



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
CIVIL– HIDRÁULICA

OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS
INVERSA PARA GENERACIÓN DE ENERGÍA POR GRADIENTE SALINO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ELIER SANDOVAL SÁNCHEZ

TUTOR (ES) PRINCIPAL(ES)
Dr. EDGAR GERARDO MENDOZA BALDWIN
Dra. MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Al final, quiero utilizar este espacio para agradecer y honrar a las personas que me acompañaron e inspiraron para concluir este trabajo:

Quiero agradecer al Programa de Maestría en Ingeniería Civil de la UNAM por la formación recibida, así mismo, al Centro Mexicano de Innovación en Energía del Océano (CEMIE-O) por financiar este proyecto.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por el espacio en sus instalaciones para desarrollar esta investigación. También quiero agradecer a las personas de mi equipo de trabajo, Ziomara Barragán y Alejandro Martínez por permitirme recurrir a sus capacidades, conocimientos y experiencias para desarrollar juntos este proyecto.

Vaya un agradecimiento especial a mis tutores, el Dr. Edgar Mendoza por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto bajo su dirección y tutela. También a la Dra. Margarita Miranda, que, gracias a sus conocimientos y enseñanzas, arrojó luz sobre un camino que parecía totalmente oscuro.

A los integrantes del Jurado de Examen de Grado, el Dr. Oscar Fuentes, el Dr. Alejandro Mendoza y a la Dra. Mireille Escudero, por sus valiosos comentarios y aportaciones.

Agradezco hoy y siempre a mi familia, a mis padres, Gonzalo Sandoval y Olga Sánchez, también a mi hermano Gonzalo, de quienes sólo he recibido amor, comprensión y apoyo incondicional. Son parte de este y todos mis logros.

A Valeria por su cariño y apoyo durante estos años.

“Que no te atormente el futuro, pues si fuera necesario, tú lo enfrentarás armado de la misma razón de la que ahora te vales para afrontar el presente”

-José Gonzalo Sandoval Álvarez.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1. Justificación.....	2
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo general	2
1.2.2. Objetivos específicos	2
1.3. Hipótesis.....	2
2. Antecedentes.....	4
2.1. Dispositivo RED del IINGEN.....	4
3. Marco teórico.....	5
3.1. Estado del arte del gradiente salino	5
3.2. Membranas de intercambio iónico.....	12
3.2.1. La exclusión de Donnan	15
3.2.2. Interfase membrana-solución	15
3.2.3. Potencial de membrana y selectividad iónica.....	17
3.2.4. Resistencia de las membranas.	18
3.2.5. Membranas externas.....	18
3.3. Electrodialisis (ED).....	19
3.4. Electrodialisis inversa (RED).....	21
3.5. Placas terminales.....	23
3.6. Sistema de electrodos.....	24
3.7. Estructura interna de la celda RED	27
3.8. Potencial eléctrico de la celda RED	33
3.9. Resistencia en el sistema RED.....	34
3.10. Potencia teórica generada por una celda RED.....	35
3.11. Mediciones electroquímicas de la celda RED	37
3.12. Optimización en las celdas RED.....	38
4. Metodología.....	42
4.1. Optimización del dispositivo RED	42
4.2. Optimización en el sistema de electrodos.....	46

4.3.	Optimización en el diseño de placas terminales.....	49
4.4.	Optimización en el diseño de espaciadores.....	53
4.5.	Optimización de membranas.....	56
5.	Resultados.....	58
5.1.	Condiciones del experimento	58
5.2.	Caracterización de la celda RED	59
5.2.1.	Experimento 1.....	59
5.2.2.	Experimento 2.....	61
5.2.3.	Experimento 3.....	63
5.2.4.	Experimento 4.....	64
5.2.5.	Experimento 5.....	66
5.2.6.	Experimento 6.....	68
5.2.7.	Comparaciones	69
5.3.	Conclusiones.....	71
6.	Futuras líneas de investigación.....	72
7.	Bibliografía.....	73

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema del sistema RED. Tomada de (De la Cruz, 2020).....	4
Figura 2. Diagrama del convertidor osmótico de energía salina, tomado de (Norman, 1974). ...	5
Figura 3. Esquema de la batería dialítica de Weinstein. Tomada de (Weinstein & Leitz, 1976). ..	6
Figura 4. Número de artículos publicados en los últimos años. Tomada de (Cipollina & Micale, 2016).....	7
Figura 5. Esquema del dispositivo de geles adsorsivos.	8
Figura 6. Foto del dispositivo en condiciones reales, Trapani, Italia. Tomada de (M. Tedesco et al., 2016).....	9
Figura 7. Foto de la unidad piloto de SaltPower, Dinamarca. Tomada de (“SaltPower,” n.d.)... ..	10
Figura 8. Planta piloto de REDStack en el Afsluitdijk, Holanda. Tomada de (“REDstack Blue Energy Home,” n.d.).	10
Figura 9. Esquema representativo de una membrana CEM.....	13
Figura 10. Esquema de una membrana de intercambio catiónico homogénea con diferentes las cuatro fases según Galama. Adaptado de (Galama et al., 2014).	14
Figura 11. Esquema simplificado de la exclusión de Donnan para el caso particular de una membrana de intercambio catiónico.....	15
Figura 12. Esquema de la interfaz membrana-solución.	16
Figura 13. Soluciones de alimentación de un dispositivo ED.....	19
Figura 14. Iones orientados a sus polos correspondientes.	20
Figura 15. Celda unitaria de RED.	22
Figura 16. Esquema de un sistema RED después del intercambio iónico. Se resalta en rojo el sentido de la corriente de electrones.	22
Figura 17. Diseños diferentes reportados en la literatura, publicados en A) (Veerman et al., 2010a) y B) (Post, 2009)	24
Figura 18. Celda RED con el sistema de electrodos propuesto por Veerman (Veerman et al., 2010b).....	26
Figura 19. Esquema RED con los compartimentos de las soluciones.	28
Figura 20. Foto de espaciadores con malla usados comercialmente en tecnologías de membrana.	29
Figura 21. Acercamiento a dos geometrías de malla diferentes. Adaptada de (Cipollina & Micale, 2016).....	29
Figura 22. Imágenes de membranas perfiladas. Adaptada de (Heiner Strathmann, 2010)	30
Figura 23. Esquema de la distribución de flujo alineado.	31

Figura 24. Esquema de la distribución de flujo encontrado.	32
Figura 25. Esquema de la distribución de flujo cruzado.....	32
Figura 26. Esquema de una celda unitaria.	33
Figura 27. Gráficas características del comportamiento de una celda RED. Adaptada de (Cipollina & Micale, 2016).....	38
Figura 28 Comparación del trazador en diferentes geometrías. Adaptada de (Cervantes-Alcalá & Miranda-Hernández, 2018).....	39
Figura 29. Diseños de celdas RED, A) adaptada de (Veerman et al., 2011) y B) adaptada de (Vermaas, 2014).....	40
Figura 30. Dispositivo RED y sistema de adquisición de datos. (De la Cruz, 2020).....	42
Figura 31. Fotografía de A) la membrana aniónica y B) la membrana catiónica, marca Excellion.	43
Figura 32. Membrana aniónica contaminada por fugas internas en el sistema.	43
Figura 33. Esquema de espaciadores A) con promotores de velocidad. B) espaciador cuadrado tradicional.....	44
Figura 34. Electrodo con recubrimiento de carbón de la VULCAN.	45
Figura 35. Representación de la celda en Fusion 360.	46
Figura 36. Diseño de electrodo A, electrodo y soporte con rosca.....	47
Figura 37. Diseño de electrodo B.	47
Figura 38. Diseño de electrodo B modificado.	48
Figura 39. Solución electrolítica y electrodo final.	48
Figura 40. Celda RED con dos entradas de alimentación.....	49
Figura 41. Placa terminal impresa en 3D.....	50
Figura 42. Primera propuesta de placa terminal.....	51
Figura 43. Pieza que sujeta el electrodo.....	51
Figura 44. Diseño optimizado de placas terminales.....	52
Figura 45. Diseño validado de placas terminales.	53
Figura 46. Diseños de espaciadores previo a la optimización.....	53
Figura 47. Diseños propuestos para la geometría del espaciador.....	54
Figura 48. Optimización del espaciador.....	55
Figura 49. Espaciador abierto.....	55
Figura 50. Espaciador final.	56
Figura 51. Membranas Fujifilm Tipo 1.....	57

Figura 52. Celda unitaria RED durante un experimento. 58

Índice de Tablas

Tabla 1. Aplicaciones industriales de la ED, adaptadas de (H. Strathmann, 2010).....	20
Tabla 2. Propiedades de las membranas Fujifilm Tipo 1	57
Tabla 3. Caracterización E1.	60
Tabla 4. Caracterización E2.	61
Tabla 5. Caracterización E3.	63
Tabla 6. Caracterización E4.	64
Tabla 7. Caracterización E5.	66
Tabla 8. Caracterización E6.	68

Índice de Gráficas

Gráfica 1. Curva corriente vs voltaje E1.....	60
Gráfica 2. Curva corriente vs potencia E1.....	61
Gráfica 3. Curva corriente vs voltaje E2.....	62
Gráfica 4. Curva potencia vs corriente E2.....	62
Gráfica 5. Curva corriente vs voltaje E3.....	63
Gráfica 6. Curva corriente vs potencia E3.....	64
Gráfica 7. Curva corriente vs voltaje E4.....	65
Gráfica 8. Curva corriente vs potencia E4.....	66
Gráfica 9. Curva corriente vs voltaje E5.....	67
Gráfica 10. Curva corriente vs potencia E5.....	67
Gráfica 11. Curva corriente vs voltaje E6.....	68
Gráfica 12. Curva corriente vs potencia E6.....	69
Gráfica 14. Comparación de curvas corriente vs voltaje.	70
Gráfica 15. Comparación de curvas corriente vs potencia.	70

Resumen

Es posible generar energía eléctrica a partir de agua salada. Para lograrlo existen varias tecnologías ya probadas. Este trabajo de tesis está enfocado en el uso de la tecnología conocida como electrodiálisis inversa (RED) por sus siglas en inglés. Los dispositivos RED utilizan la diferencia de concentración de sales disueltas en dos masas de agua, por medio de una membrana de intercambio iónico. La diferencia de concentraciones en la superficie de la membrana forma un potencial eléctrico, este potencial es siempre proporcional a la diferencia de concentración. Un sistema de electrodos con una solución electrolítica aprovecha el potencial de las membranas para generar energía eléctrica.

El potencial mencionado está determinado por las características de diseño y los materiales que componen la celda. Este estudio muestra una metodología de trabajo enfocada en la optimización de un dispositivo RED existente. Algunos componentes de la celda fueron mejorados y otros fueron sustituidos. Posteriormente, se presentan resultados de pruebas realizadas al dispositivo.

La celda optimizada mostró, además de una mayor potencia generada, resultados reproducibles. Lo que servirá para futuros trabajos relacionados a contribuir con el desarrollo e implementación de la tecnología de gradiente salino en México.

Palabras clave: Gradiente salino, Electrodiálisis inversa, celda RED, SGE, Energía azul.

Abstract

It is possible to generate electrical energy from salt water. To achieve this, there are several proven technologies. This thesis work focuses on the use of the technology known as reverse electro dialysis (RED), also called "stack". RED stack use the difference in concentration of dissolved salts in two water bulks, through an ion exchange membrane. The difference in concentrations through the surface of the membrane forms an electrical potential, this potential is always proportional to the difference in concentration. A system of electrodes with an electrolyte rinse solution collect of the potential of the membranes to generate electrical energy.

This potential is dictated by the design features and the materials that make up the stack. This study shows a methodology focused on optimizing an existing RED stack. Some components of the cell were improved and others were replaced. Subsequently, results of tests performed on the device are presented.

The optimized stack showed, in addition to higher generated power, reproducible results. Which will serve for future work related to contribute to the development and implementation of the salinity gradient technology in Mexico.

Keywords: Salinity Gradient Power, Reverse Electro dialysis, RED Stack, SGE, Blue energy.

1. Introducción

La modernización que trae consigo el desarrollo humano, que sumado al aumento de población mundial exigen, año con año, mayor cantidad energética. Los problemas ambientales causados por la crisis climática han impuesto una apremiante necesidad de innovar y desarrollar complicados dispositivos para aprovechar la energía de formas en las cuales, el impacto al medio ambiente sea mínimo. A la energía generada de esta forma le llamamos energía de fuentes renovables.

La energía renovable se encuentra en la naturaleza acumulada o manifestada en forma de diferentes fuerzas impulsoras, como son, el viento, radiación solar, biomasa, geotermia, corrientes, etc. Además de todas las fuentes de energía renovables anteriores, existe una fuente de energía que es virtualmente inagotable y no genera gases de efecto invernadero, la conversión de energía a través de los gradientes de salinidad que se encuentran en los océanos.

En (Cipollina & Micale, 2016) se explica que la energía de gradiente salino (EGS) es aquella que se libera cuando dos masas de agua de diferente concentración de sal se ponen en contacto y que se captura a través de una membrana con propiedades especiales. Este fenómeno ocurre de forma natural en la desembocadura de los ríos y en los ambientes deltaicos o estuarios. Existen diferentes métodos para aprovechar la energía presente en la mezcla de agua dulce y salada, dependiendo del método que se use, es necesario desarrollar dispositivos especializados.

Países como, Noruega, Holanda, Italia, Francia, Australia, Corea y Japón han emprendido una serie de iniciativas para incentivar la investigación y el desarrollo de la tecnología de gradiente salino. Algunos de estos proyectos dieron lugar a empresas que han alcanzado exitosamente un nivel de maduración tecnológica suficiente para hacer económicamente viable generar energía usando sólo la mezcla de agua dulce y agua salada. Además, las aplicaciones de la tecnología de gradiente salino se han diversificado adaptándose a distintos procesos, los más comunes enfocados a la revalorización de salmueras producto de diversos efluentes industriales.

A pesar de que la EGS tiene una eficiencia energética relativamente baja en comparación con los combustibles fósiles, hay muchos lugares en el mundo donde se puede disponer de grandes cantidades de agua, tanto dulce como salada para generar esta energía renovable. La compañía REDStack estima que, teóricamente, toda la electricidad producida por las plantas de energía nuclear y fósiles actuales podría ser reemplazadas por plantas de EGS (“REDstack Blue Energy Home,” n.d.; Tufa et al., 2018), por supuesto en la práctica es mucho más complicado. No todos los estuarios son buena ubicación para producir energía por gradiente salino y en los sitios donde sea potencialmente viable, se debe tener en cuenta el medio ambiente y costos de la infraestructura requerida.

México al ser basto en costas y por su ubicación respecto al ecuador, posee condiciones idóneas para el aprovechamiento de distintos tipos de energía del océano, no sólo de gradiente salino sino también el aprovechamiento de la energía producida por las olas, mareas y corrientes. Lamentablemente, en México es propiamente nula la generación de energía del océano, por lo que es imperativo el estudio, desarrollo y aplicación de este tipo de fuentes de energía. El

proyecto Centro Mexicano de Innovación de Energías del Océano (CEMIE-O) en colaboración con diversas instituciones y grupos de investigación, ha encaminado sus esfuerzos hacia la evaluación de las condiciones del litoral costero mexicano, con la finalidad de seleccionar aquellos sitios potencialmente idóneos para la ubicación de prototipos ingenieriles, dirigidos al estudio y caracterización del aprovechamiento de la EGS (Cemie-océano, 2017).

1.1. Justificación

Como un primer acercamiento a la tecnología de EGS, en 2019 el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (IIUNAM) se fabricó una celda que funciona con el principio de electrodiálisis inversa, la celda es alimentada con dos soluciones sintéticas con una concentración salina que pretende imitar la salinidad del agua de mar y la salinidad del agua de un río, además, la celda cuenta con un sistema de adquisición de datos que permite monitorear en tiempo real las salidas de voltaje e intensidad de corriente de la celda (De la Cruz, 2020).

Con el fin de aumentar la eficiencia de una celda de gradiente salino reportada en (De la Cruz, 2020) el presente trabajo pretende identificar los fenómenos físico-químicos que favorezcan a las reacciones dentro del dispositivo, modificando su diseño, así como los materiales usados en el experimento. Posteriormente, el dispositivo será caracterizado para validar físicamente las predicciones de la respuesta electroquímica de la celda.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Caracterizar y mejorar un dispositivo de electrodiálisis inversa existente optimizando sus componentes. Posteriormente, evaluar el desempeño del dispositivo modificado.

1.2.2. Objetivos específicos

- Proponer variaciones en el diseño de los componentes que consideren el desempeño óptimo del dispositivo RED.
- Implementar diversos materiales para la construcción del dispositivo garantizando la durabilidad y reproducibilidad de los experimentos.
- Evaluar el desempeño de la celda caracterizando experimentalmente las mediciones de voltaje, corriente y potencia.

1.3. Hipótesis

En los dispositivos electroquímicos, las características que determinan sus propiedades eléctricas como, potencia de salida, potencial y eficiencia están estrechamente relacionados con las reacciones fisicoquímicas que ocurren en su interior. En particular, en los dispositivos de electrodiálisis inversa (RED), los principios que rigen su comportamiento ocurren en las

interfases membrana-solución de alimentación (salada o dulce) donde se llevan a cabo fenómenos de transporte iónico y electrodo-solución electrolítica (SE), donde predominan procesos de transferencia de carga eléctrica.

El principio de operación de los sistemas RED está estrechamente relacionado con los componentes que constituyen la celda. Por lo que es preciso que las modificaciones hechas al dispositivo garanticen una transferencia de carga eficiente dentro de su estructura interna. Para lograrlo, es necesario que converjan condiciones específicas, como el flujo, gradientes de salinidad, variaciones en materiales y geometría.

2. Antecedentes

2.1. Dispositivo RED del IINGEN

Según lo reportado en (De la Cruz, 2020), en las instalaciones del Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM por sus siglas), como parte del Proyecto Centro Mexicano de Innovación en Energías del Océano (CEMIE-O) (CEMIE, 2018), se diseñaron y fabricaron dos prototipos de electrodiálisis inversa con el propósito de demostrar el principio de generación de energía eléctrica a partir de aguas de diferente concentración de salinidad, estableciendo los requerimientos futuros de la celda de RED (Figura 1).

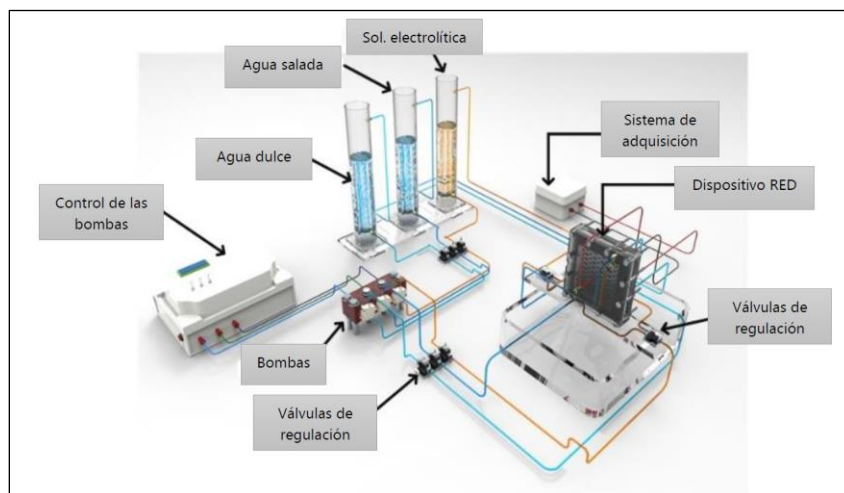


Figura 1. Esquema del sistema RED. Tomada de (De la Cruz, 2020)

Ambos dispositivos fueron instrumentados y cuentan con un interfaz humano máquina (HMI por sus siglas en inglés) para almacenar y posteriormente analizar los datos de las mediciones. Las soluciones que alimentan al dispositivo fueron elegidas simulando las concentraciones del agua de mar (35 g/l) y un agua “dulce” (3 g/l). Según lo reportado en (De la Cruz, 2020), la potencia máxima obtenida fue de 15 μ W con una celda unitaria.

De la Cruz concluye que la mayoría de los resultados no fueron reproducibles, lo cual atribuyó al uso de materiales inadecuados y un diseño deficiente, también que sugiere rediseñar el dispositivo enfocándose en mejoras para cada uno de los componentes de la celda. A continuación, se encuentra un resumen de los componentes que De la Cruz destaca como relevantes y algunos aspectos de diseño que podrían aumentar la potencia total generada por el dispositivo.

3. Marco teórico

3.1. Estado del arte del gradiente salino

El concepto de aprovechar el gradiente salino para generar energía nace en 1954, cuando Robert Pattle publica en la revista Nature (Pattle, 1954) que, utilizando membranas semipermeables es posible transformar la diferencia de salinidad en energía utilizable para el ser humano. El dispositivo de Pattle era una serie de discos de 8 cm² cada uno, alternados con membranas puestos en contacto con soluciones acidas y básicas, Pattle llamó a su invento “pila hidroelectrolítica” y logró extraer con éxito 15mW (Pattle, 1954). Durante 20 años no hubo seguimiento a las investigaciones de Pattle, hasta que la crisis petrolera de 1973 motivó a los científicos a enfocar sus investigaciones en la búsqueda de otras fuentes de energía.

En 1974 Richard S. Norman en su artículo “Water Salination: A Source of Energy”, reportó un sistema hecho con membranas de osmosis al que llamó “convertidor osmótico de energía salina” (Norman, 1974). El sistema debía aprovechar las propiedades reversibles de una mezcla de agua salada y agua dulce donde, por osmosis, el agua dulce debía permear a través de la membrana ganando energía potencial. En algún punto, la presión osmótica superará a la presión de la columna hidrostática haciendo que se llene cámara que contenga la mezcla de aguas, por último, el exceso de agua caerá sobre una turbina que convertirá la energía potencial del agua en energía mecánica.

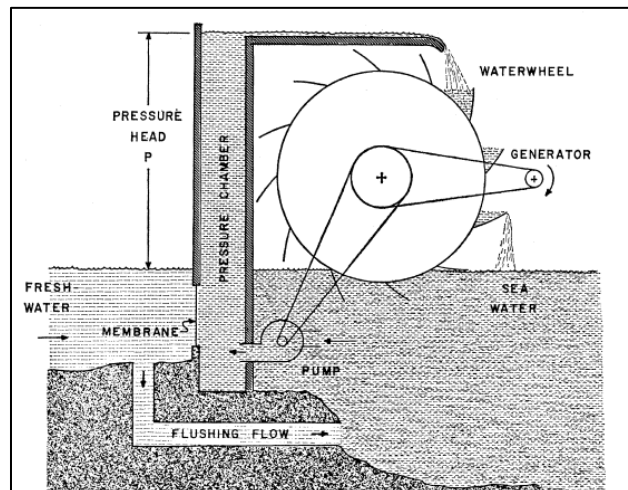


Figura 2. Diagrama del convertidor osmótico de energía salina, tomado de (Norman, 1974).

Norman, en su artículo, prevé que los avances tecnológicos en el área de membranas y desalinización de aguas haría de esta tecnología una realidad económicamente viable en las próximas décadas. Un año después de que Norman publicara su artículo, Sidney Loeb publicó “Osmotic Power Plants” donde hizo cálculos acerca de los costos y la viabilidad económica de usar procesos osmóticos para generar energía, además, acuñó por primera vez el término PRO (osmosis por presión retardada, por sus siglas en inglés) (Loeb, 1975). La técnica PRO está más

ligada al principio de ósmosis: utiliza la diferencia de densidad entre los cuerpos de agua. Cuando está separado por una membrana semipermeable e. Los cuerpos de agua tienden a equilibrarse generando una gran presión. Esta presión luego se usa para generar energía.

En 1976 Weinstein y Leitz desarrollaron el primer dispositivo que consiste en un apilamiento de membranas de intercambio iónico (IEMS, por sus siglas en inglés) ellos lo llamaron “batería dialítica” (Weinstein & Leitz, 1976). A partir de estos estudios se tenía la idea de que la producción de energía de RED podría ser potencialmente competitiva frente a otras fuentes de energía alternativas.

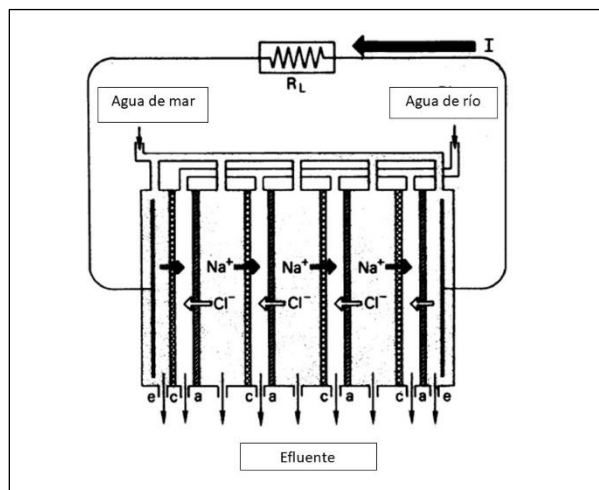


Figura 3. Esquema de la batería dialítica de Weinstein. Tomada de (Weinstein & Leitz, 1976)

Sin embargo, los primeros experimentos realizados con dispositivos RED reportaron una potencia demasiado baja ($\sim 0.5 \text{ W/m}^2$) y una eficiencia energética prácticamente nula (1.8-3%) (Vigo & Uliana, 1986). Durante estos años se tiene reporte del primer ensuciamiento de membrana y el primer sistema híbrido de RED-ED.

Durante las décadas de 1980 y 1990 los estudios en cuanto a las tecnologías de gradiente salino se enfocaron en analizar y caracterizar teóricamente el proceso. El modelo teórico que desarrolló Robert Lacey en 1980 hace una aproximación muy acertada de cómo estimar el potencial teórico de los procesos RED, Lacey también hace hincapié en mejorar las propiedades de las membranas si se pretende generar energía económicamente redituable (Lacey, 1980). Otro significativo aporte para la época fueron los estudios y análisis de viabilidad económica que presentó Sidney Loeb en el Mar Muerto en Israel y en el Gran Lago Salado, Estados Unidos. (Loeb, 2001).

En la primera década del año 2000, el gradiente salino tuvo un repentino auge en la comunidad científica, como se observa en la Figura 4. Gran parte de este interés fue por el desplome de los precios del crudo a nivel mundial (Mei & Tang, 2018). Durante esta época se perfeccionaron los dispositivos con membranas de intercambio iónico, diferentes materiales para fabricar las celdas y diferentes tipos de arreglos. Por primera vez, se desarrollaron dispositivos híbridos con paneles solares y gradiente salino enfocados a la desalinización de agua (Brauns, 2008). Un dispositivo RED en ese tiempo generaba aproximadamente 1 W/m^2 de membrana.

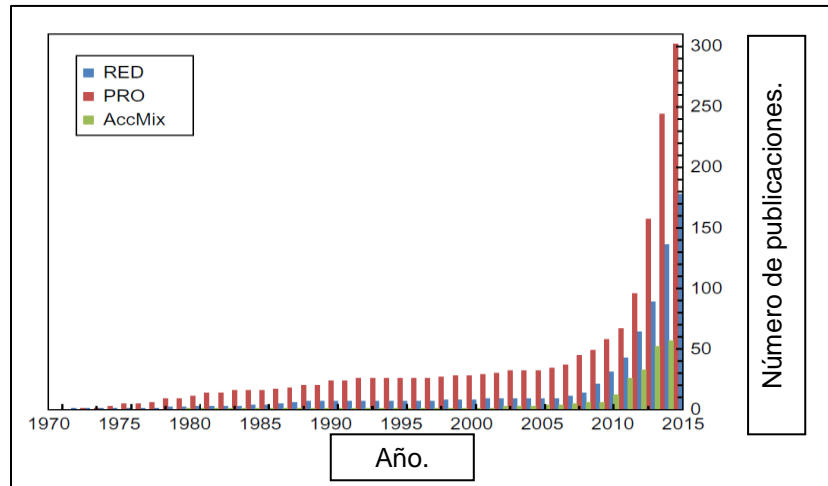


Figura 4. Número de artículos publicados en los últimos años. Tomada de (Cipollina & Micale, 2016)

En 2009 el proyecto noruego Statkraft propone una iniciativa de planta piloto que opera bajo el principio de PRO, enfocada a la generación de energía con gradiente utilizando agua de río y agua de mar y una capacidad instalada de 10kW, el proyecto finalizó con éxito en 2012. Desde entonces, se pusieron en marcha una serie de iniciativas nuevas centradas en la recuperación de energía híbrida (generación de energía a partir de aguas residuales saladas y una corriente de residuos menos salada) y (como la tecnología RED) también se están acercando a la ampliación.

En ese mismo año (2009), Dorian Brogioli anuncia un método llamado mezcla capacitiva o CAPMIX por sus siglas en inglés (Dorian Brogioli, 2009). Este método consiste en aprovechar la energía que se libera de la mezcla de agua de diferentes concentraciones usando electrodos capacitivos. Esta tecnología de mezcla capacitiva funciona con el principio de un capacitor clásico, los electrodos capacitivos quedan cargados con iones cuando el agua salada entra en contacto con ellos, después son puestos en contacto con agua de baja concentración. Debido a una diferencia de potencial químico, los iones “retenidos” en los electrodos migran fuera de ellos. Una vez que los electrodos se han descargado en agua dulce, se pueden volver a cargar en agua de mar.

