



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Modelamiento matemático del transporte iónico en membranas bipolares en un sistema de electrodiálisis inversa

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Ingeniero Químico Cesar David Ruiz Galindo

Dr. MARTIN R. CRUZ DIAZ
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN UNAM

Ciudad de México, 9 de Marzo del 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Modelamiento matemático del transporte iónico en membranas bipolares en un sistema de electrodiálisis inversa

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

(IQ Cesar David Ruiz Galindo)

Dr. MARTIN R. CRUZ DIAZ
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN UNAM



Ciudad de México, 9 de Marzo del 2022

Agradecimientos:

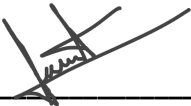
Yo **Cesar David Ruiz Galindo** con el número de CVU **788344** Agradezco profundamente a mi tutor el Doctor Martin, por su paciencia y su ayuda a largo de este trabajo de investigación, a mis sinodales a la Dra. Martha Aguilar, al Dr. Jorge Balmaseda Era, a la Dra. Eugenia Corvera Poire, al Dr. Eligio Pastor y al Dr. Francisco Garfias Vásquez por su apoyo en la revisión de este trabajo y al CONACYT por su apoyo económico.

**Modelamiento matemático del transporte iónico en membranas
bipolares en un sistema de electrodiálisis inversa**

PRESENTA:

I.Q Cesar David Ruiz Galindo

ASESOR:



Dr. MARTIN R. CRUZ DIAZ

Universidad Autónoma Nacional de México (UNAM)

Posgrado en Ciencias Químicas

MAYO 2021

índice

Introducción	3
Antecedentes Históricos de la electrodiálisis inversa.....	5
Breve descripción del estado de arte para las baterías de flujo ácido base	5
Membranas bipolares (BPM).....	8
Caracterización de membranas bipolares por métodos electroquímicos	9
Voltamperometría cíclica (VC).....	9
Cronopotenciometría.....	10
Teoría de los estudios de cronopotenciometría.....	11
Modelamiento matemático de la electrodiálisis inversa.....	13
Desarrollo del modelo.....	14
Definición del modelo geométrico	14
Modelando la membrana.....	15
Desarrollo temporal de perfiles de concentración.	15
Metodología	20
Materiales.....	20
Celda electroquímica.....	20
Soluciones para los estudios electroquímicos	21
Membranas de intercambio iónico y electrodos de Ti platinizado.....	21
Equipos	23
Estudios experimentales electroquímicos	24
Técnica de circuito a voltaje abierto (OCV)	24
Técnica de voltamperometría cíclica	24
Técnica de Cronopotenciometría	24
Resultados y discusión	24
Voltamperometría cíclica Membrana catiónica y aniónica.....	24
Voltamperometría cíclica Membrana bipolar	26
Resultados de Cronopotenciometría	28
CONCLUSIONES.....	30
Agradecimientos.....	31
Bibliografía	31

Introducción

Actualmente, la energía solar y eólica son las fuentes dominantes de energías renovables. Aunque la disposición de la energía es variable, se han estado desarrollando varios dispositivos de almacenamiento de energía para solucionar este problema, entre las que se encuentran las baterías de flujo redox, así como baterías de flujo con membranas bipolares iónicas, como la electrodiálisis inversa por neutralización (REDn, por sus siglas en inglés). Como sistema de almacenamiento la REDn se divide en dos procesos, (a) el proceso de carga, en donde una solución salina se convierte hacia su respectivo ácido y base, mientras que en (b) el proceso de descarga sucede el proceso inverso. Cada unidad repetidora de una celda de REDn consiste en dos membranas catiónicas, una membrana aniónica y una membrana bipolar, las cuales forman tres compartimientos (NaCl, HCl y NaOH) y dos compartimientos de enjuagues de los electrodos (Fig. 1a). El elemento decisivo dentro de una batería de flujo, es la membrana bipolar, donde se produce una conversión entre energía eléctrica y química.

En el proceso de carga se aplica un campo eléctrico externo que provocará electrodiálisis del H₂O en los intersticios de las membranas bipolares (EDBP), ver Fig. 1b. Durante este proceso, si el campo eléctrico aplicado es lo suficientemente alto, existirá un enorme gradiente de potencial eléctrico en el rango de 10⁸-10⁹ V/m, que desplazara la reacción química al lado de la disociación del agua, lo que significara producir H⁺ y OH⁻, el protón atraviesa la cara catiónica de la membrana bipolar y el hidroxilo viaja a través de la cara aniónica, de esta forma se concentra ácido y base en sus respectivos compartimientos (ver Fig. 1a).

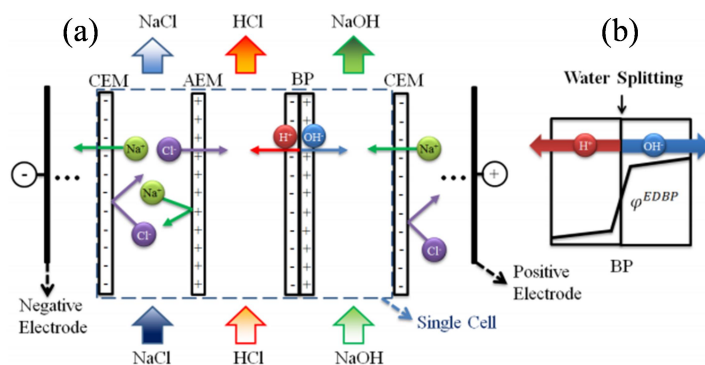


Figura 1 Descripción esquemática del proceso de EDBP. (a) celda de EDBP consiste en tres membranas de intercambio iónico y tres compartimientos. (b) perfil del potencial eléctrico que ocurre en el intersticio de la membrana bipolar por el fenómeno de electrolisis del agua. (rescatado de Tang et al, 2017).[6].

El proceso de descarga (REDBP) o utilización de la carga eléctrica, se lleva a cabo de forma inversa al proceso de carga (EDBP), ver Fig. 2a. La fuerza impulsora de REDBP es la reacción de neutralización en la interface de la membrana bipolar (2b). Dado que los H^+ y el OH^- son muy reactivos, la reacción de neutralización es intensa, y la neutralización de H^+ y OH^- en la interface de la membrana bipolar, impulsa a los iones Na^+ y Cl^- , de los respectivos compartimientos de HCL e NaOH, a atravesar las membranas catiónica y aniónica para equilibrar la electroneutralidad, lo que crea una corriente eléctrica a través de la celda REDBP.

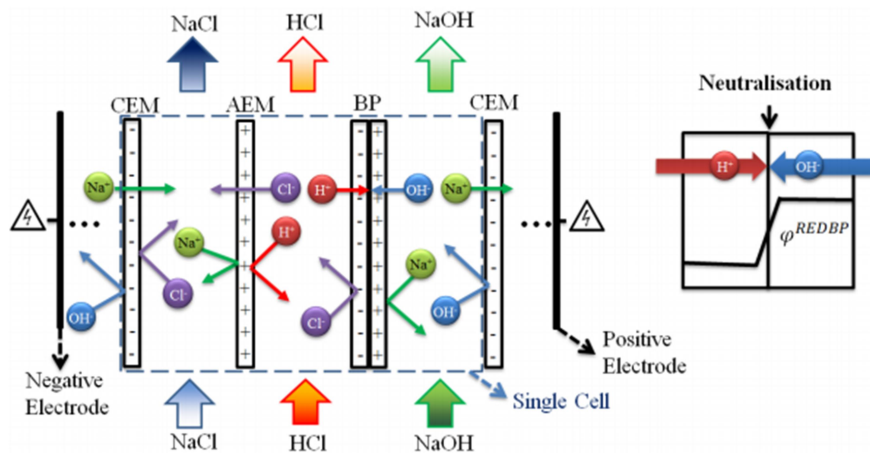


Figura 2 Descripción esquemática del proceso de REDBP. La celda de REDBP consiste en tres membranas de intercambio iónico y tres compartimientos (izq). El perfil del potencial eléctrico que ocurre en el intersticio de la membrana bipolar (der) [6].

Durante el proceso EDBP existe un enorme gradiente de potencial eléctrico en la interface de la membrana bipolar. Por lo tanto, teóricamente durante el proceso REDBP, también se debe generar un enorme potencial eléctrico que puede utilizarse para transferir energía química a energía eléctrica, en otras palabras, descargar la batería. El acoplamiento de la EDBP y la REDBP, forman la REDn, un sistema de almacenamiento de energía que consta de cuatro partes (Figura 6):

- 1) Tanques: para almacenar ácido, base y (si es necesario) solución salina.
- 2) Celda de electrodiálisis que consta de membranas de intercambio iónico, compartimientos de solución y electrodos.
- 3) Tubos: para conectar los tanques y la celda.
- 4) Bombas: para alimentar electrolitos entre el tanque y la pila.

La principal ventaja de este concepto es que se pueden utilizar electrolitos, tales como: HCl, NaOH y NaCl, los cuales son abundantes y baratos y con bajo impacto ambiental, no sucede una electrólisis del agua sobre los electrodos, ningún gas interviene en la reacción ni como producto secundario, ni como reactivo, por lo que no debemos preocuparnos de un almacenamiento o traslado de algún gas.

El fenómeno del transporte iónico que ocurre a través de la electromembrana dependen esencialmente de dos factores: propiedades fisicoquímicas de las membranas utilizadas; las condiciones hidrodinámicas y el acoplamiento entre la transferencia de materia dentro y fuera de la membrana. Es por eso que el modelado matemático del transporte de iones es importante en el proceso de la electrodiálisis, ya que nos ayuda a predecir y comprender los mecanismos del electrotransporte de iones; como resultado, se puede predecir el rendimiento de la celda de RED, minimizar costos y maximizar el rendimiento. En este sentido, nuestro objetivo es caracterizar electroquímicamente la MB (Fumatech BM) empleando las técnicas de cronopotenciometría y voltamperometría, con el fin de desarrollar un modelo matemático que describa la tasa de transferencia de masa de las especies iónicas y la distribución de corriente/potencial a través de la membrana.

Antecedentes Históricos de la electrodiálisis inversa

Breve descripción del estado de arte para las baterías de flujo ácido base

La primera persona que utilizó membranas bipolares para el almacenamiento de energía en celdas de RED fue Alexander Mauro en 1962, quien aplicó la ecuación de Poisson-Boltzmann, derivada por Shockley en el año de 1949, en su tratamiento matemático la unión bipolar la modelo como un semiconductor en equilibrio con las cargas fijas de cada lado de las membranas iónicas. Zeigerson y deKorosy [1] realizaron experimentos con una celda con membrana bipolar y, revelaron que se puede generar una pequeña cantidad de energía eléctrica a partir de neutralización ácido-base, si el ácido está en la cara permeable al anión y la base está en la cara permeable al catión. Sin embargo, la celda no funcionaba de manera reversible y no generaba cantidades comercialmente significativas de energía eléctrica.

