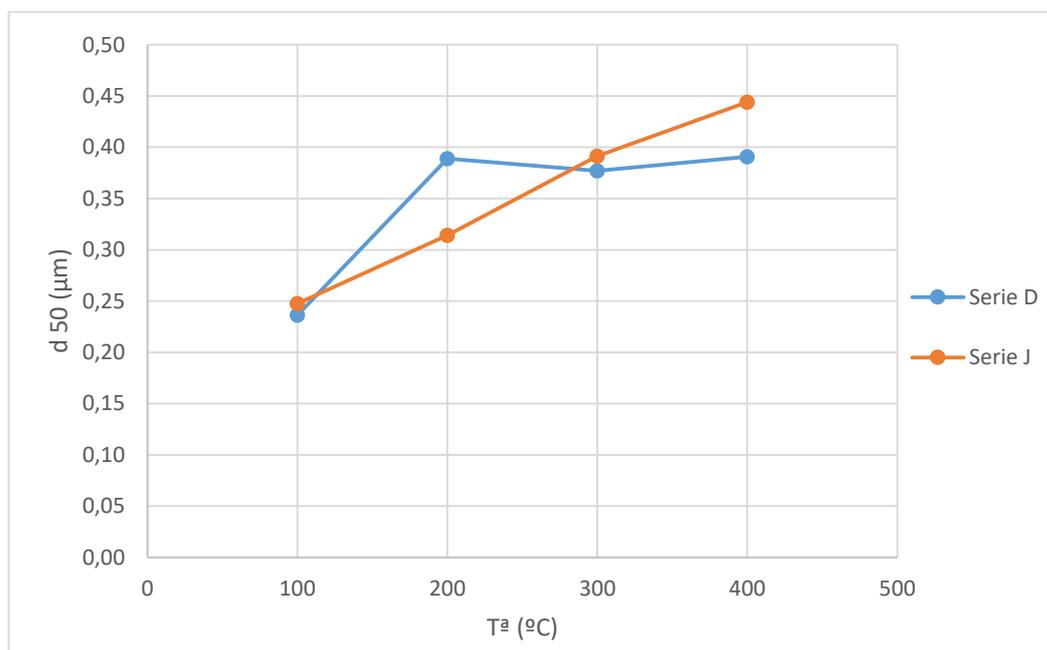
Como puede observarse en la Tabla 1, los soportes de las membranas de la serie D, pese a que han sido fabricados empleando un almidón con un tamaño de grano menor que el utilizado en las membranas de la serie J, presentan mayores valores de porosidad y tienen un tamaño medio de poro similar, por lo que los soportes de la serie D tienen un mayor volumen disponible para que se pueda depositar el fosfato de cerio, lo cual explica que las membranas de la serie D presenten mayores valores de  $\lambda$  acumulada.

El comportamiento observado para ambas series de membranas también está relacionado con las distribuciones de diámetros de poro que se representan en las Figuras 25 y 26. Como puede observarse en estas figuras, al aumentar la temperatura de síntesis de las membranas la distribución de tamaño de poro se estrecha, el máximo es más pronunciado y se desplaza hacia valores mayores de diámetro de poro, es decir, para un volumen de poros similar, las membranas sintetizadas a menor temperatura tienen más poros de menor diámetro, lo cual implica que el volumen total de poros está distribuido en un mayor número

de poros de menor diámetro. Esto hace que el cerio disponga de más superficie de soporte sobre la que depositarse en las membranas sintetizadas a menor temperatura.

Esta última afirmación proporciona una visión sobre como el fosfato de cerio puede haberse depositado sobre las membranas. Teniendo en cuenta que las membranas que poseen mayor cantidad de material intercambiador depositado presentan estructuras, en general, más porosas y dotadas de poros de menor tamaño; puede intuirse que el fosfato de cerio tiende a depositarse uniformemente sobre las membranas, beneficiándose de esto las que presenten una mayor superficie disponible para la impregnación del agente intercambiador.

En Figura 28 se representa el efecto de la temperatura de síntesis de las membranas sobre el diámetro medio de poro,  $d_{50}$ .



**Figura 28. Representación de los valores de diámetro medio de poro frente a la temperatura para los dos tipos de soportes.**

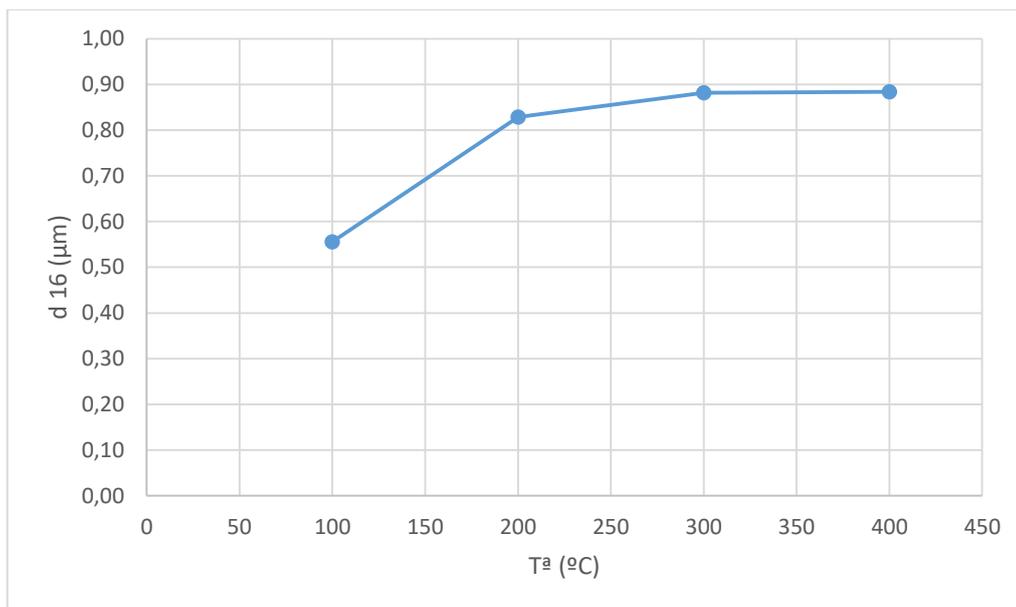
En esta figura se observan dos tendencias distintas en función del tipo de soporte. Para las membranas de la serie J se puede ver una progresión ascendente del diámetro medio de poro respecto de la temperatura, mientras que para las membranas de la serie D, con excepción de la membrana D100, el diámetro medio de poro se mantiene prácticamente constante con la temperatura. Además, para las membranas con la menor temperatura de síntesis, de 100 °C, el tamaño medio de poro es similar para las dos series de membranas.

Este comportamiento queda corroborado por las distribuciones de tamaño de poro (Figuras 25 y 26) donde también se observa la progresión ascendente de los diámetros medios con la temperatura para las membranas de la serie J, así como la aparente similitud de los diámetros medios para las membranas de la serie D exceptuando la D100.

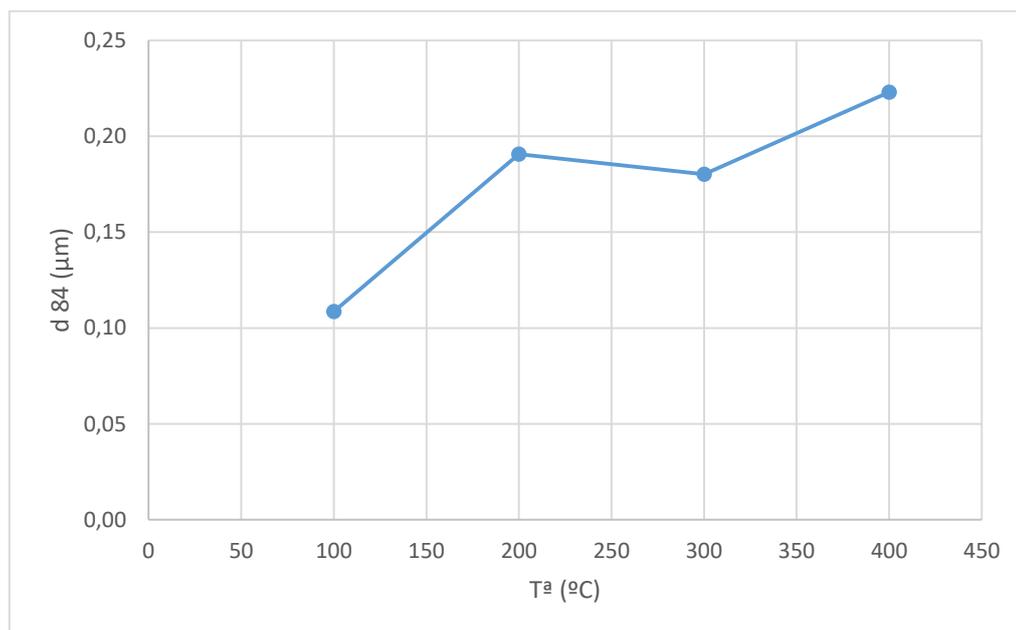
## CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

Este comportamiento anómalo de la D100 sin duda viene dictado por su distribución bimodal de tamaños de poro, lo cual altera el valor de tamaño de poro medio. Para corroborar esto último se representan los diámetros característicos  $d_{16}$  y  $d_{84}$  en las Figuras 29 y 30.

De nuevo se observa el mismo comportamiento que presenta el diámetro medio de poro para las membranas de la serie D. Todas ellas presentan valores muy similares tanto del diámetro característico  $d_{16}$  (Figura 29) como del diámetro  $d_{84}$  (Figura 30), con la excepción en ambos casos de la membrana D100, la cual siempre muestra valores inferiores de diámetro de poro.



**Figura 29.** Representación del diámetro característico  $d_{16}$  para las membranas de la serie D.

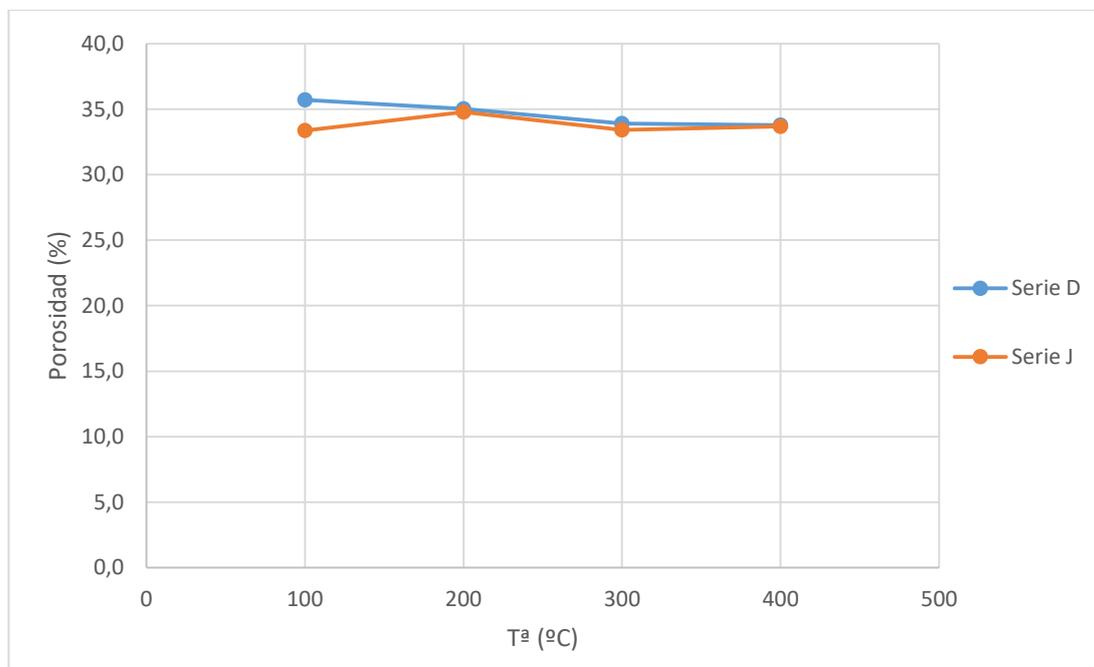


**Figura 30.** Representación del diámetro característico  $d_{84}$  para las membranas de la serie D.

## CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

Esto concuerda con la afirmación anterior según la cual las membranas sintetizadas a menores temperaturas muestran estructuras con una mayor cantidad de poros de menor tamaño en comparación con el resto.

En la Figura 31 se representa la porosidad de ambas series de membranas frente a la temperatura.

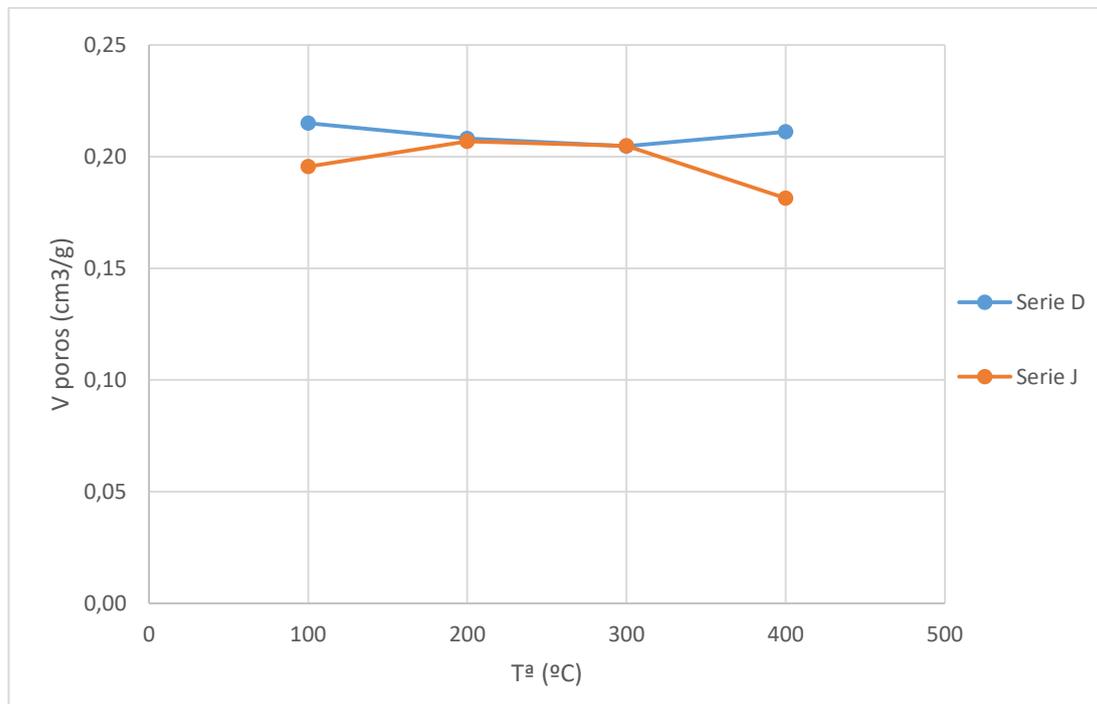


**Figura 31. Representación de los valores de porosidad abierta frente a la temperatura para los dos tipos de soportes.**

En las membranas de la serie D la porosidad disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura, mientras que en la serie J el comportamiento es más irregular presentando dos valores bajos de porosidad en las membranas J100 y J300 y un máximo de porosidad en la J200. No obstante, cabe destacar que las variaciones de porosidad son mínimas, del orden del 2,5% aproximadamente en el caso de mayor diferencia, por lo cual puede asumirse que la temperatura no ejerce un efecto significativo sobre la porosidad de las membranas.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

Por último, en la Figura 32, se representa el volumen total de poros frente a la temperatura para ambas series de membranas.