En Japón, el Proyecto de Agua de Mega-toneladas se llevó a cabo durante los años 2010-2013 y se centró también en PRO para reducir tanto el consumo de energía como el impacto ambiental de las plantas desaladoras de agua de mar por ósmosis inversa (Kurihara & Hanakawa, 2013). Ese mismo año, el equipo del profesor Bruce E. Logan, de la universidad de Pensilvania, desarrolló una tecnología basada en hidrogeles adsorptivos. Esta tecnología se basa en un proceso de tipo pistón donde las propiedades de expansión y contracción de hidrogeles poliméricos. La recuperación de energía se realiza al colocar los hidrogeles en agua dulce y permitirles expandirse como resultado de la adsorción de agua. La energía de gradiente salino recuperada durante el proceso de expansión se convierte en energía potencial gracias a la presencia de un peso adecuado colocado en la parte superior de la columna de hidrogel. Como se muestra en la Figura 5, el peso se eleva a una altura correspondiente a la expansión de los hidrogeles en la columna. Posteriormente, los hidrogeles se ponen en contacto con el agua de

mar para contraerse liberando el agua captada en el paso anterior. Por lo tanto, se puede realizar una operación cíclica repitiendo los pasos de expansión y contracción (Zhu, Yang, Hatzell, & Logan, 2014).

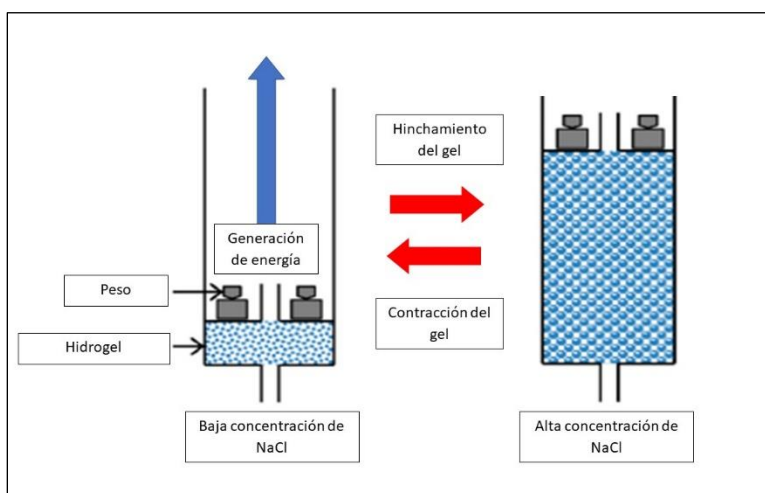


Figura 5. Esquema del dispositivo de geles adsorptivos.

Posteriormente, el proyecto REAPower financiado en un marco de trabajo de 2010 a 2014 por la Unión Europea, además de la colaboración de 11 países participantes incluidos Bélgica, Alemania, Italia, Países Bajos, Reino Unido y Estados Unidos (Cipollina & Micale, 2016). El proyecto REAPower el principal objetivo era implementar la tecnología RED para el tratamiento de salmuera saturada en estanques en una salinera, incluyendo el desarrollo del primer prototipo Figura 6 para trabajar en un entorno real utilizando salmueras de estanques de sal (en lugar de agua de mar) y agua salobre (en lugar de agua dulce), parte de ese trabajo está reportado en "Performance of the first Reverse Electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines" (M. Tedesco et al., 2016). Gracias a la alta concentración De esta manera se lograron mayores salidas de energía gracias a los diferentes contenidos de salinidad de los dos arroyos alimentados al prototipo RED, que a su vez requirió el desarrollo exitoso de una nueva generación de membranas de intercambio iónico (Cipollina & Micale, 2016).



Figura 6. Foto del dispositivo en condiciones reales, Trapani, Italia. Tomada de (M. Tedesco et al., 2016).

En la industria desaladora, el acoplamiento de unidades PRO o RED con plantas desaladoras de ósmosis inversa (RO) y/o Electrodiálisis (ED) puede reducir el consumo de energía significativamente por debajo de los valores actuales del estado de la técnica, abriendo así nuevas perspectivas y mercados (Cath, Childress, & Elimelech, 2006; Heiner Strathmann, 2010).

También es posible aprovechar el agua residual de plantas geotérmicas, la empresa SaltPower en Dinamarca, fundada en 2015 como una iniciativa privada y del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea, es la primera tecnología de producción de energía comercial del mundo basada en ósmosis ("SaltPower," n.d.). Hoy en día, la empresa cuenta con unidades a escala comercial, como las que se muestra en la Figura 7, dentro de las aplicaciones que tiene la tecnología de SaltPower se encuentra fabricación de sal de mesa, almacenamiento de energía subterráneo y generación de energía osmótica con aguas residuales de geotérmica. Iniciativas similares han surgido en Singapur (de PUB, 2018), Sydney (Sydney University of Technology, 2018) y España (Apriasytems, 2018).



Figura 7. Foto de la unidad piloto de SaltPower, Dinamarca. Tomada de ("SaltPower," n.d.).

En Corea, el proyecto "Destilación de membrana global, recuperación de recursos valiosos y ósmosis retardada por presión" (GMVP) con fecha de inicio en el año 2013 y fecha de finalización en 2018 se está desarrollando con el objetivo de evaluar la factibilidad de una planta desalinizadora híbrida de agua de mar por ósmosis inversa de 1000 m³/día junto con una unidad de destilación de membrana de 400 m³ /día y una unidad PRO de 200 m³ / día (Kim & Elimelech, 2013)

En noviembre del 2014 el proyecto Blue Energy reportó la apertura de la primera planta piloto RED con capacidad de generar 50 kW utilizando agua diluida del lago IJssel y el agua salada del Mar del Norte disponible en Breezanddijk, Países Bajos. La Figura 8 es una foto actual de la planta piloto de REDStack, este proyecto fue un consorcio del centro europeo Wetsus de excelencia para la tecnología sostenible del agua y diferentes empresas privadas como, REDStack, Fujifilm, Hak, Alliander y Magneto (Cipollina & Micale, 2016). La empresa en 2020 anunció que se encuentra en una etapa avanzada para iniciar el escalamiento de su planta piloto de 50kW a 1 MW a lo largo de la costa holandesa ("REDstack Blue Energy Home," n.d.), alcanzando así un TRL 8.



Figura 8. Planta piloto de REDStack en el Afsluitdijk, Holanda. Tomada de ("REDstack Blue Energy Home," n.d.).

En 2015, en Rennes (Bretaña, Francia), se creó la empresa Sweetch Energy, cuyo objetivo es aprovechar los descubrimientos académicos más recientes en nanotecnologías y materiales en el campo de la energía osmótica azul y combinarlos con la eficiencia del sector privado. Desde entonces, ha obtenido 5,2 millones de euros para desarrollar su primer prototipo de energía osmótica a gran escala y comenzar la fase de industrialización de la nueva fuente de energía limpia (“Sweetch Energy – A Game-Changing Technology to Energize The World,” n.d.).

En los últimos años, el reciente éxito que ha tenido el concepto de economía circular convierte a las tecnologías de gradiente salino en una opción atractiva ya que pueden resultar en una implementación exitosa en los sectores industriales relevantes como la industria del petróleo, gas, geotermia y alimentos. Un buen ejemplo es la spin-off italiana, SEArcularMINE, que investiga y desarrolla un innovador proceso integrado destinado a la recuperación de energía y materias primas críticas como magnesio, litio, rubidio y otros oligoelementos, de las salmueras residuales en las salinas de la cuenca mediterránea. El proyecto tiene un presupuesto de 5,834,016 € y tendrá una duración de 48 meses, empezando en junio del 2020. Su objetivo principal es el desarrollo y la aplicación de tecnología novedosa para generar electricidad a partir de gradientes de salinidad del agua de mar. El enfoque circular maximiza la eficiencia de los recursos y la viabilidad económica (“Circular Processing of Seawater Brines from Saltworks for Recovery of Valuable Raw Materials - SEArcular Mine,” n.d.).

3.2. Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico (IEM por sus siglas en inglés) son el componente principal de los dispositivos de electrodiálisis inversa. Las IEM se forman a partir de un “polímero base” al cual, por medio de enlaces químicos, se le fijan en su estructura grupos de iones de diferentes cargas. Los grupos iónicos fijos enlazados forman una fase con carga estacionaria, que proporciona, por medio de una barrera electrostática, una transferencia “selectiva” de iones. A esta propiedad de las membranas se le conoce como selectividad. Los iones que pueden selectivamente atravesar la membrana son aquellos que tienen carga opuesta y se le da el nombre de contraiones, mientras que los iones que son obstruidos y no pueden atravesar la membrana cuentan con carga similar (co-iones).

Las membranas de intercambio iónico se pueden dividir en tres grupos según la carga de su fase estacionaria:

a) Las membranas de intercambio o membranas catiónicas (CEM en inglés) se dividen a su vez en dos subgrupos, las que en su polímero base contienen flúor y las que no. Las membranas de intercambio catiónico fluoradas se caracterizan por una alta estabilidad química frente a oxidantes y reductores. Los materiales estándar para las membranas de intercambio fluorado son los ácidos perfluorosulfónicos (PFSA) (Noack, Roznyatovskaya, Herr, & Fischer, 2015). Las membranas NAFION de la marca DuPont son un material de membrana, que se desarrolló en un principio para la electrólisis cloro-alcalina, pero a menudo se considera un ejemplo estándar para membranas de intercambio catiónico.

En la Figura 9 se esquematiza una membrana es decir que, por el arreglo de cargas fijas, sólo permitirá el paso del contraión Na^+ . La membrana al entrar en contacto con las moléculas de agua comenzará a hidratarse lo que dará origen a dos fases. La fase de gel y la fase de polímero; en la fase de gel es donde se encuentran las cargas fijas y se mueven los contra-iones (en este caso Na^+), además es en esta fase donde los iones negativos son excluidos por las cargas fijas negativas, fenómeno que recibe el nombre de exclusión de Donnan. La matriz del polímero está representada por pequeñísimas capilaridades que atraviesan la membrana, estas capilaridades están recubiertas con la fase de gel.

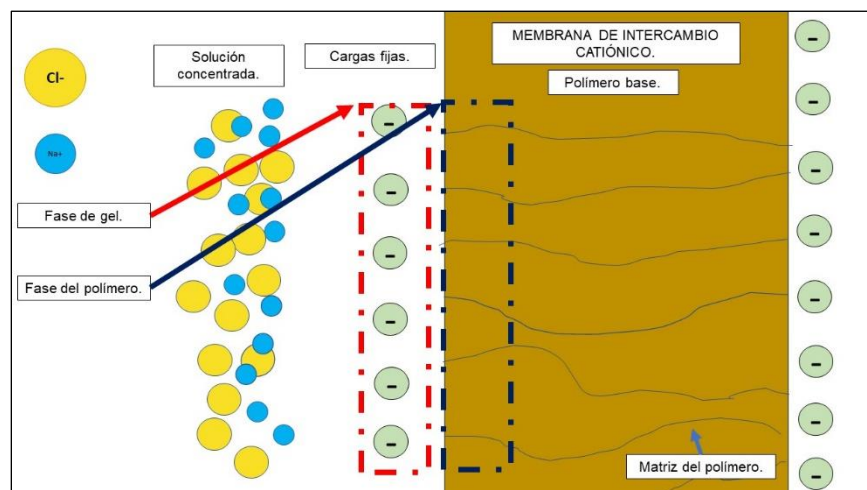


Figura 9. Esquema representativo de una membrana CEM.

b) Membranas de intercambio iónico aniónico o membranas aniónicas (AEM en inglés) funcionan de la misma forma que las CEM, solo que en lugar de que las cargas fijas sean negativas, para el caso de las AEM las cargas fijas son grupos catiónicos. Además, las AEM tienen una mayor permeabilidad iónica que las CEM, lo que popularizó su uso para aplicaciones en las baterías de flujo redox (RFB) (Noack et al., 2015)

c) Las membranas de intercambio iónico anfótero tienen ambos grupos de iones (aniónicos y catiónicos). Estas membranas se obtienen generalmente mediante la copolimerización por injerto de películas prefabricadas de fluoruro de polivinilideno en polvo (PVDF) o ETFE (un fluoropolímero termoplástico) en polvo con la ayuda de rayos gamma (Noack et al., 2015). Las aplicaciones en donde predomina el uso de las membranas anfóteras son enfocadas en desalinización de agua (Volkovich et al., 2018).

Otra forma de diferenciar a las membranas de intercambio iónico es según el arreglo estructural del polímero que las compone, existen versiones homogénea y heterogénea de las membranas anteriormente mencionadas.

Una membrana heterogénea consta de dos compuestos químicos: una resina de intercambio iónico y una matriz sólida (a menudo se trata de un polímero termoplástico). Las membranas se preparan mezclando un fino polvo de resina de intercambio iónico con el polímero aglutinante, presionando y sinterizando la mezcla a una temperatura elevada, el resultado es una estructura polimérica en la que los grupos de intercambio iónico se agrupan y se distribuyen de manera muy desigual en la matriz de la membrana sin enlaces químicos entre ellos (Heiner Strathmann, 2010). Estas membranas son resistentes mecánicamente y relativamente fáciles de preparar. Sin embargo, suelen ser bastante gruesas y presentan una alta resistencia en el proceso de intercambio iónico, por lo tanto, su aplicación en EGS suele estar restringida a las membranas exteriores, para proteger los electrodos.

Por otro lado, las membranas homogéneas consisten en una estructura polimérica donde las cargas fijas se unen con enlaces químicos (Cipollina & Micale, 2016). La carga de los grupos iónicos fijos en la membrana está equilibrada por contraiones que se mueven a través de esta

fase (es decir, iones con una carga opuesta a las cargas fijas del IEM). Esto conduce a una distribución relativamente uniforme de los grupos cargados en toda la matriz de la membrana.

En (Cipollina & Micale, 2016) está explicado que, en la literatura más antigua, las "membranas homogéneas" recibían ese nombre porque se consideraban que solo contenían una fase (la fase de gel). Una aproximación más moderna es el modelo de dos fases, es decir, a escala microscópica, las IEM son propiamente heterogéneas porque hay regiones separadas con fases de polímero y de gel, además, estas dos fases no se mezclan. También existen modelos de interfases, como el propuesto por Galama, donde se explica que se pueden distinguir hasta cuatro fases en una membrana: (I) fase de carga fija de membrana como solución de contra-ión asociada con una gran minoría de co-iones (la ya conocida fase de gel), (II) solución iónica existente de co-iones y contra-iones con concentración igual a la solución externa, (III) matriz de polímero no conductor y (IV) refuerzo no conductor (Galama et al., 2014). En la Figura 10 se ilustran las cuatro fases que Galama describe en su artículo.

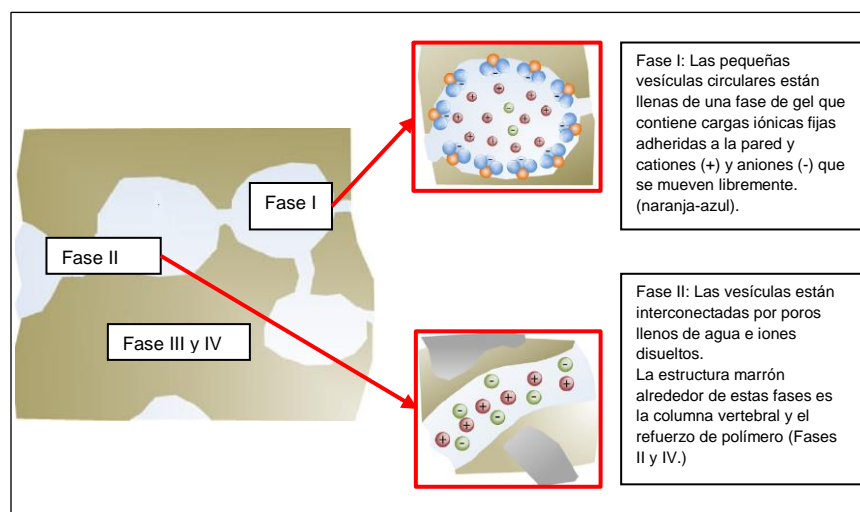


Figura 10. Esquema de una membrana de intercambio catiónico homogénea con diferentes las cuatro fases según Galama. Adaptado de (Galama et al., 2014).

A partir de la década de 1990 los avances en ciencia e ingeniería de materiales hicieron posible el desarrollo de membranas con estructuras cada vez más complejas, lo que diversificó su campo de uso. El estudio y desarrollo IEM's no sólo está enfocado en aplicaciones como la electrodiálisis (ED) (Mani, 1991), diálisis de difusión (DD), electrólisis o en conjunto con sistemas de ósmosis inversa (RO) para la desalinización de agua de mar. Actualmente las IEM's han adquirido relevancia en diversos campos de estudio como: las baterías de flujo redox (Wang et al., 2013) así como algunas aplicaciones nuevas emergentes que incluyen desionización capacitiva de membrana (MCDI) (Simoncelli et al., 2018), electrodiálisis inversa (RED) (Cipollina & Micale, 2016), celdas de combustible microbianas (MFC) (Logan & Elimelech, 2012) e intercambio iónico. biorreactores de membrana (IEMB).

3.2.1. La exclusión de Donnan

Se le conoce como exclusión de Donnan a la propiedad que presentan las IEM's de ser permeables a los iones cuya carga es opuesta a la de las cargas fijas en la membrana mientras rechaza los iones cuya carga es del mismo signo. Figura 11, el parámetro medible que está relacionado con la exclusión de Donnan es la selectividad (Cipollina & Micale, 2016). Existen muchas aproximaciones teóricas que describen las características de este fenómeno (Technologies, In, To, Energy, & Of, 2012), además,

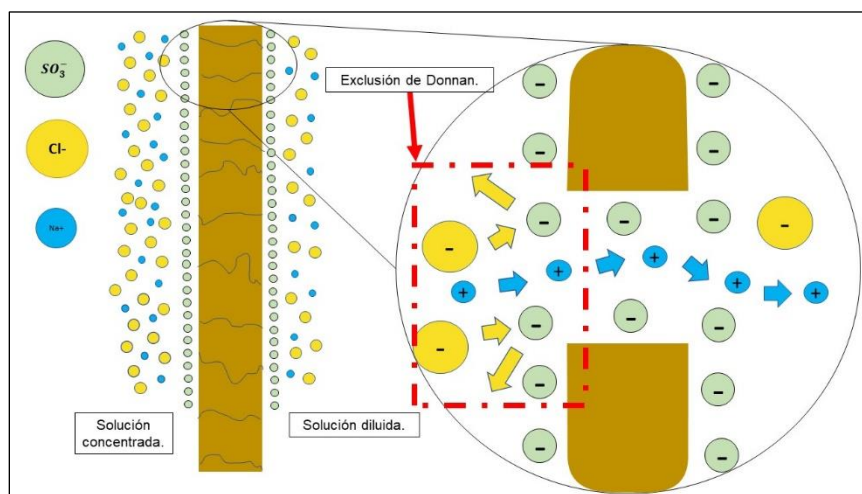


Figura 11. Esquema simplificado de la exclusión de Donnan para el caso particular de una membrana de intercambio catiónico.

La influencia de la exclusión de Donnan en los dispositivos RED se ve reflejada en las mediciones como un aumento de las concentraciones de los co-iones en la superficie de los IEM, debido a la presencia de poros de interconexión (sin carga) (Galama et al., 2014). Además, dependiendo de la concentración de sal externa, se planteó la hipótesis de que la concentración de iones en la membrana se ve afectada por la ósmosis, que representa el transporte (no ideal) de moléculas de agua desde el compartimento de baja concentración al de alta concentración, todo esto debido a la diferencia en la concentración de agua.

Existen muchas aproximaciones numéricas para estimar la exclusión de Donnan relacionada con la densidad de carga que hay en la membrana, algunas descritas a detalle en (Długołęcki, Nijmeijer, Metz, & Wessling, 2008; Galama et al., 2014; Vermaas, Guler, Saakes, & Nijmeijer, 2012). Estas aproximaciones relacionan muchos parámetros físicos de la membrana como el espesor, densidad, material del que están hechos, etc.

3.2.2. Interfase membrana-solución

Los dispositivos de electrodiálisis inversa contienen membranas de intercambio iónico alternadas que separan las soluciones salinas de diferente concentración. La diferencia de concentración en ambos lados de la membrana da como resultado un potencial eléctrico. Así como el potencial eléctrico, la resistencia eléctrica, intensidad de corriente y demás

características electroquímicas de la celda RED, están estrechamente relacionadas con diversos fenómenos interfasiales que ocurren en la superficie de las IEM's, en especial, el transporte selectivo de iones.

A nivel atómico, la simple presencia de las moléculas de agua sobre la superficie de la membrana dará como resultado una interfaz. Una interfase es volumen determinado entre dos fases donde se encuentra la doble capa eléctrica (EDL por Electrical Double Layer), el cual posee un potencial, composición y arreglo estructural independiente, característico y diferente de las fases originales. El espesor de la EDL suele ser de unas pocas decenas de nanómetros (longitud de Debye) y depende de la concentración de sal disuelta en el electrolito (su espesor aumenta en concentraciones de sal más bajas) (Doriano Brogioli, 2009).

Cuando los iones se transportan desde la solución de alta concentración a la solución de baja concentración se produce un reordenamiento de cargas en la interfaz, como consecuencia de este reordenamiento tiene lugar un fenómeno que se le conoce como capa límite de difusión (DBL en inglés, Diffusion Boundary Layer). Casi todos los procesos relacionados con membranas de intercambio iónico presentan la DBL, en la literatura se le conoce también como polarización por concentración (CP) (Tanaka, 2017). En (Cipollina & Micale, 2016) se explica que la DBL se debe a la limitada corriente de convección cerca de los IEM, permitiendo que la difusión y la migración sean los principales mecanismos de transporte iónico, lo que genera un gradiente de concentración del electrolito justo en la superficie de la membrana. En la Figura 12 se esquematiza la interfaz y cómo su nueva estructura provoca una disminución de la concentración de sal disuelta cerca de la superficie de la membrana (DBL), al mismo tiempo que se forma la EDL.

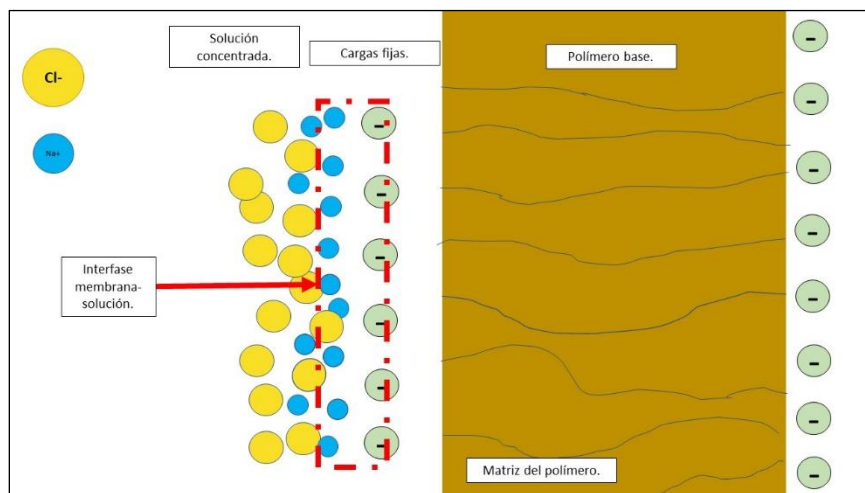


Figura 12. Esquema de la interfaz membrana-solución.

Diferentes métodos han sido reportados en la literatura para disminuir el efecto negativo de la DBL (Długołecki, Dabrowska, Nijmeijer, & Wessling, 2010), la mayoría enfocados en procesos ED y a pesar de que algunos de estos métodos pueden ser efectivos para incrementar la densidad de potencia entregada por una celda RED, las diferencias entre las estructuras de las interfases de RED y ED son significativas. Cipollina explica que, en el proceso ED, la cara de la

membrana en contacto con la solución de baja concentración forma una capa de agotamiento iónico mientras que en el lado de alta concentración se presenta una ganancia de iones, en los procesos RED esto ocurre al revés.

La correcta caracterización de la estructura molecular de la interfaz membrana-solución es sumamente importante para garantizar un desempeño óptimo de las membranas. Debido a su relevancia en el campo de la EGS existen diferentes aproximaciones numéricas que intentan describir el proceso interfacial considerando aproximaciones más complejas. En el artículo (Moya, 2017), Moya describe teóricamente el efecto de inhomogeneidad de la distribución de carga fija de una IEM en los dispositivos RED, partiendo las ecuaciones de Nernst-Planck-Donnan bajo electroneutralidad, que se consideran en el modelo de Teorell-Meyer-Sievers en sistemas de membranas de intercambio iónico, la diferencia de potencial eléctrico y la densidad de potencia eléctrica se obtienen numéricamente mediante el método de simulación de red, como una función de la corriente eléctrica a través de la resistencia de carga.

3.2.3. Potencial de membrana y selectividad iónica

Para dos soluciones que sólo contengan sales de NaCl diluidas a diferente concentración, en condiciones estándar, puestas en contacto a través de una membrana de intercambio iónico, el potencial químico que se genera es debido a una difusión iónica a través de la de la membrana que tiene relación con las concentraciones de sal en los cuerpos de agua, por lo general, se distinguen como la solución concentrada (C_{sal}) y una solución diluida (C_{dulce}).

Esta diferencia de concentración entre la superficie de la membrana de intercambio iónico promueve un movimiento de los iones en solución. Este movimiento de iones perpetua una reacción óxido-reducción que más adelante tiene lugar en el sistema de electrodos. Lo anterior es posible porque la exclusión de Donnan en las IEM permiten el paso de iones cargados positiva o negativamente (dependiendo de la membrana), dando lugar a un potencial de membrana, siempre y cuando la concentración de sal sea diferente en los dos lados. Este comportamiento se expresa en el coeficiente de selectividad aparente (α) de la membrana. Una forma de expresar el potencial de membrana es:

$$E_{IEM} = \alpha_{IEM} \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{sal}}{a_{dulce}} \right) = \alpha_{IEM} \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_{sal} * C_{sal}}{\gamma_{dulce} * C_{dulce}} \right) \quad (V) \quad (1)$$

donde a es la actividad de las soluciones, z , R , T y F son la valencia del ion en solución (en el caso del ión Na^+ es 1), la constante ideal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1}K^{-1}$), la temperatura expresada en Kelvin y la constante de Faraday, respectivamente. α_{IEM} es la selectividad de la membrana (%), la selectividad es un coeficiente adjudicado a la cantidad de iones que transporta la membrana. γ_{sal} y γ_{dulce} son el coeficiente de actividad del agua concentrada y el coeficiente de actividad del agua diluida, respectivamente; C_{sal} y C_{dulce} son la concentración del agua concentrada y el agua menos concentrada, ambas en mol/l.

En (Cipollina & Micale, 2016) se menciona que el potencial de membrana debido a una diferencia de concentración de sales también se puede escribir teóricamente mediante una

aproximación a la ecuación de Debye-Hückel. También está reportado que, para soluciones donde sólo existan sales de NaCl de 1 y 30 g / L, se produce voltajes de 0.080 V para una CEM y 0.078 V para una AEM, que sería lo mismo 0.158 V para una celda unitaria completa (Cipollina & Micale, 2016).

3.2.4. Resistencia de las membranas.

Otro parámetro importante de las IEM es la resistencia intrínseca que la membrana genera en el apilamiento del sistema (R_{mem}) ($\Omega \text{ cm}^2$). Esta resistencia puede ser expresada como una combinación de dos parámetros físicos, $R_{especifica}$ es la resistencia específica del material que se use para fabricar la membrana y δ es el espesor de la membrana. Por lo general, estos valores dependen del fabricante de la membrana. Para aplicaciones de RED, donde el potencial químico es la única fuerza impulsora, es esencial contar con membranas que tengan una baja resistencia.

$$R_{mem} = \delta (R_{especifica}) \quad (2)$$

Una solución directa a los problemas de resistencia en la membrana es fabricar membranas cada vez más delgadas, pero algunos experimentos en (Güler, Elizen, Vermaas, Saakes, & Nijmeijer, 2013) revelan que esto sólo compromete la selectividad iónica de las membranas debido a la pérdida de resistencia mecánica y el grosor del material utilizado como refuerzo.

En (Cipollina & Micale, 2016) se describen tres métodos para medir la resistencia de una membrana: El método de corriente continua, con este método se pueden calcular la resistencia intrínseca de la membrana, la polarización por concentración y el efecto de la doble capa. La polarización por concentración se debe al transporte selectivo de iones a través de la membrana inducido por una corriente eléctrica externa. El método de corriente alterna, que utilizando una configuración similar a la del método de corriente continua, con la única diferencia que no se induce ninguna corriente eléctrica, lo que inhibe los efectos de la CP. Por último, el método de espectroscopía de impedancia electroquímica, este último método para caracterizar sistemas electroquímicos como baterías, celdas de combustible, efectos de corrosión o la superficie de algún recubrimiento.

3.2.5. Membranas externas

En la literatura se les conoce como membranas externas a las membranas que están en contacto directo con la solución electrolítica de electrodos y, a veces, en contacto directo con los electrodos (Cipollina & Micale, 2016). Dependiendo del electrolito que se use en la celda, deben ser resistentes a ácidos o bases fuertes, a los ambientes altamente corrosivos o a estar en contacto directo con cloro o hipoclorito. Por lo general para las membranas exteriores se buscan membranas con alta selectividad como membranas externas para evitar el paso de especies químicas presentes en la solución electrolítica y que puedan contaminar a los otros

compartimentos de la celda. Debido a que solo hay dos membranas externas en una celda, el precio y las propiedades de conductividad eléctrica no son factores relevantes (Cipollina & Micale, 2016).

