

UNIVERSIDAD DE
CANTABRIA

PROGRAMA DE DOCTORADO
EN INGENIERÍA QUÍMICA, DE
LA ENERGÍA Y LOS PROCESOS

INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN
NANOCIENCIAS Y MICRO –
NANOTECNOLOGÍAS



TESIS DOCTORAL

ELABORADA EN RÉGIMEN DE COTUTELA

DESARROLLO DE ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS Y
MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO NANOCOMPOSITE
PARA SU INTEGRACIÓN A UNA PILA DE ELECTRODIÁLISIS
REVERSA

AUTOR: JESUS NAHUM HERNANDEZ PEREZ

DIRECTORES: DR. ALFREDO ORTIZ SAINZ DE AJA & DRA. ROSA DE
GUADALUPE GONZÁLEZ HUERTA

ESCUELA DE DOCTORADO DE LA
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN DE LA ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS

CIUDAD DE MÉXICO 2025

AGRADECIMIENTOS

En principio, antes de agradecer formalmente a todas las entidades, organizaciones e individuos que me apoyaron en la realización de esta tesis, me gustaría reflexionar brevemente acerca del desarrollo de la tecnología de electrodiálisis reversa en México. Cuando Rosa (González), mi asesora desde la Licenciatura, me propuso participar en esta línea de investigación (de la cual sabíamos poco) en el marco del proyecto CEMIE – Océano, me sentí entusiasmado y un tanto nervioso por incursionar en una temática tan interesante y relevante en el contexto mundial actual. Desde aquella reunión en Mérida (Yucatán) en 2017, que representó un punto de partida y un parteaguas en materia de electrodiálisis reversa en México, los distintos grupos de trabajo involucrados logramos crecer y desarrollar investigación expresada en forma de publicaciones científicas, tesis, colaboraciones internacionales, proyectos de innovación o estancias de investigación, lo cual nos ha permitido apuntalarnos en el desarrollo de esta tecnología en América Latina.

Ese camino me llevó a la Universidad de Cantabria, en donde durante la Maestría tuve la oportunidad de saltar años en mi conocimiento para comprender mejor las bases conceptuales y prácticas de la electrodiálisis reversa. Esa primera estancia me abrió las puertas (y los ojos) a una serie de aprendizajes y experiencias que me marcaron para siempre. Y a partir de ese momento decidí que quería dedicarme a la ciencia hasta donde la vida me lo permitiera. En esta ocasión durante mis estudios de Doctorado, aunque muchas veces me sentí partido en dos, entre dos tierras, dos escuelas, dos familias y dos culturas, ahora que ha pasado el tiempo me siento más entero que nunca y le agradezco a Dios y a la vida por haberme permitido vivir esta experiencia, que me ha cambiado para bien y me ha enseñado más de lo que había aprendido nunca.

Dicho esto, quiero agradecer a México y a España, por darme la oportunidad de crecer y desarrollarme en lo que a mí me gusta hacer. Agradezco a mis padres, Julio y Noemí, por apoyarme a lo largo de toda mi formación académica y por nunca dejarme solo ante la tempestad. A mis hermanos, Julio y Berenice, por todo su apoyo y guía a lo largo de toda mi vida. Agradezco a mis Directores de tesis, Rosa y Alfredo (Ortiz), por tener confianza en mí y enseñarme a ser un mejor estudiante, un mejor investigador y un mejor ser humano. Agradezco al Instituto Politécnico Nacional y la Universidad de Cantabria por acogerme y formarme como Doctor, bajo una base de competencia, calidad, compromiso y superación personal.

Agradezco también a todos mis profesores y profesoras en el posgrado, de quienes aprendí tantas cosas. Agradezco enormemente a la Dra. Lucía Gómez por todo su apoyo y guía técnica y al Dr. Guadalupe Ramos por todas las observaciones que me ayudaron a mejorar mi trabajo. Agradezco sin duda a toda la maravillosa gente que conocí en Cantabria. A mis compañeros de despacho, a Eric que siempre me recordaba a nuestra América, a Andrea (Torre) y Sara que siempre me trataron con cálidas haciéndome sentir como en casa y a Iván que siempre tenía un buen consejo para seguir adelante. A todos los compañeros del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la UC: Kevin (un maquina), Andrea (Domingo), Iker, Mario, Celia, Beheshta, José, Víctor (Maestre), Elena, Tamara, Gonzalo, Belén, Gloria y Estela. A mis amigos extranjeros con quienes viví tantos buenos momentos: Nicolo, Emilia, Hane, Amena, Eleonora y Leo. Una mención especial a mis camaradas: Liu (Bangtong) y Michelo (Bosco), así como mis compañeros de piso Matteo, Alexa y Giorgia. También agradezco a mis amigos mexicanos: Víctor (Gallegos),

Alfonso (Valente) y Alfredo (Almaraz), al igual que a mi amiga Stephanie (Hernandez), por todo el apoyo que me brindaron a la distancia.

Asimismo, me gustaría agradecer al coordinador del programa de doctorado en la UC, Dr. Manuel Álvarez, y la entonces coordinadora del programa de doctorado en el IPN, Dra. Leticia Pichardo. También agradezco a Gema, Sonia, Beatriz, Oscar, Domingo y Rosalinda de la UC, así como a Sebastián Citalán del CINVESTAV, por todo el apoyo brindado para la realización de esta tesis.

Agradezco también a mis compañeros del IPN: Valeria Juárez y Marco Antonio Hernandez, por todo su apoyo durante la realización de este proyecto. Hago especial mención al Dr. José Luis Reyes por toda su orientación y guía en el ámbito de la electroquímica, así como a la Ing. Jessica González Scott por todo su apoyo a la distancia y por permitirme dirigir su proyecto de titulación para obtener su grado. También quiero agradecer a Humberto Lacorti por toda la ayuda que me brindo en los momentos más oscuros. Por ayudarme a despertar y enseñarme lecciones tan valiosas como el perdón y el segundo esfuerzo.

Dicho todo lo anterior, quiero agradecer formalmente a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación del gobierno de México (antes CONAHCyT) por la beca de estudios de posgrado que me permitió cubrir mis gastos de manutención durante la realización del Doctorado. Al departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la UC, por todo el apoyo brindado en forma de infraestructura, apoyo técnico y servicios, además de la amabilidad y respeto que siempre recibí por parte de todos sus miembros. También a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN, por toda la formación técnica que me brindo, así como el apoyo administrativo y de gestión académica a lo largo de todo el Doctorado. Agradezco a la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN, por permitirme participar en la convocatoria de Proyecto de Innovación para alumnos del IPN 2021, así como a la Convocatoria de Ayudas para doctorandos en esquema de Co – Tutela internacional de la UC, mediante las cuales pude cubrir parte de los gastos de traslado y alquiler durante mi periodo en España. En este sentido, agradezco también al Proyecto CEMIE – Océano (Proyecto CONAHCyT: 249795) por darme la oportunidad de iniciarme en el tema de electrodiálisis reversa, así como el apoyo económico por motivo de participación como becario en el Proyecto al comienzo de mis estudios de Doctorado.

Además, agradezco enormemente a KONISHI CHEMICAL IND. CO., LTD. (Japón), por facilitarnos una muestra gratuita de su polímero funcionalizado “Sulfonated Polyether sulfone” (SPES).

Jesus Nahum Hernandez Perez
Ciudad de México 2025

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	III
CONTENIDO	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XI
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN	2
1.2 JUSTIFICACIÓN	4
1.3 HIPÓTESIS	4
1.4 OBJETIVOS	5
1.4.1 OBJETIVO GENERAL.....	5
1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.5 ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE TESIS	6
REFERENCIAS CAPÍTULO 1	9
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODIÁLISIS REVERSA	12
2.1 ENERGÍA DE GRADIENTE SALINO	13
2.2 ELECTRODIÁLISIS REVERSA	14
2.2.1 PARÁMETROS DE PROCESO EN ELECTRODIÁLISIS REVERSA	17
2.2.2 ESTATUS ACTUAL DE LA ELECTRODIÁLISIS REVERSA	19
2.3 COMPONENTES CLAVE DE LA UNIDAD DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA..	21
2.3.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	21
2.3.2 SISTEMA DE ELECTRODOS.....	26
2.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2.....	29
NOMENCLATURA CAPÍTULO 2.....	30
ABREVIACIONES CAPÍTULO 2.....	31
REFERENCIAS CAPÍTULO 2.....	31

CAPÍTULO 3 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE CAPTURA DE DATOS EN EL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA.....	38
3.1 INTRODUCCIÓN: CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA EN LA LITERATURA	39
3.2 METODOLOGÍA	42
3.2.1 DISEÑO DE LA UNIDAD DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA.....	42
3.2.2 MÓDULO DE CARGA ELECTRÓNICA DE CORRIENTE DIRECTA PARA SISTEMAS DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA.....	43
3.2.3 CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA	45
3.2.4 PROCESAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES	46
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
3.3.1 EVALUACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN DE CAPTURA DE DATOS	47
3.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3.....	52
NOMENCLATURA CAPÍTULO 3.....	53
ABREVIACIONES CAPÍTULO 3.....	54
REFERENCIAS CAPÍTULO 3	55
CAPÍTULO 4 ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS PARA ELECTRODIÁLISIS REVERSA.....	58
4.1 INTRODUCCIÓN	59
4.1.1 MATERIALES DE ELECTRODO EN RED.....	59
4.2 METODOLOGÍA	62
4.2.1 REACTIVOS.....	62
4.2.2 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO	62
4.2.3 EVALUACIÓN DEL PROCESO REDOX DEL PAR $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ USANDO DIFERENTES MATERIALES DE ELECTRODO	63
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
4.3.1 EVALUACIÓN DEL PROCESO REDOX DEL PAR $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ USANDO DIFERENTES MATERIALES DE ELECTRODO	68
4.3.2 EFECTO DE LA CARGA DE VULCAN EN EL PROCESO REDOX	74
4.3.3 COMPARACIÓN DE MATERIALES DE ELECTRODO PARA APLICACIONES DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA CON EL PAR $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$	77
4.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 4.....	82
NOMENCLATURA CAPÍTULO 4.....	83
ABREVIACIONES CAPÍTULO 4.....	83
REFERENCIAS CAPÍTULO 4	84

CAPÍTULO 5 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO NANOCOMPOSITE PARA ELECTRODIÁLISIS REVERSA.....	88
5.1 INTRODUCCIÓN	89
5.1.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO NANOCOMPOSITE Y SU IMPLEMENTACIÓN EN ELECTRODIÁLISIS REVERSA.....	89
5.2 METODOLOGÍA	92
5.2.1 MATERIALES	92
5.2.2 SULFONACIÓN DE SiO ₂ NP.....	93
5.2.3 CARACTERIZACIÓN DE S-SiO ₂ NP	93
5.2.4 PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS NANOCOMPOSITE.....	93
5.2.5 ACTIVACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO	94
5.2.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS NANOCOMPOSITE	95
5.2.7 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LAS MEMBRANAS EN EL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA.....	97
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	99
5.3.1 IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES EN EL NANOMATERIAL	99
5.3.2 MORFOLOGÍA DE LAS MEMBRANAS OBTENIDAS.....	100
5.3.3 INFLUENCIA DE LOS MÉTODOS DE ACTIVACIÓN Y LA CARGA DE NANOMATERIAL EN LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LA MEMBRANA.....	102
5.3.4 GENERACIÓN DE ENERGÍA MEDIANTE ELECTRODIÁLISIS REVERSA USANDO MEMBRANAS NANOCOMPOSITE	105
5.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 5.....	110
NOMENCLATURA CAPÍTULO 5.....	111
ABREVIACIONES CAPÍTULO 5.....	111
REFERENCIAS CAPÍTULO 5	112
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	118
6.1 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FINALES	119
ANEXOS	122
6.1 ANEXO A: INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA	123
6.1 ANEXO B: PRODUCTIVIDAD	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama esquemático de la unidad RED	15
Figura 2.2. Circuito eléctrico equivalente del proceso de electrodiálisis reversa.	16
Figura 2.3. Parámetros de proceso considerados en electrodiálisis reversa.	18
Figura 2.4. (A) Relación voltaje vs. corriente (curva de polarización) y (B) Relación densidad de potencia vs. corriente (curva de potencia), obtenidas en un proceso RED típico.	19
Figura 2.5. (A) IEM homogénea, (B) IEM heterogénea.	22
Figura 2.6. Representación esquemática de las microfases de la IEM y su clasificación de acuerdo con el modelo de tres fases.....	22
Figura 2.7. Clasificación de los sistemas de electrodos para procesos de RED, con base al tipo de reacción redox utilizada.....	27
Figura 3.1. Diagrama esquemático del MOCECD.....	43
Figura 3.2. (A) Diagrama esquemático del circuito en el MOSFET y (B) Regiones operativas y la respuesta de demanda de corriente del MOSFET de acuerdo con el voltaje V_{gs}	44
Figura 3.3. Diagrama esquemático del proceso de RED a escala laboratorio.....	45
Figura 3.4. Datos obtenidos sin procesar de corriente (recuadro izquierdo) y voltaje (recuadro derecho) vs. Número de mediciones, en un intervalo de corriente de 0.007 – 0.06 A, a diferentes DCS: (A) NS = 10, ρ = 10; (B) NS = 10, ρ = 20; (C) NS = 50, ρ = 10; (D) NS = 50, ρ = 20, (E) NS = 100, ρ = 10 y (F) NS = 100, ρ = 20. Los datos están agrupados en diferentes colores, de acuerdo con el paso de corriente y voltaje de salida correspondiente.	49
Figura 3.5. Curvas de polarización (color azul, izquierda) y curvas de potencia (color rojo, derecha) construidas a partir de los pasos de salida promedio (AOS), a diferentes DCS: (A) NS = 10, ρ = 10; (B) NS = 10, ρ = 20; (C) NS = 50, ρ = 10; (D) NS = 50, ρ = 20, (E) NS = 100, ρ = 10 y (F) NS = 100, ρ = 20.	50
Figura 4.1. Voltamperograma cíclico típico de un proceso redox reversible de un electrón.	64
Figura 4.2. Voltamperograma de barrido lineal típico de un proceso redox reversible.	67
Figura 4.3. Voltametrías cíclicas obtenidas con una solución $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.05 M, $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.05 M en Na_2SO_4 0.25 M como electrolito soporte, utilizando diferentes materiales como WE. Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (líneas punteadas) y $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (líneas continuas).	68
Figura 4.4. Relación i_p (Amperios) vs. $v^{1/2}$ ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) en el ánodo (corriente positiva) y cátodo (corriente negativa), usando diferentes WE en la reacción del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$. Las ecuaciones de primer orden obtenidas a partir de los valores de i_{PC} se muestran a la derecha. ..	69
Figura 4.5. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido, usando una solución Na_2SO_4 0.25 M, realizados con diferentes WE: (A) GC, (B) Au, (C) Pt/C, (D) Grafito en Polvo y (E) Vulcan.	70
Figura 4.6. (A) Corriente de carga capacitativa (Amperios) vs. Velocidad de barrido ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) de diferentes WE y (B) Capacitancia específica ($\times 10^{-6}$ Faradios) de los materiales estudiados. ...	71
Figura 4.7. Densidad de corriente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) vs. Potencial (V vs. MSRE) a diferentes velocidades de rotación, usando diferentes materiales como WE, en una solución $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.05 M, $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.05 M en Na_2SO_4 0.25 M como electrolito soporte. Se uso una velocidad de barrido de $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	72
Figura 4.8. Densidad de corriente ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) vs. Sobrepotencial (V) usando GC, Au, Pt/C, GrP y Vulcan como WE, con velocidades de rotación de (A) 200 rpm, (B) 400 rpm, (C) 900 rpm y (D) 1600 rpm.	72
Figura 4.9. (A) Resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) y (B) Densidad de corriente de intercambio (j_0) de cada material a diferentes velocidades de rotación.	73

Figura 4.10. Voltametrías cíclicas obtenidas bajo las mismas condiciones, usando cargas de Vulcan de 0.204, 0.255 y 0.306 mg·cm ⁻² , depositadas sobre GC como WE. Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de 20 mV·s ⁻¹ (líneas punteadas) y 100 mV·s ⁻¹ (líneas continuas).....	74
Figura 4.11. Relación i_{PC} (Amperios) vs. $v^{1/2}$ (V·s ⁻¹) usando Vulcan con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 mg·cm ⁻² como WE. Las ecuaciones de primer orden obtenidas a partir de los valores de i_{PC} se muestran a la derecha.....	75
Figura 4.12. (A) Corriente de carga capacitiva (Amperios) vs. Velocidad de barrido (V·s ⁻¹) y (B) Capacitancia específica ($\times 10^{-6}$ Faradios) utilizando diferentes cargas de Vulcan depositadas sobre GC.....	76
Figura 4.13. (A) Resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) y (B) Densidad de corriente de intercambio (j_0) usando cargas de Vulcan de 0.204, 0.255 y 0.306 mg·cm ⁻² depositadas sobre GC como WE. Los resultados se muestran a diferentes velocidades de rotación.....	76
Figura 4.14. Voltametrías cíclicas obtenidas utilizando electrodos rectangulares de malla Pt/Ti (rojo), Grafito sin recubrir (negro) y Grafito + 2 mL Vulcan (azul). Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de 20 mV·s ⁻¹ (líneas punteadas) y 100 mV·s ⁻¹ (líneas continuas).....	77
Figura 4.15. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido, usando una solución Na ₂ SO ₄ 0.25 M, realizados utilizando materiales de electrodo candidatos para aplicaciones de RED: (A) Malla Pt/Ti, (B) Grafito y (C) Gafito + 2 mL Vulcan.....	79
Figura 4.16. (A) Corriente de carga capacitativa (Amperios) vs. Velocidad de barrido (V·s ⁻¹) y (B) Capacitancia específica ($\times 10^{-6}$ Faradios), usando Malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan como WE.....	80
Figura 4.17. (A) ΔE_P (Voltios) vs. v (V·s ⁻¹) y (B) Ψ vs. $32.7945 \cdot v^{-1/2}$ (V·s ⁻¹), usando malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan como WE.	80
Figura 5.1. Representación esquemática de la dispersión de clústeres iónicos dentro de una membrana de intercambio iónico. (A) CEM y (B) CEM con nanomateriales dispersados en la matriz polimérica.	90
Figura 5.2. Metodología de sulfonación de SiO ₂ NP.	93
Figura 5.3. Representación esquemática de la preparación de una CEM nanocomposite.	94
Figura 5.4. Representación esquemática del proceso de electrodiálisis reversa.	97
Figura 5.5. Pretratamiento aplicado al agua de mar (AM) antes de su alimentación a la unidad RED.	99
Figura 5.6. Espectro FT – IR de las nanopartículas analizadas. Nanopartículas de silica (SiO ₂ NP) y nanopartículas de silica sulfonada (S-SiO ₂ NP).	100
Figura 5.7. Resultados del análisis termogravimétrico. Nanopartículas de silica (SiO ₂ NP) y nanopartículas de silica sulfonada (S-SiO ₂ NP).	100
Figura 5.8. Morfología superficial obtenidas mediante SEM de las membranas preparadas a diferente carga de S-SiO ₂ NP: (A) 0.0 w%, (B) 0.5 w%, (C) 1.0 w%, (D) 2.5 w% y (E) 5.0 w%.	101
Figura 5.9. Mapeo elemental de Si en la membrana a diferentes cargas de S-SiO ₂ NP: (A) 0.5 w%, (B) 1.0 w%, (C) 2.5 w% y (D) 5.0 w%.	101
Figura 5.10. Influencia de los métodos de activación (MA1, MA2, MA3 y MA4) en la R _{SP} de las membranas preparadas con cargas de 0.0, 0.5 y 2.5 w%. Se evaluaron muestras no activadas (NAC) para su comparación.	102
Figura 5.11. Influencia de la carga de S-SiO ₂ NP en la R _{SP} de las membranas preparadas. Se evaluaron cargas de 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 w% para membranas no activadas (NAC) y activadas (MA2).	103