**Figura 32. Representación de los valores de volumen total de poros frente a la temperatura para los dos tipos de soportes.**

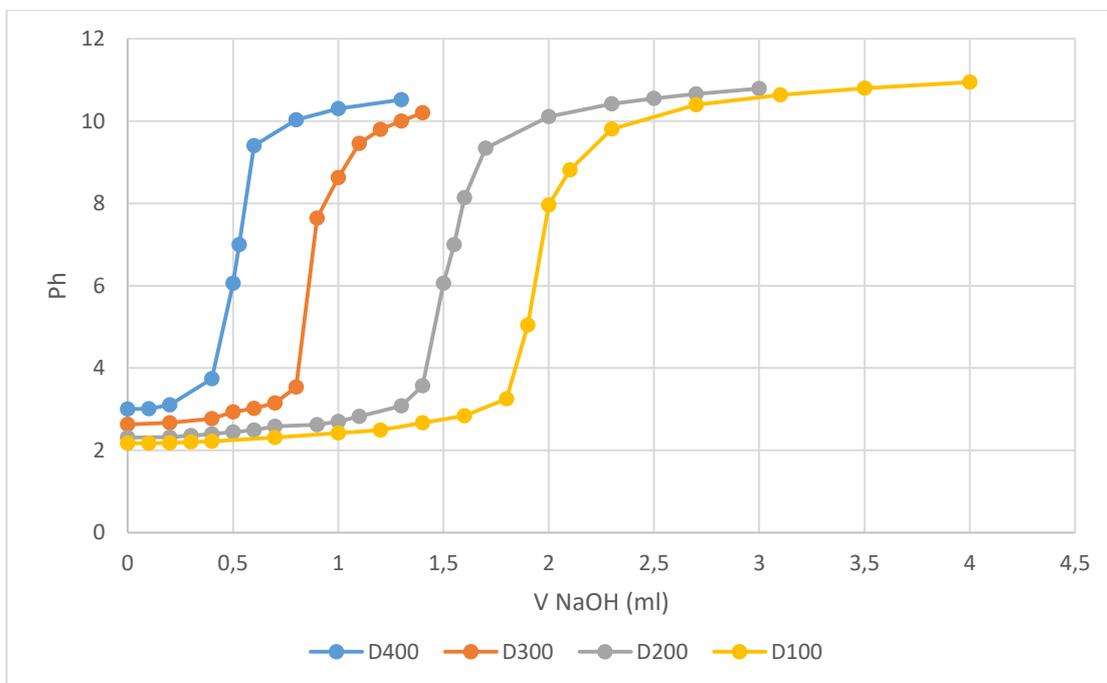
De esta representación se observa como el volumen de poros en ambas series de membranas muestra resultados opuestos para aquellas sintetizadas a las temperaturas de 100 y 400 °C, mientras que para las temperaturas de 200 y 300 °C los valores del volumen total de poros son iguales. Comparando los dos tipos de membranas se puede concluir que a las temperaturas de 100 y 400 °C las membranas de la serie D presentan un mayor volumen total de poros.

## 5.2 Caracterización electroquímica

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la caracterización electroquímica de las membranas. Estos datos corresponden a los obtenidos en los ensayos de capacidad de intercambio iónico y cronopotenciométricos.

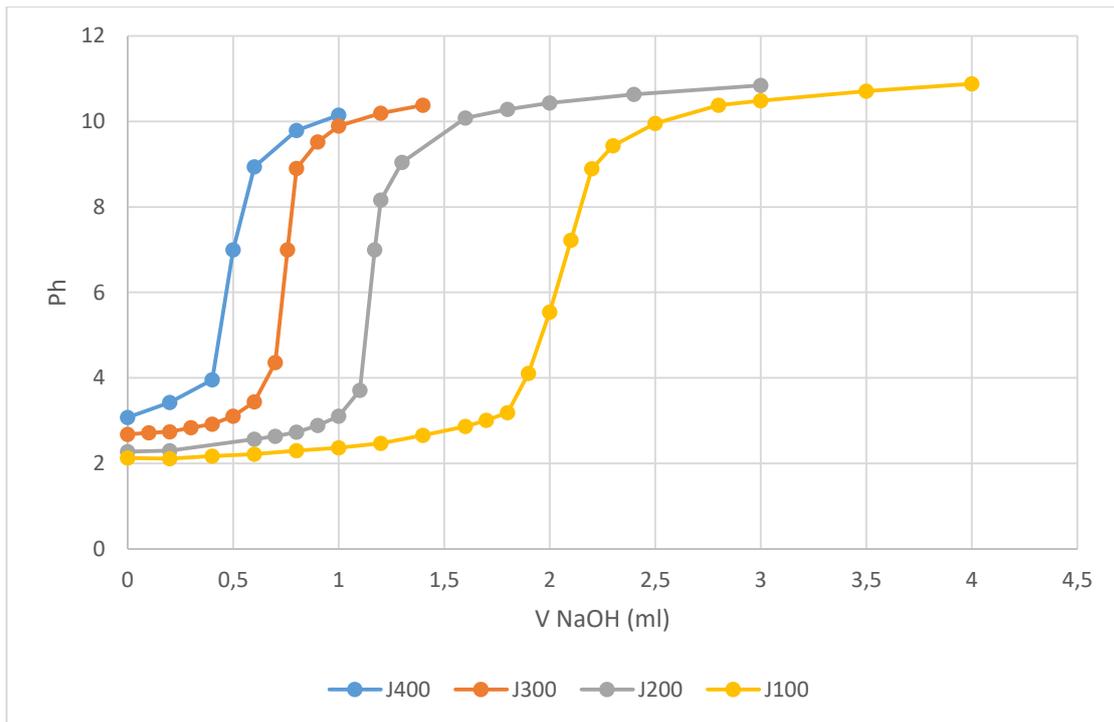
### 5.2.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

Como se explicó en el Capítulo 4, los valores experimentales de la capacidad de intercambio iónico de las membranas se obtienen a partir de los volúmenes de sosa empleados para valorar los protones liberados de la membrana después de equilibrarla con NaCl. Los resultados de estas experiencias quedan representados en las Figuras 33 y 34, dejando de manifiesto las diferencias que presentan las distintas membranas entre sí.



**Figura 33. Curvas de valoración obtenidas para la determinación de la capacidad de intercambio iónico de las membranas de la serie D.**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

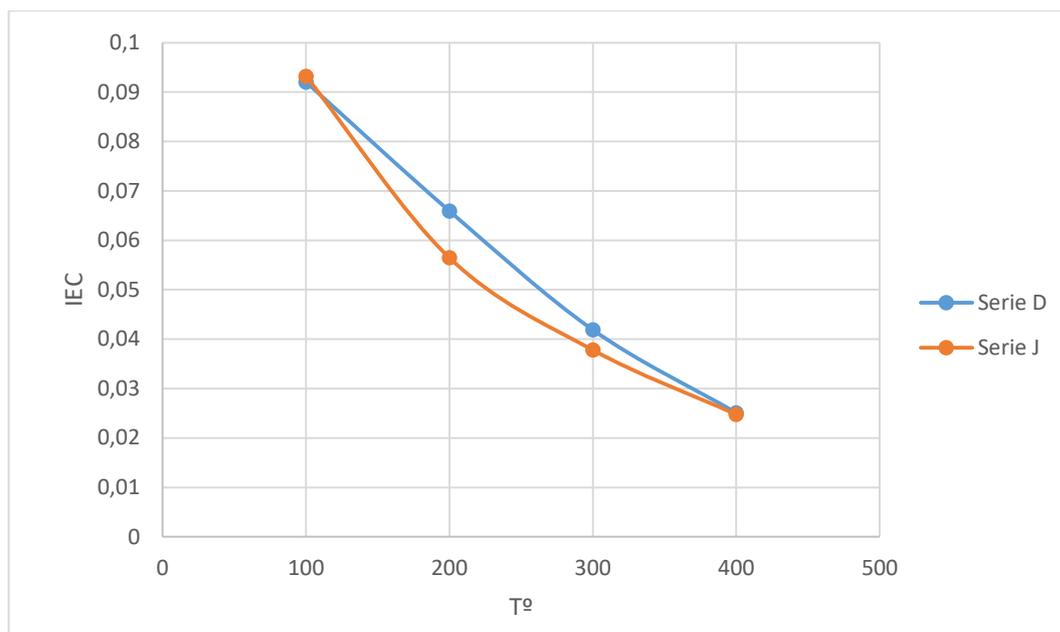


**Figura 34. Curvas de valoración obtenidas para la determinación de la capacidad de intercambio iónico de las membranas de la serie J.**

Como puede observarse, el volumen necesario para alcanzar el punto de equivalencia aumenta a medida que baja la temperatura de síntesis de las membranas.

A partir del volumen de NaOH del punto final de cada una de las curvas anteriores se puede determinar la capacidad de intercambio iónico aplicando la ecuación 19. Puede observarse en las figuras anteriores que para las dos series de membranas, el volumen de NaOH utilizado en la neutralización de los protones liberados de las membranas es mayor cuanto menor es la temperatura de síntesis, y por tanto, mayor será la capacidad de intercambio iónico.

Así pues, los resultados de los ensayos de capacidad de intercambio iónico se representan en la Figura 35 en función de la temperatura para las dos series de membranas.



**Figura 35. Representación de los valores de la capacidad de intercambio iónico frente a la temperatura para los dos tipos soportes**

Los resultados ponen de manifiesto que existe una relación inversa entre la IEC y la temperatura. Esto se cumple tanto para la serie D como para la J, si bien las muestras de la serie D presentan mayores capacidades de intercambio de iones a las temperaturas intermedias.

La capacidad de intercambiar de especies iónicas viene dada exclusivamente por la presencia del fosfato de cerio, así pues, al comparar los resultados que se muestran en esta Figura con los de la Figura 27 se observa como las tendencias son muy similares.

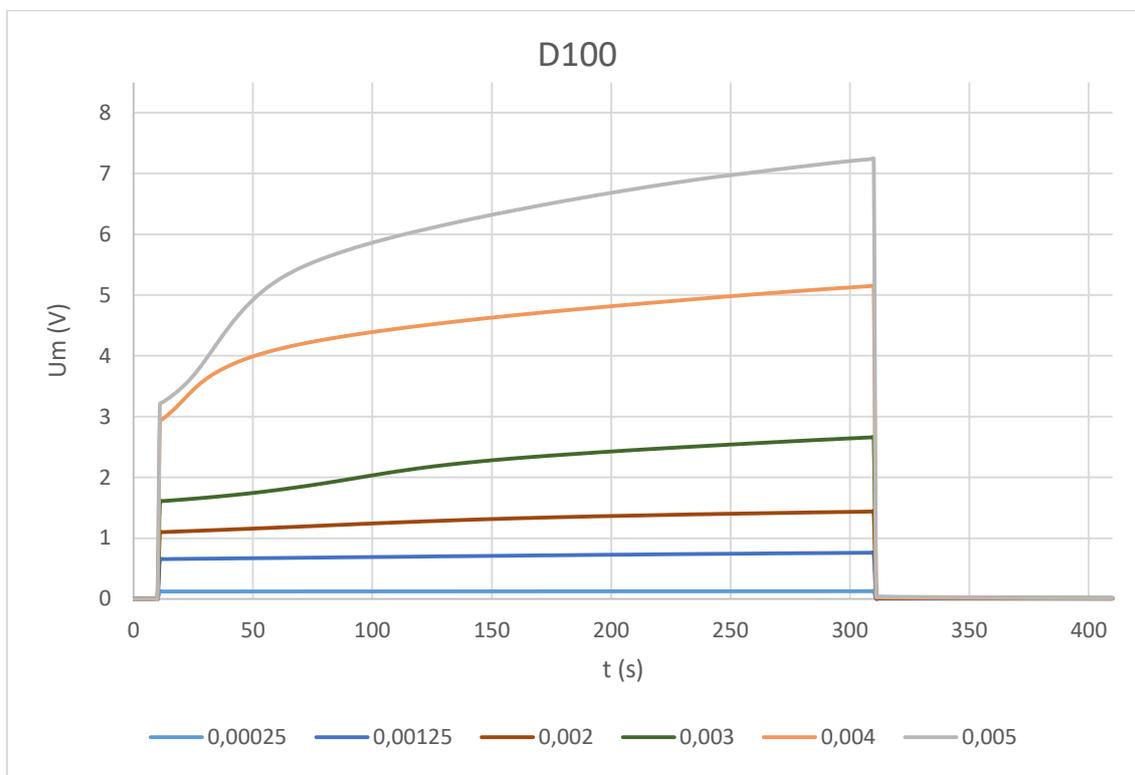
Dado que la cantidad de fosfato de cerio que se ha podido depositar con éxito sobre la matriz cerámica es superior en las membranas con menor temperatura de síntesis, cabe esperar, y así se confirma; que estas membranas son las que presentan una mayor capacidad de intercambio de iones.

### 5.2.2 Cronopotenciometrías y curvas de polarización

A continuación se presentan los cronopotenciogramas obtenidos para las membranas utilizando una disolución de trabajo de NaCl 0.01 M.

Todas las membranas presentaron resultados muy similares por lo que para obtener diferencias significativas en el análisis de las variables temperatura y tipo de soporte, se estudiarán exclusivamente los cronopotenciogramas de las membranas a las temperaturas de 100 y 400 °C, el resto pueden encontrarse en el Anexo de resultados.

Comenzando por el estudio de las membranas sintetizadas a menor temperatura, en la Figura 36 se muestran los cronopotenciogramas para la membrana D100. Los distintos valores de densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) que se han hecho pasar se presentan en la leyenda.



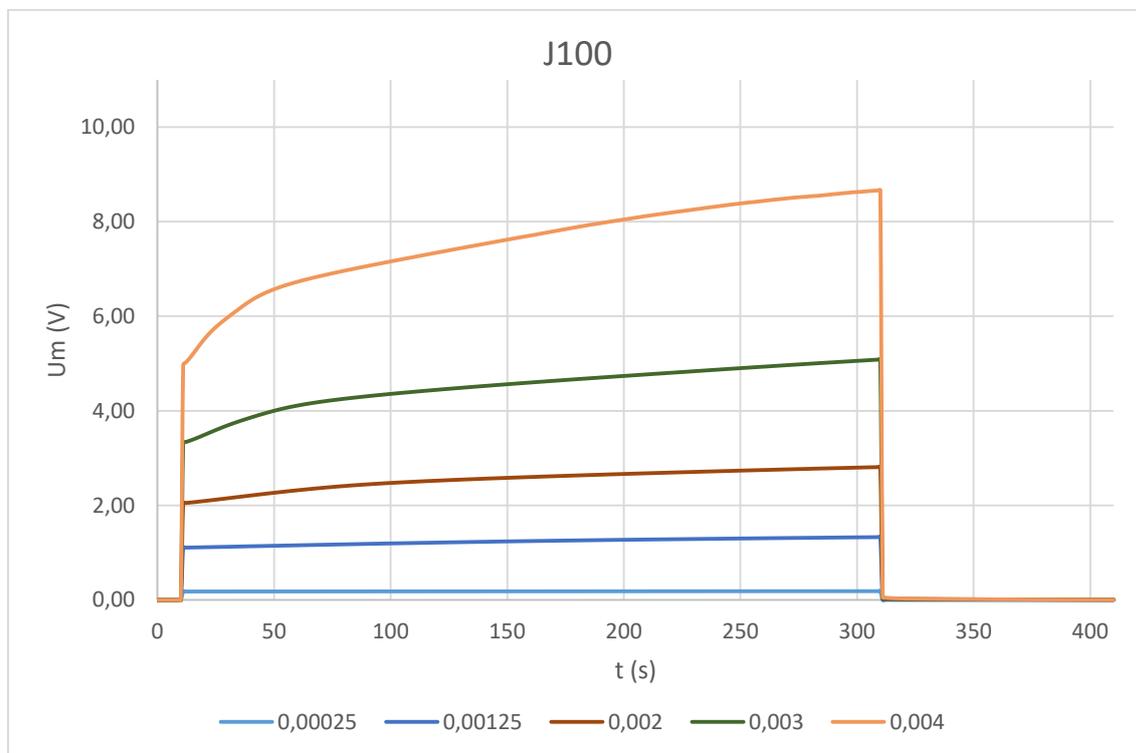
**Figura 36. Cronopotenciogramas de la membrana D100.**

Como se observa en la Figura 36, la membrana D100 presenta un comportamiento similar al de las membranas orgánicas. A densidades de corriente bajas los cronopotenciogramas presentan la forma característica del pulso de corriente aplicado, donde la caída de potencial observada es debida únicamente al potencial óhmico. Mientras que a altas densidades de corriente, se observa como el sobrepotencial óhmico se alcanza rápidamente, seguido de un crecimiento mayor del potencial, el cual dibuja un cambio de pendiente.

Esta forma que presenta un punto de inflexión es característica de cuando se trabaja a densidades de corriente superiores a la límite donde se da un fenómeno de disminución de la concentración del catión en las proximidades de la membrana debido a que el número de transferencia de la membrana pasa a ser mayor que el de la disolución. Esto sucede hasta que la concentración del ion se vuelve nula. Posteriormente se alcanza un valor estable del potencial y una vez la corriente se corta el potencial se hace cero sin retrasos en la relajación de la membrana.

La membrana D100 está caracterizada por presentar altos valores de capacidad de intercambio iónico comparada con el resto, tal y como se muestra en la Figura 36, lo cual explica por qué muestra mayor selectividad.

