



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

**“Caracterización de una celda de electrodiálisis y
aplicación de pulsos galvanostáticos con membrana
bipolar para el aprovechamiento en el almacenamiento
de energía”**

TESIS:

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

PRESENTA:

ALEJANDRA LAUREANO ABARCA

| Asesora: Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE TITULACIÓN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: DRA. MARÍA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO
Jefa del Departamento de Titulación
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el Trabajo de Tesis y examen profesional.

Caracterización de una celda de electrodiálisis y aplicación de pulsos galvanostáticos con membrana bipolar para el aprovechamiento en el almacenamiento de energía.

Que presenta la pasante: Alejandra Laureano Abarca
Con número de cuenta: 416084920 para obtener el título de: Licenciada en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 22 de Febrero de 2022.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M. C. Ruth Martínez Resendiz	
VOCAL	M.F.Q. Graciela Martínez Cruz	
SECRETARIO	Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez	
1er. SUPLENTE	M.C. Ana María Sixto Berrocal	
2do. SUPLENTE	M.E. Lilia Hernández Morales	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional

MCVR/cga*

AGRADECIMIENTOS

Investigación realizada gracias al fondo sectorial CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética (292862), Desarrollo de Tecnologías de almacenamiento de energía de bajo costo: baterías de flujo celdas de combustible alcalinas. Agradezco el apoyo recibido.

Se agradece al Programa Interno de Apoyo para Proyectos de Investigación PIAPI2045.

Agradezco a mi asesora de tesis la Dra. Francisca Alicia Rodríguez Pérez, por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto bajo su dirección y por todo lo aprendido, gracias a la dedicación y tiempo proporcionado durante este complicado proceso.

A los integrantes del jurado por sus valiosos comentarios y las aportaciones brindadas en la revisión de mi trabajo de investigación.

Este trabajo de investigación es también resultado del reconocimiento y del apoyo insustituible que me ofrecen las personas que me estiman, los cuales me dieron la fortaleza e impulso para permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional.

Gracias a mis padres Adulfa y Hermenegildo, por el cariño y apoyo incondicional, porque con sus enseñanzas me dieron la oportunidad de crecer como persona, gracias por todos los sacrificios y las horas de desvelo acompañándome para hacer posible este proyecto.

A Jonathan y Carmen por compartí una infancia feliz a mi lado, que guardo en el recuerdo. Por el apoyo brindado a lo largo de esta etapa de mi vida y sus múltiples palabras de aliento.

Gracias a mis amigos, que siempre me han prestado un gran apoyo moral y humano, necesarios en los momentos difíciles de este trabajo, por su ayuda y amistad incondicional durante mis horas de experimentación.

Pero, sobre todo, gracias a Ernesto y a Dana, por su paciencia, comprensión y solidaridad con este proyecto, por el tiempo que me han concedido, un tiempo robado de a la familia. Sin su apoyo este trabajo nunca se habría escrito y, por eso, este trabajo es también el suyo.

A todos, muchas gracias.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
Índice de figuras.....	6
Glosario de términos.....	8
Nomenclatura.....	8
Índice de tablas.....	9
RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	11
• OBJETIVO GENERAL.....	12
• OBJETIVOS PARTICULARES.....	12
CAPÍTULO 1.....	13
1.-Aspectos generales	13
CAPÍTULO 2.....	14
2.-Antecedentes.....	14
2.1.-Principales fuentes de energía eléctrica.....	14
2.1.1.-Marco legal para la generación de energía eléctrica.....	15
2.2.-Primeros estudios de electrodiálisis.....	15
CAPÍTULO 3.....	17
3.-Teoría básica para el proceso de electrodiálisis	17
3.1.-Electrodiálisis	17
3.1.1.-Celdas de electrodiálisis (ED)	17
3.1.2.- Celdas de electrodiálisis inversa (EDR)	19
3.1.2.1-Principales componentes de una celda de electrodiálisis inversa.....	19
3.2.-Membrana de intercambio iónico.....	20
3.2.1.- Membrana de intercambio catiónico	21
3.2.2-Membrana de intercambio aniónico	21
3.2.3.-Membrana bipolar.....	22
3.3.-Tipos de espaciadores	23
CAPÍTULO 4.....	24
4.-DTR's (Distribución de tiempos de residencia).....	24
4.1.-Distribución de tiempos de residencia (DTR).....	24

4.1.1.-Distribución de tiempos de residencia en celdas.....	24
4.1.2.-Coeficiente de dispersión (D)	26
4.1.3.- Experimento de caracterización de celdas con análisis de DTR´s	27
4.2.-Metodología experimental	29
4.2.1.-DTR´s con celda de electrodiálisis FUMATECH.....	29
4.2.2.-DTR´s (Distribución de tiempos de residencia) visualización en celda de acrílico	31
4.3.-Análisis de resultados para los experimentos en celda comercial Fumatech	33
4.4. Análisis de resultados para visualización de DTR´s con celda de acrílico	37
CAPÍTULO 5.....	38
5.-Caídas de presión.....	38
5.1.-Importancia de las caídas de presión en celdas de electrodiálisis.....	38
5.1.1.- Caídas de presión	38
5.1.2.- Caídas de presión en celdas de electrodiálisis	38
5.1.3.-Estudios previos de caídas de presión.....	40
5.2.-Metodología experimental	43
5.3.-Análisis de resultados.....	44
CAPÍTULO 6.....	46
6.-Pulsos galvanostáticos con membrana bipolar	46
6.1. Principios de las cargas y descargas en las celdas de electrodiálisis inversa	46
6.2.- Estudios de carga-descarga con membrana bipolar a diferentes concentraciones.....	47
6.3.-Metodología experimental	49
6.4.-Análisis de resultados.....	51
6.4.1.- Arreglo del sistema en la celda de electrodiálisis inversa con membrana bipolar ...	51
6.4.2.- Sistemas de pares redox en las pruebas experimentales.....	52
6.4.3.- Cargas y descargas de la celda de electrodiálisis con membrana bipolar.	55
6.4.3.1.-Ciclos de carga y descarga con electrodos de acero inoxidable.....	55
6.4.3.2.-Ciclos de carga y descarga con electrodos de Ti/Pt.....	59
CAPÍTULO 7.....	63
7.-Pruebas galvanostáticas con membrana catiónica y aniónica	63
7.1.-Diseños de pruebas de carga-descarga con dos tipos de membranas.....	63
7.1.1.- Eficiencia de energía en RED con arreglo de MA y MC.....	65
7.2.-Metodología experimental	66
7.3.-Análisis y resultados del arreglo con membrana catiónica y aniónica.....	67

7.4.- Ciclos de carga y descarga con electrodos de Ti/Pt.....	69
CONCLUSIONES.....	76
RECOMENDACIONES PARA FUTURAS EXPERIMENTACIONES	78
REFERENCIAS	79
ANEXO 1	81
ANEXO 2	83

Índice de figuras

<i>Figura 1. Esquema de electrodiálisis simple, con solución concentrada y diluida. Elaborado por el autor.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2. Esquema de una membrana Catiónica. Elaborada por el autor.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3. Esquema de una membrana Aniónica. Elaborada por el autor.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 4. Esquema de una membrana Bipolar y la disociación de agua en la interfaz. Elaborada por el autor.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 5. Tipos de espaciadores. Elaborada por el autor.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 6. Dos extremos del estado de agregación de un fluido. Adaptada de [9].</i>	<i>24</i>
<i>Figura 7. El mezclado inmediato o retardado afecta directamente el comportamiento de la celda. En a) se lleva a cabo la mezcla a la entrada, por lo que A y B tienen tiempo suficiente para que el fenómeno de transferencia de iones se lleve a cabo, b) flujos separados paralelos de A y B, por lo que no reacciona en la entrada de la celda y en c) la mezcla ocurre únicamente a la salida, por lo tanto, no hay tiempo para que el proceso se lleve a cabo. Adaptada de [9].</i>	<i>25</i>
<i>Figura 8. Ajuste de datos experimentales a partir de los modelos de DTR de Levenspiel y Wolf-Resnick [10].</i>	<i>28</i>
<i>Figura 9. Celda de electrodiálisis comercial Fumatech, adaptada como celda de electrodiálisis inversa. Adaptada de [11].</i>	<i>31</i>
<i>Figura 10. Ángulo de distribución del flujo en las DTR's de visualización. Elaborado por el autor.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 11. Comportamiento de F en función del tiempo adimensional a diferentes flujos volumétricos, mostrados dentro de la figura.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 12. Comportamiento de las curvas de respuesta E con rastreador negro de eriocromo a cuatro diferentes flujos.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 13. Fotogramas de video tomadas durante la experimentación a la entrada del trazador en una celda de acrílico a un flujo volumétrico de 10 gal h⁻¹ [12].</i>	<i>37</i>
<i>Figura 14. Imágenes obtenidas con el microscopio de barrido (SEM, aumento:75x), a) Espaciadores normales, b) Espaciadores retorcidos. Adaptada de [13].</i>	<i>39</i>
<i>Figura 15. Diferentes tipos de espaciadores de red: a) con filamentos cruzados superpuestos a 90°, b) con filamentos cruzados superpuestos a 60/120°, c) extruidos con filamentos cruzados a 60/120°, d) extruidos con forma irregular de filamentos, e) con filamentos cruzados tejidos a 90°, f) con filamentos cruzados tejidos a 90°, pero de mayor grosor que el e) [13].</i>	<i>40</i>
<i>Figura 16. Representación esquemática de la geometría del arreglo de celdas de RED estudiada [13].</i>	<i>41</i>
<i>Figura 17. Caídas de presión en un arreglo de 1-6 pares de celdas de electrodiálisis inversa en función del flujo volumétrico (Q) a la entrada del arreglo de celdas, a) y b). Caídas de presión en función de la velocidad lineal dentro del compartimento, (Uch), c) y d) [15].</i>	<i>42</i>
<i>Figura 18. Sistema de medición para caídas de presión con manómetro de Hg. Elaborado por el autor.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 19. Caída de presión a diferentes flujos volumétrico con 3 celdas unitarias.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 20. Imagen obtenida con un microscopio óptico (microscopio monocular biológico). Se muestra el ángulo 90° de los promotores de turbulencia utilizados en los espaciadores.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 21. Esquema del principio operativo de la neutralización de una batería de flujo basada en la electrodiálisis con membrana bipolar. Se muestran los principales flujos de las diferentes especies durante la carga (parte inferior) y descarga (parte superior) con una unidad de celda repetida de la pila y se indican las respectivas reacciones de los electrodos [1].</i>	<i>47</i>
<i>Figura 22. Curvas de carga y descarga de la membrana bipolar para tres concentraciones diferentes de HCl y NaOH, determinadas a 25°C y 0.1 Mpa [1].</i>	<i>49</i>

Figura 23. Esquema de la celda de electrodiálisis con membrana bipolar, adaptado para un sistema de electrodiálisis inversa. Se colocaron tres celdas unitarias compuestas por una membrana catiónica (MC), membrana aniónica (MA) y una membrana bipolar (BP) [elaborado por el autor].	51
Figura 24. Esquema del sistema de alimentación de las soluciones [Elaborado por el autor].	52
Figura 25. Pruebas de carga-descarga con $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, electrolito soporte Na_2SO_4 .	55
Figura 26. Curvas de pH y conductividad normalizada para los pares redox de $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.	56
Figura 27. Pruebas de carga-descarga con par redox $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, electrolito soporte NaCl .	57
Figura 28. Curvas de pH y conductividad normalizada, pruebas con par redox $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, electrolito soporte NaCl .	58
Figura 29. Pruebas de carga y descarga con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, con electrodos de Ti/Pt .	59
Figura 30. Curvas de pH y conductividad normalizada para las pruebas con par redox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, electrodos de Ti/Pt .	60
Figura 31. Pruebas de carga y descarga con NaNO_3 , con electrodos de Ti/Pt .	61
Figura 32. Curvas de pH y conductividad normalizada con solución NaNO_3 , electrodos Ti/Pt .	62
Figura 33. Representación esquemática de una RED unitaria [17].	64
Figura 34. Eficiencia de energía en función de la relación externa de resistencia /interna para cada escenario examinado [17].	65
Figura 35. Esquema de electrodiálisis con arreglo de membrana de intercambio catiónico y membrana de intercambio aniónico [Elaborado por el autor].	67
Figura 36. Esquema de líneas de alimentación para una RED [Elaborado por el autor].	68
Figura 37. Pruebas de carga y descarga con $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, con electrodos de Ti/Pt , con solución salada y salobre.	69
Figura 38. Curvas de pH y conductividad normalizada para las pruebas con arreglo de (MA) y (MC), par redox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, y electrodos de Ti/Pt .	70
Figura 39. Pruebas de carga y descarga con NaNO_3 , con electrodos de Ti/Pt , arreglo de membrana catiónica y aniónica.	71
Figura 40. Curva de pH y conductividad normalizada para el arreglo de (MA) y (MC), solución de NaNO_3 , electrodos de Ti/Pt .	72
Figura 41. Pruebas de carga y descarga con NaNO_3 , con electrodos de Ti/Pt , arreglo de membrana catiónica y aniónica. Utilizando una concentración de 0.015 M de salobre.	73
Figura 42. Curva de pH y conductividad normalizada para el arreglo de membrana aniónica y catiónica, solución NaNO_3 , electrodos de Ti/Pt . Utilizando una concentración de 0.015 M de salobre.	74

Glosario de términos

DTR	Distribución de tiempos de residencia
MC	Membrana Catiónica
MA	Membrana Aniónica
BP	Membrana Bipolar
REDBP	Electrodiálisis inversa con membrana bipolar
OCV	Potencial de circuito abierto
ED	Celda de electrodiálisis
EDR	Celda de electrodiálisis inversa
SEM	Microscopio electrónico de barrido.

Nomenclatura

V	Volumen de recipiente
t=0	Cambio de fluido ordinario [s]
C _{max}	Concentración de rastreador al cambio de fluido
C _{escalón}	Concentración de rastreador a la salida
D	Coefficiente de dispersión [cm ² s ⁻¹]
\bar{t}	Tiempo medio de tránsito [s]
σ^2	Varianza con tiempo de retención [s ²]
F	Forma adimensional de C _{escalón}
μ	Velocidad de flujo de una corriente [cm s ⁻¹]
L	Longitud [cm]
σ_{θ}^2	Varianza con tiempo de retención de flujo

Índice de tablas

<i>Tabla 1.- Componentes y especificaciones de la celda de electrodiálisis de marca comercial fumatech.</i>	29
<i>Tabla 2. Componentes y especificaciones para la celda de material de acrílico.</i>	32
<i>Tabla 3. Datos experimentales de las pruebas de DTR's con negro de eriocromo.</i>	36
<i>Tabla 4. Resultados de las pruebas de caídas de presión para promotores de turbulencia con ángulo de 90°.</i>	45
<i>Tabla 5. Tipos de electrodos y soluciones utilizadas para las pruebas galvanostáticas con membrana bipolar.</i>	50
<i>Tabla 6. Reacciones redox para las soluciones de enjuague, proceso de descarga.</i>	53
<i>Tabla 7. Reacciones redox para las soluciones de enjuague, proceso de carga.</i>	53
<i>Tabla 8. Soluciones para las pruebas con arreglo de membrana aniónica y catiónica.</i>	66
<i>Tabla 9. Potenciales de circuito abierto (OCV) obtenidos de las pruebas de carga-descarga con membrana bipolar (BP) y sin membrana bipolar (BP)</i>	75

RESUMEN

En el capítulo 1 de esta tesis, se tratarán temas generales del método de electrodiálisis, marcando las diferencias y semejanzas con respecto del proceso de diálisis, así como las aplicaciones en las que se ha tenido un mayor aprovechamiento de la técnica de electrodiálisis.

Los antecedentes de la técnica de electrodiálisis serán abordados en el capítulo 2. Las principales fuentes de energía eléctrica en México y su importancia en el desarrollo económico en las grandes industrias; así como, la relevancia de buscar nuevas alternativas en la implementación de nuevos procesos de producción de energías eléctricas amigables con el medio ambiente. La importancia del marco legal seguido y aplicado en la generación de energía durante los últimos años.

La teoría básica, definiciones y principales componentes para el funcionamiento de una celda de electrodiálisis son estudiados en el capítulo 3. Se presentan esquemas de los diferentes componentes para una mayor comprensión del proceso de intercambio iónico que ocurre a nivel molecular, en las membranas de intercambio iónico. En esta parte se explica la función que tienen los componentes en la celda de electrodiálisis.

En el capítulo 4 se estudió la caracterización de la celda de electrodiálisis, mediante la distribución de los tiempos de residencia (DTR). Se describió el diseño experimental aplicado en esta tesis, para las pruebas aplicando el método en escalón; así mismo, se presenta la visualización de las DTR's en una celda de electrodiálisis de material acrílico; la cual simula la celda de estudio, con el fin de observar la existencia de un camino con zonas de flujo preferencial y las zonas de flujo muerto o estancado, adicionalmente a estas zonas se presentan un cierto intercambio de materia entre las zonas de flujo preferencial y las zonas de flujo muerto. Por otro lado, en el capítulo 5 se sigue con la caracterización de la celda de electrodiálisis imponiendo diferentes flujos volumétricos para estudiar las caídas de presión; las caídas de presión ocurren principalmente en los canales de distribución de la entrada y en los promotores de turbulencia de los espaciadores. En ambos capítulos se investigaron experimentos previos realizados; por estos motivos, en el capítulo 4 se procedió a realizar la caracterización de la celda, manteniendo las especificaciones como área de electrodos de trabajo, área y espesor de las membranas iónicas, además de considerar el diseño de celda de electrodiálisis comercial Fumatech.

En los capítulos 6 y 7 se muestran las pruebas de pulsos galvanostáticos con membrana bipolar y sin membrana bipolar respectivamente. Se presentan esquemas de los dos diferentes arreglos de membranas de intercambio iónico. En estos capítulos se explica el comportamiento observado en las curvas potencioestáticas, y la influencia de pH y conductividad durante las pruebas de carga-descarga de la celda de electrodiálisis; así mismo, se analiza la influencia de la solución de enjuague durante las experimentaciones.

INTRODUCCIÓN

La eficiencia en el almacenamiento de energía eléctrica, es un tema clave para el suministro de energía eléctrica a partir de fuente sostenible, tales como molinos de viento o dispositivos fotovoltaicos; además de los dispositivos tradicionales de almacenamiento de energía eléctrica, por este motivo las baterías se han convertido en un tema de las actividades de investigación y desarrollo intensivos [1].

Un importante sector industrial utiliza fuentes de energía alterna, los más usados son los generadores de luz, los cuales abastecen de energía un determinado lugar; por otro lado, las plantas de luz suelen ser de gran utilidad, en lugares en donde es necesario garantizar un suministro eléctrico mínimo para el correcto funcionamiento del lugar. Por ejemplo: una oficina, una tienda o inclusive una industria. De hecho, existen cierto tipo de negocios en donde es indispensable contar con una planta de luz de emergencia por seguridad, como son hospitales y algunos laboratorios. La falta de suministro eléctrico en este tipo de edificios puede tener resultados desastrosos.

Con la finalidad de utilizar fuentes de energía alternativa de bajo costo y buena eficiencia, se realiza el estudio de celdas de electrodiálisis bipolar inversa. La electrodiálisis bipolar inversa es un proceso de separación electroquímica, en el cual las membranas cargadas, con una diferencia de potencial eléctrico, son utilizados para separar especies iónicas; normalmente los electrolitos son transferidos desde una solución menos concentrada, a través del intercambio iónico que ocurre en las diferentes membranas; obteniendo una solución más concentrada, en los primeros intentos de aplicación de este fenómeno, fueron bastantes los errores cometidos, pero con el paso del tiempo se fueron perfeccionando los estudios, tanto teóricos como experimentales. La técnica de electrodiálisis tiene diversas aplicaciones.

Un sistema de membrana de electrodiálisis bipolar inversa (REDBP) es una alternativa diferente para este tipo de celdas, la cual consiste en una membrana de intercambio catiónico (MC), membrana intercambio aniónica (MA), con cargas opuestas y una membrana bipolar (BP). Debido a las características particulares de la membrana bipolar, se utiliza para disociar las moléculas de agua en protones y iones hidroxilo, este proceso se lleva a cabo con la aplicación de una corriente eléctrica. La electrodiálisis inversa con membrana bipolar (REDBP) puede generar electricidad a partir de un potencial de membrana entre las soluciones ácidas y alcalinas.

El estudio de esta tesis, está enfocado en la caracterización de una celda de electrodiálisis de marca comercial Fumatech, con el fin de obtener datos que nos ayuden a mejorar el funcionamiento y obtener un mejor diseño de celda para realizar el proceso de cargas y descargas.

Los procesos galvanostáticos, fueron realizados siguiendo un protocolo de armado de la celda de electrodiálisis, con el objetivo que durante la experimentación y registro de datos los errores fueran mínimos; de esta manera, se tuvo un control de factores externos a las reacciones llevadas a cabo en el interior de la celda de electrodiálisis.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el funcionamiento de una celda de electrodiálisis comercial, mediante pruebas de DTR y caídas de presión con la finalidad de escalar y obtener un mejor prototipo (no objeto del presente trabajo), así mismo aplicar pulsos galvanostáticos con membrana bipolar, para ser usada como una fuente de energía renovable.

OBJETIVOS PARTICULARES

Realizar la caracterización de una celda de electrodiálisis comercial Fumatech, mediante distribución de tiempos de residencia (DTR).

Llevar a cabo pruebas de DTR de visualización, en un dispositivo de acrílico que simula una celda de electrodiálisis comercial Fumatech.

Medir caídas de presión en la celda de electrodiálisis comercial Fumatech.

Obtener experimentalmente las mediciones de carga y descarga mediante pulsos galvanostáticos de la celda de electrodiálisis comercial Fumatech con membrana bipolar y sin membrana bipolar.

CAPÍTULO 1

1.-Aspectos generales

Aunque la diálisis y la electrodiálisis tienen ciertos aspectos en común, tanto teóricos como relativos al diseño de equipos, su aplicación es muy diversa.

La electrodiálisis es un método apropiado para separar una cantidad pequeña de electrolitos. La electrodiálisis acelera el paso del electrolito por la membrana mediante la aplicación de una fuerza electromotriz (fem).

La diálisis se aplica de una manera general a la separación de componentes (electrolito y no electrolito), los cuales existen en gran concentración y en condiciones adecuadas, este proceso se aplica para operaciones a gran escala [2].

La electrodiálisis es la separación de solutos por medio de su difusión desigual a través de membranas. En un sentido más amplio, significa la separación de varios solutos de bajo peso molecular [1].

Debido a esta característica la electrodiálisis tiene diversas aplicaciones, el uso más común es para la eliminación de contaminantes del agua y agua residual, está restringido a los iones pequeños como sodio, calcio, cloruros, sulfato, etc. Si existen iones orgánicos presentes en solución la conductividad eléctrica y la permeabilidad selectiva de la membrana disminuye.

Como resultado de investigaciones y el desarrollo de trabajos llevados a cabo en el pasado, la tecnología de electrodiálisis fue comercializada en el campo industrial y es utilizada todavía para concentrar agua marina en la fabricación de sal, en la desalinización de aguas salobres, recuperación y reúso de aguas residuales y actualmente se realizan estudios en celdas de electrodiálisis para el almacenamiento de energía.

El procedimiento de electrodiálisis con membrana bipolar o de electrodiálisis de la división del agua, genera electricidad a partir del potencial de membrana entre altas y bajas concentraciones de sal, incluso se puede generar electricidad a partir del potencial de membrana las soluciones básicas y ácidas, debido al intercambio iónico de las membranas catiónica (MC), membrana aniónica (MA) y la membrana bipolar (BP) [3].

CAPÍTULO 2

2.-Antecedentes

2.1.-Principales fuentes de energía eléctrica en México

En materia de bioenergía, el Gobierno Federal ha realizado importantes esfuerzos para impulsar la producción de insumos y de bioenergéticos en el país. Actualmente existen diversos proyectos para la producción de etanol anhidro, biodiésel y biogás; además que se está fomentando la investigación científica y el desarrollo tecnológico para bioenergéticos de segunda generación [4].

El análisis prospectivo de las energías renovables, tiene contemplada la expansión de la infraestructura de aprovechamiento de estas energías en forma de electricidad, calor y biocombustibles en México. Dicho análisis se basa en la Estrategia Nacional de Energía, el Programa Especial para el Aprovechamiento de las Energías Renovables, el Programa para la Promoción de Calentadores Solares de Agua en México (Procalsol), los programas en materia de bioenergéticos y la propia evolución o tendencia del mercado energético en los próximos años [4].

La quema de combustibles fósiles y el aumento de la demanda para la obtención de electricidad han provocado impactos ambientales, produciendo gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, aumentos de temperatura en la Tierra y diversos patrones de cambio climático. La inversión en fuentes de energía alternas reducirá la dependencia del petróleo, generando energía limpia e inagotable.

El análisis de las experiencias internacionales, muestra que las energías renovables son un tema prioritario, tanto en los países industrializados, como en las economías en desarrollo. Gracias a sus efectos positivos en las esferas ambiental, económica y social; el mantenimiento del sistema energético actual es insostenible por el aumento de la demanda de energía eléctrica. Las energías renovables, son precursoras del desarrollo y comercialización de nuevas tecnologías; de la creación de empleo, de la conservación de recursos energéticos no renovables, de la reducción de la dependencia de energéticos importados; mediante el aprovechamiento energético de recursos locales y de la reducción de gases de efecto invernadero y de partículas que pueden dañar el ambiente y la salud pública, entre otros. El uso de nuevos procesos de obtención de energía disminuiría notablemente el impacto ambiental y se beneficiarían diferentes sectores industriales.

En la actualidad, el sector energético se ha convertido en una condición para el crecimiento económico de los países, debido a la estrecha relación que existe entre el crecimiento del producto interno bruto y la demanda de energía de cada país [4]. El incremento en el nivel de vida de la población, ha generado un aumento persistente de la demanda energética. La escasez de los recursos, ha obligado a buscar una mayor eficiencia en la producción y el uso de la energía renovable; así como a desarrollar diferentes procesos de obtención de energía eléctrica y disminuir el uso de fuentes de energía fósiles. Con los actuales datos de impacto ambiental, el uso de las energías renovables aparece como un elemento que contribuye a aumentar la seguridad energética del país y renovables, al diversificar los procesos de obtención de energía; ante la expectativa del encarecimiento y la volatilidad de las fuentes convencionales de energía; así como a mitigar las

emisiones de gases de efecto invernadero y las graves consecuencias del cambio climático provenientes del uso de energéticos fósiles.

La planeación energética del país está basada en metodologías que evalúan sólo el costo económico de corto plazo de la generación de energía. La falta de valoración de los beneficios que las energías renovables aportan a la economía nacional, tales como la estabilidad de precios de la energía en largo plazo, y la reducción de riesgos en el abasto energético, aunado al hecho de contar con importantes recursos energéticos fósiles nacionales, hace que las políticas y prospectivas energéticas nacionales sigan basándose en combustibles fósiles [5].

El Programa Especial para el Aprovechamiento de las Energías Renovables de alcanzar 7.6% de capacidad instalada mediante fuentes de energía renovable (eólica, mini hidráulica, geotérmica, biomasa y biogás); así como ampliar el portafolio energético del país a través del incremento del porcentaje de generación eléctrica mediante energías renovables. Este Programa es un componente dentro de la Estrategia Nacional de Energía 2012-2026, que contribuye a la consecución de las metas que ha fijado la Secretaría de Energía para transitar hacia un sector energético sustentable reduciendo la generación de energía a partir de fuentes fósiles de energía [4].