Figura 5.12. Curvas de polarización (eje izquierdo) y potencia (eje derecho) experimentales, usando CEM nanocomposite SPES + S–SiO ₂ NP con cargas de 0.0 y 2.5 w%, no activadas (NAC) y activadas con el MA2.....	105
Figura 5.13. Análisis comparativo del desempeño en la unidad RED de membranas SPES + S–SiO ₂ NP con cargas de 0.0 y 2.5 w%, no activadas (azul) y activadas (rojo). (A) Máxima densidad de potencia ($P_{d\ max}$), (B) Resistencia interna (R_i) y (C) Permselectividad promedio (α_{AV}).	105
Figura 5.14. Curvas de polarización (eje izquierdo) y potencia (eje derecho) experimentales, usando membranas SPES + S–SiO ₂ NP activadas (MA2), con cargas de 0.0, 1.0, 2.5 y 5.0 w%.	106
Figura 5.15. (A) Valores de máxima densidad de potencia ($P_{d\ max}$) (cuadrado, negro) y (B) Valores de resistencia interna (R_i) (circulo, azul) y permselectividad promedio (α_{AV}) (triangulo, rojo), usando membranas SPES + S–SiO ₂ NP activadas con cargas de 0.0, 1.0, 2.5 y 5.0 w%. La membrana comercial FKS–50 (pentagrama, vacío) se incluye a manera de comparación.....	107
Figura 5.16. Curvas de polarización (eje izquierdo) y potencia (eje derecho) experimentales, usando la membrana nanocomposite SPES–SS–2.5–MA2. Como solución de HC se utilizó NaCl 0.5133 M (azul) y agua de mar pretratada (rojo).	108
Figura 5.17. Análisis comparativo del desempeño en la unidad RED de la membrana nanocomposite SPES–SS–2.5–MA2, usando NaCl puro (azul) y agua de mar pretratada (rojo) como solución de HC. (A) Máxima densidad de potencia ($P_{d\ max}$), (B) Resistencia interna (R_i) y (C) Voltaje a circuito abierto experimental (OCV_{Pila}).....	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades de algunas membranas de intercambio catiónico comerciales reportadas en aplicaciones de RED.....	24
Tabla 2.2. Densidades de potencia global para RED reportadas en la literatura usando membranas comerciales.....	24
Tabla 2.3. Propiedades de las CEM diseñadas específicamente para RED reportadas en la literatura.....	25
Tabla 2.4. Densidades de potencia global para RED reportadas en la literatura usando membranas diseñadas para RED.	26
Tabla 2.5. Materiales de electrodo y reacciones redox reportadas en la literatura para RED.	28
Tabla 3.1. Métodos de caracterización para el proceso de RED reportados en la literatura.	39
Tabla 3.2. Parámetros de la unidad RED utilizados en la experimentación.....	42
Tabla 3.3. Parámetros de alimentación utilizados en la experimentación.....	46
Tabla 3.4. Configuraciones de captura de datos utilizadas en los experimentos de RED.....	48
Tabla 3.5. Porcentaje general promedio de la desviación estándar por paso (%AGDS), obtenida para pasos de corriente y voltaje a cada DCS.	49
Tabla 3.6. Parámetros eléctricos y porcentaje general de desviación estándar de los pasos de salida promedio (%GDAOS).	50
Tabla 4.1. Técnicas electroquímicas y parámetros evaluados en cada WE.	63
Tabla 4.2. Parámetros determinados mediante CV usando GC, Au, Pt/C, Grafito polvo y Vulcan como WE. Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1}	68
Tabla 4.3. Área electroquímicamente activa de los WE estudiados.....	69
Tabla 4.4. Parámetros determinados mediante CV usando Vulcan con cargas de 0.204, 0.255 y $0.306\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ como WE. Se muestran los resultados a un de velocidad de barrido de $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	75
Tabla 4.5. Área electroquímicamente activa de los WE estudiados (GC recubierto con Vulcan con cargas de 0.204, 0.255 y $0.306\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$).	75
Tabla 4.6. Parámetros determinados mediante CV usando malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan como WE. Se muestran los resultados a un de velocidad de barrido de $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	78
Tabla 4.7. Área electroquímicamente activa de los WE estudiados (Malla Pt/Ti y probetas de Grafito prístico y Grafito + 2 mL Vulcan).	79
Tabla 4.8. Valores de k^0 obtenidos a partir de la relación Ψ vs. $v^{1/2}$ obtenidos para malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan en el proceso redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	80
Tabla 5.1. Propiedades de las CEM nanocomposite diseñadas para RED reportadas en la literatura.....	91
Tabla 5.2. Densidades de potencia global y sus condiciones experimentales reportadas en la literatura usando CEM nacocomposite diseñadas para RED.	92
Tabla 5.3. Métodos de activación estudiados para membranas de intercambio catiónico.	94
Tabla 5.4. Parámetros de la unidad RED considerados para la experimentación.	97
Tabla 5.5. Parámetros de alimentación.	98
Tabla 5.6. Propiedades del agua de mar usada en los experimentos de RED.	99
Tabla 5.7. IEC, WU y FCD de las membranas de intercambio catiónico evaluadas.	104

RESUMEN

La electrodialisis reversa (RED) es una tecnologí a que permite convertir parte de la energí a de gradiente salino en electricidad, utilizando membranas de intercambio iónico (IEM) y reacciones redox. Sin embargo, aunque el uso de materiales comerciales para este proceso ha resultado una opción eficaz hasta ahora, el desarrollo de materiales diseñados para RED resulta de gran relevancia si se desea incrementar su eficiencia energética y su competitividad frente a otras energías renovables, con el fin de acercar su factibilidad comercial y su implementación a gran escala. Esta tesis propone abordar este reto desde dos aspectos clave del proceso de RED: los electrodos y las membranas. Para los electrodos, se realizó un estudio electroquímico cuantitativo mediante voltametría cíclica (CV) y de barrido lineal (LSV), utilizando diferentes materiales de electrodo para la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, en donde se determinaron y compararon parámetros cinéticos y de reversibilidad, así como el comportamiento capacitivo entre los materiales estudiados. Los resultados obtenidos demuestran que existe un efecto de esfera externa en la cinética de la reacción, que se atribuye a diferencias en el área electroquímicamente activa y la capacitancia, así como en la conductividad electrónica del material. Los resultados también demuestran que la sustitución de electrodos comerciales tipo DSA (Ánodo dimensionalmente estable) por electrodos de grafito recubierto con carbón Vulcan XC – 72R resulta factible para esta aplicación, ya que la adición del Vulcan mejoró notablemente los parámetros electroquímicos evaluados. Esto en una operación de RED debería traducirse en una disminución del sobrepotencial de la reacción redox, reduciendo la caída de potencial en el sistema de electrodos e incrementando la eficiencia del sistema. Respecto a las membranas, se preparó una membrana de intercambio catiónico (CEM) nanocomposite con propiedades favorables para RED, a partir de la adición de nanopartículas de silice sulfonada (S-SiO₂ NP) a una matriz polimérica de Polietersulfona sulfonado (SPES). Se determinó experimentalmente el efecto de la carga de nanomaterial incorporado y de diferentes pretratamientos de activación en la resistencia específica (R_{SP}) de la membrana, logrando la mayor reducción de este parámetro con la membrana activada al 2.5 w% de S-SiO₂ NP. La reducción en la resistencia de la membrana conllevo a una reducción de la resistencia interna (R_i) de la unidad RED, logrando incrementar 14 % la máxima densidad de potencia ($P_{d\ max}$), en comparación con la membrana SPES prístina (0.0 w%) activada. Este resultado se atribuye a la funcionalización del nanomaterial, la cual mejora su integración dentro de la matriz polimérica y a la vez incrementa la cantidad de grupos funcionales ion – intercambiadores disponibles. Asimismo, la adición del nanomaterial puede causar cambios morfológicos en la membrana que favorecen la conductividad iónica a través de esta. Por otra parte, se realizó un análisis del efecto de las condiciones de captura de datos en la caracterización del proceso de RED a escala laboratorio, utilizando un módulo de carga electrónica de corriente directa (MOCECD). El número total de pasos para la captura de datos (NS) y el número de mediciones por paso (ρ), fueron los parámetros de la configuración de captura de datos (DCS) que se modificaron para comparar su influencia en la repetibilidad e incertidumbre de los parámetros eléctricos en RED. Los resultados obtenidos demuestran que la precisión de los parámetros eléctricos determinados puede optimizarse ajustando los parámetros en la DCS, de acuerdo con las especificaciones requeridas y la escala del dispositivo de RED a caracterizar.

ABSTRACT

Reverse electrodialysis (RED) is a technology that enables the conversion of part of the salinity gradient energy (SGE) into electricity using ion exchange membranes (IEM) and redox reactions. However, while commercial materials have been an effective choice for this process thus far, developing materials tailored for RED is crucial to enhancing its energy efficiency and competitiveness compared to other renewable energy sources. This Thesis proposes to address this challenge from two key aspects of the RED process: the electrodes and the membranes. For the electrodes, a quantitative electrochemical analysis was performed using cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV), employing various electrode materials for the $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ redox couple. The study compared kinetic parameters, reversibility, and capacitive performance across the tested materials. Obtained results reveal an outer sphere electrode effect on reaction kinetics, linked to variations in the electrochemically active area, capacitance, and electronic conductivity of the materials. The results further show that Vulcan XC-72R carbon-coated graphite electrodes can effectively replace commercial DSA-type electrodes (noble metal-based) in this application, since the Vulcan coating significantly improved the evaluated electrochemical parameters. For practical RED operation, this should directly decrease the electrode potential losses, improving overall system efficiency. For the membranes, a nanocomposite cation exchange membrane (CEM) with favorable properties for RED was prepared through the dispersion of sulfonated silica nanoparticles (S-SiO₂ NP) within a sulfonated Polyethersulfone (SPES) polymer matrix. The effect of both nanomaterial loading and different activation pretreatments on the membrane's specific resistance (R_{SP}) was experimentally determined, achieving the largest reduction of this parameter with the membrane activated at 2.5 w% S-SiO₂ NP. Lower membrane resistance directly reduced the internal resistance (R_i) of the RED unit, resulting in a 14% enhancement of maximum power density (P_d_{max}), compared to the activated pristine SPES membrane (0.0 w%). These results are attributed to the functionalization of the nanomaterial, which enhances its integration within the polymeric matrix while increasing the concentration of available ion-exchange functional groups. Furthermore, the nanomaterial addition may cause beneficial membrane morphological modifications that enhance ionic conductivity. Additionally, as part of this work, an analysis of the effect of data capture conditions on the characterization of a lab-scale reverse electrodialysis process was conducted using a DC electronic load module. The total number of data capture steps (NS) and the number of measurements per step (ρ) were the data capture setup (DCS) parameters that were modified to compare their influence on the repeatability and uncertainty of the output electrical parameters in RED. The obtained results demonstrate that the accuracy of the determined electrical parameters can be optimized by adjusting the DCS parameters, according to target specifications and the scale of the RED system to be characterized.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una discrepancia en la oferta y demanda de las fuentes de energía procedentes de combustibles fósiles, como consecuencia de su disponibilidad limitada en el planeta y de las crisis geopolíticas actuales. Además, el fenómeno de cambio climático y la contaminación medioambiental, asociados al uso excesivo de energías fósiles, están causando notables cambios y nuevas problemáticas de manera acelerada en entornos tanto rurales como urbanos, por lo que la necesidad de realizar una transición energética hacia tecnologías que permitan una generación sostenible de la energía que consumimos se ha convertido en una prioridad a nivel mundial [1–4]. En este contexto la energía de gradiente salino (SGE), una forma de energía marina renovable que se genera cuando dos soluciones salinas de diferente concentración se mezclan (como ocurre de forma natural en ríos y océanos), ha ganado atención recientemente por su gran potencial teórico y su disponibilidad continua y no intermitente a lo largo del mundo [5–8].

De entre las diferentes tecnologías que se han propuesto para aprovechar esta forma de energía, la electrodialisis reversa (RED) destaca por ser capaz de transformar parte de la SGE directamente en electricidad, a partir del uso de membranas de intercambio iónico (IEM) y reacciones redox en los electrodos [7–14]. Sin embargo, aunque la RED ha tenido un notable desarrollo en los últimos 20 años, la mayoría de los trabajos sobre esta tecnología han utilizado componentes comerciales desarrollados para otras aplicaciones, lo cual en sí mismo conlleva a una restricción técnica en la eficiencia que el proceso de RED puede alcanzar hasta ahora, al igual que en sus costos de producción [8,10,11,15–17]. En este sentido, diversos estudios han coincidido en que el principal cuello de botella en RED recae en las membranas utilizadas, ya que estas normalmente están diseñadas para otros procesos electroquímicos (p.e. electrodialisis o electrodesionización), lo que hace que sus propiedades físicas, químicas y electroquímicas no están pensadas para cubrir las necesidades específicas del proceso de RED [11,12,15,16,18]. Respecto a lo anterior, en la literatura se ha hecho énfasis en que las membranas diseñadas para RED deben poseer una baja resistencia iónica y una alta permselectividad para incrementar la potencia eléctrica producida, así como un costo competitivo de alrededor de 4.3 €/m² para alcanzar la factibilidad financiera de la RED como un método para generación de energía a gran escala [7,15,19,20]. Por otra parte, aunque el uso de electrodos tipo “ánodo dimensionalmente estable” (DSA) ha encontrado gran aceptación en RED cuando se emplean pares redox reversibles homogéneos (p.e. Fe⁺²/Fe⁺³ o Fe(CN)₆⁻⁴/[Fe(CN)₆]⁻³), debido a su alta estabilidad electroquímica y buena conductividad electrónica, su composición basada en metales nobles implica un costo elevado, a la vez que puede resultar en una sobrecapacidad de recursos técnicos [10,12,21–23]. Esto último debido a que, si bien estos materiales han sido diseñados para cumplir una función electrocatalítica en diversas aplicaciones como en la industria cloro – álcali [10,22], su uso en reacciones redox con mecanismo de esfera externa, en donde la transferencia de electrones no implica la formación o rompimiento de enlaces con la superficie del electrodo, representa un sobredimensionamiento de sus capacidades para la tarea que requieren realizar.

Aunque los materiales comerciales han probado su fiabilidad en aplicaciones de RED, el desarrollo de esta tecnología y su escalamiento a plantas generadoras de mayor capacidad requiere de una I+D+i enfocada en producir materiales con mejores propiedades, diseñadas para cumplir con los requerimientos particulares de este proceso y cuyo costo sea competitivo para acercar su implementación comercial. Dentro de las diferentes propuestas que se han hecho para alcanzar lo anterior, la preparación de IEM nanocomposite, a partir de la adición controlada de nanopartículas (NP) en una matriz polimérica ion conductora, ha sido una estrategia que ha cobrado relevancia

en los últimos años debido a las mejoras que esto puede producir en diferentes propiedades de la membrana, gracias a la sinergia resultante entre el polímero y el nanomaterial [18,24,25]. A su vez, algunos trabajos han propuesto el uso de materiales basados en carbón como una alternativa de bajo costo al uso de electrodos tipo DSA para aplicaciones de electrodiálisis reversa, demostrando un desempeño equiparable del proceso redox requerido para convertir el potencial eléctrico producido en las membranas en electricidad [21,23,26].

Dentro de esta coyuntura, la presente tesis propone mejorar la eficiencia del proceso de RED y la reducción en su costo de producción, a través del desarrollo de una membrana de intercambio catiónico (CEM) nanocomposite, cuyas propiedades permitan incrementar la potencia generada, al igual que mediante el desarrollo de electrodos (ánodo y cátodo) de bajo costo basados en materiales de carbón, cuyas características permitan una transferencia rápida y eficiente de electrones usando el par redox $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$. Asimismo, aspectos de la caracterización de las propiedades eléctricas en dispositivos de electrodiálisis reversa son abordados, con el propósito de analizar el efecto que las condiciones de captura de datos tienen en el valor de los parámetros evaluados.

1.2 JUSTIFICACIÓN

México tiene condiciones climatológicas e hidrológicas favorables para la formación de gradientes salinos naturales, algunos de los cuales son de considerable magnitud como es el caso de las lagunas hipersalinas [23,24]. El gradiente formado a partir de estos cuerpos de agua hipersalina representa un potencial teórico de mezcla 3 veces mayor que el de una descarga de río convencional de acuerdo con la literatura [23]. Por ello, la RED representa para México una oportunidad para incrementar la generación sostenible de parte del suministro eléctrico nacional, a partir de un recurso energético hasta el momento no aprovechado y alternativo al uso de fuentes fósiles. Por lo anterior, la I+D+i en esta tecnología busca marcar un paso más hacia la soberanía energética de la nación en el mediano y largo plazo; además de que, junto con otras tecnologías de este tipo, pretende contribuir a materializar la transición energética en el país. En este aspecto, a pesar de ser una tecnología prometedora para el aprovechamiento de la SGE, los componentes que constituyen la unidad de electrodiálisis reversa (unidad RED) normalmente están diseñados para otros procesos electrodo – membrana, por lo que es necesario desarrollar materiales con propiedades favorables que permitan una mejora en el desempeño de este proceso a un costo competitivo, lo que permitiría la creación de un mercado energético basado en el aprovechamiento de la SGE, en el cual México puede tener un importante papel.