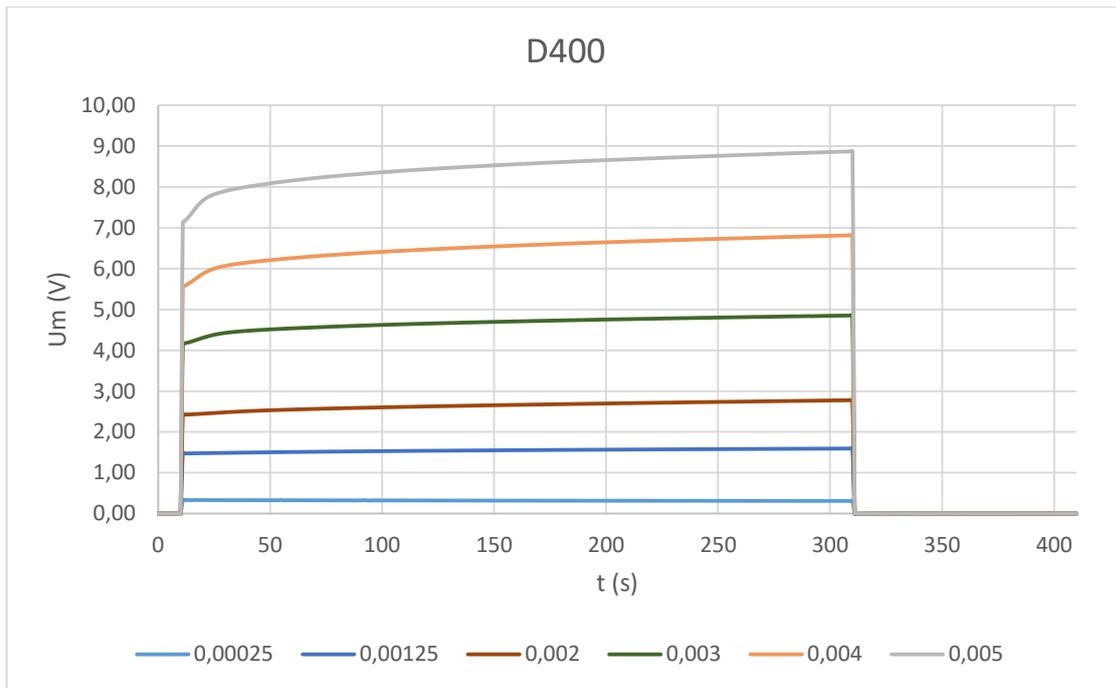
A continuación se presentan en la Figura 37 los cronopotenciogramas para la membrana J100.



**Figura 37. Cronopotenciogramas de la membrana J100.**

El comportamiento de la membrana J100 es ligeramente distinto al de su homóloga. En primera instancia, mismos valores de densidad de corriente registran valores mayores de potencial de membrana en la J100 respecto de la D100. Además, como puede observarse en la Figura 37 para las mayores densidades de corriente esta membrana no presenta el fenómeno de polarización por concentración de forma tan acusada como la D100. A densidades de corriente bajas, el comportamiento es el mismo que el comentado para la membrana D100.

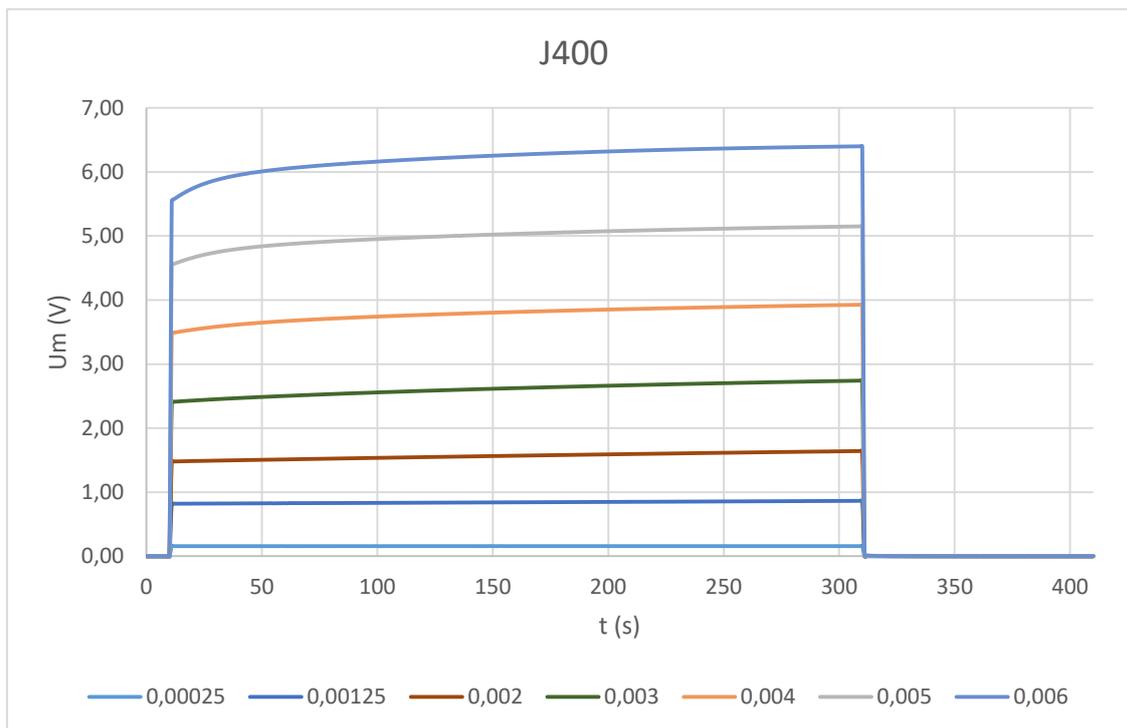
Si se analiza el comportamiento de las membranas sintetizadas a la temperatura más alta (400°C) de síntesis pueden observarse comportamientos similares a los vistos en las 100 aunque con una menor pendiente en la meseta de valores de potencial, tal como se observa en las Figuras 38 y 39 donde se representan los cronopotenciogramas obtenidos para las dos membranas a la mayor temperatura de síntesis.



**Figura 38. Cronopotenciogramas de la membrana D400.**

En los cronopotenciogramas de esta membrana se aprecia como al trabajar a densidades de corriente bajas la caída de potencial es, de nuevo, debida únicamente a la caída óhmica. El comportamiento de la membrana a altas densidades de corriente, no obstante, permite intuir el comienzo del fenómeno de polarización por concentración.

Por último, en la Figura 39 se presentan los cronopotenciogramas obtenidos para la membrana J400.



**Figura 39. Cronopotenciogramas de la membrana D400.**

El comportamiento de la membrana J400 es muy similar al de su homóloga, con la diferencia de que en esta se alcanzan potenciales de membrana inferiores para las mismas densidades de corriente, tal y como se observa en la Figura 39, además de que la J400 no presenta signos de polarización por concentración.

Por tanto, puede concluirse que para bajas densidades de corriente el potencial de membrana se debe únicamente a la caída óhmica y es constante con el tiempo sin presentar ningún retraso con respecto a la densidad de corriente aplicada. Por tanto, en estas condiciones no tiene lugar la polarización por concentración. Sin embargo, para densidades de corriente más altas, por encima de la densidad de corriente límite, la forma de los cronopotenciogramas se asimila a la de las membranas de intercambio iónico comerciales, la contribución óhmica al potencial de membrana se alcanza en el momento en que se conecta la corriente al sistema.

No obstante, durante la imposición del pulso de corriente se produce un aumento importante del potencial de membrana cuando se supera la densidad de corriente límite, lo que es un signo de la disminución de la concentración de iones que tiene lugar en el compartimento de dilución adyacente a la membrana.

La diferencia entre el valor del potencial de membrana registrado al final del pulso de corriente y la componente correspondiente a la caída óhmica se conoce como sobrepotencial de transferencia interfacial y se atribuye a las propiedades de intercambio iónico del cerio, que implica un aumento de la transferencia de iones a través de la membrana, la aparición de

gradientes de concentración en las zonas próximas a la membrana y la consecuente emergencia del fenómeno de polarización por concentración.

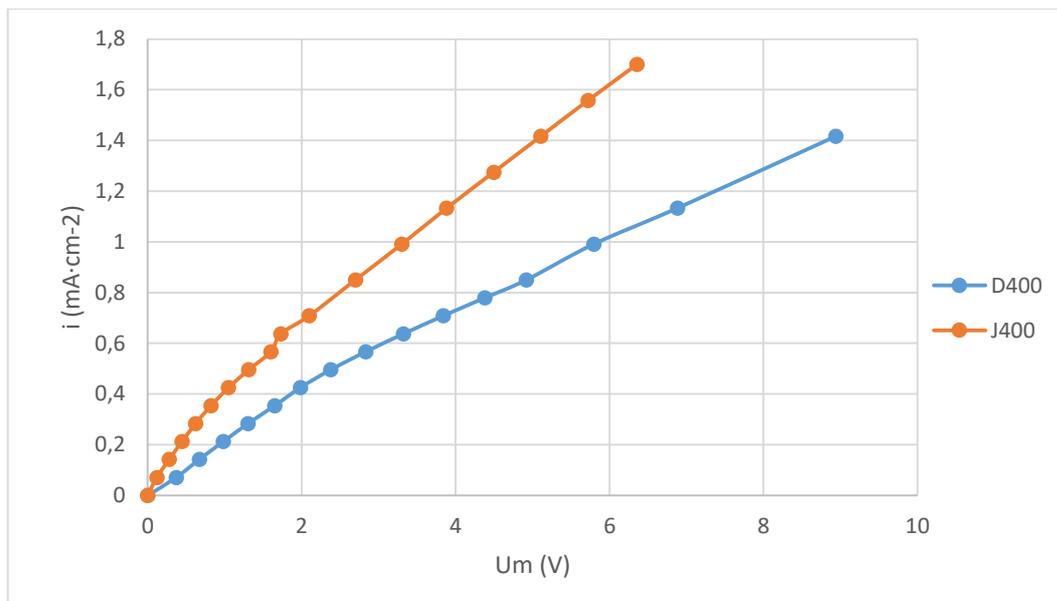
Además, este fenómeno aumenta con la densidad de corriente aplicada ya que la disminución de la concentración de iones en el compartimento de dilución próximo a la membrana aumenta con la densidad de corriente aplicada. Como puede observarse, la aparición de este fenómeno en los cronopotenciogramas es más acusado en las membranas sintetizadas a menor temperatura ya que estas membranas poseen mayor capacidad de intercambio iónico.

De las membranas sintetizadas a mayores temperaturas se puede afirmar que no denotan una gran selectividad al paso de iones ya que la forma de los cronopotenciogramas es muy parecida a la de los pulsos de corriente aplicados. Esto es especialmente evidente para la membrana J400, la cual apenas presenta muestra alguna de polarización.

Sin embargo, los cronopotenciogramas obtenidos son diferentes a los que se obtienen con las membranas de intercambio iónico comerciales, en los que el fenómeno de polarización por concentración es más acusado y el aumento de potencial es más brusco. Esta diferencia puede ser una consecuencia de la heterogeneidad de las membranas cerámicas y a la ocurrencia de diferentes procesos que tienen lugar en la transferencia de iones a través de las membranas cerámicas. Por un lado, los iones son transferidos a través de las membranas cerámicas mediante un mecanismo de intercambio iónico que tiene lugar entre los iones móviles de la disolución y las cargas fijas de las membranas, pero además, en el caso de las membranas cerámicas existe una contribución importante del volumen de los poros a la conductividad de la membrana.

A continuación se muestran las curvas de polarización de las membranas catiónicas obtenidas en los experimentos cronopotenciométricos comenzando por las membranas de temperatura 400 °C.

De igual manera que sucede con los cronopotenciogramas, las curvas de polarización de todas las membranas son muy similares y estudiarlas todas no proporciona información adicional. Así pues, se analizarán las obtenidas por las membranas a mayores y menores temperaturas de síntesis dado que ha quedado demostrado que estas últimas son las que mayores diferencias presentan, empezando con las curvas de polarización de las membranas sintetizadas a 400 °C mostradas en la Figura 40.

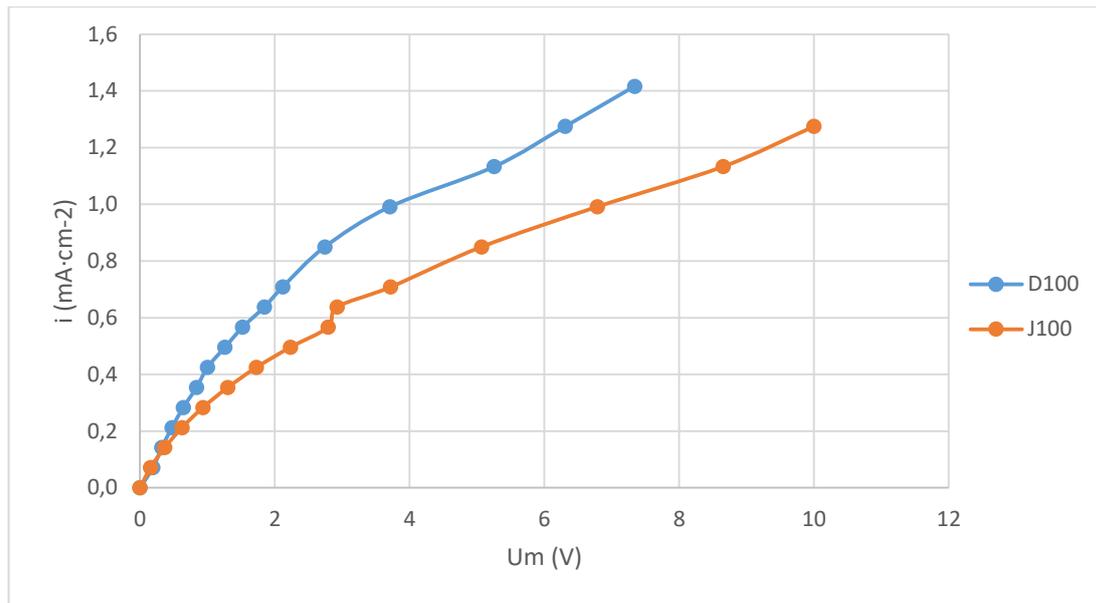


**Figura 40. Curvas de polarización para las membranas D400 y J400.**

La Figura 40 pone de evidencia lo que los datos de IEC y los cronopotenciogramas concluyen acerca de las membranas sintetizadas a mayor temperatura. Las curvas de polarización de las membranas D400 y J400 se asemejan poco a las de las membranas orgánicas comerciales (Figura 18), donde los valores de densidad de corriente alcanzan un punto en el cual cesan su incremento y se vuelven relativamente constantes mientras la caída de potencial aumenta, formándose un Plateau; pareciéndose más a los de un soporte sin material intercambiador, el cual denotaría un comportamiento lineal entre densidad de corriente y potencial. Esto es consecuencia de la poca selectividad al transporte de especies iónicas que demuestran estas membranas.

Las curvas de polarización para las membranas D400 y J400 muestran como las membranas de la serie D alcanzan potenciales de membrana mayores a menores densidades de corriente en comparación con la serie J. Este comportamiento se cumple para casi la totalidad de las membranas tal y como puede observarse en la Figura A1 del Anexo de resultados, el cual contiene todas de las curvas de polarización. El único caso en el cual no se da es en el de las membranas D100 y J100, donde sucede a la inversa tal y como se muestra en la Figura 41.

## CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS



**Figura 41. Curvas de polarización para las membranas D100 y J100.**

Al analizar la Figura anterior, se puede observar como ambas membranas se diferencian de las membranas sintetizadas a altas temperaturas. Pese a que no se distingue un claro Plateau en estas curvas de polarización, sí que se observa la tendencia de la densidad de corriente a crecer en menor medida en función de la caída de potencial.

Otro rasgo que comparten las membranas D100 y J100 es el punto de inflexión que presentan a altos valores de potencial, tras el cual la densidad de corriente aumenta más rápidamente. Esto es característico de valores de densidad superiores a la límite. La cantidad de material intercambiador depositado sobre la membrana es insuficiente como para mantener la selectividad de la misma a estas altas densidades de corriente. En consecuencia, es posible que los co-iones sean capaces de sobreponerse a las fuerzas de repulsión de las cargas fijas promoviéndose un transporte bidireccional de iones a través de la membrana que queda registrado en las curvas de polarización como un incremento en la densidad de corriente.

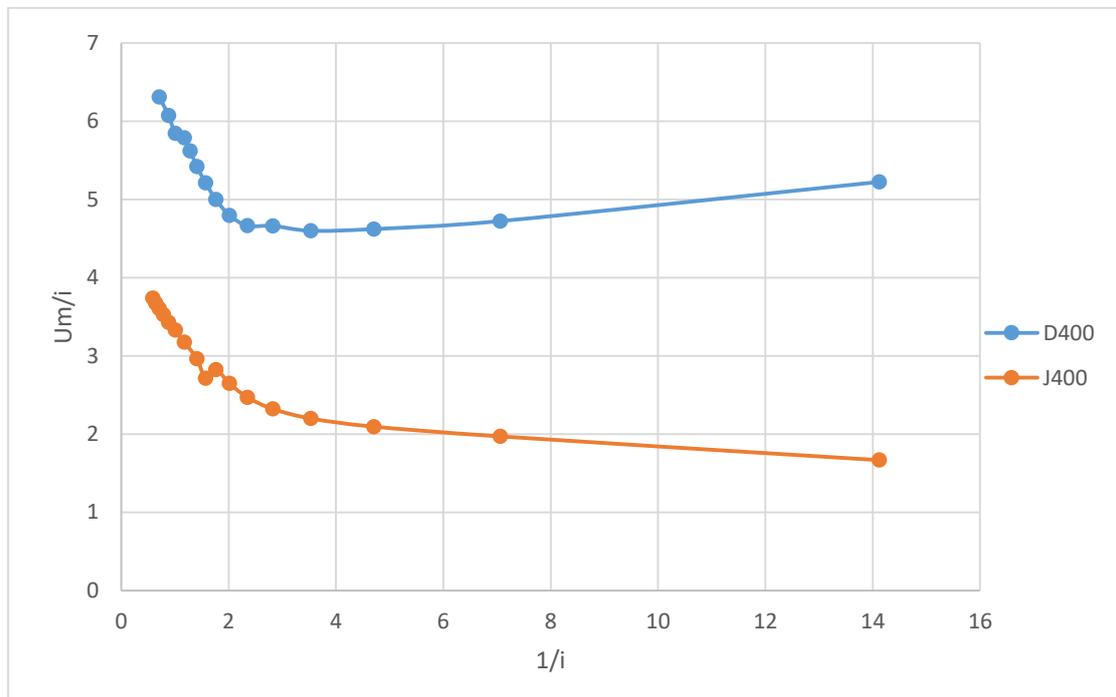
### 5.2.3 Cálculos derivados de las curvas de polarización.