3.3. Electrodialisis (ED)

La electrodiálisis (ED) es una técnica de disociación electroquímica que separa los iones presentes en una disolución salina mediante el uso de membranas de intercambio iónico (Dévora-Isiordia, González-Enríquez, & Saldivar, 2009). Utilizando una fuente generadora, se induce un campo eléctrico continuo a través de dos electrodos que atraen a los iones a los polos correspondientes. En las figuras de a continuación se esquematiza el proceso de ED en su forma más simple, la primera imagen (Figura 13) muestra como las soluciones de alimentación (ambas concentradas) están puestas en contacto a través de una IEM, en la Figura 14 el campo eléctrico inducido por los electrodos que se muestra a los extremos es el responsable de mover los iones disueltos de un compartimiento al otro.

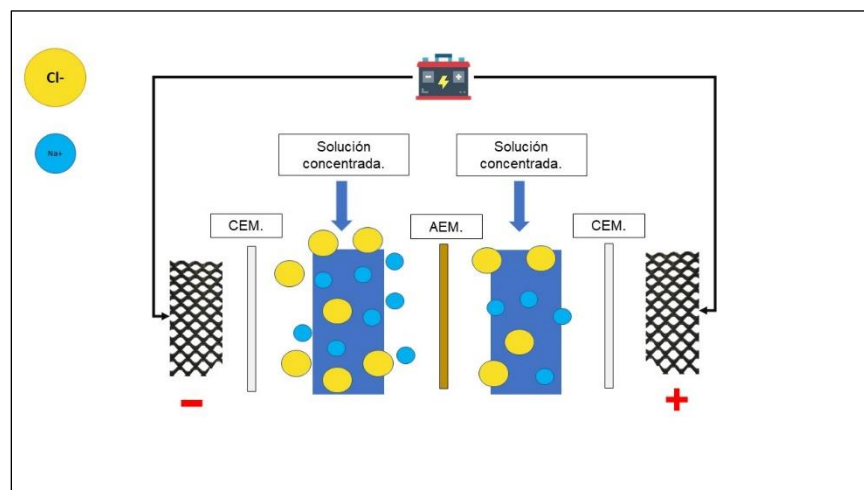


Figura 13. Soluciones de alimentación de un dispositivo ED.

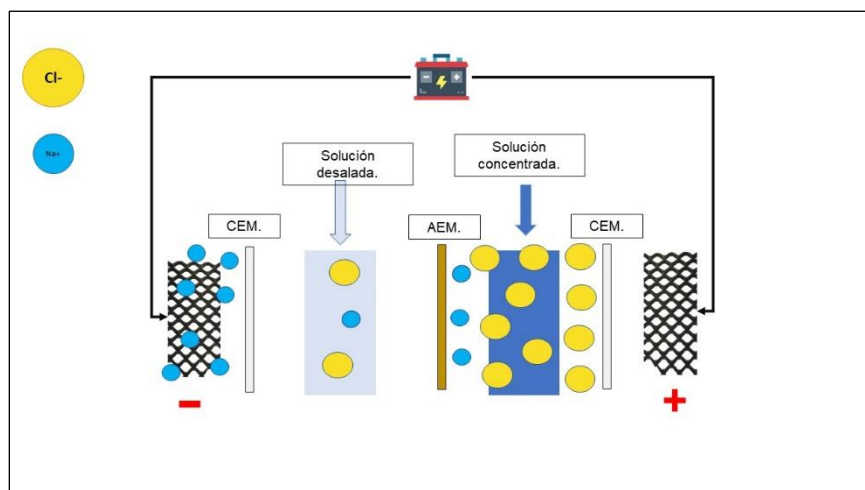


Figura 14. Iones orientados a sus polos correspondientes.

En la Figura 14 también se observa que el resultado del proceso ED, es una solución con menos concentración que la inicial y una salmuera en donde fueron depositados los iones que lograron atravesar las membranas.

En (Heiner Strathmann, 2010) está reportado cómo, utilizando celdas de diferentes configuraciones y técnicas híbridas, es viable utilizar ED para diseñar nuevos procesos o mejorar los ya existentes. En la Tabla 1 se representan las múltiples aplicaciones que Strathmann encontró para la ED, se destacan algunos como, revalorización de aguas residuales, recuperación de recursos y otros procesos químicos, además de los principales retos que esta tecnología debe afrontar para ser industrialmente atractiva.

Tabla 1. Aplicaciones industriales de la ED, adaptadas de (H. Strathmann, 2010)

Aplicaciones industriales	Principales características en el diseño de la celda	Maduración de la tecnología	Limitaciones de la tecnología	Retos por superar
Desalinización de salmueras	Distribución no homogénea del flujo, polaridad reversible	Escala comercial	Costo elevado	Costos elevados
Aguas de procesos industriales y alimentación de calderas	Distribución no homogénea del flujo, polaridad reversible	Escala comercial	Calidad y costos del agua	Costos elevados
Tratamiento de residuos	Flujo unidireccional	Escala comercial	Costo de las membranas	Ensuciamiento de las membranas

Desmineralización aplicada en alimentos	Flujo unidireccional	Escala comercial/plantas piloto	Costo de las membranas	Ensuciamiento de las membranas
Producción de sal de mesa (NaCl)	Flujo unidireccional	Plantas piloto	Tecnología limitada y alto costo de las membranas	Ensuciamiento de las membranas

Strathmann explica que las aplicaciones de la ED que involucren mejoras de procesos industriales o que faciliten procesos de recuperación/reciclaje de recursos seguirá aumentando y se encontrarán nuevos usos, en cuyo caso, los tecnólogos e investigadores deben enfocarse en diversificar los materiales intercambiadores de iones o reducir los costos de producción de las membranas. Otra aplicación en donde el proceso ED es frecuentemente utilizado es en los sistemas de purificación de agua, ya que los costos de operación relativamente bajos comparados con otros procesos, como el de la osmosis inversa, además de que la vida útil de las membranas es alto comparado con otras membranas de uso similar (Chen et al., 2018).

La tecnología de ED aplicada a la revaloración de aguas residuales de procesos industriales demostró viabilidad tecnológica para recuperar minerales tales como oro, zinc, calcio y manganeso, otorgando un valor agregado a los desperdicios de plantas residuales (Leyva-Díaz, Martín-Pascual, & Poyatos, 2017). Esta aplicación parece ser comercialmente más atractiva a corto plazo que la producción tradicional de minerales especialmente en aquellos que, por el reciente auge de las baterías, han aumentado su valor en el mercado como el magnesio o litio (Cipollina & Micale, 2016).

3.4. Electrodialisis inversa (RED)

Descrito por primera vez en 1954 por Robert Pattle (Pattle, 1954), la electrodiálisis inversa es un proceso de generación de energía que utiliza membranas de intercambio iónico para aprovechar el potencial químico que existe disuelto entre dos masas de agua con diferente salinidad (Cipollina & Micale, 2016). Son necesarias dos tipos de membranas diferentes, membranas de intercambio catiónico y membranas de intercambio aniónico. Una diferencia de concentración de sales disueltas a cada lado de las IEM's crea una diferencia de potencial, generando un movimiento de iones a través de cada membrana. Posteriormente, el movimiento de iones perpetua una reacción redox que tiene origen en unos electrodos que sirven como colectores de corriente (Cipollina & Micale, 2016; Post et al., 2007; Veerman, Saakes, Metz, & Harmsen, 2010a)

En la Figura 15 se representa un esquema de un dispositivo RED, a los extremos se encuentran los electrodos en forma de malla que están en contacto con una solución electrolítica recirculante entre ambas terminales (representada en verde), en medio se encuentran los compartimentos donde están las soluciones (dulce y salada) intercaladas por las IEM's de la celda unitaria. Una vez el dispositivo RED es puesto en marcha, el intercambio iónico debido a la diferencia de iones disueltos en los compartimentos tiene lugar, como consecuencia de este

proceso, los electrodos quedan polarizados y un flujo de electrones se establece entre cada una de las terminales, como se muestra en la Figura 16. Una de las principales ventajas en los sistemas RED es que es un método de conversión de energía directa, lo que significa que la energía es producida directamente a partir de la diferencia de salinidad, no es necesario de otros dispositivos, lo que minimiza las pérdidas de eficiencia (Cipollina & Micale, 2016).

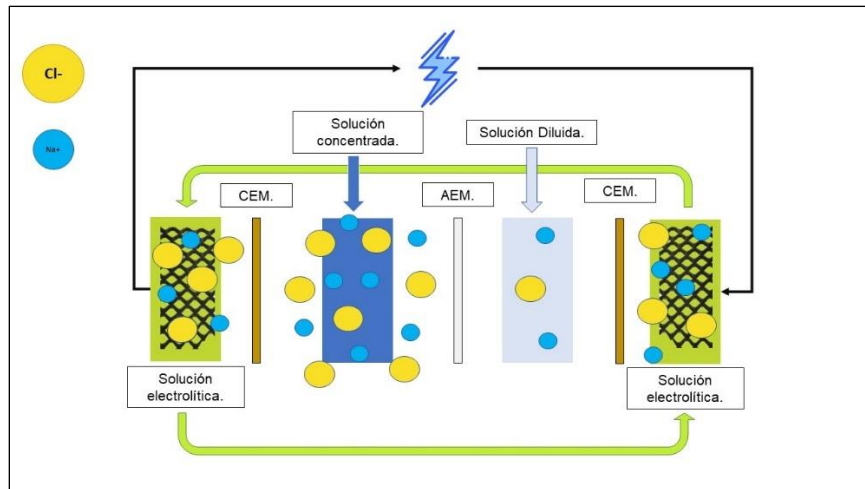


Figura 15. Celda unitaria de RED.

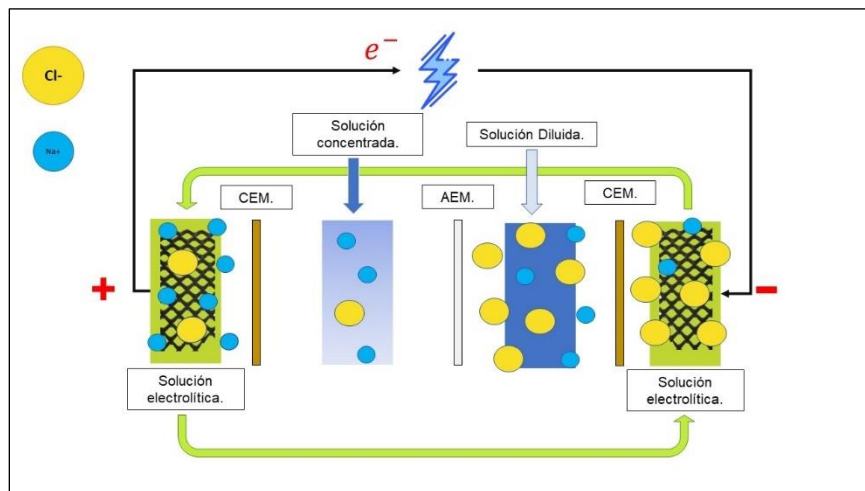


Figura 16. Esquema de un sistema RED después del intercambio iónico. Se resalta en rojo el sentido de la corriente de electrones.

A pesar de que existen otros métodos para generar energía aprovechando la diferencia de concentración de salinidad presente en una solución, la electrodiálisis inversa es la tecnología más desarrollada para esta aplicación. En sus inicios, el desarrollo tecnológico de los dispositivos de electrodiálisis inversa estaba enfocado exclusivamente en la generación de energía (Weinstein & Leitz, 1976), actualmente está demostrado su uso en diversas aplicaciones como el almacenamiento de energía (Van Egmond et al., 2016) y su

funcionamiento híbrido con procesos relacionados al tratamiento de aguas (Laxman et al., 2015).

Conforme se impulsen iniciativas de desarrollo en centros de investigación o institutos privados, los costos de tecnología RED irán disminuyendo, y se encontrarán muchas más aplicaciones industriales, en las cuales, esta tecnología podrá resultar de gran ayuda. Sin embargo, aún faltan estudios piloto que desempeñan un papel fundamental en la conexión entre las pruebas a escala de laboratorio y la implementación a escala completa (Mei & Tang, 2018). Otra dificultad de la tecnología RED, es la densidad de potencia limitada disponible, si bien se registra un aumento en la densidad de potencia desde los inicios de la tecnología hasta la actualidad, siguen siendo muy bajos en comparación con otras fuentes de energía.

3.5. Placas terminales

Un reactor electroquímico consiste en configuraciones de celdas similares a las de un filtro prensa, cuyos extremos se les conoce como placas terminales. Los componentes principales de los reactores electroquímicos incluyen colectores de corriente, electrodos, espaciadores, membranas de intercambio iónico y juntas, que son cuidadosamente comprimidos en un paquete entre ambas placas terminales (Arenas, Walsh, & de León, 2015), varios de estos componentes son comúnmente usados para el desarrollo de baterías de flujo redox, electrolizadores, pilas de combustible y en los dispositivos de electrodiálisis inversa. La elección de electrolitos, electrodos y membranas dependerán del uso que se le dé al dispositivo. (Arenas et al., 2015)

Debido a la diversidad de aplicaciones que tienen los reactores electroquímicos, su desarrollo ha adquirido gran importancia en los aspectos ingenieriles relacionados al diseño. Algunos de los aspectos a mejorar en el diseño incluye los canales de las placas terminales, ya que son los encargados de dirigir el flujo de las soluciones de interés al interior de la celda, la geometría y diseño de las placas tendrán repercusión directa en fenómenos de transporte dentro del dispositivo, buscando siempre una velocidad de flujo y transporte de masa uniformes (Arenas et al., 2015). No lograr tales condiciones puede resultar en diferentes velocidades de reacción y menor eficiencia, así como problemas con la deposición de productos en los electrodos, fenómeno observado cuando uno de los electrodos del sistema altera su estado de oxidación, caso reportado por Robert Pattle en (Pattle, 1954). En particular, el control del flujo de electrolitos en los electrodos y el hermético sellado de fluidos entre celdas de una pila pueden exigir un rediseño continuo de las placas terminales del reactor (Arenas et al., 2015).

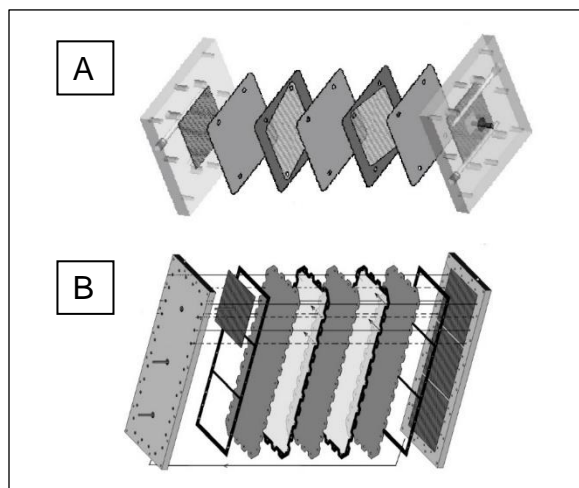


Figura 17. Diseños diferentes reportados en la literatura, publicados en A) (Veerman et al., 2010a) y B) (Post, 2009)

Las placas terminales de los dispositivos RED contienen al sistema de electrodos y brindan soporte a toda la celda. En la Figura 17 se muestra una perspectiva explosionada de dos dispositivos de gradiente salino con una sola celda, A) corresponde al esquema del dispositivo reportado en la tesis de Jan Willem Post en 2009, este dispositivo cuenta con un electrodo de 10 x 10 cm y un electrodo de malla en las placas terminales. La imagen B) es el esquema del dispositivo reportado por Veerman en (Veerman et al., 2010a), se puede apreciar la diferencia en los diseños, en esta pila, se ubicaron tres compartimentos, cada uno con su propio electrodo a cada lado dentro de las placas terminales. Las placas terminales fueron fabricadas con HDPE (polietileno de alta densidad). La celda se equipó con 25 celdas de 25 x 75 cm² con un área total de membrana de 9,4 m² y luego se expandió a 50 celdas con un área total de membrana de 18,75 m² (Veerman et al., 2010a)

Recientemente se ha implementado un enfoque ingenieril especializado en el diseño y fabricación de reactores electroquímicos para cumplir con diversos requisitos como, ser más eficientes, tener una mayor vida útil y ser fabricados con el menor costo posible. Igual de importante es perfeccionar una metodología de diseño flexible que se adapte a varias escalas de operación. Debido a la diversidad de aplicaciones para los reactores electroquímicos, los requerimientos de los dispositivos se satisfacen mediante rigurosas evaluaciones y estrategias de prototipado rápido (Arenas et al., 2015). Actualmente diversos estudios demuestran las ventajas del uso de las impresoras 3-D en la fabricación de reactores electroquímicos debido a la facilidad de modificarlos constantemente además de ser relativamente barato (Arenas et al., 2015; Femmer, Kuehne, & Wessling, 2014).

3.6. Sistema de electrodos

Sergio Trasatti explica que un electrodo es el conjunto de dos componentes, un conductor electrónico (un metal o un semiconductor) y un conductor iónico (un electrolito), también explica que, la conversión de energía electroquímica ocurre a través de reacciones de

transferencia de carga interfacial cuyas propiedades fisicoquímicas están esencialmente gobernados por la estructura de la región límite (interfaz) formada entre estos dos componentes (Trasatti, 1995).

En los dispositivos RED, el transporte de cargas producto de la difusión de iones en las membranas genera una corriente iónica, el sistema de electrodos es el responsable de la conversión de energía electroquímica de la corriente de iones en una corriente de electrones (Cipollina & Micale, 2016; Veerman, Saakes, Metz, & Harmsen, 2010b). Es importante mencionar que la configuración del sistema de electrodos varía dependiendo de los requerimientos del sistema RED, además, en él se llevan a cabo reacciones electroquímicas, transporte iónico a través de las membranas del sistema de electrodos, reversibilidad, reacciones parasíticas, etc. (Veerman et al., 2010a). Joost Veerman realizó extensos estudios sobre el sistema de electrodos enfocado a aplicaciones RED, muchos de estos sistemas fueron creados específicamente para dispositivos de laboratorio por lo que no fueron probadas en aplicaciones reales.

Veerman y su equipo evaluaron diferentes opciones como sistemas de electrodos para las celdas RED, los sistemas evaluados incluyen sistemas de electrodos como los usados en supercondensadores, batería de flujo redox, electrodiálisis y desionización capacitiva (Veerman et al., 2010a). El objetivo primordial del trabajo de Veerman fue comparar estos sistemas de electrodos y evaluar su funcionamiento para RED, además, clasificó los sistemas de electrodos en dos categorías: con reacciones o sin reacciones opuestas en los electrodos (reacciones características del ánodo donde se lleva a cabo el proceso de oxidación y el cátodo donde ocurre la reducción) (Veerman et al., 2010b). Veerman también propone el uso de electrodos dimensionalmente estables que consistían en electrodos de malla de titanio, recubiertos con óxidos metálicos mixtos de iridio y rutenio. Estos electrodos son adecuados tanto como ánodo como como cátodo y, por lo tanto, se permite la inversión de corriente (Veerman et al., 2010a).

Sistemas de electrodos clasificados por Joost Vermaan (Veerman et al., 2010b):

a) La característica principal En los sistemas con reacciones opuestas en los electrodos es que no hay pérdida de productos químicos (excepto el transporte iónico que existe a través de las membranas externas) y tampoco desprenden gases en el proceso. Debido a que los electrodos juegan un papel activo en el proceso redox, un electrodo crece (por el depósito de especies en su superficie) y el otro se disuelve. La solución que plantea Veerman a este problema es intercambiar periódicamente de lugar las aguas de alimentación para invertir la dirección de la corriente eléctrica en los electrodos, esto impone limitaciones en el diseño de celdas. Una solución menos atractiva es realizar mecánicamente el intercambio periódico de ánodo y cátodo (Veerman et al., 2010a).

b) A los sistemas que no tienen reacciones de electrodos opuestos, también se les conoce como “sistemas con generación de gas”. Estos sistemas poseen la desventaja que, al tener gas como producto de reacciones químicas llevadas a cabo en los electrodos, la pérdida de energía debido a reacciones parasíticas es mayor. Además, se necesita un número mayor de celdas para superar el voltaje de equilibrio de la celda antes de que sea posible la producción de electricidad (Veerman, Saakes, Metz, & Harmsen, 2011).

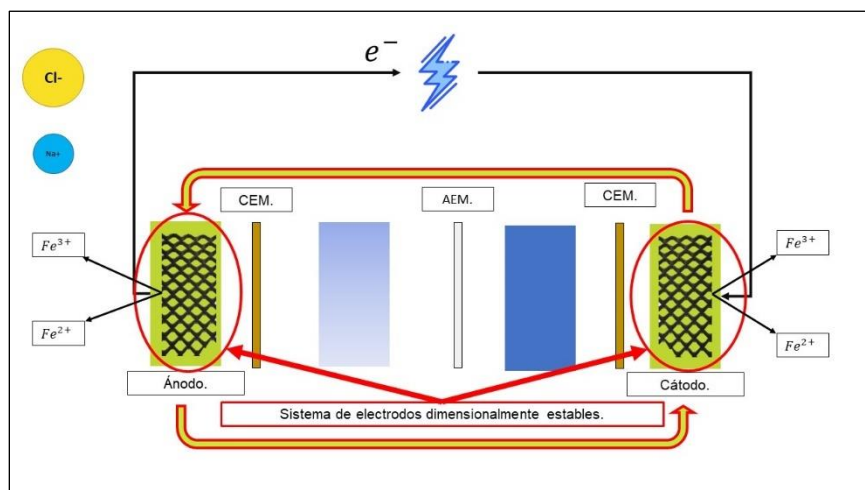


Figura 18. Celda RED con el sistema de electrodos propuesto por Veerman (Veerman et al., 2010b).

Investigaciones más recientes han estudiado a fondo los sistemas de electrodos no sólo en condiciones reales, sino también para aplicaciones distintas a las de generar energía (Scialdone, Guarisco, Grispo, Angelo, & Galia, 2012). En el libro “Sustainable energy from salinity gradients” se describen cuatro diferentes sistemas de electrodos para los procesos de electrodiálisis inversa, así como las ventajas y desventajas de cada uno. En el libro, Cipollina hace referencia a un tipo de electrodo al que llama “electrodo inerte”, sin embargo, el término debería ser “dimensionalmente estables” (DE), indicando que las propiedades de estos no deberán ser alteradas por su uso en los dispositivos, pero si participarán en el proceso de generación de energía convirtiendo la corriente de iones en corriente eléctrica.

Sistemas de electrodos clasificados por Cipollina en (Cipollina & Micale, 2016):

a) Electrodos dimensionalmente estables con reacciones reversibles en los electrodos. Un ejemplo de este sistema está descrito a profundidad en (Scialdone, Albanese, D’Angelo, Galia, & Guarisco, 2013; Scialdone et al., 2012) donde los electrodos dimensionalmente estables son puestos en contacto con una solución de $\text{FeCl}_2 / \text{FeCl}_3$ sin reacción química neta y, por tanto, sin pérdidas de voltaje por electrólisis. La desventaja de este del sistema $\text{FeCl}_2 / \text{FeCl}_3$ es que requiere un monitoreo riguroso ya que es necesario mantener un pH bajo para evitar la formación de óxidos sólidos.

b) Electrodos dimensionalmente estables con diferentes reacciones en los electrodos. Jan Willem Post en Post 2008 plantea un sistema de electrodos en el cual no es necesario una solución electrolítica, lo que simplifica el diseño del sistema (Post, Hamelers, & Buisman, 2008). Post también reporta que la pérdida de voltaje debido a las reacciones parasíticas en el electrodo era aproximadamente de 2-3 V, generando gases peligrosos (H_2 , Cl_2) (Post et al., 2008).

c) Electrodos participativos (sistemas con reacciones opuestas en los electrodos). Anteriormente clasificados por Joost Veerman, en este tipo de sistemas, es necesario intercambiar el flujo de las soluciones de alimentación en los electrodos y asegurarse de que sean atravesados por la misma cantidad de carga eléctrica (Ley de Faraday) para evitar la CP y

promover la regeneración de electrodos (esencial para el funcionamiento continuo de la celda). Esto solo es posible garantizando una geometría simétrica en la celda (Cipollina & Micale, 2016). Algunos ejemplos de los diferentes sistemas que entran dentro de esta categoría son:

- Electrodo de Cu con una solución recirculante de Na_2SO_4 . Pattle utilizó electrodos hechos con gasa de cobre puestos en contacto con una solución de CuSO_4 . En el cátodo, el cobre disuelto (Cu^{2+}) se reduce a cobre metálico (Cu^0), mientras que en el ánodo el cobre metálico se oxida formando Cu^{2+} . Gracias a la densidad de corriente esperada para este sistema, el efecto de electrodeposición en los electrodos tiene repercusión directa en el espesor de los mismos, aumentando aproximadamente 2 mm por semana el espesor del ánodo (Cipollina & Micale, 2016).
- Electrodo de $\text{Na}_{2-x}\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ como sistema de batería de flujo redox (Mantia, Pasta, Deshaizer, Logan, & Cui, 2011)

d) Electrodo capacitivo. El sistema de electrodos capacitivos fue estudiado por primera vez por Veerman, funciona bajo el principio físico de un condensador eléctrico, el sistema está compuesto por electrodos de carbón activado y una solución circulante que contenga NaCl. El carbón activado actúa como un condensador, convirtiendo así la corriente iónica en corriente eléctrica sin necesidad de una reacción redox ni de una solución electrolítica. Del mismo modo, al no existir una reacción química en los electrodos, no existen pérdidas de voltaje por corrientes parasíticas ni hay generación de gas (Vermaas et al., 2013). Algunas desventajas del sistema es que se debe intercambiar los flujos de las soluciones de alimentación periódicamente para favorecer la regeneración de electrodos (Cipollina & Micale, 2016).

3.7. Estructura interna de la celda RED

Los dispositivos RED, en su interior, están compuestos por pequeños compartimentos formados entre las membranas de la celda por donde circulan las soluciones de alimentación (en teoría agua dulce y salada). La función de los compartimentos es mantener la distancia entre membranas, necesaria para el intercambio iónico, utilizando espaciadores o membranas modificadas (sin espaciador). En la Figura 19 se muestra una celda unitaria RED y se esquematiza el espacio que le corresponde a los compartimentos (sin importar si lleva o no espaciador). Por simplicidad muestra una celda unitaria, pero las propiedades dentro de los compartimentos se mantienen para todos los pares de celdas que haya en el dispositivo.

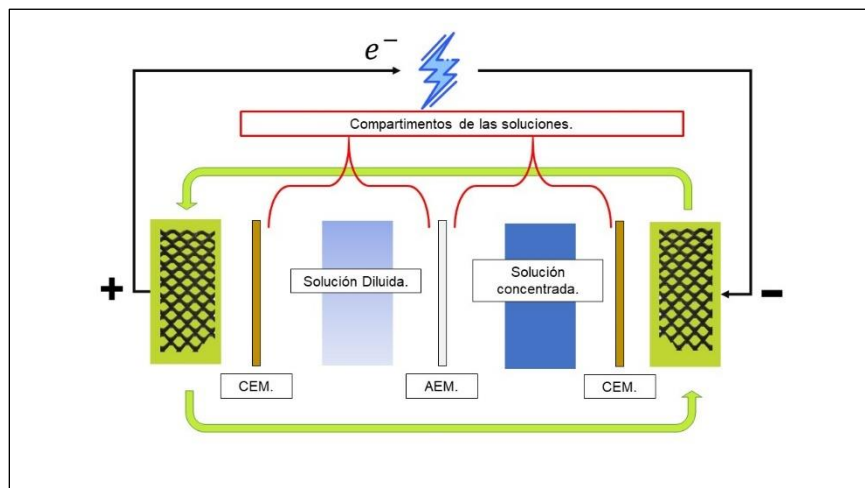


Figura 19. Esquema RED con los compartimentos de las soluciones.

A medida que las soluciones de alimentación entran al sistema, la respuesta eléctrica de la celda estará condicionada por las interacciones interfaciales de las soluciones con la membrana y el movimiento iónico en ambos compartimentos. Elegir los componentes y el diseño adecuado para la celda representa una característica fundamental en los sistemas RED ya que afectan la dinámica de fluidos de las soluciones que entran al sistema, dicho diseño se establece por la interacción entre la geometría de la celda, gasto y propiedades fisicoquímicas de las soluciones de alimentación (Cipollina & Micale, 2016). Está demostrado que el uso de membranas perfiladas o espaciadores pueden mejorar las condiciones hidrodinámicas del sistema (Galama et al., 2014; Veerman et al., 2011), cada componente tiene sus respectivas ventajas.

Los espaciadores son estructuras que proporcionan estabilidad mecánica al mismo tiempo que separan a las IEM's, pueden tener diferentes características geométricas, estar hechos de diferentes filamentos poliméricos no conductores (Cipollina & Micale, 2016) o de un material conductor para incrementar la densidad de potencia y/o reducir la resistencia en la celda (Długolecki et al., 2010).

La configuración estándar para los espaciadores consiste en estructuras vacías, similar a un marco, por donde fluyen las soluciones de alimentación. También hay espaciadores que tienen una malla (filamentos poliméricos tejidos o superpuestos) en medio de su estructura, el uso de este tipo de espaciadores con malla se ha popularizado en diferentes procesos de membrana como como electrodiálisis, ósmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración (Cipollina & Micale, 2016). En la Figura 20 se muestra la imagen de un espaciador con malla de uso comercial para procesos de membrana, donde (A) es el espaciador de malla con el material sello (azul) y orificios de entrada/salida tomada de (Cipollina & Micale, 2016), (B) es un espaciador comercial de la marca SEFAR, comúnmente usado en procesos con membranas.