2.1.1.-Marco legal para la generación de energía eléctrica

El desarrollo de las energías renovables, ha sido impulsado de manera importante por las reducciones en costos de inversión, operación y mantenimiento derivado de mejoras tecnológicas. De ahí resulta la importancia de fortalecer a nivel nacional la investigación y desarrollo tecnológico en fuentes de energía [5]. Para el éxito de una política energética de largo plazo, que prevea el desarrollo de energías renovables, es indispensable contar con un marco regulatorio en materia de energía actualizado; que estimule la inversión en nuevas tecnologías y que garantice el desarrollo del país. En este sentido, México ha tomado distintas medidas para fomentar las energías renovables, con la finalidad de diversificar las fuentes de generación como una forma de hacer frente a los efectos adversos del cambio climático y contribuir a la seguridad energética del país. Algunas de estas medidas incluyen el desarrollo de políticas, leyes, reglamentos y normativa, siendo los principales ordenamientos legales aplicables a las energías renovables, los siguientes:

Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética, ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, ley para el Aprovechamiento Sustentable de la Energía, ley Reglamentaria del Artículo 27 Constitucional; en el Ramo del Petróleo, ley de Petróleos Mexicanos, ley Orgánica de la Administración Pública Federal, ley de la Comisión Reguladora de Energía, ley del Servicio Público de Energía Eléctrica, ley de Caminos, Puentes y Autotransporte Federal, ley de Desarrollo Rural Sustentable, además también la ley de Energía para el Campo [4].

2.2.-Primeros estudios de electrodiálisis

Los pioneros en el estudio de este fenómeno fueron, Meyer y Stratus en el año de 1940; quienes realizaron los primeros intentos tanto desde el punto de vista cuantitativo, como cualitativo [2].

En el año de 1950, se contaba ya con los fundamentos para construir una celda de electrodiálisis que proporcionó una base de diseño; la cual con el tiempo fue de gran utilidad y su uso se extendió a nivel de laboratorio. Un factor importante en la diálisis de electrolitos, es la acción electroquímica de las membranas, el uso de la membrana entre los dos electrodos en celdas de dos o tres compartimentos fue sugerido por Meyer y Stratus en 1940; pero hasta 1950 se desarrollaron membranas de baja resistencia eléctrica [2].

En 1970 Robert Lacey utilizó procesos de electro membrana, para regenerar ácidos de una solución gastada de encurtido. Observó que los iones de Fe de una solución gastada de encurtido pueden ser removidos y reemplazados por iones de H^+ para regenerar H_2SO_4 , en celdas de electro membranas. Este método amplió la formación de hidróxidos de hierro insolubles [2].

En 1978 la electrodiálisis es usada para regenerar baños de electrolitos de cobre, reciclaje de aguas de lavado y recuperación de ácido sulfúrico de soluciones de encurtido [2].

En 1992 se presentó el resultado de la utilización de la electrodiálisis inversa en la estación Tutuka Power. Fueron evaluadas la experiencia en el diseño y operación ganadas en los últimos 7 años de la electrodiálisis inversa. Fueron investigados factores como el diseño de la planta, cantidad de agua recuperada, eficiencia y saturación de $CaSO_4$. Se probó que la vida de la membrana estaba garantizada ampliamente [6].

En 1997 se discutió el efecto de la composición de la solución en los parámetros de diseño de la electrodiálisis en la eficiencia y en la resistencia aparente de la pila para mezclas de ácidos, sales monovalentes y metales divalentes. La eficiencia observada depende de la valencia del ion y es independiente de la naturaleza de la especie iónica, para el sistema investigado de membranas. Bajo muchas condiciones, una simple regla lineal falla para predecir esos parámetros de diseño, particularmente para sistemas a bajo pH [6]. Se realizan experimentos para procesos de eliminación de contaminantes químicos o en la recuperación de diversos reactivos, los estudios tienen como finalidad el estudio del funcionamiento y la eficiencia de las celdas utilizadas, a su vez se estudia los diferentes componentes de las celdas de electrodiálisis para descartar errores en los que se involucre el diseño de celda y tipo de materiales.

Uno de los aspectos de interés industrial de la electrodiálisis, se encuentra especialmente en la separación y el aprovechamiento de desperdicios y subproductos, entre otros usos. En la actualidad la electroquímica y en particular la electrodiálisis han alcanzado un gran número de aplicaciones que abarcan casi todos los ámbitos industriales de tal forma que constituye un método indispensable en la industria eléctrica y química.

La electrodiálisis se utiliza para llevar a cabo diversos tipos de separación general; como:

- La separación y concentración de sales, ácidos y bases de soluciones acuosas.
- La separación de iones monovalentes de iones polivalentes y múltiples componentes cargados.
- La separación de componentes iónicos de moléculas no cargadas.
- La electrodiálisis también puede permitir producir ácidos y bases de las sales correspondientes, cuando se combina con la disociación de agua eléctricamente forzada en las membranas bipolares.

CAPÍTULO 3

3.-Teoría básica para el proceso de electrodiálisis

3.1.-Electrodiálisis

La electrodiálisis es una diálisis especial en la que la cámara dializadora está colocada entre dos electrodos, con agua pura en compartimientos a ambos lados. Sometidos a la influencia de una corriente continua, los iones se trasladan desde la solución muestra a los electrodos con carga opuesta.

La electrodiálisis es un proceso electroquímico mediante el cual las soluciones que contienen a los electrolitos cambian de concentración, como resultados de una transferencia eléctrica de iones a través de las membranas. En la electrodiálisis la fuerza impulsora es una fuerza electromotriz (fem) impuesta, y el transporte de iones es afectado además por un gradiente de concentración [2]. La electrodiálisis es similar al intercambio iónico en tanto que ambos procesos incluyen la transferencia de iones entre una fase solución y una membrana.

Por lo tanto, es la separación de solutos por medio de su difusión desigual a través de membranas. En un sentido más amplio, significa la separación de varios solutos de bajo peso molecular.

La electrodiálisis comienza a ser una importante técnica, en el desarrollo de nuevos métodos para el almacenamiento de energía. Los componentes iónicos de una solución son separados a través de membranas selectivas. La aplicación de un potencial eléctrico entre dos electrodos genera una corriente eléctrica que pasa a través de la solución y que provoca una migración de los cationes hacia el electrodo negativo y una migración de los aniones hacia el electrodo positivo.

Este proceso funciona de acuerdo a la ley de Faraday, (la masa liberada por electrólisis es directamente proporcional a la carga que pasa por el electrolito y a la masa atómica e inversamente proporcional a su valencia) [2], usando una membrana de intercambio iónico. Para permitir la migración del ion desde la zona diluida de la membrana, hasta la zona concentrada. Como la conductividad de la solución es directamente proporcional a la concentración, por lo tanto, la electrodiálisis es conveniente para aplicarse a soluciones concentradas.

3.1.1.-Celdas de electrodiálisis (ED)

Las celdas de electrodiálisis (ED) son un proceso de separación electroquímico en el cual los iones son transferidos a través de membranas de una solución menos concentrada a otra de mayor concentración, como resultado de la aplicación de una corriente eléctrica continua. Una membrana de intercambio iónico tiene forma de hoja, mientras que una resina de intercambio iónico tiene forma granular. El cambio iónico es un fenómeno de permeado de iones, en el caso de una membrana de intercambio iónico; mientras que es un fenómeno de cambio adsorptivo de iones,

mientras en el caso de una resina de intercambio iónico son esferas de aproximadamente 0.5-1 mm de diámetro. A causa de este fenómeno una membrana de intercambio iónico no requiere regeneración, sino que puede utilizarse continuamente durante un largo período sin tener tratamiento alguno, dependiendo del material y las condiciones de trabajo. El mecanismo de operación de una membrana de intercambio iónico bajo la influencia de un potencial eléctrico [7]. En la figura 1 se muestra la trayectoria de las especies iónicas a través de las membranas de intercambio iónico. La membrana de intercambio catiónico está cargada negativamente y es permeable para cationes como los de sodio (Na^+) y calcio (Ca^{2+}), mientras que es impermeable para aniones tales como el cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), etc.

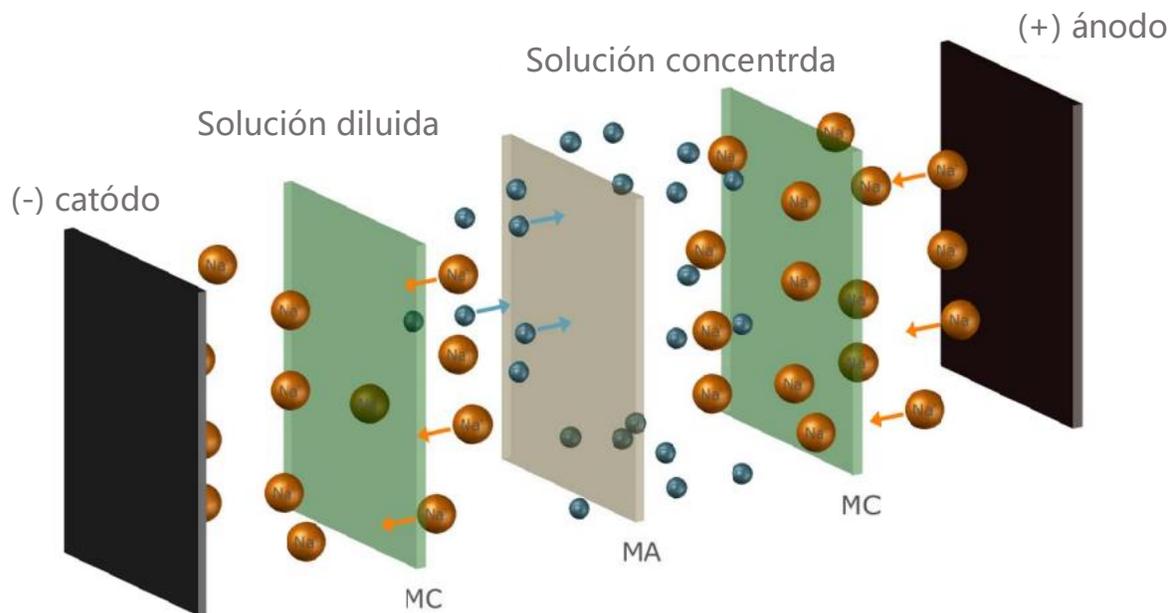


Figura 1. Esquema de electrodiálisis simple, con solución concentrada y diluida. Elaborado por el autor.

Los principios de operación de la electrodiálisis son los siguientes:

Los iones cargados positiva y negativamente, son atraídos por cargas eléctricas opuestas, los iones positivos (cationes) son atraídos por el electrodo negativo (cátodo) y los iones negativos (aniones) son atraídos por el electrodo positivo (ánodo), durante el proceso de transferencia de iones se concentrará la solución en uno de los compartimentos, mientras que en el otro la concentración disminuirá.

Las membranas de intercambio tienen forma de hoja, en estas ocurre el fenómeno de permeado iónico.

En un proceso de electrodiálisis estándar el agua fluye entre membranas permeables catiónicas y aniónicas, colocadas alternadamente de tal forma que se construyen o disponen en un acumulador o batería. La corriente continua suministra una fem, para la migración iónica a través de las

membranas y los iones son eliminados o concentrados en los pasos de agua o reactivo alternativo por medio de las membranas selectivamente permeables [2].

Existen tres factores fundamentales que rigen la electrodiálisis:

- 1.-La velocidad de difusión.
- 2.-Acción electroquímica de las membranas.
- 3.-La temperatura.

La difusión es la relación entre la cantidad de sustancia que se difunde y un gradiente de concentración.

La temperatura es un factor muy importante en la difusión y en la electrodiálisis. En el intervalo de temperatura de electrodiálisis el gradiente de difusión aumenta si la temperatura no es controlada.

3.1.2.- Celdas de electrodiálisis inversa (EDR)

El proceso de una celda de electrodiálisis inversa (EDR), opera sobre los mismos principios básicos del proceso estándar de ED. Sin embargo, en el proceso de EDR, la polaridad de los electrodos se invierte periódicamente imponiendo una fem, utilizando una fuente de poder, en las celdas de electrodiálisis inversa comúnmente se utiliza una solución de enjuague, los pares redox más utilizados son Fe^{+2}/Fe^{+3} , se intercambian las salidas del acumulador de membrana del agua potable o reactivo utilizado. Los iones son transferidos así en direcciones opuestas continuamente a lo largo del proceso de carga y descarga de la EDR, pasando a través de las membranas. Esto ayuda a la rotura de la incrustación y al lavado, y otros depósitos de las celdas.

3.1.2.1-Principales componentes de una celda de electrodiálisis inversa

El componente principal de un sistema de electrodiálisis es la batería de membranas o cuerpo de la celda. Esta batería consiste en una serie alternada de membranas permeables aniónicas, catiónicas y bipolares. Los electrodos están localizados a cada extremo de la batería.

Debido al uso de membranas de polaridad selectiva, se forman dos corrientes, una diluida y una concentrada. Se colocan espaciadores entre cada membrana para formar canales de flujo y estos cuentan con promotores de turbulencia.

Los electrodos usados en la electrodiálisis generalmente están contruidos de Titanio con una recubierta de platino y algunos suelen ser de acero inoxidable.

Algunos equipos incluyen una fuente de poder de corriente directa y un sistema de bombeo. La corriente directa suministrada esta provista de un transformador que convierte la corriente alterna en directa. El sistema de bombeo sirve al proceso para alimentar el agua a través de la batería.

- Cuerpo de celda de electrodiálisis.
- Membranas de intercambio iónico.
- Espaciadores adaptados con promotores de turbulencia.
- Fuente de poder (para cambiar la polaridad de los electrodos).
- Electrodos de trabajo.
- Electrodos de referencia.

3.2.-Membrana de intercambio iónico

Es una película fina de material polimérico capaz de separar sustancias en función de sus propiedades fisicoquímicas y químicas cuando se aplica una fuerza directora a través de ella. Los sitios de transferencia de iones son añadidos a las membranas, con una carga diferente para cada tipo de membrana permeable catiónica o aniónica, las cuales permiten pasar selectivamente cationes o aniones respectivamente [6].

Se puede decir que la propiedad restrictiva de las membranas porosas es una acción mecánica para la transferencia de iones o una acción recíproca química o fisicoquímica entre soluto, disolvente y membrana.

Los poros son un conjunto de conductos irregulares, de conexiones cruzadas y de cavidades sin salida con diámetros y secciones transversales muy diversas. La permeabilidad de cada poro es determinada por su diámetro menor. Uno a más de los siguientes factores modifica su permeabilidad y selectividad de solutos: la naturaleza química y la estructura física de la membrana, su estado de hidratación o su afinidad por el disolvente o los solutos [7]. Los fenómenos resultantes, como la adsorción, la hinchazón y la solubilidad de solutos.

Las membranas de electrodiálisis son hojas planas normalmente hechas de películas plásticas formada sobre un tejido reforzado de dynel, vidrio u otro material resistente [6]. La membrana se presenta normalmente como una hoja con orificios para formar los canales de flujo y los orificios de la guía para constituir el conjunto de una batería. El espesor de la membrana depende de la aplicación que se le dé.

3.2.1.- Membrana de intercambio catiónico

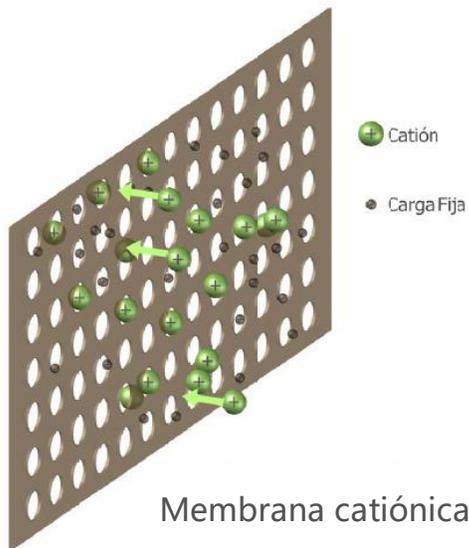


Figura 2. Esquema de una membrana Catiónica.
Elaborada por el autor.

En la figura 2 se muestra la membrana de intercambio catiónico, la transferencia de iones con carga positiva se produce debido a los grupos funcionales fijos, determinan la permeabilidad de la membrana dándole un carácter selectivo a las membranas, la membrana catiónica tiene cargas fijas negativas, las especies con carga positiva pasan a través de la membrana.

Este proceso ocurre por las atracciones electrostáticas entre las cargas de signos contrarios y se repelen con las cargas de signos iguales [6], esta característica es de suma importancia en el proceso de electrodiálisis. Las especies móviles de la membrana catiónica son positivas esto le permite desplazarse en la membrana y en la solución.

3.2.2-Membrana de intercambio aniónico

La membrana de intercambio aniónica figura 3, lleva a cabo un proceso de separación en el que se

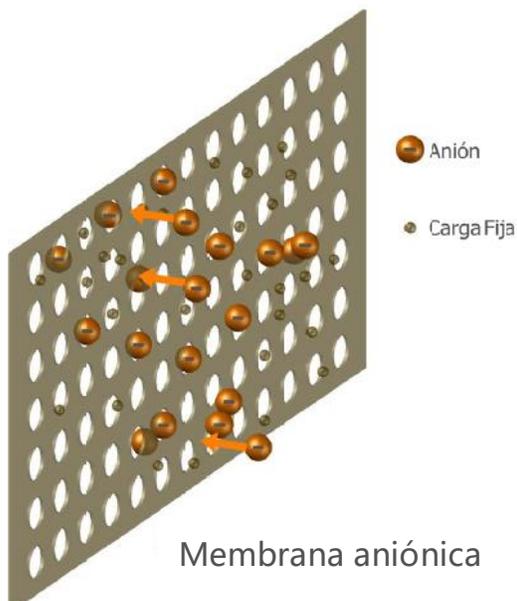


Figura 3. Esquema de una membrana Aniónica. Elaborada por el autor.

produce una transferencia de iones, en la membrana existen diferentes elementos como los grupos funcionales fijos cargados los cuales determina la permeabilidad, la membrana aniónica tiene grupos funcionales fijos con carga positiva, por lo tanto, dejara pasar las especies de signo negativo, por la atracción electrostática que existe entre las cargas y las especies con carga similar serán repelidas. En la estructura de la membrana existen especies iónicas móviles que pueden desplazarse tanto en la membrana como en la solución, estas cargas tienen signo opuesto a las cargas fijas, estas especies dan electro neutralidad a la membrana y son sustituidas por las especies que desplazan a través de ella. Los iones móviles, pero de igual signo reciben el nombre de co-iones.

3.2.3.-Membrana bipolar.

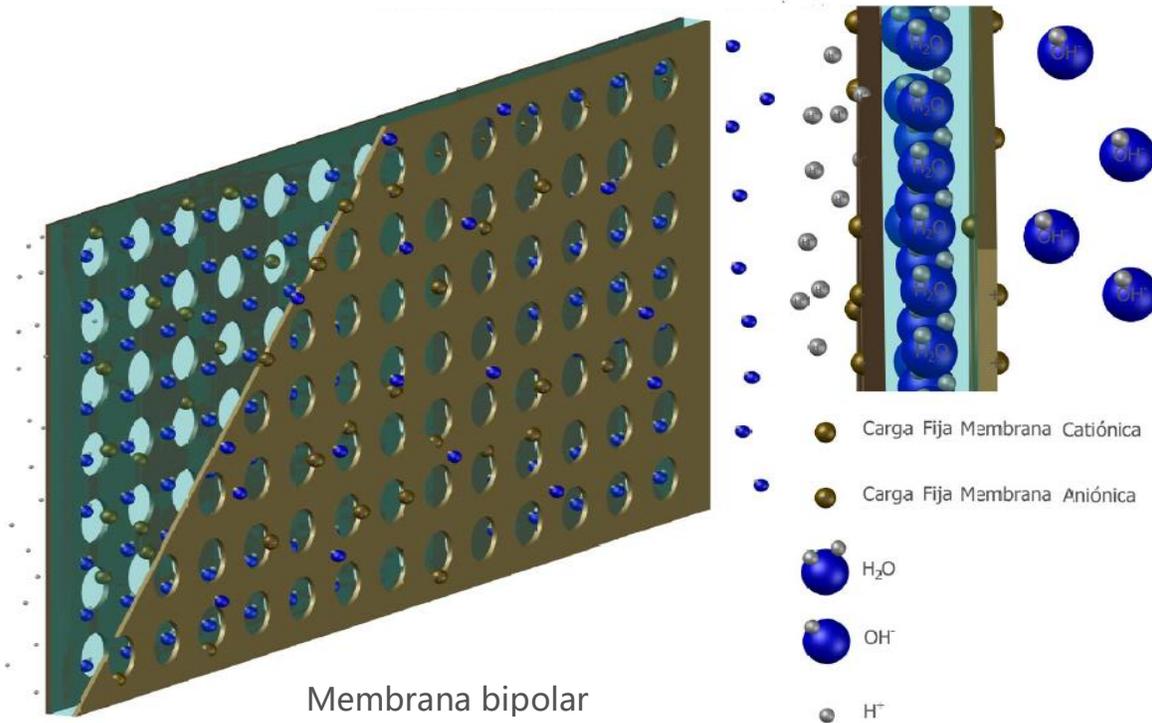


Figura 4. Esquema de una membrana Bipolar y la disociación de agua en la interfaz. Elaborada por el autor.

Las membranas bipolares figura 4, son un tipo especial de membrana de intercambio iónico. Estas consisten en dos capas de polímero que llevan cargas fijas, una solo es permeable para aniones y la otra solo para cationes. En realidad, a diferencia de las membranas utilizadas para fines de separación, no se debe transportar nada de un lado a otro.

La función deseada es una reacción en la unión bipolar de la membrana donde el anión y las capas permeables a los cationes están en contacto directo: el agua se divide en iones hidróxido y protones por una reacción de desproporción. El ion hidróxido producido y el protón se separan por migración en la capa de membrana respectiva. A diferencia del agua que se divide en los electrodos durante la electrólisis, no se generan gases y no se forma un producto secundario a esta reacción [8]. Esta característica puede usarse para producir ácidos y bases a partir de una sal neutra o para la concentración de ácidos y bases en determinados compartimentos de una celda.

3.3.-Tipos de espaciadores

Los separadores o espaciadores separan las membranas y proporcionan un camino en la celda para el flujo de las soluciones. Existen diferentes tipos de separadores en los cuales el flujo entra en los canales de alimentación, en los separadores se presentan diferentes caminos por donde el flujo hace su recorrido dentro de los compartimentos de la pila de electrodiálisis. Los separadores de camino tortuoso dirigen el flujo con cambios repentinos de dirección, los de flujo paralelo distribuyen el flujo en canales adyacentes en forma paralela y el de camino sesgado es una modificación de los de camino tortuoso. En la figura 5, se indican un espaciador con canales de entrada y salida para el proceso de recirculación de soluciones y un espaciador para las soluciones de enjuague, estas últimas tienen contacto con los electrodos de trabajo.



Figura 5. Tipos de espaciadores. Elaborada por el autor.

CAPÍTULO 4

4.-DTR's (Distribución de tiempos de residencia)

4.1.-Distribución de tiempos de residencia (DTR)

4.1.1.-Distribución de tiempos de residencia en celdas

Las desviaciones con respecto a los dos patrones ideales de flujo son causadas por la canalización o la recirculación del fluido o por la creación de zonas estancadas o muertas en una celda [9].

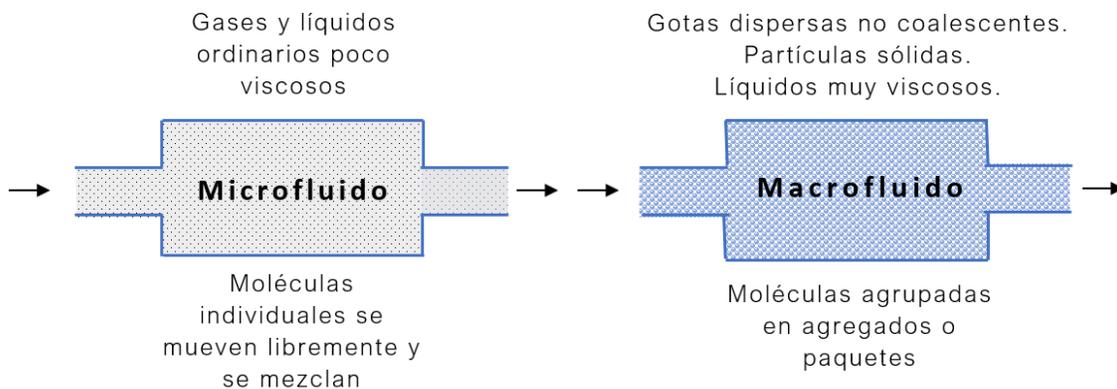


Figura 6. Dos extremos del estado de agregación de un fluido. Adaptada de [9].

En la figura 6, el estado de agregación que presenta la corriente del fluido es de gran importancia, dependiendo de su naturaleza del fluido. En los extremos, estos estados pueden llamarse *microfluidos* y *macrofluidos*, el tipo de partícula y la disposición de las moléculas son relevante en las celdas de dos fases.

Sistemas de una fase. Estos sistemas se encuentran en algún punto entre los dos extremos de macro y micro fluidos.

Sistemas de dos fases. Una corriente de sólidos siempre se comporta como un macrofluido, pero para un gas que reacciona con un líquido cualquiera de las fases puede ser un macrofluido o un microfluido [9].

Es claro que la distribución de tiempos de residencia es una característica del mezclado que ocurre dentro de las celdas, por lo tanto, los componentes del fluido que siguen diferentes caminos a lo largo de la celda les podrían tomar tiempos diferentes en pasar a través de ésta.

La distribución de estos tiempos en la corriente de fluido que sale del recipiente se denomina distribución de la edad de salida, E, o distribución de tiempos de residencia (RTD) del fluido. E tiene una unidad de tiempo⁻¹ [9].

Es conveniente representar la RTD de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad, es decir;

$$\int_0^{\infty} E dt = 1$$

Es bueno tener en cuenta una restricción de la curva E:

Que el fluido solo entra y sale una vez del recipiente. Esto significa que no debe haber flujo, difusión o remolinos en la dirección contraria al flujo en la entrada o la salida del recipiente. Esto es lo que se denomina condiciones fronteras de recipiente cerrado. Cuando los elementos de fluido cruzan los límites del sistema más de una vez se le conoce como condiciones fronteras de un recipiente abierto.

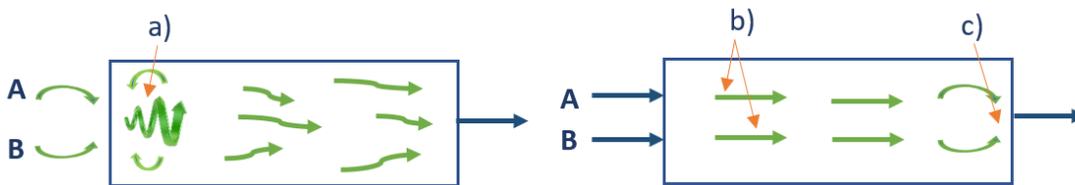


Figura 7. El mezclado inmediato o retardado afecta directamente el comportamiento de la celda. En a) se lleva a cabo la mezcla a la entrada, por lo que A y B tienen tiempo suficiente para que el fenómeno de transferencia de iones se lleve a cabo, b) flujos separados paralelos de A y B, por lo que no reacciona en la entrada de la celda y en c) la mezcla ocurre únicamente a la salida, por lo tanto, no hay tiempo para que el proceso se lleve a cabo. Adaptada de [9].