El número de publicaciones relacionadas con la electrodiálisis inversa ha aumentado exponencialmente en la última década (Figura 3), y el alcance de la investigación se ha ampliado constantemente. Todas las publicaciones

anteriores a 2015 aparecieron en revistas académicas, pero la creciente necesidad de conocimiento sistemático de la tecnología RED ha llevado a una serie de publicaciones recientes en volúmenes editados.

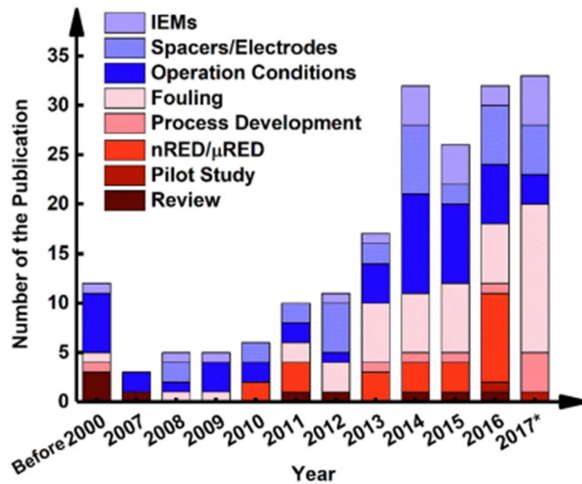


Figura 3 Número de publicaciones sobre electrodiálisis inversa desde 1954. Las publicaciones están categorizadas en función de su foco principal de investigación. Los datos fueron obtenidos a partir de Google Scholar y Scopus (Tang et al, 2017).

Por más de 60 años, se ha investigado y desarrollado el concepto de RED, (Figura 4). Nótese que amplias investigaciones sobre la electrodiálisis inversa, surgieron a principios de la década de 2000, lo que coincide con el aumento en el costo de la energía de los combustibles fósiles. Durante este período, se realizaron estudios sistemáticos sobre el papel de las membranas de intercambio iónico, la configuración de la pila y las condiciones de operación. Con la disponibilidad comercial de membranas de intercambio iónico más eficientes y con diseños de celda mejor optimizados, se logra incrementar significativamente la densidad de potencia. Por ejemplo, se obtuvo un valor máximo de $0,93 \text{ W/m}^2$ utilizando soluciones de NaCl de 0.5 M y 0.017 M como soluciones de alimentación.

En los estudios de la década de 2010, se lograron enormes avances en el rendimiento de la electrodiálisis inversa, con los progresos en el diseño de membranas de intercambio iónico y diseños de espaciadores. En 2012, la primera membrana de intercambio iónico diseñada a la medida, específicamente para el proceso de electrodiálisis inversa, se alcanzaron densidades de potencia de 1.27 W/m^2 . Como consecuencia, esto derivó en una ola de trabajos sobre el desarrollo de membranas para celdas de electrodiálisis inversa; la mayoría de estas membranas hechas a la medida son homogéneas; tienen un espesor de membrana mucho más delgado (26–91 μm), en comparación con las membranas de intercambio iónico utilizadas en

la electrodiálisis convencional, con el fin de lograr una menor resistencia eléctrica ($0.28\text{--}2.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Durante las últimas décadas, también hemos sido testigos de la puesta en marcha de plantas piloto de celdas de RED en los Países Bajos e Italia, lo cual es un paso crítico para su implementación práctica a gran escala.

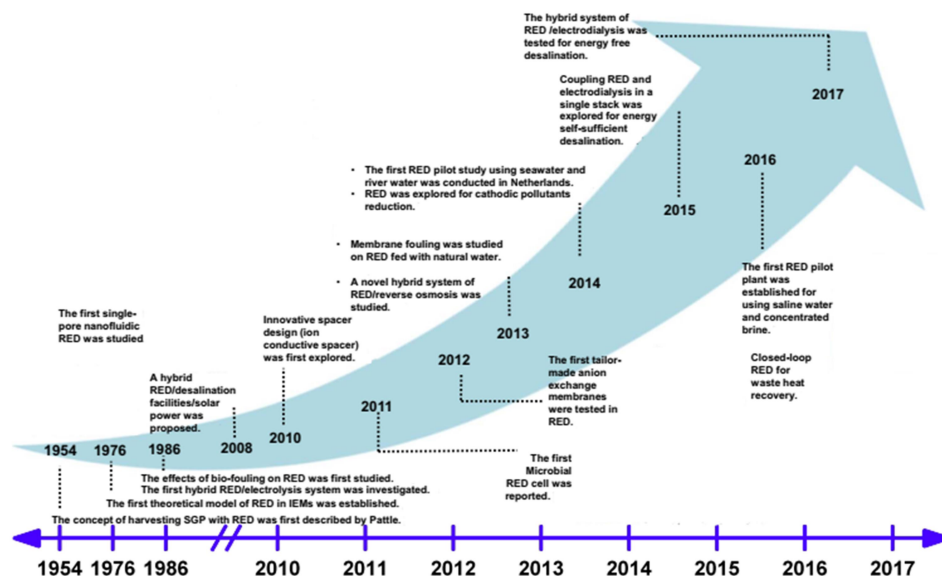


Figura 4 Desarrollo tecnológico de la electrodiálisis inversa a través de la historia.

Membranas iónicas

En la REDn se utilizan dos tipos de membranas de intercambio iónico: membranas de intercambio catiónico (CEM) y membranas de intercambio aniónico (AEM). Ambos tipos de membrana tienen versiones homogéneas y heterogéneas. Las membranas homogéneas consisten en un esqueleto de polímero donde los grupos cargados se unen con enlaces químicos, mientras que una membrana heterogénea consta de dos compuestos químicos: una resina de intercambio iónico y una matriz sólida, a menudo un polímero termoplástico, se mezclan sin enlaces químicos entre ellas.

En el caso de las CEM, los grupos sulfonato (SO_3) se usan comúnmente como cargas fijas, es decir, el anión del ácido sulfónico fuerte. La carga de estos grupos fijos negativos se equilibra mediante contra iones móviles, es decir, iones con una carga opuesta a las cargas fijas de las membranas de intercambio iónico. En el caso de los AEM, los grupos de amonio cuaternario, se utilizan comúnmente como cargas fijas positivas, los contra iones iónicos

negativos equilibran la carga de estos grupos cargados. Cuando ocurre la movilidad iónica a través de la membrana, es entonces, que se produce una fuerza electromotriz para preservar la neutralidad eléctrica en el sistema, y la corriente iónica se convierte en corriente eléctrica por la reacción redox en los electrodos ubicados en ambos extremos. La energía eléctrica se puede obtener del movimiento de electrones a través de un circuito externo en una carga eléctrica.

Membranas bipolares (BPM)

Las membranas bipolares están conformadas por la unión de dos laminados de membranas permeables a aniones y cationes. Si se aplica un campo eléctrico a través de la celda, en el intersticio de la interface entre las membranas iónicas, la llamada unión bipolar, ocurrirá hidrólisis del agua, los protones se desplazarán a través de la membrana catiónica, mientras que el ión hidroxilo atravesará la membrana aniónica. Es decir, los productos de división de agua se transportan por migración a través de las membranas hacia el compartimento catódico (solución ácida) y el compartimento anódico (solución básica).

Cuando se coloca una solución (ácida, básica o neutra), la afinidad de la membrana bipolar por los iones es diferente. Los cationes en la solución penetrarán la parte catiónica de la membrana bipolar debido a las cargas fijas negativas presentes en esta membrana, mientras que los aniones son parcialmente excluidos por la repulsión de la misma carga eléctrica, tal como se ilustra en la Figura 5. Un proceso inverso sucede en la parte aniónica de la membrana bipolar.

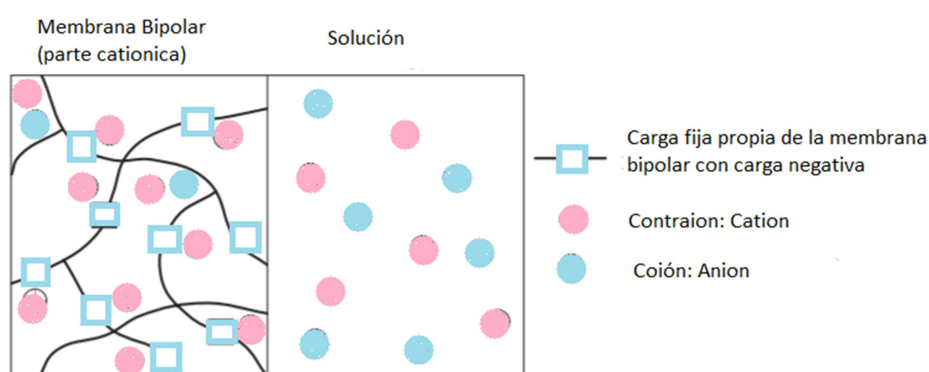


Figura 5 Esquema de separación alcanzado por la parte catiónica de la membrana bipolar y la exclusión de los co-iones. En el caso de la parte aniónica de una membrana bipolar, las definiciones se invierten.

Los iones con carga opuesta a las cargas fijas de la membrana, se llaman contra iones y los iones con carga igual a las cargas fijas de la membrana se llaman co-iones. La exclusión de co-iones es llamada exclusión de Donnan, en honor a su trabajo. En el caso de una membrana bipolar, las definiciones de contraión y coión estan en función según sea el lado de la membrana bipolar.

En una aclaración, para el lado catiónico de una membrana bipolar, una solución (ácida, básica o neutra) no solo contiene los cationes y aniones provenientes de la sustancia disuelta, también posee dada la autodisociación del agua los iones H^+ y OH^- , luego por extensión, H^+ es un contraión y OH^- un co-ión. (Sin embargo, cabe señalar que, dentro del espacio intersticial de una membrana bipolar, las definiciones se vuelven algo confusas; por ejemplo, el ión H^+ es un contraión para el lado catiónico de una membrana bipolar, pero un co-ión para el lado aniónico de la membrana bipolar).