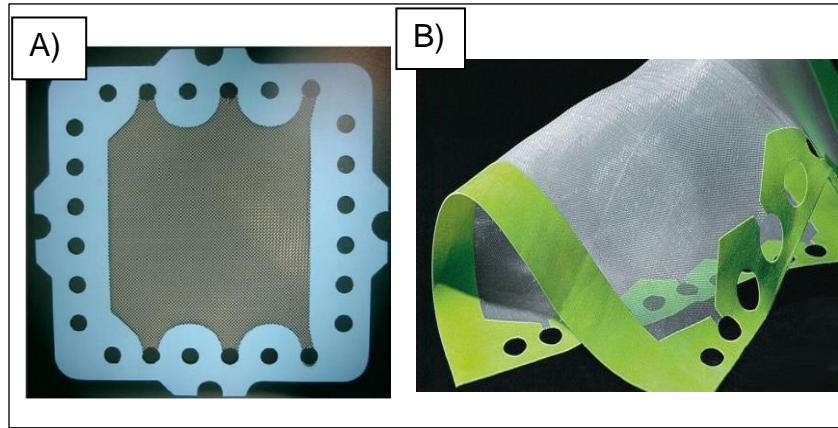


Figura 20. Foto de espaciadores con malla usados comercialmente en tecnologías de membrana.

Está comprobado que los espaciadores pueden mejorar la mezcla de fluidos dentro del compartimento, reduciendo los fenómenos de polarización (Gurreri, Tamburini, Cipollina, Micale, & Ciofalo, 2014), el inconveniente de la estructura de malla en los espaciadores es que puede aumentar la caída de presión sobre los compartimentos de la solución de alimentación, el aumento en la caída de presión se debe a una trayectoria de flujo tortuosa y un radio hidráulico más pequeño. Otro inconveniente de la estructura de malla es que reduce el área activa de la membrana (efecto de sombra), así como aumentar el riesgo de ensuciamiento (Cipollina & Micale, 2016; Vermaas et al., 2012). En la Figura 21 se hace un acercamiento a la malla de los espaciadores, (A) es una malla tejida, mientras que (B) es una malla superpuesta (termofusión).

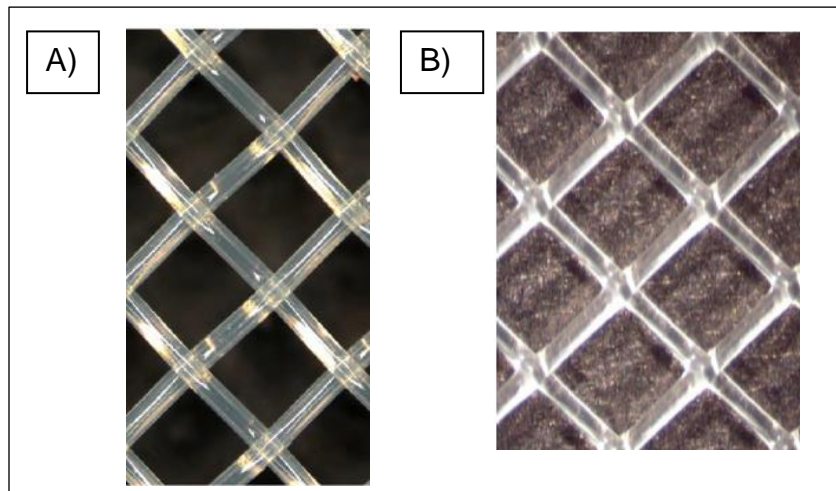


Figura 21. Acercamiento a dos geometrías de malla diferentes. Adaptada de (Cipollina & Micale, 2016).

Por otro lado, las membranas perfiladas, “profiled membranes” en inglés, surgieron como alternativa para sustituir a los espaciadores. Estas membranas son IEM’s modificadas para mejorar la interacción de la superficie de la membrana con la solución que entrará en contacto, los perfiles se hacen prensado caliente o grabado químico/mecánico o impresión con relieve en uno o ambos lados de la membrana. (Brauns, 2009; Cipollina & Micale, 2016; Vermaas et al.,

2013). Los perfiles de las membranas son modificados de tal forma que permite un control efectivo del flujo de fluidos, al tiempo que mantienen características de transporte de iones a través de las IEM's. En la Figura 22 tomada de (Heiner Strathmann, 2010) se muestra la foto de la superficie perfilada de una membrana, donde (A) son fotos de membranas con diferentes perfiles de superficie en uno y ambos lados de la membrana; (B) son dibujos esquemáticos de membranas con perfiles en uno o ambos lados. El uso de membranas perfiladas está ampliamente detallado en (Cipollina & Micale, 2016; Galama et al., 2014; Gurreri et al., 2014),

Las membranas perfiladas tienen ventajas en comparación con los espaciadores mallados como, mantener la homogeneidad del flujo previniendo el ensuciamiento en las membranas, al no usar espaciador, el área activa de la membrana es mayor, favoreciendo el intercambio iónico. Se pueden perfilar las membranas con diversas geometrías optimizando la distribución del flujo en la superficie de la membrana, lo anterior contribuye a evitar las resistencias no óhmicas además de disminuir aumentos de presión en los compartimentos (Galama et al., 2014; Vermaas, Saakes, & Nijmeijer, 2011). Por otro lado, la modificación de membranas puede resultar bastante difícil de lograr (técnicamente hablando) (He, Gao, Zhang, Wang, & Wang, 2016).

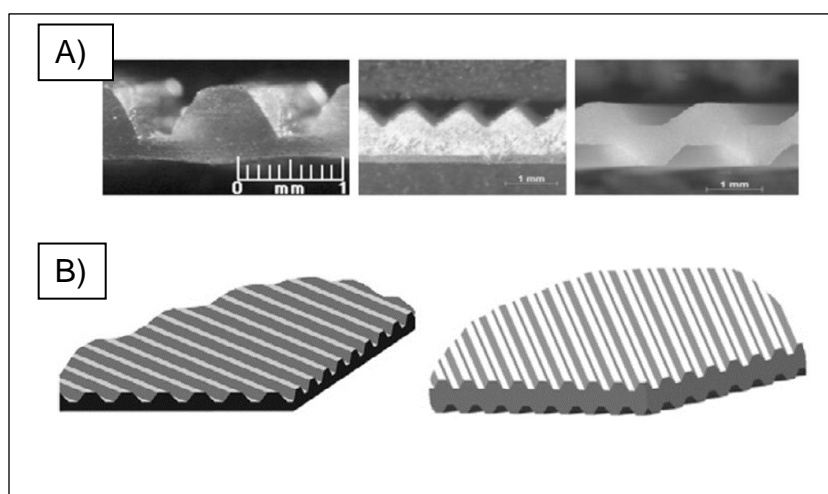


Figura 22. Imágenes de membranas perfiladas. Adaptada de (Heiner Strathmann, 2010)

Además de las propiedades hidrodinámicas en el compartimento, sea cual sea el componente que se use de separador, la dirección del flujo sobre la superficie de las membranas tiene una profunda influencia con las propiedades del sistema. En Vermaas 2013, se investiga a fondo el efecto de la influencia de la variación de parámetros hidrodinámicos del sistema sobre la generación de energía en comparación con la energía teóricamente disponible, específicamente, la contribución a las pérdidas de potencial debido a la concentración y la resistencia no óhmica. Vermaas comparó la eficiencia energética de una celda RED probando diferentes orientaciones del flujo sobre la membrana, a los que llamó, flujo alineado, flujo encontrado y flujo cruzado. (Vermaas et al., 2013). A continuación, se enlistan los diferentes tipos de flujo propuestos por Vermaas y sus principales características.

a) Teóricamente hablando, la distribución del flujo alineado, no favorece las condiciones del sistema. Este flujo dentro de la celda hace que los iones no puedan intercambiarse completamente debido a las concentraciones de sal en ambos compartimentos, después de cierto tiempo, las concentraciones a cada lado de la membrana se estabilizan, lo que corresponderían a una fuerza electromotriz nula (Vermaas et al., 2013). En la práctica, existen celdas que usan el flujo alineado debido a que tienen una menor diferencia de presión entre los compartimentos, esto ayuda a minimizar las fugas y previene el estrangulamiento de los compartimentos debido al aumento de presión. Sin embargo, Veerman también reporta que la variación de concentración a lo largo de los compartimentos es mínima y que se puede ser compensada con menores tiempos de residencia (Veerman, Saakes, Metz, & Harmsen, 2009). Otra ventaja de la operación en flujo alineado es que el modelado es el más sencillo y permite estimaciones teóricas rápidas. La Figura 23 representa la orientación del flujo alineado dentro de la estructura interna de la celda, las flechas azules en el mismo sentido indican un flujo en la misma dirección.

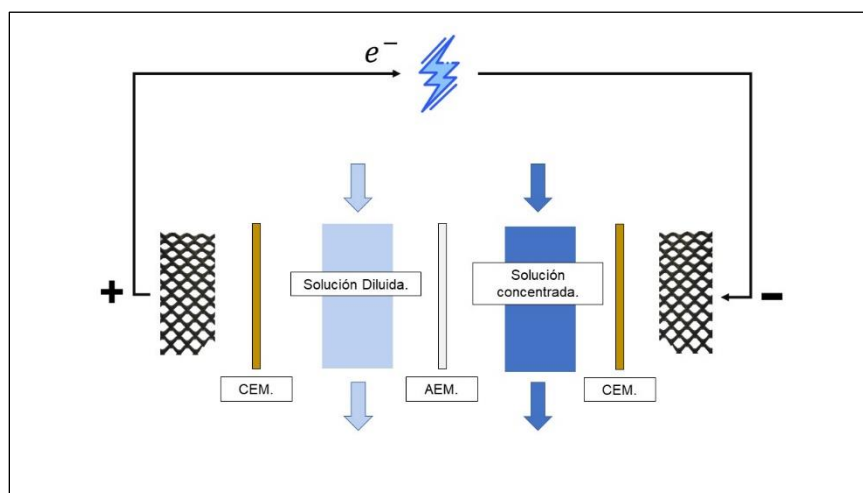


Figura 23. Esquema de la distribución de flujo alineado.

b) La distribución del flujo encontrado es, desde el punto de vista teórico, superior, ya que la diferencia de salinidad sobre la superficie de la membrana es constante a lo largo de la trayectoria del flujo, lo que mantiene una corriente iónica estable. Dado que las pérdidas óhmicas están relacionadas con la densidad de corriente, una corriente homogéneamente distribuida se relaciona con resistencias bajas (Vermaas et al., 2013). El flujo encontrado es también la distribución más utilizada en las celdas RED industriales. La Figura 24 muestra la distribución de flujo encontrado en una celda unitaria, las flechas azules muestran la distribución de flujo en direcciones opuestas sobre la superficie de las membranas.

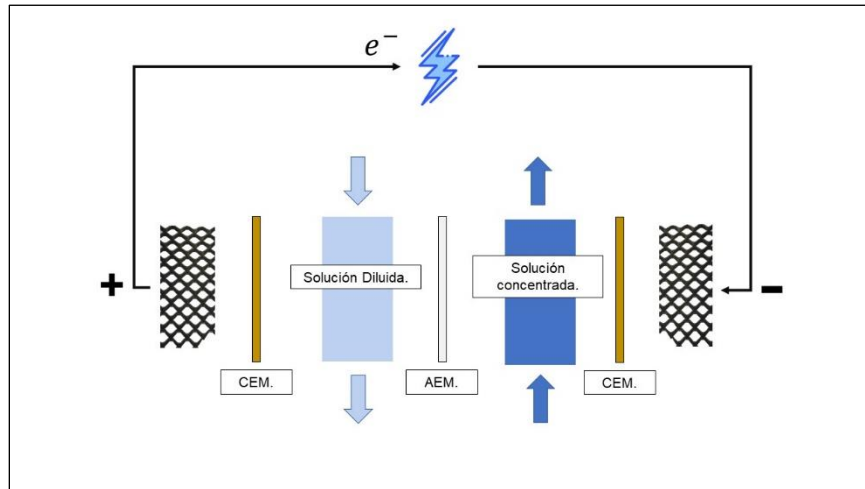


Figura 24. Esquema de la distribución de flujo encontrado.

c) El flujo cruzado es una variante que ofrece una configuración alternativa diferente de las anteriormente mencionadas para la distribución de las soluciones de alimentación (Michele Tedesco, Cipollina, Tamburini, Bogle, & Micale, 2015). En el flujo cruzado, la transferencia de iones a través de la membrana se mantiene constante y en algunos casos es posible mantener un potencial de membrana homogéneo. Según las simulaciones hechas por Veermas, el comportamiento del flujo cruzado sobre la membrana muestra propiedades de polarización entre los flujos alineado y encontrado, aunque en la práctica, el desempeño se asemeja más al flujo encontrado (Vermaas et al., 2013). En la Figura 25 se esquematiza una celda cuyas soluciones de alimentación a través de la membrana tienen la configuración de flujo cruzado, las flechas azules muestran la dirección del flujo perpendicular sobre la superficie de la membrana AEM.

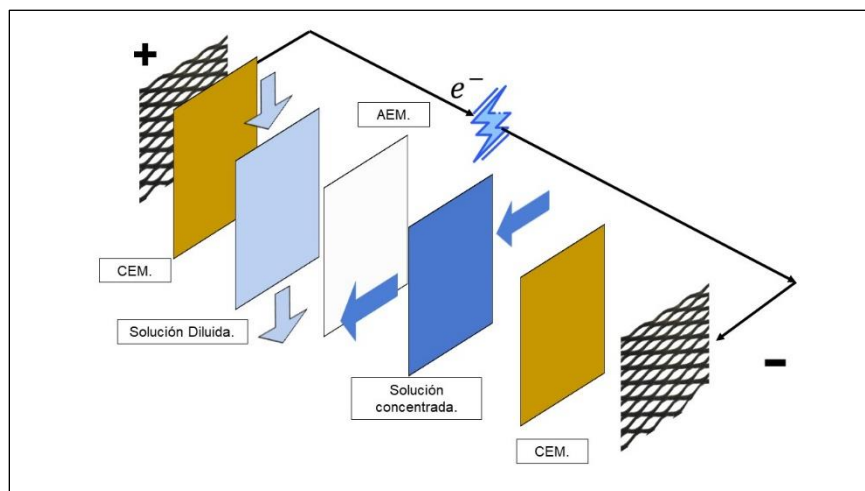


Figura 25. Esquema de la distribución de flujo cruzado.

3.8. Potencial eléctrico de la celda RED

Cuando las membranas AEM y CEM se ordenan entre dos soluciones salinas, una de alta concentración y otra de baja concentración, suministradas en compartimentos entre membranas, los voltajes de las membranas se acumulan (Cipollina & Micale, 2016). Por lo tanto, el voltaje total de la celda es directamente proporcional al número de unidades existentes en ella, en el entendido de que una unidad de celda consta de una CEM, un compartimento con solución concentrada, una AEM y un compartimento con solución diluida, tal como se muestra en la Figura 26. Cuando se conecta una carga externa a los electrodos, los iones se transportan desde las soluciones de alta concentración a la de baja concentración, y la corriente iónica se convierte en una corriente eléctrica en los electrodos.

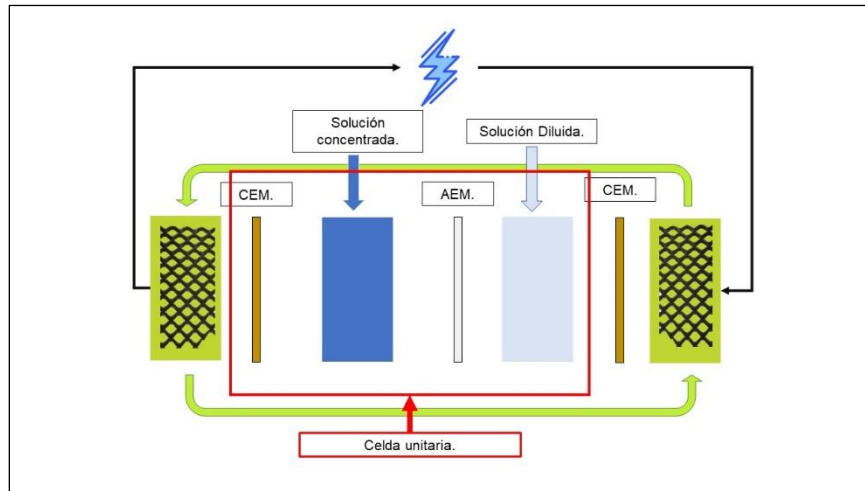


Figura 26. Esquema de una celda unitaria.

En el caso de un IEM ideal, el potencial de membrana se puede calcular utilizando una aproximación de la ecuación de Nernst (Cipollina & Micale, 2016), retomando la Ecuación 3:

$$E_{IEM} = \alpha_{IEM} \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_{sal} * C_{sal}}{\gamma_{dulce} * C_{dulce}} \right) (V) \quad (3)$$

Se mencionó anteriormente que el potencial de una celda unitaria es, aproximadamente, la suma del potencial de dos membranas (AEM y CEM). Específicamente, el potencial eléctrico de una celda RED depende de la cantidad de celdas unitarias que tenga, por lo tanto, una buena aproximación puede ser (Cipollina & Micale, 2016):

$$E_{Celda} = N * E_{CU} = N * (E_{AEM} + E_{CEM}) (V) \quad (4)$$

donde E_{Celda} es el potencial total de la celda expresado en voltios, N es el número de celdas dentro del dispositivo, en este caso E_{CU} representa la suma de los potenciales correspondientes

a E_{AEM} y E_{CEM} (celda unitaria). Si todo funciona adecuadamente en el sistema, el potencial medido directamente de los bornes de los electrodos, el voltaje a circuito abierto, V_{oc} (open-circuit voltage en inglés), deberá ser parecido a E_{celda} , puede ser ligeramente menor debido a las corrientes parásitas a través de los electrodos (Cipollina & Micale, 2016). Se le conoce como “circuito abierto” porque hace referencia, desde el punto de vista electrónico, a un circuito incompleto, no comunicado, por el cual no circula la corriente eléctrica ($I = 0$). El circuito al estar abierto no existe un flujo de energía que permita a una carga o receptor de energía, aprovechar el paso de la corriente de electrones y poder cumplir un determinado trabajo.

Similar a la medición del V_{oc} , en las celdas RED es importante conocer el valor de la intensidad de corriente en cortocircuito I_{SC} . Se puede definir un corto circuito como un fenómeno eléctrico que ocurre cuando dos puntos entre los cuales existe una diferencia de potencial se ponen en contacto entre sí sin que existe una resistencia entre ellos (Halliday, Resnick, & Kenneth, 1999). La medición del I_{SC} , en el caso de las celdas RED, representa la intensidad de corriente máxima que la celda puede producir.

3.9. Resistencia en el sistema RED

La resistencia de los sistemas RED está en función de los componentes, arreglo y diseño de la celda. Cipollina explica que es posible estimar la resistencia interna de una celda RED, dependiendo de la cantidad de celdas unitarias que tenga, utilizando la siguiente ecuación (Cipollina & Micale, 2016):

$$R_i = N * r + R_{elec} (\Omega) \quad (5)$$

donde R_i es la resistencia interna de la celda, N es el número de celdas y R_{elec} la resistencia del sistema de electrodos que incluye la resistencia de la membrana exterior y las propiedades del electrolito, esta resistencia generada por el sistema de electrodos puede ser significativa cuando se trata de una celda unitaria o de unidades pequeñas, pero su valor es insignificante cuando se prevén cientos o miles de unidades en la celda (Vermaas et al., 2012). r representa la suma de las diferentes contribuciones resistivas que son consecuencia de las características de diseño y materiales, incluye la resistencia de las membranas (R_{CEM} y R_{AEM}) y los compartimentos de soluciones diluida y concentrada, respectivamente, que componen el interior de la celda (R_d y R_c).

$$r = R_{CEM} + R_{AEM} + R_c + R_d (\Omega) \quad (6)$$

Existen diversas aproximaciones numéricas que permiten calcular el valor de la resistencia r , también dependerá si los compartimentos que conforman la celda usan membranas perfiladas o espaciadores. En el caso de las membranas perfiladas, se considera la resistencia a partir de la conductividad σ (en Siemens) de las soluciones que contienen. Por otro lado, si los compartimentos usan espaciadores, es necesario considerar el factor de obstrucción como se muestra en las Ecuaciones 8 y 9.

$$R_c = f_{obs} * \frac{1}{\sigma} * \frac{\delta}{A_{IEM}} (\Omega) \quad (7)$$

$$R_d = f_{obs} * \frac{1}{\sigma} * \frac{\delta}{A_{IEM}} (\Omega) \quad (8)$$

Donde f_{obs} es el factor de obstrucción que considera una parte de la membrana obstruida por el volumen que ocupa el material espaciador (Post et al., 2008) (Post et al., 2008), δ es el espesor del compartimento (cm) y A_{IEM} es el área de la membrana utilizada. (cm^2). La conductividad de la solución aumenta de forma casi lineal con la concentración de sal, la resistencia del área incrementa inversamente proporcional a la concentración de sal. Por lo tanto, los compartimentos de agua delgados reducen significativamente la resistencia interna (Długołęcki, Gambier, Nijmeijer, & Wessling, 2009; Vermaas et al., 2011), la densidad de potencia más alta ($2.4 W/m^2$) alcanzada fue utilizando agua de mar artificial y agua de río con espaciadores tan delgados como $100 \mu m$ (Jande & Kim, 2014)

En diferentes estudios está demostrado que es posible disminuir la resistencia de r mejorando la tecnología de membranas y el diseño en la celda (D. Brogioli, Zhao, & Biesheuvel, 2011; Gurreri et al., 2016; Tufa et al., 2018). Además, la resistencia en compartimientos R_c y R_d puede disminuir con el uso de espaciadores y promotores de turbulencia asimismo con un diseño que promueva un mejor intercambio iónico (Cervantes-Alcalá & Miranda-Hernández, 2018).

Además de la resistencia generada por las características y el diseño de la celda, otro factor que aumenta la resistencia en los dispositivos RED es el ensuciamiento de la membrana. Cuando el agua con la que se alimenta al sistema es “natural” (agua de mar o agua de río) el riesgo de que las membranas se ensucien y los compartimentos se obstruyan aumenta significativamente (Vermaas et al., 2013). El ensuciamiento de las IEM's es un efecto no deseado causado por la deposición de materia sobre las membranas y el crecimiento de microorganismos (Cipollina & Micale, 2016). Algunas de las consecuencias del ensuciamiento son, una mayor caída de presión debido a la obstrucción de los compartimentos de agua de alimentación, la disminución de la potencia eléctrica debido al ensuciamiento en la superficie o en el seno de las membranas, lo que genera el aumento de la resistencia eléctrica y la disminución del voltaje de la membrana (Długołęcki et al., 2010).

3.10. Potencia teórica generada por una celda RED

Los dispositivos RED generan energía utilizando la corriente iónica que se forma en la superficie de las membranas gracias a un potencial químico. Este potencial de membrana es, de cierta forma, la fuerza impulsora de la celda. Para un potencial dado, al conectar una resistencia externa, la intensidad de corriente eléctrica I (A) que recorre el sistema se puede calcular de manera similar al de una batería común con la siguiente ecuación (Cipollina & Micale, 2016):

$$I = \frac{E_{Celda}}{R_i + R_{ext}} (A) \quad (9)$$

Donde E_{Celda} es el potencial total de la celda (V), R_i es la resistencia interna de la pila en ohmios y R_{ext} representa la resistencia eléctrica que genera alguna carga externa, igual en ohmios. Una vez obtenida la corriente, la potencia teórica que produce una celda RED se calcula con la Ecuación 10 (Cipollina & Micale, 2016)

$$P_T = I^2 R_{ext} = \left(\frac{E_{Celda}}{R_i + R_{ext}} \right)^2 R_{ext} (W) \quad (10)$$

Donde P_b representa la potencia bruta, en Watts, el valor máximo que alcanza la potencia P_T es cuando la resistencia interna (R_i) tiene un valor similar a R_{ext} , entonces:

$$P_b = \left(\frac{E_{Celda}}{R_i + R_{ext}} \right)^2 R_{ext} (W) \quad (11)$$

$$R_i = R_{ext} \quad (12)$$

$$P_b = \frac{E_{Celda}^2}{4R_i} (W) \quad (13)$$

Para estimar la densidad de potencia D_p de una celda RED en (Cipollina & Micale, 2016) se divide el área de la membrana activa (A_{mem}) entre la potencia total (P_T), tal como se expresa en la Ecuación 14:

$$D_p = \frac{P_b}{A_{mem}} (W/m^2) \quad (14)$$

Algunos autores estiman la densidad de potencia utilizando la expresión $W/m^2 P_{Cell}$, donde $m^2 P_{Cell}$ es una aproximación numérica que considera los metros cuadrados que se utilizan en la celda unitaria (Altıok, Kaya, Güler, Kabay, & Bryjak, 2021; Cipollina & Micale, 2016)

3.11. Mediciones electroquímicas de la celda RED

En las aplicaciones industriales, el propósito del desarrollo de la tecnología de gradiente salino, específicamente, en los dispositivos de electrodiálisis inversa, está enfocado a la generación de energía constante y con el menor costo referente al mantenimiento durante largos períodos de funcionamiento. Por lo tanto, es muy importante monitorear en todo momento las condiciones de la celda, las pruebas más importantes son la estimación de la potencia (o densidad de potencia) y la eficiencia energética en función de la calidad del agua de alimentación disponible (Cipollina & Micale, 2016).

Las mediciones de voltaje en circuito, corriente en cortocircuito, resistencia interna, potencia y densidad de potencia, dependen de las dimensiones, diseño y materiales de la celda, además, son más parecidos a los cálculos teóricos cuando se miden en condiciones controladas en el laboratorio. Por el contrario, para proporcionar información sobre el ensuciamiento o contaminación de las membranas, el efecto de los iones multivalentes, el deterioro de la membrana y la formación de incrustaciones, se requieren pruebas a largo plazo y en condiciones reales (Cipollina & Micale, 2016).

Para la caracterización del rendimiento de un dispositivo RED se utilizan una serie de indicadores fisicoquímicos del sistema, los más relevantes se informan a continuación con una breve explicación física:

- Voltaje en circuito abierto, V_{oc} , es la diferencia de potencial que se mide entre los electrodos de la celda (o electrodos de referencia) cuando no circula corriente a través de la pila). Esta prueba proporciona información sobre la selectividad iónica promedio de la membrana, las corrientes de cortocircuito iónico y el posible efecto de los iones multivalentes.
- Resistencia interna de la celda, R_i , es la medida de resistencia que proporciona información fundamental sobre la resistencia eléctrica “real” de una celda RED y se mide por la relación entre una variación medida del potencial de la celda y la variación de la corriente eléctrica. Esta medición se puede realizar mediante diversos métodos de caracterización electroquímica, como son la cronopotenciometría, espectroscopia de impedancia eléctrica o voltamperometría de barrido lineal (Cipollina & Micale, 2016). La resistencia de la pila se compone de contribuciones óhmicas y no óhmicas.
- Potencia bruta de la celda, P_b . La potencia bruta se calcula multiplicando el valor del potencial con la corriente eléctrica. La potencia bruta máxima se obtiene a un voltaje que es aproximadamente la mitad del V_{oc} y una densidad de corriente a la mitad de la corriente de cortocircuito (I_{SC}).
- Densidad de potencia, es potencia bruta (P_b) normalizada por el área activa de la membrana, es relevante para el análisis económico, ya que las membranas contribuyen en gran medida a los costos de una instalación RED (Cipollina & Micale, 2016).

Además de la respuesta electroquímica del dispositivo, los valores obtenidos a partir de los experimentos se muestran en dos gráficas representativas del comportamiento de la celda RED, tal como se muestra en la Figura 27. A) es la gráfica de voltaje-corriente, se aprecia cómo el voltaje de la celda disminuye linealmente con el aumento de la densidad de corriente, similar a

un comportamiento óhmico. Es posible calcular la resistencia interna de la celda, R_i , obteniendo la pendiente de la recta. Por otro lado, B) representa una gráfica de densidad de potencia, la gráfica muestra una tendencia de forma casi parabólica. En la gráfica también se muestra la intensidad de corriente óptima para alcanzar la potencia máxima, que es aproximadamente, $E_{Celda} = 1/2 V_{oc}$ (Cipollina & Micale, 2016). En la práctica, las mediciones de las celdas RED muestran un comportamiento no óhmico, esto se debe a una modificación constante en la concentración de iones en la interfase membrana-solución (Długołęcki et al., 2009).

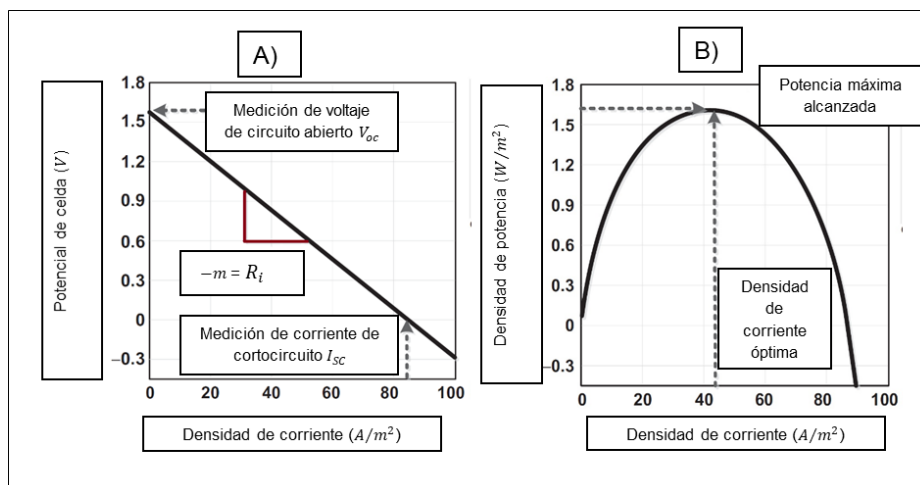


Figura 27. Gráficas características del comportamiento de una celda RED. Adaptada de (Cipollina & Micale, 2016).