En la figura 7 se observa el mezclado inmediato o retardado del trazador, ya que éste afecta el comportamiento de la celda, así como los tiempos de salida del trazador. En las zonas estancadas o muertas de la celda a la entrada difícilmente muestran un proceso de transferencia de iones, por lo tanto, no reaccionan hasta la salida de la celda.

Algunos métodos experimentales (no químicos) para encontrar la curva E sugieren utilizar un rastreador físico o que no reacciona. Debido a que los experimentos en impulso y los experimentos en escalón son más fáciles de interpretar, en cuanto a los periódicos y los aleatorios ya que son más difíciles [9]. Para utilizar métodos no químicos se debe considerar:

- Inyección de un trazador.
- Sin reacción química.
- Solo se trata de interpretar el tipo de flujo dentro de la celda a través del compartimento de una celda.

Experimento en escalón. Se debe considerar:

Flujo de una corriente de fluido (**v**)

Volumen de recipiente (**V**)

Cambio de fluido ordinario ($t=0$)

Concentración de rastreador al cambio de fluido (C_{max})

Concentración del rastreador a la salida ($C_{escalón}$)

Un balance de materia relaciona las diferentes cantidades medidas de la curva de salida de una entrada en escalón, las siguientes ecuaciones son utilizadas para determinar estos parámetros [9]:

$$C_{max} \bar{t} = \frac{\dot{m}V}{v^2}$$
$$\bar{t} = \frac{\int_0^{C_{max}} t dC_{escalón}}{\int_0^{C_{max}} dC_{escalón}} = \frac{1}{C_{max}} \int_0^{C_{max}} t dC_{escalón}.$$

La forma adimensional de la curva $E_{escalón}$ es llamada curva F. Esta curva se encuentra haciendo que la concentración del rastreador aumente de cero hasta la unidad. Esta curva proporciona información que será utilizada para la estimación de la conversión, según modelos matemáticos que describirán el comportamiento de la celda.

4.1.2.-Coeficiente de dispersión (D)

Pueden existir diferentes modelos para caracterizar los tipos de fluido no ideales en las celdas. En algunos modelos se establece la analogía entre la mezcla de un fluido real y la mezcla en los procesos difusionales, se les denomina modelos de dispersión.

Los modelos son útiles para representar el flujo en recipientes reales, para el escalamiento y para identificar un flujo defectuoso. Existen diferentes tipos de modelos, lo que depende de si el flujo es cercano a tanque agitado o alguno de los otros flujos [9].

El coeficiente de dispersión D se caracteriza con los siguientes factores:

- Un valor grande de D indica una rápida dispersión de la curva del rastreador.
- Un valor pequeño de D indica una dispersión lenta.
- $D=0$ indica que no hay dispersión, y por lo tanto se tratara de un flujo de pistón.

Por lo tanto $\frac{D}{uL}$ es un dato adimensional que caracteriza a la dispersión en el recipiente, con este dato se puede registrar la forma de la curva del rastreador en cuanto pasa por la salida del recipiente [9].

\bar{t} = tiempo medio de transito.

σ^2 = varianza, o una medida de dispersion de la curva.

Así, además del transporte por el flujo volumétrico, cada componente de la mezcla se transporta a través de cualquier sección del reactor a una velocidad la cual es el resultado de la difusión de moléculas. Las medidas anteriores están relacionadas directamente con la dispersión del fluido dentro del recipiente en condiciones cerradas; por lo tanto, la varianza representa el cuadrado de la dispersión de la distribución cuando el fluido pasa por la salida.

Debido a que en el proceso de mezclado hay una reagrupación o redistribución de la materia, tomando en cuenta que puede haber deslizamiento o por formación de remolinos y puesto que esto se repite un número considerable de veces durante el tiempo que pasa el flujo a través del recipiente; por esta razón se considera que estas mediciones son de naturaleza estadística, la medición de este parámetro es similar a la difusión molecular. La difusión se refiere a la difusión en los rectores de flujo laminar o bien a la difusión turbulenta que se debe a remolinos turbulentos.

La dispersión se utiliza para la caracterización del grado de retro mezclado durante el flujo, por lo cual; $\frac{D}{uL}$, mide el grado de dispersión axial, de esta manera:

$$\frac{D}{uL} \rightarrow 0 \quad \text{dispersion insignificante, por lo que no hay flujo de pistón.}$$

$$\frac{D}{uL} \rightarrow \infty \quad \text{gran dispersion, por lo tanto hay tanque agitado.}$$

Para grados de dispersión muy pequeños, el ensanchamiento de la curva del rastreador no cambia significativamente en cuanto el rastreador pasa por el punto de media. Para la entrada de rastreador en escalón la curva F de la respuesta tiene una forma S y se obtiene integrando la curva, esta forma de la curva F depende $\frac{D}{uL}$, y también depende de las condiciones frontera del recipiente. En una respuesta en escalón para la siguiente condición $\frac{D}{uL} > 0.01$, se debe considerar el problema de las condiciones frontera, las curvas de respuesta resultantes son en forma de S no simétricas [9].

4.1.3.- Experimento de caracterización de celdas con análisis de DTR's

En la figura 8 se muestran las curvas de DTR normalizadas para el conjunto de experimentos en los que se registró la conductividad eléctrica como señal de impulso.

Se muestran resultados de la investigación realizada por Regalado, M. A y colaboradores de la Universidad del Mar. En los cuatro casos el pico de la curva se presenta antes del tiempo de retención teóricos. El desplazamiento de la curva E_0 hacia la izquierda del tiempo de retención teórico es un comportamiento típico de una celda con presencia de espacios muertos [16]. Esta es la parte de la celda por la cual prácticamente el fluido no pasa, es decir, existe una velocidad cero. Esta zona es difícilmente detectada por estas pruebas, aunque sí pueden ser apreciadas en pruebas de visualización.

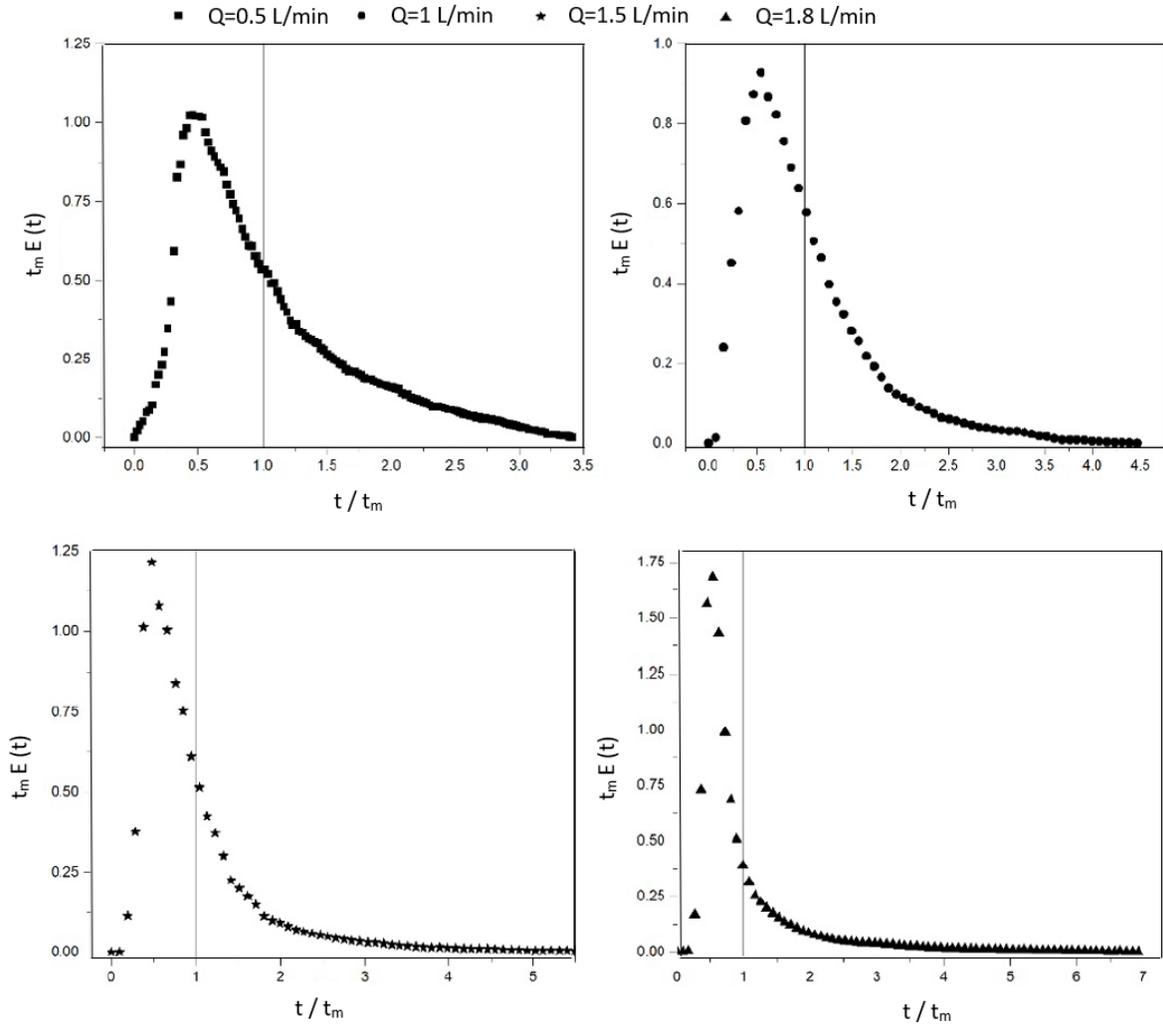


Figura 8. Ajuste de datos experimentales a partir de los modelos de DTR de Levenspiel y Wolf-Resnick [10].

Para obtener las curvas de distribución de tiempos de residencia experimentales $E(t)$ y $F(t)$ se empleó la técnica de estímulo respuesta usando NaCl como trazador. Se inyectaron 10 mL de solución saturada de trazador en la entrada de la celda y se registró la conductividad eléctrica a la salida del reactor cada 0.333 s, con una sonda de conductividad. Se variaron los flujos a 0.5, 1.0, 1.5 y 1.8 L/min [10].

En estas curvas se observa que al flujo más bajo las curvas son menos estables, sin embargo, a flujos más altos las curvas tienen comportamientos similares a las curvas teóricas, a mayor flujo las curvas tienen un coleo menor y son más definidas, a diferencia de flujos bajos como el de 0.5 L/min.

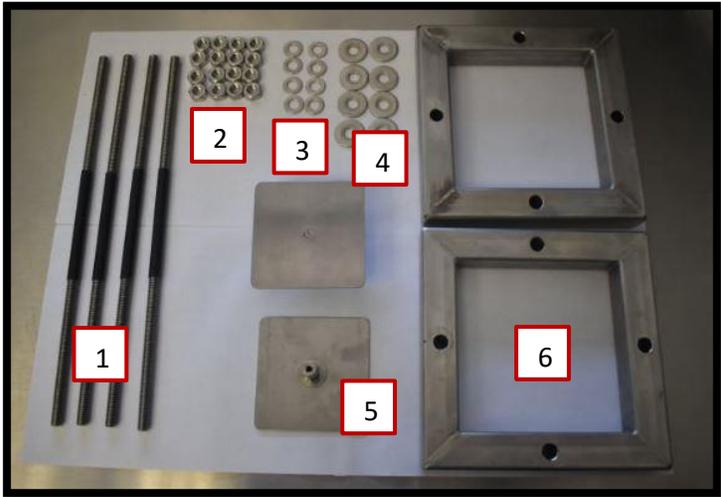
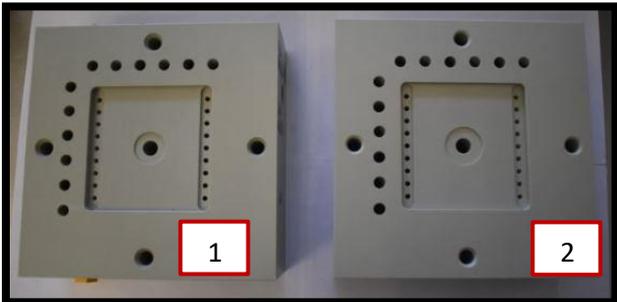
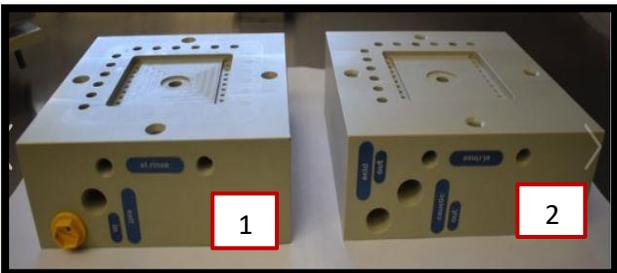
Bajo estas condiciones, lo más recomendable es trabajar a flujos altos, pues de esta manera se está más cercano al flujo de pistón. Se tendría que evitar trabajar a flujos menores de 1 L/min, ya que el área bajo la curva es mayor.

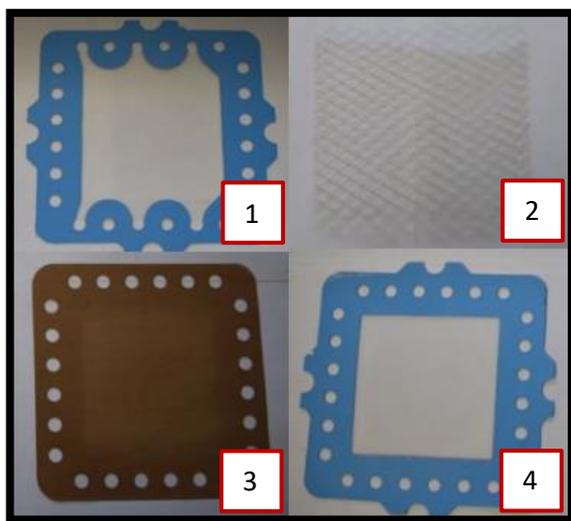
4.2.-Metodología experimental

4.2.1.-DTR's con celda de electrodiálisis FUMATECH

La celda de electrodiálisis (Fumatech) utilizada para la parte experimental en la medición de DTR, está compuesta por las siguientes partes:

Tabla 1.- Componentes y especificaciones de la celda de electrodiálisis de marca comercial Fumatech.

Componentes	Especificaciones.
	<p>1.- 4 varillas con recubrimiento de plástico en la parte del centro. 2.- 16 tuercas de ½". 3.- 8 arandelas delgadas de ½", para la parte externa. 4.- 8 arandelas gruesas de ½" para la parte de la base. 5.- 2 electrodos de acero inoxidable. 6.- 2 marcos de metal.</p>
	<p>Se utilizaron dos placas: 1.- Placa con canales de entrada para el ácido, base, sosa y la solución de enjuague. En la parte central se coloca el electrodo correspondiente al ánodo. 2.- Esta placa con canales de salida para las soluciones, en el centro se colocó el electrodo correspondiente al cátodo.</p>
	



- 1-Espaciador con canales para las entradas y salidas de las soluciones.
- 2.-Promotor de turbulencia de plástico blanco.
- 3.-Tela de teflón (simulador de membrana). Espesor 0.12 mm.
- 4.-Espaciador para la solución de enjuague.

Al terminar de armar la celda de electrodiálisis se apretaron las tuercas utilizando un torquímetro tipo aguja a 20 N m, esta herramienta nos permite aplicar con una mayor precisión una fuerza de torque sobre las tuercas, con la finalidad de que la presión ejercida sea la misma, de tal manera que el área entre cada espaciador sea uniforme y podamos tener un volumen de celda aproximado al medido en la experimentación. La medición de las DTR's se realizó en un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV) Génesis 10S de un solo haz, conectado a un ordenador para el análisis de datos. Las mediciones de absorbancia obtenidas se utilizaron para graficar las curvas en escalón en cada uno de los flujos manejados. Como primer paso se colocó el blanco (agua destilada) en la cubeta de la celdilla para ajustar la absorbancia a 0. Posteriormente se midió la absorbancia del trazador (cromóforo) a 530 nm, este proceso se llevó a cabo utilizando como trazador negro de eriocromo, con una concentración de 500 ppm. Los DTR's fueron medidos a cuatro diferentes flujos volumétricos. Las mediciones para cada flujo se realizaron con tres repeticiones para verificar la reproducibilidad de los datos. El arreglo para la celda de electrodiálisis comercial Fumatech fue con el siguiente arreglo; se colocaron dos espaciadores que no cuentan con canales de entrada en los extremos, tres espaciadores con canales de entrada y cuatro telas de teflón que simulan las membranas, con esta condición se trabajaron todos los flujos al igual que las repeticiones. Se dejó fluir agua destilada al interior de la celda antes de las mediciones y posteriormente se inyectó el trazador. El flujo con el trazador se hizo pasar por la misma entrada y salida en los diferentes experimentos para obtener la mejor reproducibilidad posible.

En la figura 9 se muestra la celda de electrodiálisis comercial Fumatech armada y se especifica cuáles fueron las entradas y salidas de las soluciones que se utilizaron en esta experimentación.

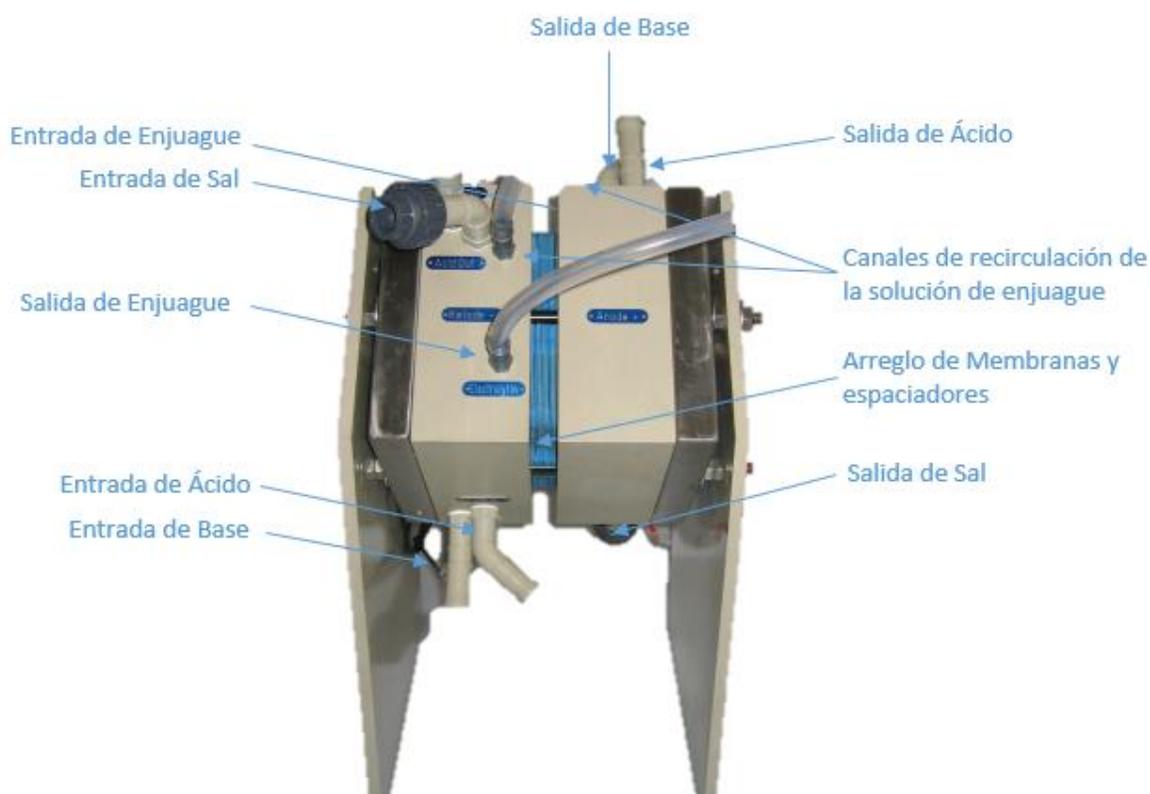


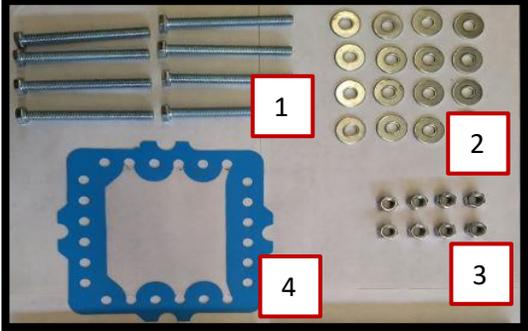
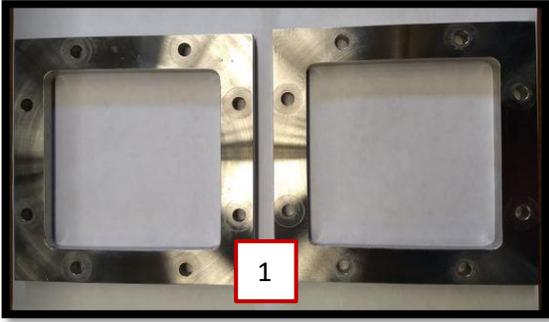
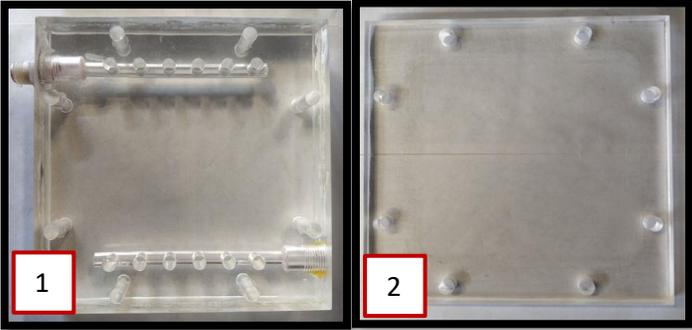
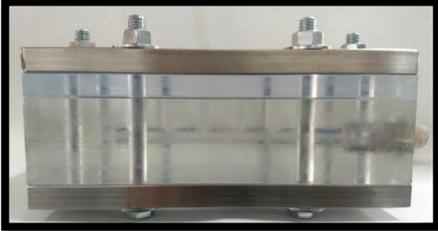
Figura 9. Celda de electrodiálisis comercial Fumatech, adaptada como celda de electrodiálisis inversa. Adaptada de [11].

4.2.2.-DTR's (Distribución de tiempos de residencia) visualización en celda de acrílico

Posteriormente se realizó el mismo procedimiento para una celda de electrodiálisis de acrílico, en la cual se mantuvieron las mismas condiciones, este cambio se realizó para visualizar las zonas preferenciales del fluido, lo cual nos sirve para saber la eficiencia de la celda de electrodiálisis.

La celda de acrílico está conformada por las siguientes partes:

Tabla 2. Componentes y especificaciones para la celda de material de acrílico.

Componentes	Especificaciones.
	<p>1.-8 tornillos de cabeza hexagonal 4 in de longitud.</p> <p>2.-16 arandelas de ½”.</p> <p>3.-8 tuercas de ½”.</p> <p>4.-1 espaciador con 3 canales de entrada y 3 canales de salida.</p>
	<p>1.-2 marcos de metal, para poder ajustar la presión de trabajo de la celda.</p>
	<p>1.-Placa de acrílico con entrada y salida, cuenta con canales para que pase la solución. Espesor de placa 4.5cm</p> <p>2.-Placa de acrílico para sellar los canales de entrada y salida. Espesor de placa 1.2 cm.</p>
	

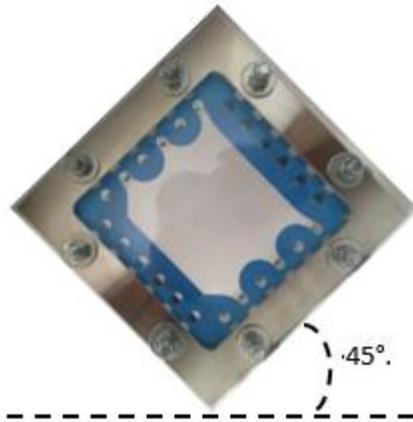


Figura 10. Ángulo de distribución del flujo en las DTR's de visualización. Elaborado por el autor.

En la figura 10 se muestra el ángulo de trabajo para la medición de las DTR's en la celda de acrílico. Se preparó Negro de Eriocromo a 15000 ppm, la solución de trazador se hizo pasar por la celda de electrodiálisis. En la cual se colocó un espaciador para poder observar el efecto; la celda esta acondicionada con una entrada y una salida. Las observaciones se realizaron a diferentes flujos 2, 4, 6, 8 y 10 gal h⁻¹, las mediciones fueron hechas con un ángulo de inclinación de 45°, para simular el diseño de la celda de electrodiálisis comercial Fumatech.

4.3.-Análisis de resultados para los experimentos en celda comercial Fumatech

Las mediciones de los tiempos de residencia (DTR) para el experimento con rastreador en escalón, se realizaron a diferentes flujos, con los cuales se hicieron tres repeticiones para cada flujo, tomando en cuenta estas repeticiones se trabajó con los datos promedio de cada uno de los flujos, para la obtención de sus correspondientes gráficas; como resultado de los primeros datos obtenidos tenemos la curva C_{escalón} vs tiempo.

A partir de las curvas experimentales anteriores, se obtuvieron las gráficas de tiempo vs F; donde F, es la forma adimensional de la C_{escalón} y se estimó con la siguiente ecuación:

$$F = \frac{v}{\dot{m}} C_{\text{escalón}}$$

Donde v, es el flujo volumétrico, \dot{m} es el flujo másico del rastreador en el fluido de entrada y C_{escalón}, es la concentración del rastreador durante la experimentación.

Las curvas experimentales de DTR's, como una función del tiempo adimensional, se muestran en la figura 11. Muestran un comportamiento suavizado que enmascara los efectos de mala distribución del flujo dentro de la celda.

Dado que el proceso de mezcla indica una redistribución o reagrupamiento de las moléculas, por la formación de remolinos en los compartimentos de la celda, en la entrada o salida de los canales, los remolinos se producen un número considerable de veces durante el flujo del trazador a través de la celda, se asume que estas perturbaciones son provocadas por las caídas de presión y al ángulo de inclinación manejado en el modelo de la celda de electrodiálisis.

La forma geométrica, posición en la entrada y salida de la celda de electrodiálisis es importante para el trabajo mecánico que se lleva a cabo a través de la celda, así como la presencia de zonas muertas y el grado de retromezclado son factores que afectan la dispersión y el tiempo medio de retención.