A partir de estas curvas se puede obtener el valor de la densidad de corriente límite, la cual marca el máximo de densidad de corriente que puede aplicarse antes de que comience a disminuir la eficiencia del proceso de transferencia de iones.

Para el cálculo de la densidad de corriente límite se considera el siguiente planteamiento:

El valor de la  $i_{lim}$  corresponde con el punto de inflexión de las curvas de densidad de corriente – potencial. No obstante, las curvas experimentales no ofrecen un punto de inflexión claro y fácilmente reconocible, por lo que se procede a realizar la representación de la inversa

de la densidad de corriente ( $1/i$ ) frente a la relación entre el potencial de membrana y esta misma ( $U_m/i$ ) como se muestra en el gráfico siguiente.



**Figura 42. Representación de los valores de  $1/i$  frente a  $U_m/i$  para las membranas D400 y J400 (1).**

Estas figuras tienen una forma de L característica donde el punto mínimo corresponde con el valor de la densidad de corriente límite. Para hallarlo, basta con prolongar las dos rectas correspondientes al ajuste de los datos experimentales de los dos extremos de la figura.

Los resultados de estas representaciones se muestran a continuación en las figuras siguientes. Se ha decidido mostrar únicamente dos de estas representaciones por motivos anteriormente expuestos.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

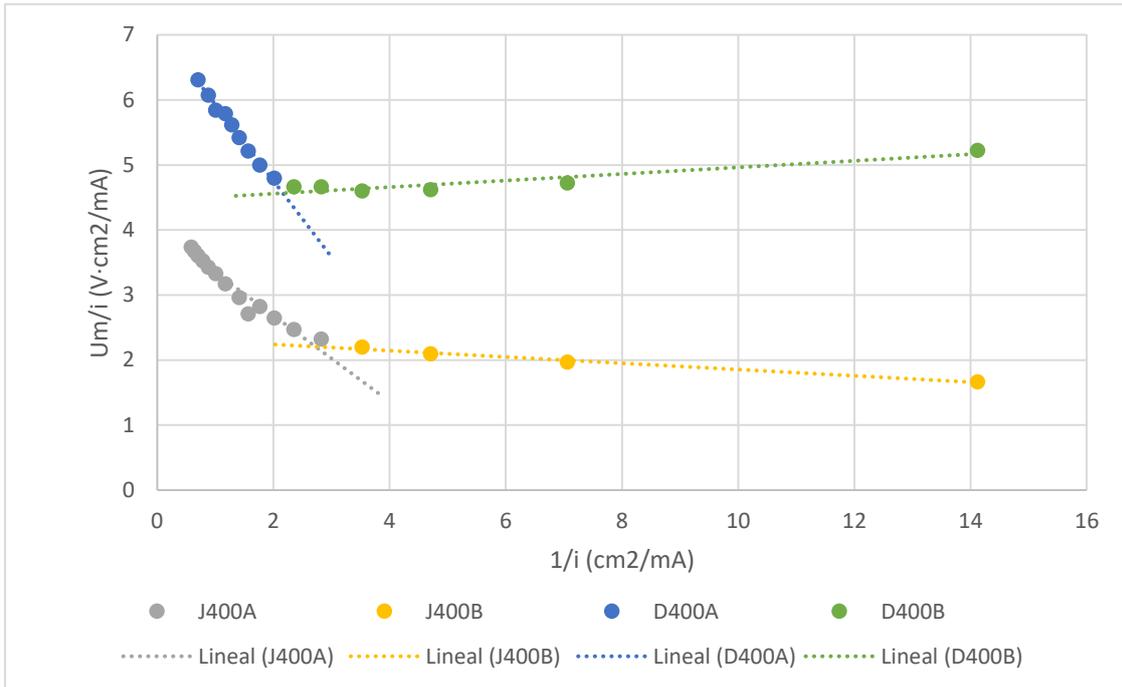


Figura 43. Curvas de cálculo de la densidad de corriente límite para las membranas D400 y J400.

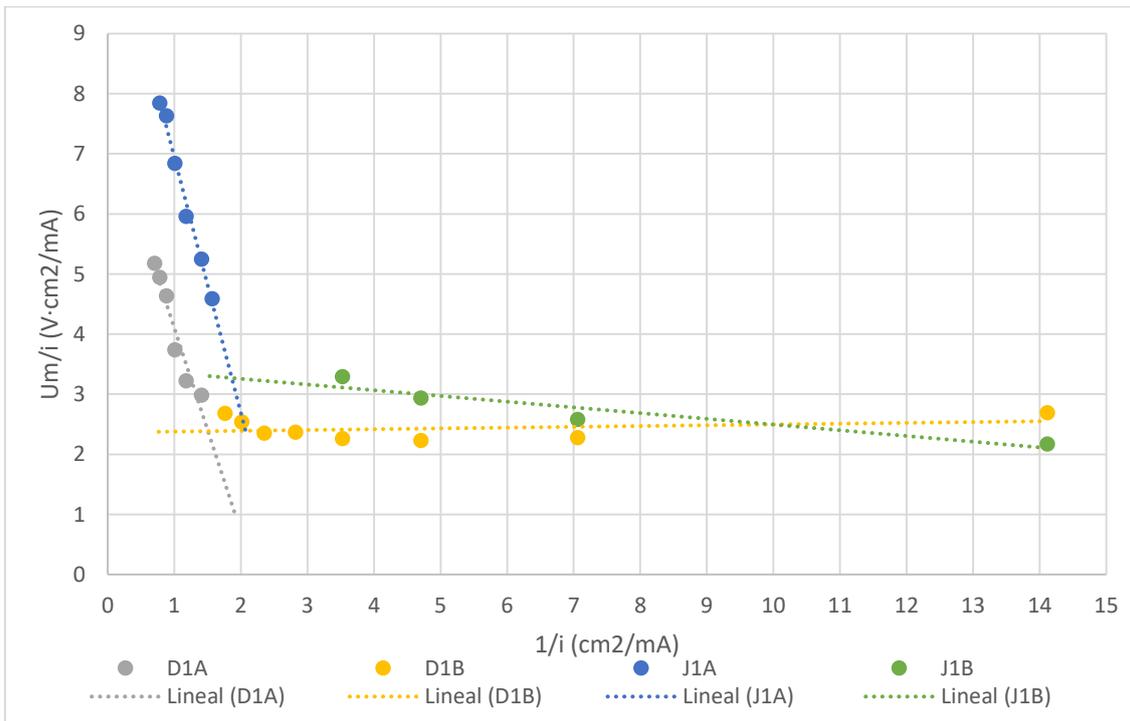


Figura 44. Curvas de cálculo de la densidad de corriente límite para las membranas D100 y J100.

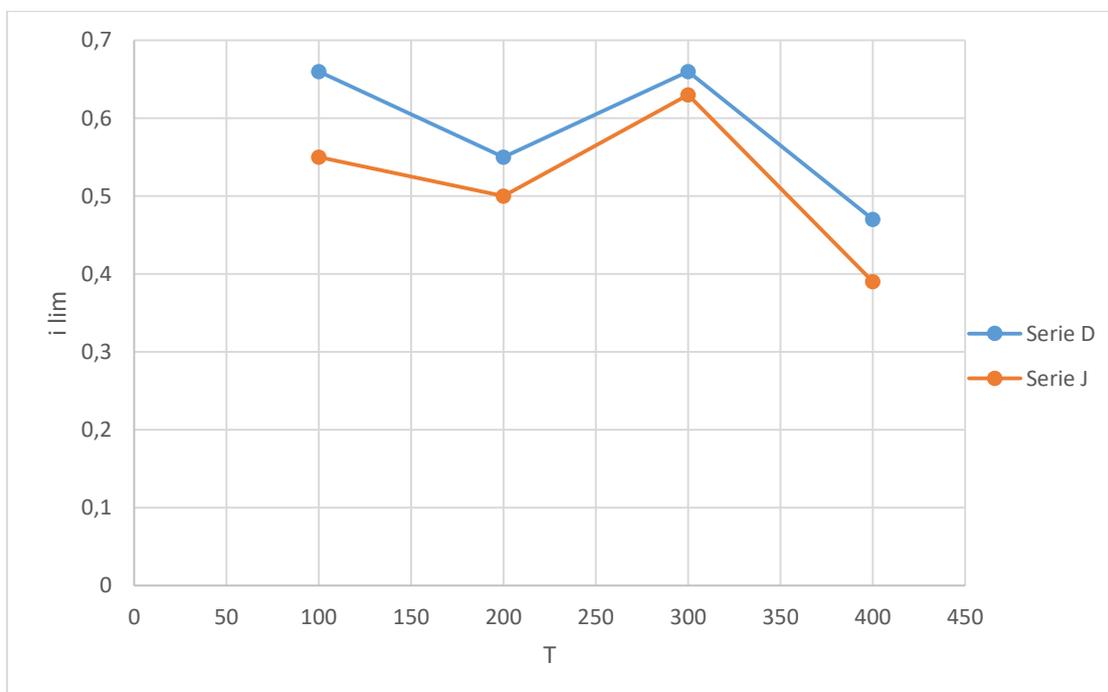
Los resultados de la  $i_{lim}$  obtenidos mediante estas representaciones se recogen en la Tabla 2 mostrada a continuación.

**Tabla 2. Resultados de las experiencias de cálculo de la densidad de corriente límite.**

	$i_{lim}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>D400</b>	0,47
<b>D300</b>	0,66
<b>D200</b>	0,55
<b>D100</b>	0,66
<b>J400</b>	0,39
<b>J300</b>	0,63
<b>J200</b>	0,50
<b>J100</b>	0,55

Es importante dar a conocer que parte de este procedimiento descansa sobre decisiones hechas de forma aproximada tales como: la elección de las rectas que serán prolongadas. Por lo tanto, debido a la forma irregular de algunas de estas curvas, es necesario tener presente que se puede estar introduciendo un pequeño error en los resultados de la  $i_{lim}$ .

Si se representan los valores resultantes de densidad de corriente límite para cada membrana, se obtiene el siguiente gráfico:



**Figura 45. Representación gráfica de los valores de densidad de corriente límite frente a la temperatura de síntesis para las membranas de la serie D y J.**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

Al analizar la evolución de la intensidad límite con la temperatura de síntesis de las membranas, lo primero que se observa es que los valores son menores en las membranas de la serie J frente a la serie D, aunque son valores muy similares.

Del mismo modo se puede observar que la progresión que sigue la densidad de corriente límite es igual en ambos soportes, por lo que puede afirmarse que la temperatura de síntesis tiene un efecto claro sobre la densidad máxima de corriente aplicable, mientras que las diferencias existentes de porosidad y tamaño de poro entre las membranas de ambas series no juegan un papel muy significativo sobre la misma.

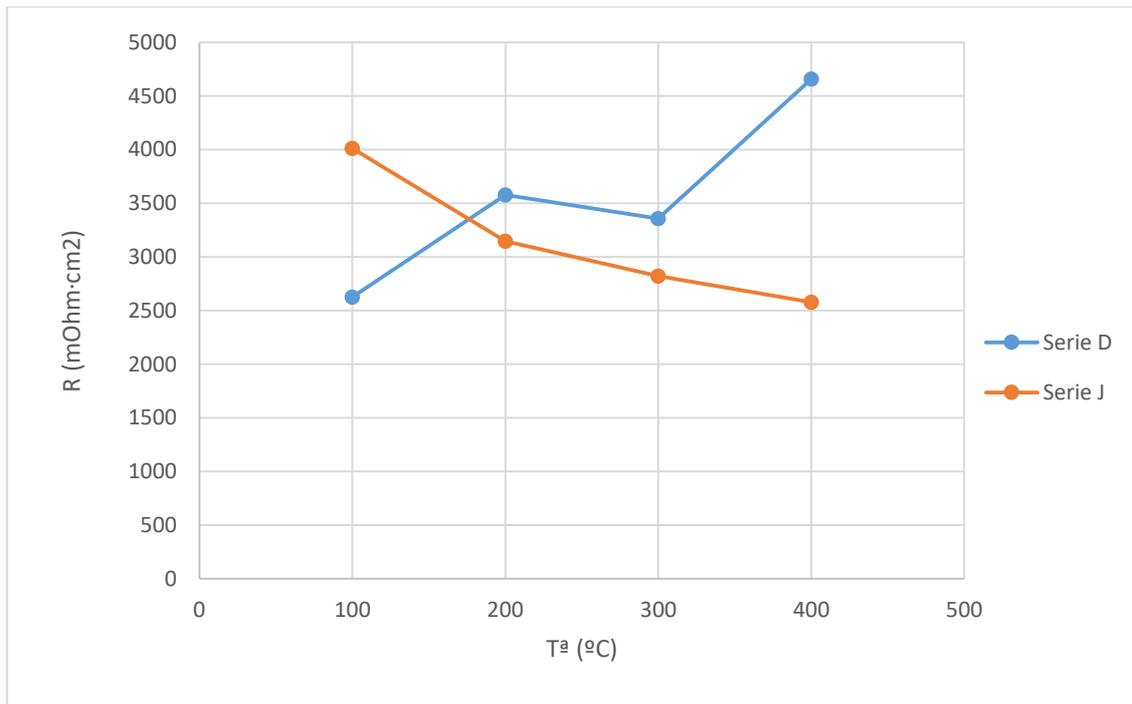
En conjunto con los valores de  $i_{lim}$ , a partir de las pendientes de la zona óhmica de las curvas de polarización se pueden obtener los valores de resistencia y conductividad efectiva. Estos se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla 3. Resultados de  $i_{lim}$ , resistencias y conductividades efectivas de las membranas.**

	pdte.	$\delta$ (mm)	R (mOhm·cm <sup>2</sup> )	Kef (mS/cm)
<b>D400</b>	0,21	3,20	4657,66	1,95E-05
<b>D300</b>	0,30	3,10	3359,09	2,61E-05
<b>D200</b>	0,28	3,20	3577,82	2,53E-05
<b>D100</b>	0,38	3,00	2626,05	3,24E-05
<b>J400</b>	0,39	2,90	2577,98	3,19E-05
<b>J300</b>	0,35	2,90	2821,67	2,91E-05
<b>J200</b>	0,32	3,00	3146,63	2,70E-05
<b>J100</b>	0,25	3,10	4012,84	2,19E-05

A continuación se representan gráficamente estos valores de resistencia y conductividad efectiva en función de la temperatura para ambas series de membranas.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS



**Figura 46. Representación gráfica de los valores de  $i$  limite frente a la temperatura de síntesis.**

Los valores de resistencia de las membranas muestran que para las membranas de la serie D existe una tendencia a incrementarse la  $R_m$  a medida que aumenta la temperatura. Lo contrario sucede con la serie J, para la cual la resistencia disminuye con T.

