

Estudio experimental de la corriente límite en membranas de intercambio iónico

J.A.MANZANARES, S. MAFÉ

Departamento de Termodinámica.
Facultad de Física. Universidad de
Valencia.

A. BARBERO

Departamento de Física Aplicada.
Escuela Universitaria Politécnica.
Universidad de Castilla-La Mancha.

Abstract

Preliminary results for the current-voltage (i - V) curves of cation-exchange membrane and electrode systems obtained by means of two rotating cells are presented. Special emphasis is made on the so-called limiting current, an experimental magnitude closely related to concentration polarization. The i - V curves measured for both systems show the typical three-region behavior, the limiting currents observed being lower and less pronounced for membrane than for electrode systems under the same conditions. The similarity between the i - V curves of the two mentioned systems in absence of supporting electrolyte is noticeable, though the confirmation of this fundamental question will require considerably more effort.

I. INTRODUCCION

En este trabajo se estudian experimentalmente las curvas corriente-voltaje (i - V) características de las membranas intercambiadoras de cationes. De acuerdo con la teoría clásica de la polarización por concentración [1], las curvas i - V deben ser lineales para voltajes aplicados pequeños, experimentando después un crecimiento de i con V más lento que conduce finalmente a una saturación (con una *corriente límite* característica) para voltajes altos. En la práctica, la saturación anterior no se observa, y la corriente, después de pasar por una región de variación lenta con V , o simplemente por un punto de inflexión, continúa su crecimiento para altos valores de V . Las curvas i - V contienen información acerca de los fenómenos de polarización que ocurren en procesos de separación a gran escala como la electrodiálisis [2]. La polarización por concentración es sin duda uno de los principales inconvenientes que han impedido una extensión todavía mayor de los procesos de separación con membranas. El estudio de este fenómeno no sólo plantea pues un reto de gran interés académico, sino que involucra aspectos tecnológicos fundamentales.

Uno de los problemas más importantes que aparecen cuando se intenta estudiar la polariza-

ción por concentración en celdas de electrodiálisis es la compleja hidrodinámica involucrada [2]. Esto ha hecho que la mayoría de los estudios sobre el tema empleen el modelo de Nernst. El parámetro relevante de este modelo es la anchura de la capa de difusión, la cual puede, en principio, ser determinada a partir de las condiciones hidrodinámicas experimentales. Pero generalmente este parámetro es desconocido, y la comparación de magnitudes experimentales con los valores resultantes de modelos teóricos presenta problemas. Una forma de evitarlos es trabajar con sistemas en los que la capa de difusión quede perfectamente definida y caracterizada teóricamente [3,4]. De entre éstos son, con mucho, los sistemas de disco giratorio los que más empleado [5,6].

En 1942, Levich [7] demostró que un sólido en forma de disco girando en un fluido presenta una propiedad muy importante: su uniforme accesibilidad. Esto implica que cuando se trabaja con un electrodo de disco rotatorio o con una celda de difusión rotatoria, la capa de difusión es uniforme sobre toda la superficie del electrodo o de la membrana. Además, ajustando la velocidad de rotación del disco, se puede variar la anchura de la capa de difusión y, por tanto, controlar el proceso de difusión. Esto ha hecho que, desde la aparición del ar-

título original de Levich, el electrodo de disco rotatorio se haya convertido en una de las principales técnicas electroquímicas. Por su parte, la celda de difusión rotatoria aunque introducida más recientemente por Alberly [8], también se emplea cada vez más [6,9-11]. (La diferencia principal con los sistemas de electrodo rotatorio radica en que las celdas de difusión se han de conseguir las condiciones hidrodinámicas apropiadas en ambos lados de la membrana [12]). Evidentemente, el coste que se paga cuando se emplean este tipo de sistemas de hidrodinámica conocida es que algunos de los resultados y conclusiones obtenidos para ellos pueden no ser directamente aplicables a procesos industriales de membrana. En cualquier caso, el estudio de la denominada corriente límite en membranas de intercambio iónico así como de los mecanismos de transporte que aparecen por encima de ella es tan complejo, que resulta de gran ayuda poder emplear sistemas algo más sencillos que los utilizados a nivel industrial, pero que sean capaces de retener una serie de propiedades comunes. Este es el caso del sistema utilizado aquí.

En este trabajo se presentan los *resultados preliminares* obtenidos para las curvas *i-V* en sistemas de membrana y de electrodo mediante la técnica experimental del electrodo de disco giratorio. La razón de trabajar también con sistemas de electrodo es la siguiente. En sistemas de electrodo es posible elegir las condiciones de trabajo de forma que un gran número de efectos secundarios que acompañan el transporte electrodifusional en sistemas de membrana pueden ser, en principio, eliminados (salvo aquellos derivados de una distribución no uniforme de las líneas de corriente). En particular, si la aparición de corrientes por encima de la límite teórica no está asociado exclusivamente a características propias de las membranas intercambiadoras de cationes, sino a factores hidrodinámicos, geométricos o de la distribución de líneas de corriente que sean comunes a ambos, membranas y electrodos, se observarán también estas corrientes en sistemas de electrodo, y de su análisis puede obtenerse información de interés para los sistemas de membrana. Por tanto, resulta interesante estudiar simultáneamente un sistema de electrodo y un sistema de membrana, ambos con la misma geometría. Veremos a

continuación sin embargo que los sistemas de electrodo presentan otro tipo de problemas.