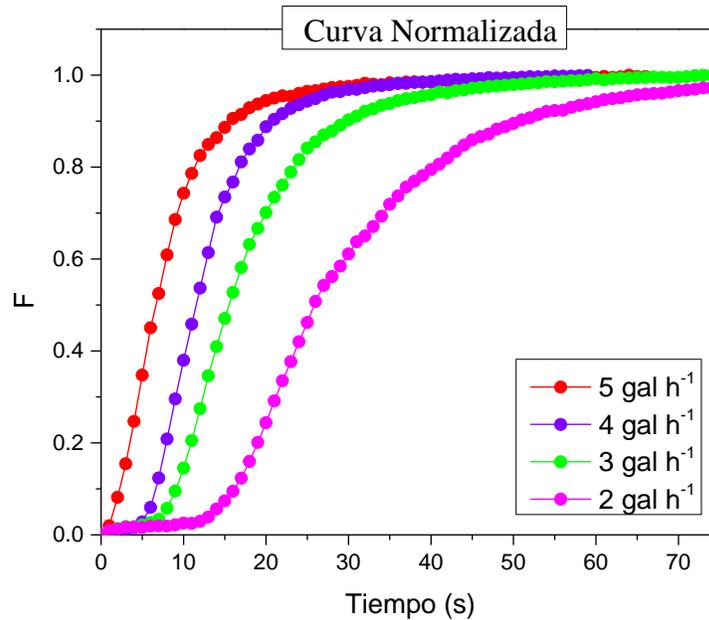


Figura 11. Comportamiento de F en función del tiempo adimensional a diferentes flujos volumétricos, mostrados dentro de la figura.

Con el fin de obtener más información gráfica, se obtuvieron las curvas de E en función del tiempo, obteniendo la primera derivada con los datos de F (conocido como edad), figura 12. Se muestra un fenómeno de “coleo” con pequeñas fluctuaciones en todos los caudales, exhiben tres picos cercanos a 0.5, 0.65 y 0.80. Este comportamiento indica que el patrón de flujo en el canal presenta zonas de estancamiento y flujo preferencial o zonas con velocidades altas y bajas (curvas asimétricas) [12]. Las pequeñas fluctuaciones en los fenómenos de coleo largos indican una ligera retromezcla, posiblemente originada en el colector combinado con el colector de salida; ya que, los elementos de fluido en los distribuidores del colector de salida se incorporan perpendicularmente en el flujo principal del colector provocando un retromezclado en cada T-tipo articulación. Es probable que los tres picos se produzcan por el diseño del colector divisor porque en este tipo de colector la descarga de masa en los distribuidores es desigual debido a la formación de zonas de retromezcla en las primeras uniones tipo T entre el cabezal y los distribuidores [12].

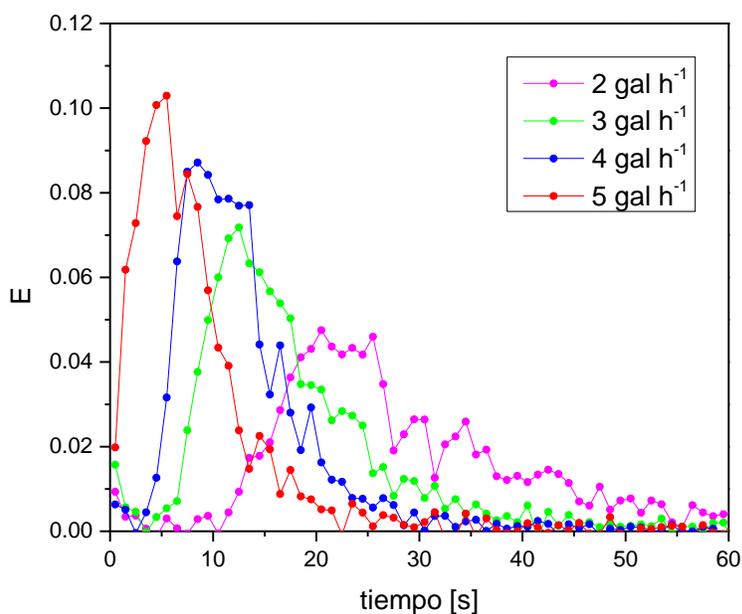


Figura 12. Comportamiento de las curvas de respuesta E con rastreador negro de eriocromo a cuatro diferentes flujos.

El impulso del flujo dentro de la celda de electrodiálisis se dispersa conforme pasa a través de la celda. Para la caracterización de la dispersión del rastreador de acuerdo con el modelo de dispersión. Se calcula D o D/uL y se registra la forma de la curva del rastreador negro de eriocromo conforme pasa por la salida de la celda.

La dispersión en esta celda se estudió siguiendo el comportamiento hidrodinámico, el cual se pudo estimar a través del método experimental de estímulo-respuesta, inyectando el trazador negro de eriocromo de concentración 500 ppm en el afluente de la celda.

Para el cálculo del coeficiente de dispersión se sigue la siguiente ecuación:

$$\frac{D}{uL} = \frac{\sigma_{\theta}^2}{2}$$

El coeficiente de dispersión se obtiene de la división de la varianza de retención de flujo adimensional, dividido entre dos, para el cálculo de σ_{θ}^2 se obtiene primero la varianza y se divide entre el tiempo medio al cuadrado.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}$$

En la tabla 1 se muestran los tiempos medios de tránsito del trazado obtenidos para cada flujo, en esta tabla se puede observar más claramente como los \bar{t} disminuyen, cuando el flujo aumenta.

Para confirmar que el \bar{t} aumenta al aumentar el flujo, se considera un fluido en escalón con un grado de retromezclado, siendo esta magnitud independiente del lugar donde se encuentre dentro del volumen de la celda. El flujo de 2 gal h⁻¹, presenta la mayor varianza y una mayor dispersión de datos, por esta razón el tiempo medio es mayor que en los otros flujos de prueba; sin embargo, el flujo de 4 gal h⁻¹ tiene una varianza menor, en la figura 12 se observa la forma de la curva E, en donde el flujo de 5 gal h⁻¹ tiende a formar dos picos bien definidos, a diferencia del flujo antes mencionado.

Debido a que el flujo se desvía considerablemente, se obtiene un coeficiente de dispersión grande, por lo tanto, el recipiente tiene una gran cantidad de fluctuaciones dentro de la celda. Se debe considerar el siguiente parámetro:

$$\frac{D}{uL} \rightarrow \infty \text{ hay gran dispersión, por lo que se hay una elevada agitacion dentro de la celda}$$

Por esta razón los flujos menores de 5 gal h⁻¹, son los que presentan un menor coeficiente de dispersión.

Estas pruebas se corroboran con las DTR's de visualización en un recipiente de material acrílico el cual simula una celda. En estas pruebas se observa que a mayor flujo la celda presenta una mayor agitación de trazador, además de observar las zonas de flujo preferencial y las zonas de flujo estancado. De la misma manera el tiempo en el que pasa el flujo a través de la celda es menor al aumentar el flujo.

Tabla 3. Datos experimentales de las pruebas de DTR's con negro de eriocromo.

Flujo [gal h ⁻¹]	\bar{t} [s]	\bar{t}_m^2 [s ²]	u [cm s ⁻¹]	L [cm]	σ^2 [min ²]	σ_θ^2	D [cm ² s ⁻¹]	D/uL
2	28.721	824.895	2.514	42.3	409.535	0.496	26.372	0.123
3	16.861	284.293	3.771	42.3	154.634	0.543	43.307	0.147
4	12.236	149.719	5.029	42.3	78.720	0.525	55.840	0.138
5	7.591	57.623	6.286	42.3	121.304	2.104	279.724	2.215

4.4. Análisis de resultados para visualización de DTR's con celda de acrílico

Debido a las desviaciones que se presentan a lo largo de la recirculación de los fluidos, se efectuaron pruebas de visualización DTR con una celda de acrílico, utilizando como trazador negro de eriocromo, nos permitió observar que el fluido sigue diferentes caminos a lo largo del reactor (celda de electrodiálisis); por lo tanto, el fluido tarda tiempos diferentes en pasar a través de éste. Se llevaron a cabo experimentos de visualización a diferentes flujos, observando el mismo patrón al inyectar el trazador en todos los flujos, una de las diferencias presentadas es que a mayor flujo el trazador permanece menor tiempo en el reactor.

La figura 13 muestra fotogramas de vídeo de un experimento de trazador a un caudal volumétrico de 10 gal h^{-1} . El avance del trazador a través del colector de entrada divisor se puede observar realmente en la parte inferior de la celda de flujo. Los patrones de flujo preferenciales se forman dentro del canal lleno del espaciador, el trazador sale de los divisores de descarga del colector de entrada en secuencia, del primero al tercero. Aproximadamente a 6 s después del inicio de la prueba, el trazador comenzó a salir del colector de salida. Este tiempo se aproxima al tiempo de residencia promedio (5, 6 s) resultado de la simulación utilizando el método de momento, [12] (resultados no mostrados en este trabajo). Finalmente, a los 12 s las tres zonas de flujo preferencial observadas en el canal relleno con espaciador llegan a la salida del colector de salida. Con los experimentos de visualización de las DTR s, se mostró una idea en general de las zonas preferenciales y las zonas estancadas en la celda comercial (Fumatech).

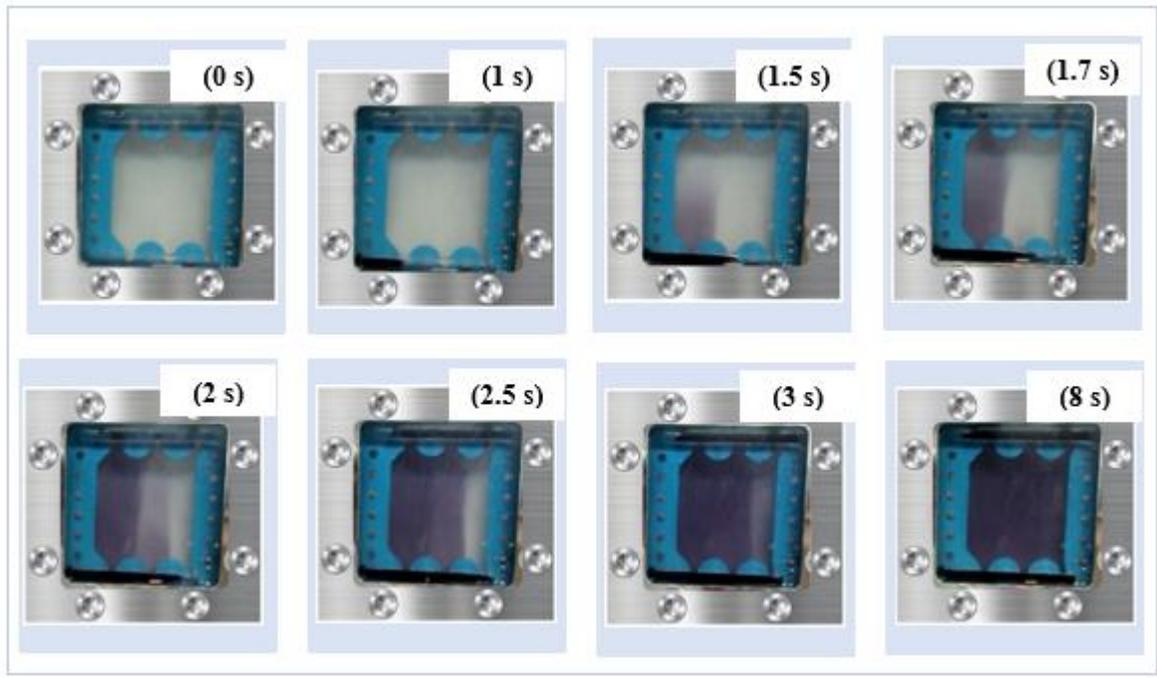


Figura 13. Fotogramas de video tomadas durante la experimentación a la entrada del trazador en una celda de acrílico a un flujo volumétrico de 10 gal h^{-1} [12].

CAPÍTULO 5

5.-Caídas de presión

5.1.-Importancia de las caídas de presión en celdas de electrodiálisis

5.1.1.- Caídas de presión

La caída de presión o pérdida de presión es la cantidad de presión que se pierde permanentemente cuando un fluido pasa a través de una tubería, aunque también se presenta cuando un fluido pasa a través de algunos dispositivos como, por ejemplo: las celdas de electrodiálisis inversa. Entender las causas de las caídas de presión es un factor clave en el diseño de este tipo de celdas de electrodiálisis, lo que implica tomar en cuenta las propiedades de los fluidos utilizados, el fluido debe pasar a través de diferentes equipos (bombas, separadores, mangueras y contenedores). La pérdida de presión se debe a la resistencia de fricción de los componentes que tocan los fluidos. A una mayor pérdida de presión, se requerirá mayor trabajo para que el fluido pueda pasar, en el caso de las celdas de electrodiálisis inversa, se necesitaría mayor potencia en las bombas para que las soluciones electrolíticas puedan recircular a través de la celda y junto con el sistema de recirculación. A mayor requerimiento de bombeo mayor gasto económico. Un buen diseño de celdas con baja caída de presión junto con el sistema de recirculación podría disminuir el costo de operación de las celdas de electrodiálisis inversa.

5.1.2.- Caídas de presión en celdas de electrodiálisis

La electrodiálisis inversa (RED) es una tecnología prometedora para la generación de energía eléctrica por la diferencia de potencial químico de dos soluciones de sal dentro de una pila equipada con membranas de intercambio iónico selectivas. La energía mecánica necesaria para bombear las soluciones de alimentación puede reducir drásticamente la potencia neta de salida [13]. El consumo de energía debido a la potencia de bombeo es un tema crucial en los procesos que tengan como componentes membranas. Por otra parte, en los procesos de electrodiálisis inversa, entre sus principales componentes se encuentran los espaciadores, los cuales proporcionan estabilidad mecánica y promueven un mejor mezclado, pero aumentan la caída de presión [13].

Como resultado de los diferentes diseños de celdas de electrodiálisis y reactores tipo prensa se han realizado diferentes diseños de espaciadores, se busca tener la mayor eficiencia posible complementando el diseño de la celda de electrodiálisis con el espaciador, disminuir las caídas de presión y con ello aumentar la fuerza mecánica.

Existen varios diseños de espaciadores, dos de ellos se ilustran en la figura 14, son imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Se muestra un ejemplo de un espaciador simétrico, figura 14 a), conformado por filamentos de 143 μm en ambas direcciones, así mismo, se presentan espaciadores asimétricos compuestos de alambres simples de 64 μm con trama y alambres retorcidos de 64 μm como urdimbre, figura 14 b), [14]. En las telas, la trama es el hilo entretrejado o relleno, mientras que la urdimbre es el hilo que mantiene la tensión.

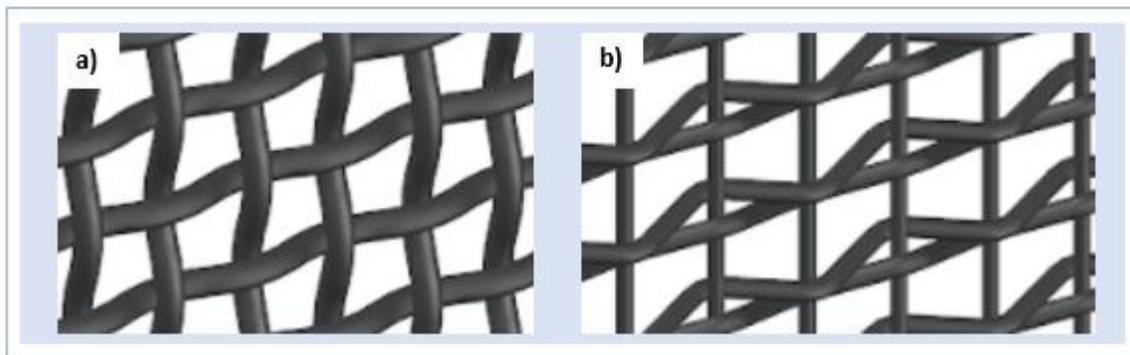


Figura 14. Imágenes obtenidas con el microscopio de barrido (SEM, aumento:75x), a) Espaciadores normales, b) Espaciadores retorcidos. Adaptada de [13].

La figura 15 muestra algunos tipos de espaciadores de red disponibles comercialmente y como ya se mencionó, los espaciadores generan pérdidas de energía mecánica traducidas en pérdidas de bombeo [13]. La forma geométrica que tiene cada espaciador es muy importante, debido a que algunos pueden generar mayor o menor turbulencia o bien si presentan puntos de presión, podrían generar mayor pérdida de presión. Los espaciadores pueden definir la distancia que van a tener las membranas y por consecuencia a mayor distancia entre membranas, mayor será la caída óhmica y a menor distancia entre membranas, la caída óhmica será menor. Considerando que la caída óhmica es la resistencia que presenta una solución al paso de la corriente, la distancia entre membranas afectará al rendimiento de las celdas.

Cuando la corriente fluye a través de la celda de electrodiálisis se produce una caída de potencial generada por la distancia que existe entre los electrodos de trabajo y los de referencia, esta caída óhmica es influenciada por la naturaleza del electrolito y por el número de compartimentos de la celda, en estos influye el tipo de espaciador; así como, el diseño de distribución de los diferentes enlaces entre las fibras y los ángulos formados, de estos factores depende que se genere una disminución o aumento de la fuerza mecánica del fluido.

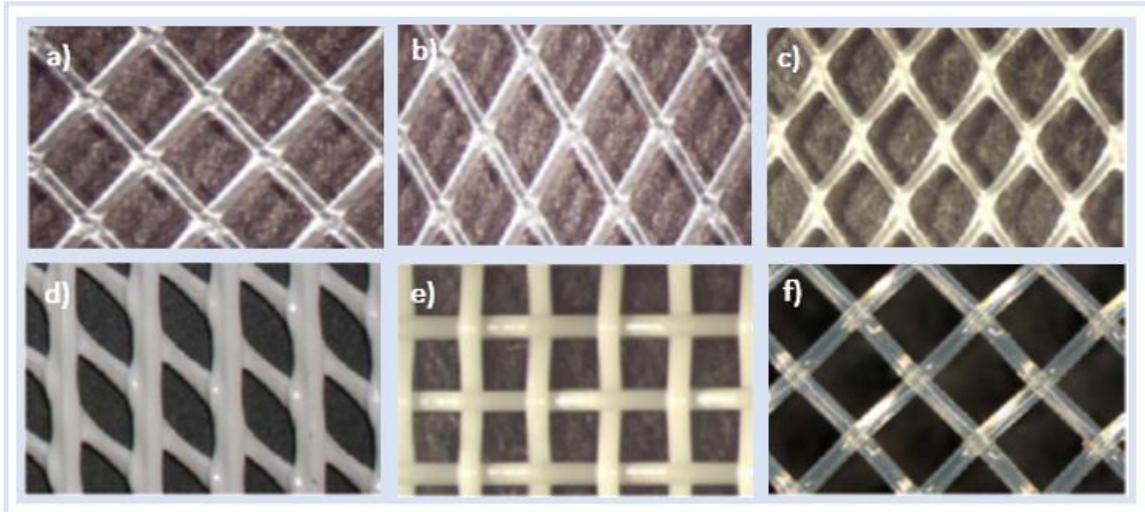


Figura 15. Diferentes tipos de espaciadores de red: a) con filamentos cruzados superpuestos a 90°, b) con filamentos cruzados superpuestos a 60/120°, c) extruidos con filamentos cruzados a 60/120°, d) extruidos con forma irregular de filamentos, e) con filamentos cruzados tejidos a 90°, f) con filamentos cruzados tejidos a 90°, pero de mayor grosor que el e) [13].

5.1.3.-Estudios previos de caídas de presión

Pawlowski y colaboradores [15] investigaron las pérdidas de presión en una celda de electrodiálisis inversa, figura 16 donde se estudió tanto experimental como por modelado, la pérdida de presión parcial, considerando los componentes como: los ductos de distribución, ramas, canales, sección de expansión, canal de compartimiento.

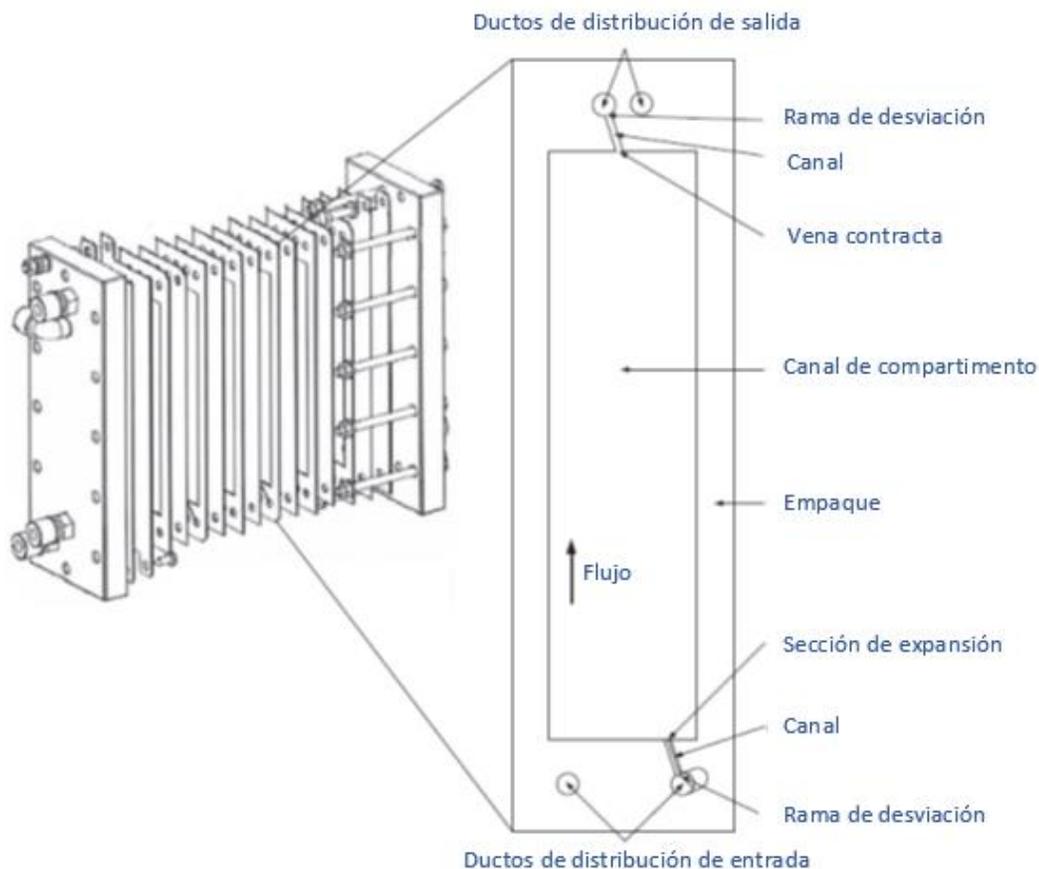


Figura 16. Representación esquemática de la geometría del arreglo de celdas de RED estudiada [13].

Los autores afirman que las caídas de presión en el arreglo de la celda de electrodiálisis inversa, son debido a:

- Los ductos de distribución de entrada y salida.
- A las ramas de desviaciones asociadas con los compartimentos de entrada y salida, situado entre los ductos de distribución y los canales.
- A la conexión entre los canales, ductos de distribución y el canal de compartimento.
- A la sección de expansión entre la entrada del canal y el canal de compartimento.
- Canal de compartimento interno.

Los investigadores realizaron el siguiente desarrollo experimental: conectaron dos transductores de presión (dispositivos para medir la presión) en los extremos de la celda con el fin de registrar la presión durante los experimentos. En la figura 17, se muestra la caída de presión en arreglos de celdas a escala laboratorio, con espaciadores y espaciadores libres (con canales abiertos), los intervalos de flujos volumétricos fueron de 0.28 a $4.88 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, figura 17 a) y b). En la figura 17 c) y d), la caída de presión es expresada en función de la velocidad del flujo en los compartimentos y los

canales. Tal y como se esperaba, para el mismo número de pares de celdas y flujo volumétrico, la caída de presión en el arreglo de celdas con espaciadores es mayor que con los arreglos de celdas con los canales abiertos, los espaciadores causan un incremento en la fricción hidráulica y también un incremento en la velocidad de flujo lineal, figura 17 c) y d).

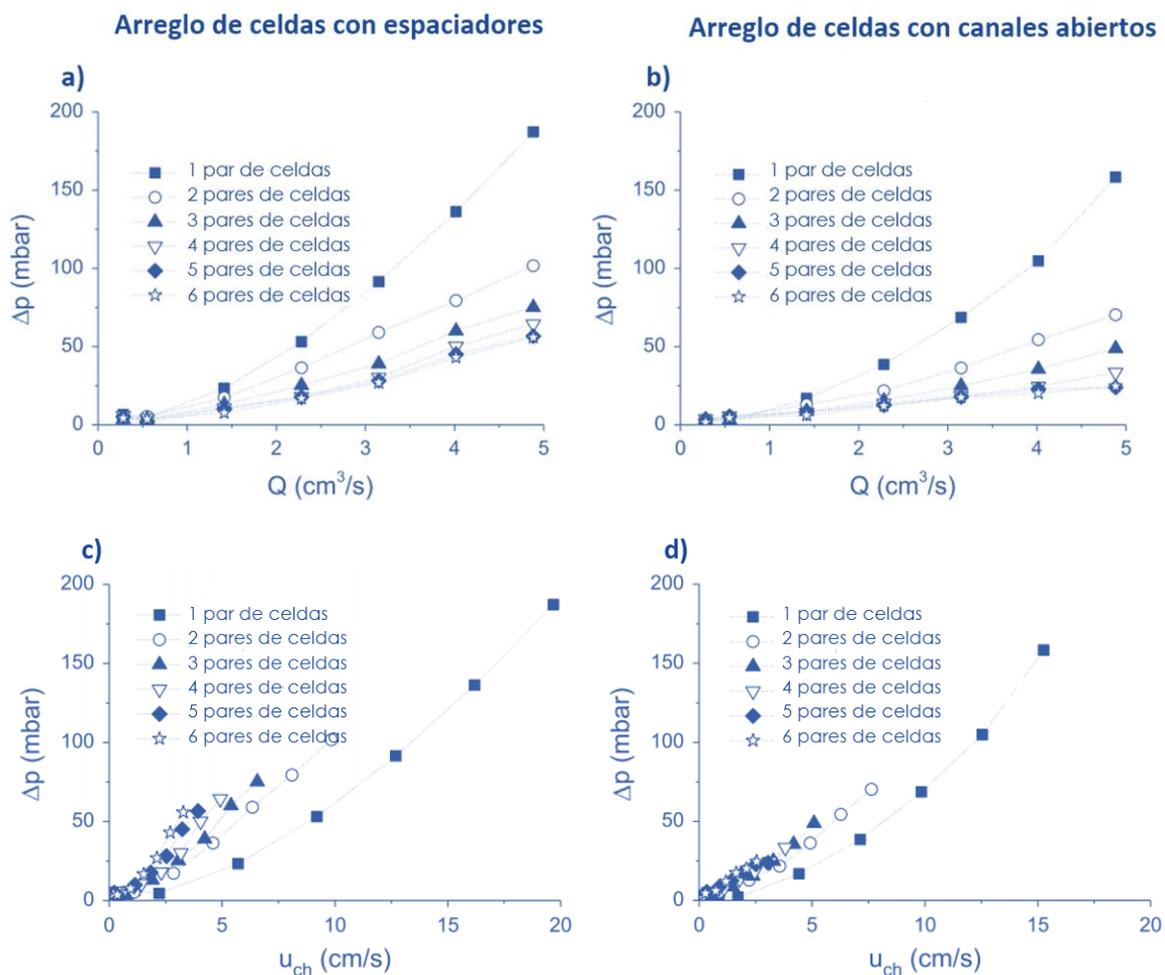


Figura 17. Caídas de presión en un arreglo de 1-6 pares de celdas de electrodiálisis inversa en función del flujo volumétrico (Q) a la entrada del arreglo de celdas, a) y b). Caídas de presión en función de la velocidad lineal dentro del compartimento, (U_{ch}), c) y d) [15].