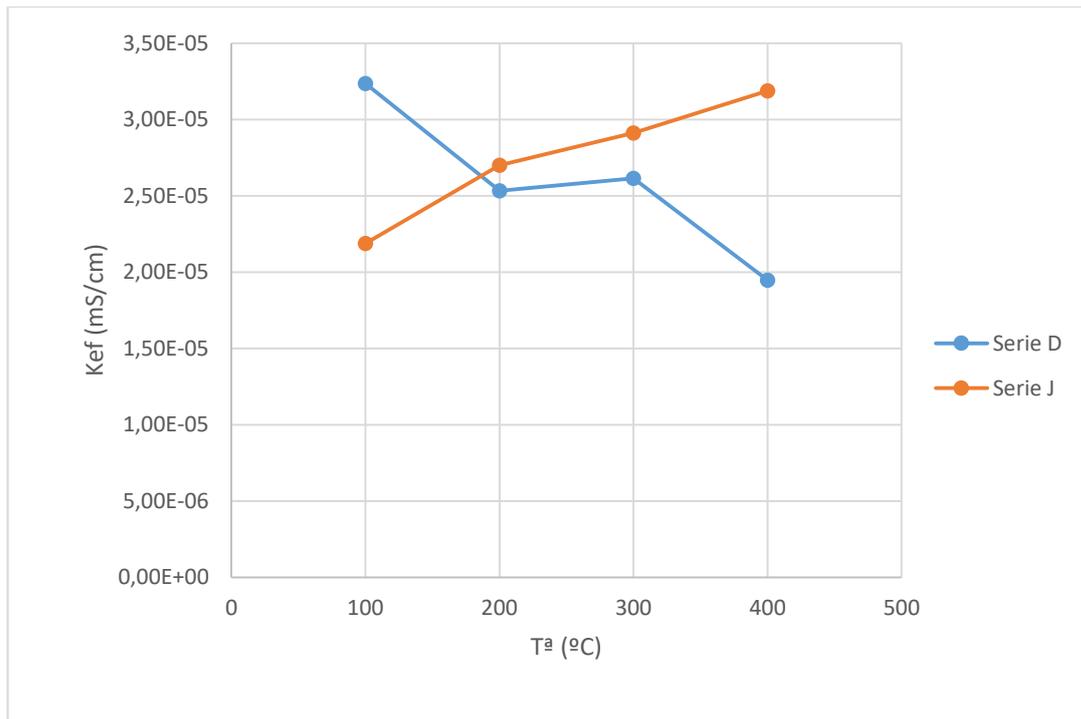
El valor de la resistencia al paso de corriente está directamente causado por parámetros de la estructura de la membrana, como es la porosidad. Para las membranas D, los valores máximos de resistencia los proporciona la membrana D400, mientras que el mínimo corresponde a la D100. Esto coincide con que la D100 presenta la mayor porosidad abierta de las de la familia D, mientras que la D400 presenta la menor.

Se concluye por lo tanto que cuanto menor es la porosidad de las membranas D, mayor es la resistencia; lo cual implica que una matriz cerámica con una mayor porosidad ofrece una mayor continuidad al paso de corriente a través de la membrana, introduciendo una menor resistencia al total de la celda.

Lo mismo sucede para la serie J, donde es la J100 la que menor porosidad abierta posee y que en consecuencia se caracteriza por la mayor resistencia al paso de corriente. Esta tendencia se prolonga para el resto de las membranas de la serie.

Si realizamos el mismo análisis para los valores obtenidos de conductividad efectiva podemos observar el comportamiento contrario al que presenta la resistencia, dado que estos dos parámetros están relacionados de forma inversamente proporcional.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS



**Figura 47. Representación gráfica de los valores de  $i$  limite frente a la temperatura de síntesis.**

Por lo tanto, los mayores valores de conductividad corresponden a las membranas D100 y J300.

En las membranas de la serie D se observa una relación entre la conductividad y el tipo de distribución de tamaños de poro de cada membrana. Cuanto más estrecha es la distribución de poros menor es la conductividad de la membrana, lo que se corrobora para toda la serie de membranas.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones respecto a los distintos ámbitos de caracterización de las membranas cerámicas.

El análisis de las propiedades estructurales concluye que:

1. El proceso de adición del fosfato de cerio sobre los soportes cerámicos tiene una serie de efectos sobre la estructura final de la membrana. Entre estos efectos el más significativo es la disminución del tamaño de los poros de las membranas, independientemente de la temperatura de síntesis. El otro efecto que ha podido corroborarse es el aumento de la porosidad de las membranas respecto de los soportes debido a la adición del agente intercambiador.
2. Con respecto a las membranas de la serie D se puede concluir que existe una gran diferencia entre la de la membrana D100 y el resto. Si bien las membranas D200, D300 y D400 muestran tamaños de poro medio y porosidades muy similares, la membrana D100 posee un tamaño medio de poro inferior (aproximadamente  $0,15 \mu\text{m}$ ) y porosidades superiores. Por lo que se concluye que para la serie D temperaturas de síntesis de  $100^\circ\text{C}$  tienen como efecto la obtención de una estructura con más poros de menor diámetro.
3. La estructura de las membranas de la serie J presenta un comportamiento distinto a la de sus homólogas de la serie D respecto al parámetro de diámetro de poro, observándose en la serie J una relación más clara de aumento del  $d_{\text{poro}}$  medio a medida que lo hace la temperatura. Para ambas series los menores diámetros medios se dan a las menores temperaturas, ergo puede concluirse que temperaturas entorno a los  $100^\circ\text{C}$  son las idóneas para conseguir cavidades de menor tamaño.
4. La serie J además muestra una tendencia más irregular en lo que a porosidad concierne. Las membranas más porosas son la J200 y J300, seguidas de la J100 y por último la J400.
5. El por qué las membranas de la serie J tienen ese comportamiento al ser impregnadas con el fosfato de cerio puede ser una consecuencia de su estructura original condicionada únicamente por el tipo de almidón. Las membranas de la serie J usan un almidón con un diámetro de poro más grande y lo que se muestran es que el soporte J es mucho menos poroso que el D. Con lo cual se puede concluir que el uso de almidón con granos de menor diámetro medio genera estructuras más porosas formadas por poros de menor tamaño medio.
6. Respecto a la información del proceso de impregnación del fosfato de cerio, se han observado que los mayores valores del parámetro indicativo de la cantidad depositada ( $\lambda$ ) se consiguen con las menores temperaturas de síntesis en ambos casos, al mismo tiempo que las menores  $\lambda$  proceden de las membranas sintetizadas a las mayores temperaturas.

7. Tanto las membranas D100 como J100 registran los mayores valores de Lambda, siendo ambos muy similares, al mismo tiempo que los menores diámetros de poro medio dentro de sus respectivas series. Este parámetro, combinado con valores de porosidad muy similares, ofrecen una estructura con una gran superficie sobre la cual puede depositarse el fosfato de cerio.

De la caracterización electroquímica se puede concluir:

1. Con respecto a la capacidad de intercambio iónico se puede concluir que las membranas de menor temperatura de síntesis (D100 y J100) presentan los valores más altos de capacidad de intercambio iónico, los cuales llegan a doblar los menores valores de capacidad que presentan las membranas D400 y J400. Este resultado coincide con el comportamiento del parámetro Lambda, el cual marca la cantidad de material intercambiador depositado sobre el soporte. No se obtuvieron diferencias significativas entre las capacidades de intercambio iónico de las dos series de membranas.
2. Los cronopotenciogramas muestran que las membranas sintetizadas a menor temperatura son las que muestran una mayor selectividad y en las que se produce la polarización por concentración. No obstante, es la membrana D100 la que presenta este efecto de forma más clara. Las membranas sintetizadas a mayores temperaturas no presentan selectividades de forma muy acusada. Estas presentan cronopotenciogramas similares a los de soportes no cargados, con pocas variaciones del potencial aparte de la originada por la caída óhmica.
3. Los datos de resistencia eléctrica muestran que esta aumenta para las membranas de la serie D a medida que lo hace T y baja para las de la serie J con la temperatura. Esto concuerda con los datos de porosidad abierta de las membranas, pudiéndose afirmar que, a mayor porosidad, menor resistencia al paso de corriente. Esto causa que sea la membrana D100 la que menor resistencia posee.

La conclusión general es que el valor óptimo de temperatura de síntesis para la fabricación de membranas cerámicas dopadas con fosfato de cerio se encuentra entre los 100 y los 200°C y en concreto, la membrana D100 es la que mejor resultados obtiene como membrana de intercambio catiónico. Su estructura porosa permite la continuidad eléctrica, garantizando una baja resistencia y por ende una alta conductividad. En conjunto con todo esto, su estructura altamente porosa permite la óptima deposición del fosfato de cerio sobre la superficie y el interior de los poros de la membrana, proporcionando una buena capacidad de intercambio iónico.

En última instancia, queda demostrada la valía del cerio como elemento intercambiador de especies iónicas, y en concreto de especies catiónicas en su forma de fosfato de cerio; tal y como inicialmente se suponía dada su estructura similar a la de otras sales tetravalentes más comúnmente utilizadas en este campo de estudio.

## CAPÍTULO 7. REFERENCIAS

### Referencias

- Anna Igual Muñoz, J. G. (1998). *Electrodiálisis*. València: UPV.
- E. Soriano Costa, V. C. (1989). *Tecnología de membranas: electrodiálisis y procesos electrolíticos*. Valencia: UPV.
- J.J. Krol, M. W. (1999). Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through. *Membrane Science*, 10.
- Jae-Hwan Choi, S.-H. K.-H. (2001). Heterogeneity of Ion-exchange Membranes: The effects of membrane Heterogeneity on transport properties. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Lei Wang, X.-L. W.-H.-J.-H.-W. (2012). Stable Organic–Inorganic Hybrid of Polyaniline/ $\alpha$ -Zirconium Phosphate for Efficient Removal of Organic Pollutants in Water Environment. *Applied Materials & Interfaces*, 7.
- M. C. Martí-Calatayud, M. G.-G.-H. (2015). Ceramic anion-exchange membranes based on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide. *Royal Society of Chemistry*, 11.
- M. Lorente-Ayza, M. O.-H. (2015). Role of starch characteristics in the properties of low-cost ceramic membranes. *Journal of the European Ceramic Society*, 9.
- M.C. Martí-Calatayud, M.-G. V.-H. (2012). Synthesis and electrochemical behavior of ceramic cation-exchange. *Ceramics International*, 10.
- Rodríguez, F. J. (2002). Porosimetría Por Inyección De Mercurio. 6.
- Shujun Wang, C. L. (2016). Drying methods used in starch isolation change properties of C-type chestnut (*Castanea mollissima*) starches. *LWT - Food Science and Technology*, 7.

Valentín Perez Herranz, J. L. (2010). *Ingeniería electroquímica*. U.P.V.

Xiao Du, Q. Z. (2016). Controlled self-assembly of oligomers-grafted fibrous polyaniline/single. *Chemical Engineering Journal*, 10.

Yuliya Dzyazko, L. R. (2015). Heterogeneous Membranes Modified with Nanoparticles of. *The Selected Papers of 10th International Conference on Physics of Advanced Materials*, 10.

## **PRESUPUESTO**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

# ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

## ÍNDICE

1. Cuadro de material y reactivos .....	1
2. Cuadro de equipo .....	2
3 Cuadro de precios de mano de obra .....	3
4. Cuadro de unidades de obra .....	4
5. Cuadro de precios descompuestos .....	4
6. Presupuesto de mediciones .....	9
7. Presupuesto de ejecución por contrata .....	10

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

1. Cuadro de material y reactivos

<b>Unidad</b>	<b>Concepto</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio</b>	<b>Importe</b>
u	Agitador magnético	1	3,58	3,58
u	Bureta 50 mL	1	15,47	15,47
u	Cable banana	4	4,61	18,44
u	Capilar Haber-Luggin	2	0,60	1,20
u	Celda de PVC	3	15,00	45,00
u	Electrodo de grafito	2	1,80	3,60
u	Embudo pirex	1	9,30	9,30
u	Espátula-cuchara	1	2,20	2,20
u	Llave inglesa	1	2,94	2,94
u	Matraz aforado 1 L	1	15,70	15,70
u	Matraz aforado 2 L	1	19,40	19,40
u	Membrana aniónica	1	75,00	75,00
u	Membrana cerámica impregnada con óxido de cerio	8	25,00	200,00
u	Nuez Trevin	4	4,00	16,00
u	Pipeta Pasteur	1	1,59	1,59
u	Pinza soporte vertical	4	8,36	33,44
u	Pipeta graduada 10 mL	1	2,70	2,70
u	Plantillas de silicona	2	0,50	1,00
u	Propipeta	1	14,30	14,30
u	Software adquisición de datos	1	49,00	49,00
u	Soporte para membrana cerámica	1	0,80	0,80
u	Soporte vertical de laboratorio	2	6,70	13,40
u	Tornillos	8	1,95	15,60
u	Tuercas	8	1,99	15,92
u	Varilla vidrio	1	0,72	0,72
u	Vaso precipitados 500 mL	1	10,20	10,20
u	Vaso precipitados 250 mL	2	6,10	12,20

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

<b>u</b>	Vaso precipitados 100 mL	4	4,55	18,20
			<b>TOTAL</b>	<b>616,90</b>

Unidad	Concepto	Cantidad	Precio	Importe
<b>L</b>	Agua desionizada	45,00	7,50	337,50
<b>L</b>	1 L HCl 37%	1,00	5,53	5,53
<b>u</b>	1kg NaCl	1,00	4,59	4,59
<b>u</b>	Fenolftaleína	0,08	5,20	0,42
<b>u</b>	1kg NaOH lentejas	1,00	6,62	6,62
			<b>TOTAL</b>	<b>354,66</b>

## 2. Cuadro de equipo

Unidad	Concepto	Cantidad	Precio	Importe
<b>h</b>	Autolab Potenciostato PGSTAT 20	52,00	0,57	29,64
<b>h</b>	Agitador Modelo F20	244,50	0,0015	0,35
<b>h</b>	Balanza electrónica	10,00	0,0038	0,04
<b>u</b>	Electrodo de referencia Ag/AgCl	2,00	182,78	365,56
<b>h</b>	pH-metro micropH 2000 CRSON	104,00	0,01	1,04
			<b>TOTAL</b>	<b>396,63</b>

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

3 Cuadro de precios de mano de obra

<b>Unidad</b>	<b>Concepto</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Precio</b>	<b>Importe</b>
<b>h</b>	Ingeniero	316,00	20,00	6320,00
<b>h</b>	Tutor y Cotutor	40,00	50,00	2000,00
<b>h</b>	Doctorado supervisor	98,00	12,50	1225,00
			<b>TOTAL</b>	<b>9545,00</b>

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

4. Cuadro de unidades de obra

CÓDIGO	UNIDAD
1	Preparación de disoluciones para cronopotenciometrías
2	Preparación de disoluciones para capacidad de intercambio iónico (IEC)
3	Equilibrado de membranas en NaCl 0.01M
4	Equilibrado de membranas en HCl 1M y NaCl 1M
5	Ensayos cronopotenciométricos
6	Ensayos de capacidad de intercambio iónico
7	Proceso de redacción y tutorías

5. Cuadro de precios descompuestos

CÓDIGO	CONCEPTO	CANTIDAD	UNIDAD	PRECIO	IMPORTE
1	Preparación de disoluciones para cronopotenciometrías				
	Agua desionizada	2,00	L	7,50	15,00
	Balanza electrónica	2,00	h	0,0038	0,01
	Espátula-cuchara	0,20	u	2,20	0,44
	Matraz aforado 2 L	0,17	u	19,40	3,23
	1 kg NaCl	0,13	u	4,59	0,57
	Vaso de precipitados 100 mL	0,31	u	4,55	1,40
	Varilla de vidrio	0,20	u	0,72	0,14
	Ingeniero investigador	2,00	h	20,00	40,00
	Costes directos complementarios	3,00	%	60,80	1,82
	Costes indirectos	3,00	%	62,62	1,88
				<b>TOTAL</b>	<b>64,50</b>

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

<b>CÓDIGO</b>	<b>CONCEPTO</b>	<b>CANTIDAD</b>	<b>UNIDAD</b>	<b>PRECIO</b>	<b>IMPORTE</b>
<b>2</b>	<b>Preparación de disoluciones IEC</b>				
	Agua desionizada	5,00	L	7,50	37,5
	Balanza electrónica	2,00	h	0,0038	0,0076
	Espátula-cuchara	0,20	u	2,20	0,44
	1 L HCl 37% (Panreac)	1,00	u	1,38	1,38
	Matraz aforado 1 L	1,00	u	15,70	15,70
	Matraz aforado 2 L	0,33	u	19,40	6,47
	1 kg NaCl	0,50	u	4,59	2,295
	1 kg NaOH lentejas	1,00	u	6,62	6,62
	Pipeta graduada clase A 10 mL	1,00	u	2,70	2,70
	Propipeta	1,00	u	14,30	14,30
	Vaso de precipitados 100 mL	0,31	u	4,55	1,40
	Varilla de vidrio	0,20	u	0,72	0,14
	Ingeniero investigador	2,00	h	20,00	40,00
	Doctorando supervisor	2,00	h	12,50	25,00
	Costes directos complementarios	3,00	%	153,95	4,62
	Costes indirectos	3,00	%	158,57	4,76
				<b>TOTAL</b>	<b>163,33</b>

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

CÓDIGO	CONCEPTO	CANTIDAD	UNIDAD	PRECIO	IMPORTE
<b>3</b>	<b>Equilibrado de membranas en NaCl 0,01 M</b>				
	Agitador magnético	0,03	u	3,58	0,11
	Agitador Modelo F20	24,00	h	0,0015	0,0348
	Membrana aniónica	0,06	u	75,00	4,69
	Membrana cerámica impregnada con óxido de cerio	0,25	u	25,00	6,25
	Vaso de precipitados 250 mL	0,08	u	6,10	0,51
	Ingeniero Investigador	2,00	h	20,00	40,00
	Costes directos complementarios	3,00	%	51,59	1,55
	Costes indirectos	3,00	%	53,14	1,59
				<b>TOTAL</b>	<b>54,73</b>