Caracterización de membranas bipolares por métodos electroquímicos

Dado este fenómeno de migración de iones en las membranas iónicas, se requieren métodos electroquímicos para caracterizar las propiedades de transporte de los iones y para superar las limitaciones existentes, como la baja selectividad o el alto uso de energía. La selectividad o fuga de iones a través de una membrana bipolar está relacionada con la densidad de corriente límite observada en una curva de corriente-voltaje en estado estacionario como se discute en [1, 2]. En los estudios electroquímicos se busca observar la respuesta del sistema en estado estable o en estado transitorio al variar el voltaje o la intensidad de corriente. Se analiza la facilidad del transporte de los iones a través de las membranas, el límite de operación del sistema, se observa si un sistema está limitado por transferencia de carga, por transporte de masa o por ambos fenómenos.

Voltamperometría cíclica (VC)

Hasta ahora, el estudio de las membranas de intercambio iónico (catiónicas y aniónicas), se han basado principalmente en las relaciones entre el potencial de membrana y los perfiles de concentración. El proceso de transferencia iónica a través de las membranas ha sido rara vez estudiado por el método de voltamperometría cíclica [5,6,7], la razón de esto es porque las membranas de intercambio iónico, se les considera sistemas óhmicos [5]. Los procesos de transporte de iones a través del estudio de voltamperometría cíclica dependen del tamaño del ión, la carga iónica y las características de la membrana [8].

El estudio de VC en membranas iónicas se realiza en una celda de dos compartimientos con la misma capacidad y concentración de electrolito equipado con cuatro electrodos, el contacto entre los compartimientos se realiza a través de un pequeño orificio en donde se coloca la membrana iónica. En los extremos de cada compartimiento se instalan los electrodos auxiliares y a cada lado de la membrana se colocan electrodos de referencias para medir la caída de potencial a través de la membrana. Un parámetro crucial dentro de la voltamperometría cíclica es la velocidad de escaneo a la cual se realiza el experimento, este indica la tasa lineal de cambio del voltaje (mV) por unidad de tiempo (s). La evidencia del transporte de iones a través de la membrana iónica se caracteriza por presentar picos de corriente característicos en la curva \mathcal{S} , ya sea en la rama catódica o anódica (ver Fig. 6). La corriente máxima es proporcional a la concentración del ión y a la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo del potencial ($v^{1/2}$); el pico potencial (E_p) cambia positivamente al aumentar la velocidad de escaneo y negativamente al aumentar la concentración del ión.

Dos convenciones son comúnmente usadas para reportar datos de cronopotenciometría cíclica, pero rara vez se declara que convención de signos se utiliza para la adquisición de datos y su posterior presentación. Sin embargo, el eje del voltaje aplicado nos da una pista de que convención se está haciendo uso (Figura 6):



Figura 6 Dos convenciones son usadas para reportar datos de voltamperometría cíclica: la convención de Estados Unidos (izq) y la convención internacional (der). Visualmente los datos reportados en las dos convenciones aparecerán rotados en 180° .

Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es un método de caracterización electroquímica que mide la respuesta del potencial eléctrico de un sistema a una corriente impuesta. En comparación con otros métodos de caracterización dinámica como la espectroscopía de impedancia eléctrica y la amperometría o como la

voltamperometría cíclica, la cronopotenciometría tiene la ventaja de acceder directamente a la tensión en diferentes estados del sistema.

La cronopotenciometría se utiliza como una técnica en electroquímica para investigar y dilucidar los procesos de transporte y reacción en soluciones de electrolitos con electrodos y membranas. La cronopotenciometría de los electrodos proporciona información sobre los estados activados y los mecanismos de reacción química en los electrodos [4, 5], mientras que la cronopotenciometría en membranas iónicas permeables a aniones y cationes, proporciona información sobre los procesos de transporte dinámico en la membrana [6-14]. Por ejemplo, las mediciones cronopotenciométricas se han utilizado para investigar el transporte de iones en la capa límite, controladas por difusión, junto a las membranas permeables a iones [8] y para explicar el comportamiento de la corriente por encima del valor de corriente límite [9, 13]. Uno de los sistemas investigados con cronopotenciometría [15], demostró que un sistema de electrodiálisis relleno con partículas de resina de intercambio aniónico en contacto con una membrana de intercambio catiónico exhibe un comportamiento similar a una membrana bipolar, se observó electrolisis del agua y la permeación de protones a través de la membrana catiónica.

En este sentido, la técnica de cronopotenciometría se ha empleado para caracterizar el desarrollo dinámico de la diferencia de potencial eléctrico de membranas bipolares. En los documentos [20, 21] se determinan los números de transporte migratorio o los coeficientes de difusión, de los iones de cloruro de sodio, en las capas de la membrana bipolar a través de relacionar el tiempo de transición de las curvas cronopotenciométricas con la densidad de corriente aplicada. En [3], la cronopotenciometría también se ha utilizado para determinar el estado estacionario de un sistema con membrana bipolar a través de las curvas de corriente-voltaje, en donde se menciona que el potencial eléctrico en estado estacionario es la suma de las diversas contribuciones, es decir, las que se encuentran en la interface ($MA^- - MC^+$), en las capas de membrana y en las soluciones al lado de cada membrana.

Teoría de los estudios de cronopotenciometría

En las mediciones cronopotenciométricas, se enciende y se apaga una corriente constante en los tiempos t_0 y t_1 , respectivamente, (ver Fig. 7). Se registra la evolución temporal del potencial eléctrico sobre la membrana bipolar, típicamente las curvas de respuesta para diferentes densidades de corriente se parecen a las presentadas en las figuras 7a.

Los tiempos y voltajes característicos más importantes están marcados en las figuras 7a. La principal diferencia entre las curvas de respuesta en el rango entre las corrientes debajo y sobre limitante, son los tiempos de transición y tiempo de descarga. Se observa un tiempo de transición (t_c), el cual corresponde al tiempo cuando la pendiente de la curva, $\Delta U_{mem}/\Delta t$, tiene un máximo después de iniciar la corriente a través de una señal escalón y su posterior apagado. La principal diferencia entre las curvas de respuesta, en el intervalo de corriente debajo o arriba de corriente límite, es el tiempo de descarga (t_D), el cual corresponde al intervalo donde se observa la mínima pendiente.

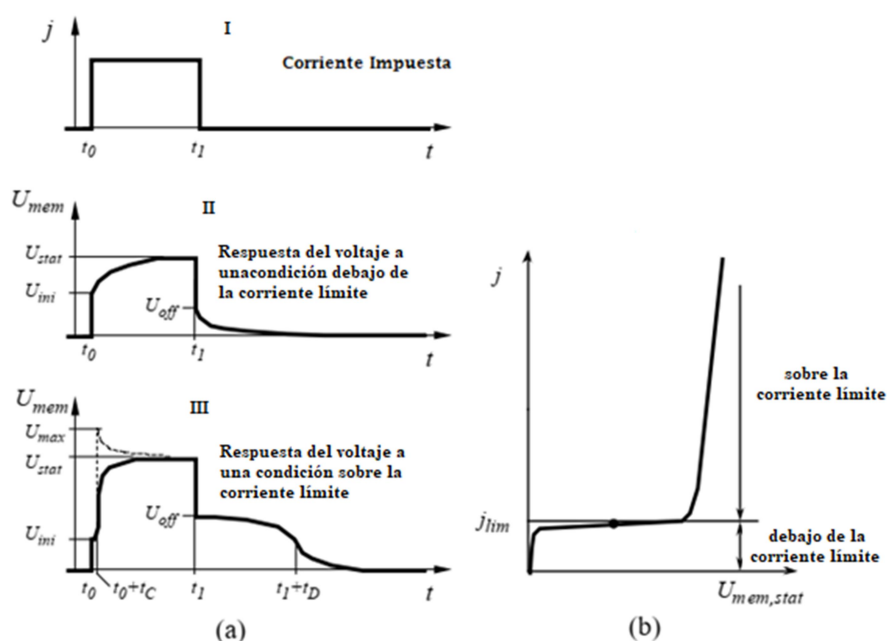


Figura 7: Esquema de las características de las curvas corriente-voltaje de membranas bipolares. (a) Curvas de respuesta de cronopotenciometría típicas a diferentes densidades de corriente. Se impone una densidad de corriente j en el tiempo t_0 y se apaga en el momento t_1 . El tiempo de transición t_c y el tiempo de descarga t_d se obtienen de los puntos de inflexión indicados. (b) Curva de corriente-voltaje en estado estacionario registrada con soluciones salinas. j_{LIM} es la densidad de corriente limitante [3].

Los valores de estado estacionario (U_{stat}) de las curvas de respuesta cronopotenciométrica en las figuras 7a, corresponden a puntos únicos en las regiones debajo de la corriente límite y sobre la corriente límite de una curva corriente-voltaje para una membrana bipolar (Figura 7b). Dichas curvas son medidas al incrementar la corriente o el voltaje de forma escalonada (stepwise) y luego registrando el par corriente-voltaje cuando el estado estacionario es alcanzado. El máximo de la densidad de corriente límite

corresponde al punto donde la resistencia aparente (resistencia entre el área de la membrana, $R = \frac{dU_{\text{mem,stat}}}{dj}$) tiene un máximo. Este máximo se debe al agotamiento del co-ión (H^+ y/o OH^-) en el intersticio bipolar cuando la disociación del agua disminuye debido a la baja intensidad del campo eléctrico [3]. Como se describe en [5], en el intervalo debajo de corriente límite los iones de la sal transportan la corriente, mientras que sobre el intervalo de corriente límite, también los productos de disociación de agua pueden transportar la corriente, reduciendo así la resistencia aparente.

Es transcendental mencionar que el fenómeno de delaminación (esto es, la separación de la unión entre membranas) en membranas bipolares (MB) no ocurre cuando se realiza la cronopotenciometría con soluciones salinas neutras en ambos lados de la MB. Por otro lado, si hay un ácido y una base a cada lado de la MB, los iones de hidróxido y protones, de la base y ácido, respectivamente, pueden recombinarse para formar agua y aumentar la presión en la interfaz de la MB hasta tal punto que ocurra el fenómeno de delaminación [18]. Por lo tanto, la mayor parte de la siguiente descripción de las mediciones cronopotenciométricas de las membranas bipolares, se limita al caso con concentraciones iguales de la misma sal en ambos lados de la MB.