1.3 HIPÓTESIS

Es posible incrementar la eficiencia energética del proceso de electrodiálisis reversa, así como reducir su costo de producción, al mejorar aspectos clave de los componentes que conforman al dispositivo. La preparación de una membrana de intercambio catiónico (CEM) nanocomposite, a partir de la adición de nanopartículas de silice sulfonada (S – SiO₂ NP) en una matriz polimérica de Polieter sulfona sulfonado (SPES), puede ayudar a conseguir una mejora en propiedades clave como son resistencia iónica, capacidad de intercambio iónico o permselectividad. Estas mejoras en conjunto pueden ayudar a incrementar la potencia de salida generada, al reducir la resistencia interna de la unidad RED. Por otra parte, si se considera un sistema de electrodos basado en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$, la sustitución de electrodos tipo DSA por materiales de bajo costo puede llevarse a cabo mediante un recubrimiento de carbón negro tipo Vulcan sobre un sustrato de grafito, aprovechando su gran área activa debido a su estructura porosa así como su alta conductividad electrónica, ayudando así a reducir significativamente el costo de este componente sin sacrificar su desempeño.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar electrodos para la transferencia de electrones y una membrana de intercambio iónico nanocomposite específicos para su aplicación en un prototipo de electrodiálisis reversa (RED) a escala laboratorio. Los materiales propuestos en el presente trabajo tienen como propósito reducir los costos de manufactura (electrodos) e incrementar la eficiencia energética (membranas) respecto al estado del arte actual en dispositivos de RED.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

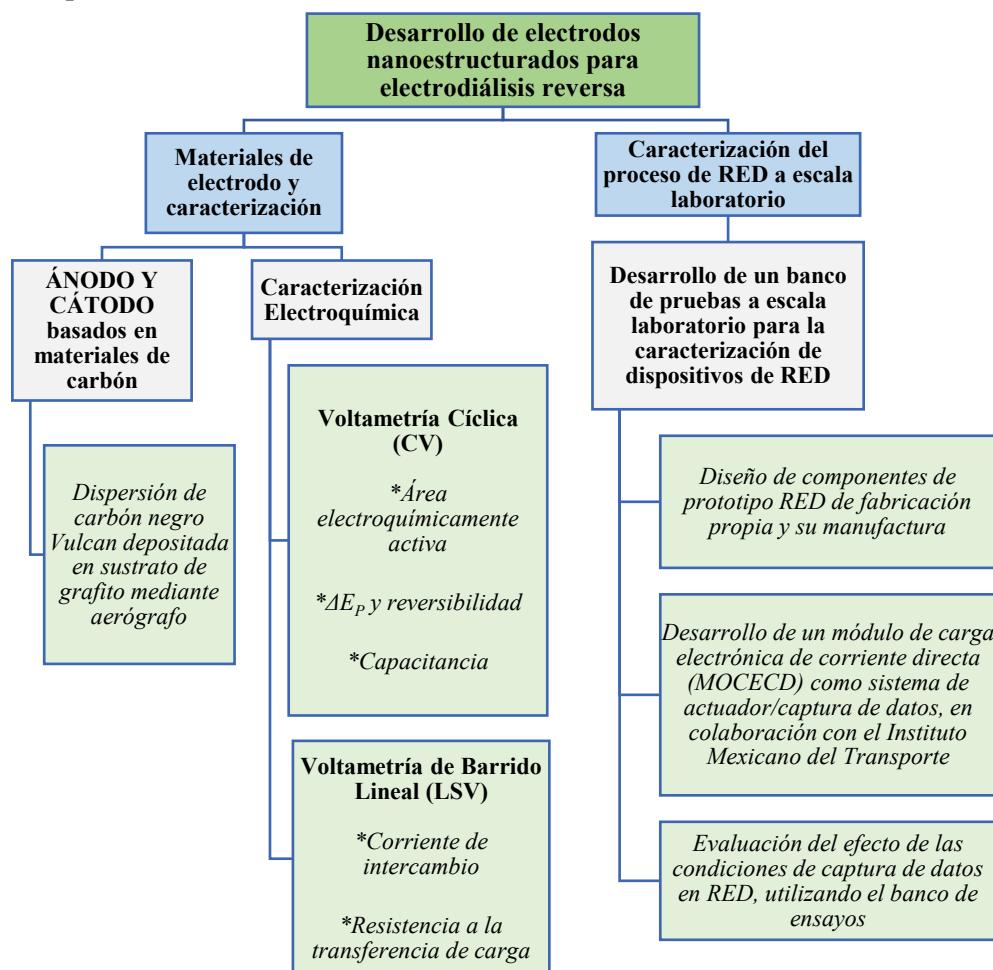
- i. Obtener electrodos nanoestructurados para reacciones redox reversibles de mecanismo de esfera externa, basados en una dispersión de carbón Vulcan soportada en un sustrato de grafito. Su uso como ánodo y cátodo en aplicaciones de RED se plantea específicamente para la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$.
- ii. Caracterizar las propiedades electroquímicas de los electrodos desarrollados y analizar su desempeño como material donador/aceptor de electrones en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$.
- iii. Evaluar el efecto de las condiciones de captura de datos en los parámetros eléctricos de salida de un dispositivo de RED de diseño propio, utilizando un banco de pruebas para sistemas a escala laboratorio bajo parámetros de proceso definidos.
- iv. Obtener una membrana de intercambio catiónico (CEM) nanocomposite, basada en nanopartículas de $SiO_2 - SO_3H$ (S – SiO_2 NP) dispersadas en una matriz polimérica de Polieter Sulfona sulfonado (SPES), cuyas especificaciones se adecuen a los requerimientos del proceso de electrodiálisis reversa.
- v. Caracterizar las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de la CEM nanocomposite y las S – SiO_2 NP preparadas.
- vi. Evaluar el desempeño de la CEM nanocomposite preparada en el proceso de RED para la generación de electricidad, utilizando un módulo de membranas comercial equipado con electrodos tipo DSA comerciales, bajo parámetros de proceso definidos.

1.5 ESTRUCTURA DEL TRABAJO DE TESIS

Este trabajo de tesis Doctoral se realizó en el marco de un convenio específico de Co – Tutela internacional (Convenio-IPN-AOG-151-2022) entre el Instituto Politécnico Nacional (IPN), de los Estados Unidos Mexicanos, y la Universidad de Cantabria (UC), del Reino de España, bajo el cual se estipula la obtención del grado de Doctor por parte del programa de Doctorado en Nanociencias y Micro – Nanotecnologías del IPN así como por parte del programa de Doctorado en Ingeniería Química, de la Energía y los Procesos de la UC. En esta sección se explica la estructura de la tesis y la distribución del trabajo experimental realizado durante su desarrollo, el cual está dividido en dos etapas de acuerdo con los objetivos planteados.

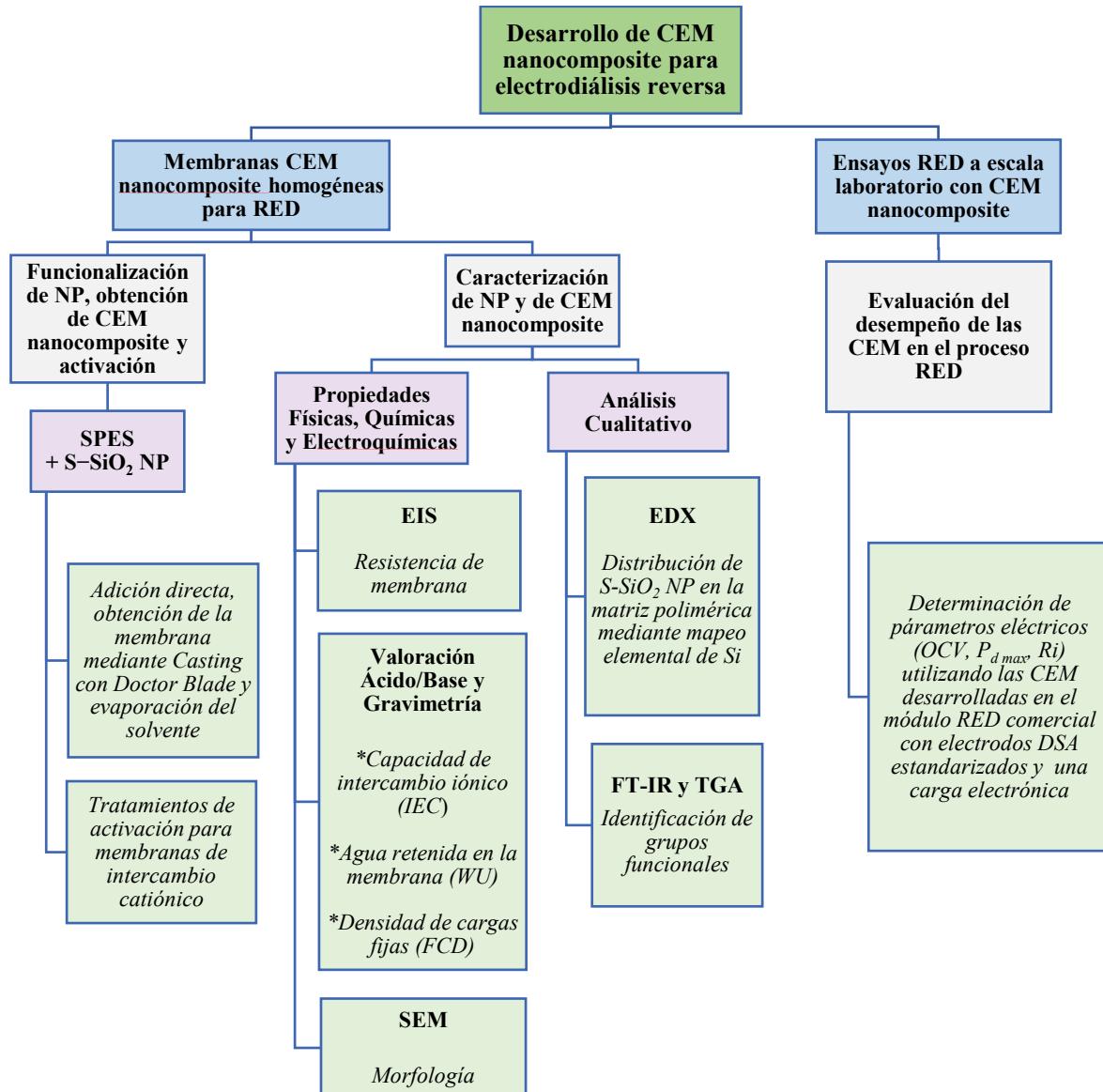
La primera etapa corresponde a la investigación en electrodos nanoestructurados basados en carbón para la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$ en RED y la conformación de un banco de ensayos a escala laboratorio para la caracterización de dispositivos de RED. Esta parte se realizó en el Laboratorio de Electroquímica de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del IPN en la Ciudad de México (México), en el periodo comprendido de Febrero de 2021 a Agosto de 2022.

ETAPA 1. Trabajo experimental realizado en el IPN: Diseño y desarrollo de nuevos electrodos para electrodiálisis reversa.



La segunda etapa corresponde al desarrollo y obtención de una CEM nanocomposite diseñada para RED, la cual se realizó en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria (UC) en la Ciudad de Santander (España), en el periodo comprendido de Septiembre de 2022 a Agosto de 2024.

ETAPA 2. Metodología de trabajo experimental en la UC: Desarrollo de membranas de intercambio catiónico para electrodialisis reversa.



La tesis está dividida en 5 Capítulos. Los primeros dos Capítulos consisten en una introducción a la estructura y temática del trabajo, así como su fundamentación teórica más general. Los siguientes tres Capítulos abordan los temas centrales de la tesis, en los cuales se describen los antecedentes específicos de cada temática, la metodología utilizada, los resultados obtenidos y su análisis, al igual que la conclusión correspondiente a cada tema. El último Capítulo recopila las principales conclusiones y las perspectivas consideradas para futuros trabajos de investigación en la temática. El contenido de cada Capítulo se describe brevemente a continuación:

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Este Capítulo ofrece una introducción a la temática de la tesis, describe su estructura y la distribución del trabajo experimental en ambas Universidades (IPN y UC). También, se presenta la justificación, hipótesis y objetivos de la tesis.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODIÁLISIS REVERSA

Aquí se describe el estado del arte más general de la energía de gradiente salino y la tecnología de electrodialisis reversa. Los parámetros más relevantes en la caracterización del proceso de RED son comentados, al igual que los componentes clave de la tecnología: las membranas de intercambio iónico y el sistema de electrodos. Los fundamentos y aspectos generales del funcionamiento de ambos se abordan, así como algunos ejemplos del estatus actual de la tecnología de RED en el mundo.

CAPÍTULO 3: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE CAPTURA DE DATOS EN EL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA

En este Capítulo se analiza la influencia que las condiciones de captura de datos tienen en los parámetros eléctricos obtenidos a partir del proceso de RED, utilizando una unidad RED prototipo de fabricación propia y el banco de ensayos a escala laboratorio desarrollado, cuyo componente más importante es el módulo de carga electrónica de corriente directa (MOCECD). El MOCECD funciona como un sistema actuador/captura de datos y permite reducir los errores humanos en la caracterización del proceso. La metodología descrita tiene como propósito ofrecer una herramienta rápida, confiable y de bajo costo para obtener resultados precisos en el estudio del proceso de RED a escala laboratorio.

CAPÍTULO 4: ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS PARA ELECTRODIÁLISIS REVERSA

Este Capítulo analiza la influencia del material de electrodo en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, comparando parámetros de reversibilidad, capacitancia y cinética electroquímica obtenidos con diferentes materiales mediante voltametría cíclica y de barrido lineal. De acuerdo con los resultados, el área electroquímicamente activa, la conductividad electrónica del material y su comportamiento capacativo tienen una importante influencia en la velocidad de transferencia de electrones y en el sobrepotencial de la reacción. De entre los materiales analizados, el carbón Vulcan XC – 72R demostró poseer las mejores propiedades electroquímicas para la transferencia de electrones en la oxidación y reducción del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, debido a su estructura porosa y alta conductividad electrónica.

CAPÍTULO 5: MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO NANOCOMPOSITE PARA ELECTRODIÁLISIS REVERSA

Este Capítulo corresponde al desarrollo de una membrana de intercambio catiónico (CEM) nanocomposite con propiedades favorables para electrodialisis reversa, la cual se preparó añadiendo nanopartículas de silice sulfonada (S-SiO₂ NP) a una matriz polimérica de Polietersulfona sulfonado (SPES). Posteriormente, el efecto de diferentes métodos de activación

en la resistencia específica de las membranas se evaluó, así como su desempeño en el proceso de electrodialisis reversa, usando un módulo de membranas comercial. Los mejores resultados se obtuvieron añadiendo una carga de 2.5 w% de S-SiO₂ NP y esta membrana fue evaluada usando agua de mar real como solución de alta concentración, para estudiar el efecto de los iones divalentes presentes en el proceso.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS

Las principales contribuciones, conclusiones y perspectivas sobre el trabajo de investigación desarrollado se condensan en la parte final de la tesis.

REFERENCIAS CAPÍTULO 1

- [1] Ritchie H, Rosado P, Roser M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. 2020.
- [2] Anderson TR, Hawkins E, Jones PD. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. Endeavour 2016;40:178–87. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>.
- [3] United Nations Department of Economic and Social Affairs (UN DESA). Sustainable Development Goal 7: Ensure access to affordable, reliable, sustainable and modern energy for all. UN DESA 2017. <https://sdgs.un.org/goals/goal7> (accessed November 16, 2024).
- [4] United Nations: UNFCCC secretariat (UN Climate Change). Conferencias de la ONU sobre cambio climático - COP28 2023. <https://unfccc.int/es/cop28> (accessed September 10, 2025).
- [5] European Commission. La energía azul: Medidas necesarias para aprovechar el potencial de la energía oceánica de los mares y océanos europeos hasta 2020 y en adelante. 2014.
- [6] Micale G, Cipollina A, Tamburini A. Salinity gradient energy. Sustainable Energy from Salinity Gradients, Elsevier; 2016, p. 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100312-1.00001-8>.
- [7] Tufa RA, Pawłowski S, Veerman J, Bouzek K, Fontananova E, di Profio G, Velizarov S, Goulão Crespo J, Nijmeijer K, Curcio E. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. Appl Energy 2018;225:290–331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.111>.
- [8] Mei Y, Tang CY. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. Desalination 2018;425:156–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.021>.
- [9] Veerman J, Vermaas DA. Reverse electrodialysis. Sustainable Energy from Salinity Gradients, Elsevier; 2016, p. 77–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100312-1.00004-3>.
- [10] Jang J, Kang Y, Han JH, Jang K, Kim CM, Kim IS. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes. Desalination 2020;491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114540>.

- [11] Abidin MNZ, Nasef MM, Veerman J. Towards the development of new generation of ion exchange membranes for reverse electrodialysis: A review. *Desalination* 2022;537. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115854>.
- [12] Nazif A, Karkhanechi H, Saljoughi E, Mousavi SM, Matsuyama H. Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review. *Journal of Water Process Engineering* 2022;47. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102706>.
- [13] Rastgar M, Moradi K, Burroughs C, Hemmati A, Hoek E, Sadrzadeh M. Harvesting Blue Energy Based on Salinity and Temperature Gradient: Challenges, Solutions, and Opportunities. *Chem Rev* 2023;123:10156–205. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00168>.
- [14] Nethravathi, Isloor AM, Kumar SM. Ion exchange membranes in reverse electrodialysis process. *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Recent Achievements for Ion-Exchange Membranes*, Elsevier; 2023, p. 157–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88509-6.00007-1>.
- [15] Chae S, Kim H, Gi Hong J, Jang J, Higa M, Pishnamazi M, Choi JY, Chandula Walgama R, Bae C, Kim IS, Park JS. Clean power generation from salinity gradient using reverse electrodialysis technologies: Recent advances, bottlenecks, and future direction. *Chemical Engineering Journal* 2023;452. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139482>.
- [16] Hong JG, Park TW. Ion-exchange membranes for blue energy generation: A short overview focused on nanocomposite. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 2023;13:333–45. <https://doi.org/10.5599/jese.1447>.
- [17] van Geet MT, Fuchs J. A systematic literature review on combined seawater desalination and reverse electrodialysis: Evaluating its technological readiness and potential for full-commercialization. *Energy Nexus* 2025;17. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2025.100362>.
- [18] Hong JG, Zhang B, Glabman S, Uzal N, Dou X, Zhang H, Wei X, Chen Y. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review. *J Memb Sci* 2015;486:71–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.039>.
- [19] Daniilidis A, Herber R, Vermaas DA. Upscale potential and financial feasibility of a reverse electrodialysis power plant. *Appl Energy* 2014;119:257–65. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.066>.
- [20] Güler E, Elizen R, Vermaas DA, Saakes M, Nijmeijer K. Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *J Memb Sci* 2013;446:266–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.045>.
- [21] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems. *J Appl Electrochem* 2010;40:1461–74. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0124-8>.
- [22] Burheim OS, Seland F, Pharoah JG, Kjelstrup S. Improved electrode systems for reverse electrodialysis and electro-dialysis. *Desalination* 2012;285:147–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.048>.
- [23] Lee SY, Jeong YJ, Chae SR, Yeon KH, Lee Y, Kim CS, Jeong NJ, Park JS. Porous carbon-coated graphite electrodes for energy production from salinity gradient using reverse electrodialysis.

Journal of Physics and Chemistry of Solids 2016;91:34–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.12.006>.

- [24] Hong JG, Chen Y. Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation. *J Memb Sci* 2014;460:139–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.027>.
- [25] Hong JG, Glabman S, Chen Y. Effect of inorganic filler size on electrochemical performance of nanocomposite cation exchange membranes for salinity gradient power generation. *J Memb Sci* 2015;482:33–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.018>.
- [26] Scialdone O, Albanese A, D'Angelo A, Galia A, Guarisco C. Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10-50 cell pairs. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2013;704:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.001>.
- [27] Reyes-Mendoza O, Alvarez-Silva O, Chiappa-Carrara X, Enriquez C. Variability of the thermohaline structure of a coastal hypersaline lagoon and the implications for salinity gradient energy harvesting. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 2020;38. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100645>.
- [28] Marin-Coria E, Silva R, Enriquez C, Martinez ML, Mendoza E. Environmental assessment of the impacts and benefits of a salinity gradient energy pilot plant. *Energies (Basel)* 2021;14. <https://doi.org/10.3390/en14113252>.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS DE LA ELECTRODIÁLISIS REVERSA

2.1 ENERGÍA DE GRADIENTE SALINO

El enorme crecimiento de la población mundial en años recientes, así como la modernización de los países y su economía, ha resultado en un incremento importante de la demanda energética global [1]. Sin embargo, hoy en día la mayor parte de la producción energética se sigue basando en el uso de fuentes de energía fósil tales como petróleo, carbón y gas natural, los cuales al quemarse emiten gases de efecto invernadero (como el CO₂) provocando el fenómeno de cambio climático, por lo que la dependencia hacia estos hidrocarburos debe reducirse [1–3]. En este contexto, el aprovechamiento de fuentes de energía renovables como la solar, la eólica, la del océano, etc., se ha convertido en una prioridad para alcanzar la descarbonización y así mitigar los efectos del cambio climático [4–6]. Entre las diferentes formas de energías del océano, la energía de gradiente salino (SGE) ha ganado relevancia en años recientes gracias a su amplia disponibilidad de manera no intermitente en litorales a lo largo del mundo [6–11]. La SGE se forma cuando dos soluciones salinas con diferente concentración (una de alta concentración y la otra de baja concentración) se mezclan, tal como ocurre en la naturaleza cuando una corriente de agua dulce se descarga en el océano [8,12–14]. Una vez que las soluciones entran en contacto directo, el proceso de mezcla y la formación de energía de mezcla ocurren de forma espontánea e irreversible [8]. Además, si las corrientes de agua tienen un origen natural, su sostenibilidad está respaldada por el ciclo hidrológico del agua, a través del cual los niveles de salinidad originales en ríos y océanos puede regularse [12]. Bajo esta última consideración, la SGE podría en teoría generarse las 24 h durante todo el año sin la emisión de CO₂, por lo que se ha planteado que esta representa una forma de energía totalmente renovable y sustentable [8]. Aunado a ello, si el agua utilizada para la producción de energía corresponde a un subproducto de otro proceso (como desalinización) o si proviene de plantas de tratamiento de aguas residuales (WWTP), el campo de aplicación de la SGE es más amplio y permite su acoplamiento a otros procesos [15–20].