CÓDIGO	CONCEPTO	CANTIDAD	UNIDAD	PRECIO	IMPORTE
<b>4</b>	<b>Equilibrado de membranas en HCl y NaCl 1M</b>				
	Agitador magnético	0,03	u	3,58	0,11
	Agitador Modelo F20	0,03	h	0,0015	0,0000
	Membrana cerámica impregnada con óxido de cerio	0,25	u	25,00	6,25
	Vaso de precipitados 250 mL	0,08	u	6,10	0,51
	Ingeniero Investigador	2,00	h	20,00	40,00
	Doctorando supervisor	2,00	h	12,50	25,00
	Costes directos complementarios	3,00	%	71,87	2,16
	Costes indirectos	3,00	%	74,03	2,22
				<b>TOTAL</b>	<b>76,25</b>

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

CÓDIGO	CONCEPTO	CANTIDAD	UNIDAD	PRECIO	IMPORTE
<b>5</b>	<b>Ensayos Cronopotenciométricos</b>				
	Agua desionizada	2,00	L	7,50	15,00
	Autolab Potenciostato PGSTAT 20	6,50	h	0,57	3,71
	Cable banana	0,50	u	4,61	2,31
	Capilar Habern-Luggin	0,25	u	0,60	0,15
	Celda de PVC	0,38	u	15,00	5,63
	Destornillador	1,00	u	2,24	2,24
	Electrodo de grafito	0,25	h	1,80	0,45
	Electrodo Ag/AgCl	0,25	u	182,78	45,70
	Llave inglesa	0,13	u	2,94	0,37
	Membrana aniónica	0,06	u	75,00	4,69
	Membrana cerámica impregnada con óxido de cerio	0,25	u	25,00	6,25
	Nuez Trevin	0,25	u	4,00	1,00
	pH-metro micropH 2000 CRSON	6,50	h	0,01	0,07
	Plantillas de silicona	0,25	u	0,50	0,13
	Pinza soporte vertical	0,25	u	8,36	2,09
	Software de adquisición de datos	0,13	u	49,00	6,13
	Soporte para membrana cerámica	0,13	u	0,80	0,10
	Soporte vertical de laboratorio	0,13	u	6,70	0,84
	Tuercas	1,00	u	1,95	1,95
	Tornillos	1,00	u	1,99	1,99
	Ingeniero investigador	6,50	h	20,00	130,00
	Doctorando supervisor	2,00	h	12,50	25,00
	Costes directos complementarios	3,00	%	255,76	7,67
	Costes indirectos	3,00	%	263,43	7,90
				<b>TOTAL</b>	<b>271,33</b>

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

<b>CÓDIGO</b>	<b>CONCEPTO</b>	<b>CANTIDAD</b>	<b>UNIDAD</b>	<b>PRECIO</b>	<b>IMPORTE</b>
<b>6</b>	<b>Ensayos de Capacidad</b>				
	Agua desionizada	2,00	L	7,50	15,00
	Agitador magnético	0,03	u	3,58	0,11
	Agitador Modelo F20	6,50	h	0,0015	0,0094
	Bureta 50 mL	0,06	u	15,47	0,97
	Embudo de pirex	0,13	u	9,30	1,16
	Fenolftaleina	0,01	u	5,20	0,05
	Nuez Trevin	0,25	u	4,00	1,00
	pH-metro micropH 2000 CRSON	6,50	h	0,01	0,07
	Pinza soporte vertical	0,25	u	8,36	2,09
	Pipeta Pasteur	0,13	u	1,59	0,20
	Soporte vertical de laboratorio	0,13	u	6,70	0,84
	Vaso de precipitados 500 mL	0,13	u	10,20	1,28
	Vaso de precipitados 100 mL	0,31	u	4,55	1,40
	Ingeniero investigador	6,50	h	20,00	130,00
	Doctorado supervisor	6,00	h	12,50	75,00
	Costes directos complementarios	3,00	%	229,17	6,88
	Costes indirectos	3,00	%	236,04	7,08
				<b>TOTAL</b>	<b>243,13</b>

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

CÓDIGO	CONCEPTO	CANTIDAD	UNIDAD	PRECIO	IMPORTE
<b>7</b>	<b>Proceso de redacción y tutorías</b>				
	Ingeniero investigador	154,00	h	10,39	1600,06
	Tutor y Cotutor	40,00	h	50,00	2000,00
	Costes directos complementarios	3,00	%	3001,00	90,03
	Costes indirectos	3,00	%	3091,03	92,73
				<b>TOTAL</b>	<b>3183,76</b>

## 6. Presupuesto de mediciones

CÓDIGO	UNIDAD	CANTIDAD	PRECIO	IMPORTE
<b>1</b>	Preparación de disoluciones de cronopotenciometrías	4	64,50	258,01
<b>2</b>	Preparación de disoluciones de IEC	1	163,33	163,33
<b>3</b>	Equilibrado de membranas para "cronos"	8	54,73	437,88
<b>4</b>	Equilibrado de membranas para IEC	16	76,25	1219,95
<b>5</b>	Ensayos cronopotenciométricos	8	271,33	2170,67
<b>6</b>	Ensayos de capacidad de intercambio iónico	8	243,13	1945,00
<b>7</b>	Proceso de redacción y tutorías	1	5389,37	5389,37
			<b>TOTAL</b>	<b>11584,20</b>

## 7. Presupuesto de ejecución por contrata

<b>Presupuesto de ejecución material</b>	<b>11584,20</b>
<b>Gastos generales (20%)</b>	2316,84
<b>Beneficio industrial (6%)</b>	695,05
<b>PEC</b>	<b>14596,10</b>

Asciende el Presupuesto de Ejecución por Contrata a la cifra expresada de **CATORCE MIL QUINIENTOS NOVENTA Y SEIS EUROS CON DIEZ CÉNTIMOS.**

## **ANEXOS**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

# ÍNDICE DE LOS ANEXOS

## ÍNDICE

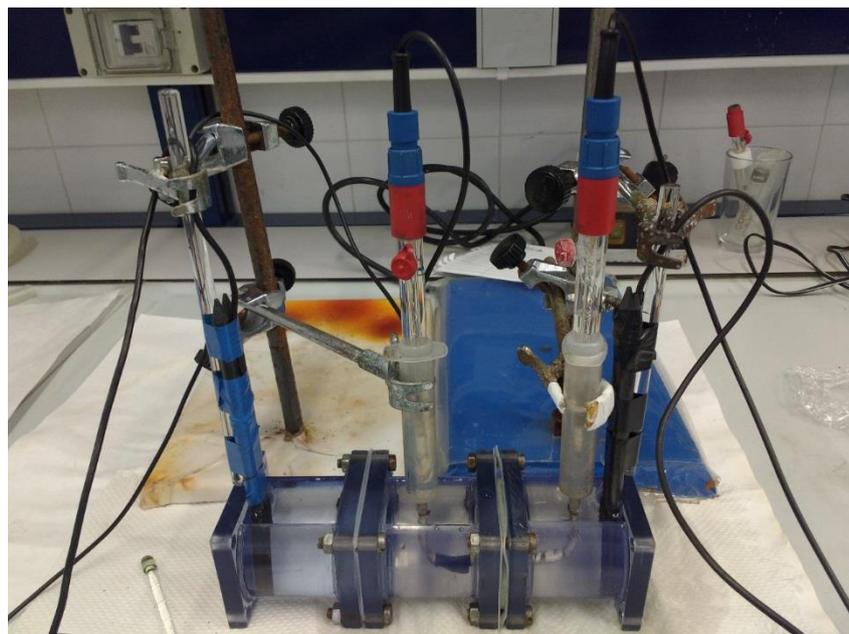
1. ANEXO FOTOGRÁFICO.....	1
2. ANEXO DE RESULTADOS.....	5
3. FICHAS DE SEGURIDAD.....	11

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## 1. ANEXO FOTOGRÁFICO

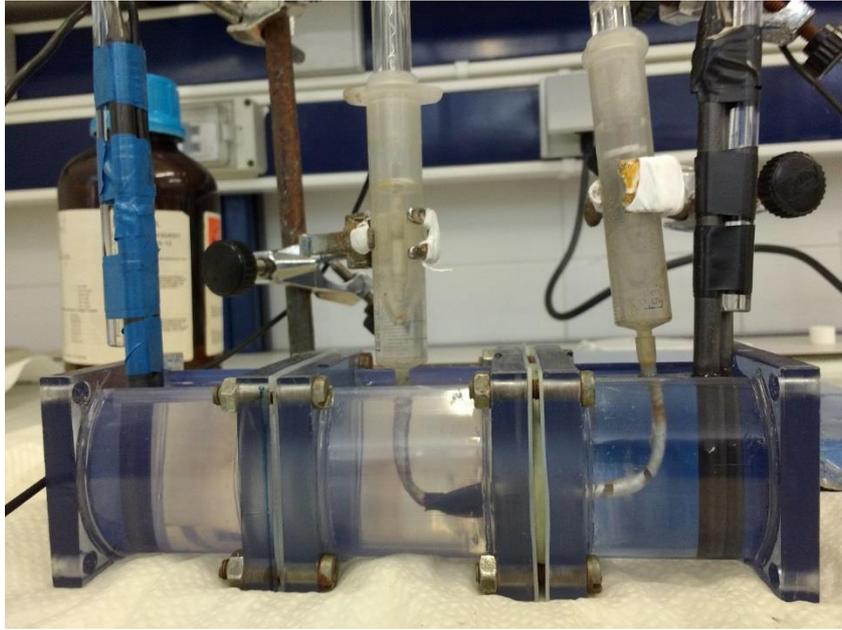


*Figura A 1. Proceso de equilibrado de una membrana cerámica catiónica y una membrana aniónica polimérica.*

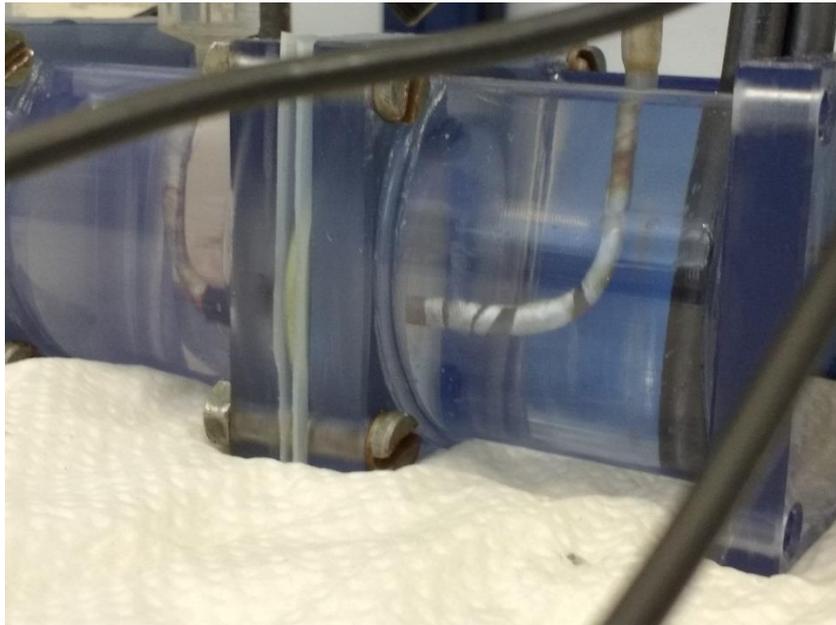


*Figura A 2. Montaje experimental para experiencias cronopotenciométricas (1).*

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

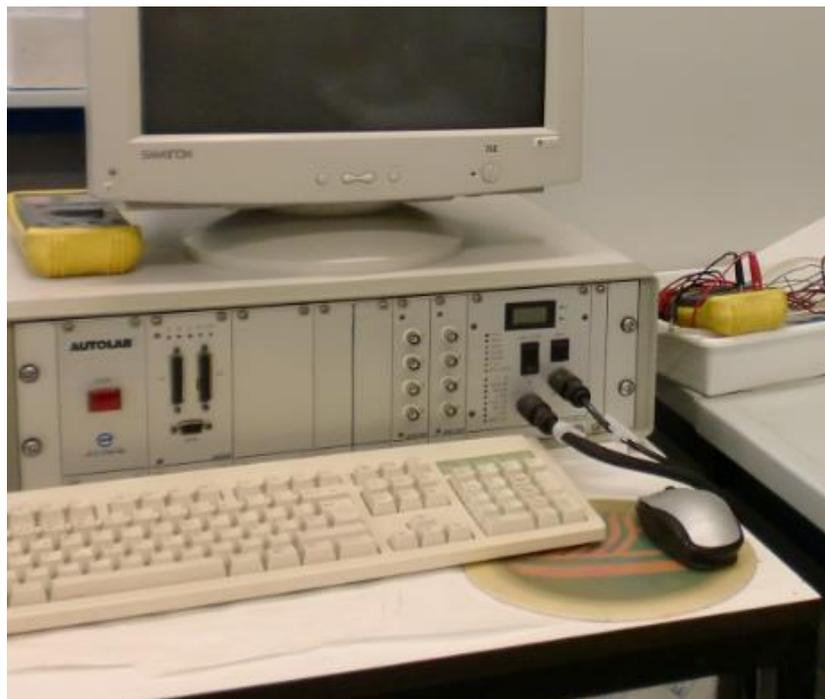


*Figura A 3. Montaje experimental para experiencias cronopotenciométricas (2)*



*Figura A 4. Montaje experimental para experiencias cronopotenciométricas (3). Colocación de los capilares Habber-Lugin en las proximidades de la membrana cerámica.*

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS



**Figura A 5. Autolab potenciostato PGSTAT 20.**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

## 2. ANEXO DE RESULTADOS

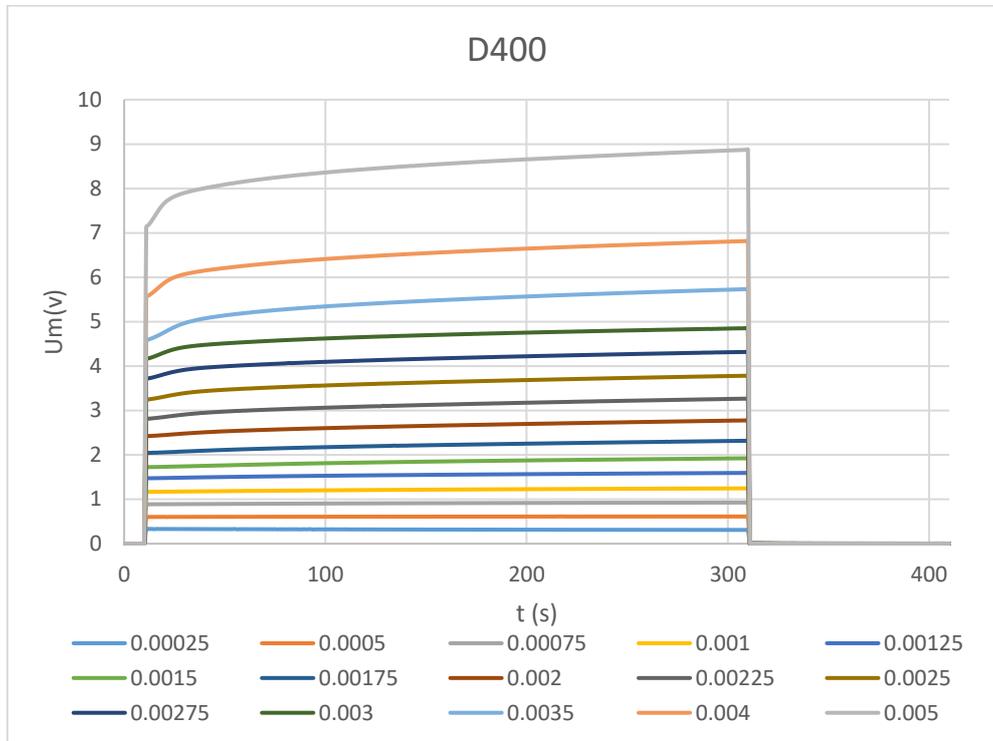


Figura A 6. Cronopotenciogramas para la membrana D400.