Modelamiento matemático de la electrodiálisis inversa

Para resolver con éxito los problemas relacionados con estos sistemas y su optimización, se requiere de una comprensión de los procesos fisicoquímicos que tienen lugar:

- En las interfaces electrodo/electrolito
- En las interfaces membrana/electrolito
- En las membranas
- En las interfaces membrana/membrana (bipolar o membranas de múltiples capas)

Un estudio teórico de los procesos de electromembrana se puede realizar de manera efectiva por medio de modelos matemáticos. En comparación con el enfoque experimental, el modelado matemático es en muchos aspectos más poderoso con respecto a la descripción de fenómenos locales, la validación de principios teóricos y la capacidad de realizar amplios estudios multiparamétricos. Sin embargo, aunque el modelado es una herramienta complementaria invaluable, este no reemplaza la experimentación en la

investigación. Las mediciones experimentales precisas y adecuadamente diseñadas proporcionan datos para la validación del modelo.

Los modelos matemáticos utilizados para describir el transporte de iones y agua en los procesos de electromembranas pueden clasificarse según la utilización y el nivel de simplificación de la realidad: (1) Modelos de nivel molecular, (2) modelos continuos y (3) modelos de ingeniería.

Desarrollo del modelo

Definición del modelo geométrico

Para simplificar los cálculos, las membranas de intercambio iónico aniónicas y catiónicas se le atribuyen las mismas propiedades relevantes, como espesor, magnitud de cargas fijas, coeficientes de difusión iónico y porosidad. En pos de la simplicidad, el transporte de agua a través de las membranas no se considera en este trabajo; es una suposición no trivial para una electrodiálisis, sin embargo, el transporte de agua en la electrodiálisis inversa se puede ignorar.

En el presente modelo, asumimos que

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = 0 \quad (4.1)$$

Donde c_i es la concentración molar del componente i , J_i es el flux del componente i , y este último es descrito por la ecuación de Nernst-Planck extendida:

$$J_i = c_i v - D_i (\nabla c_i + z_i c_i \nabla \phi) \quad (4.2)$$

Donde v , D_i y z_i son la velocidad del fluido, el coeficiente de difusión y la valencia iónicas, respectivamente, mientras que ϕ es el potencial eléctrico adimensional, que necesita ser multiplicado por $\frac{RT}{F} = \frac{kT}{e}$ para obtener el voltaje adimensional. Puesto que asumimos un comportamiento ideal, no se hará uso de la actividad. Dentro de los modelos continuos, la ecuación de Nernst Planck (NP) se usa tradicionalmente para describir el transporte de iones y cargas a través de las membranas de intercambio dado a que es un modelo sencillo y directo de modelar y resolver .

La ecuación extendida de Nernst-Planck es válida tanto en el seno de la solución como en las membranas, aunque dependiendo de la región tienen cada término puede adoptar una relevancia diferente.

Sustituyendo la ecuación 4.2 en la 4.1, obtenemos:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i(\nabla c_i + z_i c_i \nabla \phi) - \nabla \cdot c_i v \quad (1)$$

La ecuación 4.3 puede ser escrita para la concentración de sal en la solución c , tomando en consideración que la concentración de los cationes y de los aniones están relacionados por la condición de electroneutralidad.

$$\sum_i^n z_i c_i = 0 \quad (2)$$

La ecuación anterior es válida en cualquier posición del sistema, excepto en la región de tamaño nanoscópico en la interfase membrana/solución donde las dobles capas eléctricas se forman.

Modelando la membrana

Dentro del dominio de la membrana, la condición de electroneutralidad se debería de tomar en cuenta las cargas fijas de la membrana:

$$\sum_i^n z_i c_i + \omega X = 0 \quad (3)$$

Donde ω es el signo de la carga fija, positivo para las membranas aniónicas, negativo para las membranas catiónicas, y X es la concentración molar de la carga fija, definido por unidad de solución-fase en los poros de esta. En el caso de las membranas ideales, los co-iones son completamente rechazados y por lo tanto la concentración de los contraiones es la misma que la de las cargas fijas.

Desarrollo temporal de perfiles de concentración.

En la figura 8 se representa esquemáticamente los perfiles de concentración de aniones en una MB durante un experimento de cronopotenciometría [3]. Los perfiles de concentración en la Figura 8 representan el comportamiento de

una membrana bipolar cuasi-simétrica. Aquí, cuasi simétrico significa que las propiedades físicas de las dos capas de membrana son idénticas, excepto el signo de la carga fija. Los perfiles de concentración en esta figura se basan en los siguientes criterios: (a) equilibrios de Donnan en las interfaces solución-membrana, (b) electroneutralidad en todas las fases y (c) disociación del agua en la unión bipolar [1,2,3], la secuencia de imágenes es la siguiente.

Al inicio del proceso ($t=t_0$) la membrana está en equilibrio con la solución circundante y hay suficientes iones disponibles, en cualquier posición dentro de la MB para conducir la corriente impuesta (Figura 8a). Al encender una corriente en el tiempo $t=t_c$, el principal mecanismo de transporte inicialmente es la migración por efecto del campo eléctrico. La fuerza del campo eléctrico se ajusta mediante la fuente de poder para mantener la corriente impuesta o la densidad de corriente. Si la densidad de corriente está sobre la corriente límite, la concentración de co-iones en la interface bipolar se aproximarán a cero después de un tiempo finito. En la Figura 8b, esta es la concentración de los aniones X^- en la capa "C" (permeable a los cationes). Esto provoca el rápido aumento del voltaje a través de la MB en el tiempo de transición t_c (Figura 7). En ese momento, se inicia una mayor disociación del agua y a partir de aquí en adelante se producen iones de hidróxido y protones (OH^- línea azul en Figura 8c), contribuyendo a la conductividad de la capa respectiva. La relación entre el transporte de iones por migración y el transporte de iones por difusión depende de las propiedades locales, la concentración de iones, el contenido de agua y los coeficientes de difusión efectivos. Estas propiedades cambian a través de las capas de la membrana y, por lo consiguiente, los perfiles de concentración están realmente curvados también en el estado estacionario (ver Figura 8d).

Inmediatamente después de suspender la corriente en el momento t_1 , el sistema todavía muestra exactamente los mismos perfiles de concentración que fueron construidos por el transporte de iones y el proceso de disociación mejorada del agua (Figura 8d). Sin embargo, los procesos de transporte deben ser diferentes porque el flux de carga neta es forzado a ser cero. Pero aún pueden ocurrir los dos fenómenos de transporte principales: los perfiles de concentración son la fuerza impulsora para la difusión de iones y los gradientes de potencial eléctrico resultantes por migración. Los gradientes de potencial eléctrico son el resultado del acoplamiento electroquímico del transporte de iones.

Globalmente, la suma de flux de iones es cero en cualquier punto, por ejemplo, en la parte aniónica de la membrana bipolar el balance de flux es:

$$z_M J_{M^+} + z_X J_{X^-} + z_{OH^-} J_{OH^-} = 0 \quad (4)$$

Aquí, J_i es el flux de las especies iónicas i y z_i su valencia electroquímica. El ión hidróxido tiene $Z_{OH^-} = -1$. De la parte aniónica junto al intersticio bipolar, se deduce que los iones de hidróxido no pueden moverse hacia la interface para recombinarse con los protones sin que los iones salinos también sean transportados (Figura 8).

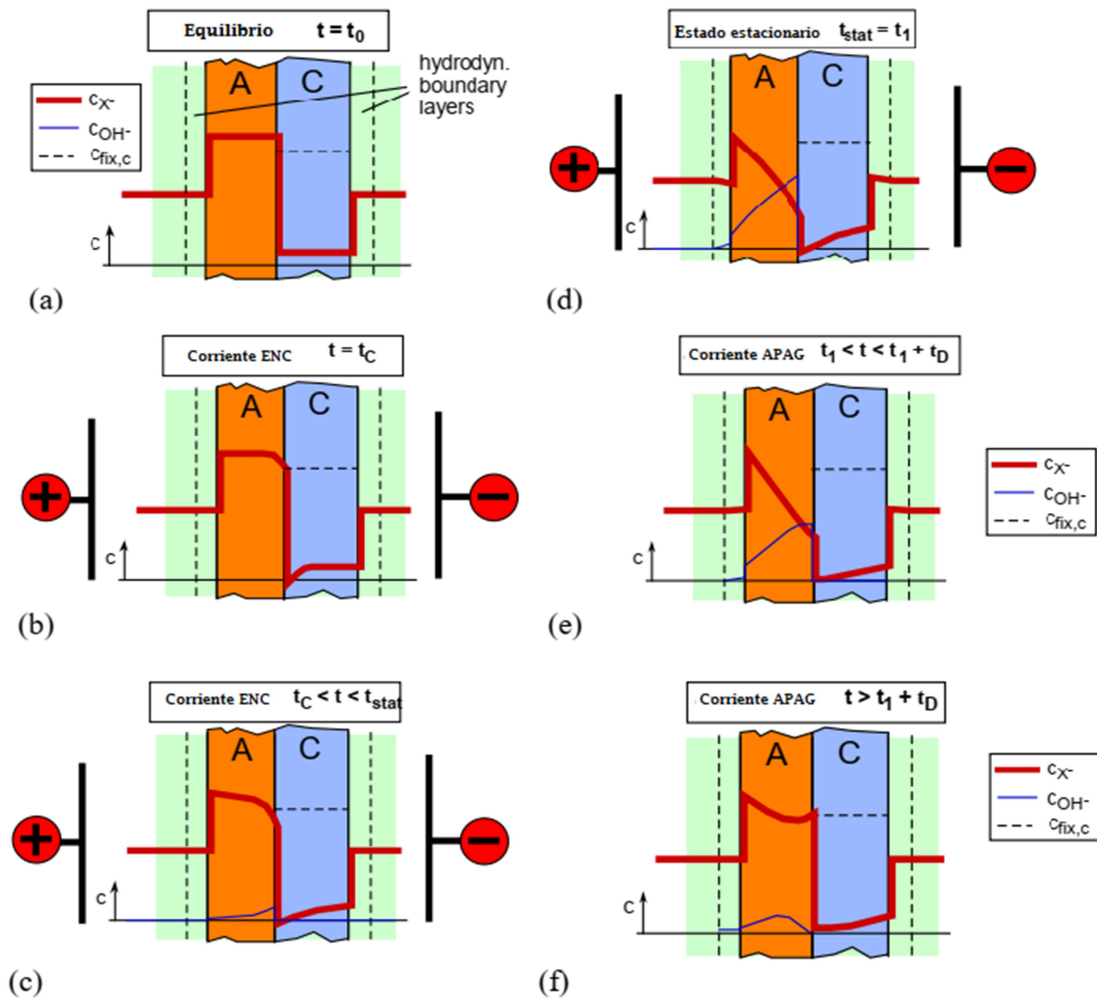


Figura 8 Representación esquemática de los perfiles de concentración de aniones durante la cronopotenciometría de una membrana bipolar. aquí C_{X^-} , C_{OH^-} y C_{FIX} representan el anión de la sal, el ión hidroxilo y la carga fija. La concentración de los cationes no está incluida son simétricas con sus respectivas contrapartes.