La cantidad de energía libre resultante del proceso de mezcla (ΔG_{mix}) corresponde al cambio en la energía libre de Gibbs de las soluciones en su estado inicial (antes de la mezcla) y su estado final (después de la mezcla), según se expresa en la Ecuación (2.1) [8,21,22]:

$$\Delta G_{mix} = (G_{i,HC} + G_{i,LC}) - G_{i,m} \quad (2.1)$$

Donde G_{HC} y G_{LC} son las energías libres en el estado inicial de las soluciones (los subíndices HC y LC hacen alusión a las soluciones de alta concentración y baja concentración respectivamente), mientras G_m corresponde a la energía libre de la solución en su estado final. El subíndice i se refiere al soluto en disolución. La energía libre de Gibbs en las soluciones puede definirse de la siguiente manera [8]:

$$G_i = \sum_i^s \mu_i \cdot n_i \quad (2.2)$$

Donde μ_i corresponde al potencial químico del soluto disuelto, mientras que n_i se refiere a su número de moles. A su vez, el potencial químico del soluto en la solución puede expresarse de la siguiente forma [8]:

$$\mu_i = \mu_i^\omega + RT \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad (2.3)$$

Aquí μ_i^ω corresponde al potencial químico del soluto a una condición de dilución infinita, γ_i es su coeficiente de actividad y x_i es su fracción molar. El término R se refiere a la constante universal

de los gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) mientras que T se refiere a la temperatura del sistema. De acuerdo con lo anterior, si se sustituyen los términos correspondientes, la Ecuación (2.1) puede escribirse de la siguiente forma:

$$\Delta G_{mix} = \sum_i^s \left((n_{i,HC} \cdot RT \cdot \ln(x_{i,HC}\gamma_{i,HC}) + n_{i,LC} \cdot RT \cdot \ln(x_{i,LC}\gamma_{i,LC})) - (n_{i,HC} + n_{i,LC})RT \cdot \ln(x_{i,m}\gamma_{i,m}) \right) \quad (2.4)$$

Por su parte, el número de moles de la especie i puede expresarse a partir de su concentración molar (C_i) en una solución de volumen V , como se muestra en la Ecuación (2.5):

$$n_i = C_i \cdot V \quad (2.5)$$

De esta manera, la Ecuación (2.4) queda de la siguiente manera [8,13]:

$$\Delta G_{mix} = \sum_i^s \left(c_{i,HC}V_{HC} \cdot RT \cdot \ln(x_{i,HC}\gamma_{i,HC}) + c_{i,LC}V_{LC} \cdot RT \cdot \ln(x_{i,LC}\gamma_{i,LC}) \right) - (c_{i,m}V_mRT \cdot \ln(x_{i,m}\gamma_{i,m})) \quad (2.6)$$

El valor de ΔG_{mix} puede calcularse utilizando la Ecuación (2.6), a partir de las concentraciones de las soluciones salinas en su estado inicial y final. Con base en lo anterior, se ha estimado que el potencial mundial teórico de SGE, obtenido a partir de gradientes salinos naturales en ríos y océanos alrededor del mundo, es de entre 1.4 – 2.8 TW [8,21]. Sin embargo, solo una fracción de esta energía puede recuperarse en una forma práctica, lo cual se conoce como potencial mundial técnico y su valor se encuentra entre 0.2 – 1 TW de acuerdo con la tecnología empleada para extraer la energía y la concentración de las soluciones [8,12]. En este sentido, se han propuesto diferentes tecnologías para aprovechar parte de la SGE [8,21]. De estas, las que tienen mayor desarrollo tecnológico son la ósmosis retardada por presión (PRO), en donde una corriente hidráulica presurizada se obtiene a partir del fenómeno osmótico para posteriormente mover una turbina, y la electrodialisis reversa (RED), en la cual se obtiene electricidad directamente a partir del gradiente salino y membranas de intercambio iónico [8,21]. Esta última tecnología representa el caso de estudio de este trabajo de tesis, por lo que en este capítulo se detallaran los fundamentos de su funcionamiento, al igual que sus componentes más importantes.

2.2 ELECTRODIÁLISIS REVERSA

La electrodialisis reversa o RED, es una tecnología emergente mediante la cual se puede convertir parte de la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG_{mix}) en electricidad, utilizando membranas de intercambio iónico (IEM) y reacciones redox [11,13,22,23]. En RED, las membranas de intercambio catiónico (CEM) y las membranas de intercambio aniónico (AEM) están apiladas de forma alternada entre dos electrodos (ánodo y cátodo), y el espacio intermembrana (también denominado compartimento de flujo) es inundado con soluciones de alta concentración (HC) y de baja concentración (LC), las cuales fluyen en secuencia una tras otra. De esta manera, una celda par de membrana (o también simplemente celda) se forma [23,24]. La Figura 2.1 muestra una representación esquemática de la unidad RED [7,23–25].

El gradiente de concentración entre las soluciones salinas alimentadas ocasiona el transporte de las especies iónicas desde la solución de HC hacia la solución de LC, a través de las membranas [23]. El voltaje a circuito abierto (OCV) representa la fuerza electromotriz (FEM) total generada por las IEM a partir del gradiente salino y su valor teórico (OCV_{Teo}) puede calcularse con la ecuación de Nernst, Ecuación (2.7).

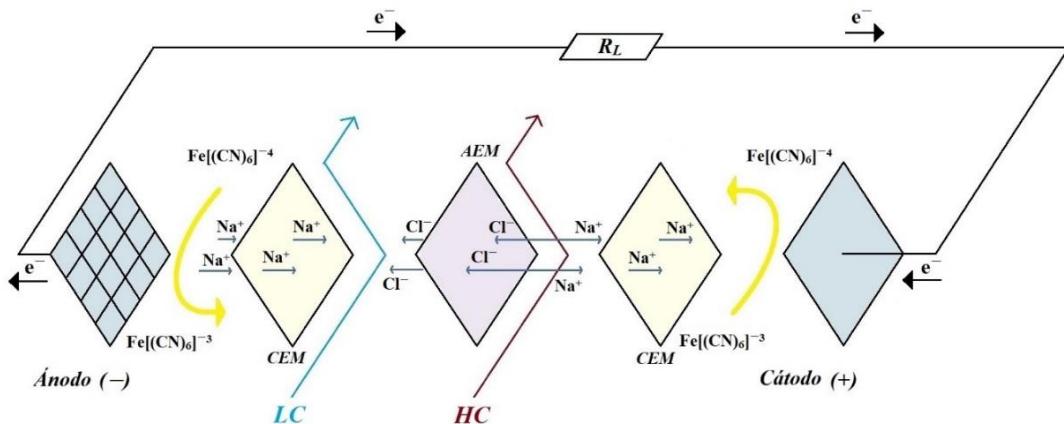


Figura 2.1. Diagrama esquemático de la unidad RED.

Si se utilizan soluciones NaCl puras, el cálculo del potencial de la CEM considera la actividad de los cationes Na^+ , mientras que para la AEM se considera la actividad de los aniones Cl^- , en las soluciones de alta y baja concentración [23,24,26].

$$OCV_{Teo} = \frac{N \cdot R \cdot T}{F} \left(\frac{\alpha_{CEM}}{z_{\text{Na}^+}} \cdot \ln \frac{\gamma_{HC_{\text{Na}^+}} \cdot C_{HC_{\text{Na}^+}}}{\gamma_{LC_{\text{Na}^+}} \cdot C_{LC_{\text{Na}^+}}} + \frac{\alpha_{AEM}}{z_{\text{Cl}^-}} \cdot \ln \frac{\gamma_{HC_{\text{Cl}^-}} \cdot C_{HC_{\text{Cl}^-}}}{\gamma_{LC_{\text{Cl}^-}} \cdot C_{LC_{\text{Cl}^-}}} \right) \quad (2.7)$$

Donde N es el número de celdas, R la constante de los gases, T la temperatura en K y F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). Por otro lado, las actividades de las especies iónicas en solución (Na^+ y Cl^-) pueden expresarse como el producto de los coeficientes de actividad (γ_i) y su concentración molar (C_i), en las soluciones de alta y baja concentración. Para este caso, la valencia (z_i) de ambos iones es igual a 1. Los coeficientes de actividad pueden calcularse utilizando la ecuación de Debye – Hückel extendida, la cual se muestra en la Ecuación (2.8) [26,27]:

$$\log \gamma_i = \left[\frac{-0.51 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + (A/305)\sqrt{I}} \right] \quad (2.8)$$

Donde I es la fuerza iónica de la solución y A el radio efectivo del ion hidratado en pm ($A_{\text{Na}^+} = 450 \text{ pm}$, $A_{\text{Cl}^-} = 300 \text{ pm}$). La fuerza iónica se puede obtener a partir de la valencia (z_i) de cada ion y su concentración molar (C_i), de acuerdo con la Ecuación (2.9). Para el caso donde únicamente hay NaCl presente en las soluciones ($z_{\text{Na}^+}^2 = z_{\text{Cl}^-}^2 = 1$, $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Cl}^-}$), el valor de la fuerza iónica es igual a la concentración de la solución HC o LC (según el caso) en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [26].

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^{nc} z_i^2 C_i = \frac{1}{2} (z_{\text{Na}^+}^2 C_{\text{Na}^+} + z_{\text{Cl}^-}^2 C_{\text{Cl}^-}) \quad (2.9)$$

La permselectividad (α_i) representa la capacidad que tiene cada membrana (CEM y AEM) para transportar únicamente contra – iones e inhibir el paso de co – iones de acuerdo con su carga. De forma ideal, su valor es igual a 1 [22,28]. Para las membranas utilizadas en RED, una permselectividad aparente o promedio (α_{AV}) puede calcularse a partir de la relación entre el OCV_{Pila} y el OCV_{Teo} . Este parámetro describe de forma general la capacidad de las membranas dentro de la unidad RED para permitir el paso de contra – iones e inhibir el de co – iones y representa una aproximación al valor individual de α_i [13,28,29]. El valor de α_{AV} puede calcularse como se muestra en la Ecuación (2.10) [13,30]:

$$\alpha_{AV} = \frac{OCV_{Pila}}{OCV_{Teo}} \times 100 \quad (2.10)$$

De acuerdo con la aplicación, un dispositivo de RED puede llegar a utilizar un gran número de celdas (alrededor de decenas a cientos) [13,23]. Cuando una resistencia o carga externa (R_L) se conecta a la unidad RED, el sistema de electrodos (SE) transforma la fuerza electromotriz disponible en corriente eléctrica mediante una reacción redox, la cual puede ser reversible o no dependiendo del par redox empleado [11,23,31,32]. Como resultado, los electrones pueden ser transferidos del ánodo al cátodo a través del circuito equivalente formado, como se representa en la Figura 2.2.

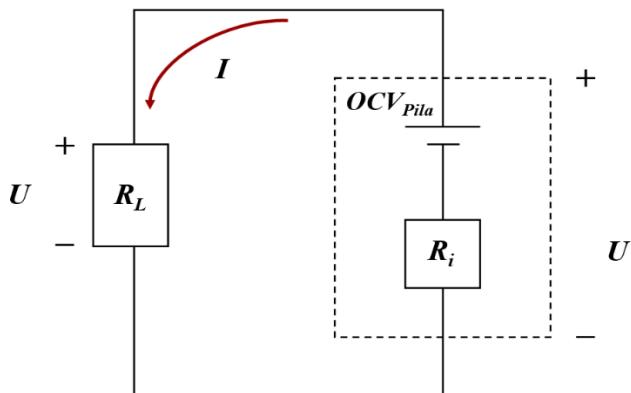


Figura 2.2. Circuito eléctrico equivalente del proceso de electrodiálisis reversa.

La cantidad de electricidad que puede entregar la unidad RED depende de la FEM disponible y su resistencia interna. La resistencia interna (R_i) de la unidad RED se compone de la resistencia de la pila de membranas (R_{pila}) y de la resistencia del sistema de electrodos (R_{elec}). A su vez, R_{pila} tiene una componente óhmica y otra no óhmica, como se describe en la Ecuación (2.11) [24,30].

$$R_i = R_{pila} + R_{elec} = (N \cdot R_{ohm} + R_{no-ohm}) + R_{elec} \quad (2.11)$$

Donde N es el número de celdas. La componente no óhmica de la resistencia de la pila de membranas (R_{pila}) está asociada a los efectos de la capa límite difusional (DBL) y los cambios de concentración a través del canal de flujo [24,30]. Por su parte, la parte óhmica se compone de las resistencias de la CEM y la AEM (R_{CEM} y R_{AEM}), al igual que de la resistencia de los compartimentos de flujo de las soluciones de alta y baja concentración (R_{HCC} y R_{LCC}), expresadas en $\Omega \cdot m^2$ o $\Omega \cdot cm^2$, como se muestra en la Ecuación (2.12) [13,22]. El término A_{mem} se refiere al área efectiva de la membrana por celda en m^2 .

$$R_{ohm} = \frac{1}{A_{mem}} \cdot [R_{AEM} + R_{CEM} + R_{HCC} + R_{LCC}] \quad (2.12)$$

Las aportaciones de los compartimentos de flujo a la componente óhmica pueden estimarse mediante las Ecuaciones (2.13) y (2.14), para R_{HCC} y R_{LCC} respectivamente [26]. En estas, δ es el espacio intermembrana en m (normalmente asignado de acuerdo con el espesor del espaciador), C_{HC} y C_{LC} son las concentraciones molares de las soluciones en $mol \cdot m^{-3}$, σ es la conductividad molar de las soluciones expresada en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ y ϵ es el factor de obstrucción, el cual es un coeficiente que se añade en consideración de los efectos negativos del espaciador en la transferencia de iones. Normalmente R_{LCC} es considerada la componente predominante en la resistencia del sistema, ya que si la concentración de la solución de LC es igual o menor a 0.1 M, su resistividad es muy alta [13].

$$R_{HCC} = \varepsilon \frac{\delta}{\sigma \cdot C_{HC}} \quad (2.13)$$

$$R_{LCC} = \varepsilon \frac{\delta}{\sigma \cdot C_{LC}} \quad (2.14)$$

Por otro lado, la aportación de R_{elec} a la resistencia interna se compone del potencial termodinámico de la reacción redox empleada, al igual que su sobrepotencial y de fenómenos de transporte de masa, entre otros más [11,31]. Una explicación más detallada se ofrece en el Capítulo 4 de esta tesis.

Cuando la unidad RED se conecta a una carga externa, el voltaje de salida (U) entregado a la carga puede estimarse como el producto de la corriente de salida (I) generada y el valor de R_L [24–26]:

$$U = I \cdot R_L \quad (2.15)$$

Asimismo, el voltaje de salida puede considerarse como la caída de potencial asociada a la resistencia interna de la unidad RED, como se muestra en la Ecuación (2.16) [23–26]:

$$U = OCV_{Pila} - I \cdot R_i \quad (2.16)$$

La potencia global de salida (P_g) obtenida es equivalente al producto de la corriente y el voltaje de salida, como se muestra en la Ecuación (2.17) [33–37].

$$P_g = I \cdot U \quad (2.17)$$

Al normalizar respecto al área activa por celda dentro de la unidad RED se obtiene la densidad de potencia global de salida (P_d), según se muestra en la Ecuación (2.18), donde A_{mem} es el área activa de la membrana por unidad de celda y N el número de celdas [33,34,37].

$$P_d = \frac{P_g}{N \cdot A_{mem}} \quad (2.18)$$

2.2.1 PARÁMETROS DE PROCESO EN ELECTRODIÁLISIS REVERSA

En RED, diferentes variables del proceso tienen una influencia directa en el OCV_{Pila} , la R_i y (en consecuencia) la P_d que se obtienen. Los parámetros de entrada al sistema pueden clasificarse en parámetros de alimentación y parámetros de la unidad RED [13,22,23,25,38]. La Figura 2.3 muestra una representación esquemática de la clasificación de los parámetros de proceso en RED.

Los parámetros de alimentación describen las propiedades de las soluciones de alimentación (concentración, temperatura y velocidad de flujo lineal), mientras que los parámetros de la unidad de electrodiálisis reversa se refieren a características de la pila de membranas y el sistema de electrodos (número de celdas (N), propiedades de las IEM usadas en la pila (capacidad de intercambio iónico, permselectividad, resistencia intrínseca, etc.), el espacio intermembrana (δ), y el material de electrodo) [13,22,23].

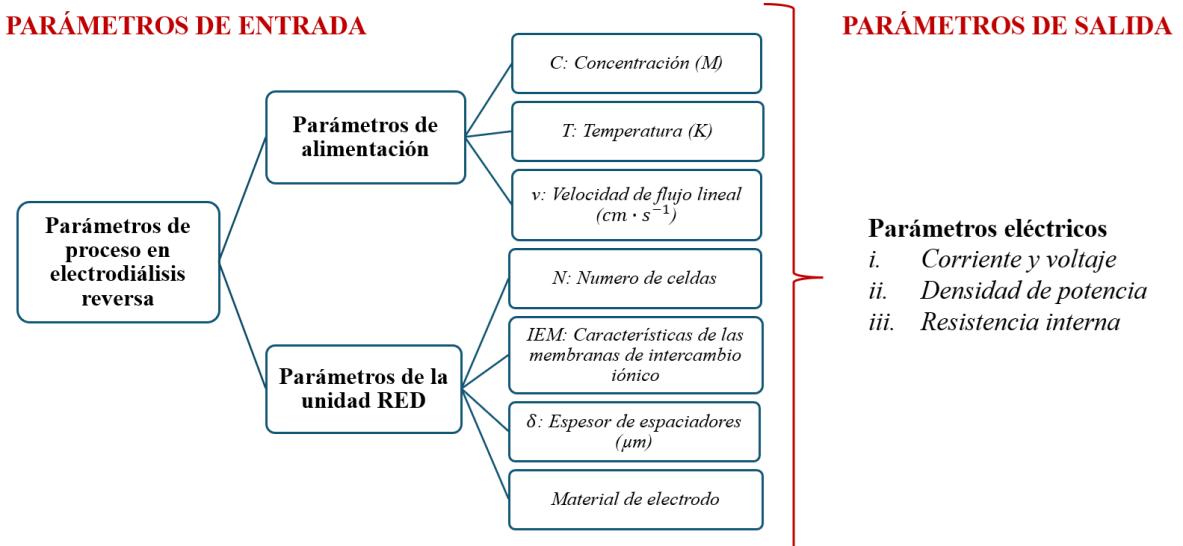


Figura 2.3. Parámetros de proceso considerados en electrodiálisis inversa.