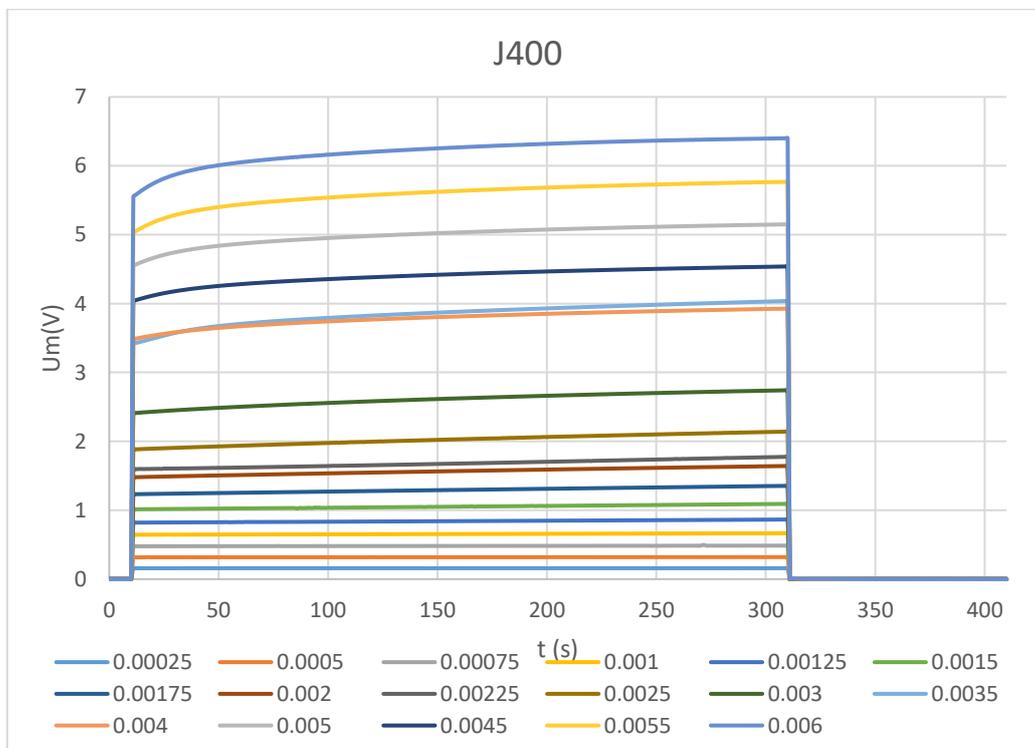


Figura A 7. Cronopotenciogramas para la membrana J400.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

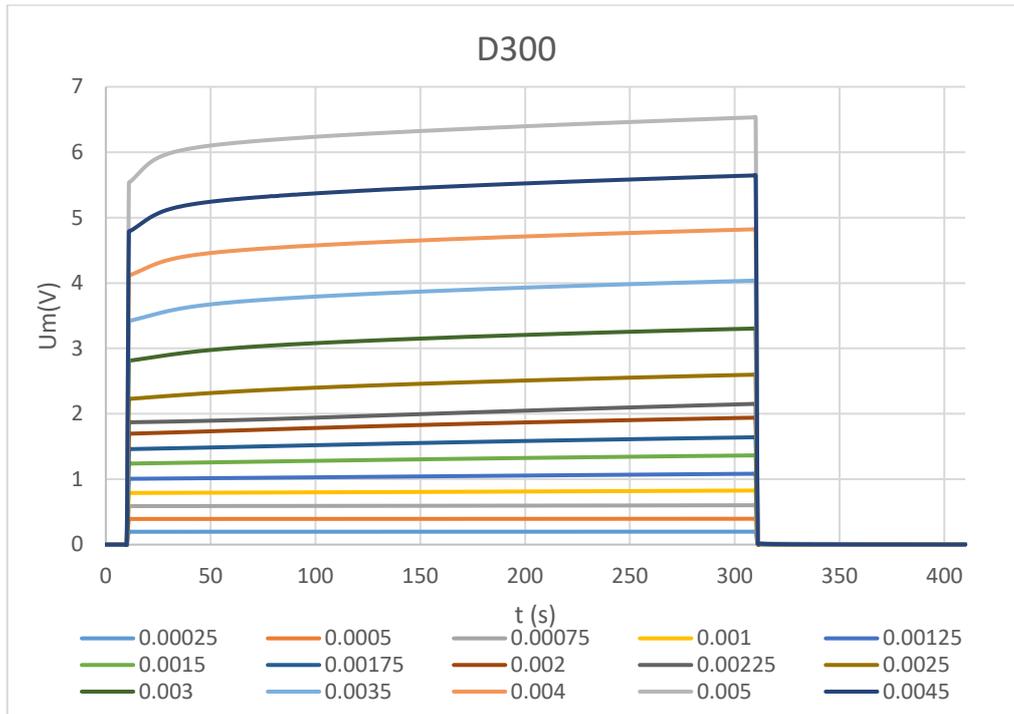


Figura A 8. Cronopotenciogramas para la membrana D300.

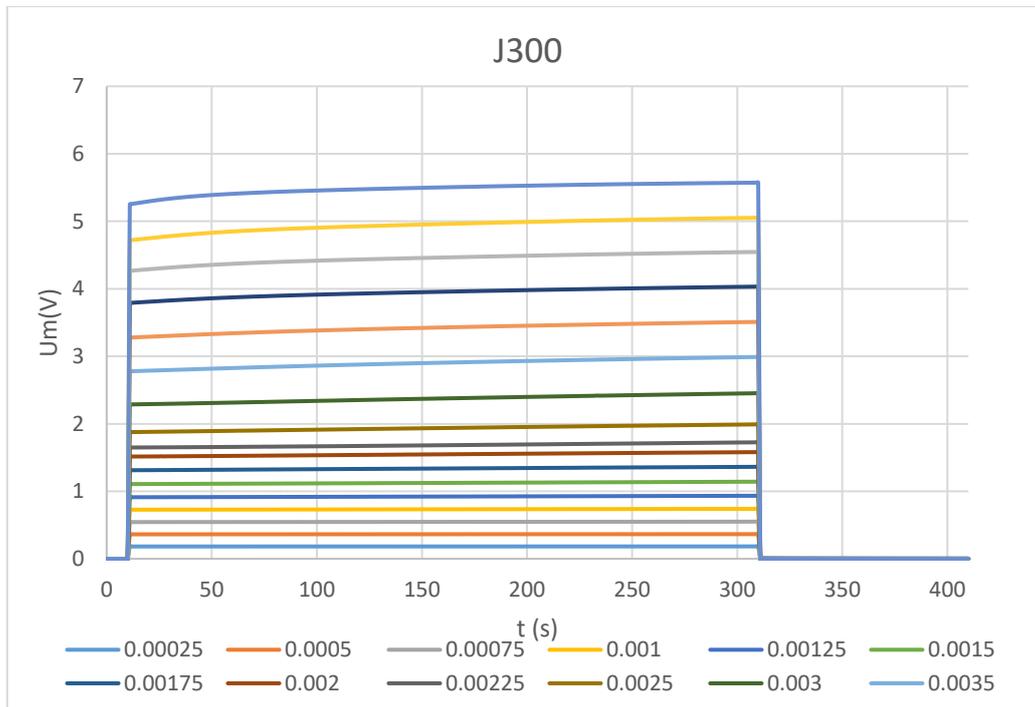


Figura A 9. Cronopotenciogramas para la membrana J300.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

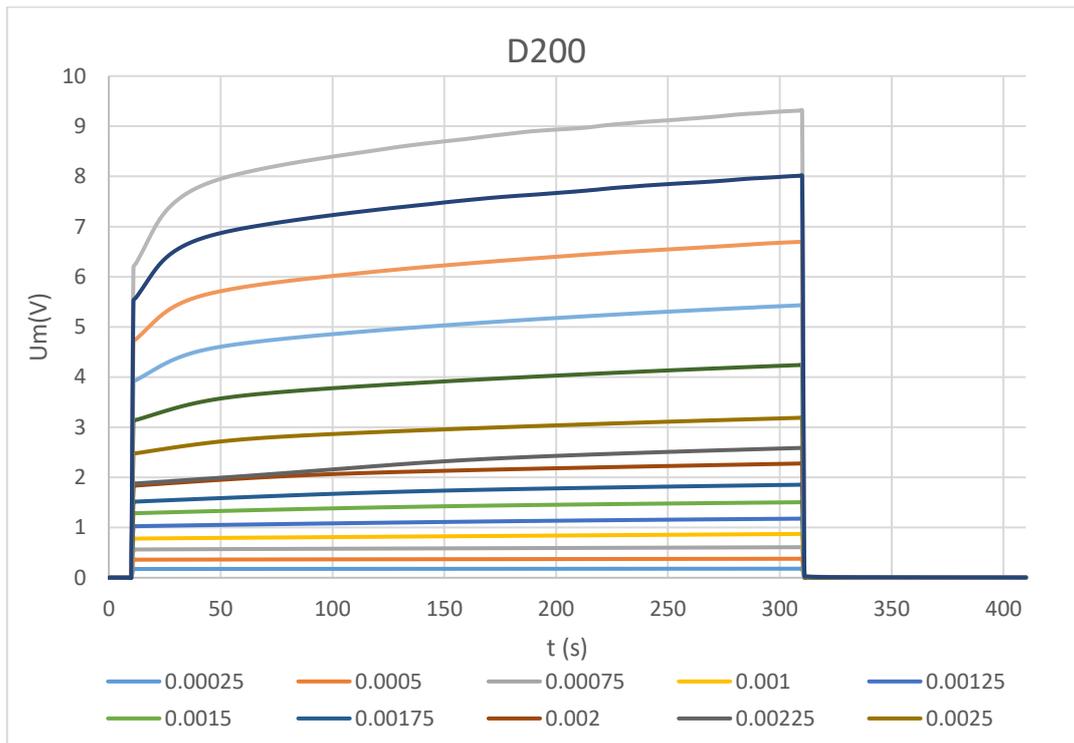


Figura A 10. Cronopotenciogramas para la membrana D200.

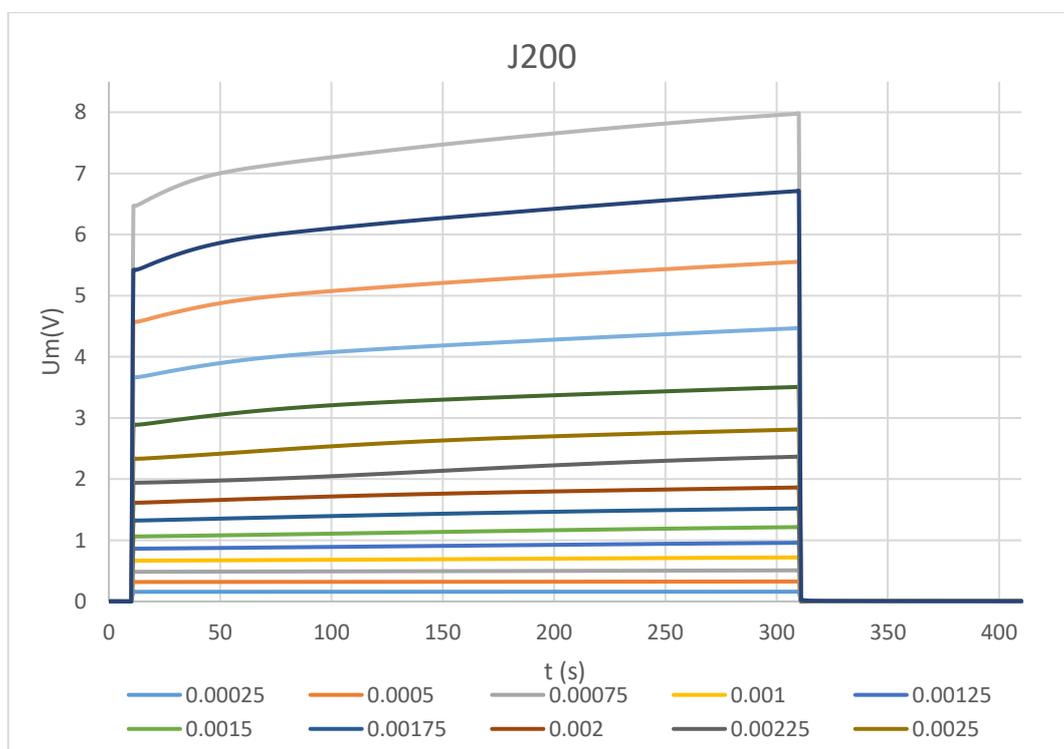


Figura A 11. Cronopotenciogramas para la membrana J200.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

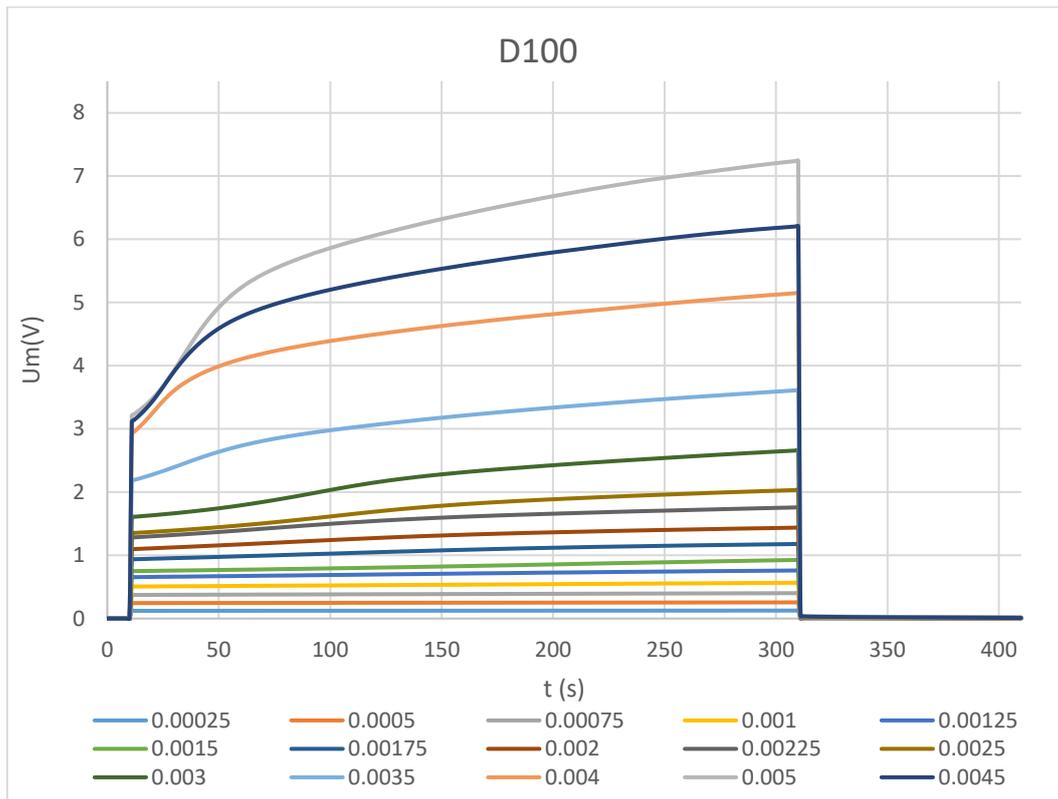


Figura A 12. Cronopotenciogramas para la membrana D100.

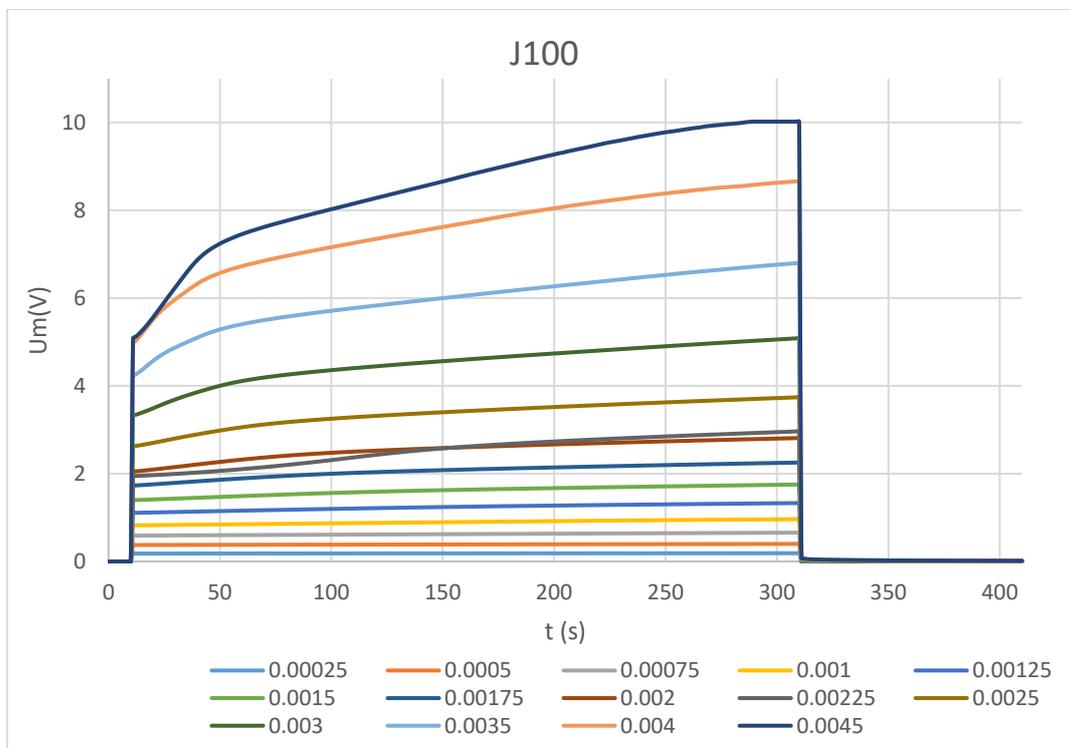


Figura A 13. Cronopotenciogramas para la membrana J100.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