II. HIDRODINAMICA DEL DISCO ROTATORIO Y ECUACION DE LEVICH

Vamos a indicar brevemente¹ las bases teóricas de un sistema de disco giratorio. Cuando un disco plano infinito gira uniformemente alrededor de un eje perpendicular a su centro en un fluido viscoso, el movimiento producido en el fluido está bien definido. La rotación del disco causa que el fluido situado en su parte inferior sea succionado hacia él y, entonces, gire centrífugamente cerca de la superficie del disco.

El tratamiento matemático del transporte en estado estacionario hacia un disco giratorio fue resuelto por Levich [16], quien propuso una solución para la ecuación de la difusión convectiva²

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - v_z \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) = 0 \quad (1)$$

donde c es la concentración de la especie, D su coeficiente de difusión y z la coordenada axial (perpendicular al plano del disco). A partir de la expresión de la componente axial de la velocidad del fluido en las proximidades del disco [16]:

$$v_z = 0.51 \omega^{3/2} \nu^{-1/6} z^2$$

el perfil de concentración que resulta es

$$c(z) = c_0 - (c_\infty - c_0) \frac{\gamma \left(\frac{1}{3}; \frac{0.51 \omega^{3/2}}{D \nu^{1/2}} z^3 \right)}{\Gamma(1/3)} \quad (3)$$

donde c_∞ y c_0 son las concentraciones en la masa de la disolución y en la superficie del disco, respectivamente, ω es la frecuencia angular de rotación del disco, ν la viscosidad cinemática

¹La literatura acerca de sistemas de disco rotatorio es muy extensa. Una presentación más completa de los fundamentos teóricos puede encontrarse en las referencias [13-15].

²Levich supuso que c era independiente de la coordenada axial, r ; además de serlo de la azimutal, ϕ , por la simetría del problema.

del fluido, γ la función Gamma incompleta y Γ la completa.

La anchura de la capa de difusión,³ obtenida a partir de la condición

$$\delta = \frac{c_\infty - c_0}{\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0}} \quad (4)$$

resulta

$$\delta = 1.612 D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (5)$$

Así, cuando el disco giratorio sea un electrodo sobre el que ocurre una reacción de oxidación-reducción reversible o una membrana intercambiadora de iones a través de la cual pasa una corriente eléctrica, se puede demostrar que la ecuación que proporciona la densidad de corriente límite en función de los parámetros experimentales es [16]

$$i_{\text{lim}} = 0.620 F D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_\infty \quad (6)$$

donde se supone que la especie que reacciona en el electrodo o el ión que atraviesa la membrana tiene número de carga uno. La ecuación (6) se conoce habitualmente como ecuación de Levich. En ella, F es la constante de Faraday.

Nótese que la solución de la ecuación de la difusión convectiva obtenida por Levich emplea la condición de contorno de flujo nulo para el disolvente a través de la superficie del disco. Este es el caso de un electrodo, pero no el caso de una membrana (puede existir, por ejemplo, flujo electroosmótico). Este hecho conduce a una modificación de los perfiles de las componentes de la velocidad, pero nuestros cálculos muestran que esta corrección es menor: el flujo a través de la membrana no es lo suficientemente grande como para producir un efecto importante.

³Obsérvese que la capa límite de difusión es distinta de la capa límite hidrodinámica, δ_h . Esta última se define [16] considerando que la componente azimutal de la velocidad se reduce para $z = \delta_h$ al 5% de su valor en la superficie del disco situada en $z = 0$ y su espesor es unas 20 veces mayor que δ .

III. EXPERIENCIAS CON MEMBRANAS

III.1 Diseño de la celda

La celda de difusión rotatoria que se ha empleado es la comercializada por Oxford Electrodes con ligeras modificaciones realizadas con el objeto de permitir el reemplazamiento de las membranas intercambiadoras de iones y, por tanto, el estudio de diferentes disoluciones electrolíticas [6].