La velocidad de flujo lineal (v) puede definirse como la velocidad del fluido dentro de un compartimento de flujo formado en el espacio intermembrana, ya sea de HC o LC, y está relacionado con el tiempo de residencia y el comportamiento hidrodinámico de las soluciones de alimentación. Su valor se expresa en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, de acuerdo con la Ecuación (2.19) [23]:

$$v_i = \frac{\phi_i}{\varepsilon \cdot N \cdot W \cdot \delta} \quad (2.19)$$

Donde ϕ_i es el flujo volumétrico de la corriente de HC o LC en la alimentación, ε es la porosidad del espaciador, N es el número de celdas, W es el ancho de la superficie activa de la membrana y δ es el espacio intermembrana. De acuerdo con las dimensiones de la pila y el número de celdas, es posible definir una v para la operación de la unidad RED y, a partir de ello, estimar el flujo volumétrico de las soluciones de HC y LC requerido [23]. Para ello, la Ecuación (2.20) puede reordenarse de la siguiente forma:

$$\phi_i = v_i \cdot \varepsilon \cdot N \cdot W \cdot \delta \quad (2.20)$$

Donde el subíndice i se refiere a la corriente de HC o LC. Por otra parte, la selección de la reacción redox y un material de electrodo apropiado asegura el máximo aprovechamiento de la FEM disponible para la producción de electricidad [11,31]. Aunque las propiedades de la membrana son normalmente consideradas como el parámetro limitante en la unidad RED, el resto de los componentes también tiene un efecto relevante en el potencial eléctrico de la pila y la R_i a un nivel diferente.

Los parámetros de salida del sistema pueden aludirse a los parámetros eléctricos, los cuales describen la respuesta corriente – voltaje generada por la unidad RED a diferentes condiciones de R_L y mediante los cuales se pueden obtener las curvas de desempeño del proceso, como se representa en la Figura 2.4. De acuerdo con la Ecuación (2.16), la pendiente de la relación voltaje de salida (U) vs. corriente de salida (I) (también llamada curva de polarización) equivale a la R_i , mientras que la ordenada en el origen corresponde el *OCV* del sistema, como se representa en la Figura 2.4A. La condición de *OCV*, que representa la FEM total producida, ocurre cuando el valor de R_L es muy alto respecto al de R_i , de forma que los electrones no pueden transferirse del ánodo

al cátodo a través del circuito y el valor de U es máximo (circuito abierto). La corriente a corto circuito (*SCC*) es una condición que ocurre cuando R_L es cercana a cero, por lo que I tiene la máxima intensidad mientras que U cae casi a cero. La P_d puede representarse como una curva de potencia (Figura 2.4B) al graficar P_d vs. I . Por lo tanto, la cresta de la curva de potencia representa la máxima densidad de potencia ($P_{d \max}$) que puede generarse bajo una condición definida de parámetros de entrada. El valor de $P_{d \max}$ es de suma relevancia en RED ya que representa la máxima cantidad de energía que el sistema puede entregar.

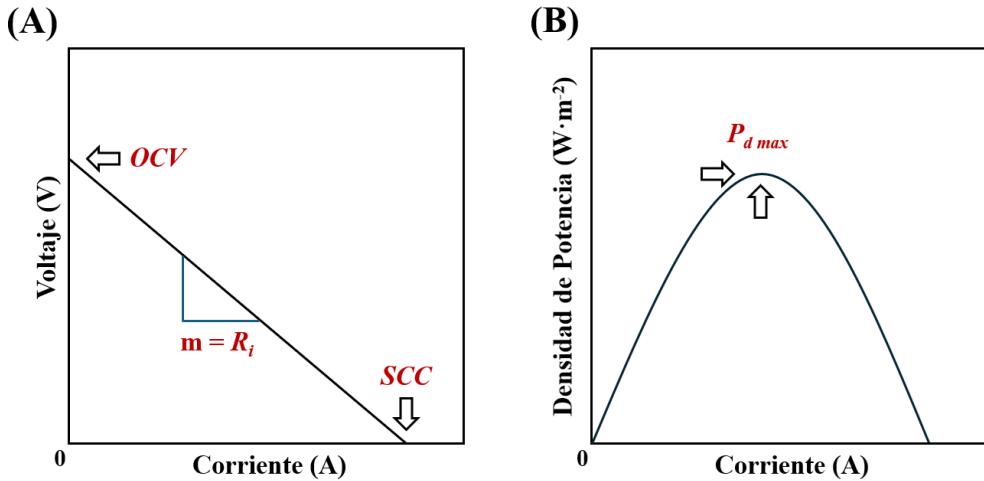


Figura 2.4. (A) Relación voltaje vs. corriente (curva de polarización) y (B) Relación densidad de potencia vs. corriente (curva de potencia), obtenidas en un proceso RED típico.

2.2.2 ESTATUS ACTUAL DE LA ELECTRODIÁLISIS REVERSA

Desde que Pattle describió por primera vez la conversión de SGE en electricidad a partir de la electrodiálisis reversa en 1954 [14], esta tecnología ha logrado importantes avances en aspectos clave como el desarrollo de materiales apropiados para el proceso, el desarrollo de modelos matemáticos para su simulación o la mejora del diseño de los módulos de membranas y sus componentes [7,11,13,22,39]. Estos avances han ido de la mano con el escalado de la tecnología, desde una escala laboratorio hasta plantas piloto. A continuación, se mencionan algunos ejemplos destacables de la I+D+i en el campo de la RED en años recientes.

Durante la década del 2000 se realizaron importantes avances de la RED a escala laboratorio y se alcanzó a implementar un sistema con una capacidad de hasta 5 kW, el cual fue desarrollado en los Países Bajos de manera conjunta por las compañías REDstack BV (Países Bajos) y Frisia Zout BV [40,41]. Posteriormente, en 2013 REDstack BV, Wetsus Centre of Excellence for Sustainable Water Technology (Países Bajos), la compañía Fujifilm Manufacturing BV (Países Bajos) y Magneto Special Anodes BV (Países Bajos), comenzaron el proyecto “Blue Energy” para construir una planta piloto de RED con una capacidad de generación de hasta 50 kW, la cual se instaló en Afsluitdijk, Países Bajos. La operación de la planta se realizó utilizando agua del mar de Wadden y agua dulce del lago IJssel, con concentraciones aproximadas de $28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ y $0.2 - 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente [11,13,22,41].

Posteriormente, en el año 2014 se desarrolló la primera planta piloto de RED para la generación de energía a partir de salmueras, como parte del proyecto REAPower EU – FP7 [13,19,22,41]. La planta se construyó cerca de los salares de Ettore e Infersa en Marsala (Tripani, Italia) y logró generar una $P_{d \max}$ de alrededor de $1.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ con salmueras naturales y agua salobre como soluciones de HC y LC respectivamente, utilizando un dispositivo de RED con 125 celdas, un

área activa de 44 x 44 cm² y un SE conformado por Fe⁺²/Fe⁺³ y electrodos tipo DSA. Posteriormente, en el año 2016 alcanzaron una capacidad de generación cercana a los 700 W usando soluciones artificiales y de 330 W usando salmuera natural y agua salobre, utilizando una unidad RED de 500 celdas [20].

En años más recientes, países como Corea del Sur y Japón han realizado investigación de dispositivos de RED a escala planta piloto. En el año 2019, Nam et al. [17] desarrollaron una planta piloto para generación de energía, a partir de agua de mar como solución de HC y aguas residuales como solución de LC, con una unidad RED de 1000 celdas logrando alcanzar una $P_{d\ max}$ de aproximadamente 0.76 W·m⁻², considerando el área activa por celda. Este trabajo fue desarrollado dentro del marco del programa de investigación y desarrollo del Instituto Coreano de Investigación de Energía (KIER: B8 – 2441). Luego, en el año 2020 Yasukawa et al. [15] experimentaron con un sistema de RED a escala banco de pruebas, utilizando salmueras provenientes de un proceso de desalinización de agua de mar y agua proveniente de una planta de tratamiento, con dispositivo con 200 celdas y un área activa de 40 m², alcanzando una $P_{d\ max}$ de cerca de 0.46 W·m⁻².

Por su parte, la tecnología de RED también ha sido objeto de análisis en la región de América Latina. Roldan – Carvajal et al. [42] evaluaron aspectos técnicos y económicos para la instalación de una planta piloto de RED en la desembocadura del río Magdalena al mar, en la región del caribe colombiano. Aunque en este estudio se estimó un potencial teórico promedio de entre 1.3 – 1.6 MJ·m⁻³ en el proceso de mezcla del río y el mar, los autores indican que mientras mayor sea la capacidad de generación de la planta piloto, esto conllevará a un mayor gasto de energía en servicios de pretratamiento y bombeo al sitio, lo cual reduciría la densidad de potencia neta producida y por tanto su eficiencia energética. En este sentido, de acuerdo con su análisis el pretratamiento del agua del río Magdalena podría consumir hasta un 54 % de la energía potencial teórica disponible. Por otro lado, los resultados que obtuvieron con un dispositivo de RED a escala laboratorio registraron una perdida cercana al 50 % en la máxima potencia generada, pasando de 3.8 mW a 1.9 mW cuando alimentaron aguas naturales del río Magdalena y del mar caribe sin pretratamiento, en comparación al resultado con aguas sintéticas.

En México, el estudio de la SGE (así como de otras formas de energía marina) y de la RED tuvo un importante desarrollo a partir del año 2016 en el marco del Centro Mexicano de Innovación en Energía del Océano (CEMIE – O) (Proyecto CONACYT – SENER 249795). Durante el desarrollo de este proyecto se calculó el potencial teórico de la SGE y su variación estacional, en lagunas costeras hipersalinas en la península de Yucatán (Méjico) [9], al igual que el impacto ambiental local en un caso de estudio de una planta piloto de RED de 50 kW [43]. Asimismo, se logró el desarrollo de prototipos de RED a escala laboratorio por grupos de investigación de la Universidad Nacional Autónoma de México [44] y del Instituto Politécnico Nacional [25], obteniendo valores de $P_{d\ max}$ de 0.14 W·cm⁻² el primero y 0.47 W·cm⁻² el segundo; así como una etapa inicial de experimentos con una unidad RED equipada con 50 celdas, instalada en la península de Yucatán [45].

Como puede entenderse, la RED es una tecnología que depende del sitio de instalación y sus características, y cuya implementación puede aplicarse principalmente en regiones costeras, donde su convergencia con el uso de efluentes de otros procesos o servicios (como salmueras en desalinización o aguas municipales tratadas (WWTP)) genera una sinergia que incrementa la sostenibilidad de toda la cadena de valor. En este aspecto, dentro del Departamento de Ingerías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria (Santander, España) se ha realizado

investigación en materia de RED, analizando el efecto de diferentes parámetros de proceso y colaborando como miembro del consorcio del proyecto LIFE – 3E (LIFE19 ENV/ES/000143), en donde actualmente se trabaja en la operación de una planta piloto de RED en Comillas (Cantabria, España), utilizando WWTP y agua de mar pretratada como soluciones de alimentación [16,18,24,38,46,47]. Asimismo, actualmente este grupo de investigación también colabora como miembro del consorcio del proyecto LIFE – INDESAL (LIFE21 ENV/ES/101074444), en donde se tiene como objetivo integrar la tecnología de RED junto con las tecnologías de osmosis reversa de baja presión multietapa (LMS-RO) y electrodialisis con membranas bipolares (EDBM), con el propósito de implementar un proceso de desalinización sostenible para la producción de agua potable a partir de agua de mar con una mayor eficiencia energética, menor huella de carbón y valorización de la cadena de producción en todas sus etapas [48,49].

2.3 COMPONENTES CLAVE DE LA UNIDAD DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA

Como se ha abordado, la RED tiene diferentes parámetros de proceso y requiere de varios componentes para su funcionamiento. En este sentido, aunque la pila de membranas representa la parte más importante de esta tecnología, ya que es a través de esta que la SGE puede ser aprovechada, la FEM producida solo puede convertirse en electricidad mediante el sistema de electrodos [11,23,31,50]. Por ello, la unidad RED necesita de ambos subsistemas (la pila de membranas y el SE) para producir electricidad [51]. Para comprender más a fondo la tecnología de electrodialisis reversa, cada subsistema debe abordarse de forma individual, con el fin de analizar sus fundamentos y su funcionamiento y así conformar de manera armoniosa la unidad RED.

2.3.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las membranas de intercambio iónico son películas poliméricas densas que poseen grupos funcionales ion – intercambiadores con carga positiva o negativa, las cuales pueden transportar contra – iones (iones de carga opuesta) y bloquear el paso de co – iones (iones de la misma carga) de manera selectiva a través de su estructura. En una operación de RED convencional los iones predominantes son cationes Na^+ y aniones Cl^- [11,23,28,39].

Las IEM pueden clasificarse bajo diferentes criterios. Si se considera la carga del contra – ion a las que son permeables, estas pueden clasificarse como CEM o AEM. Las CEM contienen grupos ion – intercambiadores con carga negativa (p.e. ácido sulfónico o ácido carboxílico), los cuales permiten el paso de cationes y rechazan el de aniones. Por su parte, las AEM poseen grupos con carga positiva (p.e. grupos amino terciarios y cuaternarios) que permiten el transporte de aniones, rechazando a los cationes [22,23,39]. Por otra parte, si se considera su método de manufactura y la distribución de los grupos ion – intercambiadores en su estructura, las IEM puede clasificarse en homogéneas y heterogéneas [11,22,23,39]. La Figura 2.5 muestra las diferencias en la estructura interna de una IEM homogénea y heterogénea. En las membranas homogéneas, los grupos ion – intercambiadores son insertados directamente en las cadenas poliméricas que conforman la membrana, a través de enlaces químicos durante el proceso de fabricación, por lo que su distribución en la matriz polimérica se considera uniforme. Por otro lado, en las membranas heterogéneas una resina de intercambio iónico se combina con un polímero de unión (generalmente un termoplástico como PP o PVC) mediante mezcla o fusión, para posteriormente obtener la membrana mediante prensado o casting. Debido a esto, la distribución de los grupos ion – intercambiadores no es uniforme en toda su estructura [11,23,28,39].

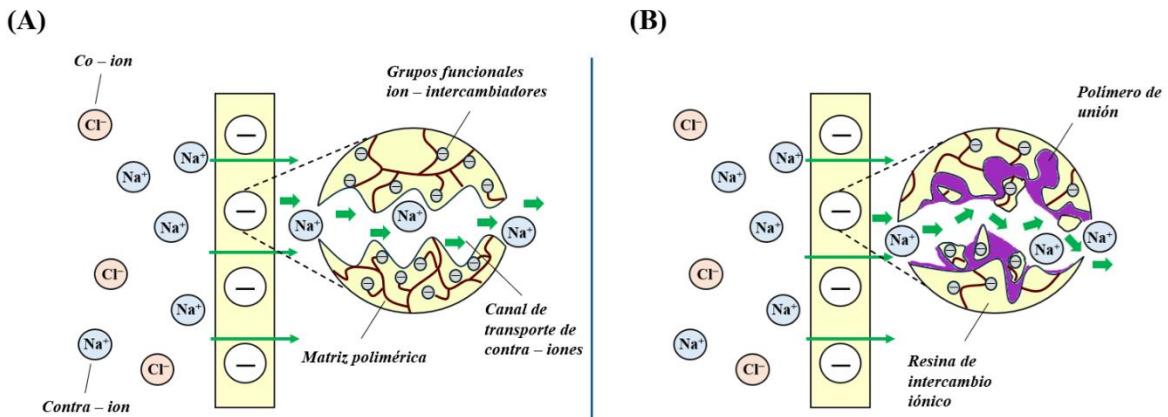


Figura 2.5. (A) IEM homogénea, (B) IEM heterogénea.

Aunque en términos generales las IEM heterogéneas son más fáciles de preparar, tienen mejores propiedades mecánicas y su costo de producción es menor, sus propiedades electroquímicas (tales como permselectividad o resistencia) son inferiores a las de una IEM homogénea [11,39]. Por otra parte, aunque suele considerarse como uniforme, la estructura interna de las IEM homogéneas en realidad se compone de fases bien definidas y delimitadas, como se muestra en la Figura 2.6, en donde se representa un esquema del llamado modelo de tres fases [23,52].

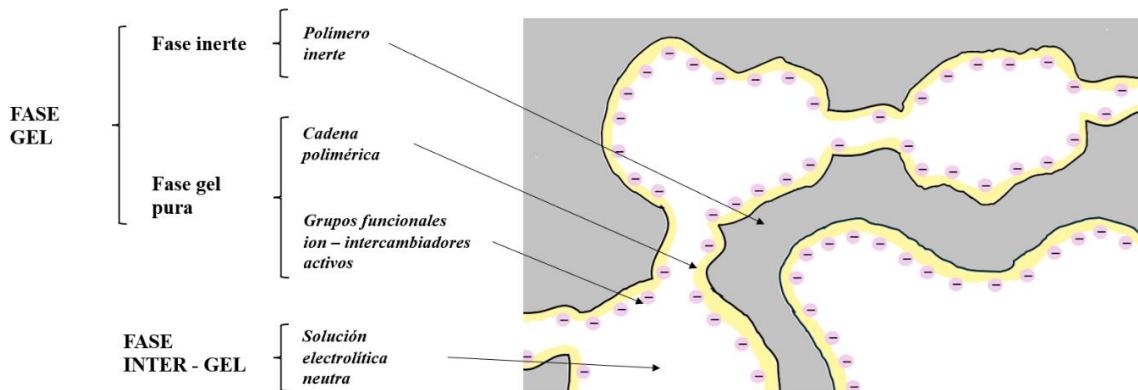


Figura 2.6. Representación esquemática de las microfases de la IEM y su clasificación de acuerdo con el modelo de tres fases

Cuando la membrana es hidratada, en principio se producen dos fases: una fase hidrofóbica conformada por la matriz polimérica no hidratada (fase inerte) y una fase hidrofilica que se compone de los grupos funcionales ion – intercambiadores adheridos a las cadenas poliméricas en su estado hidratado (fase gel pura), los cuales se conglomeran en forma de vesículas o clústeres iónicos y están conectados por canales o poros donde se lleva a cabo el transporte de iones a través de la estructura polimérica. A su vez, se ha planteado la existencia de una tercera fase, compuesta por agua con iones disueltos y cuya composición corresponde a la concentración de las soluciones de alimentación en su estado masivo. Esta tercera fase inunda el interior de la membrana y llena el espacio vacío dentro de la misma, actuando como una conexión entre los elementos de la fase gel, por lo que se le denomina fase inter – gel [23,52,53].

Las propiedades de las IEM están fuertemente influenciadas por el tipo de grupo ion – intercambiador presente en la matriz polimérica, así como con su cantidad y distribución [28,39]. En este sentido, las más importantes son su permselectividad y resistencia iónica, las cuales determinan de manera importante el desempeño de la unidad RED [13,22,39,54]. A su vez, otros parámetros tales como la capacidad de intercambio iónico (IEC), el agua retenida en la membrana

(WU) y la densidad de cargas fijas (FCD) pueden afectar también al proceso de RED a través de su influencia en las primeras dos [13,22,39].

Como se mencionó anteriormente, la permselectividad se refiere a la capacidad de la IEM para permitir de forma selectiva el paso de contra – iones e inhibir el de co – iones a través de su estructura, y su valor es un indicio directo de la FEM que puede producir la membrana de acuerdo con la ecuación de Nernst [22,28]. De forma ideal, una IEM solo permite el paso de contra – iones e inhibe completamente el paso de co – iones y de moléculas de agua, aunque en la práctica las IEM no son 100 % selectivas y esta propiedad puede verse influenciada a su vez a factores externos como la concentración del medio [22,39]. Por su parte, la resistencia iónica de las membranas (R_{CEM} y R_{AEM}) describe la oposición que ejerce la matriz polimérica al flujo de iones a través de esta [22] y su magnitud tiene una influencia directa en la resistencia interna de la unidad RED (como se describió en la Ecuación 1.6) y por tanto en la caída de voltaje en el sistema [11,22,23,39]. La IEC corresponde a la cantidad de cargas fijas dentro de la matriz polimérica y es igual al número de miliequivalentes de grupos ion – intercambiadores por gramo de membrana seca. Una IEC elevada representan una alta cantidad de grupos funcionales disponibles para el intercambio iónico, lo cual puede ayudar a reducir la resistencia iónica de la membrana. Su valor puede determinarse experimentalmente a través de valoración ácido base [11,22,39]. El WU describe la cantidad de agua que la membrana puede retener respecto a su propia masa. Este parámetro tiene una influencia importante en la movilidad iónica dentro de la matriz polimérica y en la densidad de cargas dentro de la fase hidratada de la membrana [39,54], al igual que en su estabilidad estructural y dimensional. En este último sentido, aunque valores elevados de WU pueden ayudar a reducir la resistencia iónica de la membrana, también pueden perjudicar sus propiedades mecánicas [22,23]. Por su parte, la densidad de cargas fijas (FCD) representa la cantidad de miliequivalentes de grupos ion – intercambiadores por gramo de agua retenida en la membrana y su valor está relacionado con la permselectividad de la membrana de acuerdo con la teoría de Donnan [39,55,56].