Para las mismas velocidades de flujos lineales, figuras 17 c) y d), la caída de presión incrementa con el número de pares de celdas. Como ya se había mencionado, una distribución del fluido no uniforme ocurre al incrementar el número de pares de celdas y eso causa una mayor caída de presión total; por otro lado, cuando el número de pares de celdas incrementa, el flujo volumétrico a la entrada debería incrementar para mantener constante la velocidad de flujo lineal dentro de los compartimentos.

5.2.-Metodología experimental

Por otra parte, se realizó la medición del volumen de la celda de electrodiálisis Fumatech, para este procedimiento, se colocó un compartimento y se hizo pasar un volumen de agua indefinido, desde una de las entradas, a partir del conector hasta la salida de la misma y al final del conector de salida. Se trató de eliminar la mayor cantidad de burbujas agitando la celda. Esta medición se realizó por triplicado para cada una de las entradas y se realizaron para un compartimento.

Para el sistema de un compartimento se propuso, realizar mediciones de la presión a la entrada y salida, este procedimiento consiste en medir la presión a diferentes flujos con ayuda de un manómetro de columna con Hg Dwyer Slack tube, modelo 1211-30, intervalo 15-0-15 in, de esta forma se obtuvo un panorama más amplio para saber las caídas de presión dentro de la celda, y como se ven afectadas por los promotores de turbulencia de los espaciadores.

En el sistema conformado por la celda de electrodiálisis es de suma importancia la medición de diferencia de presión; por lo cual, se ajustaron las entradas y salidas de cada solución con conexiones; por lo que se adecuó la instalación de un manómetro de mercurio, se colocó con las bombas centrífugas conectadas en serie y se trabajó a diferentes flujos ajustando con el rotámetro, y se tomaron las medidas del desplazamiento de Hg de la columna que conectaban a la entrada y salida de la celda de electrodiálisis, en la figura 18 se muestra el esquema adaptado para la medición de las caídas de presión.

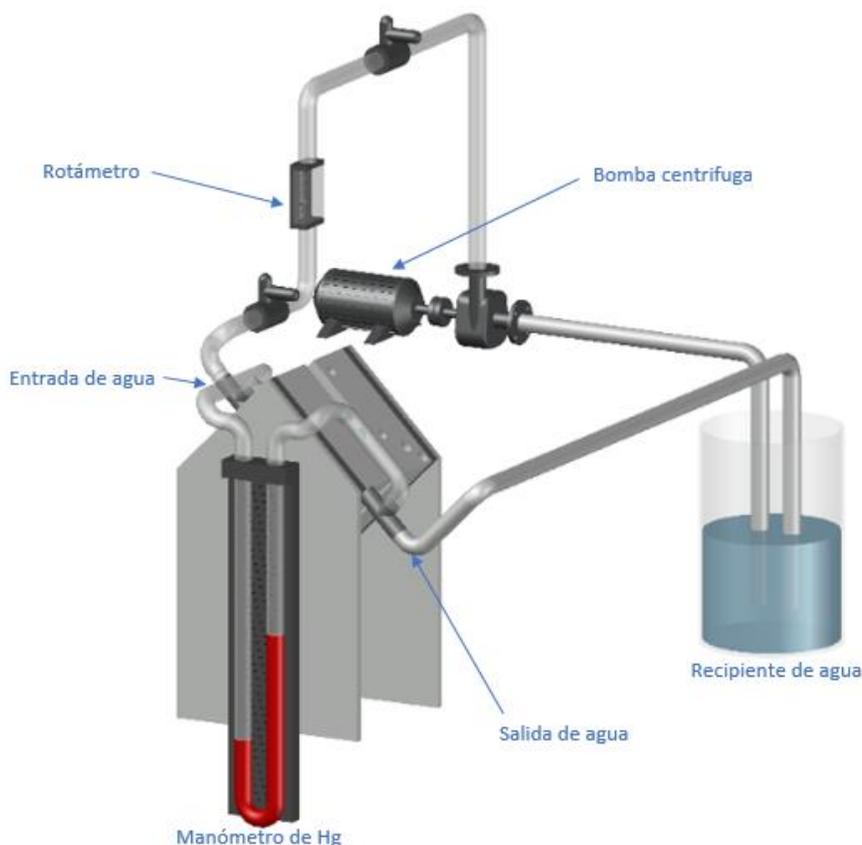


Figura 18. Sistema de medición para caídas de presión con manómetro de Hg. Elaborado por el autor.

5.3.-Análisis de resultados

En la figura 19, curva para las caídas de presión con 1, 2 y 3 espaciadores, con diferentes flujos, al incrementar el número de espaciadores la energía en el sistema de canales provoca que la presión disminuya a lo largo de la trayectoria del flujo.

Se obtuvieron los resultados colocando el tercer par de celdas, la presión disminuye con respecto del primer par de celdas, este efecto no es directamente proporcional, porque la velocidad de flujo lineal llega a ser menor con el incremento de número de celdas pares. Al incrementar el número de pares de celdas en el arreglo se comporta como si en una tubería se incrementara el diámetro interno por donde pasa un fluido. Cuando se incrementan el número de celdas, se generan ductos más largos y nuevas ramas, se pierde una distribución de un fluido uniforme a través de los compartimentos; lo cual genera una mayor caída de presión. Debido a las pérdidas de presión parciales a través de la ruta del fluido de la entrada hacia el último compartimento, la energía del fluido se va perdiendo constantemente.

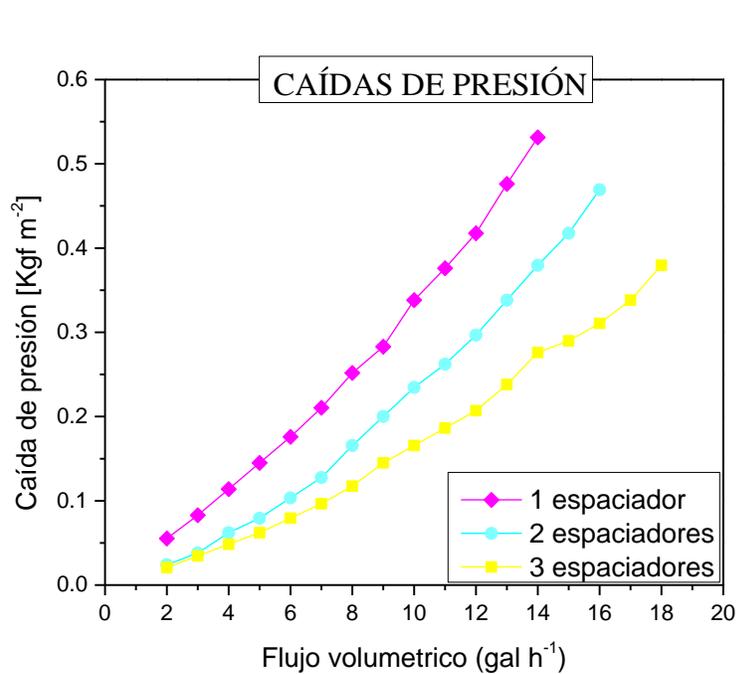


Figura 19. Caída de presión a diferentes flujos volumétrico con 3 celdas unitarias.

Debido a que los espaciadores cuentan con promotores de turbulencia, se debe considerar el ángulo y tipo de enlace, en la figura 20 se tiene la imagen del promotor de turbulencia utilizado durante la medición de las caídas de presión, así mismo, se observa un entrecruzamiento de las fibras, formando un ángulo de 90°. Igualmente se considera la pérdida de energía mecánica con el uso promotores de turbulencia, al igual que puede mejorar el flujo en zonas de estancamiento, dependiendo del tipo de enlace y la cantidad de puntos de presión tenga el promotor; ya que influye en la caída de presión.

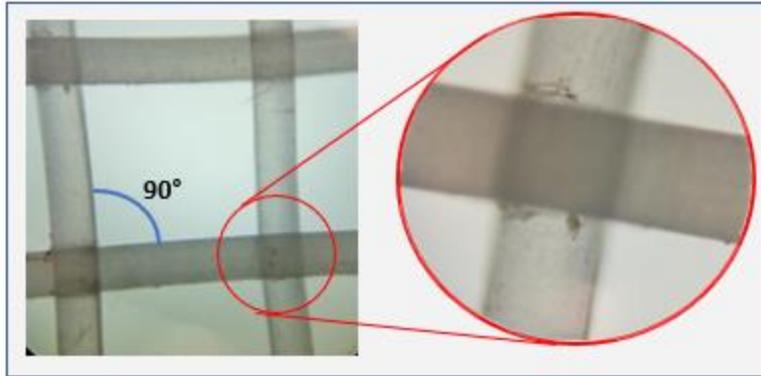


Figura 20. Imagen obtenida con un microscopio óptico (microscopio monocular biológico). Se muestra el ángulo 90° de los promotores de turbulencia utilizados en los espaciadores.

Tabla 4. Resultados de las pruebas de caídas de presión para promotores de turbulencia con ángulo de 90°.

Unidades de celda	Presión [Kgf cm ⁻²] a 2 gal h ⁻¹	Presión [Kgf cm ⁻²] a 14 gal h ⁻¹
	1	0.0552
2	0.02415	0.3795
3	0.0207	0.276

En la tabla 2 se tienen las caídas de presión para las tres unidades de celda, la primera unidad de celda tiene una presión de 0.0552 Kgf cm⁻² al aplicar un flujo de 2 gal h⁻¹, por lo tanto si aumentamos el flujo a 14 gal h⁻¹ la presión aumenta a 0.5313 Kgf cm⁻², por el contrario al aumentar el número de unidades de celda se observa una disminución de la presión en los dos flujos mostrados en la tabla, con una sola unidad de celda y con un flujo de 2 gal h⁻¹ la presión es de 0.0552 Kgf cm⁻²; sin embargo, al colocar tres unidades de celda al mismo flujo la presión disminuye a 0.0207 Kgf cm⁻²; por lo tanto, se debe considerar que al aumentar las unidades de celda, se aumenta la longitud de los canales de distribución, a estos factores se les suma las caídas de presión provocadas por los nódulos y ángulos formados en los espaciadores, en consecuencia se tiene una caída de presión a lo largo de la celda de electrodiálisis.

CAPÍTULO 6

6.-Pulsos galvanostáticos con membrana bipolar

6.1. Principios de las cargas y descargas en las celdas de electrodiálisis inversa

El procedimiento de membrana con membrana bipolar o de electrodiálisis con división del agua. Como la RED genera electricidad a partir del potencial de membrana entre altas y bajas concentraciones de sal, en la electrodiálisis inversa (REDBP), se puede generar electricidad a partir del potencial de membrana entre las soluciones de ácido y base a través de una membrana de intercambio catiónica (MC), membrana de intercambio aniónica (MA) y una membrana bipolar (BP) [14], en la electrodiálisis inversa se pueden conectar a múltiples celdas unitarias, que pueden generar energía eléctrica para su aplicación práctica a voltajes más altos. Anteriormente, una celda electroquímica de ácido-base se utilizó como una batería impulsada por la ionización forzada, más tarde se utilizaron electrodos de despolarización de láminas de paladio.

En las celdas de electrodiálisis inversa las moléculas de agua se disocian en la interfaz de la membrana bipolar en H^+ y OH^- , los OH^- se combinan con los iones Na^+ , que migran de la solución de NaCl a través de las membranas catiónicas para formar NaOH. Simultáneamente los H^+ se combinan con los iones Cl^- , la migración de la solución NaCl a través de las membranas aniónicas forma HCl. La reacción global es la producción electroquímica de HCl y NaOH a partir de una solución de NaCl por electrodiálisis con membranas bipolares. Así mismo en las baterías de electrodiálisis inversa, la producción de ácido y base, representan la carga – descarga de la batería [1], con las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos y la dirección de los electrones (e^-) al migrar al circuito externo se cierra el ciclo de la celda de electrodiálisis.

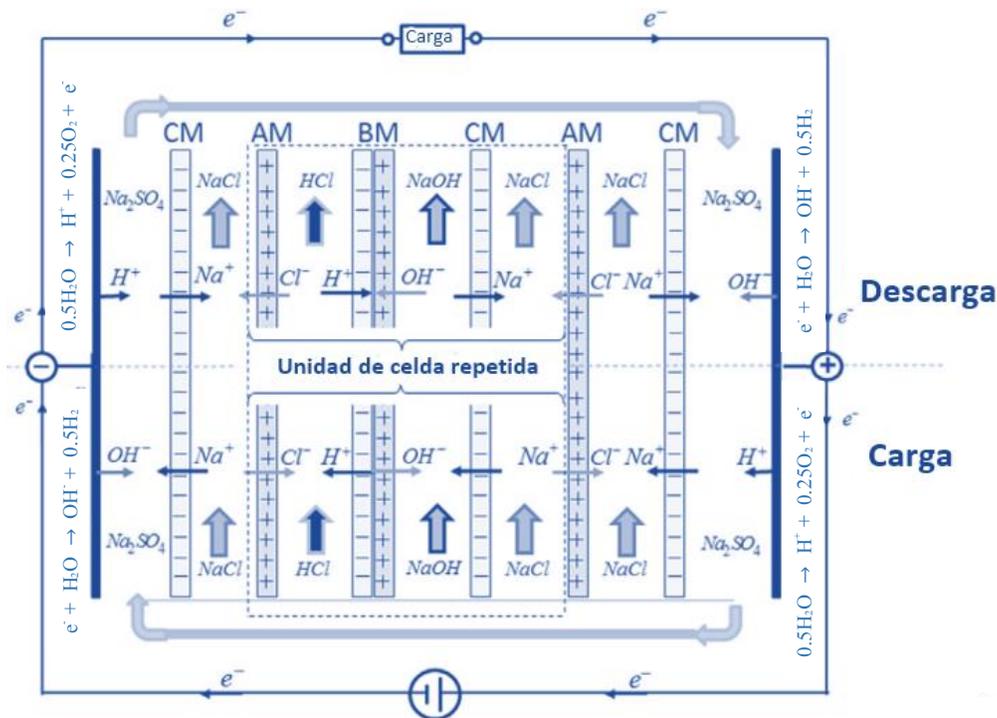


Figura 21. Esquema del principio operativo de la neutralización de una batería de flujo basada en la electrodiálisis con membrana bipolar. Se muestran los principales flujos de las diferentes especies durante la carga (parte inferior) y descarga (parte superior) con una unidad de celda repetida de la pila y se indican las respectivas reacciones de los electrodos [1].

Si el voltaje a través de los electrodos se reduce de tal manera que la tensión a través de la membrana bipolar cae por debajo del valor de división del agua, el proceso se invierte como se muestra en la parte superior de la figura 21, en esta parte del proceso los iones H^+ y OH^- migran de la solución de ácido y base a la interfaz de la membrana bipolar, se neutraliza el agua de acuerdo al equilibrio de disociación del agua [1].

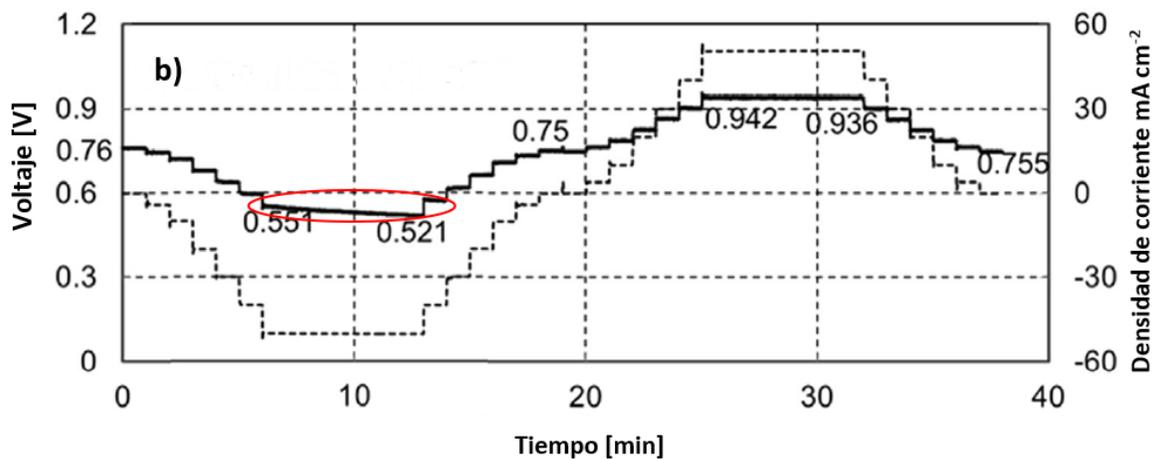
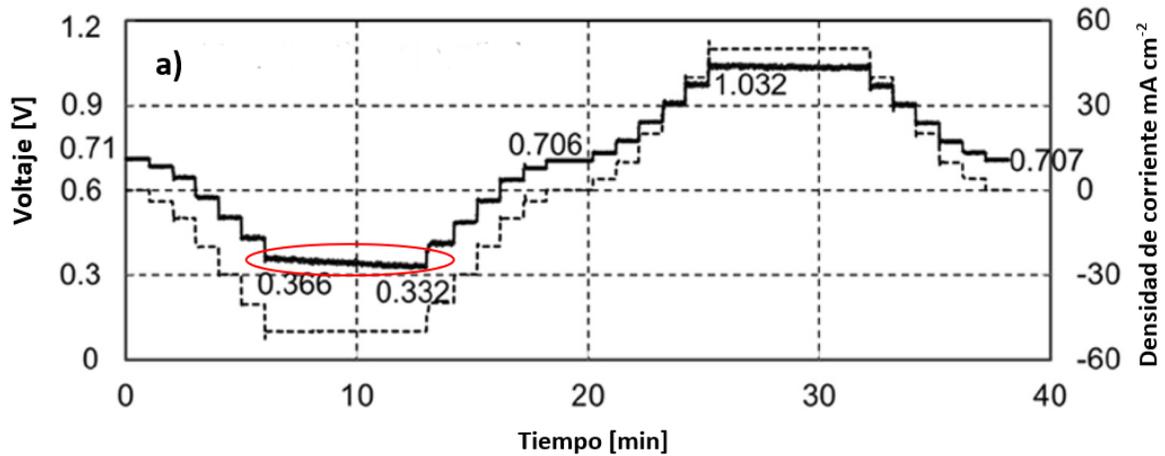
6.2.- Estudios de carga-descarga con membrana bipolar a diferentes concentraciones

Los resultados presentados pertenecen a Xia, J y colaboradores, quienes realizaron experimentos con membrana bipolar, en los cuales se modificó la concentración de ácido, mientras que la concentración de NaOH permaneció sin cambio. En la figura 22 a) se muestra pulsos galvanostáticos donde se aplicaron densidades de corriente, obteniendo tensiones con tres potenciales de circuito abierto (OCV), los OCV aumentan durante todo el proceso de carga y descarga terminando con un OCV de 0.707 V. En el punto máximo de descarga el potencial no se mantiene constante, el potencial disminuye hasta 0.332 V; sin embargo, en la carga máxima se mantiene constante el voltaje 1.032 V.

En la figura 22 b) el HCl tiene una concentración de 0.75 M, en este experimento el OCV tiende a disminuir durante el ciclo de carga y descarga, inicia en 0.76 V al terminar la carga el OCV es de 0.755 V, en la descarga máxima el voltaje tiende a disminuir más en comparación con la figura 22 a). A diferencia del primer experimento en la figura 22 c) se aprecia en la descarga la deslaminación de la

membrana bipolar, por lo tanto, el potencial no permanece constante. La concentración del HCl y la densidad de corriente aplicada afectan directamente en el deslaminamiento de la membrana bipolar.

La acumulación de agua puede incluso conducir a una deslaminación de la membrana bipolar. La mejora de la permeabilidad al agua de la membrana bipolar será un requisito, si se desean alcanzar densidades altas de corriente en concentraciones de ácido / bases elevadas [1].



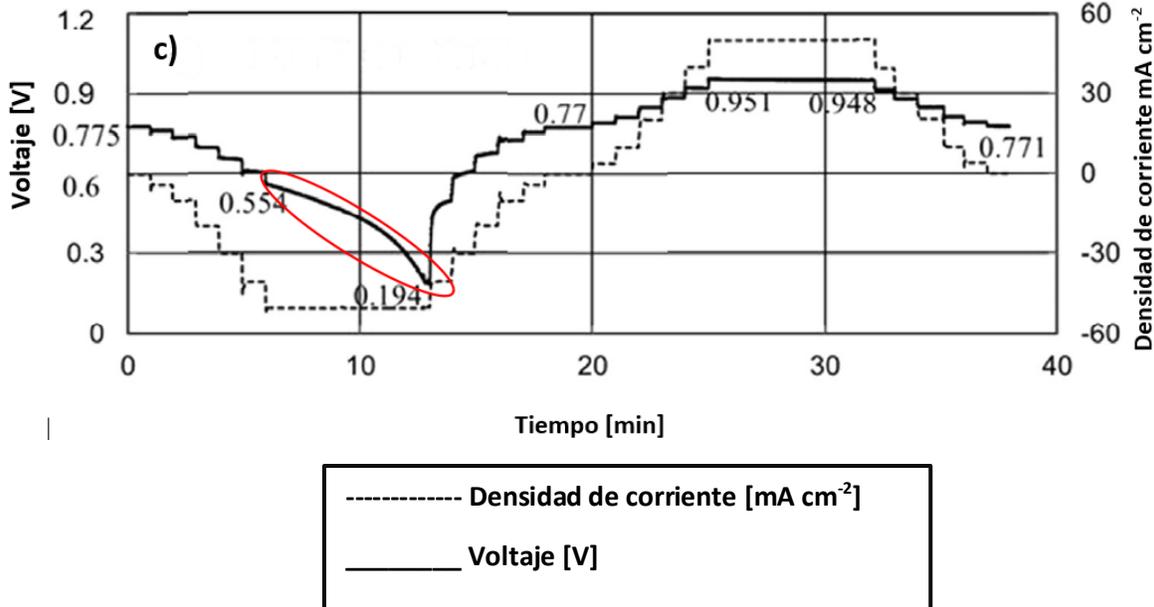


Figura 22. Curvas de carga y descarga de la membrana bipolar para tres concentraciones diferentes de HCl y NaOH, determinadas a 25°C y 0.1 Mpa [1].

6.3.-Metodología experimental

La celda de electrodiálisis comercial FUMATECH cuenta con cuatro entradas y cuatro salidas para cada solución, evita que se mezclen al estar en funcionamiento. Para el armado de la celda se utilizaron membranas catiónicas Fumasep FKB-PK-130, membrana aniónica Fumasep FAB-PK-130 y membrana bipolar Fumasep FBM.

Se hicieron pasar las soluciones a cada compartimento de la celda de electrodiálisis mediante, un sistema conformado por 4 recipientes de acrílico con capacidad de 4 L, para cada una de las soluciones correspondientes. Se utilizaron 4 bombas centrifugas Little Giant Pump type U21 de 1/30 HP para la recirculación, el flujo volumétrico manejado en los experimentos se controló con rotámetros Omega FL_2024, los componentes se conectaron con mangueras y tubería de PVC. La temperatura se mantuvo constante con baños de calibración Brookfield modelo TC-502 y Itherm modelo vivo RT4, a 20°C±1 conectados a serpentines de vidrio, estos se colocaron dentro de cada recipiente. Se emplearon 4 potenciómetros OAKTON PC 450, dentro de los recipientes para verificar la variación de pH y conductividad durante el proceso de carga y descarga. Estos potenciómetros se calibraron con buffer de pH 7, los electrodos para medir la conductividad fueron calibrados con solución de 1413 μS.

La celda se conectó a un potenciostato galvanostato VoltaLab 32, Radiometer, modelo DEA 332, el programa utilizado EC-Lab. Se manejó un sistema de cuatro electrodos, para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron dos electrodos de calomel saturado, adaptados con

capilares de Luggin provistos con alambres de platino, con electrodos de trabajo de Ti/Pt o bien de acero inoxidable.

Para los electrodos de Ti/Pt se mandó soldar la placa al electrodo de acero inoxidable, las especificaciones de tipo de soldadura y proceso de soldadura se describieron en el anexo 2.

Para realizar el cambio de soluciones y electrodos de trabajo, el sistema se desarmó y se limpió para evitar que permanezcan residuos de las soluciones anteriores, las membranas se colocaron en sonicación durante periodos de 30 min para eliminar la mayor cantidad de impurezas. Con estas medidas se logró mantener el sistema en mejores condiciones para los experimentos posteriores. Se realizaron pruebas de fugas con agua desionizada antes de cada proceso de carga y descarga, con la finalidad de evitar la mezcla de las soluciones en los compartimentos.

Las soluciones y concentraciones que se utilizaron para cada sistema de enjuague se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 5. Tipos de electrodos y soluciones utilizadas para las pruebas galvanostáticas con membrana bipolar.

Electrodos	Enjuague	Salina	Alcalina	Ácida
Acero inoxidable	0.05 M FeSO ₄ 0.05 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0.25 M Na ₂ SO ₄	0.25 M Na ₂ SO ₄	0.25 M NaOH	0.25 M H ₂ SO ₄ 0.25 M Na ₂ SO ₄
	0.01M FeCl ₃ 0.01M FeCl ₂ 0.5M NaCl	0.25 M NaCl	0.25 M NaOH	0.25 M HCl
Ti/Pt	0.05M K ₃ Fe (CN) ₆ 0.05M K ₄ Fe (CN) ₆ 0.25 M Na ₂ SO ₄	0.25 M NaCl	0.25 M NaOH	0.25 M HCl
	0.25 M NaNO ₃	0.25 M NaCl	0.25 M NaOH	0.25 M HCl

6.4.-Análisis de resultados

6.4.1.- Arreglo del sistema en la celda de electrodiálisis inversa con membrana bipolar

El arreglo de membranas iónicas se muestra en la figura 23, las bases de la celda de electrodiálisis cuentan con canales para los flujos de alimentación de cada solución. Los espaciadores fueron colocados alternadamente entre cada membrana de intercambio iónico, se colocaron 9 espaciadores con canales y 2 espaciadores sellados para la solución de enjuague en cada extremo, 4 membranas catiónicas (MC), 3 membranas aniónicas (MA) y 3 membranas bipolares (BP). Las especificaciones de las membranas se podrán encontrar en el anexo 1.

Los elementos que forman una celda unitaria (1 membrana catiónica, 1 membrana aniónica y una membrana bipolar). Los electrodos de trabajo se colocaron en cada una de las bases de la celda de electrodiálisis, la celda unitaria se colocó por triplicado como se muestra en la figura.