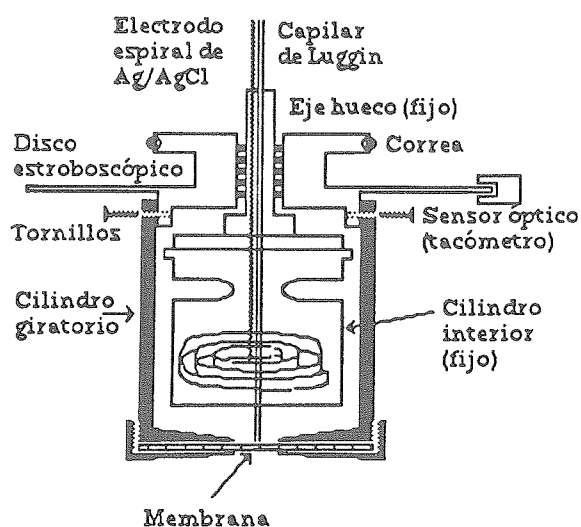


Figura 1. Esquema de la celda rotatoria. (Reproducida de [17] introduciendo las modificaciones pertinentes)

En el diseño inicial de la celda [8], la membrana era un filtro poroso Millipore y su colocación consistía simplemente en pegarla al cilindro rotatorio (véase la figura 1) y colapsar parte de la superficie de la membrana con el objeto de producir un área bien definida a través de la cual tuviese lugar la difusión. Por supuesto, esto no era posible con las membranas Ionics AZL, y hubo de diseñarse un sistema de fijación de la membrana al cilindro que además no perturbase apreciablemente las condiciones hidrodinámicas.

Un problema adicional en el diseño original de la celda era la localización de los electrodos. De hecho, esta era una celda de difusión que iba a ser empleada como una celda de electrodifusión y el diseño no era adecuado. Así, se

colocaron, en el cilindro rotatorio y en la celda fija, dos cintas de Ag/AgCl de unos 20 cm² cada una enrolladas en forma de espiral como electrodos de trabajo. Para los electrodos de referencia, dos varillas de Ag/AgCl, hubo que conseguir unas celdas de referencia conectadas a las disoluciones masa por sendos capilares de Luggin (véase la fig. 2).

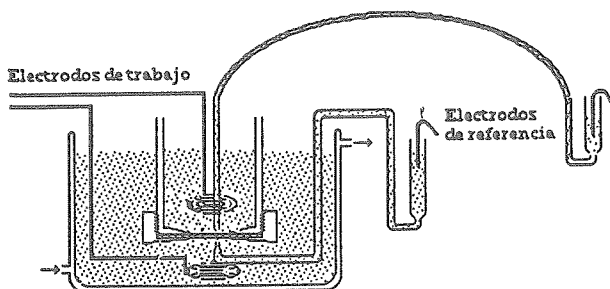


Figura 2. Esquema del sistema de electrodos (Reproducida de [6])

Finalmente, también se encontraron problemas con el ruido eléctrico debido al motor que rotaba el cilindro. Este ruido no pudo evitarse completamente, pues el diseño del sistema del cilindro giratorio no permitía sacar el motor fuera de la jaula de Faraday.

III.2 Montaje experimental

Las disoluciones fueron preparadas a partir de productos Merck de calidad reactivo (sin mayor purificación) y con agua obtenida del sistema Milli-Q de Millipore[®].

Las membranas empleadas fueron Ionics 61AZL389 (intercambiadoras de cationes) cortadas en forma de disco circular de unos 2 cm de radio y 0.12 cm de espesor. Dichas membranas fueron bañadas en disoluciones concentradas de los electrolitos correspondientes durante varios días para asegurar que todos los grupos ionizables intercambiasen el ión hidrógeno por el catión alcalino correspondiente. Antes de cada medida, las membranas fueron equilibradas durante varias horas con la disolución empleada en la experiencia a realizar. Con este modo de proceder, queda prácticamente asegurada la eliminación de la disociación del agua [18].

La corriente fue impuesta a los electrodos a través de un potencióstato/galvanostato PAR 173 y controlada por un generador de ondas

PP RI HI-TEK Instruments. Las curvas intensidad-voltaje se obtuvieron con un registrador X-Y YEW estándar con un preamplificador diferencial en la entrada del registro de corriente.

La celda de difusión se hallaba termostataada con un recirculador HAAKE D8-L y todas las medidas se realizaron a 25.0 ± 0.5 °C.

En la fig. 3 se recoge un esquema del sistema completo de obtención de las curvas i-V.

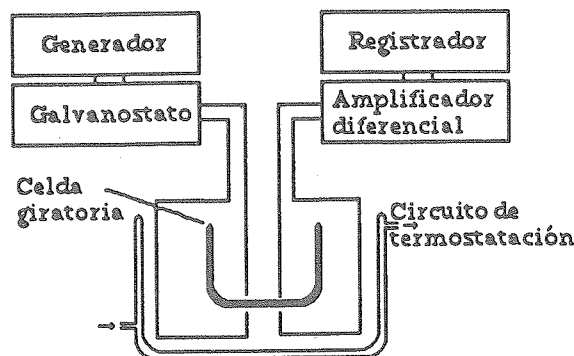


Figura 3. Esquema del montaje experimental

III.3 Curvas intensidad-voltaje

Las curvas que presentan mayor interés teórico son las que corresponden al estado estacionario del sistema. Dichas curvas han de construirse a partir de los valores estacionarios observados en registros cronopotenciométricos correspondientes a corrientes eléctricas impuestas al sistema. Ahora bien, dado que el estado estacionario se alcanza en muy pocos segundos, estas curvas se obtienen normalmente aplicando una corriente al sistema, la cual se va variando con el tiempo lentamente y de modo lineal con un generador de rampa, al tiempo que se registra de modo continuo la diferencia de potencial entre los electrodos de referencia. Evidentemente, este último método es considerablemente más rápido pero requiere el uso de velocidades de barrido de la corriente muy lentas para poder admitir que el registro se corresponde con el de estados estacionarios. Por supuesto, también pueden emplearse velocidades mayores y emplear las expresiones teóricas correspondientes a dicho comportamiento no estacionario del sistema [13, 15].