2.3.1.1 Membranas de intercambio catiónico para electrodiálisis reversa en la literatura

a. CEM comerciales reportadas en electrodiálisis reversa

Actualmente la implementación de la RED se ve limitada por el alto costo de las IEM disponibles, así como la ausencia de IEM diseñadas específicamente para esta tecnología [57,58]. A pesar de que las IEM representan el componente más importante en RED, la mayoría de los trabajos de investigación en la materia han sido realizados utilizando membranas comerciales, las cuales están diseñadas para procesos de desalinización como electrodiálisis (ED), electrodeionización o diálisis por difusión [54]. Esto se debe principalmente a su disponibilidad en el mercado y su fiabilidad bajo las condiciones de operación en RED. La Tabla 2.1 muestra las propiedades de algunas CEM comerciales que han sido reportadas en trabajos de RED. Aunque la composición exacta de dichas CEM no siempre se encuentra reportada, de manera general son membranas homogéneas con espesores de entre 40 – 180 μm , IEC de 0.84 – 2 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$, WU de 16 – 46 %, permselectividades elevadas de 92 – 99 % y resistencias bajas de 0.82 – 3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Por otro lado, la Tabla 2.2 muestra los valores de máxima densidad de potencia global obtenidos en RED en diferentes trabajos de la literatura utilizando IEM comerciales, al igual que los parámetros de proceso reportados en cada uno de ellos.

Tabla 2.1. Propiedades de algunas membranas de intercambio catiónico comerciales reportadas en aplicaciones de RED.

CEM comerciales	Espesor (μm)	IEC (meq·g ⁻¹)	WU (%)	α_i (%)	R_{CEM} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Ref.
Fumasep FKS	20–50	1.24–1.54	13.5–22	94.2–99	1.5–1.91	[7,22, 29,39]
Neosepta CMX	158–164	1.62	18	95–99	2.91–3	[11,28, 29,54]
Selemon CMV	101	2.00	20	97.5–98.8	2.29	[11,28, 39,54]
Fujifilm Type 1 CEM	125–135	1.7–2	46.6–61	90–92	1.6–2.7	[7,11, 39,59]
Dupont Nafion 117	178	0.84	16–17.4	N.D.	0.82	[7,11, 39,60]

^b IEC: Capacidad de intercambio iónico

^c WU: Agua retenida en la membrana

^d α_i : Permselectividad individual de la membrana

Tabla 2.2. Densidades de potencia global para RED reportadas en la literatura usando membranas comerciales.

Desarrollador o fabricante	CEM	AEM	δ^a (μm)	A_{mem} (cm^2)	N^b	v^c ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	LC / HC (NaCl (M))	$P_{d \max}^d$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	Ref.
Fumatech	FKS	FAS	200	100	5	1.7	0.017 / 0.513	1.11 (ATM) ^e	[29]
Fumatech	FKS	FAS	100	100	5	4	0.017 / 0.507	2.2 (ATM)	[54,61]
Fumatech	FKS	FAS	155	200	20	3	0.02 / 0.5	1.77 (AMPC) ^f	[16]
Tokuyama	CMX	AMX	200	100	5	1.7	0.017 / 0.513	1.07 (ATM)	[29,54]
Tokuyama	CMX	AMX	200	100	3	1.1	0.017 / 0.5	0.87 (ATM)	[13,30]
Fumatech	FKD	FAD	200	100	25	1.16	0.017 / 0.51	1.17 (ATM)	[54,62]
Asahi Glass	CMV	AMV	200	100	5	1.16	0.017 / 0.51	1.18 (ATM)	[54,62]
Fujifilm	CEM Type 1	AEM Type 1	200	42.25	10	0.92	0.017 / 0.5	0.81 (ATM)	[59]

^a δ : Espesor de espaciador

^b N : Número de celdas

^c v : Velocidad de flujo lineal

^d $P_{d \max}$: Máxima densidad de potencia global

^e ATM: $P_{d \max}$ calculado respecto a área total de membrana

^f AMPC: $P_{d \max}$ calculado respecto a área de membrana por celda

De acuerdo con la Tabla 2.2, la $P_{d \max}$ obtenida en RED utilizando diferentes membranas comerciales ha sido de entre $0.81 - 2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ de acuerdo con la literatura consultada, lo que sugiere que su desempeño en este proceso está fuertemente influenciado por las diferencias entre los parámetros de proceso utilizados. Aunque los valores de $P_{d \max}$ citados fueron obtenidos bajo condiciones experimentales específicas en cada caso, estos son representativos del estatus tecnológico actual de la electrodiálisis reversa y de su capacidad de generación utilizando las membranas comerciales disponibles hasta ahora.

b. Membranas de intercambio iónico desarrolladas para electrodiálisis reversa en la literatura

Considerando que las IEM son la componente más determinante en RED, resulta de suma relevancia el desarrollo de membranas con propiedades adecuadas para la transferencia de iones por gradiente salino, con el propósito de alcanzar mayores densidades de potencia y por ende una mayor eficiencia energética. Por ello, la implementación exitosa de la RED depende de la optimización de las propiedades de las membranas y la reducción de su costo. En la literatura se han reportado diversos estudios para la preparación de IEM específicas para RED. Güller et al. [29] desarrollaron membranas utilizando Polieter eter cetona sulfonado (SPEEK) como CEM y Poliepicloridrina (PECH) como AEM, obteniendo una $P_{d \max}$ de alrededor de $1.18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ y $1.30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ con un grado de sulfonación (DS) del SPEEK de 40 % y 65 % respectivamente; mientras que con las membranas comerciales (FKS y FAD (Fumatech, Alemania)) obtuvieron una $P_{d \max}$ de $1.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ bajo las mismas condiciones. Por su parte, Avci et al. [58] prepararon CEM a partir de Polietersulfona sulfonado (SPES), utilizando el método de evaporación de solvente e inmersión – precipitación para la obtención de membranas densas (SPES – D) y membranas porosas (SPES – P) respectivamente. Estas membranas fueron preparadas especialmente para condiciones hipersalinas en aplicaciones de RED y se evaluaron utilizando soluciones NaCl puro 4 M y 0.1 M, como soluciones de alta y baja concentración respectivamente, produciendo una $P_{d \max}$ de $3.64 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ con membranas SPES – P y de $3.92 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ con membranas SPES – D.

La Tabla 2.3 muestra las propiedades de las CEM citadas. Al comparar estos valores con los de las membranas comerciales en la Tabla 2.1 puede observarse que, aunque la IEC es similar, las resistencias de las membranas son notablemente más bajas en algunos casos, al igual que los espesores y las permselectividades. En cuanto a la máxima densidad de potencia global obtenida, la Tabla 2.4 muestra que, bajo parámetros de proceso comparables, el desempeño de las membranas SPEEK y PACH iguala o supera al de las membranas comerciales, mientras que en el caso del trabajo de Avci et al., aunque el alto valor de $P_{d \max}$ reportado se puede atribuir a un efecto de la magnitud del gradiente salino utilizado, sus resultados demuestran la factibilidad del SPES como material para el desarrollo de CEM en aplicaciones de electrodiálisis reversa.

Tabla 2.3. Propiedades de las CEM diseñadas específicamente para RED reportadas en la literatura.

CEM	Características	Espesor (μm)	IEC (meq·g ⁻¹)	WU (%)	α_i (%)	R_{CEM} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Ref.
SPEEK 40	40 % sulfonación	53	1.23	23	95.3	2.05	[29]
SPEEK 65	65 % sulfonación	72	1.76	35.6	89.1	1.22	[29]
sPES-P	CEM porosa	83	1.15	67.2	85	0.8	[58]
sPES-D	CEM densa	63	1.19	28	90	1.4	[58]

Tabla 2.4. Densidades de potencia global para RED reportadas en la literatura usando membranas diseñadas para RED.

Desarrollador o fabricante	CEM	AEM	δ (μm)	A_{mem} (cm ²)	N	v (cm·s ⁻¹)	LC / HC (NaCl (M))	$P_{d\ max}$ (W·m ⁻²)	Ref.
Güller et al.	SPEEK 40	PECH B2	200	100	5	1.7	0.017 / 0.513	1.18 (ATM)	[29]
Güller et al.	SPEEK 65	PECH B2	200	100	5	1.7	0.017 / 0.513	1.30 (ATM)	[29]
CEM: Avci et al. AEM: Tokuyama L.T. Co.	SPES – P SPES – D	AMX	500	207	1	3	0.1 / 4	3.64 3.92 (AMPC)	[58]

De acuerdo con lo anterior, el desarrollo de membranas diseñadas específicamente para electrodialisis reversa representa una ruta de mejora de la eficiencia energética del proceso, respecto al uso de membranas comerciales diseñadas para otros procesos electroquímicos. Se ha planteado que los requisitos que una IEM debe cumplir para aplicaciones de RED incluyen una alta permselectividad (~ 95 %), una baja resistencia iónica (< 1 Ω·cm²), suficiente estabilidad mecánica y química, así como un tiempo de vida útil de al menos cinco años “en operación continua” [13,29]. Además de lo anterior, su costo debe ser competitivo y estar por debajo de 4.3 €/m², para poder alcanzar la factibilidad financiera de la generación de energía mediante RED [7,13,63]. Dentro de los métodos de preparación de estas membranas, la elaboración de IEM nanocomposite (a partir de la adición de nanopartículas dentro de la matriz polimérica) ha constituido una propuesta prometedora para incrementar su desempeño en el proceso de RED. Lo anterior se aborda de forma detallada en el Capítulo 5 de esta tesis.

2.3.2 SISTEMA DE ELECTRODOS

El sistema de electrodos o SE tiene como tarea transformar la corriente iónica producida por las membranas en electricidad útil. Este se compone de los electrodos y la solución de electrodos (ERS) correspondiente, la cual se recircula a través de los platos terminales de la unidad RED, y también de las membranas externas a la pila, cuya función es actuar como una barrera entre esta y el SE [23]. Su funcionamiento consiste en utilizar parte de la FEM producida en la pila para realizar procesos redox en los electrodos, produciendo así un flujo de electrones de ánodo a cátodo a través del circuito formado cuando la unidad RED se conecta a una carga externa, y cuyo potencial eléctrico corresponde a la FEM restante [11,31,64]. Se han propuesto diferentes sistemas de electrodos para este tipo de aplicación [11,31], con base en las características de la reacción redox utilizada, los SE pueden clasificarse en dos categorías: SE con reacciones opuestas y SE sin reacciones opuestas, cada uno con diferentes electrodos y electrolitos, como se representa en la Figura 2.7 [11,23,31,32].

Los SE sin reacciones opuestas generalmente requieren de un gran número de celdas, ya que al tratarse de reacciones irreversibles el potencial termodinámico de equilibrio es mayor a cero. Por ejemplo, si se utiliza una solución Na₂SO₄ puro, el proceso redox en el SE corresponderá a la electrólisis del agua y el umbral termodinámico requerido para llevar a cabo el proceso será de 1.23 V. Por lo tanto, este tipo de sistemas de electrodos se caracterizan por grandes pérdidas de FEM en la reacción redox. A su vez, la reacción de electrólisis del agua implica la formación de

gases como H_2 , por lo que su correcta manipulación representa un reto desde el punto de vista de ingeniería, ya que se necesita evitar la presurización del sistema y una acumulación de gases inflamables. Asimismo, en caso de usar NaCl la formación de Cl_2 gaseoso en el ánodo se espera [11,31,50].

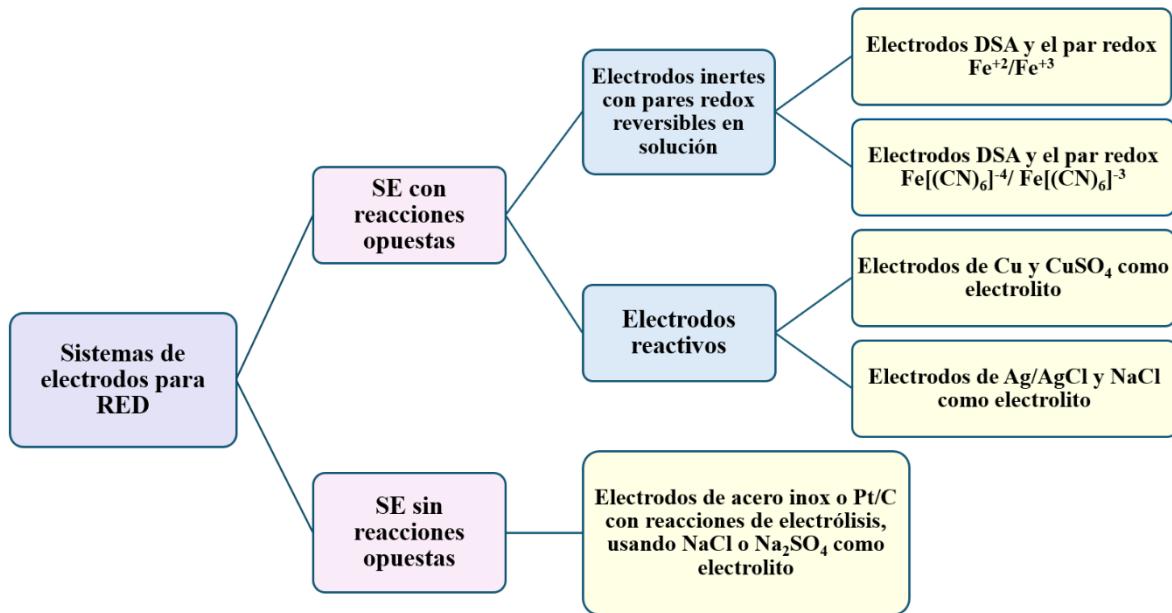


Figura 2.7. Clasificación de los sistemas de electrodos para procesos de RED, con base al tipo de reacción redox utilizada.

Por su parte, en los SE con reacciones opuestas se utilizan pares redox reversibles y la reacción de reducción en el cátodo se contrarresta con la reacción de oxidación en el ánodo, por lo que en principio no ocurre una reacción química neta del par redox, lo que en teoría representa un voltaje termodinámico nulo [11,31,32,64]. Así, este tipo de SE permiten la generación de electricidad a partir de un bajo número de celdas (incluso una o dos) sin la formación de gases, ya que idealmente la FEM producida no es consumida en la reacción redox y esta solo ocurre como un vehículo para la conversión de la energía iónica en electricidad mediante la transferencia de cargas [31,32]. Los SE con reacciones opuestas pueden clasificarse a su vez en dos grupos: (1) SE con electrodos reactivos y (2) SE con pares redox homogéneos y electrodos inertes [23,31].

En los primeros, el electrodo tiene un papel activo en la reacción redox, pudiendo ser reactivo o producto según el caso, mientras que, en los segundos, la transferencia de carga se lleva a cabo por la especie redox dentro de la ERS, la cual está acompañada de un electrolito soporte (generalmente NaCl o Na₂SO₄), donde la recirculación de la solución de electrodos asegura la electroneutralidad del sistema y mantiene la relación molar de reactivos y productos en la solución. Dentro de la literatura, se ha planteado el uso de los pares redox homogéneos Fe^{+2}/Fe^{+3} y $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$, por ser las opciones más viables para aplicaciones de RED [31,32,64]. Este tipo de pares redox realizan la transferencia de cargas dentro de la misma fase y no presentan una adsorción directa a la superficie del electrodo, por lo que se dice que su mecanismo de transferencia es de esfera externa. Esto significa que no existe una formación o rompimiento de enlaces entre la molécula iónica y la superficie del electrodo, por lo que la transferencia de electrones entre estos ocurre al nivel de la capa de Helmholtz, de acuerdo con la teoría de la doble capa eléctrica [65–68].

Por otra parte, aunque de forma ideal la reacción redox en estos SE no consume la FEM disponible, en la práctica cualquier sistema electroquímico tiene resistencias y perdidas energéticas asociadas al sobrepotencial de la reacción redox, los procesos de transporte de masa en la capa difusión de Nernst o la resistencia iónica de la ERS entre otros. Estas propiedades dependen de diferentes factores, donde la interfaz electrodo – electrolito juega un papel central [11,64,69,70].

Respecto al par redox reversible, Scialdone et al. [32] estudiaron la reversibilidad de pares redox basados en hierro ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ y $\text{Fe}(\text{II}) - \text{EDTA}/\text{Fe}(\text{III}) - \text{EDTA}$) mediante voltametría cíclica, bajo condiciones propias de RED. De acuerdo con sus resultados, los pares $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ demostraron reversibilidad y estabilidad electroquímica por períodos prolongados, a diferencia del par $\text{Fe}(\text{II}) - \text{EDTA}/\text{Fe}(\text{III}) - \text{EDTA}$, el cual tuvo una estabilidad electroquímica limitada bajo las mismas condiciones del estudio. Con base en lo anterior, Scialdone et al. comprobaron la factibilidad de los pares $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ para la conformación de SE en electrodiálisis reversa, considerando los requerimientos para preservar su viabilidad como sistema redox reversible. Esto significa, en el caso del $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, un monitoreo y ajuste regular del pH en la ERS debido a que este tiende a incrementar, lo que puede provocar reacciones secundarias irreversibles y la formación de subproductos en forma de precipitados [19,31,32]. Mientras tanto, en el caso del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, lo anterior implica asegurar una operación minimizando la exposición de la ERS a la luz y al oxígeno, con el propósito de evitar la degradación del complejo, lo que podría conllevar a la formación de compuestos tóxicos [32,71].

En un trabajo posterior, Scialdone et al. [72] analizaron el efecto de diferentes sistemas redox adecuados para RED (SE sin reacciones opuestas: Agua/ Na_2SO_4 , Agua/ KCl ; SE con reacciones opuestas: $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$), en un dispositivo de 40 celdas con electrodos de carbón Felt, Ti recubierto con óxidos de Ru – Ir ($\text{Ru} - \text{Ir/Ti}$) y Ti recubierto con óxidos de Ta – Ir ($\text{Ta} - \text{Ir/Ti}$), según el caso. La $P_{d\ max}$ alcanzada con cada SE incremento de menor a mayor en el siguiente orden de acuerdo con el par redox: Agua/ Na_2SO_4 , Agua/ KCl , $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. De hecho, la $P_{d\ max}$ alcanzada fue alrededor de 3 veces mayor usando los SE con reacciones opuestas respecto al obtenido con Agua/ Na_2SO_4 y casi el doble respecto al Agua/ KCl , lo cual se atribuyó al potencial termodinámico de los primeros dos sistemas redox (SE sin reacciones opuestas), así como el sobrepotencial de la reacción de electrólisis. En este sentido, la diferencia en $P_{d\ max}$ entre el par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ($0.66 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) y el par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ ($0.78 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) fue de poco más del 10%. La Tabla 2.5 muestra algunos ejemplos de los materiales de electrodos más utilizados en RED, así como el ERS empleado y el proceso redox correspondiente según el par redox.