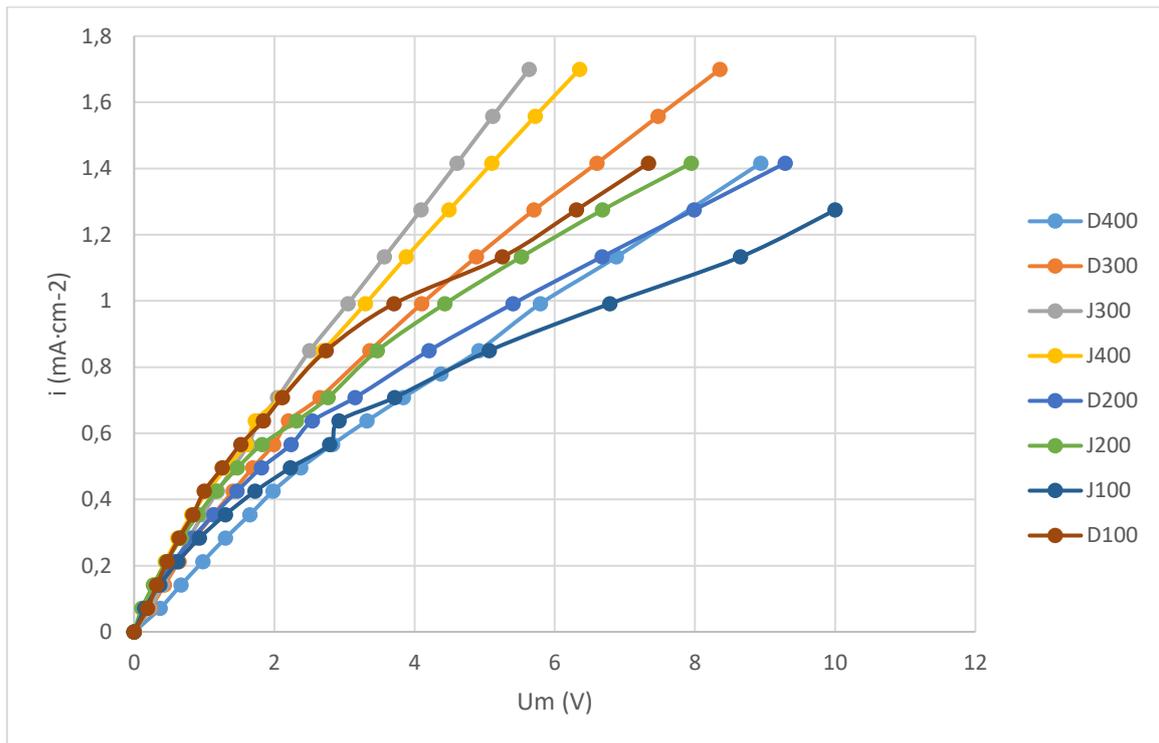


Figura A 14. Curvas de polarización de las membranas de las series D y J.

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

### 3. FICHAS DE SEGURIDAD

2/7/2016

pub.panreac.com/msds/esp/2866.htm

Versión y fecha de revisión: 7.25.09.2015. Reemplaza: 15.08.2013.



Ficha de Datos de Seguridad  
Según Reglamento (CE) 1907/2006 y (UE) 453/2010

#### 2866 Fenolftaleína solución 2%

#### 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

##### 1.1 Identificador del producto

Denominación:  
Fenolftaleína solución 2%

Sinónimo:  
3,3-bis-(4-Hidroxifenil)-1-(3H)-isoBenzofuranona, 3,3-bis-(4-Hidroxifenil)Ftalida

**Nº de Registro REACH:** No hay disponible un número de registro para esta sustancia, ya que la sustancia o su uso están exentos del registro; según el Artículo 2 de la normativa REACH (CE) nº 1097/2006, el tonelaje anual no requiere registro, dicho registro está previsto para una fecha posterior o se trata de una mezcla.

##### 1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla:

Usos: para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

##### 1.3 Identificación de la sociedad o empresa:

PANREAC QUIMICA S.L.U.  
C/Garraf 2  
Polígono Pla de la Bruguera  
E-08211 Castellar del Vallès  
(Barcelona) España  
Tel. (+34) 937 489 400  
e-mail: [product.safety@panreac.com](mailto:product.safety@panreac.com)

##### 1.4 Teléfono de emergencia:

Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE)  
Tel.: (+34) 937 489 499

#### 2. Identificación de los peligros

##### 2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla.

Clasificación Reglamento (CE) nº 1272/2008.

Liq. infl. 2  
Carc. 1B  
Muta. 2

Clasificación (67/548/CEE o 1999/45/CE).

F Fácilmente inflamable R10  
T Tóxico R45

<http://pub.panreac.com/msds/esp/2866.htm>

## 2.2 Elementos de la etiqueta:

### Pictogramas de peligrosidad



### Palabra de advertencia

Peligro

### Indicaciones de peligro

H225 Líquido y vapores muy inflamables.

H350 Puede provocar cáncer.

H341 Se sospecha que provoca defectos genéticos.

### Consejos de prudencia

P201 Pedir instrucciones especiales antes del uso.

P202 No manipular la sustancia antes de haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad.

P210 Mantener alejado del calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.

P233 Mantener el recipiente herméticamente cerrado.

P240 Conectar a tierra / enlace equipotencial del recipiente y del equipo de recepción.

P501 Eliminar el contenido/el recipiente según Directiva 94/62/CE o 2008/98/CE.

Para más información de las Frases R mencionadas en este epígrafe, vea epígrafe 16.

## 2.3 Otros peligros:

No existen más datos relevantes disponibles.

## 3. Composición/información sobre los componentes

Denominación: Fenoltaleína solución 2%

Fórmula:  $C_{20}H_{14}O_4$  M.= 318,33

### COMPOSICIÓN:

#### 0001: Etanol absoluto

Fórmula:  $CH_3CH_2OH$  M.= 46,07 CAS [64-17-5]

Número CE (EINECS): 200-578-6

Número de índice CE: 603-002-00-5

Nº de Registro REACH: 01-2119457610-43-XXXX

Contenido:  $\geq 50\%$

Clasificación Reglamento (CE) nº 1272/2008.

Líqu. infl. 2

**Pictogramas de peligrosidad**



**Palabra de advertencia**

Peligro

**Indicaciones de peligro**

H225 Líquido y vapores muy inflamables.

**Consejos de prudencia**

P210 Mantener alejado del calor, de superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y de cualquier otra fuente de ignición. No fumar.

P233 Mantener el recipiente herméticamente cerrado.

P240 Conectar a tierra / enlace equipotencial del recipiente y del equipo de recepción.

P241 Utilizar un material eléctrico, de ventilación o de iluminación / antideflagrante.

P242 Utilizar únicamente herramientas que no produzcan chispas.

P501 Eliminar el contenido/el recipiente según Directiva 94/62/CE o 2008/98/CE.

P243 Tomar medidas de precaución contra descargas electrostáticas.

P280 Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.

P303+P361+P353 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL (o el pelo): Quitarse inmediatamente las prendas contaminadas. Aclararse la piel con agua o ducharse.

P370+P378 En caso de incendio: Utilizar para apagarlo.

P403+P235 Almacenar en un lugar bien ventilado. Mantener en lugar fresco.

**Clasificación (67/548/CEE o 1999/45/CE).**

**F** Fácilmente inflamable      **R11** Fácilmente inflamable.

**0002: Fenoltaleína**

Fórmula:  $C_{20}H_{14}O_4$     M.= 318,33    CAS [77-09-8]

Número CE (EINECS): 201-004-7

Contenido: 2 %

**Clasificación Reglamento (CE) nº 1272/2008.**

Carc. 1B

Repr. 2

Muta. 2

**Pictogramas de peligrosidad**



**Palabra de advertencia**

Peligro

**Indicaciones de peligro**

H350 Puede provocar cáncer.

2/7/2016

pub.panreac.com/msds/esp/2866.htm

H361f Se sospecha que perjudica a la fertilidad.

H341 Se sospecha que provoca defectos genéticos.

**Consejos de prudencia**

P201 Pedir instrucciones especiales antes del uso.

P202 No manipular la sustancia antes de haber leído y comprendido todas las instrucciones de seguridad.

P281 Utilizar el equipo de protección individual obligatorio.

P308+P313 EN CASO DE exposición manifiesta o presunta: Consultar a un médico.

P405 Guardar bajo llave.

P501 Eliminar el contenido/el recipiente según Directiva 94/62/CE o 2008/98/CE.

**Clasificación (67/548/CEE o 1999/45/CE).**

T Tóxico

R68 Posibilidad de efectos irreversibles.

R62 Posible riesgo de perjudicar la fertilidad.

R45 Puede causar cáncer.



Ficha de Datos de Seguridad  
Según Reglamento (CE) 1907/2006 y (UE) 453/2010

1659 Sodio Cloruro

**1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa**

**1.1 Identificador del producto**

Denominación:  
Sodio Cloruro

CAS: [7647-14-5]

**Nº de Registro REACH:** No hay disponible un número de registro para esta sustancia, ya que la sustancia o su uso están exentos del registro; según el Artículo 2 de la normativa REACH (CE) nº 1097/2006, el tonelaje anual no requiere registro, dicho registro está previsto para una fecha posterior o se trata de una mezcla.

**1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla:**

Usos: para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

**1.3 Identificación de la sociedad o empresa:**

PANREAC QUIMICA S.L.U.  
C/Garraf 2  
Polígono Pla de la Bruguera  
E-08211 Castellar del Vallès  
(Barcelona) España  
Tel. (+34) 937 489 400  
e-mail: [product.safety@panreac.com](mailto:product.safety@panreac.com)

**1.4 Teléfono de emergencia:**

Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE)  
Tel.: (+34) 937 489 499

**2. Identificación de los peligros**

**2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla.**

Sustancia no peligrosa según Reglamento (CE) 1272/2008.  
Para más información de las Frases R mencionadas en este epígrafe, vea epígrafe 16.

**2.3 Otros peligros:**

No existen más datos relevantes disponibles.

**3. Composición/información sobre los componentes**

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS CERÁMICAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA  
APLICACIONES ELECTRODIALÍTICAS

2/7/2016

[pub.panreac.com/msds/esp/1659.htm](http://pub.panreac.com/msds/esp/1659.htm)

Denominación: Sodio Cloruro  
Fórmula: NaCl M.= 58,44 CAS [7647-14-5]  
Número CE (EINECS): 231-598-3

**SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa**

- **1.1 Identificador del producto**
- **Nombre comercial:** hidróxido de sodio
- **Número del artículo:** A3910
- **Número CAS:**  
1310-73-2
- **Número CE:**  
215-185-5
- **Número de clasificación:**  
011-002-00-6
- **Número de registro** 01-2119457892-27-XXXX
- **1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados**  
No existen más datos relevantes disponibles.
- **Utilización del producto / de la elaboración**  
bioquímica  
Laboratory chemical
- **1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad**
- **Fabricante/distribuidor:**  
AppliChem GmbH  
Ottoweg 4  
D-64291 Darmstadt  
Tel.: +49 (0)6151 93570  
msds@appliChem.com
- **Área de información:** Abteilung Qualitätskontrolle / Dep. Quality Control
- **1.4 Teléfono de emergencia:**  
+49(0)6151 93570 (während der normalen Geschäftszeiten / Inside normal business hours)

**SECCIÓN 2: Identificación de los peligros**

- **2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla**
- **Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**  
Met. Corr.1 H290 Puede ser corrosivo para los metales.  
Skin Corr. 1A H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
- **Clasificación con arreglo a la Directiva 67/548/CEE o Directiva 1999/45/CE**  
C; Corrosivo  
R35: Provoca quemaduras graves.
- **2.2 Elementos de la etiqueta**
- **Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008**  
La sustancia se ha clasificado y etiquetado de conformidad con el reglamento CLP.
- **Pictogramas de peligro**



GHS05

- **Palabra de advertencia** Peligro

(se continúa en página 2)

ES

Nombre comercial: hidróxido de sodio

( se continua en página 1 )

- **Componentes peligrosos a indicar en el etiquetaje:**  
hidróxido de sodio
- **Indicaciones de peligro**  
H290 Puede ser corrosivo para los metales.  
H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.
- **Consejos de prudencia**  
P280 Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.  
P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.  
P301+P330+P331 EN CASO DE INGESTIÓN: Enjuagarse la boca. NO provocar el vómito.
- **2.3 Otros peligros**
- **Resultados de la valoración PBT y mPmB**
- **PBT:** No aplicable.
- **mPmB:** No aplicable.

### SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

- **3.1 Caracterización química: Sustancias**
- **Denominación N° CAS**  
1310-73-2 hidróxido de sodio
- **Número(s) de identificación**
- **Número CE:** 215-185-5
- **Número de clasificación:** 011-002-00-6

### SECCIÓN 4: Primeros auxilios

- **4.1 Descripción de los primeros auxilios**
- **Instrucciones generales:** Quitarse de inmediato toda prenda contaminada con el producto.
- **En caso de inhalación del producto:**  
Proporcionar aire fresco.  
Prestar asistencia médica a la(s) persona(s) afectada(s).
- **En caso de contacto con la piel:**  
Aclarar con abundante agua.  
Extraer la sustancia por medio de algodón impregnado con polietilenglicol 400.  
Lavar inmediatamente con agua y jabón y enjuagar bien.  
Quitarse de inmediato toda prenda contaminada con el producto.
- **En caso de con los ojos:**  
Limpiar los ojos abiertos durante varios minutos con agua corriente.  
Recurrir a un médico inmediatamente.
- **En caso de ingestión:**  
Enjuagar la boca.  
Avizar inmediatamente al médico.  
No proceder a pruebas de neutralización.
- **4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados** No existen más datos relevantes disponibles.
- **4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**  
No existen más datos relevantes disponibles.



Ficha de Datos de Seguridad  
Según Reglamento (CE) 1907/2006 y (UE) 453/2010

1020 Acido Clorhídrico 37%

**1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa**

**1.1 Identificador del producto**

Denominación:  
Acido Clorhídrico 37%

Sinónimo:  
Acido Hidroclórico, Acido Muriático

CAS: [7647-01-0]

Nº de Registro REACH: 01-2119484862-27-XXXX

**1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla:**

Usos: para usos de laboratorio, análisis, investigación y química fina.

**1.3 Identificación de la sociedad o empresa:**

PANREAC QUIMICA S.L.U.  
C/Garraf 2  
Polígono Pla de la Bruguera  
E-08211 Castellar del Vallès  
(Barcelona) España  
Tel. (+34) 937 489 400  
e-mail: [product.safety@panreac.com](mailto:product.safety@panreac.com)

**1.4 Teléfono de emergencia:**

Número único de teléfono para llamadas de urgencia: 112 (UE)  
Tel.: (+34) 937 489 499

**2. Identificación de los peligros**

**2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla.**

Clasificación Reglamento (CE) nº 1272/2008.

Corr. met. 1  
Corr. cut. 1B  
STOT única 3

Clasificación (67/548/CEE o 1999/45/CE).

C Corrosivo	R36/37/38
Xi Irritante	R34

**2.2 Elementos de la etiqueta:**

Pictogramas de peligrosidad



**Palabra de advertencia**

Peligro

**Indicaciones de peligro**

H290 Puede ser corrosivo para los metales.

H335 Puede irritar las vías respiratorias.

H314 Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

**Consejos de prudencia**

P234 Conservar únicamente en el recipiente original.

P390 Absorber el vertido para que no dañe otros materiales.

P406 Almacenar en un recipiente resistente a la corrosión / con revestimiento interior resistente.

P264 Lavarse...concienzudamente tras la manipulación.

P280 Llevar guantes, prendas, gafas o máscara de protección.

P302+P352 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

Para más información de las Frases R mencionadas en este epígrafe, vea epígrafe 16.

**2.3 Otros peligros:**

No existen más datos relevantes disponibles.

**3. Composición/información sobre los componentes**

Solución acuosa

Solución acuosa.

Denominación: Acido Clorhídrico 37%

Fórmula: HCl M.= 36,46 CAS [7647-01-0]

Número CE (EINECS): 231-595-7

Número de índice CE: 017-002-01-X

Nº de Registro REACH: 01-2119484862-27-XXXX

**4. Primeros auxilios**

**4.1 Indicaciones generales:**

En caso de pérdida del conocimiento nunca dar a beber ni provocar el vómito.

**4.2 Inhalación:**

Trasladar a la persona al aire libre. En caso de que persista el malestar, pedir atención médica.

**4.3 Contacto con la piel:**

Lavar abundantemente con agua. Quitarse las ropas contaminadas. Extraer el producto con un algodón impregnado en polietilenglicol 400.

**4.4 Ojos:**

Lavar con agua abundante (mínimo durante 15 minutos), manteniendo los

2/7/2016

[pub.panreac.com/lmsds/esp/1020.htm](http://pub.panreac.com/lmsds/esp/1020.htm)

párpados abiertos. Pedir atención médica.

**4.5 Ingestión:**

Beber agua abundante. Evitar el vómito (existe riesgo de perforación). Pedir inmediatamente atención médica. No neutralizar.