III.4 Resultados

Las disoluciones acuosas estudiadas tenían como solutos cloruros alcalinos, LiCl, NaCl y KCl, a concentraciones $3 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$ y $3 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³. Las curvas i-V para estos nueve sistemas fueron registradas en las configuraciones estable (con la corriente pasando hacia arriba) e inestable (idem hacia abajo) (véanse referencias [3] y [19]). Para cada uno de estos sistemas la velocidad de rotación fue variada en el rango de frecuencias f de 1 a 10 Hz.

Las Figs. 4 a-d muestran las curvas i-V del sistema LiCl-H₂O. Se observa que cuanto mayor es la velocidad de rotación, más pequeño

es el espesor de la capa límite de difusión y, por tanto, mayor la densidad de corriente límite [16]. Los cambios en la concentración de las disoluciones masa no provocan cambios significativos en la forma de las curvas i-V, observándose simplemente que la región en la que la corriente crece más despacio con el voltaje es más pronunciada para grandes concentraciones. La evidencia experimental muestra que la corriente límite es proporcional a la concentración de las disoluciones masa, tal y como predice la teoría. Los resultados correspondientes a las disoluciones acuosas de NaCl y KCl fueron similares a los obtenidos con el LiCl. Obsérvese la escasa diferencia entre las Figs. 4. b, e y f.