Los flux de los iones provenientes de la sal (M^+ y X^-) son los mismos solo en direcciones opuestas debido a la cuasi simetría de la membrana bipolar y la continuidad del flujo de masa a través del intersticio bipolar. Por eso, el balance de flux para un electrolito 1:1 en la parte aniónica de la membrana bipolar justo al lado de su intersticio es:

$$2z_{M^+}J_{M^+} = J_{OH^-} \quad (5)$$

Así, el flux de los productos de la separación de agua junto al intersticio bipolar es el doble que el flux de los co-iones. Cuantos más co-iones estén presentes y más fuerte sea el gradiente de concentración, mayor será este flujo y la tasa de recombinación del agua.

Del lado de la parte aniónica de la MB que está en contacto con la solución, ocurre un intercambio iónico de los aniones de la sal con los iones OH^- (Figura 8). Ambos procesos en las dos interfaces de las capas de membrana dan como resultado la relajación de los perfiles de concentración, lo que hace que los procesos de transporte sean más complejos que durante el encendido. Cualitativamente, ambos procesos serán más rápidos con concentraciones de solución más altas porque tanto la concentración de contraiones de sal (intercambio iónico más rápido) como la concentración de co-iones son mayores (existe una mayor tasa de recombinación de agua en la unión bipolar).

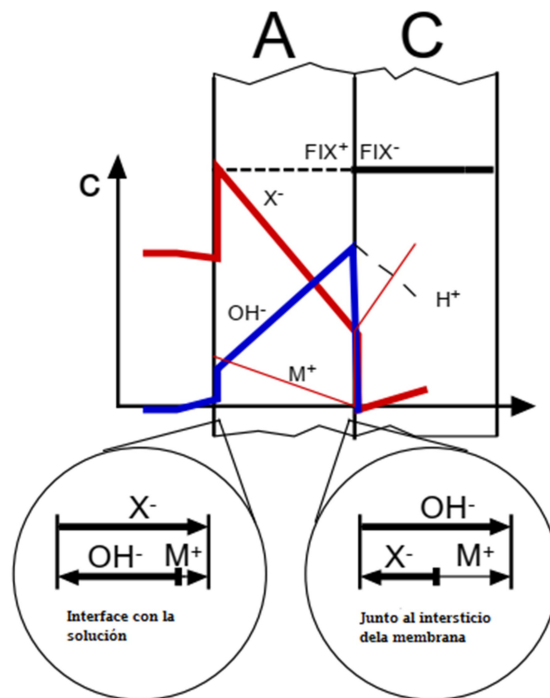


Figura 9 Representación esquemática de los perfiles de concentración (arriba) y flujos (abajo) de iones inmediatamente al apagar una corriente sobre-la corriente límite en la membrana aniónica en una membrana bipolar cuasi-simétrica (AC) con anión monovalente X^- y catión M^+ . Las flechas indican la dirección de los flujos iónicos esperados; la longitud de la flecha indica cualitativamente la magnitud de estos flujos.

La meseta inicial en la respuesta de voltaje a una corriente sobre límite en la Figura 1a, justo después de t_1 , proviene de la reacción de recombinación en la unión bipolar. La meseta está ligeramente inclinada porque directamente después de la suspensión del suministro de corriente, los procesos descritos anteriormente disminuyen lentamente la concentración de los productos de división del agua junto a la unión bipolar (Figura 8e). La caída del voltaje a través de la membrana bipolar en el tiempo de descarga t_D indica el agotamiento de la reacción de recombinación. Después de este tiempo, la relajación adicional de los perfiles de concentración (Figura 8f) y la diferencia de potencial eléctrico a través de la membrana es similar a la observada durante la cronopotenciometría con membranas permeables a aniones y cationes simples [9, 10]: Después de una caída inicial rápida, el valor medido el voltaje se aproxima a cero asintóticamente. Al final del proceso de relajación, se vuelve a alcanzar el equilibrio con la solución (Figura 8a).

Metodología

Materiales

Celda electroquímica

La celda electroquímica (Figura 9) está construida de acrílico transparente para poder visualizar su interior; esta celda consta de dos compartimentos cuyas dimensiones son de 4.5 cm de largo por 10 cm de altura, con un ancho de 4.5 cm, el espesor del acrílico es de 1 cm. El diámetro de la perforación por donde se interconecta el compartimiento “1” con el compartimiento “2” a través de la membrana es de aproximadamente 0.6 cm (0.282543 cm^2 de área). Los dos compartimentos son simétricos y se sujetan con tornillos comunes. Dentro de los compartimentos, talladas en las paredes, existen tres ranuras, que permiten sostener de forma paralela a la perforación de interconexión, a los electrodos de Ti platinizado; aunque también sirven para medir la distancia que hay entre la perforación de interconexión a los electrodos, los electrodos son de Ti platinizado, y tienen las dimensiones de 4.5 cm por 2.5 cm. La capacidad máxima de los compartimentos es de aproximadamente 100 mL, aunque se recomienda solo llenar 1mm por arriba de la perforación, lo que resultaría en un volumen de trabajo de aproximadamente de 55 mL.

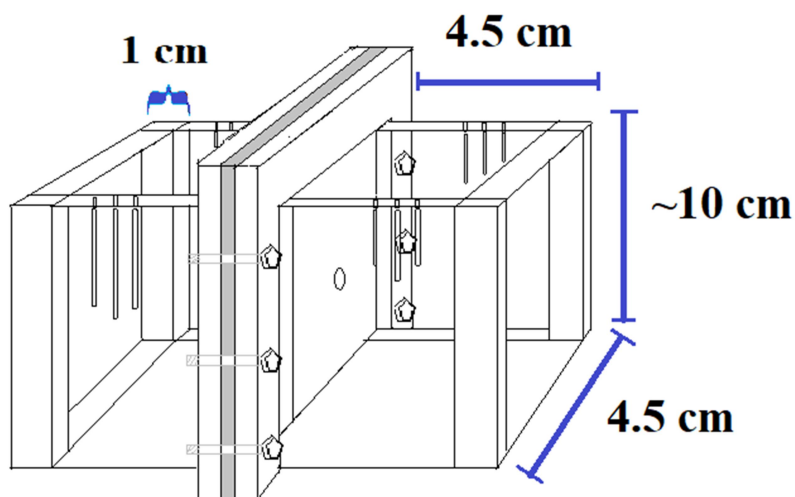


Figura 9 Representación esquemática de la celda usada en las técnicas electroquímicas. Las medidas aquí reportadas tienen una exactitud de $\pm 0.1 \text{ cm}$.

Entre las uniones de los compartimentos, existen dos empaques de teflón de 1mm de espesor cada uno (Figura 10), con medidas de 10 cm x 13.5 cm, con once perforaciones del mismo diámetro que el orificio de interconexión. Para evitar fugas, se aplica un pegamento alrededor de los empaques.

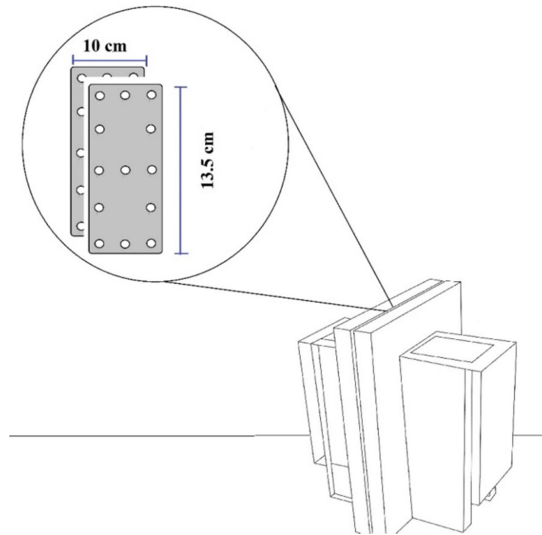


Figura 10 Representación esquemática del espacio entre los compartimentos. Las medidas aquí reportadas tienen una exactitud de $\pm 0.01 \text{ cm}$

Las membranas se dejaron en la solución a utilizar 2 horas antes de insertarlas en la celda electroquímica, todas las medidas de las técnicas electroquímicas se tomaron a los 30 minutos después de haber colocado la membrana.

Soluciones para los estudios electroquímicos

Los estudios electroquímicos se realizaron con dos soluciones. Los ensayos de las membranas catiónica y bipolar se llevaron a cabo con una solución 0.1125 M de NaCl (dos litros de solución stock), mientras que los estudios de la membrana aniónica se realizaron con una solución 0.11 M de H₂SO₄. El objetivo de utilizar una solución diferente en la AEM fue observar el comportamiento del transporte cuando se utiliza un axioanión (HSO_4^-) relativamente grande. Estas soluciones se vertieron en los compartimentos de la celda.

Membranas de intercambio iónico y electrodos de Ti platinizado

En la Tabla 1 se reportan algunas de las propiedades de las membranas de intercambio iónico (bipolar, catiónica y aniónica) proporcionadas por los fabricantes.

Tabla 1 Propiedades de las membranas de intercambio iónico.

<i>Membrana</i>	<i>d</i> (μm)	<i>m</i> (mg/cm^2)	%Exp _{H₂O}	<i>V</i> _{sepH₂O}	% <i>Ef</i> _{sepH₂O}	T _{max}	<i>Reforz</i>
<i>Nafión-2030 Dupont</i>	120-180	11-19	>1%	-	-	47°C	<i>POLIE STER</i>
<i>fumasep Ani FAB</i>	100-130	11-18	0%	-	-	40°C	<i>PEEK</i>
<i>fumasep FBM</i>	130-160	15-17	0% (25°C)	<1.2V (100 mA/cm ²)	>98% (100 mA/cm ²)	40°C	<i>PEEK</i>

d= espesor, *m* = masa por unidad de área, % Exp_{H₂O} = porcentaje de expansión en agua, *V*_{sepH₂O} = voltaje de separación en agua, % *Ef*_{sepH₂O} = porcentaje de eficiencia de separación del agua, T_{max} = temperatura máxima de operación, *Reforz* = reforzamiento.