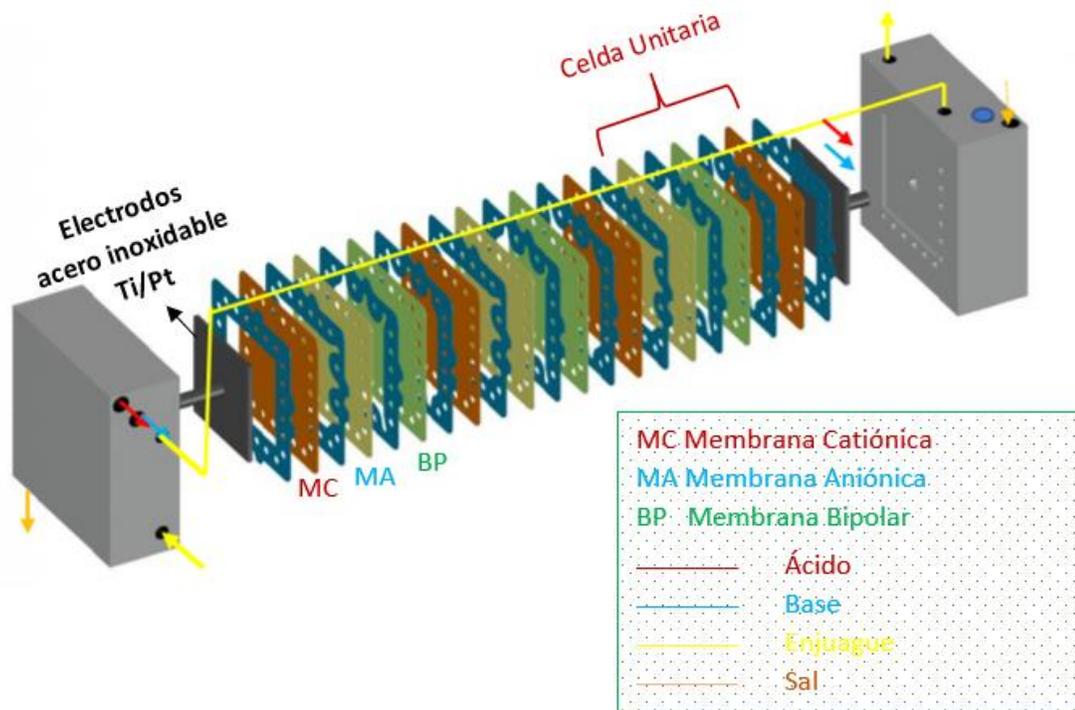


Figura 23. Esquema de la celda de electrodiálisis con membrana bipolar, adaptado para un sistema de electrodiálisis inversa. Se colocaron tres celdas unitarias compuestas por una membrana catiónica (MC), membrana aniónica (MA) y una membrana bipolar (BP) [elaborado por el autor].

Las membranas iónicas utilizadas tienen una selectividad de 95%, en todos los experimentos reproducidos se manejó el esquema mostrado en la figura 23. La línea de alimentación verde que corresponde a la solución de enjuague, es recirculada en el sistema y únicamente tiene contacto con la membrana catiónica (MC), y con el área de la superficie de los electrodos, en éstos se llevan a cabo las reacciones, dando lugar al transporte de electrones hacia el circuito externo. Los electrodos de referencia son los encargados de recibir las señales de los flujos de corriente generado por la celda de electrodiálisis. En la figura 24 se observan dichas líneas de alimentación, así como el sistema de bombas que se conectó a las pruebas experimentales.

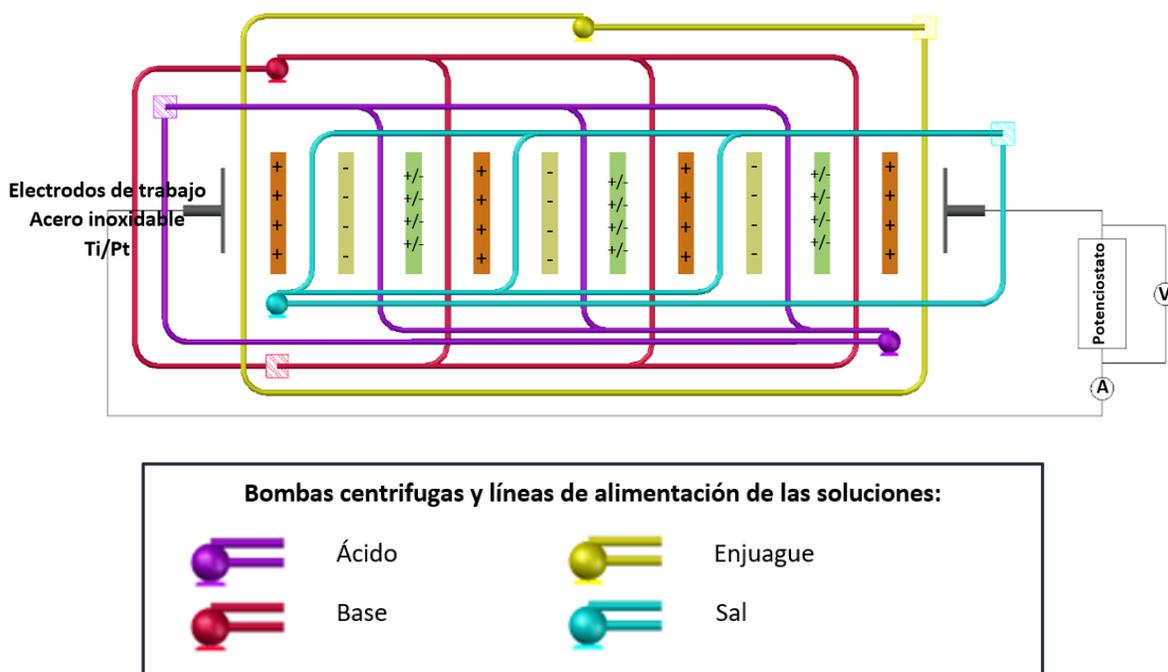


Figura 24. Esquema del sistema de alimentación de las soluciones [Elaborado por el autor].

6.4.2.- Sistemas de pares redox en las pruebas experimentales.

Las reacciones redox se pueden facilitar mediante el uso de soluciones de concentraciones conocidas. Las reacciones redox se llevan a cabo en la superficie del electrodo de trabajo, donde los electrones son liberados hacia el sistema externo del circuito. Las especies de Fe^{3+} se reducen en el cátodo, mientras que el Fe^{2+} se oxida en el ánodo, debido a que el lavado del electrodo se recircula a través de ambos compartimientos de los electrodos, mientras que ocurre el cambio de polaridad del sistema las especies de Fe^{2+}/Fe^{3+} se oxidan y reducen durante todo el proceso de carga-descarga, por lo tanto, la reacción original se mantiene y no hay reacción química neta.

Las reacciones llevadas a cabo por los pares redox sobre los electrodos de trabajo se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 6. Reacciones redox para las soluciones de enjuague, proceso de descarga.

Par redox	Electrodo negativo	Electrodo positivo
$FeSO_4 / Fe_2(SO_4)_3$	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$
$FeCl_2 / FeCl_3$		
$K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$
H_2O (Electrolito soporte $NaNO_3$)	$0.5H_2O \rightarrow H^+ + 0.25O_2 + e^-$	$e^- + H_2O \rightarrow OH^- + 0.5H_2$

Tabla 7. Reacciones redox para las soluciones de enjuague, proceso de carga.

Par redox	Electrodo negativo	Electrodo positivo
$FeSO_4 / Fe_2(SO_4)_3$	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$
$FeCl_2 / FeCl_3$		
$K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$
H_2O (Electrolito soporte $NaNO_3$)	$e^- + H_2O \rightarrow OH^- + 0.5H_2$	$0.5H_2O \rightarrow H^+ + 0.25O_2 + e^-$

Una de las características de los electrodos de trabajo es que son inertes y el par redox es reversible, los pares redox utilizados contiene iones Fe^{2+} / Fe^{3+} con un electrolito soporte. La diferencia de potencial de la reducción Fe^{3+} a Fe^{2+} en el electrodo negativo es contrarrestado por la oxidación en el electrodo positivo, por lo tanto, cuando no se aplica corriente, el potencial del OCV se obtiene de

los electrodos de trabajo. La relación del par redox se mantiene constante por la transferencia de iones a través de los compartimentos de la celda y los electrodos.

En las pruebas con NaNO_3 , ocurren reacciones redox en los electrodos de trabajo; sin embargo, en comparación con el par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, la reacción es llevada a cabo en el medio, ya que los nitratos y los sodios no se oxidan ni se reducen, por lo tanto, las reacciones de disociación del agua son las que predominan en esta prueba, y el NaNO_3 funciona como un electrolito soporte en la reacción. Por consiguiente, la diferencia de potencial de la disociación del agua en el electrodo negativo es contrarrestado por la formación de agua en el electrodo positivo, como se indica en las tablas 4 y 5.

Las reacciones redox que se realizan en las pruebas con membrana bipolar, son las mismas que ocurren en los experimentos con arreglo de membranas catiónica y membrana aniónica, mostradas en el capítulo 7.

6.4.3.- Cargas y descargas de la celda de electrodiálisis con membrana bipolar.

6.4.3.1.- Ciclos de carga y descarga con electrodos de acero inoxidable

En la figura 25 se presenta el estudio de carga-descarga con el par redox $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, al inicio el potencial de circuito abierto (OCV) es de 1.350 mV, el potencial eléctrico disminuye con la aplicación de una densidad de corriente en la descarga, este se aplica en forma escalonada con diferencias de 5 mA cm^{-2} cada minuto, posteriormente se llega a una descarga máxima de -40 mA/cm^2 durante 5 minutos, para obtener un voltaje de 1.225 mV, enseguida se aplican pulsos galvanostáticos de forma escalonada hasta llegar a una carga máxima de 40 mA cm^{-2} , el potencial eléctrico fue de 1.498 mV, finalmente se aplicaron pulsos galvanostáticos para llegar a un OCV final de 1.346 mV, valor muy cercano al OCV inicial. La respuesta del potencial a los pulsos de intensidad de corriente es rápida y sigue la tendencia impuesta por la intensidad de corriente mencionada tanto en la carga como en la descarga, el proceso de transferencia de los acarreadores de carga es reversible junto con la disociación y formación de agua en la celda de electrodiálisis; sin embargo, el uso constante de la solución de enjuague genera incrustaciones en las membranas debido a la poca solubilidad del par redox $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

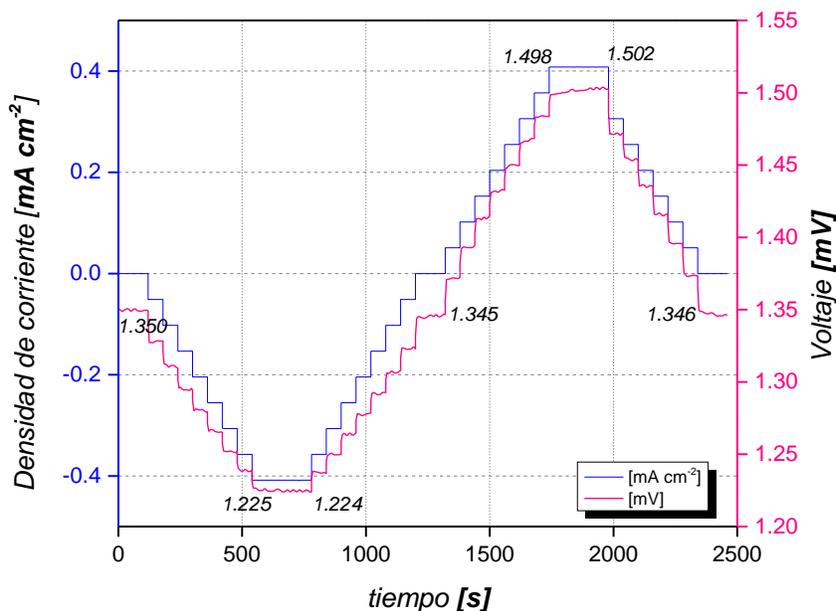


Figura 25. Pruebas de carga-descarga con $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, electrolito soporte Na_2SO_4 .

En la figura 26 se muestran curvas de pH y conductividad de las soluciones de enjuague, sal, base y ácido.

La conductividad de las soluciones es una propiedad importante que se debe estimar, ya que afecta la resistencia eléctrica de las soluciones dentro de la RED. Las concentraciones con muy baja concentración de electrólito soporte presentan muy baja conductividad y alta resistencia eléctrica.

Para el sistema de RED con membrana bipolar y par redox $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, se tomaron los siguientes datos y se graficaron, para el caso del pH en la solución de enjuague, al inicio de la experimentación se mantiene constante y al finalizar el proceso de descarga aumenta ligeramente el pH, mientras para el H_2SO_4 y NaOH el pH tiende a aumentar durante todo el proceso de carga-descarga, en el proceso de carga el transporte de las especies iónicas tienden a dirigirse al ánodo, durante la carga los H^+ , pasan a los compartimentos de las soluciones de H_2SO_4 , el aumento de la concentración de H^+ provoca que el valor de pH disminuya hacia valores más ácidos, en el gráfico de pH de ácido figura 26 se observa que el pH de H_2SO_4 aumenta durante todo el ciclo de prueba.

En la figura 26 se tienen datos de conductividad, la conductividad de la solución del par redox no tiene un valor constante, durante el ciclo de prueba ocurre un intercambio de especies iónicas de SO_4^{2-} y Na^+ , derivado de este transporte la conductividad no permanece constante, tanto la conductividad del H_2SO_4 y la del NaOH disminuyen, en el caso de NaOH permanece constante durante un periodo de tiempo y pasado el ciclo de carga-descarga disminuye, esto ocurre ya que en el proceso de carga las concentraciones de ácido y base aumentan dando como resultado un aumento de la concentración de ambas soluciones, al aumentar la concentración la distancia entre los cationes y aniones disminuye; de modo que hay una mayor interacción iónica.

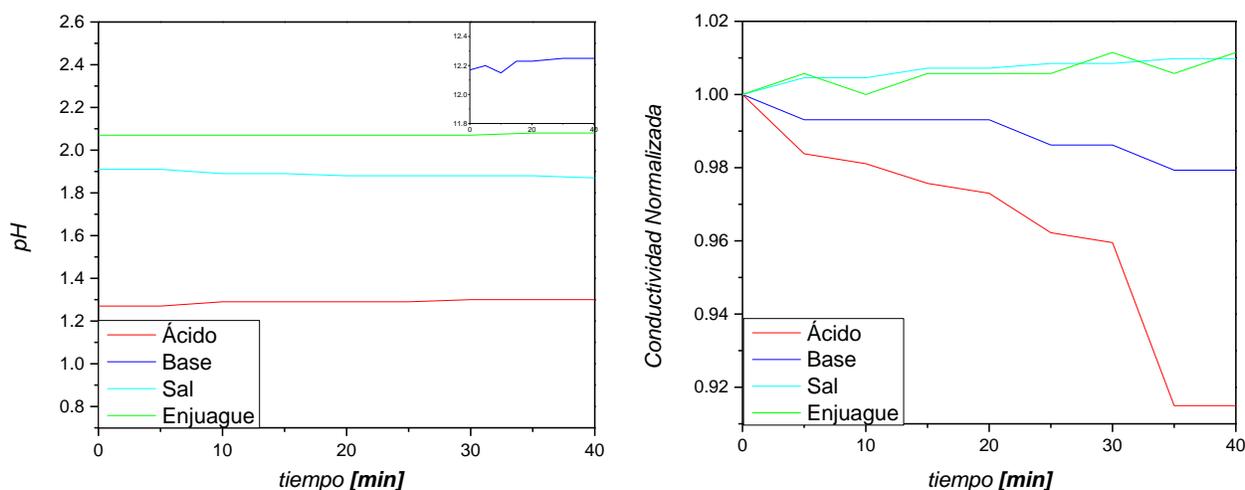


Figura 26. Curvas de pH y conductividad normalizada para los pares redox de $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Conductividad normalizada: se considera la siguiente relación $\text{CE}/\text{CE}_{\text{máx}}$. (CE conductividad eléctrica), se normalizó con la finalidad de poder comparar los datos de conductividad de las diferentes soluciones manejadas durante la experimentación.

En figura 27 las gráficas con los resultados de carga y descarga con un par redox de 0.01 M FeCl_2 /0.01 M FeCl_3 , se utilizó electrolito soporte 0.5 M NaCl , y electrodos de acero inoxidable y se realizaron dos ciclos de carga y descarga. El OCV inicial 1.999 mV, se aplicaron pulsos galvanostáticos durante 1 min hasta llegar a -40 mA cm^{-2} , se obtuvo un voltaje de 1.878 mV; después se continuo con la carga de la celda aplicando una densidad de corriente de forma escalonada hasta llegar a 40 mA cm^{-2} , el potencial obtenido 2.14 mV, se realizó una segunda descarga hasta llegar a un OCV final de 1.972, valor cercano al OCV inicial. En esta prueba la respuesta del potencial no se mantuvo constante a los pulsos galvanostáticos impuestos y no se aprecia la forma escalonada, con respecto a las pruebas con la solución de enjuague ($\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, electrodos de acero inoxidable). Este comportamiento es atribuido al proceso de transporte de carga no es totalmente reversible ya que los electrones no abandonan el electrodo de trabajo con la suficiente velocidad para que la carga electrónica se recupere, con lo cual hay una disminución del potencial, “puede existir acumulación de agua en la membrana bipolar” [16]. Otra posible razón del comportamiento del potencial eléctrico es el ensuciamiento de las membranas [15], debido a la poca solubilidad de las especies redox $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$.

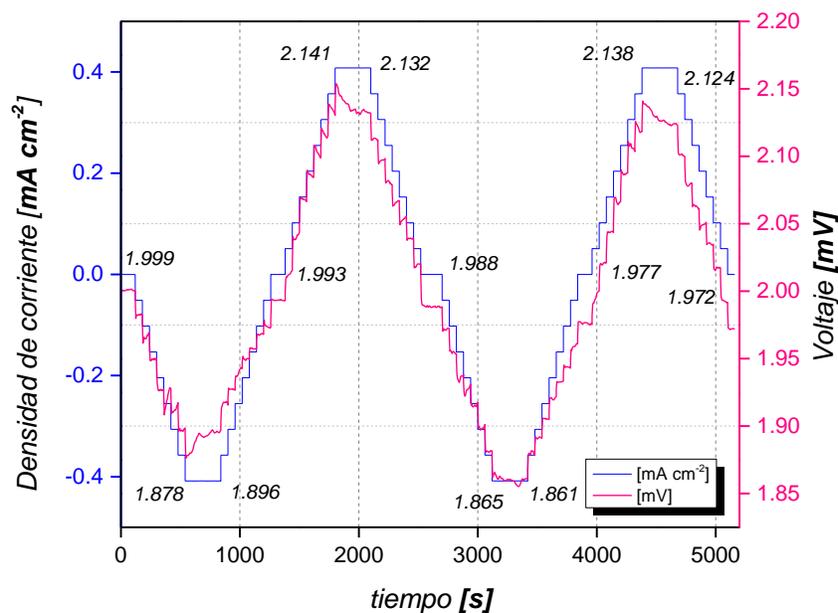


Figura 27. Pruebas de carga-descarga con par redox $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, electrolito soporte NaCl .

Durante la prueba de cargas y descargas, se tomaron datos de pH y conductividad, ya que hay muchos fenómenos que pueden afectar o presentar ruido en las curvas potenciométricas.

Por otro lado, se muestra en la figura 28 que la conductividad en el caso del ácido tiende a disminuir durante el ciclo de cargas y descargas, el pH tiene un ligero aumento; debido a la formación de precipitado en la solución de enjuague, el par redox de $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, por lo que la poca solubilidad del reactivo forma estos precipitados.

En el caso de medidas en las soluciones, el valor de la conductividad es directamente proporcional a la concentración de sólidos disueltos; por lo tanto, si esta concentración es mayor la conductividad incrementa. Se observa que la conductividad de ácido y base tienden a disminuir, por la pérdida de iones, los cuales ya no contribuyen al aumento de la conductividad en los compartimentos de celda.

Mientras que en el caso de la sal la conductividad incrementa durante todo el proceso, por la transferencia de las especies Na^+ y Cl^- , provenientes de la solución de NaOH y HCl , respectivamente, al incrementar la concentración de estos iones en los compartimentos de sal la conductividad se ve incrementada.

Mientras que el pH se ve disminuido, por la transferencia de iones H^+ , ya que las membranas no son 100% selectivas, otra causa es la capacidad de las membranas para retener H^+ , tomando en cuenta que la limpieza de las membranas se llevó a cabo con HCl y sonicación.

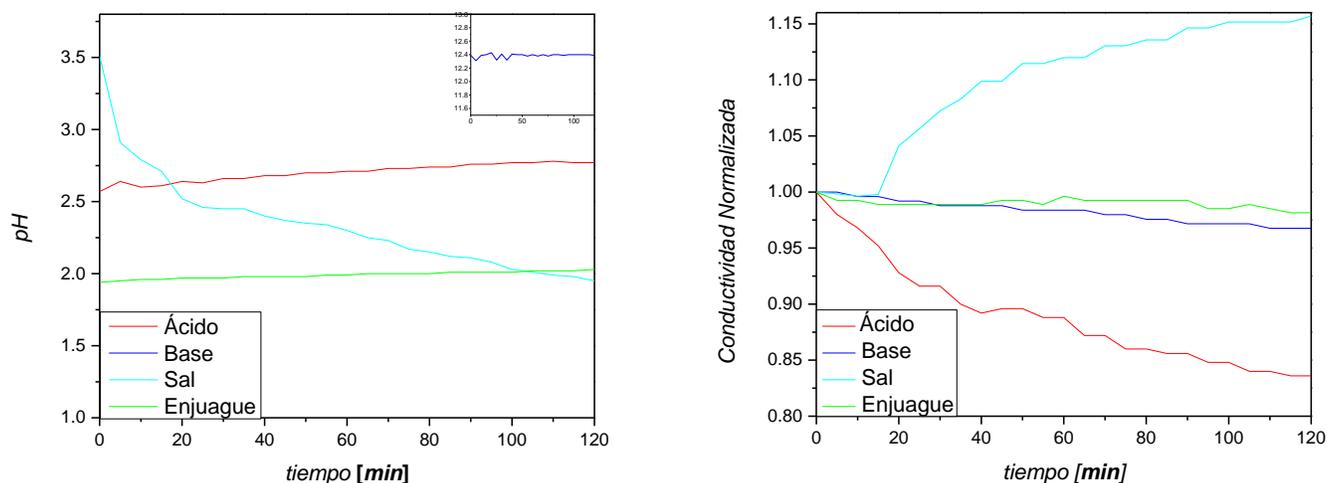


Figura 28. Curvas de pH y conductividad normalizada, pruebas con par redox $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, electrolito soporte NaCl .

6.4.3.2.-Ciclos de carga y descarga con electrodos de Ti/Pt

Se experimentó con un par redox más soluble en la solución de enjuague, con el fin de evitar ensuciamiento en las membranas. El sistema de enjuague $0.05\text{ M K}_3\text{Fe (CN)}_6/0.05\text{ M K}_4\text{Fe (CN)}_6$ con electrolito soporte de $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, se utilizaron soluciones de 0.25 M NaCl , 0.25 M HCl y 0.25 M NaOH . La descarga de la celda de electrodiálisis se realizó aplicando pulsos galvanostáticos durante 1 min de manera escalonada, llegando a -20 mA , donde se obtuvo un potencial de -2.774 mV , figura 29, se incrementó la densidad de corriente hasta llegar a 20 mA cm^{-2} , el potencial obtenido fue de 9.245 mV , se finalizó con un OCV final de 2.045 mV , valor cercano al OCV inicial; sin embargo, el comportamiento del potencial no muestra un valor constante al aplicar los pulsos galvanostáticos y no muestra un comportamiento escalonado definido.

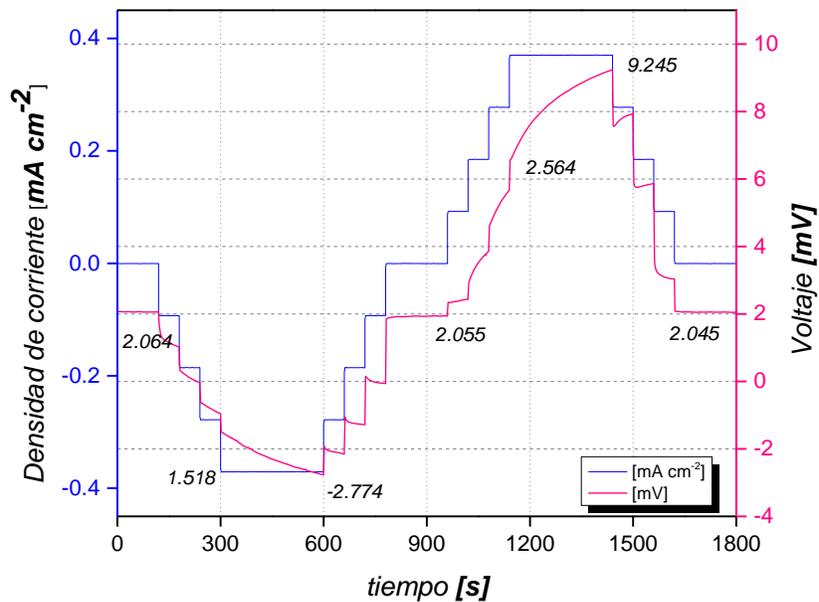


Figura 29. Pruebas de carga y descarga con $\text{K}_3\text{Fe (CN)}_6/\text{K}_4\text{Fe (CN)}_6$, con electrodos de Ti/Pt.

En la figura 30 se muestra el comportamiento de la conductividad, en todas las soluciones hay una disminución de la conductividad, la pérdida de iones disueltos en solución disminuye considerablemente la conductividad eléctrica, por un lado, se presenta la transferencia de iones, pero al precipitarse no se recuperan los iones disueltos, la gráfica de conductividad presenta la formación de un precipitado en el proceso de carga y descarga, también se pudo observar de manera visual la formación de precipitados en la solución de enjuague.

En el caso del pH, la solución de NaCl presenta un pH ácido, ocasionada por la capacidad de las membranas de retener iones H^+ , durante la etapa de limpieza. Mientras que los pH de las demás soluciones permanecen sin cambio significativo, a diferencia de la prueba con el par redox $FeCl_2/FeCl_3$.

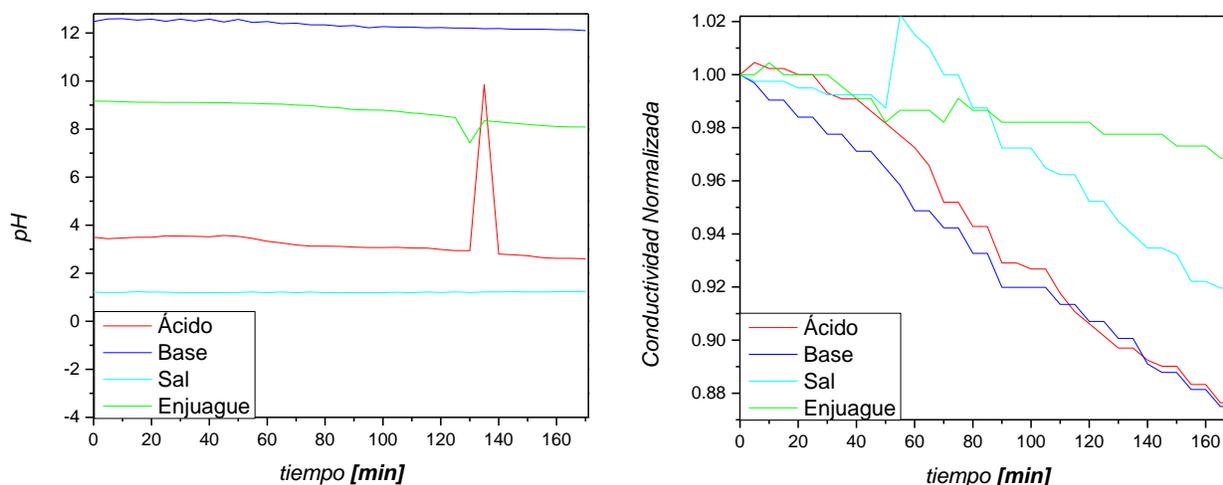


Figura 30. Curvas de pH y conductividad normalizada para las pruebas con par redox $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, electrodos de Ti/Pt.