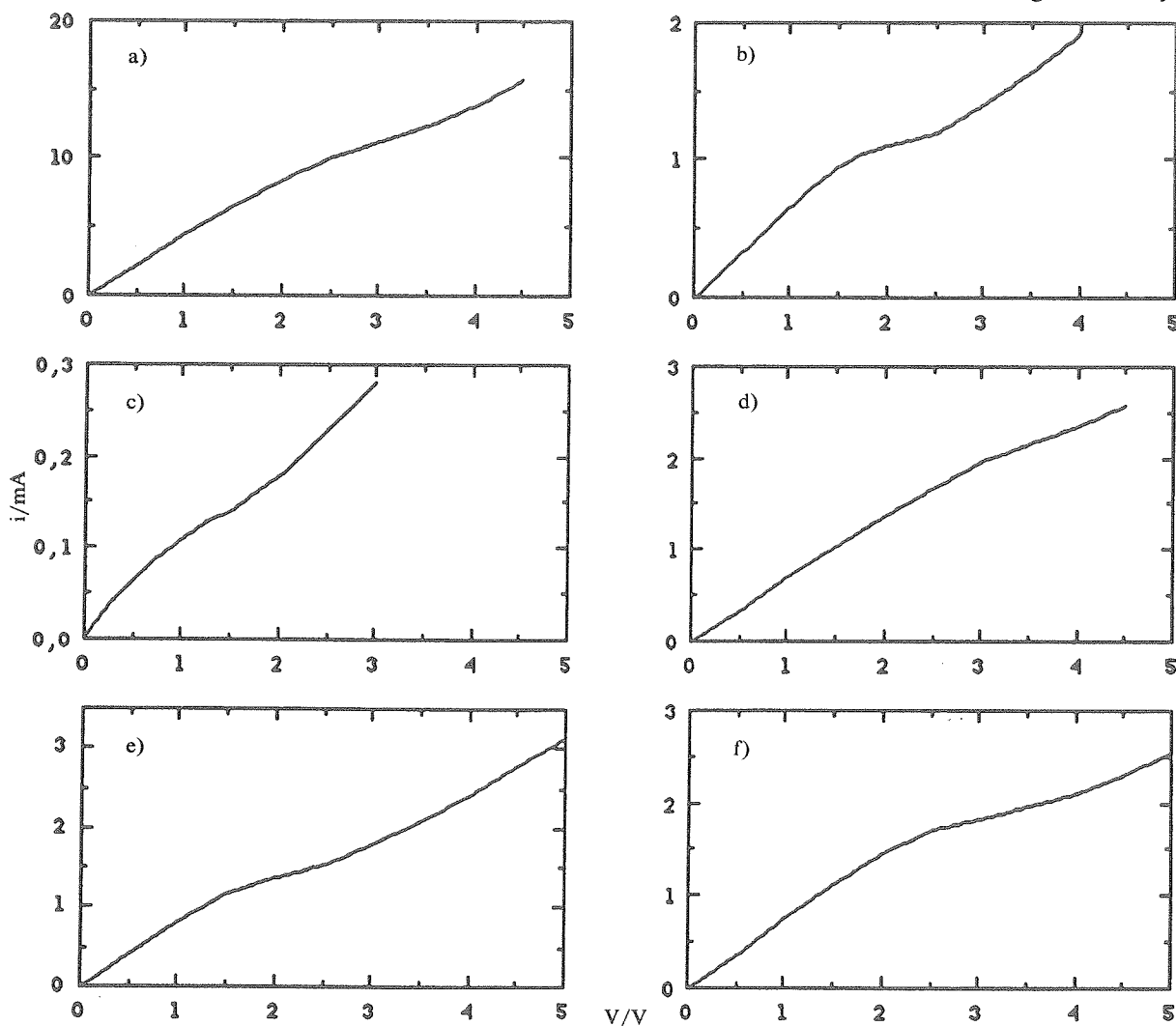


Figura 4. Curvas i-V obtenidas bajo distintas condiciones experimentales: (a) LiCl $3 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ y rotación a 2 Hz; (b) LiCl $3 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ a 2 Hz; (c) LiCl $3 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³ a 2 Hz; (d) LiCl $3 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ a 8 Hz; (e) NaCl $3 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ a 2 Hz y (f) KCl $3 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ a 2 Hz. En todas ellas la configuración es inestable.

Las corrientes límite han sido determinadas transformando las curvas i - V en gráficas de Cowan [20] similares a la mostrada en la fig. 5.

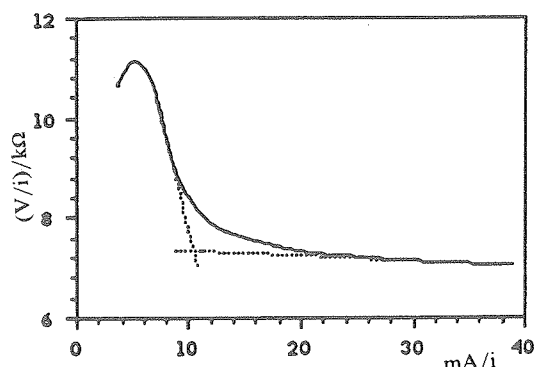


Figura 5. Diagrama de Cowan correspondiente a la fig. 4.c)

La comparación de los resultados experimentales obtenidos con la expresión teórica de Levich para la corriente límite se ha realizado a partir de gráficas corriente límite-raíz cuadrada de la velocidad angular [16]. Estas gráficas presentan una clara correlación lineal [6], tal y como predice la teoría (debe mencionarse aquí que la determinación de las corrientes límite presenta dificultades en la práctica [20]). Sin embargo, las pendientes de las líneas rectas obtenidas fueron distintas a las predichas por la expresión de Levich. Los espesores resultantes para la capa de difusión fueron siempre mayores que los predichos por Levich. Los resultados experimentales habrían tenido una buena comparación cuantitativa con los teóricos si el factor de la ecuación [5] fuese 2 en lugar de 1.612. Esta discrepancia entre el valor observado para la constante y el valor teórico fue ya observada por Makai y Turner (5), aunque en su caso no fue tan marcada. Estos autores hacían referencia a un trabajo de Gregory y Riddiford [21] en el cual se mostraba que esta constante realmente era una función del número de Schmidt, siendo 1.612 el valor correspondiente a un número de Schmidt infinito y aumentando dicho factor a medida que este número adimensional disminuía.

Las diferencias entre las curvas i - V experimentales correspondientes al paso de la corriente hacia arriba (configuración estable) o hacia abajo (configuración inestable) quedaron den-

tro de los errores experimentales en nuestro caso. Esto implica que el flujo convectivo a través de la membrana, que en principio debía esperar por las pequeñas diferencias en la geometría de los compartimentos superior e inferior, es realmente despreciable. En cualquier caso, y como era previsible, siempre tenemos un transporte iónico bajo control de difusión en la capa límite, al menos hasta que se alcanza la corriente límite.

Las curvas i - V mostraban un ruido de frecuencia similar a la de rotación de la membrana. Este ruido era bastante uniforme en amplitud durante las experiencias en configuración estable y mucho más variable en configuración inestable. La amplitud relativa del ruido era del 5% aprox.

Finalmente, es interesante destacar que no se conservaron cambios en el pH durante las experiencias. De hecho, el tipo de membrana y el proceso de limpieza fueron elegidos con este objetivo [18].

IV. EXPERIENCIAS CON ELECTRODOS

IV.1 Diseño de la celda

La celda electroquímica empleada era una celda de tres electrodos común (fig. 6). En el compartimento central, se introduce la disolución a estudiar y el electrodo rotatorio. A un lado, tenemos la celda de referencia, con la misma disolución que el compartimento central. En esta celda se halla, evidentemente, el electrodo de referencia y presenta un capilar de Luggin que llega hasta el centro del compartimento central. Al otro lado, se halla la celda del electrodo secundario, aislada del compartimento central por medio de una membrana de vidrio poroso y con una disolución distinta a la del compartimento central. Esta celda secundaria se halla unida a la central por medio de unas pinzas y una junta de goma.