La membrana catiónica *Nafión-2030 Dupont* consiste en un polímero TFT, químicamente estable. La conductividad iónica de la membrana aumenta con el nivel de hidratación, así como la exposición de esta al ambiente húmedo o al agua líquida, el aumento de la conductividad se debe a la cantidad de moléculas de agua asociadas con cada grupo de ácido sulfónico. La naturaleza hidrófila de los grupos iónicos atrae moléculas de agua, que tienden a solvatar los grupos iónicos y disociar los protones del grupo sulfónico. Los protones disociados "saltan" de un sitio ácido a otro a través de mecanismos facilitados por las moléculas de agua y los enlaces de hidrógeno. La membrana no debe secarse pues existe el riesgo de que suceda microrompimientos [12].

La membrana aniónica *fumasep Ani FAB* consiste en un polímero PTFE, químicamente estable y mecánicamente reforzadas con entretejido PEEK. El fabricante comenta que la membrana esta empacada y enviada en forma húmeda, lista para usarse. Aunque se requiere un enjuague adicional, ya sea con la solución de trabajo o con una solución de NaCl. Para su ensamblado, es obligatorio que la membrana este en su forma húmeda, jamás debe permitirse que la membrana se seque, pues existe el riesgo de que haya microrompimientos [12].

La membrana bipolar *fumasep FBM* consiste en una capa de intercambio aniónico y una de intercambio catiónico, químicamente estable y mecánicamente reforzadas con entretejido PEEK. En el intersticio de las capas iónicas, el agua esta forzada a separarse en iones H⁺ y OH⁻ cuando la diferencia de potencial sea mayor a 0.8 V [3]. El fabricante comenta que la

membrana esta empacada y enviada en forma húmeda, lista para usarse. Aunque es requerido un enjuague adicional, ya sea con la solución de trabajo o con una solución de NaCl. Para su ensamblado, es obligatorio que la membrana este en su forma húmeda, jamás debe permitirse que la membrana se seque, pues existe el riesgo de que haya microrompimientos.

Equipos

Para las medidas de cronopotenciometría y voltamperometría cíclica se utilizó un potenciostato modelo SP-150 (BioLogic, Francia) y para el análisis de datos se usa un software propio del potenciostato (EC-LAB). La conexión del montaje experimental (Figura 11), se realiza con los cables (rojo, azul y blanco) incluidos del potenciostato. Cada cable tiene dos salidas y pueden acoplarse entre cables de este u otro color, puesto que cada cable dispone de una entrada en la cabeza del cable. El modo de operación de la celda es a cuatro electrodos: dos electrodos de referencia de calomel y dos electrodos de Ti platinizado. El cable azul se acopla así mismo y se conecta a un electrodo de Ti platinizado, clasificado como el contraelectrodo. En una de las salidas del cable rojo se conecta al otro electrodo de Ti platinizado; ese es el electrodo de trabajo, y la otra salida del cable rojo se conecta a un electrodo de calomel; ese es el electrodo de referencia “sense”. El cable blanco se conecta al electrodo faltante de calomel, ese es el electrodo de referencia, que medirá la diferencia de potencial eléctrico entre él y el electrodo de referencia “sense”.

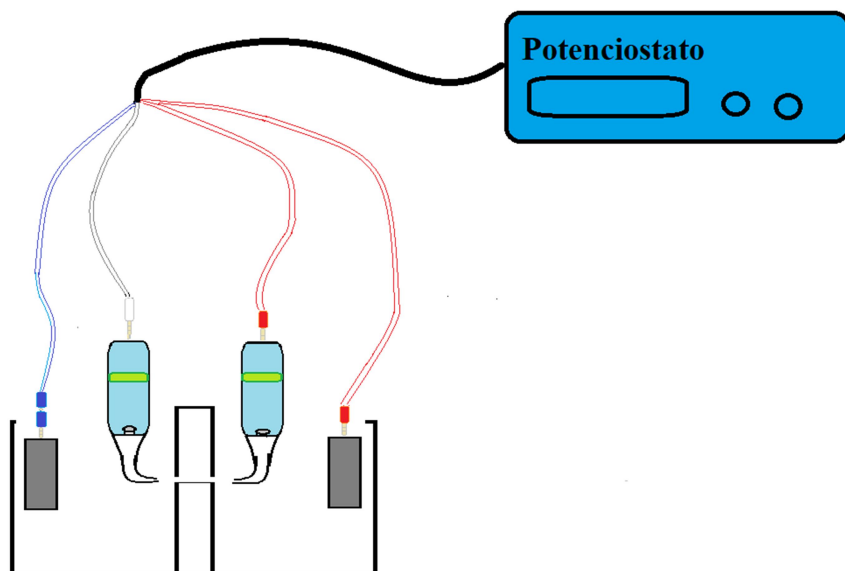


Figura 11 Representación esquemática de la conexión eléctrica que se usa para llevar a cabo los experimentos electroquímicos.

Estudios experimentales electroquímicos

Técnica de circuito a voltaje abierto (OCV)

Al inicio de cada experimentación, y entre estudios electroquímicos, debemos dejar reposar la membrana y realizar un OCV (open-circuit voltaje), que es la diferencia de potencial eléctrico entre las terminales del aparato cuando el circuito de corriente eléctrica se encuentra abierto. Este paso no debe de ser omitido, dado que después de realizar cualquier técnica electroquímica con la membrana, esta presentará un voltaje remanente, que descenderá con respecto al tiempo. Es muy importante que todos los experimentos se realicen cuando el voltaje remanente de la membrana sea muy cercano al cero, de lo contrario, las gráficas resultantes, presentaran un desplazamiento en el eje X (para la voltamperometría cíclica) o un desplazamiento en el eje Y (para la cronopotenciometría).

Técnica de voltamperometría cíclica

La conexión del montaje experimental para la técnica de voltamperometría cíclica es la que se presentó en la Figura 11, y es la misma para la cronopotenciometría. Dentro del programa “EC-LAB”, se presenta una opción para realizar la técnica de voltamperometría cíclica. En la voltamperometría cíclica, el eje de las X, representa un parámetro impuesto, aquí voltaje aplicado (V); mientras que en el eje de las Y, es la respuesta, aquí la intensidad de corriente (i).

Técnica de Cronopotenciometría

En la cronopotenciometría, el eje de las X, representa un parámetro impuesto, aquí el tiempo en segundos (t); mientras que en el eje Y, es la respuesta, aquí el voltaje (V). El estudio se realiza a intensidad de corriente (i) constante.

Resultados y discusión

Voltamperometría cíclica Membrana catiónica y aniónica

En la Figura 12, se presentan los datos de la voltamperometría cíclica para la membrana catiónica Nafion-2030 (Fig. 12a) y la membrana aniónica *fumasep Ani FAB* (Fig. 12b).

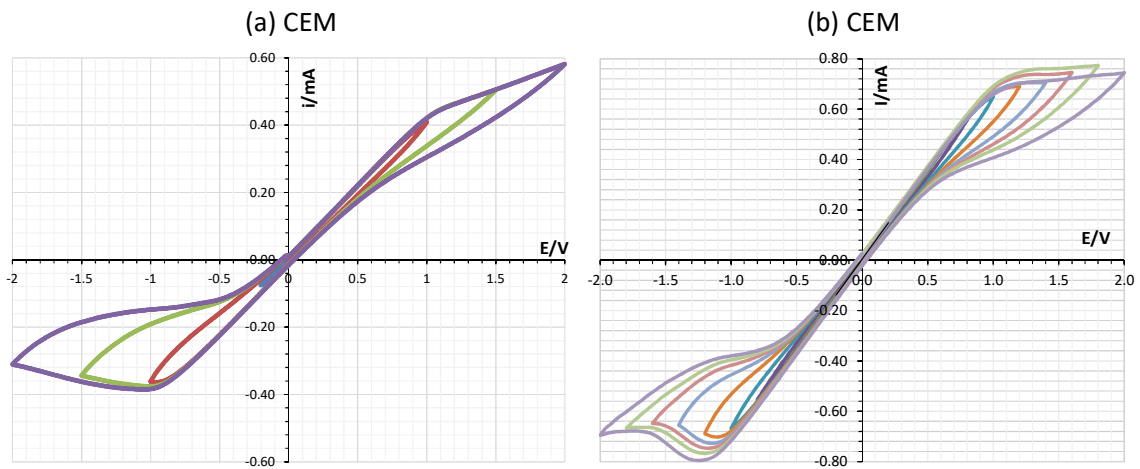


Figura 12 Voltamperogramas cíclicos. **(a)** Transferencia del ión Na^+ y Cl^- a través de la membrana Nafion-2030, solución 0.1125 M de NaCl, velocidad de escaneo constante a 18mV/s y las ventanas de potencial fueron: ● 0.5 a -0.5, ● 1.0 a -1.0, ● 1.5 a -1.5 y de ● 2 a -2. **(b)** Transferencia de los iones H^+ y HSO_4^- a través de la membrana fumasep Ani FAB, solución 3 mM de H_2SO_4 , velocidad de escaneo constante a 5 mV/s y las ventanas de potencial fueron: ● 0.2 a -0.2, ● 0.4 a -0.4, ● 0.6 a -0.6, ● 0.8 a -0.8, ● 1.2 a -1.2, ● 1.4 a -1.4, ● 1.6 a -1.6, ● 1.8 a -1.8 y ● 2 a -2.0

En la CEM se utilizó una solución de NaCl a 0.1125 M y una velocidad de escaneo de 18mV/s, mientras que en la AEM se empleó una solución 3 mM de H_2SO_4 a un pH constante de 0.1, por lo tanto, las especies representativas de la solución son H^+ y el HSO_4^- , la velocidad de escaneo fue de 5mV/s. En ambos experimentos las ventanas de potencial se fueron abriendo desde ± 0.2 hasta $\pm 2.0\text{V}$ partiendo del valor del OCV de 0 V.

En la Figura 12 se observa que ambas graficas tipo *S* presentan “picos de corriente (p^+ , -)” a ciertos valores de potencial, indicando que a esas condiciones se transfieren los iones respectivos a través de las membranas de un lado a otro, también se aprecia que en ambas membranas la rama catódica después del valor del voltaje de pico la corriente tiende a disminuir indicando que la especie iónica se agota en la interface membrana-electrolito, similar al fenómeno que ocurre cuando una especie se agota en el interfaz de un electrodo/electrolito [25]. Por otro lado, en la rama anódica después de alcanzar el valor de potencial de pico, la corriente sigue aumentando ligeramente, esto se debe posiblemente a un fenómeno de exaltación, significa que al agotarse la especie iónica en la interface membrana-electrolito, el agua se divide suministrando nuevos portadores (OH^- y H^+) de corriente [26]. Probablemente, el fenómeno de exaltación se aprecia en mayor medida en la

rama anódica porque los aniones (Cl^- y HSO_4^-) son más grandes que los cationes (Na^+ y H^+) además de estar más solvatados con moléculas de agua, provocando el fenómeno de polarización por concentración en la interfase membrana-electrolito dando lugar a la división del agua y a una asimetría en la curva S de los Voltamperogramas.