En la figura 31 se realizó un segundo experimento con los electrodos de Ti/Pt, la solución de enjuague utilizada fue 0.25M NaNO₃, con un flujo de 5 gal h⁻¹. Se aplicaron dos cargas y dos descargas, durante un periodo de tiempo de 1 h 20 min, llevando un seguimiento de las lecturas de pH y conductividad.

Se impusieron pulsos galvanostáticos de 5 mA cm⁻² a cada minuto en forma escalonada, tanto en las cargas y descargas máximas se impuso una densidad de corriente de 40 mA cm⁻² y -40 mA cm⁻² respectivamente. En la figura 31 se muestra un OCV inicial de 1.922 mV, posteriormente en la descarga este potencial tiende a disminuir, en las dos descargas el potencial es afectado por el transporte de las especies iónicas, debiendo tomar en cuenta que con la aplicación de una corriente eléctrica habrá una reacción química dentro de la membrana BP, en el proceso de descarga hay una reacción de neutralización; mientras que para el proceso de carga hay una reacción de disociación de agua, con lo mencionado anteriormente se obtiene la concentración de ácidos y base. Los potenciales en las cargas máximas se mantienen entre 2.227 mV y 2.218 mV, la velocidad con la que los electrones abandonan el electrodo de trabajo hacia el circuito externo no se muestra constante, se presenta mucho ruido, cuando se imponen los pulsos galvanostáticos en forma escalonada el potencial no sigue la tendencia impuesta, los OCV no se recuperan por completo entre cada periodo de carga y descarga. La reacción llevada a cabo en los electrodos de trabajo no es por completo reversible, ya que el OCV final se ve disminuido por la pérdida de especies iónicas en los compartimentos de cada celda y el acumulamiento de precipitado en la membrana iónica; así como la delaminación de la membrana BP.

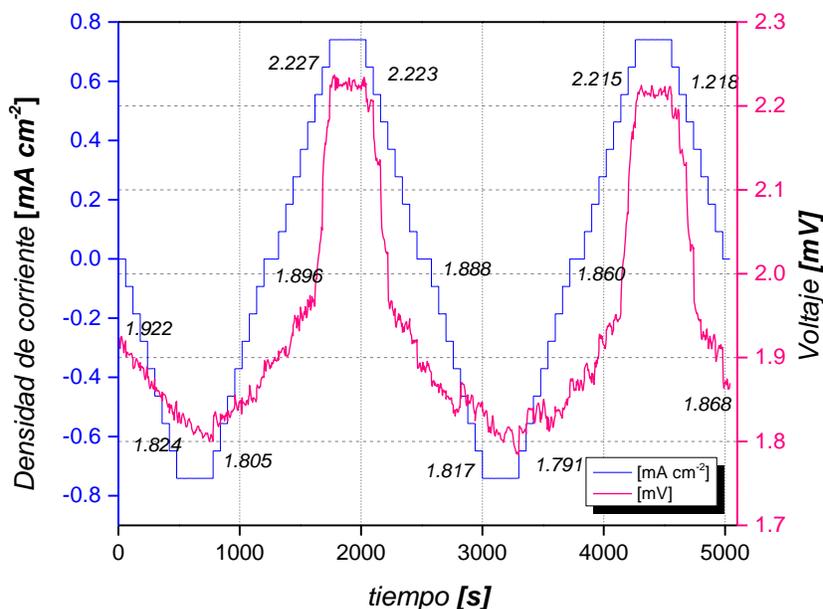


Figura 31. Pruebas de carga y descarga con NaNO₃, con electrodos de Ti/Pt

En la curva para el pH los iones de la sal no presentan carácter ácido comúnmente, la sal de NaCl, se disocia en Na^+ y Cl^- . El Cl^- como anión procede de un ácido fuerte el HCl, no posee carácter básico, es decir, tiene tendencia a aceptar H^+ , provenientes del compartimento del HCl, o H^+ provenientes de las membranas, el pH de la sal es muy bajo debido a estos factores; por otro lado, el pH del enjuague no presenta un cambio significativo de pH.

En la figura 32 se observa el comportamiento de la conductividad del HCl incrementa durante la prueba de cargas-descarga, como resultado de la disociación de las moléculas de agua en la interfaz de la membrana bipolar.

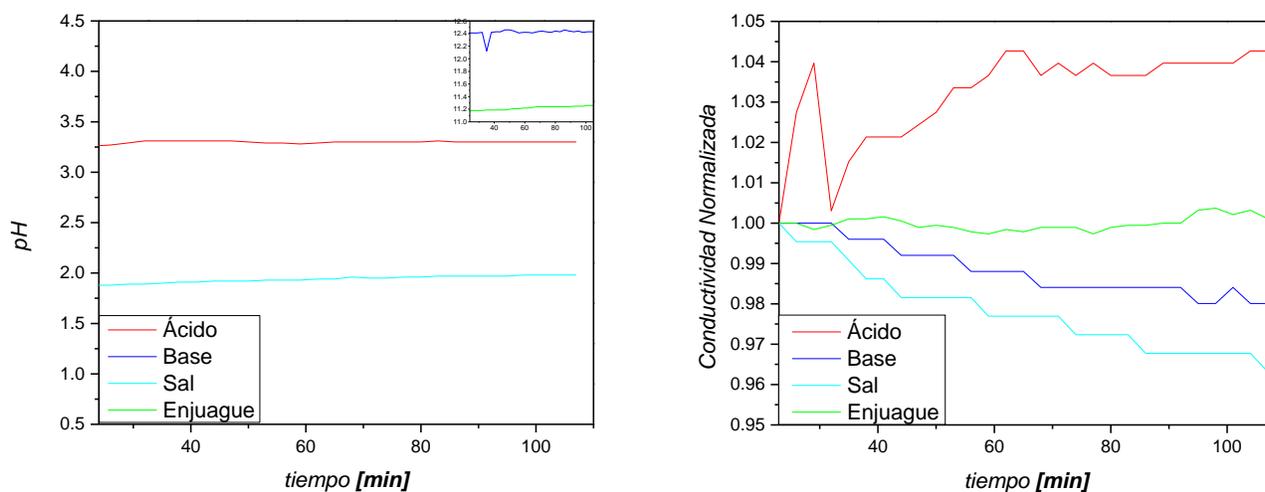


Figura 32. Curvas de pH y conductividad normalizada con solución NaNO_3 , electrodos Ti/Pt

CAPÍTULO 7

7.-Pruebas galvanostáticas con membrana catiónica y aniónica

7.1.-Diseños de pruebas de carga-descarga con dos tipos de membranas

La mayoría de los trabajos reportados en la literatura acerca de RED, con arreglo de membrana MC y MA, frecuentemente utilizan agua de mar y de río, ya que es el agua natural más común con un gradiente de salinidad alto; sin embargo, una gran variedad de soluciones artificiales podría ser utilizadas en el proceso de aplicación de circuitos cerrados.

El análisis de energía se aplica ampliamente a un proceso de RED para identificar las principales fuentes de irreversibilidad y cuantificar el efecto perjudicial sobre el rendimiento del proceso. La electrodiálisis fue apoyada por un robusto modelo para la descripción de todos los fenómenos de transporte dentro de la unidad RED, asumiendo las propiedades de la membrana real. El efecto de cada propiedad permeabilidad al agua, permeabilidad y resistencia a las concentraciones de sal. Algunos efectos perjudiciales como el flujo de agua, generalmente desatendido por el gradiente de salinidad baja, reduce considerablemente el rendimiento de energía de la unidad RED [17].

En la figura 33 se muestra una representación esquemática de una unidad de RED genérica, junto con las indicaciones de la unidad repetida, denominada celda unitaria. El par de celdas consta de dos canales, en las que las dos soluciones muestran diferente concentración (el diluido y concentrado) [17], entre una membrana de intercambio aniónica y una catiónica, de acuerdo con estudios previos disponibles en la literatura, los modelos actuales se basan en algunos diseños de RED, utilizados en la purificación de aguas de desecho.

Una pila RED consta de gran cantidad de celdas, la celda consta de una membrana de intercambio aniónico, un compuesto de agua de mar, una membrana de intercambio catiónico y un compartimento de agua de río [18]. En el lado derecho de la RED, contiene un intercambiador catiónico adicional. Los iones en el agua de mar se difunden a través de las membranas al agua del río, donde, los iones Na^+ pasan a través de la membrana catiónica y el Cl^- a través de la membrana aniónica.

El gradiente de salinidad a través de cada membrana es responsable de algunos efectos perjudiciales que producen fenómenos de mezcla incontrolados, reduciendo la fuerza impulsora del proceso, generalmente identificado como flujo de agua y flujo de sal [17], debido a la selectividad de las membranas, pocos co-iones pasan a través del sistema de membranas de intercambio iónico dando como resultado un flujo difuso de sal.

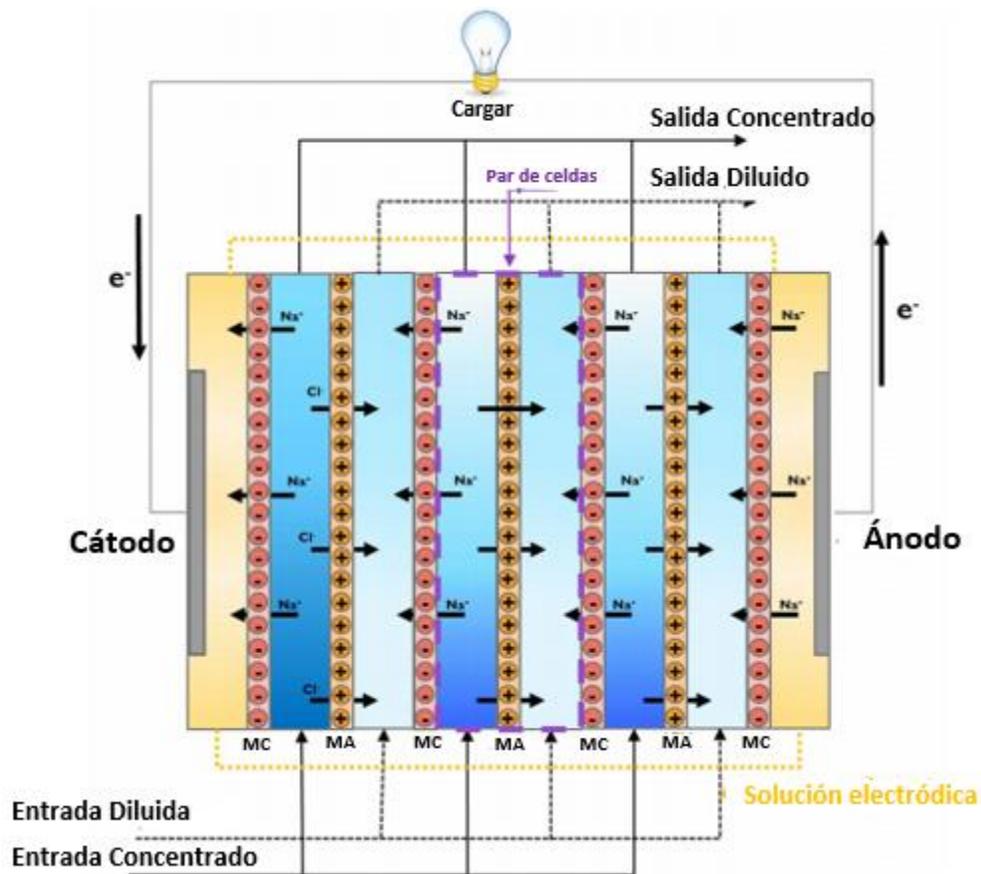


Figura 33. Representación esquemática de una RED unitaria [17].

7.1.1.- Eficiencia de energía en RED con arreglo de MA y MC

En la figura 34 se considera la condición de cortocircuito en todos los escenarios, la eficiencia de energía es igual a cero, lo cual indica que la energía consumida es totalmente eliminada por la resistencia interna de la RED sin producir energía eléctrica [17]. En la figura 34 la línea 4 corresponde a la eficiencia de energía de la RED, esta aumenta con la relación R_L/R_{in} , cabe señalar que la eficiencia energética es casi igual a la unidad cuando se acerca a estas condiciones.

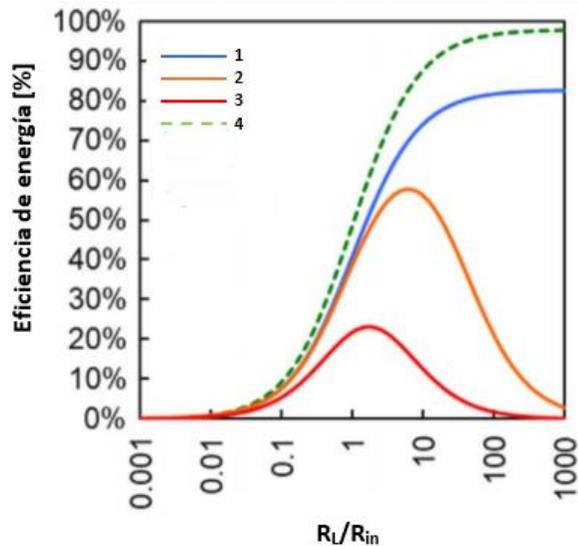


Figura 34. Eficiencia de energía en función de la relación externa de resistencia /interna para cada escenario examinado [17].

En la figura 34, este resultado indica que, bajo este circuito, se produce una transformación reversible dentro de la pila. Cuando $R_L/R_{in} = 1$, la eficiencia energética es igual a 0.5, en este caso la mitad del consumo de energía se convierte en potencial eléctrico de la pila, mientras la otra fracción se disipa debido a la resistencia al interior de la RED [17], [18].

En el caso de la línea 1, se toma en cuenta la tensión eléctrica, la cual es un efecto de la selectividad permanente de la membrana de intercambio iónico, comparando con el caso de la curva 4 se muestra una tendencia similar para la eficiencia eléctrica; pero se obtienen valores más bajos.

En ambos casos se obtiene la máxima eficiencia en condición de circuito abierto, aunque la potencia de salida de la RED tiende a cero. En el caso de la curva 2 la difusión de sal y la permeabilidad fueron consideradas como fuentes de irreversibilidad y el caso de la curva 3 se consideró la ósmosis [17]. En todos los casos la curva aumenta con la relación R_L/R_{in} hasta alcanzar un valor máximo.

7.2.-Metodología experimental

Se mantuvieron las mismas marcas y condiciones de los equipos utilizados en las pruebas con membrana bipolar, descritos en el capítulo 6.

El arreglo de membranas presentado en este capítulo, se basa en un arreglo de membranas catiónicas y membranas aniónicas, con soluciones de sal en diferente concentración y una solución de enjuague.

Las soluciones y concentraciones que se utilizaron para cada sistema de enjuague se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 8. Soluciones para las pruebas con arreglo de membrana aniónica y catiónica.

Electrodos	Enjuague	Salobre	Salada
Ti/Pt	0.05M K ₃ Fe (CN) ₆		
	0.05M K ₄ Fe (CN) ₆	0.25 M NaCl	0.25 M NaCl
	0.25 M Na ₂ SO ₄		
	0.25 M NaNO ₃	0.25 M NaCl	0.25 M NaCl
	0.25 M NaNO ₃	0.015 M NaCl	0.25 M NaCl

7.3.-Análisis y resultados del arreglo con membrana catiónica y aniónica

En la figura 35, se representa un esquema de la celda de electrodiálisis, con arreglo de membranas catiónicas y aniónicas, se muestran los componentes principales del sistema de electrodiálisis, el conjunto de membranas, electrodos y los compartimentos de las soluciones de prueba.

Se compone de dos electrodos de Ti/Pt con un área de 54 cm^2 , donde se colocan 11 membranas de intercambio iónico, se colocan dos tipos de membrana MC y MA, se colocan en forma alternada y entre cada membrana se pone un espaciador con canales, por los cuales se distribuyen los flujos de las soluciones, los espaciadores son permeables a las soluciones. El espacio entre dos membranas se llama compartimento, dos compartimentos y 2 membranas una de cada tipo conforma una celda unitaria. Se colocan 5 celdas unitarias para realizar esta prueba, estas se ponen en serie entre los electrodos de Ti/Pt, para formar la RED. En esta prueba se utilizaron soluciones de NaCl en diferentes concentraciones, se hicieron pasar dos diferentes concentraciones de NaCl una de menos concentración (salobre) y NaCl de mayor concentración (salada); además, se circuló por el sistema una solución redox.

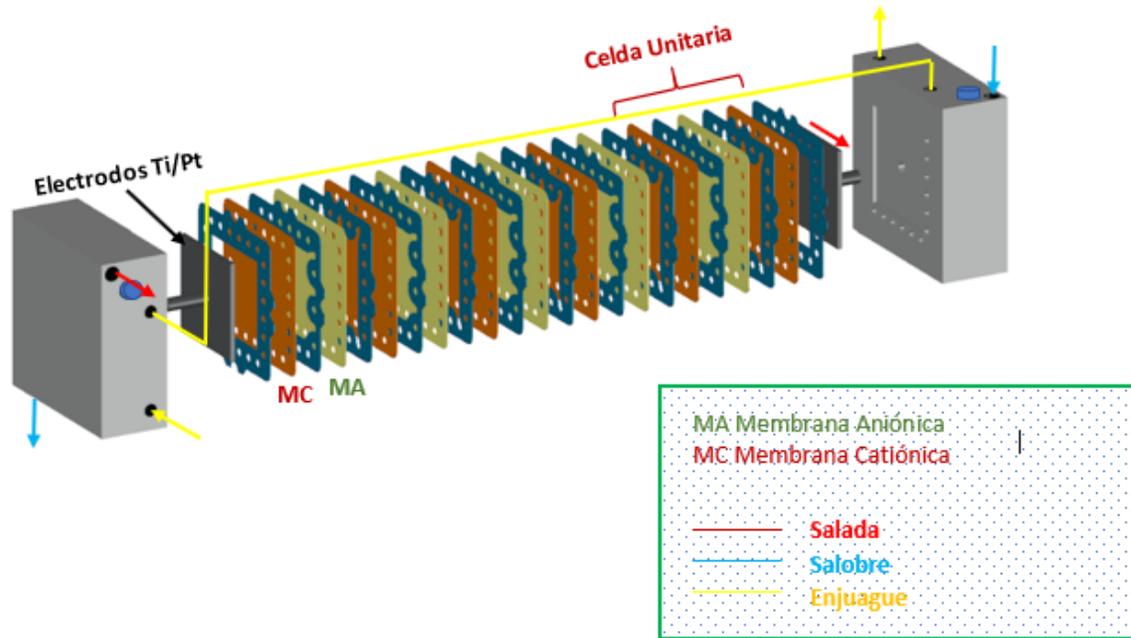


Figura 35. Esquema de electrodiálisis con arreglo de membrana de intercambio catiónico y membrana de intercambio aniónico [Elaborado por el autor]

En la figura 36, se representa un esquema de las líneas de alimentación, se muestran los flujos de cada una de las soluciones. Las soluciones de salobre y la salada se bombean a través de los compartimentos y se reciclan nuevamente a los recipientes, el recipiente adicional contiene la solución redox de interés, esta solución se bombea únicamente por los 2 compartimentos de los electrodos de trabajo, donde convierte la corriente iónica de las especies que pasan a través de la membrana a una corriente eléctrica.

Se coloca un potencióstato para imponer la intensidad de corriente en cada prueba; además se obtienen las medidas de voltaje generadas en cada prueba de carga-descarga.

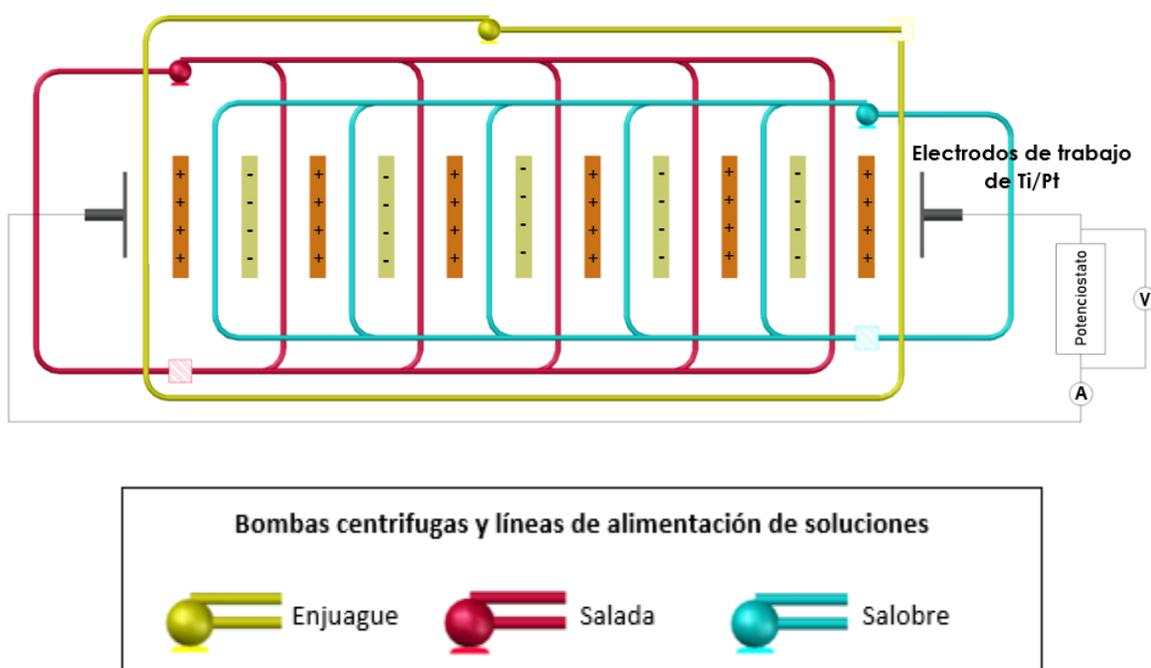


Figura 36. Esquema de líneas de alimentación para una RED [Elaborado por el autor].

7.4.- Ciclos de carga y descarga con electrodos de Ti/Pt

En la figura 37, se observan las curvas de potenciometría realizadas durante la experimentación con soluciones salobre 0.25 M y salada 0.25 M, el par redox $K_3Fe(CN)_6$ 0.05 M / $K_4Fe(CN)_6$ 0.05 M, se adicionó un electrolito soporte de Na_2SO_4 0.25 M, utilizando electrodos de Ti/Pt con un área de 54 cm^2 , la densidad de corriente se obtuvo de la división de la intensidad de corriente aplicada entre el área de trabajo de la superficie de cada electrodo.

Durante la experimentación se impusieron pulsos galvanostáticos de 5 mA, en forma escalonada por periodos de 10 min, durante las cargas y descargas máximas los pulsos galvanostáticos fueron de 40 mA por periodos de tiempo de 25 min.

Los OCV de inicio y el final son negativos, por lo que la energía eléctrica generada no es suficiente para poder obtener un potencial de equilibrio positivo. En la curva potenciométrica en el proceso de carga, el transporte de electrones no es constante por lo que la curva no sigue la tendencia impuesta por la densidad de corriente. Al inicio de la prueba de carga y descarga los OCV tienen valores de 0 mV, debido a que no se están llevando las reacciones redox en el electrodo de trabajo.

Por lo tanto, el flujo de electrones es pequeño y no hay suficientes electrones para que se recuperen las reacciones llevadas a cabo dentro de la RED.

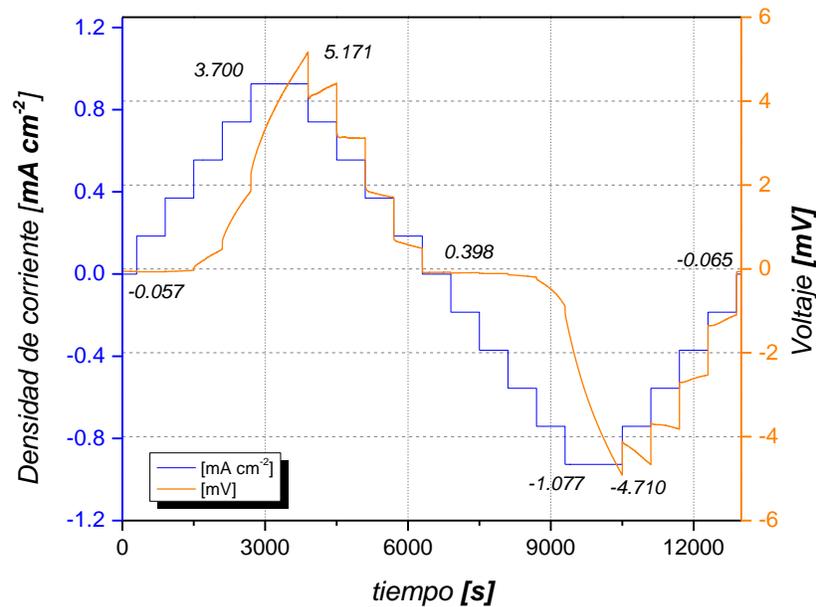


Figura 37. Pruebas de carga y descarga con $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, con electrodos de Ti/Pt, con solución salada y salobre.

El comportamiento de pH y conductividad se mantiene similar en el caso de las soluciones salobre y salada; debido a que las concentraciones son las mismas, para el caso del pH de la solución de enjuague se mantiene en un intervalo de 7.6 y 7.8; por lo que no hay un cambio significativo en las mediciones, mientras que el pH de las soluciones salobre y salada es muy similar en todo el proceso incrementa, debido a la acumulación de OH^- en las membranas, el pH tiende a incrementar un poco, figura 38.

La conductividad de la solución salobre disminuye durante una parte del proceso, se estabiliza en la parte final del proceso de descarga, los iones que migraron a los compartimentos adyacentes se recuperan por la polarización de la celda; mientras que en la solución salada el comportamiento de la conductividad aumenta durante un periodo por el transporte de las especies iónicas que migran de la solución salobre a la salada; lo que da como resultado que en una solución disminuya la conductividad y en otra aumente.