3.12. Optimización en las celdas RED

Se entiende por optimización a cualquier proceso de mejora, en el cual se maximizará una respuesta eligiendo, sistemática y convenientemente, los valores de inicio (de un conjunto permitido) y computando el valor de la función. Por lo general, la teoría de optimización comprende un área grande de las matemáticas aplicadas y la ingeniería, con el propósito de analizar e identificar la mejor alternativa posible entre todas las soluciones potenciales. Desde el punto de vista puramente matemático, la optimización consiste en encontrar el valor máximo o mínimo de una función (Malaspina, 2004).

A pesar de que las celdas de electrodiálisis inversa tienen similitud con otros dispositivos, como las RFB o celdas de combustible, los principios electroquímicos que rigen su comportamiento son diferentes (Cervantes-Alcalá & Miranda-Hernández, 2018). El estudio de Miranda (2018) relacionado a la optimización de la geometría en una RFB, concluye que diferentes fenómenos de transporte como el momentum y el transporte de masa, son cruciales a la hora de diseñarlas y que estos fenómenos influyen en la distribución de potencial y corriente a través de los electrodos, por lo tanto, en el rendimiento de la batería (Cervantes-Alcalá & Miranda-Hernández, 2018). Miranda también señala la problemática de que la mayoría de las geometrías que se utilizan actualmente en el campo de investigación de los RFB fueron diseños adaptados de tecnologías usadas en pilas de combustible. También concluye que cualquier metodología de optimización enfocada a las RFB más allá de los enfoques estándar, mejorará su rendimiento.

En la Figura 28 se comparan las geometrías de dos diseños de RFB, el diseño de arriba corresponde a la geometría tradicional de las RFB comerciales y que fue adaptada a partir de las celdas de combustible, abajo, una geometría propuesta por Miranda (2018). La imagen muestra una simulación de un trazador para evaluar la transferencia de masa, en la parte superior está señalado (en segundos) el tiempo que transcurre después de introducir el trazador en la batería. Se aprecia cómo la geometría tiene influencia en el tiempo de residencia de los fluidos dentro del reactor y cómo, después de haber transcurrido el mismo tiempo (segundo 30), la geometría optimizada ya no muestra residuos de trazador, mientras que la geometría tradicional necesita el doble de tiempo.

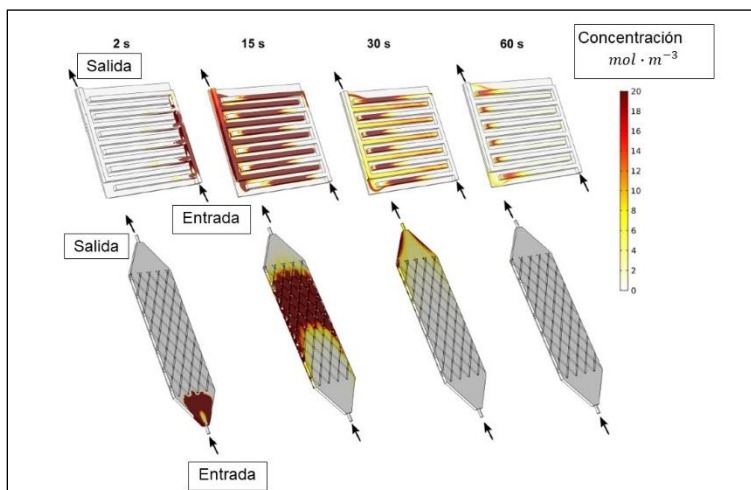


Figura 28 Comparación del trazador en diferentes geometrías. Adaptada de (Cervantes-Alcalá & Miranda-Hernández, 2018)

Principalmente, la optimización de los dispositivos RED está en función de las estrategias de aplicación en las plantas piloto. Para la generación de energía, la optimización está enfocada en mejorar la celda de forma que se obtenga la mayor densidad de potencia, valor que está en función de las membranas, dimensiones y geometría de la celda, además del material espaciador (Vermaas et al., 2012). Otra forma de mejorar los dispositivos RED es eligiendo correctamente el sistema de electrodos o modificándolos para mejorar sus propiedades termodinámicas. De forma similar, el desarrollo de nuevos materiales que mejoren las propiedades de la membrana aumentando su conductividad iónica y reduciendo su resistencia. También aumentar el área activa, disminuir la distancia entre membranas, el ancho y la longitud de la celda unitaria, las concentraciones de agua de alimentación, entre otros (Cipollina & Micale, 2016).

El diseño de la celda también tiene implicaciones directas con la potencia neta del dispositivo, la velocidad de flujo, tiempo de residencia y la recirculación de las alimentaciones son factores importantes que se deben considerar y adaptar a los requerimientos del sistema (Cipollina & Micale, 2016). Está reportado que el diseño de algunas celdas RED contemplan variaciones de espesor entre los compartimentos por donde circulan las aguas de alimentación e incluso velocidades de flujo diferentes. En el compartimento de la solución concentrada, la

conductividad es mayor respecto al de menor concentración, esto hace que el compartimento pueda ser más grueso y largo, previniendo caídas de presión (Cipollina & Micale, 2016).

En la Figura 29 se muestran dos dispositivos RED de diferente diseño, A) es un diseño propuesto por Joost Veerman (Veerman et al., 2011), se le conoce como “diseño de membrana perfilada fractal”. Este diseño tiene por objetivo reducir la escala de la pila y conectar muchas pequeñas unidades pequeñas con propiedades similares llamados "recipientes de reacción". B) es el diseño de una celda de flujo radial propuesto por David Vermaas. El flujo radial permite un compartimento para la solución diluida relativamente pequeño, ya que se conecta a los compartimentos de agua de alimentación en todas las direcciones. Además, el flujo en tuberías redondas está sujeto a una mínima fricción hidráulica en comparación con la geometría cuadrada tradicional (Vermaas, 2014).

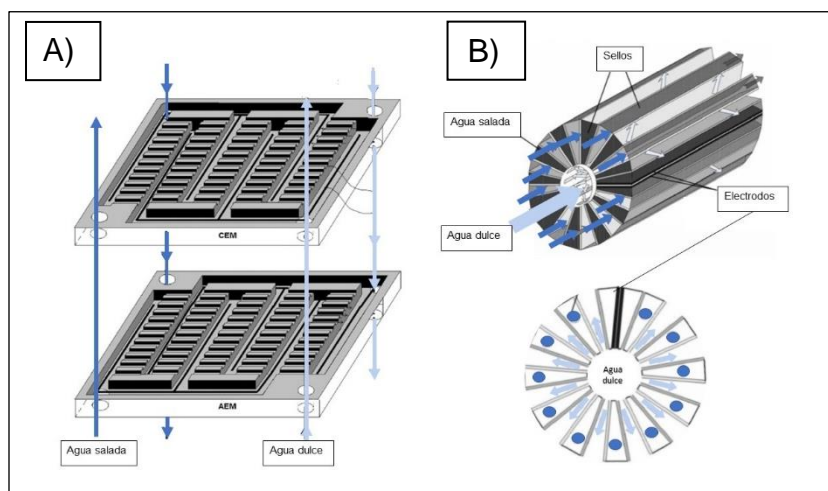


Figura 29. Diseños de celdas RED, A) adaptada de (Veerman et al., 2011) y B) adaptada de (Vermaas, 2014)

Muchos procesos de conversión o generación de energía funcionan mejor a mayor escala, por ejemplo, mientras más grande sea el área de superficie del pistón en una prensa hidráulica, mayor será el peso que podrá levantar, de la misma forma, una turbina más grande, sea eólica o hidroeléctrica, aprovechará mejor la cantidad de movimiento que haya en el flujo que las mueva, generando así más energía. En el caso de los dispositivos RED, está reportado que no ocurre lo mismo, esto se debe al bajo potencial químico que contiene la solución que se utiliza como “combustible” de los dispositivos RED, el agua salada (Cipollina & Micale, 2016). Por lo anterior, se han propuesto diferentes diseños para optimizar las celdas de gradiente salino, algunos utilizan compartimentos asimétricos (Michele Tedesco et al., 2014), mientras que otros utilizan diferentes velocidades de alimentación (Zhu et al., 2014). Otra opción reportada en la literatura, enfocarse en una pequeña celda unitaria y apilar tantas como sea posible (Veerman et al., 2011).

A pesar de que es posible utilizar salmueras y aguas hipersalinas para alimentar plantas piloto de RED (M. Tedesco et al., 2016) otro parámetro que se considera para optimizar los dispositivos es la disposición de agua dulce (menos concentrada), necesaria para llevar a cabo el intercambio iónico. En estos casos, deberá considerarse los costos del pretratamiento, la

accesibilidad al recurso hídrico, el rendimiento de agua (cuando el suministro sea limitado o costoso) (Cipollina & Micale, 2016). Recientemente, las nuevas aplicaciones encontradas para los dispositivos RED, como la recuperación de minerales o el almacenamiento de energía, exigen dispositivos pensados para adaptarse a las condiciones de su entorno.

El proceso de optimización es continuo y abarca desde el diseño con modelos numéricos hasta la instalación de plantas piloto. Además, mantener a los dispositivos en constante monitoreo es crucial para el registro de parámetros que posteriormente permitirán evaluar el desempeño de las celdas. Cipollina explica que para el correcto análisis de los sistemas RED, es necesario la caracterización de un gran número de variables, Por supuesto, la optimización real de una planta RED requeriría un análisis más detallado de todos los aspectos relevantes, desde el costo de la energía, membranas y unidades auxiliares, hasta el análisis energético del sistema completo incluyendo sistemas de tomas y emisarios, dispositivos auxiliares, etc. (Cipollina & Micale, 2016).

4. Metodología

4.1. Optimización del dispositivo RED

En la Figura 30 se muestra el dispositivo RED conectado al sistema de adquisición, con una serie de bombas y las soluciones que alimentan el sistema. La foto pertenece al avance reportado previo a este trabajo de investigación, cuyo desarrollo, diseño y fabricación fue parte de un proyecto que abarcó dos tesis de licenciatura (Ortiz, 2018; Sandoval, 2018), tres proyectos de maestría (dos en desarrollo, incluyendo la presente investigación) (De la Cruz, 2020) y será la base para posteriores investigaciones que contribuyan al desarrollo y aplicación de la tecnología de gradiente salino.

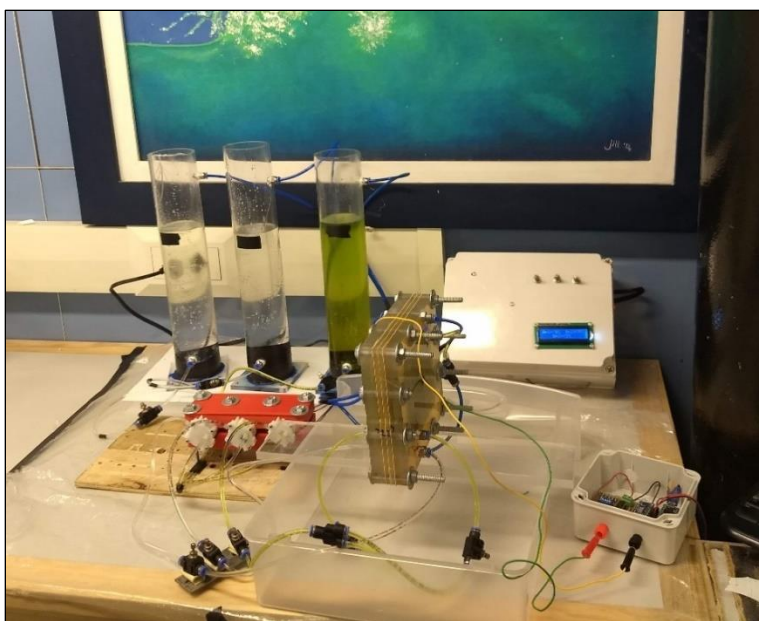


Figura 30. Dispositivo RED y sistema de adquisición de datos. (De la Cruz, 2020).

A pesar de que no se reportan errores de funcionamiento en el sistema, la tesis (De la Cruz, 2020) relata que el experimento carece de reproducibilidad, ya que, al no implementar una bomba dosificadora, la cantidad de sales disueltas en las soluciones que alimentan al sistema era variable y ocasionaba inestabilidad en el potencial medido. El uso de bombas peristálticas para los dispositivos de electrodiálisis inversa es indispensable para controlar las condiciones hidrodinámicas de las soluciones y para que sea posible hacer una estimación teórica acerca de la energía obtenible por la celda. Joost Veerman señaló, en (Veerman et al., 2010b) que un sistema de electrodos adecuado para RED requiere, por lo menos, de un equipo técnico capaz de dosificar el flujo en la celda ya sea para recircular la solución en contacto con el electrodo o para las introducir las soluciones que alimentan al sistema.

En los experimentos reportados se menciona el uso de IEM's marca Excellion para el sistema RED. Estas membranas son heterogéneas, por lo que la conductividad iónica no es la adecuada

para la aplicación de generación de energía. Mostraron tener resistencia a la solución electrolítica (ferrocianuro de potasio) y son económicamente más accesibles que sus versiones homogéneas.

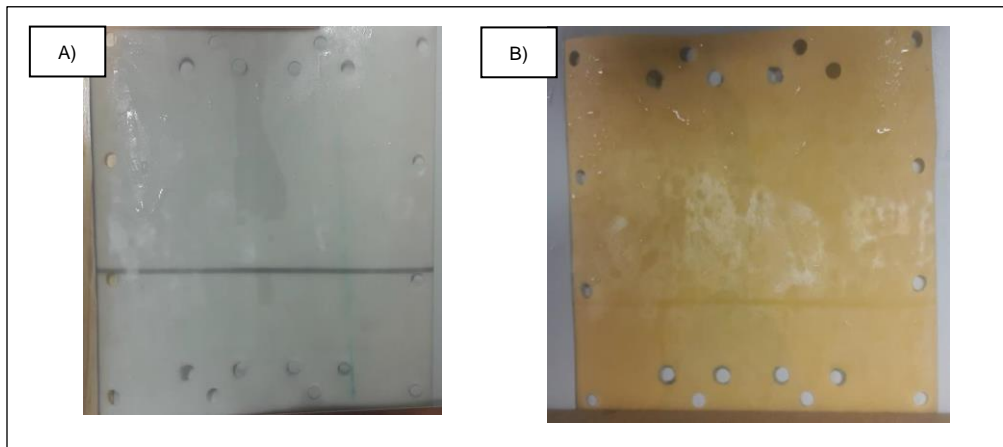


Figura 31. Fotografía de A) la membrana aniónica y B) la membrana catiónica, marca Excellion.

De la Cruz reporta que, al comienzo de los experimentos, las membranas mostraban estabilidad mecánica frente al constante flujo de agua; propiedad que, conforme los experimentos se repetían, las membranas externas (en contacto con la solución electrolítica) fueron perdiendo calidad y se tornaron quebradizas, lo que ocasionaba fugas internas y contaminación de la membrana aniónica.



Figura 32. Membrana aniónica contaminada por fugas internas en el sistema.

Los espaciadores usados en los experimentos reportados en (De la Cruz, 2020), fueron diseñados abiertos (sin red) con un área activa de 100 cm² y construidos en diversos materiales que incluyen impresiones 3-D en el plásticos PLA, ABS y Nylon. En el esquema de la Figura 33 se muestra A) el diseño de un espaciador con promotores de velocidad que pretendían mitigar la presión acumulada dentro de la celda, reduciendo la sección por donde pasa el flujo de agua. Los obstáculos no tuvieron una relevancia significativa en la velocidad de flujo, por el contrario, aumentaron las posibles zonas muertas dentro de la celda (Hernández et al., 2019). B) es el

diseño de un espaciador “tradicional” cuadrado. Los modelos hidrodinámicos de la distribución del flujo están explicados a detalle en (De la Cruz et al., 2019). A pesar de los promotores de velocidad, no se reportaron mejoras significativas en el potencial de salida de la celda. Esto podría deberse a que a los espaciadores son demasiado anchos.

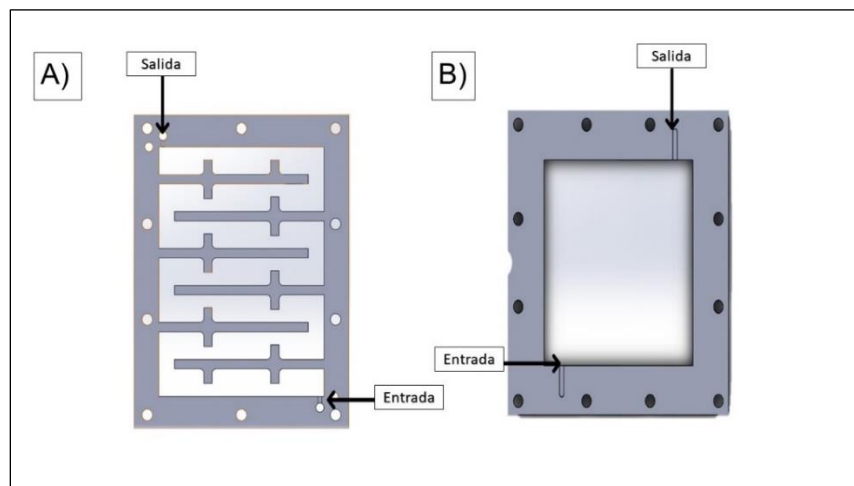


Figura 33. Esquema de espaciadores A) con promotores de velocidad. B) espaciador cuadrado tradicional.

De la Cruz explica que “Debido a que el espesor del espacio existente entre las dos membranas que forman el par de celdas tiene influencia directa en la resistencia del sistema, si los espaciadores tienen mayor espesor las propiedades de las IEM’s son menos relevantes, ya que será menos eficiente el intercambio iónico”. Esto tiene relevancia porque los espaciadores impresos en 3-D tienen un espesor del orden de milímetros. Los espesores reportados en la literatura, rondan el orden de micras (Cipollina & Micale, 2016; He et al., 2016).

El sistema de electrodos en el trabajo de tesis de (De la Cruz, 2020) utiliza electrodos de titanio sin ningún recubrimiento con el par redox $K_3[Fe(CN)_6]$ y $K_4[Fe(CN)_6]$. Debido a que el titanio es un mal conductor eléctrico, los procesos de transferencia de carga en el electrodo eran poco eficientes. Posteriormente, De la Cruz modifica el electrodo con un recubrimiento de carbón vítreo de la marca VULCAN como se muestra en la Figura 34. Este tratamiento mejora la transferencia de carga, pero el recubrimiento no se logró adherir adecuadamente a la superficie del titanio, por lo que el desgaste producido por el flujo continuo de la solución electrolítica era suficiente para erosionar el electrodo, teniendo repercusiones negativas en la potencia entregada por el dispositivo.

Se comprobó que para incrementar la densidad de potencia es necesario un catalizador recubra la superficie del electrodo y que facilite las reacciones óxido-reducción en su superficie, así como los procesos de transferencia de carga. Lo anterior se puede lograr mejorando los recubrimientos o el material de electrodo.

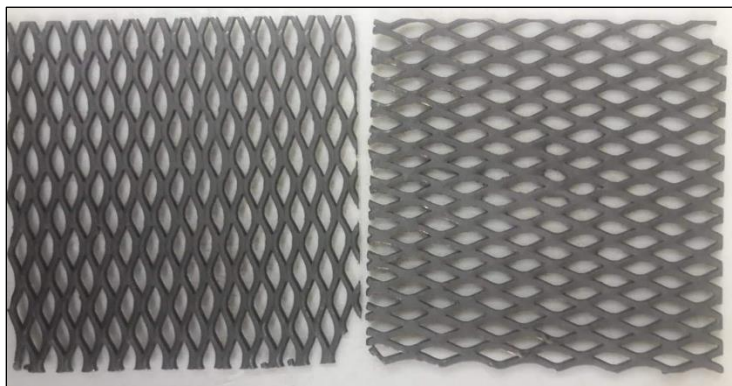


Figura 34. Electrodo con recubrimiento de carbón de la VULCAN.

De la Cruz reporta que la caída de presión dentro de la celda modificaba significativamente las mediciones de gasto a la salida del dispositivo, impidiendo una relación confiable con el potencial entregado por el dispositivo. Aunado a esto, está reportado en (Veerman et al., 2009) que es posible relacionar una hidrodinámica inadecuada y la caída de presión del sistema con variaciones en el potencial, además de incrementar la probabilidad de posibles ensuciamientos en la membrana o incluso roturas. Caracterizar las propiedades hidrodinámicas del sistema RED es crucial para estimar valores como densidad de potencia neta o medir los iones restantes en las soluciones, esto se logra con mejoras en el diseño y mejor equipo de medición.

Se retomó el diseño convencional de electrodos cuadrados, similar al reportado en (Cipollina & Micale, 2016; Post, 2009; Veerman, 2010). El sistema de electrodos es el mismo anteriormente reportado en De la Cruz (2020), la solución electrolítica contiene $K_3[Fe(CN)_6]$ y $K_4[Fe(CN)_6]$ porque es el par del que se reporta la mayor potencia bruta, además, este sistema no tiene electrodos participativos en la reacción de transferencia electrónica (Veerman et al., 2010b). La optimización de la celda se comenzó a partir del diseño de electrodos, posteriormente se mejoraron las placas terminales y los espaciadores, en ese orden.

Todos los componentes fueron diseñados con la licencia de estudiante del programa Autodesk Fusion 360. Se adaptó el diseño de las placas terminales, membranas y espaciadores a la geometría de los electrodos. En la Figura 35 se muestra el diseño completo de la celda RED, las soluciones de alimentación tienen un arreglo contra-flujo. Posteriormente se fabricaron las placas terminales, los espaciadores y se hicieron pruebas de fugas. Por último, la celda RED fue caracterizada para evaluar su desempeño en condiciones de laboratorio.

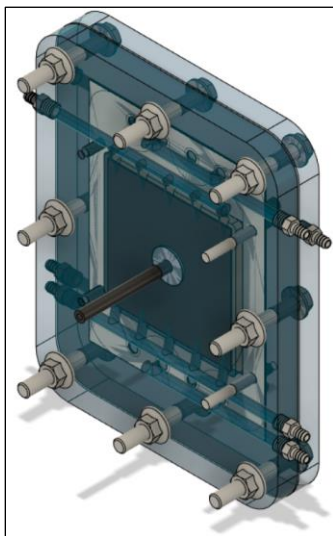


Figura 35. Representación de la celda en Fusion 360.

4.2. Optimización en el sistema de electrodos

Se mantuvieron las dimensiones 100 cm^2 del electrodo, en términos de diseño, el principal problema con los electrodos del dispositivo anterior era que su diseño no era lo suficientemente robusto para sujetarlos con firmeza a las placas. Se propusieron dos diseños, el diseño A y B. La diferencia entre los dos diseños es el mecanismo que los sostiene a la placa terminal, el diseño A) de la (Figura 36) tiene una rosca para prevenir las fugas internas, mientras que el diseño B) (Figura 37) es una pieza soldada. Ambos fueron modelados usando Fusion 360 y después se evaluó la viabilidad de la fabricación.,

En la Figura 36 es un esquema del diseño A de electrodo, este diseño consta de dos partes, la primera es una placa cuadrada de $10 \times 10 \text{ cm}$, tiene un espesor de 4 mm y un orificio, de 8 mm de diámetro, roscado en el centro. La segunda parte consta de un colector de corriente en forma de un tornillo, con una longitud de 10 mm y un diámetro de 8 mm . La superficie que estaría en contacto con la solución electrolítica será la cara frontal del electrodo (superficie de 100 cm^2), el tornillo sería usado para sujetar la placa terminal al electrodo y no tendría ningún tipo de recubrimiento.

El diseño tipo A del electrodo fue descartado, además de que la placa tiene un espesor relativamente grande y esto afectaría negativamente la transferencia de carga eléctrica, el hecho de tener una segunda pieza que se conecte genera otra interfaz electroquímica, con propiedades y condiciones termodinámicas diferentes, el hecho de propiciar la transferencia de carga entre estas dos interfases, aumentaría la resistencia del sistema en general.

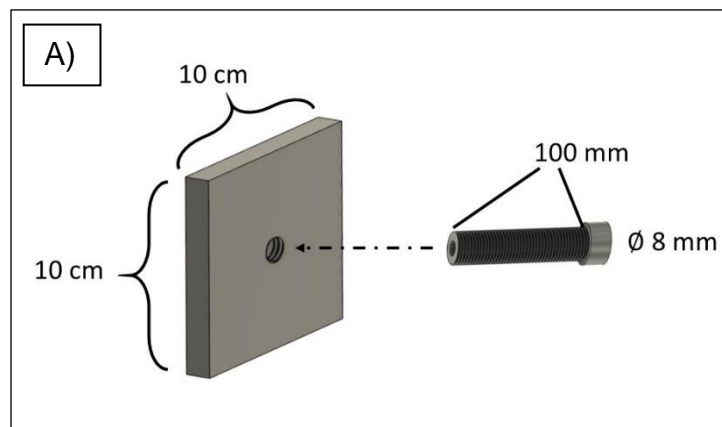


Figura 36. Diseño de electrodo A, electrodo y soporte con rosca.

La Figura 37 muestra el diseño B, la geometría del electrodo fue modificada, se buscó reducir al máximo el espesor de la placa del electrodo. Para no generar otra interfaz electroquímica, se abandonó la idea de un colector de corriente separado, en su lugar, el colector de corriente deberá ir pegado a la placa del electrodo mediante una soldadura. El colector de corriente es liso, tiene un diámetro de 8 mm y una longitud de 10 mm.

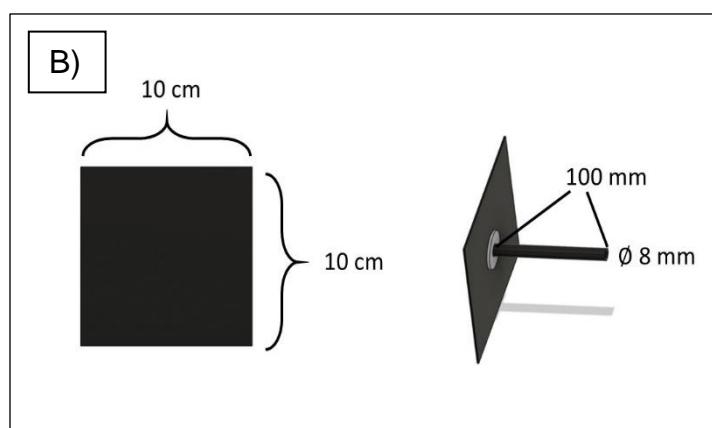


Figura 37. Diseño de electrodo B.

Se consideró que el área de estudio del espaciador sería un cuadrado de 100 cm^2 ya que sería más fácil analizar desde el punto de vista hidrodinámico, además de simplificar los cálculos de sobre potencial en el electrodo. Más tarde, debido a incompatibilidades con el diseño de las placas terminales y con la alimentación de la solución electrolítica, era poco viable utilizar una placa sólida, por lo que se adaptó un electrodo mallado.

En la Figura 38 se muestra el esquema del diseño de espaciador B modificado, las medidas del colector de corriente se mantienen (8 mm de diámetro y una longitud de 10 mm), el único cambio fue en la superficie que estará en contacto con la solución electrolítica, que ahora tiene forma de malla.

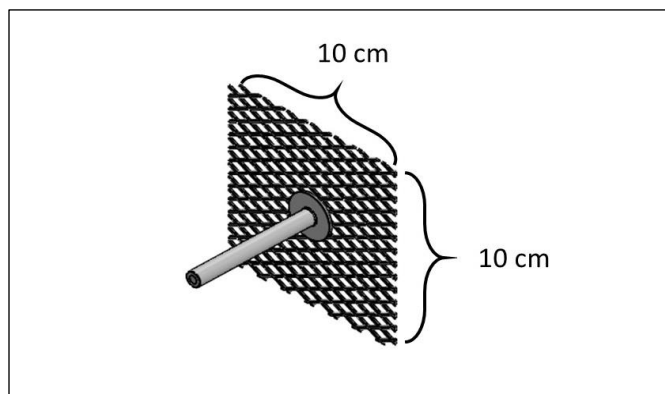


Figura 38. Diseño de electrodo B modificado.

Todos los diseños de electrodos están hechos de titanio puro, debido a que el titanio es un mal conductor, se optó por recubrir los electrodos con algún catalizador. Para esto, se contemplaron los recubrimientos analizados en la literatura (Veerman et al., 2010b), una pasta de platino (Pt) o un recubrimiento de iridio y rutenio (Ir y Ru). El principal problema con los recubrimientos fue que no se contaba con los medios técnicos necesarios para recubrir los electrodos, por lo que fue necesario adquirirlos con empresas especializadas en recubrimientos para electrodos industriales.

Se optó por el par redox de ferrocianuro de potasio y ferricianuro de potasio con electrodos de titanio recubiertos con Ir y Ru, que además, es el sistema de electrodos más estudiado en las celdas RED (Cipollina & Micale, 2016). Los electrodos de este sistema son dimensionalmente estables, están recubiertos con óxidos metálicos mixtos Ru-Ir (Magneto Special Anodes b.v., Schiedam, Países Bajos) y no generan gases residuales (producto de reacciones parasíticas) en la superficie de los electrodos, también son adecuados tanto como ánodo como como cátodo. Este sistema tiene un potencial de $\varepsilon = 0.356 V$ respecto al electrodo normal de hidrógeno (Veerman et al., 2010b). En la Figura 39 se muestra el resultado final de la optimización del electrodo, donde A) es una muestra de la solución electrolítica (ferro-ferricianuro de potasio) y B) es la forma final del electrodo que se usará en la celda RED.