En otro trabajo [27] se menciona que la asimetría de la curva S está asociado con la estructura geométrica de la membrana iónica de la siguiente manera. Dado que los orificios de las membranas son muy pequeños ($< \mu\text{m}$), cada orificio de la membrana se puede considerar como un microelectrodo en donde se transfieren los iones por un proceso de difusión y migración. Cuando la distancia entre los orificios de la membrana es grande, estas capas de difusión que se forman por la transferencia de cationes no se superponen. Por lo tanto, las curvas CV muestran una buena forma en S . Sin embargo, cuando los orificios de la membrana son grandes o la distancia entre orificios es pequeña las capas de difusión formadas por los iones se superponen debido a que el ión está solvatado y se acumula en la entrada de los orificios (efecto de polarización por concentración) causando una disminución de la intensidad de corriente [27].

Por último, mencionaremos que se realizaron otros estudios de CV variando la concentración del electrolito y velocidad de escaneo (resultados no presentados aquí) y se comprobó que la corriente máxima es proporcional a la concentración del ión y a la raíz cuadrada de la velocidad de escaneo del potencial ($v^{1/2}$); el pico potencial (E_p) cambia positivamente al aumentar la velocidad de escaneo y negativamente al aumentar la concentración del ión.

Voltamperometría cíclica Membrana bipolar

En la Figura 13 se presentan los resultados de la voltamperometría cíclica para la membrana bipolar (fumasep BP) a tres velocidades de escaneo constante: (a) 18, (b) 20 y (c) 25 mV/s, los estudios se realizaron utilizando una solución de NaCl a 0.1125 en ambos lados de la membrana.

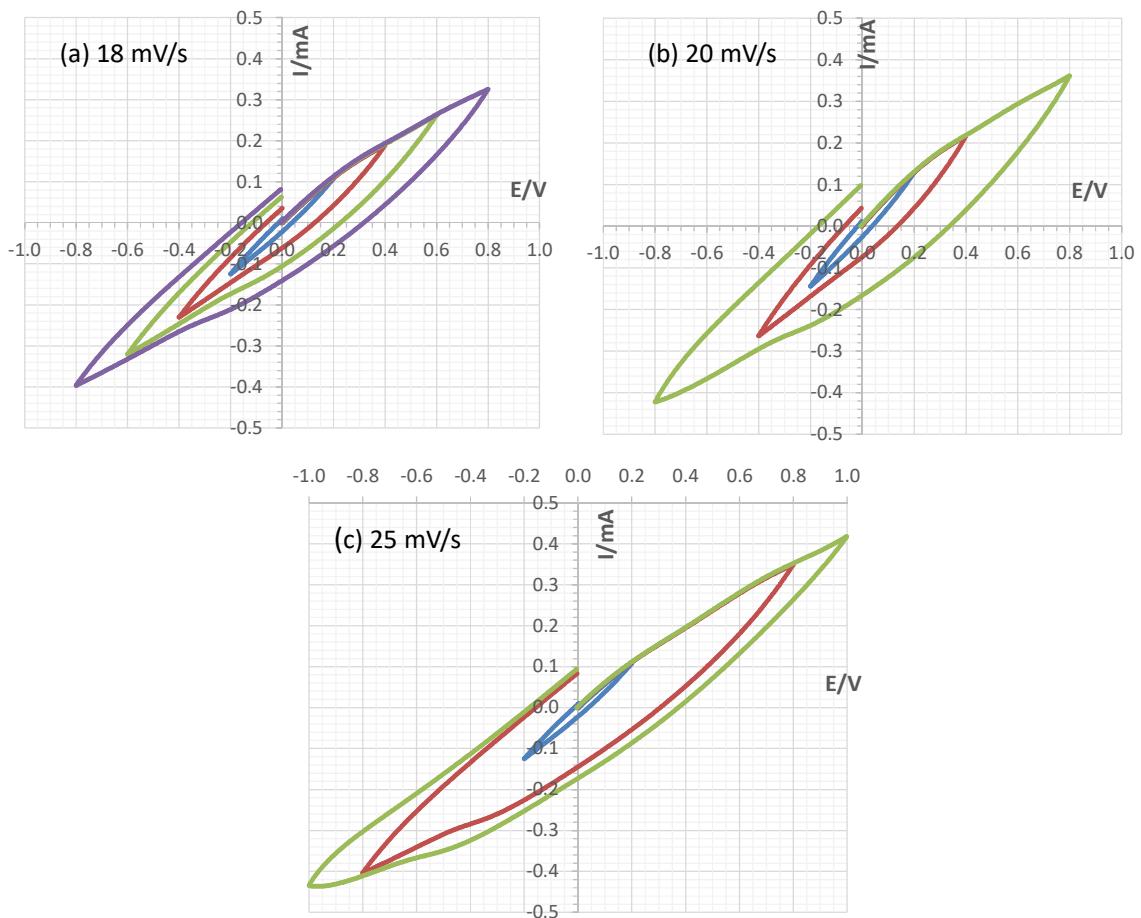


Figura 13 Voltamperogramas cíclicos de la transferencia de los iones Na^+ y Cl^- a través de la membrana fumasep BM, en ambos lados de la membrana se utilizó una solución 0.1125 M de NaCl. Las ventanas de potencial se abrieron desde ± 0.2 hasta ± 0.8 V. Velocidades de escaneo constantes: (a) 18 mV/s, (b) 20 mV/s y (c) 25 mV/s.

En todos los experimentos las ventanas de potencial fueron: 0.2 a -0.2, 0.4 a -0.4, 0.6 a -0.6, 0.8 a -0.8 y una corrida de 1.0 a -1.0, partiendo del valor del OCV de 0 V, aumentado el potencial en dirección de la oxidación y regresando en dirección de la reducción.

En las gráficas de la Figura 13 se observa que no se aprecian picos de corriente indicando que el transporte de masa neto de especies iónicas que atraviesan la membrana es cero, lo cual es correcto porque los cationes que atraviesan la capa de membrana catiónica no pueden atravesar al otro compartimiento porque se encuentra con la capa de membrana aniónica, el proceso inverso sucede con los aniones. También se observa que al aumentar la velocidad de escaneo la señal de la intensidad de corriente aumenta, en todos los casos la rama catódica genera una mayor señal de corriente

causando asimetría en las curvas y el ciclo no cierra donde empezó (potencial de circuito abierto de 0.0 V). La forma asimétrica de las VC puede ser causado por un flux asimétrico de los iones Na^+ y Cl^- ; otra de las causas de esto, puede ser la distribución asimétrica de los orificios de la membrana bipolar [26-29].

En la voltamperometría cíclica, el cambio del voltaje de polarización en un periodo de tiempo a través de una membrana bipolar muestra un fenómeno de histéresis debido a efectos transitorios. Esto se debe al agotamiento de iones, en el intersticio de la membrana, dentro de las dos capas polarizadas contiguas; el grosor de estas capas depende el voltaje aplicado y la densidad de carga superficial. Estos experimentos muestran que la histéresis consiste en un aumento linear óhmico en la corriente total con respecto al voltaje [27]

Resultados de Cronopotenciometría

En la Figura 14 se presentan los resultados del estudio de cronopotenciometría aplicado a los tres tipos de membranas (se debe de recordar que el área de la membrana es de 0.282543 cm^2), las concentraciones utilizadas fueron las misma mencionadas anteriormente.

La forma de las curvas de la Fig. 14(a) que se observan son las típicas que se obtienen con soluciones de iones monovalentes. Si observamos, en el inicio de la experimentación, cuando se aplica el voltaje este toma un valor inicial, el cual corresponde al voltaje óhmico de la membrana. Se observa que, para bajas intensidades de corriente, la evolución del voltaje es prácticamente constante. Pero cuando la intensidad de corriente aumenta, la concentración de iones Cl^- disminuye en el lado de empobrecimiento de la membrana por que la membrana es selectiva para los contra iones. Por lo tanto, el voltaje incrementa con respecto al tiempo durante la aplicación de corriente. SI la intensidad de corriente alcanza un valor característico conocido como la intensidad de corriente limite, la concentración de iones Cl^- en la interfase membrana electrolito se aproxima a cero y se visibiliza un aumento de la pendiente in el voltaje que se va registrando (Fig 14 Cronopotenciograma a 0.1 mA), denotando los **tiempos de transición**. Por consiguiente, la intensidad de corriente limite (i_{lim}) define la transición entre el rango de corrientes a una membrana con un comportamiento casi óhmico, y el rango de corrientes donde la polarización es intensa y el suministro de iones a la superficie de la membrana está limitada por la difusión.