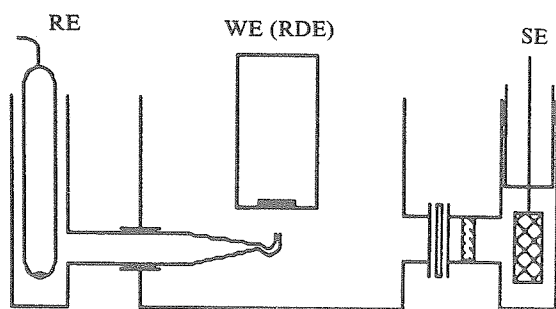


Figura 6. Esquema de la celda empleada. RE denota el electrodo de referencia, WE el de trabajo (electrodo de disco rotatorio) y SE el secundario.

IV.2 Montaje experimental

Las disoluciones fueron preparadas a partir de productos Aldrich de calidad reactivo (sin mayor purificación) y con agua triplemente destilada.

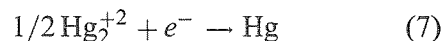
El electrodo de trabajo era un electrodo de cobre y el secundario, una red de platino. Por último, fueron empleados dos tipos de electrodos de referencia: un electrodo de calomelanos saturado y un electrodo de Ag/AgCl con un puente salino de gel agar con nitrato potásico 10^{-5} mol/cm³.

El potencial entre el electrodo de trabajo (rotatorio) y el de referencia fue impuesto a través de un potenciostato DT 11001 HI-TEK Instruments y controlado por un generador de ondas PP HI-TEK Instruments. El sistema de disco rotatorio era de la casa Printed Motors Bordon Hants. El montaje es similar al expuesto en la fig. 3, y por ello se omite, si bien en este caso las medidas se realizaron a temperatura laboratorio.

IV.3 Resultados

Se estudiaron las curvas *i-V* de una disolución de nitrato mercúrico 10^{-6} mol/cm³ (con perclorato sódico 10^{-5} mol/cm³ en la celda del electrodo secundario). El ión Hg⁺² pasa a $1/2$ Hg₂⁺² a través de una reacción de proporciónación muy rápida, de modo que el proceso que ocurre en el electrodo es la deposición de

mercurio sobre el electrodo de amalgama cobre-mercurio



Estas curvas presentaban tres regiones claramente diferenciadas. Inicialmente, se observaba el transporte de corriente por los iones mercurio hasta el establecimiento de una corriente límite. Después, a partir de uno 400 mV, comenzaba la evolución de oxígeno y finalmente, alrededor de 1 V, comenzaba la evolución de hidrógeno. La velocidad de barrido del potencial fue de 10 mV/s.

El primer *plateau*, correspondiente a la limitación por la difusión de la reducción de mercurio sobre el electrodo estaba en buen acuerdo con la ecuación de Levich (6). Ahora bien, es claro que un sistema como éste no resulta idóneo para la caracterización de corriente límite y el estudio de las corrientes por encima de esta.

En principio, la evolución de oxígeno podría reducirse burbujeando argón o nitrógeno en la disolución y así dispondríamos de una región mayor donde las corrientes podrían atribuirse exclusivamente a los iones mercurio. Sin embargo, las experiencias en este sentido no dieron resultados muy satisfactorios. La alternativa era, pues, estudiar disoluciones más concentradas, en las que la contribución relativa del oxígeno sería presumiblemente menor.

Las curvas *i-V* correspondientes a una disolución $2 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ (nominal) de nitrato mercúrico presentaban realmente menor contribución del oxígeno, pero con esta disolución existía un problema adicional: la escasa solubilidad de la sal de mercurio y la formación de óxidos de mercurio. Realmente, no se podía conocer la concentración real de la disolución. La fig. 7 muestra una curva *i-V* correspondiente a una frecuencia de rotación de 2.5 Hz, habiéndose añadido como electrolito de soporte nitrato potásico en una concentración $2 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³. El potencial aplicado al electrodo de trabajo fue variado a una velocidad de 10 mV/s. El *plateau* es aquí muy pronunciado y se mantiene hasta la evolución de hidrógeno, tal y como cabía esperar, pero el problema de la incertidumbre en la concentración hace imposible una comparación con la teoría.

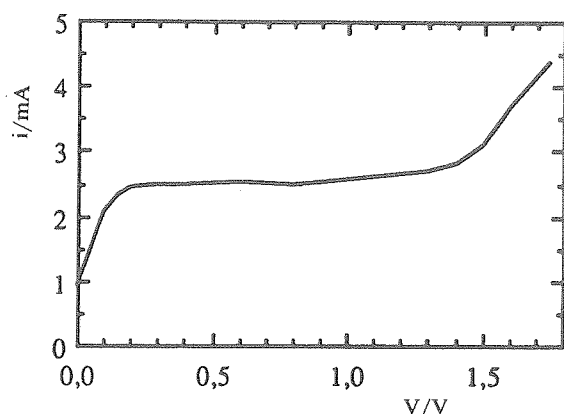


Figura 7. Curva i-V de una disolución $2 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ y $2 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³ de KNO_3 correspondiente a una frecuencia de rotación de 2.5 Hz.