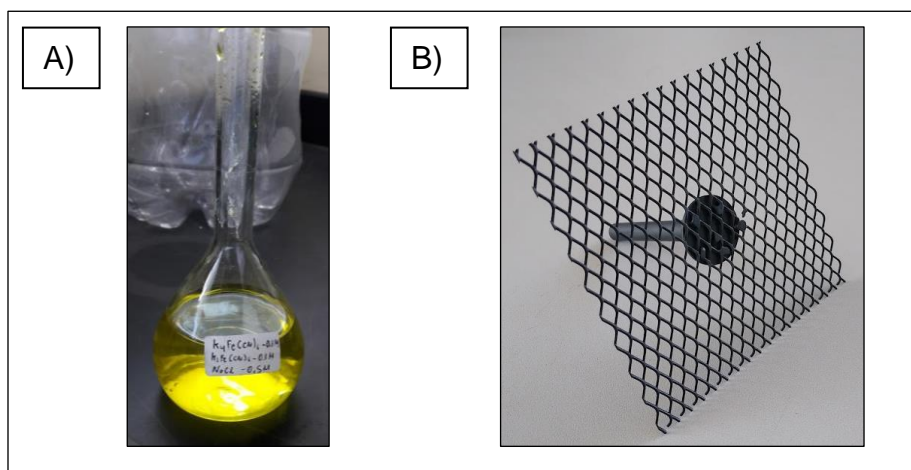
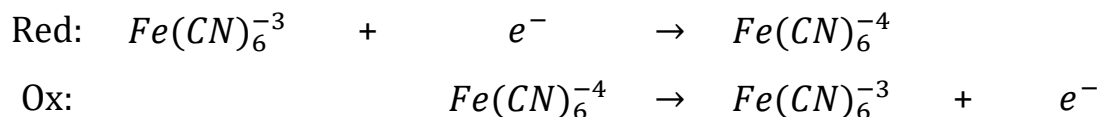


Figura 39. Solución electrolítica y electrodo final.

La reacción global de la celda tiene un potencial nulo ($\varepsilon = 0 V$), en donde la semirreacción de reducción tiene lugar en el cátodo, donde el ion Fe cambia su número de oxidación de -3 a -4 , mientras que en el ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación, pasando -4 a -3 , tal como se muestra en la Reacción 1:



$$\varepsilon = 0 V$$

Reacción 1. Reacción global del sistema de electrodos.

4.3. Optimización en el diseño de placas terminales

El diseño de las placas terminales tiene una gran implicación en el potencial de la celda RED (Cipollina & Micale, 2016). El principal problema que presentaba la celda anterior era que el diseño inadecuado impedía una correcta distribución de los fluidos, esto hacía que la solución electrolítica fugara dentro de la estructura interna de la celda, contaminando las soluciones de alimentación y las membranas. Además, era insuficiente para mantener fijo el electrodo, lo que ocasionaba alteraciones en las mediciones.

Como se muestra en la Figura 40, las placas terminales poseen dos entradas de alimentación “Conectores de entrada”, al estar cerca, el aumento de presión al introducir las soluciones ocasionaba fugas internas. Por otro lado, el “Borne del electrodo” era demasiado pequeño. Las placas cuentan con espesor de 5 mm, por lo que era imposible alimentar a la celda por otro lado que no fuese de forma perpendicular a la superficie de las placas. Las placas terminales miden 15 cm de alto por 15 cm de ancho.

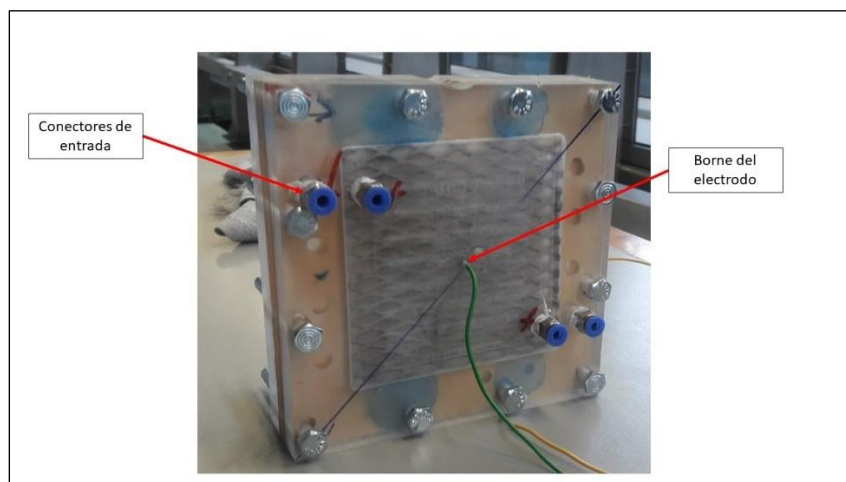


Figura 40. Celda RED con dos entradas de alimentación.

Para mejorar el diseño, se utilizó una impresora 3D Ultimaker 2 Extended Plus™ con el objetivo de diseñar y evaluar rápidamente el funcionamiento de las placas terminales. Como se muestra

en la Figura 41, las placas terminales fueron impresas en plásticos ABS y PLA. A pesar de que las impresiones no mostraron fallas en el diseño, es preferible utilizar algún material transparente para observar con mayor detalle el recorrido de los fluidos de dentro de la celda. Sin embargo, se validó que las impresoras 3D son una herramienta útil para el prototipado rápido de las celdas y que, con la implementación de materiales más resistentes a los esfuerzos mecánicos, es posible elaborar reactores electroquímicos con resultados satisfactorios.



Figura 41. Placa terminal impresa en 3D.

A partir del diseño del electrodo, se mejoraron las placas terminales con la propuesta que se muestra en la Figura 42. Este diseño contempla la entrada de las soluciones (electrolítica y las soluciones concentrada y diluida) por los costados. Las dimensiones de las placas terminales no fueron modificadas (15 x 15 cm). La salida de la solución electrolítica tiene seis orificios, con un diámetro de 1 mm, que permiten una mejor distribución del flujo dentro del compartimento del electrodo, además, al estar separados de las soluciones de alimentación, disminuye el riesgo de fugas por el aumento de presión.

Las soluciones de alimentación se introducen por un costado de la placa, promoviendo un sistema de contra-flujo con tres salidas, todas miden 2 mm. Por último, el espacio destinado para el borne del electrodo se modificó para que pudiese enroscarse y así otorgarle estabilidad al electrodo, como lo muestra la Figura 43. En los costados tiene unos orificios más pequeños que funcionan como “guías” que funcionarán como soporte extra a la estructura interna de la celda, además de que sujetarán los espaciadores.

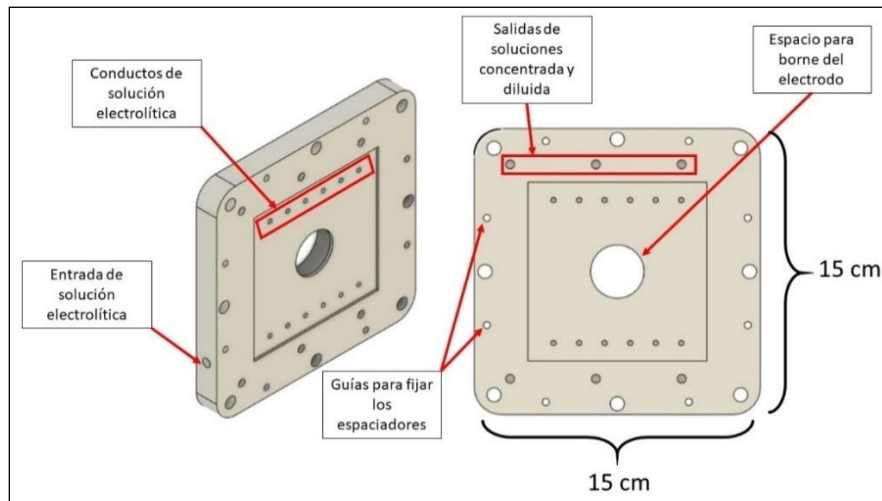


Figura 42. Primera propuesta de placa terminal.

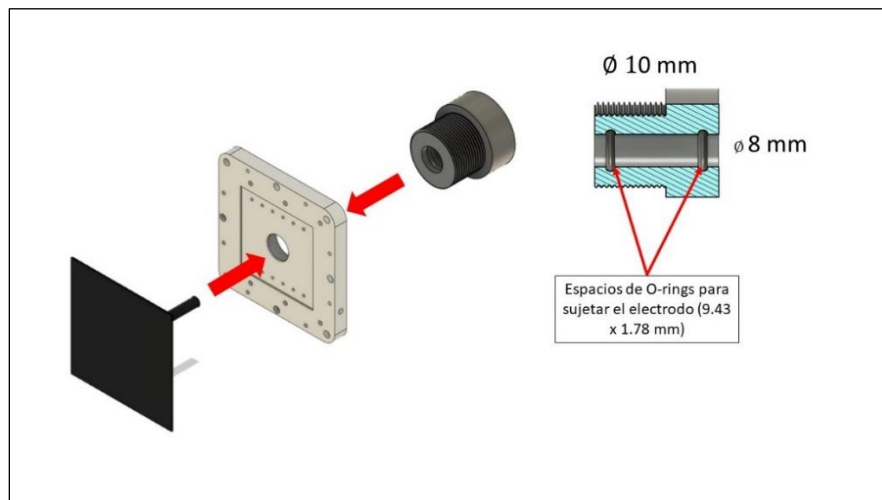


Figura 43. Pieza que sujeta el electrodo.

Las placas terminales fueron construidas y probadas con el diseño de la Figura 43. Se hicieron pruebas de fugas con todos los componentes ensamblados, a pesar de las modificaciones, la geometría de las placas terminales era deficiente. El problema continúa siendo el diseño incapaz para sujetar las piezas de electrodos y, al mismo tiempo, contener la solución electrolítica dentro del compartimento de los electrodos.

Se modificó una vez más el diseño de las placas terminales. Como se muestra en la Figura 44, se redujeron los conductos de alimentación de las solución concentrada y diluida, ya que, en los experimentos se observó que el área de los conductos era demasiado pequeña, lo que aumentaba la velocidad del flujo, debido a esto, el diámetro de alimentación cambió de $\varnothing 2\text{mm}$ a $\varnothing 3\text{mm}$. El diámetro de los conductos en el compartimento de los electrodos aumentó a $\varnothing 5\text{mm}$, y se modificó su orientación. Gracias a un estudio que se realizó a los esfuerzos de compresión por el método de análisis de elementos finitos reportado en (Hernández et al., 2019), se

concluyó que la caja debería aumentar sus dimensiones para comprimir uniformemente la estructura interna (espaciadores y membranas), las placas terminales ahora miden 25cm de alto por 19.5 cm de ancho. Las guías para sujetar los espaciadores fueron reubicadas sin modificar sus dimensiones.

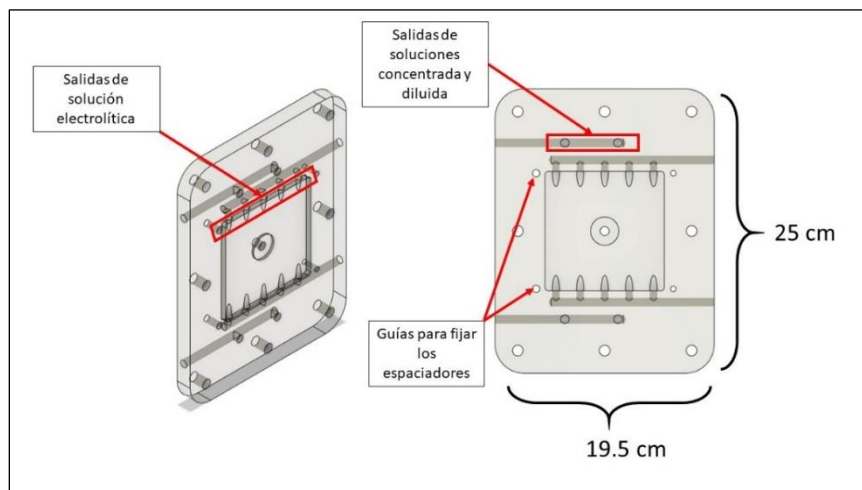


Figura 44. Diseño optimizado de placas terminales.

Las últimas mejoras aplicadas a las placas terminales se resolvieron la mayoría de los problemas de fugas. Las pruebas se hicieron ensamblando todos los componentes y recirculando las soluciones dentro del sistema, en caso de existir fugas internas, las soluciones (concentrada y diluida) se contaminarían con la solución electrolítica. El aumento en el diámetro de los conductos disminuyó considerablemente la velocidad del flujo, lo que benefició la hidrodinámica interna del sistema. El arreglo en diagonal de los ductos que distribuyen la solución electrolítica impide que el flujo entre en conflicto con los electrodos, homogeneizando el flujo que entra en contacto con los electrodos, lo que impide sobrepotenciales. Una última adaptación a las placas permite conectar ambas placas terminales al mismo recipiente de la solución electrolítica, lo que hace posible que sólo se utilice una bomba para el sistema de electrodos y solución electrolítica.

En la Figura 45 se muestra el ensamble de la celda y las placas terminales que se usarán durante los experimentos. Por simplicidad, las piezas diseñadas para sujetar el electrodo fueron sustituidas por un conector tipo glándula, que se aprecia en la figura. También se aprecian algunas guías que sujetan los componentes internos de la celda. Las marcas en negro indican la posición y el orden correcto en el que la celda debe ser ensamblada.



Figura 45. Diseño validado de placas terminales.

4.4. Optimización en el diseño de espaciadores

Los espaciadores al ser los componentes donde se forma la interfase membrana-solución, tienen repercusión directa en el desempeño global de la celda RED. Está demostrado que, la distancia entre membranas, la constante variación de concentración en la interfase de la membrana y las caídas de presión, son fenómenos intrínsecos que pueden mejorarse con el uso de los materiales correctos y un buen diseño. La metodología de trabajo fue adaptada de (Cervantes-Alcalá & Miranda-Hernández, 2018), donde se obtuvo un mejor rendimiento de una RFB modificando la geometría convencional del reactor. Además, está enfocada en la optimización de la geometría del contorno de los espaciadores, que se relaciona directamente con los fenómenos de transporte de masa y la distribución del flujo en los compartimentos internos de la celda. La modificación de membranas no fue considerada para las mejoras a la celda, de forma similar, la creación de una membrana excede las capacidades del laboratorio de trabajo.

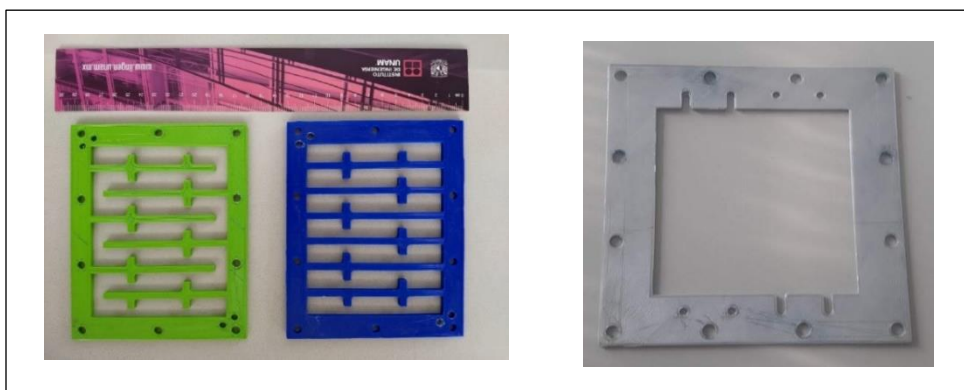


Figura 46. Diseños de espaciadores previo a la optimización.

Como muestra la Figura 46, los espaciadores tenían una estructura abierta, estaban hechos de delgados filamentos de plástico ABS, y tenían un área activa de 100 cm². El espesor total de los espaciadores era de 2 mm y, al estar hechos de plástico, su comportamiento frágil frente a los esfuerzos de compresión hacía que en ocasiones se fracturaran, ocasionando pequeñas fugas en la estructura interna de la celda RED. Además, la geometría cuadrada no es la óptima para una correcta distribución del flujo.

Se diseñaron tres geometrías para sustituir la forma cuadrada tradicional de los espaciadores. En todos los diseños, el área activa de la membrana debe ser de 100 cm². En la Figura 47 se muestran las tres geometrías propuestas, de las cuales, A) es una modificación a la geometría cuadrada tradicional con bordes redondeados, B) es la segunda geometría propuesta, con el propósito de reducir las zonas de baja velocidad, este diseño tiene unidos los canales por donde se distribuye el flujo de las soluciones. Por último, C) tiene los canales separados, pero su forma redondeada pretende homogeneizar el recorrido de las soluciones.

Se evaluó el desempeño hidrodinámico de todas las propuestas de la geometría para los espaciadores. Los primeros espaciadores para las pruebas fueron hechos en un material de silicón, los experimentos se realizaron ensamblando la celda con los componentes y utilizando dos espaciadores de cada geometría propuesta, posteriormente, se midió el gasto a la salida de la celda.

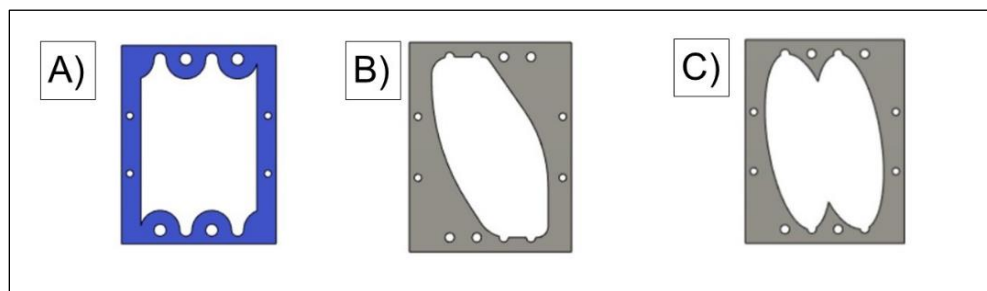


Figura 47. Diseños propuestos para la geometría del espaciador.

Tras concluir los experimentos, los resultados señalan que la mejor geometría es la forma A) de la Figura 47. A pesar de ser la geometría seleccionada, era pertinente hacer una última modificación. En la parte izquierda de la Figura 48 se resaltan las áreas dentro del espaciador sobre las cuales se distribuye el flujo de las soluciones concentrada y diluida, donde, A) muestra en amarillo el contorno que llenaría las soluciones al fluir por la estructura interna del espaciador, mientras que B) es el contorno optimizado del mismo espaciador, al quitar área innecesaria de los espaciadores, se espera un aumento en la velocidad del flujo y la disminución de zonas muertas debido a las caídas de presión. A la derecha de la imagen (Figura 48), se muestra comparación de las dos áreas superpuestas, se señalan las áreas de zonas de baja velocidad y, por lo tanto, de posibles zonas donde la dinámica de fluidos no contribuye a un buen intercambio iónico.

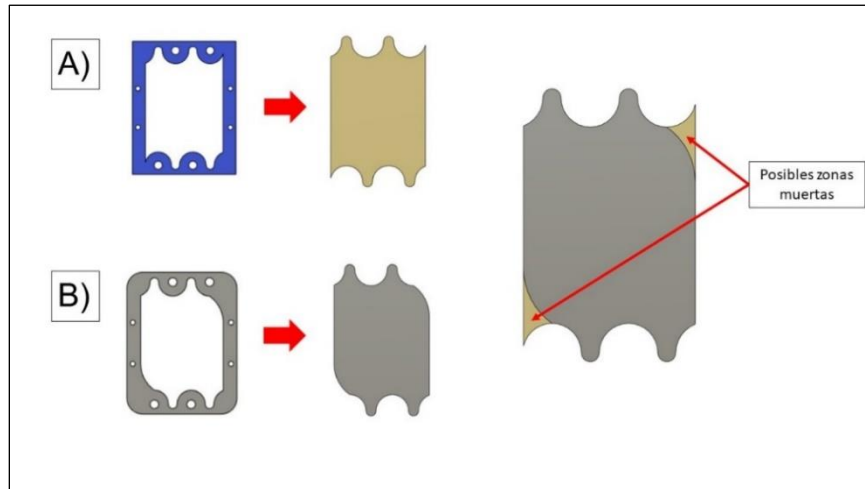


Figura 48. Optimización del espaciador.

El espaciador con diseño seleccionado (B), de la Figura 48), se hizo con una pasta de silicón sobre una placa metálica. Posteriormente se hicieron pruebas con todos los componentes ensamblados en la celda unitaria para evaluar su desempeño hidrodinámico. En la Figura 49 se muestra una imagen del espaciador terminado, es abierto y tiene un espesor de $300 \mu\text{m}$.



Figura 49. Espaciador abierto.

Los experimentos realizados mostraban una gran caída de presión dentro de la celda, esto podría deberse a que, en la estructura interna del espaciador, las soluciones no circulan con suficiente velocidad y se estancan. Lo anterior fue comprobado midiendo el V_{oc} de la celda, además del gasto de las soluciones a la salida del dispositivo. Para evitar las caídas de presión se puede incrementar la velocidad de bombeo (lo que aumentaría la energía consumida por la bomba y, por lo tanto, a la generación de energía neta), o simplemente utilizar algún componente que disminuya la sección transversal de los espaciadores, tal como se ha demostrado en (Pawlowski, Crespo, & Velizarov, 2014).

Para aumentar la velocidad del flujo, se utilizaron como obstáculos mallas de poliamida de la marca SEFAR. La malla tiene un espesor de $200\ \mu\text{m}$, una apertura de 51% y cada filamento mide 122 micras. La malla es ahora, el medio por el cual se propagan las soluciones de alimentación de la celda, por lo que tendrá una gran repercusión en los fenómenos de transporte de carga y transporte de masa, además de crear un nuevo arreglo en la interfase membrana-solución. También es posible utilizar modelos de fluidos computacionales (CFD) para evaluar el comportamiento de la propagación de los fluidos con la geometría deseada de la malla. Debido a que la modelación de los CFD para los espaciadores exige un gran número de variables y de recursos computacionales, fue preferible validar los resultados con mediciones del V_{oc} y del gasto. En la Figura 50 se muestra una imagen del espaciador final que será usado para los experimentos.



Figura 50. Espaciador final.

4.5. Optimización de membranas

La celda contaba con membranas Excellion heterogéneas, que, desde un punto de vista meramente económico, son una buena opción para los sistemas RED porque suelen ser más baratas que las membranas homogéneas, la desventaja de estas IEM's es que la de potencia es más bajas respecto a sus versiones homogéneas (máxima de $1,5\ \text{W} / \text{m}^2$). Está comprobado que las IEM homogéneas pueden alcanzar densidades de potencia de hasta 3 a $5\ \text{W}/\text{m}^2$ debido a que presentan menor resistencia al movimiento de los iones (Długoński et al., 2008).

La selectividad iónica y el espesor de las membranas son los factores que se consideraron más importantes para optimizar la celda. Se eligieron las membranas homogéneas Fujifilm Tipo 1 (Figura 51), a pesar de que no fueron caracterizadas en el laboratorio, los datos fueron obtenidos de la ficha técnica del proveedor, las características más importantes de las membranas se describen en la Tabla 2. Las membranas se adaptaron a las placas terminales. El diseño toma en cuenta un área activa de $100\ \text{cm}^2$.



Figura 51. Membranas Fujifilm Tipo 1.

Tabla 2. Propiedades de las membranas Fujifilm Tipo 1

Parámetros	CEM	AEM
Espesor (μm)	135	125
Resistencia eléctrica ($\Omega \text{ cm}^2$)	2.7	1.3
Selectividad (%)	92	92
Capacidad de intercambio iónico (meq/g)	1.4	1.4
Permeación de agua (ml/bar.m ² .hr)	13	14

5. Resultados

5.1. Condiciones del experimento

Se llevaron a cabo seis experimentos en las mismas condiciones. Se obtuvieron mediciones que permiten caracterizar la celda unitaria RED. La respuesta electroquímica de la celda se obtuvo registrando la salida de voltaje, corriente del dispositivo y se estimando la potencia bruta. La frecuencia de muestreo fue de 20 s, se utilizó un multímetro digital Amprobe AM-520. Las resistencias externas tienen valores de 0-100 Ω .

La solución electrolítica está compuesta de 0.1 M ferrocianuro de potasio ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$), 0.1 M ferricianuro de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$), y 0.3 M de NaCl de grado analítico, las soluciones concentrada y diluida tienen una concentración de 0.6 M y 0.05 M respectivamente. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada a 20 °C, todos los reactivos utilizados en el experimento son marca Sigma-Aldrich. Las membranas se acondicionaron según las instrucciones de la ficha técnica, con una solución de NaCl a 0.3 M durante 24 horas.

Los experimentos se realizaron por lotes, se utilizaron volúmenes de 2 litros para cada solución salina y 500 ml para la solución electrolítica. En su estructura interna, la celda tiene una distribución contra-flujo. Como se muestra en la Figura 52, se utilizaron dos bombas peristálticas marca Watson Marlow, la primera (verde) para las soluciones concentrada y diluida, tiene dos cabezales y se estableció un gasto de 10 ml/min. La segunda bomba (roja) recircula la solución electrolítica, su gasto se estableció en 140 ml/min.

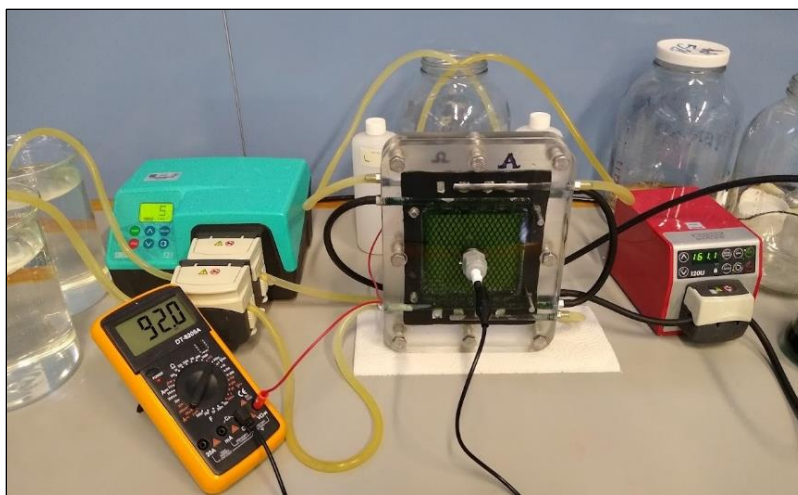


Figura 52. Celda unitaria RED durante un experimento.

Para caracterizar la celda RED, se obtuvieron los parámetros V_{oc} , I_{SC} , además de valores de corriente y potencial de celda para cada valor de resistencias externas variables. A partir de estas mediciones, se estimó la potencia bruta, la R_i de la celda, densidad de corriente máxima, y densidad de potencia máxima.

Los experimentos descritos en la sección 6.2.1 están ordenados del más antiguo al más reciente, mientras que en la sección 6.2.7 se muestra una comparación de todos los experimentos y el desempeño de la celda.

5.2. Caracterización de la celda RED

Para evaluar diseño propuesto en este trabajo de tesis, se caracterizó la celda realizando diferentes mediciones donde se comprobó la reproducibilidad del experimento. Además, se valoró estabilidad del dispositivo en función del tiempo donde se consideró la respuesta electroquímica típica del comportamiento de una celda RED, así como sus variables de salida como la corriente, el voltaje y la potencia. La duración total del experimento fue de un mes, con un total de 40 mediciones, de las cuales se seleccionaron los seis resultados donde se aprecia una variación mayor.

5.2.1. Experimento 1

El Experimento 1 (E1) es el que demostró tener un comportamiento similar al potencial teórico estimado. Sustituyendo las Ecuaciones 3 y 4, se puede estimar el potencial teórico de las membranas y el de la celda. Donde z es la valencia de los iones Na y Cl, que es similar a 1. Los coeficientes de actividad γ de los iones en disociados Na⁺ y Cl⁻, al ser monovalentes, tendrán una actividad y fuerza iónica muy similar al valor de la concentración en la solución salina.

$$E_{IEM} = \alpha_{IEM} \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\gamma_{sal} * C_{sal}}{\gamma_{dulce} * C_{dulce}} \right) (V) \quad (15)$$

$$E_{CEM} = .92 \frac{(8.3144J \text{ mol}^{-1}K^{-1})(293 K)}{(96500 C \text{ mol}^{-1})} \ln \left(\frac{0.6 M}{0.05 M} \right) (V)$$

$$E_{CEM} = 0.057712 (V)$$

$$E_{CEM} = E_{AEM} (V)$$

Sustituyendo los valores en la Ecuación 4:

$$E_{Celda} = N * E_{CU} = N * (E_{AEM} + E_{CEM}) (V) \quad (16)$$

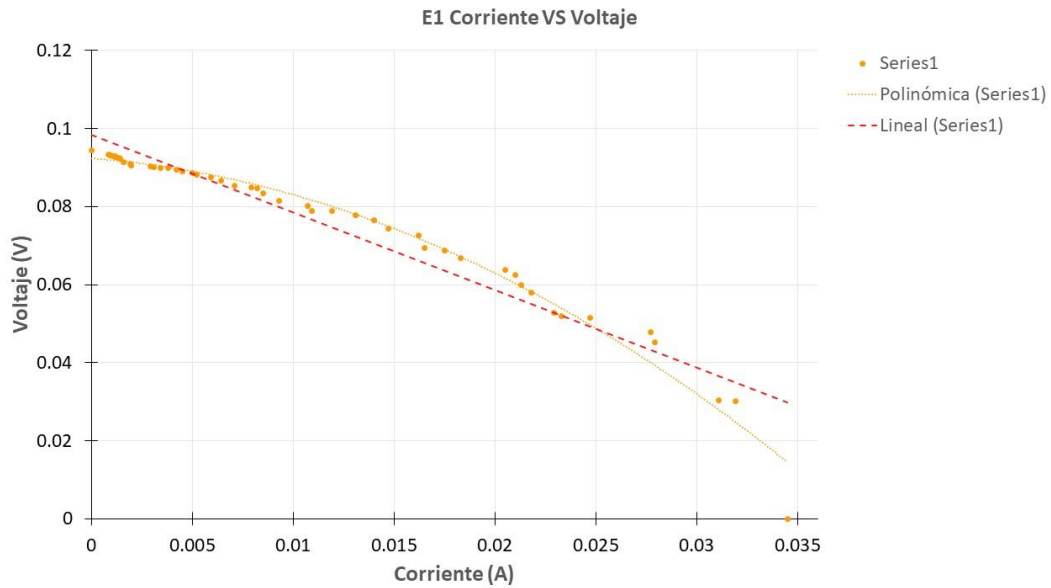
$$E_{Celda} = 1 * (0.057712 + 0.057712) (V)$$

$$E_{Celda} = 0.1154 (V)$$

Como se muestra en la Tabla 3, el potencial máximo (v_{oc}) de celda es similar al potencial teórico estimado, $E_{Celda} = 0.1154 (V)$. La densidad de corriente máxima alcanzada se calculó dividiendo el valor de I_{SC} (0.0345 A) entre el área activa de la membrana (0.01m²).