Tabla 2.5. Materiales de electrodo y reacciones redox reportadas en la literatura para RED.

Ánodo	Cátodo	Electrolito	Reacción Redox	Ref.
a. Ru – Ir/Ti b. Grafito c. Carbón Felt d. Pt/Ti	a. Ru – Ir/Ti b. Grafito c. Carbón Felt d. Pt/Ti	$\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ en NaCl o Na_2SO_4	Ánodo: $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + e^-$ Cátodo: $\text{Fe}^{+3} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ Neta: Cero	[19,20, 31,50, 70,73]
a. Ru – Ir/Ti b. Grafito c. Ru – Ir/Ti	a. Ru – Ir/Ti b. Grafito c. Carbón Felt	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ en NaCl o KCl	Ánodo: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^-$ Cátodo: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ Neta: Cero	[24,50, 74]

Continuación Tabla 2.5.

a. Ru – Ir/Ti b. Ta – Ir/Ti	a. Ru – Ir/Ti b. Pt	Agua/ Na ₂ SO ₄	Ánodo: $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$ Cátodo: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ Neta: $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	[31,50]
a. Ru – Ir/Ti b. Ta – Ir/Ti	a. Ru – Ir/Ti b. Pt	Agua/NaCl	Ánodo: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ Cátodo: $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ Neta: $2H_2O + 2Cl^- \rightarrow H_2 + Cl_2 + 2OH^-$	[31,50, 62]
a. Ag/AgCl	a. Ag/AgCl	NaCl	Ánodo: $Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-$ Cátodo: $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$ Neta: Cero	[42]

Por otra parte, aunque en los SE con reacciones opuestas y electrodos inertes, la reacción ocurre únicamente en las especies redox en solución, (Fe^{+2}/Fe^{+3} o $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$), mientras que el electrodo actúa como una superficie donadora/aceptora de electrones, las características del material de electrodo pueden tener una influencia en el sobrepotencial de la reacción redox, debido a las alteraciones en las propiedades de la doble capa eléctrica y su influencia en la resistencia a la transferencia de carga, así como en la resistencia al transporte de masa a través de la capa de difusión de Nernst hasta la zona interfacial [64,69]. La influencia de estos fenómenos puede afectar negativamente a la resistencia asociada al sistema de electrodos, por lo que su efecto debe reducirse en la medida de lo posible para minimizar la perdida de FEM. En la literatura el uso de electrodos tipo “ánodo dimensionalmente estable” (DSA), en conjunto con SE con pares redox reversibles en solución, ha encontrado gran aceptación en aplicaciones de RED debido a su alta estabilidad electroquímica [11,31,64]. Sin embargo, este tipo de materiales están especificados para la industria cloro – álcali y tienen un costo elevado, debido a que están compuestos principalmente de un sustrato de Ti recubierto con Pt u óxidos de Ir y/o Ru [64,75]. En este sentido, se han propuesto materiales alternativos a los electrodos tipo DSA en SE con reacciones opuestas y pares redox en solución. Este tema se aborda de forma detallada en el Capítulo 4 de esta tesis.

2.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2

La energía de gradiente salino (SGE) es una forma de energía sostenible con alto potencial teórico y su aprovechamiento representa una estrategia para contribuir a la descarbonización y la transición energética global, así como para mitigar los efectos del cambio climático. De entre las diferentes tecnologías que se han propuesto para ello, la electrodiálisis reversa (RED) ha cobrado relevancia en años recientes ya que permite convertir parte de la SGE directamente en energía eléctrica, a través del uso de membranas de intercambio iónico (IEM) y reacciones redox. La máxima cantidad de energía que puede generarse mediante RED depende de diferentes parámetros de proceso, los cuales influyen en la fuerza electromotriz generada y la resistencia interna del sistema, y que pueden referirse a las propiedades de las soluciones de alimentación o a las características de la unidad RED. Aunque en la literatura se han reportado avances importantes en diferentes áreas de interés de esta tecnología durante las últimas dos décadas (como estudio de parámetros de proceso, modelación del fenómeno o despliegue de plantas piloto, entre muchos otros), la mayoría de los trabajos de investigación en el tema utilizan materiales de membrana y electrodo comerciales, los cuales si bien tienen un funcionamiento adecuado, han sido desarrollados específicamente para otros procesos electroquímicos por lo que sus características no son óptimas para la tecnología de RED. Por ello, el desarrollo de materiales

diseñados para electrodiálisis reversa resulta de gran relevancia para incrementar la eficiencia energética del proceso y su competitividad frente a otras fuentes de energía, lo que permitiría acercar su implementación a gran escala. En este trabajo de tesis se propone la mejora del proceso de RED, a través del desarrollo de materiales con propiedades óptimas para los dos componentes más relevantes de la tecnología: la pila de membranas de intercambio iónico y el sistema de electrodos. En los siguientes capítulos se describe con mayor detalle la ruta de acción propuesta para ello, así como aspectos relevantes en la caracterización de dispositivos de RED.

NOMENCLATURA CAPÍTULO 2

Nomenclatura	Descripción	Unidades
A	Radio efectivo del ion en forma hidratada	pm
A_{mem}	Área de membrana activa por celda	m^2
C_i	Concentración de las especies iónicas	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ o $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
DS	Grado de sulfonación	%
F	Constante de Faraday	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
FCD	Densidad de cargas fijas	$\text{mEq} \cdot \text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}$
I	Corriente de salida	A
I	Fuerza iónica	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
IEC	Capacidad de intercambio iónico	$\text{mEq} \cdot \text{g}^{-1} \text{CEM dry}$
N	Numero de celdas	-
n_i	Número de moles de la especie i en la solución	-
OCV	Voltaje a circuito abierto	V
OCV_{Pila}	Voltaje a circuito abierto experimental	mV
OCV_{Teo}	Voltaje a circuito abierto teórico	mV
P_d	Densidad de potencia global	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
$P_{d\ max}$	Máxima densidad de potencia global	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
P_g	Potencia global de salida	W
R	Constante universal de los gases	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R_{AEM}	Resistencia de la AEM	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_{CEM}	Resistencia de la CEM	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_{Elec}	Resistencia del sistema de electrodos	Ω
R_{HCC}	Resistencia del compartimento de alta concentración	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_i	Resistencia interna de la unidad RED	Ω
R_L	Resistencia externa a la unidad RED	Ω
R_{LCC}	Resistencia del compartimento de baja concentración	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_{no_ohm}	Resistencia no óhmica de la pila de membranas	Ω
R_{ohm}	Resistencia óhmica de la pila de membranas	Ω
R_{Pila}	Resistencia de la pila de membranas	Ω
R_{sol}	Resistencia del electrolito	Ω
SCC	Corriente a corto circuito	A
T	Temperatura	K
U	Voltaje de salida	V
V	Volumen de la solución salina	m^3
v	Velocidad de flujo lineal	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
W	Ancho de la celda	m
WU	Agua retenida en la membrana	%
x_i	Fracción molar de la especie i en la solución	-

z_i	Valencia de las especies iónicas	-
ΔG_{mix}	Energía libre de Gibbs de mezcla	J
z_i	Valencia de las especies iónicas	-
α_{AV}	Permselectividad promedio	%
α_i	Permselectividad individual de la IEM	%
γ_i	Coeficiente de actividad de las especies iónicas	-
δ	Espacio intermembrana	m
ε	Factor de obstrucción o Porosidad del espaciador	-
σ	Conductividad molar de las soluciones salinas	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
μ_i	Potencial químico de las especies iónicas	
μ_i^ω	Potencial químico a una condición de dilución infinita	

ABREVIACIONES CAPÍTULO 2

Abreviaciones	Descripción
AEM	Membrana de intercambio aniónico
CEM	Membranas de intercambio catiónico
DBL	Capa límite difusional
DS	Grado de sulfonación
DSA	Ánodo dimensionalmente estable
ERS	Solución de electrodos
FEM	Fuerza electromotriz
HC	Alta concentración
IEM	Membranas de intercambio iónico
LC	Baja concentración
PRO	Osmosis retardada por presión
PECH	Poliepiclorihidrina
RED	Electrodiálisis reversa
SE	Sistema de electrodos
SPEEK	Poliéster éter cetona sulfonada
SPES	Polietersulfona sulfonada
SGE	Energía de gradiente salino
WWTP	Aguas municipales tratadas

REFERENCIAS CAPÍTULO 2

- [1] bp. Statistical Review of World Energy 2022. 2022.
- [2] Ritchie H, Rosado P, Roser M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. 2020.
- [3] Anderson TR, Hawkins E, Jones PD. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. Endeavour 2016;40:178–87. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>.
- [4] United Nations Department of Economic and Social Affairs (UN DESA). Sustainable Development Goal 7: Ensure access to affordable, reliable, sustainable and modern energy for all. UN DESA 2017. <https://sdgs.un.org/goals/goal7> (accessed November 16, 2024).
- [5] European Commission. La energía azul: Medidas necesarias para aprovechar el potencial de la energía oceánica de los mares y océanos europeos hasta 2020 y en adelante. 2014.

- [6] Magagna D, Uihlein A. Ocean energy development in Europe: Current status and future perspectives. *International Journal of Marine Energy* 2015;11:84–104. <https://doi.org/10.1016/j.ijome.2015.05.001>.
- [7] Chae S, Kim H, Gi Hong J, Jang J, Higa M, Pishnamazi M, Choi JY, Chandula Walgama R, Bae C, Kim IS, Park JS. Clean power generation from salinity gradient using reverse electrodialysis technologies: Recent advances, bottlenecks, and future direction. *Chemical Engineering Journal* 2023;452. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139482>.
- [8] Micale G, Cipollina A, Tamburini A. Salinity gradient energy. *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier; 2016, p. 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100312-1.00001-8>.
- [9] Reyes-Mendoza O, Alvarez-Silva O, Chiappa-Carrara X, Enriquez C. Variability of the thermohaline structure of a coastal hypersaline lagoon and the implications for salinity gradient energy harvesting. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 2020;38. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100645>.
- [10] Rastgar M, Moradi K, Burroughs C, Hemmati A, Hoek E, Sadrzadeh M. Harvesting Blue Energy Based on Salinity and Temperature Gradient: Challenges, Solutions, and Opportunities. *Chem Rev* 2023;123:10156–205. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00168>.
- [11] Jang J, Kang Y, Han JH, Jang K, Kim CM, Kim IS. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes. *Desalination* 2020;491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114540>.
- [12] Pawłowski S, Crespo J, Velizarov S. Sustainable power generation from salinity gradient energy by reverse electrodialysis. *Electrokinetics Across Disciplines and Continents: New Strategies for Sustainable Development*, Springer International Publishing; 2015, p. 57–80. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20179-5_4.
- [13] Tufa RA, Pawłowski S, Veerman J, Bouzek K, Fontananova E, di Profio G, Velizarov S, Goulão Crespo J, Nijmeijer K, Curcio E. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. *Appl Energy* 2018;225:290–331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.111>.
- [14] Pattle R. Production of Electric Power by mixing Fresh and Salt Water in the Hydroelectric Pile. *Nature* 1954;174.
- [15] Yasukawa M, Mehdizadeh S, Sakurada T, Abo T, Kuno M, Higa M. Power generation performance of a bench-scale reverse electrodialysis stack using wastewater discharged from sewage treatment and seawater reverse osmosis. *Desalination* 2020;491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114449>.
- [16] Gómez-Coma L, Abarca JA, Fallanza M, Ortiz A, Ibáñez R, Ortiz I. Optimum recovery of saline gradient power using reversal electrodialysis: Influence of the stack components. *Journal of Water Process Engineering* 2022;48. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102816>.
- [17] Nam JY, Hwang KS, Kim HC, Jeong H, Kim H, Jwa E, Yang SC, Choi J, Kim CS, Han JH, Jeong N. Assessing the behavior of the feed-water constituents of a pilot-scale 1000-cell-pair reverse electrodialysis with seawater and municipal wastewater effluent. *Water Res* 2019;148:261–71. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.054>.

- [18] Sampedro T, Mazo E, Gómez-Coma L, Arruti A, Fallanza M, Pinedo J, Riyo J, Sainz M, Ibañez R, Ortiz I. Harnessing salinity gradient energy: Pushing forward in water reclamation via on-site reverse electrodialysis technology. *J Environ Manage* 2024;371. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123251>.
- [19] Tedesco M, Scalici C, Vaccari D, Cipollina A, Tamburini A, Micale G. Performance of the first reverse electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines. *J Memb Sci* 2016;500:33–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.057>.
- [20] Tedesco M, Cipollina A, Tamburini A, Micale G. Towards 1 kW power production in a reverse electrodialysis pilot plant with saline waters and concentrated brines. *J Memb Sci* 2017;522:226–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.015>.
- [21] Post JW, Veerman J, Hamelers HVM, Euverink GJW, Metz SJ, Nymeyer K, Buisman CJN. Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis. *J Memb Sci* 2007;288:218–30. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.018>.
- [22] Mei Y, Tang CY. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination* 2018;425:156–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.021>.
- [23] Veerman J, Vermaas DA. Reverse electrodialysis. Sustainable Energy from Salinity Gradients, Elsevier; 2016, p. 77–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100312-1.00004-3>.
- [24] Ortiz-Imedio R, Gomez-Coma L, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions. *Desalination* 2019;457:8–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.005>.
- [25] Hernandez-Perez JN, Hernández-Nochebuena MA, González-Scott J, González-Huerta R de G, Reyes-Rodríguez JL, Ortiz A. Assessment of Data Capture Conditions Effect on Reverse Electrodialysis Process Using a DC Electronic Load. *Energies (Basel)* 2023;16. <https://doi.org/10.3390/en16217282>.
- [26] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization. *Chemical Engineering Journal* 2011;166:256–68. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.071>.
- [27] Hong JG, Zhang W, Luo J, Chen Y. Modeling of power generation from the mixing of simulated saline and freshwater with a reverse electrodialysis system: The effect of monovalent and multivalent ions. *Appl Energy* 2013;110:244–51. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.015>.
- [28] Długołecki P, Nymeyer K, Metz S, Wessling M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *J Memb Sci* 2008;319:214–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.037>.
- [29] Güler E, Elizen R, Vermaas DA, Saakes M, Nijmeijer K. Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *J Memb Sci* 2013;446:266–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.045>.

- [30] Długołęcki P, Gambier A, Nijmeijer K, Wessling M. Practical potential of reverse electrodialysis as process for sustainable energy generation. *Environ Sci Technol* 2009;43:6888–94. <https://doi.org/10.1021/es9009635>.
- [31] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems. *J Appl Electrochem* 2010;40:1461–74. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0124-8>.
- [32] Scialdone O, Guarisco C, Grispo S, Angelo AD, Galia A. Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part I: Iron redox couples. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2012;681:66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.05.017>.
- [33] Tufa RA, Pawłowski S, Veerman J, Bouzek K, Fontananova E, di Profio G, Velizarov S, Goulão Crespo J, Nijmeijer K, Curcio E. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. *Appl Energy* 2018;225:290–331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.111>.
- [34] Mei Y, Tang CY. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination* 2018;425:156–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.021>.
- [35] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization. *Chemical Engineering Journal* 2011;166:256–68. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.071>.
- [36] Ortiz-Imedio R, Gomez-Coma L, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions. *Desalination* 2019;457:8–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.005>.
- [37] Veerman J, Vermaas DA. Reverse electrodialysis. *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier; 2016, p. 77–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100312-1.00004-3>.
- [38] Ortiz-Martínez VM, Gómez-Coma L, Tristán C, Pérez G, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. A comprehensive study on the effects of operation variables on reverse electrodialysis performance. *Desalination* 2020;482. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114389>.
- [39] Nazif A, Karkhanechi H, Saljoughi E, Mousavi SM, Matsuyama H. Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review. *Journal of Water Process Engineering* 2022;47. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102706>.
- [40] Kempene R, Neumann F. Salinity Gradient Energy Technology Brief. 2014.
- [41] Cipollina A, Micale G, Tamburini A, Tedesco M, Gurreri L, Veerman J, Grasman S. Reverse Electrodialysis: Applications. *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, Elsevier; 2016.
- [42] Roldan-Carvajal M, Vallejo-Castaño S, Álvarez-Silva O, Bernal-García S, Arango-Aramburu S, Sánchez-Sáenz CI, Osorio AF. Salinity gradient power by reverse electrodialysis: A multidisciplinary assessment in the Colombian context. *Desalination* 2021;503. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114933>.

- [43] Marin-Coria E, Silva R, Enriquez C, Martínez ML, Mendoza E. Environmental assessment of the impacts and benefits of a salinity gradient energy pilot plant. *Energies* (Basel) 2021;14. <https://doi.org/10.3390/en14113252>.
- [44] Sandoval-Sánchez E, De la Cruz-Barragán Z, Miranda-Hernández M, Mendoza E. Effect of Gaskets Geometry on the Performance of a Reverse Electrodialysis Cell. *Energies* (Basel) 2022;15. <https://doi.org/10.3390/en15093361>.
- [45] Roldan-Carvajal M, Hernandez-Perez JN, Sandoval-Sanchez E, De la Cruz-Barragan Z, Ortiz-Salcedo M, Enriquez-Ortiz C. Experimentación con un equipo de electrodialisis inversa de 50 celdas para aprovechar la energía del gradiente salino en México. In: Chávez-Cerón V, Gutiérrez-Lara J, editors. Libre de Resumenes: 1er Congreso Internacional CEMIE-O, Mexico City: 2021, p. 139–40.
- [46] Gómez-Coma L, Ortiz-Martínez VM, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Blue energy for sustainable water reclamation in WWTPs. *Journal of Water Process Engineering* 2020;33. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101020>.
- [47] Consorcio LIFE-3E. LIFE-3E Newsletter N5-ES n.d.
- [48] LIFE INDESAL: Integrated water, energy and resources production for sustainable seawater desalination (LIFE21-ENV-ES-LIFE INDESAL). EUROPEAN COMMISSION - CINEA - D2 2025. <https://webgate.ec.europa.eu/life/publicWebsite/project/LIFE21-ENV-ES-LIFE-INDESAL-101074444/integrated-water-energy-and-resources-production-for-sustainable-seawater-desalination#> (accessed June 9, 2025).
- [49] INDESAL. APRIA Systems 2022. <https://apriasytems.es/indeSal-programa-life/> (accessed June 9, 2025).
- [50] Scialdone O, Albanese A, D'Angelo A, Galia A, Guarisco C. Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10-50 cell pairs. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2013;704:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.001>.
- [51] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems. *J Appl Electrochem* 2010;40:1461–74. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0124-8>.
- [52] Tong X, Zhang B, Fan Y, Chen Y. Mechanism Exploration of Ion Transport in Nanocomposite Cation Exchange Membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:13491–9. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01541>.
- [53] Tongwen X, Weihua Y, Binglin H. Ionic conductivity threshold in sulfonated poly (phenylene oxide) matrices: a combination of three-phase model and percolation theory. vol. 56. 2001.
- [54] Hong JG, Zhang B, Glabman S, Uzal N, Dou X, Zhang H, Wei X, Chen Y. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review. *J Memb Sci* 2015;486:71–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.039>.
- [55] Sata T. Theory of Membrane Phenomena in Ion Exchange Membranes. *Ion Exchange Membranes*, Royal Society of Chemistry; 2007, p. 7–34. <https://doi.org/10.1039/9781847551177-00007>.