Además de los problemas ya mencionados, las sales de mercurio provocaban la formación de depósitos sobre el vidrio poroso del electrodo de calomelanos, lo que obligó a emplear como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl . Por todo esto, parecía interesante cambiar de electrólito, por ejemplo, a nitrato de plata.

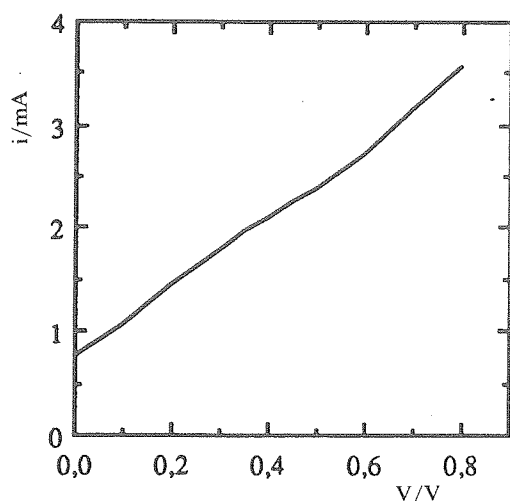


Figura 8. Curva i-V de una disolución 10^{-6} mol/cm³ de AgNO_3 correspondiente a una frecuencia de rotación de 5 Hz y a una velocidad de barrido del potencial de 100 mV/s.

La fig. 8 recoge una curva típica de las obtenidas con una disolución 10^{-6} mol/cm³ de nitrato de plata (10^{-5} mol/cm³ de cloruro potásico en la celda del electrodo secundario) a

una frecuencia de rotación de 5 Hz. El ruido eléctrico procedente del motor no se representa en la figura. La velocidad de barrido del potencial es aquí de 100 mV/s. Esta velocidad es tan alta que no debe descartarse que el registro no corresponda a estados estacionarios. Sin embargo, es clara la similitud de esta curva con las correspondientes a sistemas de membrana.

V. DISCUSION

Las curvas i-V obtenidas para los sistemas de membrana aquí estudiados presentan tres partes diferenciadas: una región lineal inicial donde la polarización por concentración aún no se ha desarrollado en gran medida, una región de plateau o, más bien, un simple punto de inflexión correspondiente a la reducción drástica de la concentración de electrólito en la región de la disolución próxima a la superficie externa de la membrana y, finalmente, otra región lineal donde la corriente aumenta debido a una serie de efectos [6] que acompañan al transporte electrodifusional.

Desafortunadamente, los resultados para el sistema de electrodo giratorio no han sido todo lo satisfactorios que deseábamos, pero sí podemos recoger aquí las primeras conclusiones del análisis experimental realizado. Por lo general, se observó que el sistema de electrodo presenta unos plateaus más pronunciados que el sistema de membrana y, en ambos casos, la ecuación (6) se cumple de forma aproximada. No obstante, las corrientes límite observadas con sistemas de membrana son ligeramente menores que las observadas en sistemas de electrodo bajo las mismas condiciones, siendo estas últimas las que más se aproximan a las predichas por la ecuación de Levich. Este resultado también ha sido observado por otros investigadores [3, 22, 23] y es que no es evidente que la teoría clásica de polarización por concentración desarrollada por Levich para electrodos tenga que ser válida en sistemas de membrana. Todo esto puede tener relación con el espesor de la capa de difusión. Es bien sabido que los valores de δ obtenidos mediante medidas puramente hidrodinámicas no coinciden con los obtenidos de medidas eléctricas [24, 25]. Si las condiciones hidrodinámicas se mantienen constantes y la membrana se sus-

tituye por un electrodo, los valores obtenidos para δ son muy diferentes [25]. Con membranas se obtienen valores mayores, lo cual equivale en principio a decir que las corrientes límite de membranas son menores que las de electrodos. Es decir, los valores de δ obtenidos por métodos electroquímicos son función no sólo de las condiciones hidrodinámicas impuestas, sino también *del tipo de superficie* sobre la que tiene lugar la polarización.