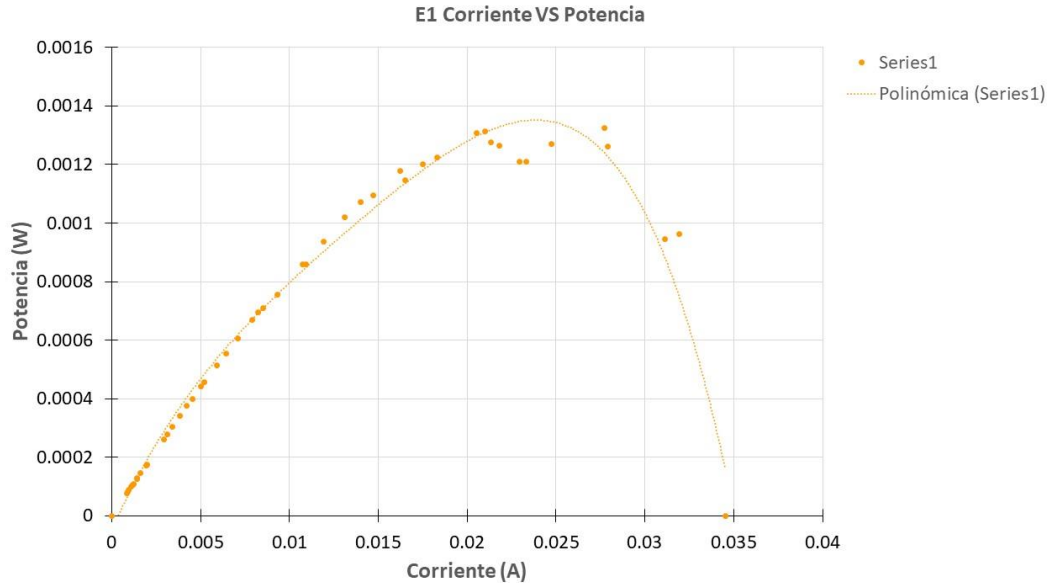
Tabla 3. Caracterización E1.

V_{oc} (V)	I_{SC} (A)	R_i (Ω)	P_b (W)	Dp_{max} (W/m ²)	I_{max} (A/m ²)
0.0945	0.0345	0.4657	0.00132	0.1327	3.45



Gráfica 1. Curva corriente vs voltaje E1.

La Gráfica 1 muestra los valores de corriente y potencial obtenidos con cada valor de resistencia externa. La resistencia interna de la celda (R_i) se obtuvo calculando la pendiente de la línea de tendencia polinómica amarilla. Se aprecia la diferencia entre las líneas roja y amarilla, eso se debe a que la línea roja, representa un comportamiento óhmico (lineal), mientras que la línea amarilla representa la tendencia de diferentes valores de voltaje y corriente, muestra el comportamiento real de las resistencias de la celda (no óhmico).



Gráfica 2. Curva corriente vs potencia E1.

En la Gráfica 2, se muestra la curva de potencia de la celda. La línea de tendencia es una ecuación polinómica de tercer grado, su inclinación puede deberse a la resistencia o a los sobrepotenciales en el momento de la medición. En los cálculos teóricos, se esperaba un máximo de potencia cuando la corriente estuviera cerca del valor 0.018 A. En la gráfica está representado gráficamente el valor de la potencia máxima alcanzada (0.00132 W) a la corriente de 0.0277 A y con una resistencia externa de 1.3 Ω .

5.2.2. Experimento 2

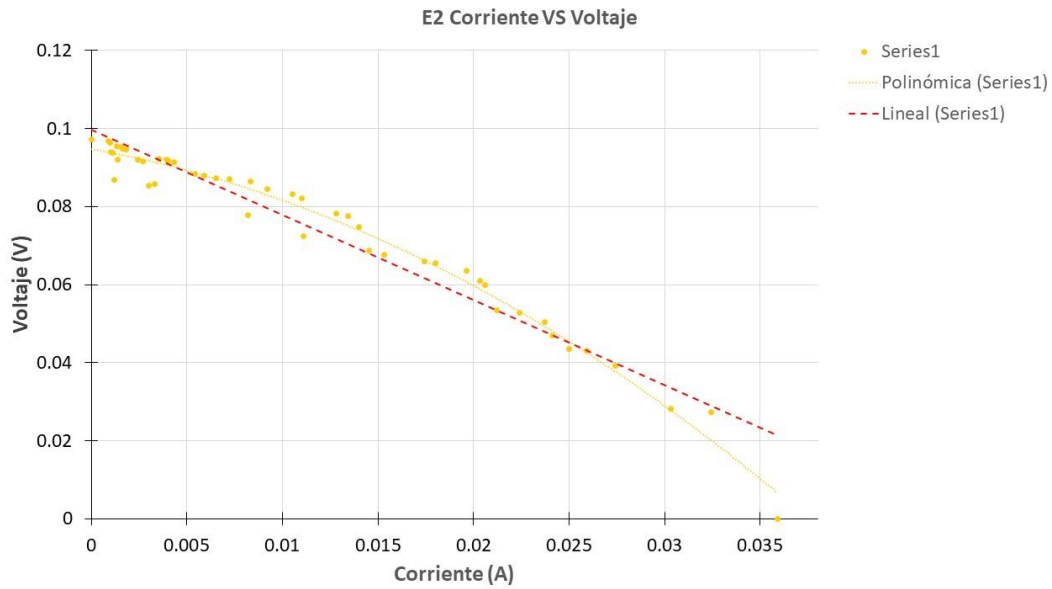
En la Tabla 4 se muestran los valores máximos alcanzados por el Experimento 2 (E2). Se obtuvo un aumento en la medición de potencial máximo y en la corriente de la celda. Esto se debe a que la R_i del dispositivo era menor que en el experimento E1, $0.4353 < 0.4657$. Los demás valores como densidad de potencia máxima y densidad de corriente máxima son similares con los reportados anteriormente en E1.

Tabla 4. Caracterización E2.

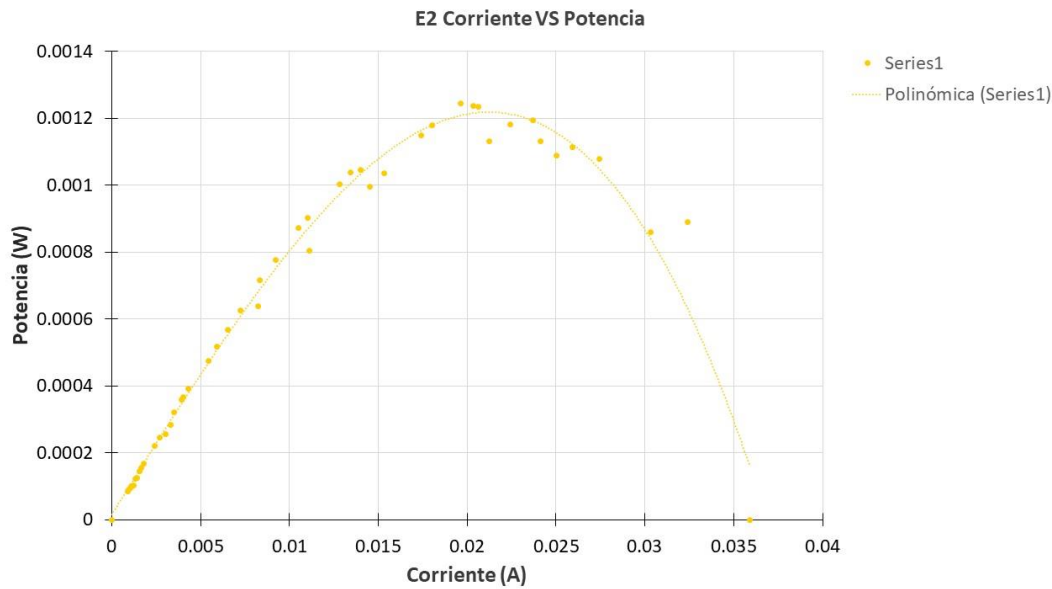
V_{oc} (V)	I_{SC} (A)	R_i (Ω)	P_b (W)	Dp_{max} (W/m ²)	I_{max} (A/m ²)
0.0973	0.0359	0.4353	0.0012	0.1246	3.59

La Gráfica 3 muestra las mediciones de potencial y corriente en cada resistencia externa. La línea roja muestra la tendencia de un comportamiento lineal (óhmico), mientras que la amarilla representa la tendencia polinómica que más ajuste a los puntos. Se observa una vez más el

comportamiento no óhmico característico de las celdas RED, el cual se debe a la formación de la doble capa eléctrica en la interfase membrana-solución.



Gráfica 3. Curva corriente vs voltaje E2.



Gráfica 4. Curva potencia vs corriente E2.

La Gráfica 4 muestra la curva característica de potencia contra corriente. La línea de tendencia amarilla (polinómica), tiene similitud con la respuesta típica esperada de una celda RED, en donde la potencia máxima del apilamiento se encuentra, aproximadamente, en el valor medio de la corriente en I_{SC} . La potencia máxima (0.0012 W) fue alcanzada con el valor de corriente 0.0196 A.

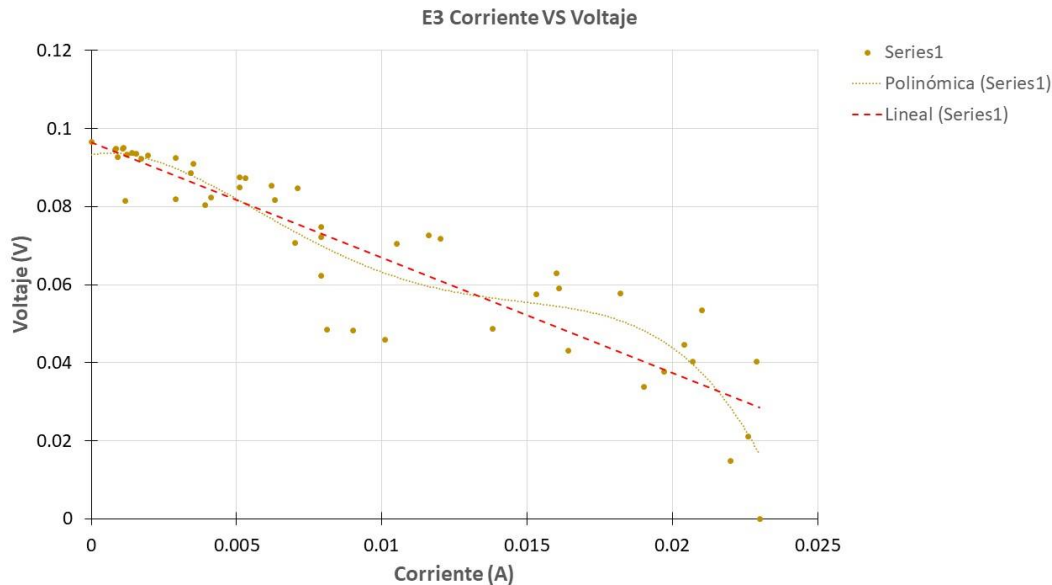
5.2.3. Experimento 3

En el Experimento 3 (E3), se observa un cambio drástico en la corriente (0.023 A). A pesar de que la R_i es menor en este experimento, la potencia de salida (0.0011 W) no es superior respecto a los dos anteriores. Esto puede ocurrir debido a la deposición de sales en la membrana, alterando la corriente iónica y la resistencia, pero sin afectar el potencial de la celda, que, está en función de la concentración de sales.

Tabla 5. Caracterización E3.

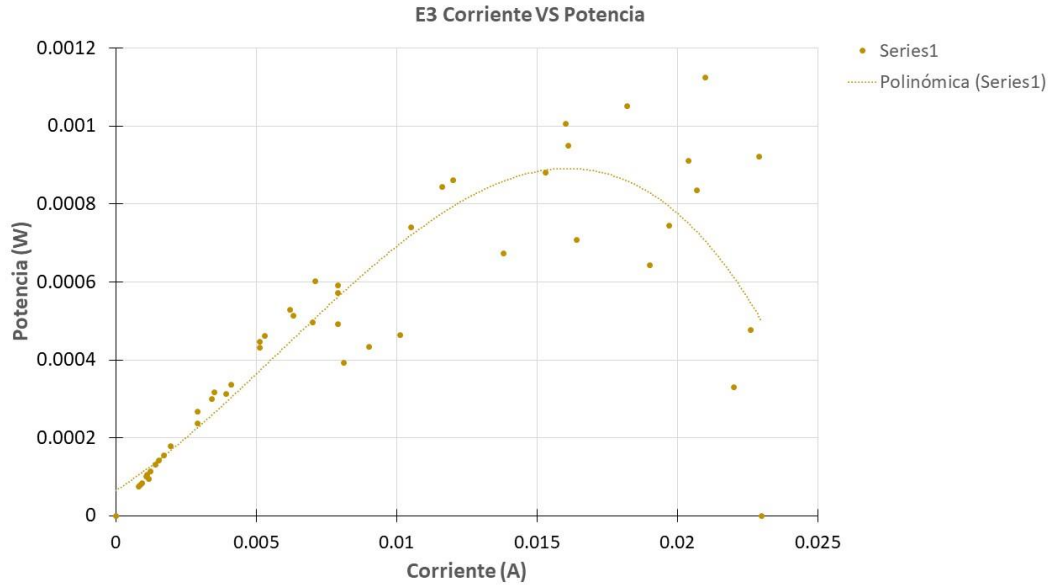
V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	R_i (Ω)	P_b (W)	Dp_{max} (W/m ²)	I_{max} (A/m ²)
0.0966	0.0230	0.2809	0.0011	0.1125	2.30

En la Gráfica 5 se observa la medición de los puntos de voltaje y corriente. No se obtuvo el comportamiento esperado, debido a la interferencia de los sobrepotenciales, las mediciones no siguen una tendencia clara, haciendo difícil trazar una línea de tendencia. La línea roja representa un comportamiento óhmico



Gráfica 5. Curva corriente vs voltaje E3.

En la Gráfica 6 se muestra la curva de potencia vs corriente de E3. Las mediciones se ven severamente alteradas por el sobrepotencial en las membranas. La línea de tendencia trazada sobre los valores se muestra desplazada a la derecha y con una inflexión menos prominente que los experimentos E1 y E2. La corriente máxima calculada correspondería al valor de corriente de 0.021 A, pero este dato podría tener un rango de error muy alto.



Gráfica 6. Curva corriente vs potencia E3.

Tras finalizar las mediciones para E3, se realizó un lavado de las membranas recirculando ácido acético al 5 % por 45 min a 40 ml/min. Al aumentar la velocidad de la solución de alimentación, se espera que se realice un lavado de forma mecánica, que sea capaz de remover incrustaciones en las membranas. Por otro lado, el agregar una sustancia ácida a la superficie de la membrana, se pueden eliminar deposiciones de especies inorgánicas (Luque Di Salvo, Cosenza, Tamburini, Micale, & Cipollina, 2018).

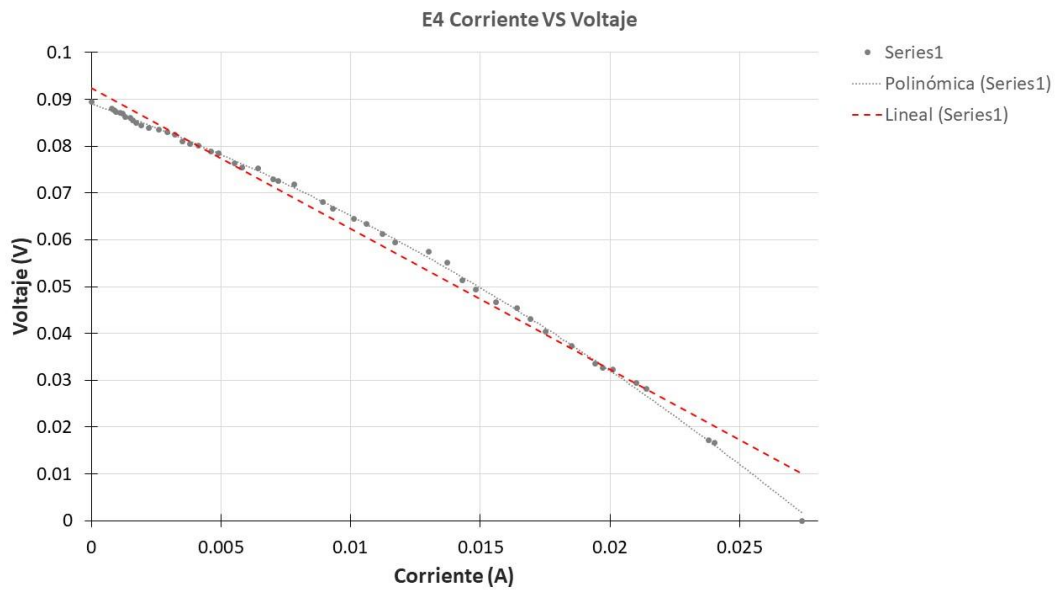
5.2.4. Experimento 4

Una vez aplicado el tratamiento con ácido acético a las membranas se llevó a cabo el Experimento 4 (E4). La Tabla 6 muestra la caracterización de E4, se observa que el V_{oc} disminuyó en comparación con los experimentos anteriores, lo mismo que la densidad de corriente. La densidad de potencia disminuyó un casi un tercio del máximo esperado (0.0757 W/m^2). La baja potencia alcanzada y la disminución en la corriente y el potencial se le atribuyen a que las mediciones fueron realizadas después del lavado con ácido acético sin reacondicionar a las membranas a la solución salina. Esto pudo haber causado que algunos residuos del ácido afectaran obstruyendo el transporte de iones o disminuyendo la concentración en la interfase de la membrana.

Tabla 6. Caracterización E4.

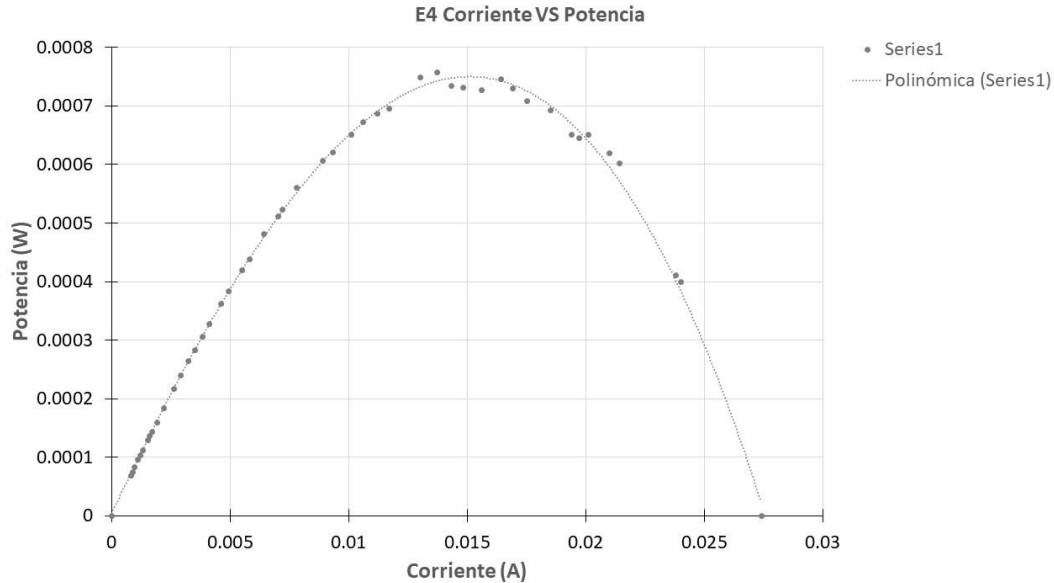
V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	R_i (Ω)	P_b (W)	Dp_{max} (W/m^2)	I_{max} (A/m^2)
0.0895	0.0274	0.3295	0.0007	0.0757	2.74

A pesar del bajo rendimiento en E4, la Gráfica 7, muestra que los valores de potencial se estabilizaron. La línea gris muestra la línea de tendencia del comportamiento no óhmico real en la celda, mientras que la línea roja es una representación de un comportamiento óhmico. De todos los experimentos, los resultados de E4 mostraron mayor similitud entre ambos comportamientos.



Gráfica 7. Curva corriente vs voltaje E4.

Como se muestra en la Gráfica 8, la distribución. La máxima potencia se alcanzó con una corriente de 0.0137 A, de acuerdo con el comportamiento teórico esperado. El comportamiento de las gráficas se estabilizó con respecto a E3, pero sin alcanzar los valores potencial, corriente y potencia obtenidos en E1 y E2.



Gráfica 8. Curva corriente vs potencia E4.

5.2.5. Experimento 5

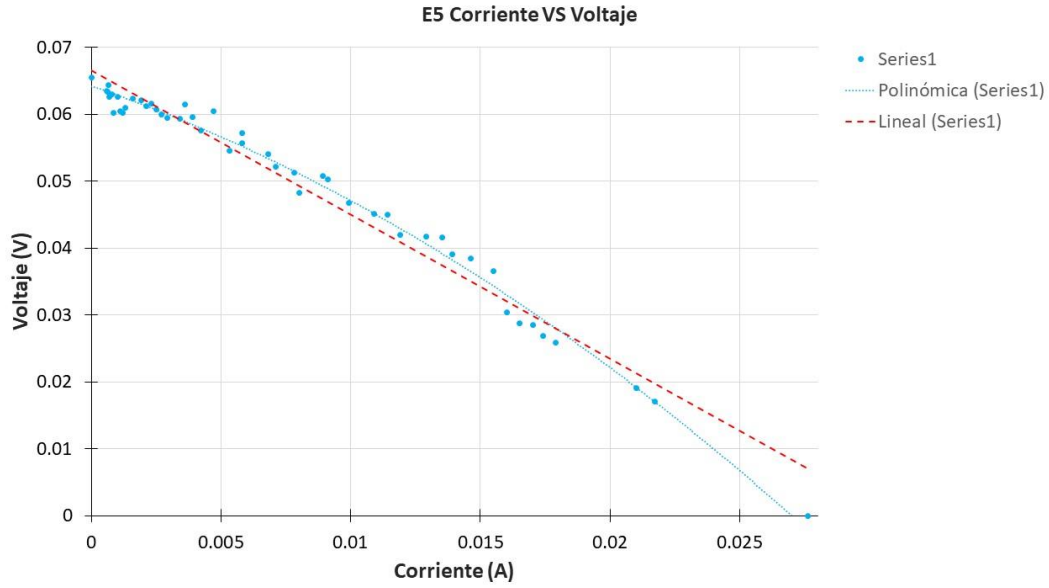
La Tabla 7 muestra la caracterización del Experimento 5 (E5). El V_{oc} es el más bajo reportado en todos los experimentos, la R_i es similar al valor obtenido en E1 y E2, sin embargo, al tener un potencial de celda más bajo de todos los experimentos, se esperaba una disminución en la corriente y la potencia generada del sistema. La pérdida en la potencia fue de un 57% respecto a la potencia obtenida en E1. Esto se atribuye a que entre los experimentos E4 y E5 pasaron más de 30 días, por lo que las membranas pudieron perder actividad o contaminarse.

Tabla 7. Caracterización E5.

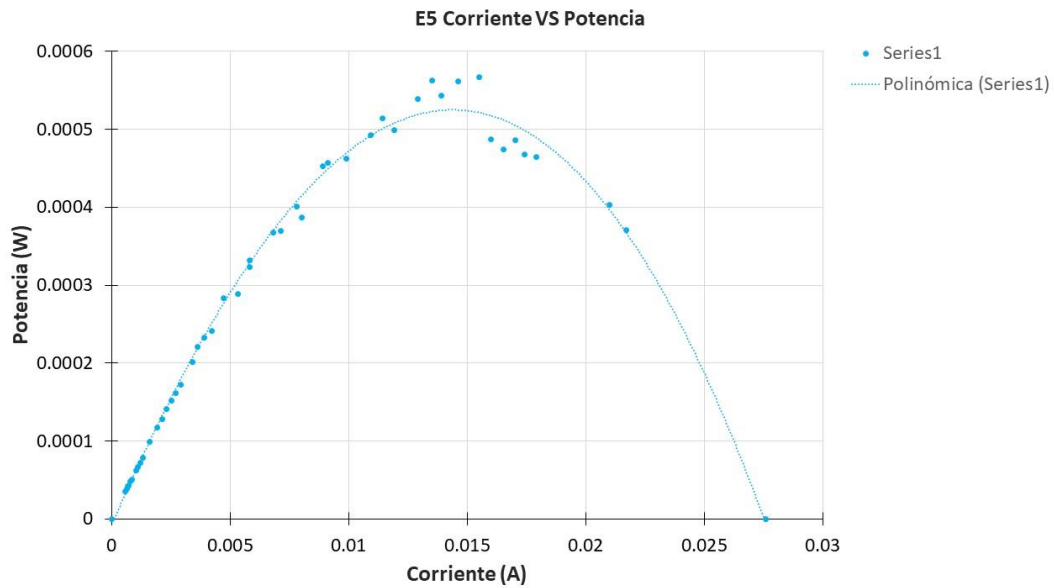
V_{oc} (V)	I_{SC} (A)	R_i (Ω)	P_b (W)	Dp_{max} (W/m ²)	I_{max} (A/m ²)
0.0656	0.0276	0.4510	0.0005	0.0567	2.76

La Gráfica 9 muestra la curva voltaje vs corriente. Las mediciones del potencial en la celda son estables. Así como en los experimentos E1, E2 y E4, el comportamiento de la recta que representa el comportamiento óhmico de la celda (línea roja), es similar al de la línea de tendencia gris que caracteriza el dispositivo.

En la Gráfica 10 se observa la curva de potencia vs corriente. Se aprecian algunas caídas de potencial en la cresta de la curva. La potencia máxima alcanzada (0.0005 W) se registró con una corriente de 0.0155 A que, a pesar de ser inferior a los valores esperados, muestra un comportamiento normal establecido por la teoría. El valor de la resistencia externa con la que se alcanzó la P_b es 1.9 Ω .



Gráfica 9. Curva corriente vs voltaje E5.



Gráfica 10. Curva corriente vs potencia E5.

Debido al bajo rendimiento de la celda en el experimento E5 de nuevo se realizó un lavado de membranas recirculando ácido acético bajo las mismas condiciones previamente descritas para el tratamiento. Luego de realizar el lavado con ácido, las membranas fueron puestas en contacto 24 horas con la solución salina de trabajo a una concentración media (aproximadamente 0.3 M).

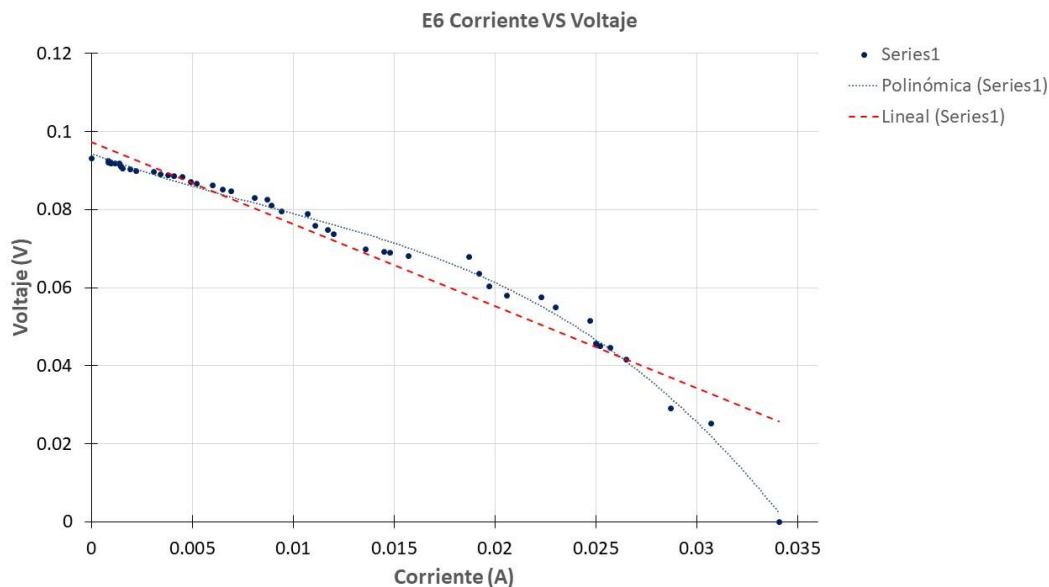
5.2.6. Experimento 6

El Experimento 6 (E6) fue la última prueba que se le hizo a la celda unitaria RED. Se utilizaron las membranas recientemente limpiadas y acondicionadas. En la Tabla 8 se muestra la caracterización del experimento E6. El valor de potencial en V_{oc} se reestableció, aumentando de 0.0656 V a 0.0933 V. La corriente en cortocircuito y la R_i son similares a las mediciones obtenidas en los experimentos E1 y E2, por lo que se espera un aumento en la potencia de la celda. La densidad de potencia obtenida es la segunda más alta de todos los experimentos. Podría atribuirse al tratamiento previo realizado en las membranas.