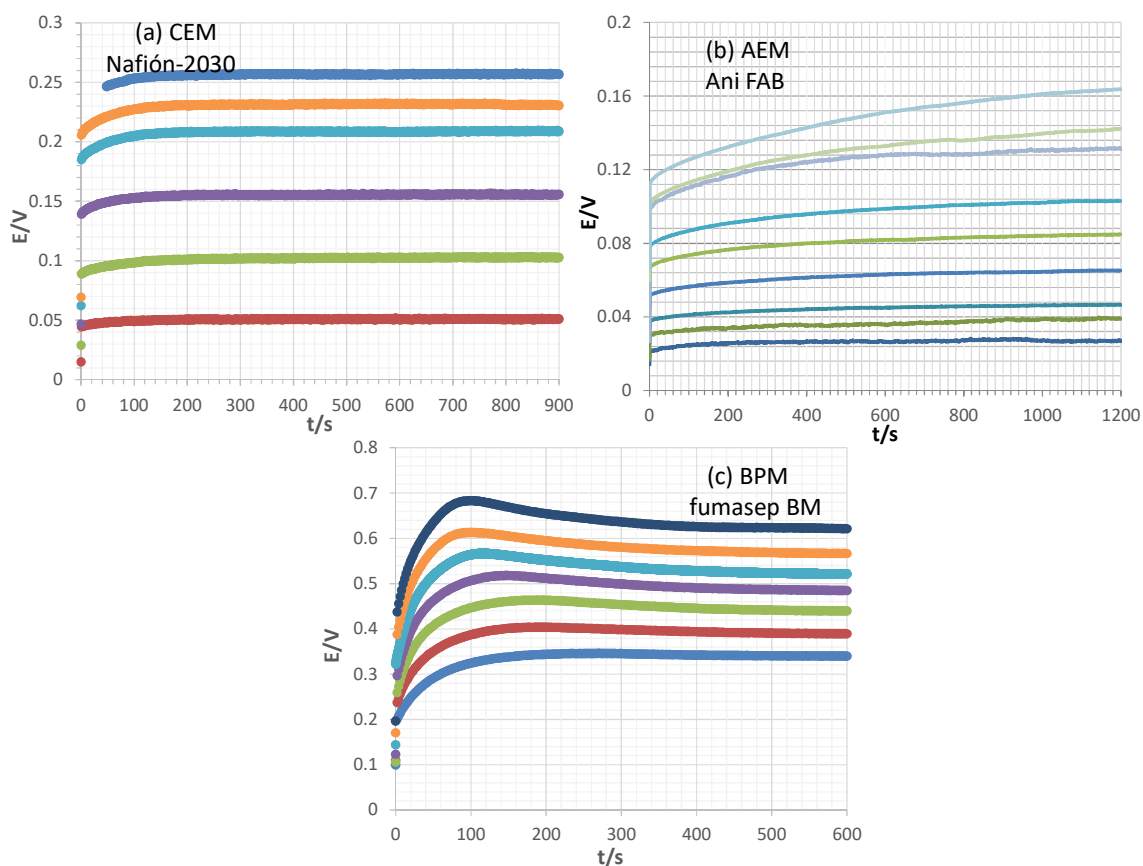


Figura 14 Estudio experimental de cronopotenciometría aplicado a las membranas (área de la membrana de 0.282543 cm^2), valores de intensidad de corriente aplicados de abajo hacia arriba son los siguientes: (a) Membrana catiónica Nafion 2030: 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.09 y 0.1 mA. (b) Membrana aniónica Ani FAB: 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 y 0.45 mA. (c) Membrana bipolar fumasep BM: 0.113, 0.141, 0.170, 0.198, 0.226, 0.254 y 0.283 mA.

En la Figura 14(b) también se observa el comportamiento típico de una cronopotenciometría de aniones monovalentes, indicando que la movilidad del contraion dentro de la membrana aniónica [28] contribuye a ello junto con la naturaleza y concentración de la solución de la especie química, que el tiempo de transición no se lograra visualizar en este estudio para la membrana aniónica puede deberse a su flujo restringido a través de la membrana debido a la selectividad iónica del HSO_4^- que podría haber aumentado la resistencia de la membrana [28].

En la Figura 14(c) se presentan los datos de cronopotenciometría aplicada a la membrana fumasep BM, las respuestas experimentales para los diferentes

valores de intensidad de corriente (mA) aplicada a la membrana fumasep BM, se observan en los resultados, se da un salto inicial de la diferencia de potencial eléctrico, luego un aumento monótono con el tiempo con una pendiente que se va reduciendo y después, una aproximación lenta a un estado estable aparente. El salto inicial se debe a la resistencia eléctrica de la solución y la propia membrana bipolar en equilibrio con esta solución.

CONCLUSIONES

Membranas monopolares y bipolar de intercambio iónico fueron estudiados por métodos electroquímicos tales como la voltamperometría cíclica y la cronopotenciometría en soluciones acuosas de soluciones de NaCl y H_2SO_4 para comprender el fenómeno de transporte a través de las membranas.

La forma de voltamperometría cíclica y la cronopotenciometría dependen de la homogeneidad de la superficie, el tamaño de sus poros y de la distancia entre ellos, así como la naturaleza química de los iones en solución.

1.-Para los estudios de voltamperometría cíclica en las membranas monopolares el comportamiento asimétrico se debe las capas de difusión formadas debido a la solvatación del el ión y su acumulación en la entrada de los orificios de la membrana monopolar

En el caso de la membrana bipolar se nota un fenómeno de histéresis debido a efectos transitorios. Aquí el agotamiento de iones debe de ser un efecto esperado en esta membrana para la posterior generación de iones H^+ Y OH^-

2.-Para los estudios de cronopotenciometría en membranas monopolares cuando una corriente por debajo del corriente límite se aplicó, se nota que la evolución del voltaje aplicado aumenta lentamente y se alcanza un valor de estado estable. Si se aplica una corriente mayor que la corriente límite, en el caso de la membrana bipolar, estas se caracterizaron por un aumento en el voltaje en el tiempo de transición., seguido de una caída en el voltaje, alcanzando un estado estable.

Para describir completamente todos los principales fenómenos de transporte involucrados en REDn, los esfuerzos futuros de modelado incluirán el transporte de agua a través de las membranas de intercambio iónico, coeficientes de difusión de iones desiguales y asimétricos y las fluctuaciones del pH.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico recibido por CONACyT bajo el nombre del proyecto 292862 “Desarrollo de tecnologías de almacenamiento de energía de bajo costo: baterías de flujo y celdas de combustible alcalinas”

Bibliografía

- [1] Israel Journal of Chemistry, 9 (No. 4), págs. 483-97 (1971)
- [2] Alcaraz A, Ramirez P, Mafe S, Holdik H, Bauer B, “Ion selectivity and water dissociation in polymer bipolar membranes studied by membrane potential and current-voltage measurements.” Polymer 41(17) (2000) 6627-6634.
- [3] F.G. Wilhelm, I. Pünt, N.F.A. van der Vegt, H. Strathmann, M. Wessling, “Stability of ion permeable membranes in concentrated sodium hydroxide solutions.” 2000.
- [4] F.G. Wilhelm, I. Pünt, N.F.A. van der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann, “Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion flux in acid-base electro dialysis”, Journal of Membrane Science, 2000.
- [5] F.G. Wilhelm, N.F.A. van der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann, “Chronopotentiometry for the advanced current-voltage characterisation of bipolar membranes”, 2000.
- [6] F.G. Wilhelm, N.F.A. van der Vegt, H. Strathmann, M. Wessling, “Current voltage behaviour of bipolar membranes in concentrated salt solutions investigated with chronopotentiometry”, 2000.
- [7] F.G. Wilhelm, N.F.A. van der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann, “Bipolar membrane preparation.” Chapter 4 in A. Kemperman (ed.), “Handbook on Bipolar Membrane Technology.” Twente University Press, Enschede, The Netherlands, ISBN 9036515203, 2000
- [8] Erkang Wang, Yuqing Liu, Shaojun Dong and Jie Ding. Electrochemical Study of Ion Transfer across the Polypyrrole Membrane between Two Electrolyte Solutions. J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS., 1990, 86(12), 2243-2247.

[9] H.-W. Rösler, F. Maletzki, E. Staude, “Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range – chronopotentiometric studies”, *Journal of Membrane Science*, 72 (1992) 171-179.

[10] R. Audinos, G. Pichelin, “Characterisation of Electro dialysis Membranes by Chronopotentiometry”, *Desalination*, 68 (1988) 251-263

[11] H.-W. Rösler, F. Maletzki, E. Staude, “Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range – chronopotentiometric studies”, *Journal of Membrane Science*, 72 (1992) 171-179.

[12] Fumasep FAB-PK-130 & BMTechnical Specification Sheet

[13] M. Taky, G. Pourcelly, C. Gavach, A. Elmidaoui, Chronopotentiometric response of a cation exchange membrane in contact with chromium (III) solutions. *Desalination* 105 (1996) 219-228

[14] Ph. Sistat, G. Pourcelly; “Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers.” *Journal of Membrane Science*, 123 (1997) 121-131

[15] J.J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann, “Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes.” *Journal of Membrane Science*, 162 (1999) 155-164

[16] J.J. Krol, “Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes – Mass Transport Limitations.” Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1997

[17] N.I. Isaev, I.V. Drobysheva, “Transition time for ion-exchange membranes during electro dialysis with ion-exchange fillers”, Translated from *Elektrokhimiya*, 7 (1971) 1545-1548

[18] V.P. Greben, N.Ya. Kovarskii, “Polarisation Characteristics of a Dipolar

Membrane in Hydrochloric Acid and Sodium Hydroxide Solutions.” Translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii (Russian Journal of Physical Chemistry), 52 (1978) 3160-3165

[19] J. Pretz, E. Staude, “Reverse electrodialysis (RED) with bipolar membranes, an energy storage system.” Berichte der Bunsengesellschaft – Physical chemistry 102 (1998) 676-685

[20] J. Pretz; “Herstellung und Charakterisierung mono- und bipolarer Membranen und deren Einsatz in der Reverselektrodialyse.” Ph.D. Thesis, Universität GH Essen, Germany, 1996

[21] R. Simons, “Preparation of a high-performance bipolar membrane”, Journal of Membrane Science, 78 (1993) 13-23.

[22] N.P. Gnusin, V.I. Zabolotskii, N.V. Shel’deshov, N.D.Krikunova, “Chronopotentiometric examination of MB-1 bipolar membranes in salt solutions.” Translation by Plenum Publishing Corporation, 1980, from Elektrokhimiya, 16 (1980) 49-52

[23] N.V. Shel’deshov, N.P. Gnusin, V.I. Zabolotskii, N.D. Pis’menskaya; “Chronopotentiometric study of electrolyte transport in commercial bipolar membranes” Translation by Plenum Publishing Corporation, 1985, from Elektrokhimiya, 21 (1985) 152-156

[24] S. Mafé, P. Ramírez, “Electrochemical characterization of polymer ionexchange bipolar membranes”, Acta Polymerica, 48 (1997) 234-250

[25] 1. E. Wang, Y. Liu, S. Dong, J. Ding, J Chem Soc Faraday T, 86(12), p. 2243-2247, 1990.

[26] 2. E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly, J Colloid Interf Sci, 285, p. 247–258, 2005.

- [27] R. Simons, N. Sajkewycz, “AC Electrical properties of bipolar membranes: experiments and a model”, *Journal of Membrane Biology* 34 (1977) 263-276
- [28] P. Ray, V. K. Shahi, T. V. Pathak “Transport phenomenon as a function of counter and co-ions in solution: chronopotentiometric behavior of anion exchange membrane in different aqueous electrolyte solutions”, *Journal of Membrane Science* 160 (1990) 243-254
- [29] F.G. Wilhelm, N.F.A. van der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann, “Bipolar Membrane Preparation” in “Handbook on Bipolar Membrane Technology”, ed. by A. Kemperman, University of Twente, Enschede, The Netherlands, ISBN 9036515203, 2000
- [30] I. Rubinstein, E. Staude, O. Kedem, “Role of the membrane surface in concentration polarization at ion-exchange membranes”, *Desalination* 69 (1988) 101-114.
- [31] D. T. Conroy, R. V. Craster “Non-Equilibrium Hysteresis and Wien Effect Water Dissociation at a Bipolar Membrane” (2011)