Por último, conviene mencionar que cuando en la bibliografía se dice que las curvas i - V de un sistema de electrodo presentan un *plateau* bien definido para la corriente (llamado *plateau* polarográfico), se hace referencia a resultados teóricos o experimentales obtenidos *en presencia de electrólito de soporte*. Curiosamente, es muy difícil encontrar en la bibliografía electroquímica voltamogramas realizados en ausencia de electrólito de soporte. La comparación de las figs. 4 a-f y 8 parece indicar que el comportamiento de un sistema de electrodo en ausencia de electrólito de soporte es totalmente distinto al observado con electrólito de soporte y realmente se parece más al comportamiento de un sistema de membrana. Esto podría sugerir que el origen de las corrientes por encima de la límite no está asociado exclusivamente a características propias de las membranas intercambiadoras de *cationes* estudiadas sino a factores hidrodinámicos, geométricos o de la distribu-

ción de líneas de corriente que sean comunes a ambos, los sistemas de membrana y de electrodos (nótese que para el caso de las membranas intercambiadoras de *aniones*, parece ya claro que este tipo de corrientes se originan por la disociación del agua [26]). Desgraciadamente, los resultados experimentales recogidos en este primer estudio *no son* lo suficientemente exhaustivos como para sostener firmemente una conclusión de tanta importancia como ésta, y presentan discrepancias con alguno de los resultados previamente obtenidos por otros autores [23] que es preciso aclarar. Así pues, aunque queda abierta la posibilidad de que en ausencia de electrólito soporte exista cierta similitud entre el comportamiento de ambos sistemas para corrientes por encima de la límite, un estudio riguroso de esta cuestión fundamental requerirá de un análisis más exhaustivo que el aquí presentado.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto PB89-0420 financiado por la DGICYT, Ministerio de Educación y Ciencia. Se agradece al Dr. Kyösti Kontturi, Helsinki University of Technology, y al Dr. David Schiffrin, University of Southampton, las facilidades encontradas para efectuar parte del trabajo presente en sus laboratorios.

REFERENCIAS

- [1] HELFFERICH, F.: (1962) "Ion Exchange". McGraw-Hill, New York, USA.
- [2] SOLT, G.S.: (1987) "Electrodialysis" en 4th European School on Membrane Science and Technology. Chester, UK.
- [3] RUBINSTEIN, I., STAUDE, E. Y KEDEM, O.: *Desalination*, **69** (1988) 101.
- [4] SÈLÈGNY, E. Y BOURDILLON, C.; en "Charged Gels and Membranes, I". SÈLÈGNY, E.: (1976) (Ed). Reidel Pub. Co., Dordrecht, p. 183.
- [5] MAKAI, A.J. Y TURNER, J.C.R.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **74** (1978) 2850.
- [6] MANZANARES, J.A., KONTTURI, K., MAFÈ, S., AGUILELLA, V.M. Y PELLICER, J.: *Acta Chem. Scand. A*, **45** (1991), 115.
- [7] LEVICH, V.G.: *Acta Phys. Chim. USSR*, **17** (1942) 257.
- [8] ALBERY, W.J., BURKE, J.F., LEFFLER, E.B. Y HADGRAFT, J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72** (1976) 1618.
- [9] BOBRESHOVA, O.V.: *Sov. Electrochem.*, **25** (1989) 596.
- [10] BOBRESHOVA, O.V., KULINTSOV, P.J. Y TIMASHEV, S.F.: *J. Membr. Sci.*, **48** (1990) 221.
- [11] OSSEO-ASARE, K. Y XUE, T.: *J. Membr. Sci.*, **43** (1989) 5.
- [12] ALBERY, W.J. Y CHOUDHERY, R.A.: *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 1142.

- [13] BARD, A.J. Y FAULKNER, L.R.: (1980) "Electrochemical methods. Fundamentals and applications". John Wiley & Sons, New York.
- [14] LANDAU, L.D. Y LIFSHITZ, E.M.: (1987) "Fluid Mechanics". Pergamon, N.Y.
- [15] PLESKOV, I.V. Y FILINOVSKII, V.Y.: (1976) "The rotating disc electrode". Plenum, New York.
- [16] LEVICH, V.G.: (1962) "Physicochemical Hydrodynamics". Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [17] ALBERY, W.J., CHOUDHERY, R.A., ATAY, N.Z. Y ROBINSON, B.H.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83** (1987) 2407.
- [18] SIMONS, R.: *Desalination*, **28** (1979) 41.
- [19] BLOCK, M. Y KLITCHENER, J.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966) 947.
- [20] HATTENBACH, K.: (1988) "Terminology for Electrodialysis". European Society of Membrane Science and Technology.
- [21] GREGORY, D. Y RIDDIFORD, A.C.: *J. Chem. Soc.*, (1956) 3756.
- [22] INDUSEKHAR, V.K. Y MEARES, P.: (1977) en "Physicochemical Hydrodynamics, II", SPALDING, D.B. (Ed.). Advanced Pub. Ltd., Building & sons, Ltd., Guildford, p. 1301.
- [23] MALETZKI, F., RÖSLER, H., STAUDE, H.-W. Y RUBINSTEIN, I.: I. Proc. ICOM'90, Chicago, (1990), p. 888.
- [24] PASSINO, R., ROZZI, A. Y TIRAVANTI, G.: (1976) en "Biological and Artificial Membranes and Desalination of Water" by Passino, R. (Ed.). Elsevier, p. 759.
- [25] MEARES, P.: (1976) en "Biological and Artificial Membranes and Desalination of Water" by Passino, R. (Ed.). Elsevier, p. 790.
- [26] SIMONS, R.: *Electrochim. Acta* **29** (1984) 151.