Tabla 8. Caracterización E6.

V_{oc} (V)	I_{SC} (A)	R_i (Ω)	P_b (W)	Dp_{max} (W/m ²)	I_{max} (A/m ²)
0.0933	0.0341	0.4472	0.0012	0.1286	3.41

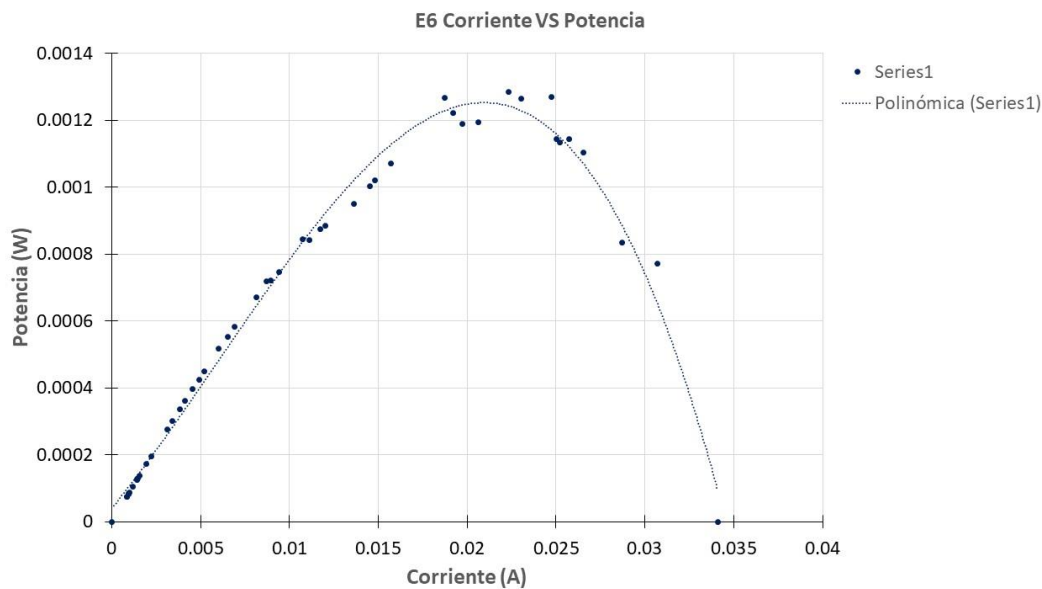
En la Gráfica 11 se muestra el comportamiento de la curva corriente vs voltaje del experimento E6. Se observa una similitud en la forma de la línea de tendencia azul, con las líneas homólogas de los experimentos E1, E2 y E4. Esto se debe a un restablecimiento del potencial en la celda. La recta roja representa el comportamiento ideal óhmico de la celda, se observa una desviación más notoria entre las dos tendencias conforme aumenta la corriente en el sistema.



Gráfica 11. Curva corriente vs voltaje E6.

Como lo muestra la Gráfica 12, la línea de tendencia es la curva característica de la potencia vs corriente del experimento E6. La corriente en la que se alcanzó el valor de potencia máximo es de 0.0223 A, que corresponde aproximadamente a la mitad de la curva. El valor de resistencia

externa con la que se alcanzó la P_b es 2.1Ω . Las variaciones de potencial con forme se aproxima el punto máximo de la curva perduran a pesar de los experimentos, esto puede deberse al error de las pequeñas contribuciones óhmicas que tienen las resistencias externas.

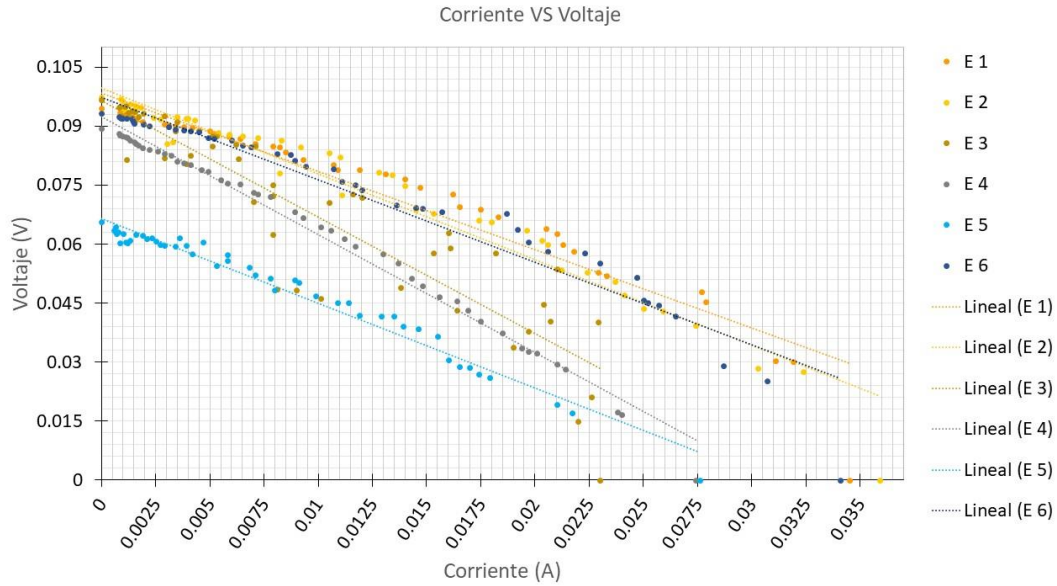


Gráfica 12. Curva corriente vs potencia E6.

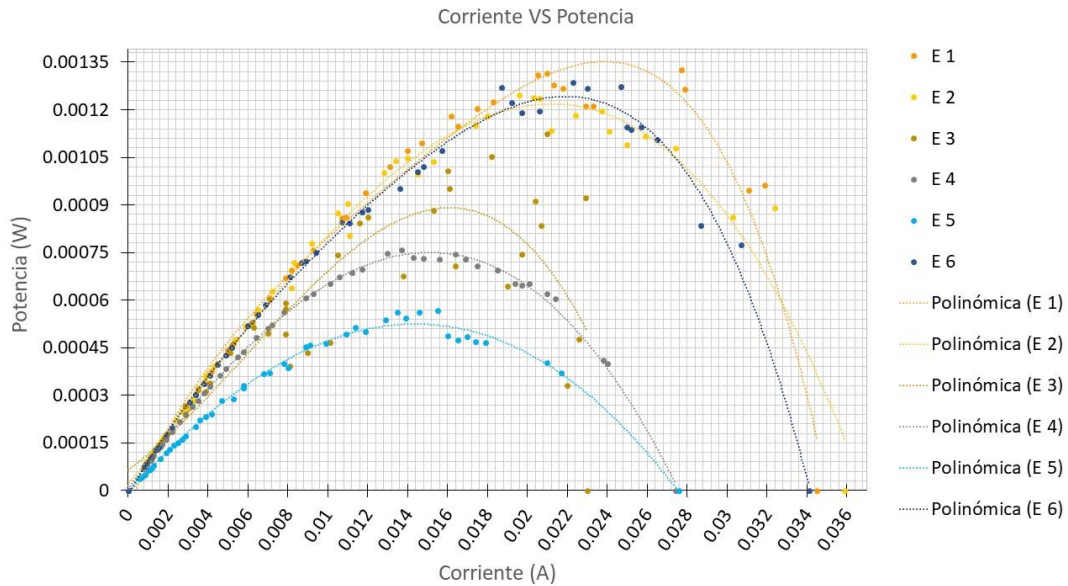
5.2.7. Comparaciones

Una vez obtenidas todas las mediciones de potencial y corriente para cada resistencia que caracterizan el desempeño de una celda RED; se compararon los datos a lo largo de toda la serie de experimentos. En la Gráfica 14 se muestran los experimentos E1-E6 graficados junto con una línea de tendencia de comportamiento lineal. A pesar de las variaciones en los valores de potencial y corriente, es posible detectar una tendencia clara en el comportamiento de la celda.

Los valores de potencial y corriente más altos registrados fue en el experimento E2 con 0.0973 V y 0.0359 A respectivamente, mientras que los valores más bajos registrados ocurrieron en el experimento E5 con un potencial de celda de 0.0656 V y una corriente de cortocircuito de 0.0276 A. La R_i más alta calculada, fue en el experimento E1 con 0.4657Ω y la más baja fue en el experimento E3, con 0.2809Ω .



Gráfica 13. Comparación de curvas corriente vs voltaje.



Gráfica 14. Comparación de curvas corriente vs potencia.

El Gráfico 15 muestra la curva característica de potencia vs corriente de todos los experimentos. La mayoría de los experimentos mostraron un comportamiento esperado, con excepción de E3, a pesar de los sobrepotenciales, E3 tiene mayor potencia bruta que los experimentos E4 y E5. Las líneas de tendencia de los experimentos E1, E2 y E6 muestran valores de potencia y corriente que son similares entre sí, de la misma forma lo son los resultados de los experimentos E3, E4 y E5. La potencia máxima alcanzada fue en el experimento E1 con 0.0013 W, mientras que la menor potencia fue registrada en el experimento E5, con 0.0005 W.

5.3. Conclusiones

En esta tesis se demostró que es posible optimizar una celda RED modificando adecuadamente sus componentes, entendiendo por modificación adecuada al cambio de geometría y/o materiales en las placas terminales o en los espaciadores, de forma tal, que se promueva un flujo uniforme dentro de los compartimentos internos de la celda, minimizando al máximo la resistencia interna del dispositivo. Se realizaron los experimentos que muestran la similitud en la tendencia de los datos medidos, tanto para las curvas de potencial vs corriente como para la curva característica de la potencia bruta generadas por el dispositivo. Por lo que se hace evidente que se optimizó la celda.

En particular, en este trabajo de tesis, la optimización de la celda se llevó a cabo sustituyendo las IEMS por unas de mejor calidad (menor resistencia y mayor intercambio iónico), modificando el material y la geometría de los espaciadores para prevenir el factor de obstrucción y las caídas de presión en el sistema, modificando la superficie de los electrodos con un óxido metálico y la distribución del flujo a través de las placas terminales. Esto permitió obtener una mayor potencia de salida que pasó de $15 \mu\text{W}$, con el dispositivo anterior, a un máximo de 0.0013 W . Además, se obtuvieron resultados reproducibles y hacer experimentos por periodos de tiempo más largos, lo que será importante para estudiar los efectos del ensuciamiento por la deposición de sales en la membrana y su influencia con el potencial.

La caracterización de una celda RED es indispensable para continuar con el escalamiento de la tecnología. Los proyectos donde se destinan grandes recursos económicos para construir plantas piloto tienen perfectamente caracterizada su celda unitaria bajo diferentes condiciones. La caracterización de la celda brinda una idea de las posibles aplicaciones que el dispositivo RED pueda desempeñar, ya sea desalar agua, generar energía o recuperar minerales.

Es importante señalar, que la optimización de las celdas RED, debe entenderse como un proceso constante, en el cual, deben ser adaptadas según su aplicación y seguir un diseño comercial estándar. La metodología de trabajo enfocada al mejoramiento de un dispositivo RED mediante el estudio de la geometría y el diseño puede ser aplicada a para futuros diseños de celda u otras aplicaciones de este donde se pueda utilizar la tecnología de membranas.

6. Futuras líneas de investigación

El gradiente salino es una forma novedosa de obtener energía que no genera gases de efecto invernadero y que podría, en un futuro, servir para la generación de energía a gran escala. Esta forma de generar energía se encuentra en vías de desarrollo, por lo tanto, es imperativo el avance en la investigación de nuevos materiales, tanto para membranas o para recubrimientos en electrodos. Los avances en la ingeniería de materiales han logrado crear membranas de nanotubos de boro que pueden aumentar la potencia máxima de los dispositivos.

La implementación de tecnología de gradiente salino a los nuevos procesos industriales debe de satisfacer las exigencias de la recién llamada economía circular, que busca disminuir los residuos del proceso al máximo. Conforme la tecnología de gradiente salino avance, podría adaptarse a los procesos ya existentes como la generación de sal de mesa o en plantas desaladoras o en la agricultura (sistemas híbridos).

En particular, México es un país cuya actividad minera y petrolera requiere de sistemas especializados en tratamiento de agua que sean capaces de revalorizar los enormes efluentes producto de las actividades industriales. En los cuales los dispositivos RED podrían adaptarse para ayudar a mejorar la calidad de estas aguas, al mismo tiempo que se genera un excedente de energía.

Desde el punto de vista legal, no existe aún una regulación que se encargue de revisar la generación de energía utilizando los gradientes salinos, dicha regulación deberá tomar en cuenta los cuidados ambientales pertinentes. Por último, las perspectivas de este trabajo se encaminan a la mejora constante de la celda, con el fin de alcanzar un diseño que permita aprovechar al máximo las condiciones generadas en el laboratorio, para plantear las bases para su aplicación a mayor escala.

7. Bibliografía

- Altıok, E., Kaya, T. Z., Güler, E., Kabay, N., & Bryjak, M. (2021). Performance of reverse electrodialysis system for salinity gradient energy generation by using a commercial ion exchange membrane pair with homogeneous bulk structure. *Water (Switzerland)*, 13(6). <https://doi.org/10.3390/w13060814>
- Arenas, L. F., Walsh, F. C., & de León, C. P. (2015). 3D-Printing of Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Rapid Prototype Laboratory Cell. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4(4), P3080–P3085. <https://doi.org/10.1149/2.0141504jss>
- Brauns, E. (2008). Towards a worldwide sustainable and simultaneous large-scale production of renewable energy and potable water through salinity gradient power by combining reversed electrodialysis and solar power? *Desalination*, 219(1–3), 312–323. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.04.056>
- Brauns, E. (2009). Salinity gradient power by reverse electrodialysis: effect of model parameters on electrical power output. *Desalination*, 237(1–3), 378–391. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.10.003>
- Broglioli, D., Zhao, R., & Biesheuvel, P. M. (2011). A prototype cell for extracting energy from a water salinity difference by means of double layer expansion in nanoporous carbon electrodes. *Energy and Environmental Science*, 4(3), 772–777. <https://doi.org/10.1039/c0ee00524j>
- Broglioli, D. (2009). Extracting renewable energy from a salinity difference using a capacitor. *Physical Review Letters*, 103(5), 31–34. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.058501>
- Cath, T. Y., Childress, A. E., & Elimelech, M. (2006). Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 70–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.048>
- Cemie-océano. (2017). *CEMIE-Océano. Boletín de difusión de las actividades del Centro Mexicano de Innovación en Energía Océano (Vol. 2)*.
- CEMIE. (2018). Integración a la red eléctrica y almacenamiento de energía, 1–15.
- Cervantes-Alcalá, R., & Miranda-Hernández, M. (2018). Flow distribution and mass transport analysis in cell geometries for redox flow batteries through computational fluid dynamics. *Journal of Applied Electrochemistry*, 48(11), 1243–1254. <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1246-7>
- Chen, M., Mei, Y., Yu, Y., Zeng, R. J., Zhang, F., Zhou, S., & Tang, C. Y. (2018). An internal-integrated RED/ED system for energy-saving seawater desalination: A model study. *Energy*, 170, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.111>
- Cipollina, A., & Micale, G. (2016). *Sustainable Energy from Salinity Gradients. Sustainable Energy from Salinity Gradients*. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03709-4>
- Circular Processing of Seawater Brines from Saltworks for Recovery of Valuable Raw Materials - SEArcular Mine. (n.d.). Retrieved December 9, 2021, from <https://searcularmine.eu/>
- De la Cruz, Z. (2020). *APROVECHAMIENTO DEL POTENCIAL ENERGÉTICO DE GRADIENTE SALINO CON*

ELECTRODIÁLISIS INVERSA.

- De la Cruz, Z., Alejandro, M. F., Jonathan, H. H., Sandoval, E., Baldwin, M., Gerardo, E., & Rodolfo, S. C. (2019). Modelado hidrodinámico de una celda de electrodiálisis inversa para la generación de energía por gradiente salino., (Figura 1), 4–9.
- Dévora-Isiordia, G. E., González-Enríquez, R., & Saldivar, J. (2009). Diseño de procesos de desalinización de aguas subterráneas salobres mediante simulación química de electrodiálisis reversible, con propósitos de consumo humano. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 5(1), 31–41. Retrieved from <https://www.itson.mx/publicaciones/rlrn/Documents/v5-n1-4-diseno-de-procesos-de-desalinizacion-de-aguas-subterraneeas-salobres-mediante-simulacion-quimica.pdf>
- Długołecki, P., Dabrowska, J., Nijmeijer, K., & Wessling, M. (2010). Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodiálisis. *Journal of Membrane Science*, 347(1–2), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.011>
- Długołecki, P., Gambier, A., Nijmeijer, K., & Wessling, M. (2009). Practical potential of reverse electrodiálisis as process for sustainable energy generation. *Environmental Science and Technology*, 43(17), 6888–6894. <https://doi.org/10.1021/es9009635>
- Długołecki, P., Nijmeijer, K., Metz, S., & Wessling, M. (2008). Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *Journal of Membrane Science*, 319(1–2), 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.037>
- Femmer, T., Kuehne, A. J. C., & Wessling, M. (2014). Print your own membrane: Direct rapid prototyping of polydimethylsiloxane. *Lab on a Chip*, 14(15), 2610–2613. <https://doi.org/10.1039/c4lc00320a>
- Galama, A. H., Vermaas, D. A., Veerman, J., Saakes, M., Rijnaarts, H. H. M., Post, J. W., & Nijmeijer, K. (2014). Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 467, 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.046>
- Güler, E., Elizen, R., Vermaas, D. A., Saakes, M., & Nijmeijer, K. (2013). Performance-determining membrane properties in reverse electrodiálisis. *Journal of Membrane Science*, 446, 266–276. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.045>
- Gurreri, L., Santoro, F., Battaglia, G., Cipollina, A., Tamburini, A., Micale, G., ... Ed, S. (2016). Investigation of Reverse ElectroDialysis Units by Multi-Physical Modelling. *COMSOL Conference*, (Diid).
- Gurreri, L., Tamburini, A., Cipollina, A., Micale, G., & Ciofalo, M. (2014). CFD prediction of concentration polarization phenomena in spacer-filled channels for reverse electrodiálisis. *Journal of Membrane Science*, 468, 133–148. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.058>
- Halliday, D., Resnick, R., & Kenneth, K. (1999). *Física Volumen II*.
- He, Z., Gao, X., Zhang, Y., Wang, Y., & Wang, J. (2016). Revised spacer design to improve hydrodynamics and anti-fouling behavior in reverse electrodiálisis processes. *Desalination and Water Treatment*, 57(58), 28176–28186. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1186569>
- Hernández, J. I., De la Cruz, Z., Martínez, A., Sandoval, E., Baldwin Edgar Gerardo, M., & Casarín

- Rodolfo, S. (2019). "Diseño y desarrollo de una plataforma experimental para obtención de energía mediante gradiente salino."
- Houser, J., Pezeshki, A., Clement, J. T., Aaron, D., & Mench, M. M. (2017). Architecture for improved mass transport and system performance in redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 351, 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.083>
- Jande, Y. A. C., & Kim, W.-S. (2014). Simultaneous Production of Freshwater and Energy from Saline Water using Hybrid Capacitive Deionization-Reverse Electrodialysis. *International Journal of Research in Chemical, Metallurgical and Civil Engg.*, 1(1), 35–40.
- Kim, Y. C., & Elimelech, M. (2013). Potential of osmotic power generation by pressure retarded osmosis using seawater as feed solution: Analysis and experiments. *Journal of Membrane Science*, 429, 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.039>
- Kurihara, M., & Hanakawa, M. (2013). Mega-ton Water System: Japanese national research and development project on seawater desalination and wastewater reclamation. *Desalination*, 308, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.038>
- Lacey, R. E. (1980). Energy by reverse electrodialysis. *Ocean Engineering*. [https://doi.org/10.1016/0029-8018\(80\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0029-8018(80)90030-X)
- Laxman, K., Myint, M. T. Z., Al Abri, M., Sathe, P., Dobretsov, S., & Dutta, J. (2015). Desalination and disinfection of inland brackish ground water in a capacitive deionization cell using nanoporous activated carbon cloth electrodes. *Desalination*, 362, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.010>
- Leyva-Díaz, J. C., Martín-Pascual, J., & Poyatos, J. M. (2017). Moving bed biofilm reactor to treat wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(4), 881–910. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1169-y>
- Loeb, S. (1975). Osmotic power plants. *Science*, 189(4203), 654. <https://doi.org/10.1126/science.189.4203.654>
- Loeb, S. (2001). One hundred and thirty benign and renewable megawatts from Great Salt Lake? The possibilities of hydroelectric power by pressure-retarded osmosis. *Desalination*, 141(1), 85–91. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00392-7](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00392-7)
- Logan, B. E., & Elimelech, M. (2012). Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature*, 488(7411), 313–319. <https://doi.org/10.1038/nature11477>
- Luque Di Salvo, J., Cosenza, A., Tamburini, A., Micale, G., & Cipollina, A. (2018). Long-run operation of a reverse electrodialysis system fed with wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 217, 871–887. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.110>
- Malaspina, U. (2004). Optimización matemática, 43–48.
- Mani, K. N. (1991). Electrodialysis water splitting technology. *Journal of Membrane Science*, 58(2), 117–138. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82450-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82450-3)
- Mantia, F. La, Pasta, M., Deshazer, H. D., Logan, B. E., & Cui, Y. (2011). Batteries for Efficient Energy Extraction from a Water Salinity Difference. *Nano*, 11(4), 1810–1813. <https://doi.org/10.1021/nl200500s>

- Mei, Y., & Tang, C. Y. (2018). Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination*, 425(October 2017), 156–174. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.021>
- Moya, A. A. (2017). Numerical simulation of ionic transport processes through bilayer ion-exchange membranes in reverse electrodialysis stacks. *Journal of Membrane Science*, 524(October 2016), 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.051>
- Noack, J., Roznyatovskaya, N., Herr, T., & Fischer, P. (2015). The Chemistry of Redox-Flow Batteries. *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(34), 9776–9809. <https://doi.org/10.1002/anie.201410823>
- Norman, R. S. (1974). Water Salination : A Source of Energy Author (s): Richard S . Norman
Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL :
<http://www.jstor.org/stable/1739781> digitize , preserve and extend access to Science. *Science*, 186(4161), 350–352.
- Ortiz, M. (2018). *Evaluación de la eficiencia de la técnica RED para la generación de energía*. UNAM.
- Pattle, R. E. (1954). Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile [19]. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/174660a0>
- Pawlowski, S., Crespo, J. G., & Velizarov, S. (2014). Pressure drop in reverse electrodialysis: Experimental and modeling studies for stacks with variable number of cell pairs. *Journal of Membrane Science*, 462, 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.020>
- Post, J. W. (2009). *Blue Energy: electricity production from salinity gradients by reverse electrodialysis*. *Environmental Technology*.
- Post, J. W., Hamelers, H. V. M., & Buisman, C. J. N. (2008). Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system. *Environmental Science and Technology*, 42(15), 5785–5790. <https://doi.org/10.1021/es8004317>
- Post, J. W., Veerman, J., Hamelers, H. V. M., Euverink, G. J. W., Metz, S. J., Nymeijer, K., & Buisman, C. J. N. (2007). Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 288(1–2), 218–230. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.018>
- REDstack Blue Energy Home. (n.d.). Retrieved December 7, 2021, from <https://redstack.nl/en/>
- SaltPower. (n.d.). Retrieved December 7, 2021, from <http://www.saltpower.net/>
- Sandoval, E. (2018). *Modelo numérico para el cálculo del potencial teórico de un prototipo de generación de energía por gradiente salino*.
- Scialdone, O., Albanese, A., D'Angelo, A., Galia, A., & Guarisco, C. (2013). Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10-50 cell pairs. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 704, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.001>
- Scialdone, O., Guarisco, C., Grispo, S., Angelo, A. D., & Galia, A. (2012). Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part I: Iron redox couples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 681, 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.05.017>

- Simoncelli, M., Ganfoud, N., Sene, A., Haefele, M., Daffos, B., Taberna, P. L., ... Rotenberg, B. (2018). Blue Energy and Desalination with Nanoporous Carbon Electrodes: Capacitance from Molecular Simulations to Continuous Models. *Physical Review X*, 8(2), 21024. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.021024>
- Strathmann, H. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264(3), 268–288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
- Strathmann, Heiner. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, 264(3), 268–288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
- Sweetch Energy – A Game-Changing Technology to Energize The World. (n.d.). Retrieved December 9, 2021, from <https://sweetch.energy/>
- Tanaka, Y. (2017). Electric power generation with reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science and Research*, 3(2), 109–117. <https://doi.org/10.22079/jmsr.2016.22128>
- Technologies, H., In, P., To, R., Energy, T. H. E., & Of, S. A. C. T. (2012). Report to congress on the potential environmental effects of marine and hydrokinetic energy technologies. *Ocean Energy: Technologies and Potential Environmental Effects*, 633(December), 59–166.
- Tedesco, M., Scalici, C., Vaccari, D., Cipollina, A., Tamburini, A., & Micale, G. (2016). Performance of the first reverse electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines. *Journal of Membrane Science*, 500(February), 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.057>
- Tedesco, Michele, Cipollina, A., Tamburini, A., Bogle, I. D. L., & Micale, G. (2015). A simulation tool for analysis and design of reverse electrodialysis using concentrated brines. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 441–456. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.05.009>
- Tedesco, Michele, Mazzola, P., Tamburini, A., Micale, G., Bogle, I. D. L., Papapetrou, M., & Cipollina, A. (2014). Analysis and simulation of scale-up potentials in reverse electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*, 55(12), 3391–3403. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.947781>
- Trasatti, S. (1995). Surface science and electrochemistry: concepts and problems. *Surface Science*, 335(C), 1–9. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00446-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00446-7)
- Tufa, R. A., Pawlowski, S., Veerman, J., Bouzek, K., Fontananova, E., di Profio, G., ... Curcio, E. (2018). Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. *Applied Energy*, 225(March), 290–331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.111>
- Van Egmond, W. J., Saakes, M., Porada, S., Meuwissen, T., Buisman, C. J. N., & Hamelers, H. V. M. (2016). The concentration gradient flow battery as electricity storage system: Technology potential and energy dissipation. *Journal of Power Sources*, 325, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.130>
- Veerman, J. (2010). *Reverse electrodialysis design and optimization by modeling and experimentation*.
- Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J., & Harmsen, G. J. (2009). Reverse electrodialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water. *Journal of Membrane Science*, 327(1–2), 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.015>

- Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J., & Harmsen, G. J. (2010a). Electrical power from sea and river water by reverse electrodialysis: A first step from the laboratory to a real power plant. *Environmental Science and Technology*, 44(23), 9207–9212. <https://doi.org/10.1021/es1009345>
- Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J., & Harmsen, G. J. (2010b). Reverse electrodialysis: evaluation of suitable electrode systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(8), 1461–1474. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0124-8>
- Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J., & Harmsen, G. J. (2011). Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 256–268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.071>
- Vermaas, D. A. (2014). *Energy generation from mixing salt water and fresh water*.
- Vermaas, D. A., Guler, E., Saakes, M., & Nijmeijer, K. (2012). Theoretical power density from salinity gradients using reverse electrodialysis. *Energy Procedia*, 20, 170–184. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.03.018>
- Vermaas, D. A., Saakes, M., & Nijmeijer, K. (2011). Power generation using profiled membranes in reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 385–386(1), 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.043>
- Vermaas, D. A., Veerman, J., Yip, N. Y., Elimelech, M., Saakes, M., & Nijmeijer, K. (2013). High efficiency in energy generation from salinity gradients with reverse electrodialysis. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1(10), 1295–1302. <https://doi.org/10.1021/sc400150w>
- Vigo, F., & Uliana, C. (1986). Suitability of reverse osmosis membranes for energy recovery by submarine osmotic power plants. *Desalination*, 60(1), 45–57. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(86\)80004-2](https://doi.org/10.1016/0011-9164(86)80004-2)
- Volfkovich, Y. M., Rychagov, Y., Mikhailin, Kardash, Kononenko, N., Ainetdinov, D. V., ... Sosenkin, V. (2018). Capacitive deionization of water using mosaic membrane. *Desalination*, 426(October 2017), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.035>
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L., & Yang, Z. (2013). Recent progress in redox flow battery research and development. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 970–986. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200694>
- Weinstein, J. N., & Leitz, F. B. (1976). Electric power from differences in salinity: The dialytic battery. *Science*, 191(4227), 557–559. <https://doi.org/10.1126/science.191.4227.557>
- Zhu, X., Yang, W., Hatzell, M. C., & Logan, B. E. (2014). Energy recovery from solutions with different salinities based on swelling and shrinking of hydrogels. *Environmental Science and Technology*, 48(12), 7157–7163. <https://doi.org/10.1021/es500909q>