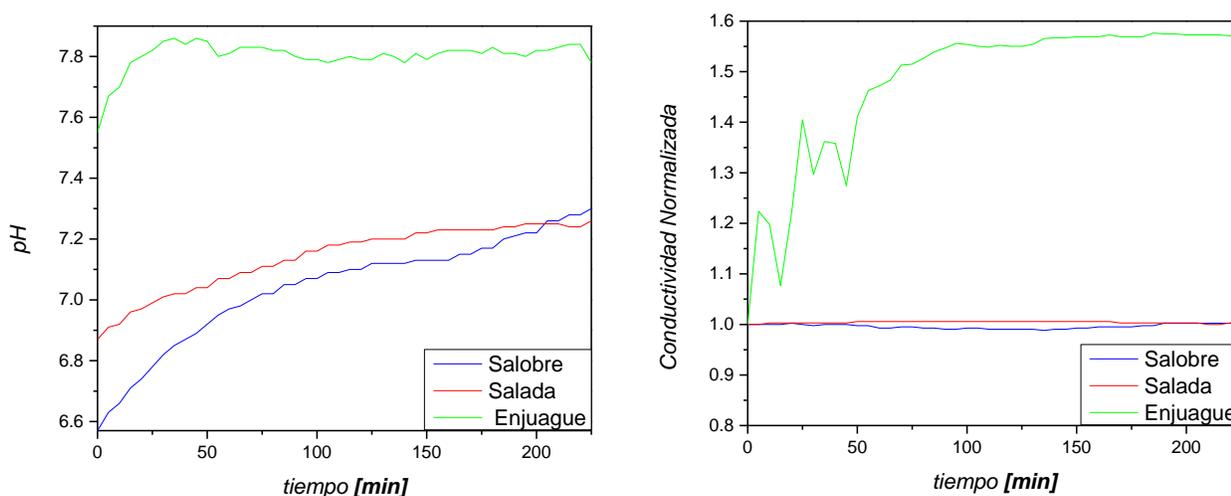


Figura 38. Curvas de pH y conductividad normalizada para las pruebas con arreglo de (MA) y (MC), par redox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, y electrodos de Ti/Pt.

Prueba de carga- descarga figura 39, para el arreglo de membranas catiónicas y aniónicas, con solución de enjuague de NaNO_3 0.25 M, solución de NaCl 0.25 M (salobre) y NaCl 0.25 M (salada), electrodos de trabajo de Ti/Pt con un área de 54 cm^2 .

Se impusieron pulsos galvanostáticos de 5 mA en forma escalonada hasta un máximo de 40 mA, tanto en la carga como en la descarga. En la curva potenciométrica durante las pruebas de carga y descarga, no se estabiliza y presenta mucho ruido debido a la presencia de burbujas en el sistema; lo cual aumenta la resistencia interna de la RED, provocando picos en la curva.

El flujo de electrones tampoco es constante, debido a que la transferencia de electrones al circuito externo no es suficiente para que la reacción se recupere. Los procesos no son completamente reversibles en esta prueba.

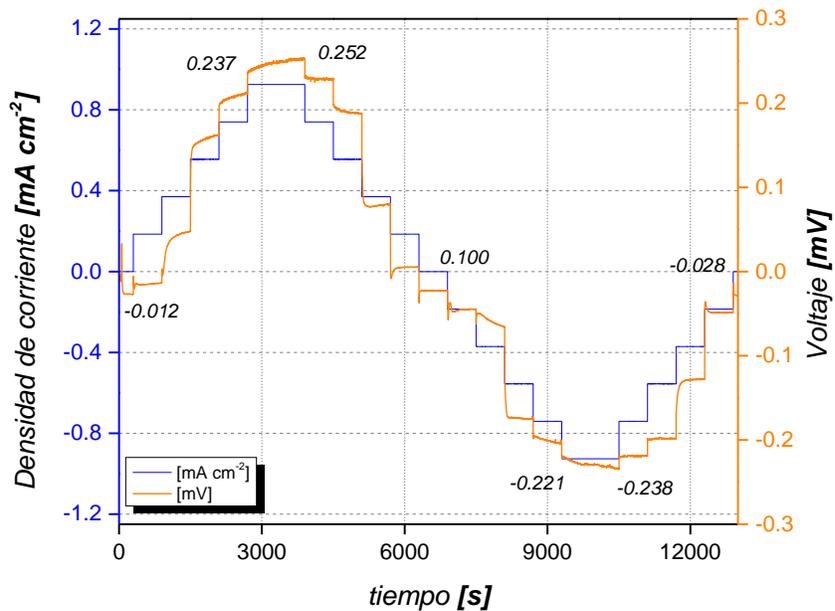


Figura 39. Pruebas de carga y descarga con NaNO_3 , con electrodos de Ti/Pt , arreglo de membrana catiónica y aniónica

La conductividad de la solución salobre aumenta por la transferencia de iones, provenientes de la solución salada, por lo tanto, la conductividad de la solución salada tiende a disminuir como se muestra en la gráfica de conductividad normalizada contra tiempo, la conductividad en la solución NaNO_3 , no presenta cambios bruscos durante el proceso de carga y descarga.

El pH de las soluciones salobre y salada tienen un comportamiento similar, ya que, se manejaron las mismas concentraciones para ambas soluciones.

En el caso de la solución de enjuague el pH presenta una disminución de hasta un pH de 7.8 debido al cambio de polaridad, para realizar la descarga de la celda de electrodiálisis.

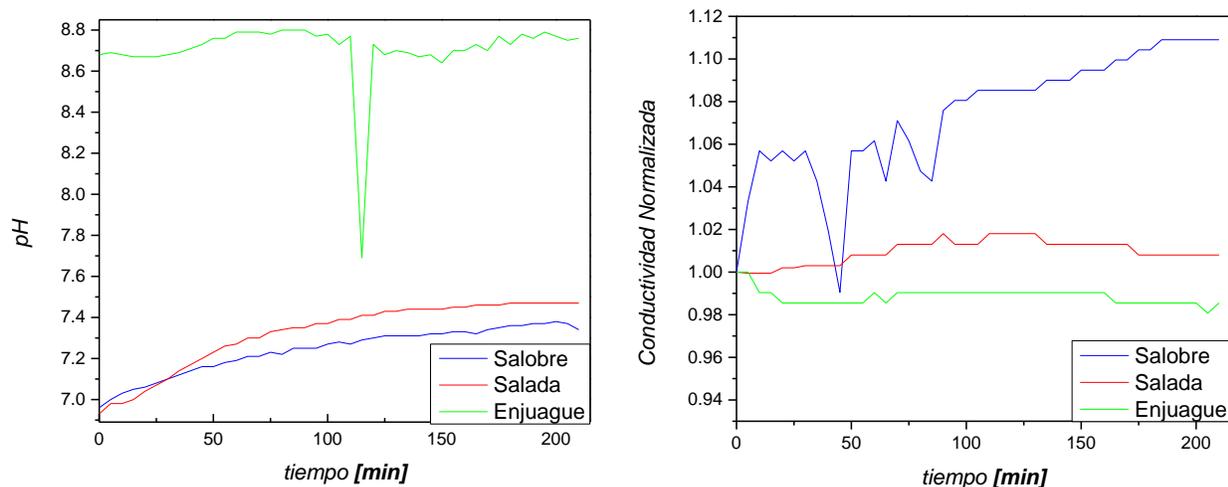


Figura 40. Curva de pH y conductividad normalizada para el arreglo de (MA) y (MC), solución de NaNO_3 , electrodos de Ti/Pt.

En la figura 41 se utilizó solución NaCl 0.015 M (salobre), solución de NaCl 0.25 M (salada) y solución de enjuague de NaNO₃.

A diferencia de los experimentos anteriores en esta prueba, los OCV son positivos durante todo el proceso, la presencia de burbujas en el sistema de compartimentos y en los capilares de Luggin, provocan el aumento de la resistencia, por lo tanto, se presenta ruido en las curvas de carga y descarga.

El potencial durante el proceso se mantiene más alto, a diferencia de la figura 39 donde se ocuparon soluciones de salobre y salada en la misma concentración NaCl 0.25 M, el transporte de iones de una solución más saturada hacia una menos aumenta el potencial dentro de la celda y los iones se mueven más libremente entre compartimentos y la energía aumenta.

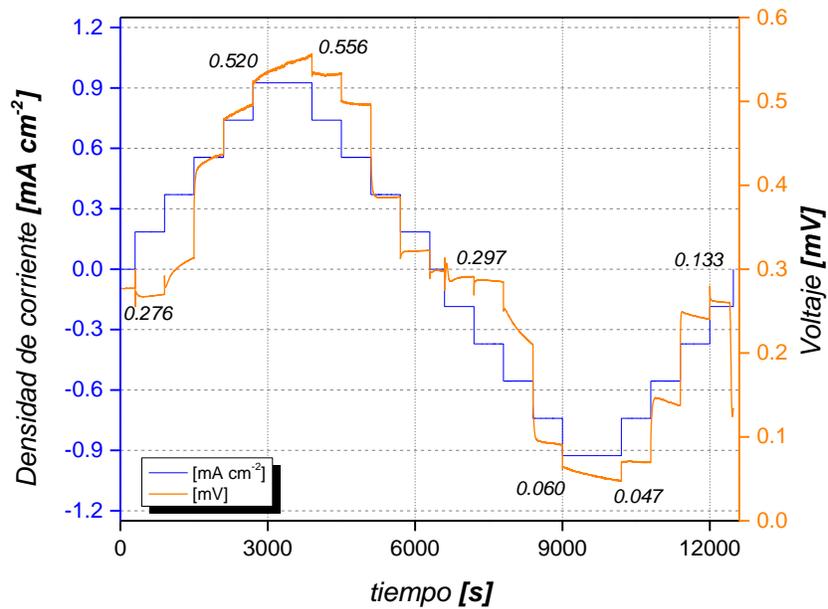


Figura 41. Pruebas de carga y descarga con NaNO₃, con electrodos de Ti/Pt, arreglo de membrana catiónica y aniónica. Utilizando una concentración de 0.015 M de salobre.

En la figura 42 se muestra el comportamiento de la conductividad de las soluciones manejadas en esta prueba, la conductividad de la solución salobre, indica que la movilidad de las especies iónicas en los compartimentos que contienen la solución salobre tiene una alta actividad de transferencia iónica proveniente de los compartimentos con solución salada; ya que la conductividad de esta solución tiende a disminuir poco, considerando las concentraciones de ambas soluciones. El pico presentado en la gráfica de conductividad de la solución salobre es causado por el cambio de polaridad durante la descarga.

Por otro lado, el pH de las soluciones salobre y salada se mantiene sin cambios significativos, el pH de la solución de enjuague presenta una disminución de pH cuando se aplica la descarga.

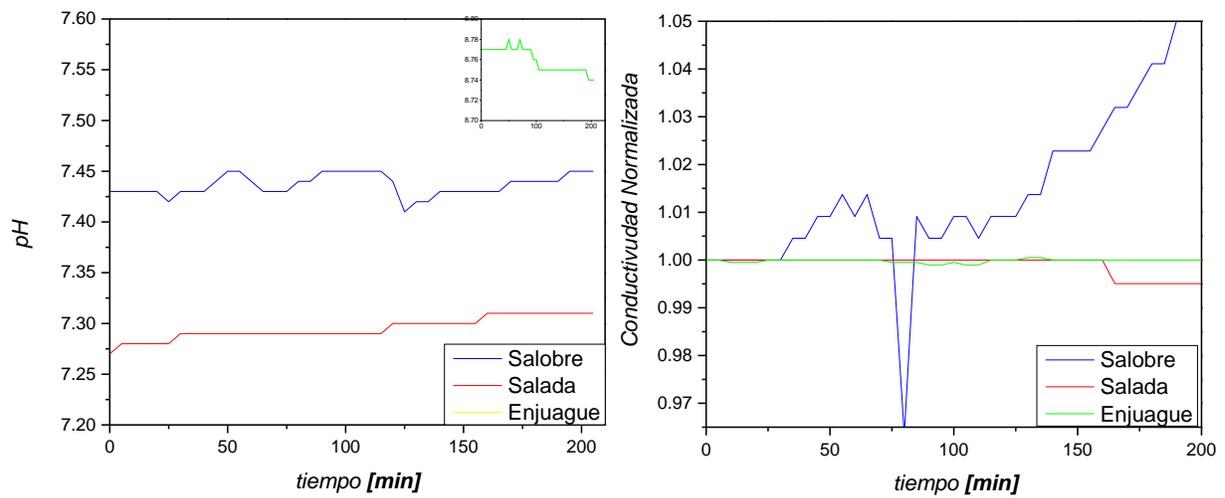


Figura 42. Curva de pH y conductividad normalizada para el arreglo de membrana aniónica y catiónica, solución NaNO_3 , electrodos de Ti/Pt. Utilizando una concentración de 0.015 M de salobre.

En la siguiente tabla 7 se muestran los potenciales de circuito abierto (OCV) de las pruebas de carga-descarga con membrana bipolar y sin membrana bipolar.

El par redox $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$, con electrodos de trabajo de Ti/Pt dio un mayor $OCV_{inicial}$ en comparación con los demás arreglos de membranas; sin embargo, la solución de enjuague de $NaNO_3$ tiene un $OCV_{inicial}$ alto, y el tratamiento que se da a esta solución es más rápida y fácil de llevar a cabo.

El arreglo de electrodos de Ti/Pt generó mayor potencial eléctrico en comparación con los electrodos de acero inoxidable, en las pruebas con membrana bipolar; además de tomar en cuenta la superficie de trabajo de los electrodos; ya que el área de los electrodos de Ti/Pt se manejó de 54 cm^2 , mientras que la de los electrodos de acero inoxidable fue de 98 cm^2 . Los $OCV_{finales}$ no son iguales a los de inicio en ninguna de las pruebas; por lo tanto, no se consideran completamente reversibles las reacciones llevadas a cabo.

Tabla 9. Potenciales de circuito abierto (OCV) obtenidos de las pruebas de carga-descarga con membrana bipolar (BP) y sin membrana bipolar (BP)

Arreglo con BP	Electrodo de trabajo	$OCV_{inicial}$ [mV]	OCV_{final} [mV]
$FeSO_4 / Fe_2(SO_4)_3$	Acero inoxidable	1.350	1.346
$FeCl_2 / FeCl_3$		1.999	1.972
$K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$	Ti/Pt	2.064	2.045
H_2O (Electrolito soporte $NaNO_3$)		1.922	1.868
Arreglo sin BP			
$K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$	Ti/Pt	-0.057	-0.065
H_2O (Electrolito soporte $NaNO_3$)		-0.012	-0.028
H_2O (Electrolito soporte $NaNO_3$)		0.276	0.133

CONCLUSIONES

Como egresada de la Licenciatura en Química Industrial me distingue ser un profesional ético, honesto, responsable, respetuoso y comprometido con las necesidades de la comunidad, por esta razón este trabajo de tesis se enfoca en la caracterización de una celda de electrodiálisis comercial Fumatech, con el fin de optimizar su funcionamiento para almacenamiento de energía eléctrica.

El almacenamiento de energía de fuentes renovables cuenta con virtudes ampliamente conocidas; sin embargo, éstas se ven limitadas por algunos problemas relevantes; como la intermitencia de la fuente, la oferta y demanda de energía, estos problemas son derivados de la dificultad de llevar energía, ya que se encuentran a grandes distancias de los centros de consumo. Por estas razones se busca contar con fuentes de almacenamiento de energía de mayor accesibilidad para las comunidades e industrias.

Los egresados de la carrera de química industrial tienen la capacidad de desarrollar los procesos químicos necesarios para el funcionamiento de este tipo de celdas de electrodiálisis, aplicando los conocimientos adquiridos a lo largo de la carrera, en el proyecto experimental se aplicó la metodología científica a la resolución de problemas experimentales en el ámbito químico, mientras que en la parte práctica del trabajo de tesis se emplearon diversas habilidades adquiridas durante el periodo de formación universitaria. Así como; algunas de las materias como son: electroquímica, operaciones unitarias, química analítica, química orgánica, entre otras las cuales contribuyen de manera directa en la caracterización de la celda de electrodiálisis.

Con respecto a la caracterización de la celda de electrodiálisis, específicamente en las pruebas de DTR's es de vital importancia tomar en cuenta las zonas de flujo preferencial y flujo muerto que se forman a través de la celda de electrodiálisis; al saber el comportamiento de la distribución de velocidades de flujo, se podrá dar seguimiento para mejorar los modelos de celdas en futuras investigaciones. Adicional a estas pruebas, se determinó que las caídas de presión aumentan al adicionar más compartimentos unitarios a la celda y como resultado hay una pérdida mecánica, ocasionada por el ángulo de enlace de los promotores de turbulencia, se deberá tomar en cuenta un diseño que no disminuya la presión significativamente durante los procesos de carga-descarga.

En el presente trabajo de investigación, se desarrolló la técnica de caracterización con DTR, por medio de entradas de trazador en escalón, donde la curva F de la respuesta de la curva se obtiene en forma de S, y posteriormente se deriva la curva E para cada muestra, como resultado se obtuvieron las curvas aplicando la técnica en escalón; para cuatro diferentes flujos. Para determinar los tiempos medios de residencia, el flujo de 5 gal h^{-1} fue el que tuvo una mejor respuesta en cuanto a la distribución de datos. Por otro lado, en las curvas normalizadas, se observa una tendencia en la cual a menor flujo el trazador permanece más tiempo en los compartimentos de la celda, en consecuencia, la dispersión de las moléculas del trazador es mayor. Las pruebas de visualización donde se simula la celda de electrodiálisis fueron de gran utilidad para observar el comportamiento del trazador, del mismo modo se apreciaron las zonas muertas y zonas preferenciales de retromezclado. Los flujos mejores para las pruebas experimentales de DTR's en esta celda de electrodiálisis comercial Fumatech, son mayores a 5 gal h^{-1} ya que presenta desviaciones menores y una mayor recirculación de fluido.

Adicional a estas pruebas se concluyó que las caídas de presión aumentan al adicionar más compartimentos unitarios a la celda y como resultado hay una pérdida mecánica, ocasionada por el ángulo de enlace de los promotores de turbulencia, se deberá tomar en cuenta un diseño que no disminuya la presión significativamente durante los procesos de carga-descarga.

El las pruebas con pulsos galvanostáticos se concluyó que el par redox $\text{FeSO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, presentó un buen comportamiento con respecto a la densidad de corriente impuesta, mientras que, las otras pruebas con otras soluciones de enjuague mostraron una elevada señal de ruido. El $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, proporcionó el mayor potencial con respecto a los cuatro pares redox utilizados en las pruebas de carga-descarga, por otro lado, la solución es fotosensible y el pH debe de mantenerse por debajo de 1.9, para evitar la formación de gases.

RECOMENDACIONES PARA FUTURAS EXPERIMENTACIONES

Es conveniente elegir qué tipo de electrodo de trabajo se utilizarán durante la experimentación; así como tener en cuenta, que deben de ser de un material en donde las reacciones redox se lleven a cabo de manera reversible y el área expuesta de éste sea conocida. Los electrodos deben de ser conductores eléctricos, para que se produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo; además debe de ser estable durante los procesos de carga-descarga. Al estar en contacto físico con las soluciones de enjuague y el electrolito soporte, tiene que ser compatibles químicamente; adicionalmente hay que tomar en cuenta que la resistencia debe ser baja para facilitar el transporte de electrones.

En la selección de los pares redox para las soluciones de enjuague, deben de considerarse las características físicas y químicas para evitar la formación de precipitados que puedan incrustar en las membranas de intercambio iónico y en los electrodos de trabajo; con el fin de evitar ruido en las lecturas de las pruebas galvanostáticas. Por otro lado, se debe considerar pares redox que no sean fotosensibles o bien que el lugar de trabajo sea adecuado para este tipo de soluciones. Otro aspecto de importancia en la elección de pares redox; es que no sean tóxicos y de ser así dar tratamiento a los residuos.

Es importante tener en cuenta, que la capacidad de retención de iones en las membranas de intercambio iónico es muy alta; por lo tanto, es recomendable dejar en solución salina las membranas de intercambio, por lo menos con dos días de anticipación a la experimentación; además de cambiar la solución cada 24 h, realizar este procedimiento al término de cada experimentación.

Por último, cabe resaltar los problemas hidráulicos en el interior de la celda ocasionados por el tipo de diseño de la celda, de manera análoga estos contratiempos provocan, que la distribución del flujo en el interior del sistema genere volúmenes de flujo muerto en los que la celda de electrodiálisis no está funcionando como se esperaría, además de dar lugar a reacciones secundarias no deseadas.

REFERENCIAS

- ❖ [1] Xia, J., Eigenberger, G., Strathmann, H., (2018) *“Flow battery based on reverse electro dialysis with bipolar membranes”*. Journal of Membrane Science. pp.118-168.
- ❖ [2] Navarro, L. C., (1976), *“Electrodialisis en la recuperación de reactivos a partir de aguas de desecho”*, tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
- ❖ [3] Kim, J.H., Lee, J.H., Maurya, S., Shin, S. H., Lee, J. Y., Chang, S., (2016). *“Proof-of-concept experiments of an acid-base junction flow battery by reverse bipolar electro dialysis for an energy conversion system”*. Electrochemistry Communications E. 72. 157-171.
- ❖ [4] Valle, P. J. A, Ortega, N. H., (2012), *“Prospectiva de energías renovables 2012-2026”*, Secretaría de energía, México. Informe de energía renovable.
- ❖ [5] Torres, R. F, Gómez, M. E., (2006), *“Energías renovables para el desarrollo sustentable en México”*, Secretaría de energía, GTZ, México. Informe de energías renovables.
- ❖ [6] Méndez, H. H., (2001), *“Aplicación de procesos de electrodiálisis reversible para la remoción de Cromo Hexavalente”*, trabajo de grado, Universidad Nacional Autónoma de México, Morelos, México.
- ❖ [7] Espinoza, C. C., (2001), *“Electrodiálisis y su aplicación en la recuperación de metales y aguas de lavado de electrodeposición”*, tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.
- ❖ [8] López, G. U. M., (2005), *“Aplicación de la electrodiálisis a la eliminación de Nitrato en agua”*, trabajo de grado, Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, México.
- ❖ [9] Levenspiel, O., (2016), *“Ingeniería de las reacciones químicas”*. España. 3ª ed. Editorial Reverté.
- ❖ [10] Regalado, M. A., Torres, Z. S., Cordero, M. E., Zárate, L. G., Uribe, L. J., (2018). *“Modelo hidrodinámico de una celda electroquímica tipo FM01-LC por análisis de DTR y el modelo de Wolf-Resnick”*, Memorias del congreso XXXIX Encuentro Nacional de la AMIDIQ.
- ❖ [11] Fumatech, Funktionelle Membranen und Anlagentechnologie, *“Membrane Module FT-ED-100-3-10 for research studies in the field of electro-membrane processes”*. Manual de especificaciones de celda.

- ❖ [12] Cruz-Díaz, M. R., Laureano, A., Rodríguez, F. A., Arenas, L.F., Pijpers, J. J. H., Rivero, E. P., (2021). "Modelling of flow distribution within spacer-filled channels fed by dividing manifolds as found in stacks for membrane-based technologies" *Chemical Engineering Journal*, 423, 1-13.
- ❖ [13] Gurreri, L., Tamburini, A., Cipollina, A., Micale, G., Ciofalo, M., (2017). "*Pressure drop at low Reynolds numbers in woven-spacer-filled channels for membrane processes: CFD prediction and experimental validation*", *Desalination and Water Treatment*, 61, 170–182.
- ❖ [14] Vermaas, D. A., Saakes, M., Nijmeijer, K., (2011). "*Doubled Power Density from Salinity Gradients at Reduced Intermembrane Distance, Environmental*" *Science & Technology*, 45, 7089–7095.
- ❖ [15] Sylwin, P., João, G. C., Svetlozar, V., (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.
- ❖ [16] Veermana, J., Saakes, M., Mets, S. J., Harmsenb, 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. 136-144.
- ❖ [17] Giacalone, F., Catrini, P., Tamburini, A., Cipollina, A., Piacentino, A., Micale, G., (2018). "*Energy analysis of reverse electrodialysis*", *Energy Conversion and Management*, 164, 588-602.
- ❖ [18] Veerman, J., Saakes, M., Metz, S. J., (2010). "*Reverse electrodialysis: evaluation of suitable electrode systems*", *J Appl Electrochem*, 40, 1461-1474.

ANEXO 1

Datos físicos y químicos membrana catiónica fumasep FKB-PK-130

Membrana fumasep	Unidades	FKB-PK-130
Tipo de membrana		Membrana de intercambio catiónico
Apariencia / color		Café, ligeramente opaco
Reforzamiento		PK
Contraíón		Forma de protónica (H ⁺)
Forma de entrega		Seco
Espesor (seco)		126-140
Peso por unidad de área	Mg cm ⁻²	12.5-12.6
Capacidad de intercambio de iones (como forma de sodio)	Meq g ⁻¹	0.9
Conductividad especifica en Na ⁺	mS cm ²	4
Área de Resistencia en Na ⁺	Ω cm ²	3.27
Selectividad 0.1/0.5 mol/kg KCl a T=25 °C	%	98
Absorción in H ₂ O a T=25°C	Wt %	14
Hinchazón dimensional en H ₂ O a T=25°C	%	0
Prueba de punto de burbuja en agua a T25°C	Bar	3
Módulo de Young a 23°C / 50% r.h	MPa	1466-1600
Fuerza de rendimiento a 23°C / 50% r.h	MPa	-
Fuerza de tensión a 23°C / 50% r,h	MPa	61-65
Alargamiento a la rotura	%	34-28

Datos físicos y químicos membrana aniónica fumasep FAB-PK-130

Membrana fumasep	Unidades	FAB-PK-130
Tipo de membrana		Membrana de intercambio catiónico
Apariencia / color		Café, ligeramente opaco
Lámina de respaldo		Ninguna
Reforzamiento		PK
Contraión		Forma de protónica (Br ⁻)
Forma de entrega		Seco
Espesor (seco)	um	115-133
Peso por unidad de área	Mg cm ⁻²	12.5-12.6
Capacidad de intercambio de iones (como forma de sodio)	Meq g ⁻¹	0.8
Conductividad específica en Na ⁺	mS cm ²	2.5
Área de Resistencia en Na ⁺	Ω cm ²	4.0
Selectividad 0.1/0.5 mol/kg KCl a T=25 °C	%	95
Absorción in H ₂ O a T=25°C	Wt %	14
Hinchazón dimensional en H ₂ O a T=25°C	%	0
Prueba de punto de burbuja en agua a T25°C	Bar	3
Módulo de Young a 23°C / 50% r.h	MPa	1200
Fuerza de rendimiento a 23°C / 50% r.h	MPa	n.a
Fuerza de tensión a 23°C / 50% r,h	MPa	50-70
Alargamiento a la rotura	%	21-35

Datos físicos y químicos membrana bipolar fumasep FBM

Membrana fumasep	Unidades	FBM
Tipo de membrana		Membrana bipolar
Apariencia / color		Café
Lámina de respaldo		Ninguna
Reforzamiento		PK
Contraíón		Na (capa MC) /Cl (capa MA)
Forma de entrega		Mojada en solución NaCl
Espesor (seco)	um	130-160
Peso por unidad de área	mg cm ⁻²	15-17
Hinchazón dimensional en H ₂ O a T=25°C	%	0
División del voltaje de agua a 100 mA cm ⁻²	V	1.2
División de la eficiencia en agua a 100 mA cm ⁻²	%	98
Temperatura de operación máxima	°C	40

ANEXO 2

Tipo de soldadura y método utilizado para soldar la placa de Ti/Pt, área 54 cm²

Para soldar la placa de titanio platinizado (Ti/Pt) a la placa de acero inoxidable, se utilizó una máquina para soldar marca Lincoln, modelo AC-225, con dos terminales, un “maneral” que se conectó a un electrodo revestido para soldar acero inoxidable de 1/8 in (varilla con una composición química del metal depositado: C 0.02 %, Mn 0.63 %, Si 0.76 %, P 0.025 %, S 0.008 %, Cr 18.75 %, Ni 10 % y Mo 0.18 %), y la otra terminal, llamada pinza (tierra), la cual se conectó a la placa de acero inoxidable junto con la placa de Ti/Pt. Para fundir el revestimiento del electrodo y soldar las placas, se ajustó la máquina para soldar a 220 V Y 120 A.