- [56] Sata T. Properties, Characterization and Microstructure of Ion Exchange Membranes. *Ion Exchange Membranes*, Royal Society of Chemistry; 2007, p. 89–134. <https://doi.org/10.1039/9781847551177-00089>.
- [57] Hong JG, Gao H, Gan L, Tong X, Xiao C, Liu S, Zhang B, Chen Y. Nanocomposite and nanostructured ion-exchange membrane in salinity gradient power generation using reverse electrodialysis. *Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and Its Applications*, Elsevier; 2018, p. 295–316. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814503-6.00013-6>.
- [58] Avci AH, Rijnaarts T, Fontananova E, Di Profio G, Vankelecom IFV, De Vos WM, Curcio E. Sulfonated polyethersulfone based cation exchange membranes for reverse electrodialysis under high salinity gradients. *J Memb Sci* 2020;595. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117585>.
- [59] Rijnaarts T, Huerta E, Van Baak W, Nijmeijer K. Effect of Divalent Cations on RED Performance and Cation Exchange Membrane Selection to Enhance Power Densities. *Environ Sci Technol* 2017;51:13028–35. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03858>.
- [60] Safranova EY, Golubenko D V., Shevlyakova N V., D'yakova MG, Tverskoi VA, Dammak L, Grande D, Yaroslavtsev AB. New cation-exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems. *J Memb Sci* 2016;515:196–203. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.006>.
- [61] Vermaas DA, Saakes M, Nijmeijer K. Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance. *Environ Sci Technol* 2011;45:7089–95. <https://doi.org/10.1021/es2012758>.
- [62] Veerman J, de Jong RM, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density. *J Memb Sci* 2009;343:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.047>.
- [63] Daniilidis A, Herber R, Vermaas DA. Upscale potential and financial feasibility of a reverse electrodialysis power plant. *Appl Energy* 2014;119:257–65. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.066>.
- [64] Burheim OS, Seland F, Pharaoh JG, Kjelstrup S. Improved electrode systems for reverse electrodialysis and electro-dialysis. *Desalination* 2012;285:147–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.048>.
- [65] Bard AJ, Faulkner LR. Chapter 3: Kinetics of Electrode Reactions. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [66] Newman J, Balsara NP. *ELECTROCHEMICAL SYSTEMS*. 4th ed. Wiley; 2021.
- [67] Sanchez C, Leiva E. Outer sphere reactions. In: Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA, Yokokawa H, editors. *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons; 2010.
- [68] Dickinson T, Angell DH. The kinetics of the ferrous/ferric and ferro/ferricyanide reactions at platinum and gold electrodes. *J Electroanal Chem* 1972;35.
- [69] Jeong J, Song H, Choi I. Electrochemical analysis on how structural and compositional modification of electrode affects power generation in reverse electrodialysis. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2021;38:170–8. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0690-3>.

- [70] Lee SY, Jeong YJ, Chae SR, Yeon KH, Lee Y, Kim CS, Jeong NJ, Park JS. Porous carbon-coated graphite electrodes for energy production from salinity gradient using reverse electrodialysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2016;91:34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.12.006>.
- [71] Arellano CAP, Martínez SS. Effects of pH on the degradation of aqueous ferricyanide by photolysis and photocatalysis under solar radiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2010;94:327–32. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.10.008>.
- [72] Scialdone O, Albanese A, D'Angelo A, Galia A, Guarisco C. Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10-50 cell pairs. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2013;704:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.001>.
- [73] Choi J, Oh Y, Chae S, Hong S. Membrane capacitive deionization-reverse electrodialysis hybrid system for improving energy efficiency of reverse osmosis seawater desalination. *Desalination* 2019;462:19–28. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.04.003>.
- [74] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water. *J Memb Sci* 2009;327:136–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.015>.
- [75] Bewer G, Debrodt H, Herbst H. Titanium for Electrochemical Processes. *Journal of Metals* 1982;34:37–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF03337977>.

CAPÍTULO 3

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE CAPTURA DE DATOS EN EL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA

3.1 INTRODUCCIÓN: CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA EN LA LITERATURA

En el proceso de electrodiálisis reversa (RED), una parte de la energía de gradiente salino (SGE) se convierte en electricidad cuando la unidad RED (dispositivo generador que integra a la pila de membranas y al sistema de electrodos) se conecta a una resistencia o carga externa (R_L), lo que permite que los electrones fluyan de ánodo a cátodo [1–5]. La máxima potencia de salida que este dispositivo puede generar para cubrir un servicio eléctrico o aplicación, depende de diferentes parámetros de proceso (parámetros de alimentación y parámetros de la unidad RED) los cuales tienen una gran influencia en los parámetros eléctricos del dispositivo, como la corriente de salida (I), el voltaje de salida (U), la densidad de potencia (P_d), el voltaje a circuito abierto experimental (OCV_{Pila}) y su resistencia interna (R_i) [1,2,6–9]. Estos parámetros, al igual que la máxima densidad de potencia global ($P_{d\ max}$), pueden determinarse a partir de las curvas de polarización y potencia (también denominadas curvas de desempeño del proceso), las cuales se obtienen al conectar diferentes valores de R_L a la unidad RED, desde la condición de voltaje a circuito abierto (OCV) hasta la condición de corriente a corto circuito (SCC) o un valor aproximado (una explicación detallada de lo anterior puede consultarse en la Sección 2.2 del Capítulo 2) [1,7,9]. En este sentido, distintos trabajos han reportado el uso de diferentes métodos y técnicas para la caracterización de la unidad de electrodiálisis reversa, los cuales en sí mismas pueden tener una influencia en el resultado obtenido. Algunos ejemplos se describen en la Tabla 3.1. En todos estos métodos, el propósito es determinar las curvas de polarización (las cuales pueden usarse para obtener el OCV_{Pila} y la R_i), las curvas de potencia (las cuales pueden usarse para definir la zona de operación de la unidad RED) y la máxima densidad de potencia que puede obtenerse del sistema bajo los parámetros de proceso establecidos.

Tabla 3.1. Métodos de caracterización para el proceso de RED reportados en la literatura.

Instrumentos empleados para la caracterización de la RED	Condiciones de captura de datos	Ref.
Reóstato Voltaje: Multímetro UNI-T (UT71D)) Corriente: Multímetro Fluke 45 Dual Display	Condición de OCV : 5 min Tiempo de estabilización para la captura de datos: 120 s	[10]
Reóstato Voltaje & Corriente: Multímetro Amprobe AM-520	Intervalo de resistencias: 0.5 – 100 Ω	[11]
Reóstato Voltaje: Data logger (LabVIEW™, National Instruments) Corriente: Amperímetro externo	Intervalo de resistencias: 0 – 22 Ω Condición de OCV : ~ 5 min 1 hora de operación desde OCV hasta $OCV/2$ Frecuencia de captura de datos: 1 Hz	[12]
Reóstato: Caja de resistencias de cinco décadas (COPRICO) Voltaje: Multímetro digital 3 ½ (Veleman, DVM760) Corriente: Multímetro digital 6 ½ (Agilent, 34422A)	OCV , R_i y $P_{d\ max}$ fueron determinados por medio de regresión lineal y correlación cuadrática	[13]
Potenciómetro / Galvanostato (HAB-151). Los datos se registraron usando un Data logger (midi LOGGER GL200, GRAPHTEC Co.)	Intervalo de corriente: De condición de OCV hasta condición de SCC Velocidad de barrido: 0.4 mA·s ⁻¹	[14]

Continuación Tabla 3.1

Potenciómetro / Galvanostato (Ivium Technologies) en modo galvanostato	Intervalo de corriente: De condición de <i>OCV</i> hasta condición de <i>SCC</i> Velocidad de barrido: $2 \text{ mA} \cdot \text{s}^{-1}$	[15]
Potenciómetro / Galvanostato (Metrohm) Autolab PGSTAT302N equipado con un módulo FRA	Intervalo de densidad de corriente: $0 - 40 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ Número de pasos de corriente: 17 Tiempo por paso: 40 s	[16]
Potenciómetro / Galvanostato (Ivium Technologies) usando un método cronopotenciometrónico	Intervalo de densidad de corriente: $0 - 40 \text{ A m}^{-2}$ Número de pasos de corriente: 20 Tiempo por paso: 30 s	[17]
Carga electrónica en modo CC (Chroma Systems Solutions 63103A)	Condición de <i>OCV</i> : $\sim 5 \text{ min}$ Intervalo de corriente: $0 - 1 \text{ A}$ Paso de corriente: 0.025 A Los valores fueron registrados hasta que el sistema alcanzo el estado estacionario	[2]
Carga electrónica en modo CC (Chroma Systems Solutions 63103A)	Intervalo de corriente: $0 - 1 \text{ A}$ Los valores fueron registrados hasta que el sistema alcanzo el estado estacionario	[18]
Carga electrónica en modo CC (Chroma Systems Solutions 63103A)	Los valores fueron registrados hasta que el sistema alcanzo el estado estacionario	[19]
Carga electrónica en modo CC (Chroma Systems Solutions 63103A)	Condición de <i>OCV</i> : $\sim 5 \text{ min}$ Paso de corriente: 0.025 A Los valores fueron registrados hasta que el sistema alcanzo el estado estacionario	[8]
Carga electrónica (PLZ 164 W, Kikusui electronics corp.) en modo I – V y modo CC	Intervalo de corriente: De condición de <i>OCV</i> hasta condición de <i>SCC</i> Modo I – V, Velocidad de barrido: 8.1 mA s^{-1} Modo CC, Número de pasos de corriente: 7, Tiempo por paso: 40 min	[20]

En algunos trabajos, un reóstato con múltiples valores fijos de resistencia eléctrica es conectado a la unidad RED. Luego, el sistema opera a cada valor de resistencia durante una condición de tiempo definida y los valores resultantes de I y U son registrados, ya sea usando un multímetro externo, o bien mediante un data logger para captura de datos [10–13]. Aunque este método es la forma más simple y económica para caracterizar un dispositivo de RED, no hay manera de controlar o limitar el voltaje y la corriente que la carga consume. La resolución de las curvas de polarización y potencia depende del número de resistencias empleadas, así como de si sus valores son adecuados para la capacidad de suministro energético de la unidad RED, el cual depende a su vez de su resistencia interna y la fuerza electromotriz (FEM) disponible. En otras palabras, si los parámetros de alimentación o de la unidad RED cambian, los valores de R_L seleccionados podrían ya no ser adecuados para las nuevas condiciones experimentales. En este sentido, realizar las modificaciones correspondientes en el reóstato para cumplir el intervalo requerido para la prueba, es una tarea que consume tiempo y que requiere de un amplio intervalo de resistencias. Avci et al. [13] usaron múltiples valores de resistencias fijas para la caracterización del proceso de RED, empleando un método de regresión lineal para determinar OCV_{Pila} y también R_i a partir de las curvas de polarización. Sin embargo, debido a los valores de resistencia empleados, solo una porción pequeña de la curva de potencia fue determinada experimentalmente y para estimar el resto (y el valor correspondiente de $P_{d\ max}$), utilizaron una correlación cuadrática a partir de los

valores experimentales que obtuvieron. Aunque este método es una aproximación válida, la $P_{d\max}$ así obtenida representa un resultado poco preciso debido a los limitados puntos experimentales que son usados para obtener la correlación, así como a la incertidumbre asociada a cada uno de ellos.

Otros autores han reportado el uso de un potenciómetro/galvanómetro para realizar un barrido de corriente, desde la condición de *OCV* hasta la condición de *SCC* a una velocidad de barrido definida (en $\text{mA}\cdot\text{s}^{-1}$), midiendo los valores correspondientes de voltaje [14,15]. Asimismo, el potenciómetro/galvanómetro se ha usado también con métodos cronoamperométricos, en donde un intervalo de demanda de corriente es establecido y dividido en diferentes pasos, con una condición de tiempo específica por paso, logrando de esta manera evaluar el voltaje de salida a cada paso de demanda de corriente [16,17]. El uso de este equipo representa un método más preciso y permite obtener curvas de polarización y potencia de alta resolución, ya que todo el intervalo de la relación U vs. I (desde la condición de *OCV* hasta el *SCC*) puede capturarse a las mismas condiciones en cada experimento. No obstante, el costo de estos dispositivos es considerablemente mayor que el de un reóstato, ya que normalmente son empleados en el campo de la electroquímica para realizar diversas pruebas y técnicas, además de la caracterización de dispositivos de suministro de energía [21].

Por otra parte, en otros estudios una técnica similar se ha llevado a cabo usando una carga electrónica de corriente directa (CD), la cual es un instrumento programable y diseñado para caracterizar dispositivos de suministro de energía de CD al emular múltiples perfiles de carga, ofreciendo una alta flexibilidad para adaptarse a cambios en las condiciones experimentales del proceso. Normalmente, las cargas electrónicas tienen diferentes modos de operación, donde los más comunes son la condición de corriente constante (modo CC), la condición de voltaje constante (modo CV), la condición de resistencia constante (modo CR) y la condición de potencia constante (modo CP) [22]. Para la caracterización de la RED, los modos de operación más relevantes reportados en la literatura son el modo CC, en el cual se fija una demanda de corriente y se mantiene constante hasta que un nuevo valor es requerido, y también la condición de corriente en cambio (modo I – V), donde la demanda de corriente es gradualmente incrementada a una velocidad de barrido definida, de forma similar a un potenciómetro/galvanómetro [2,8,18–20].

Mientras que el potenciómetro/galvanómetro y la carga electrónica pueden programarse para establecer las condiciones de captura y recopilación de datos en cada experimento, para hacer lo mismo los métodos de resistencias fijas requieren de un software apropiado, el cual no siempre está reportado en la literatura y normalmente esta tarea se lleva a cabo manualmente por el operador usando un multímetro digital, incrementando así la incertidumbre relacionada a errores humanos aleatorios en los resultados. En la caracterización de dispositivos de RED mediante la carga electrónica de CD, al utilizar el modo CC los resultados obtenidos son representativos de una operación de larga duración en régimen estacionario, lo cual es relevante para pruebas “bench scale” y planta piloto, mientras que el modo I – V es normalmente usado para una caracterización a escala laboratorio, donde varios parámetros de proceso son usualmente comparados sin considerar una condición de equilibrio [20]. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 3.1, hasta ahora no hay un consenso directo o indirecto en la metodología usada para la caracterización del proceso de RED. Lo anterior puede causar un grado de incertidumbre relacionada al método de caracterización, incluso si los experimentos se realizan bajo los mismos parámetros de proceso, lo cual hace más difícil realizar una comparación objetiva de los resultados obtenidos entre diferentes grupos.

Por lo anterior, este capítulo analiza la influencia de las condiciones de captura de datos en un proceso de RED a escala laboratorio, a través de un módulo de carga electrónica de corriente directa (MOCECD). El MOCECD funciona como un sistema actuador/captura de datos y permite reducir los errores humanos en la caracterización del proceso, en comparación a los métodos convencionales de resistencias eléctricas fijas. A su vez, este sistema representa una alternativa de bajo costo al uso de dispositivos de caracterización disponibles en el mercado, como un potenciómetro/galvanómetro o una carga electrónica comercial. El número total de pasos para la captura de datos (NS) y el número de mediciones por paso (ρ), son los parámetros de la configuración de captura de datos (DCS) que fueron modificados para comparar su influencia en la repetibilidad e incertidumbre de los parámetros eléctricos de salida. El método propuesto tiene como propósito ofrecer una herramienta rápida y confiable para el análisis del proceso de RED, que puede utilizarse a condiciones de escala laboratorio, así como ser optimizado y escalado para experimentos a régimen estacionario.

3.2 METODOLOGÍA

3.2.1 DISEÑO DE LA UNIDAD DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA

Se diseñó y construyó una unidad de RED prototipo, basada en esquemas y diagramas disponibles en la literatura [23,24], usando Nylamid M como material base en la manufactura de los platos terminales. Una imagen del prototipo desarrollado (RU1) se presenta en la Figura S1 del Anexo A1. La Figura S1A muestra a los platos terminales y el diseño de espaciador utilizado, mientras que la Figura S1B corresponde a una imagen del prototipo antes de su ensamble. La pila se ensambló con cinco celdas y los parámetros de la unidad RED usados para los experimentos se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de la unidad RED utilizados en la experimentación.

Parámetros de la unidad RED (RU1)	
Área efectiva por celda	0.0049 m ²
Área efectiva de la pila	0.0245 m ²
Número de celdas (N)	5
Espesor del espaciador (δ)	255 μm
CEM (membrana externa)	Nafion® 324 (Dupont)
CEM (pila)	Fuji Type 10 CEM (Fujifilm)
AEM (pila)	Fuji Type 10 AEM (Fujifilm)
Material de electrodo	Malla Pt/Ti
Torque aplicado	2.5 N·m

El área efectiva por celda fue de 0.0049 m². La distancia intermembrana se definió por la junta de silicona con un espaciador tipo malla de PES del mismo espesor ($\delta = 255 \mu\text{m}$). En cuanto a las membranas de intercambio iónico (IEM), se utilizaron membranas Fuji Type 10 (Fujifilm Manufacturing Europe BV, Países Bajos) como membranas de intercambio catiónico (CEM) y de intercambio aniónico (AEM) en la pila, mientras que la membrana Nafion® 324 (Dupont, EUA) se usó como CEM externa para reducir la permeación de la solución de electrodos (ERS) desde el compartimento de electrodos hacia la pila, de acuerdo con Scialdone et al. [25]. Las propiedades de las IEM usadas en la pila se reportan en la Tabla S1.

Como solución de electrodos (ERS) para llevar a cabo el proceso redox, se utilizó K₄[Fe(CN)₆] 0.05 M, K₃[Fe(CN)₆] 0.05 M (Aldrich, pureza > 99 %) y NaCl 0.25 M (Fermont, México. Composición > 99.5 %) como electrolito soporte en agua desionizada (Fermont, México).

Conductancia específica: $1.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Se determinó un pH de 7.22 en la ERS usando un pHmetro PC45 (Conductronic, México). Como material de electrodo se utilizó malla de Titanio recubierta de Platino (malla Pt/Ti) (Fuelcellstore, EUA). Los electrodos se prepararon pegando la malla Pt/Ti con una barra de Ti de $\frac{1}{4}$ (usada como conector), mediante una resina epoxy conductora SG – 3100 S (MG Chemicals, Canadá). Una vez que se aplicó la resina conductora, los electrodos fueron calentados hasta 65°C por 3 h en un horno (Mermet, Alemania) y luego enfriados a temperatura ambiente. Enseguida, el área expuesta de la unión fue cubierta por una resina epoxy no conductora para encapsularla. Esto tuvo el propósito de aislar y proteger la unión de la corrosión. La Figura S2 del Anexo A1 muestra una imagen de los electrodos de fabricación propia antes de su uso. Los electrodos fueron ensamblados a los platos terminales y sellados con una solución de acrilonitrilo – butadieno – estireno (ABS).

3.2.2 MÓDULO DE CARGA ELECTRÓNICA DE CORRIENTE DIRECTA PARA SISTEMAS DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA

En este trabajo se diseñó e integró un módulo de carga electrónica de corriente directa (MOCECD) para aplicaciones de RED (una imagen del MOCECD se muestra en la Figura S3 del Anexo A1). El MOCECD es un dispositivo emulador de demanda de corriente y sistema de adquisición de datos diseñado para caracterizar prototipos de electrodiálisis reversa y sistemas de generación de energía de hasta 0.5 A. Se compone de tres partes: un módulo de comunicación, un módulo de adquisición de datos y acondicionamiento de la señal y un módulo de potencia. Estos componentes en conjunto tienen como propósito producir una señal de voltaje que activa el circuito de potencia, el cual impone una carga (o resistencia) a un dispositivo de suministro de energía externo, para determinar el voltaje y la corriente generados por éste. El módulo de comunicación comunica al MOCECD y el usuario a través de una interfaz en MATLAB®, desarrollada para su control y captura de datos, como se representa en la Figura 3.1.

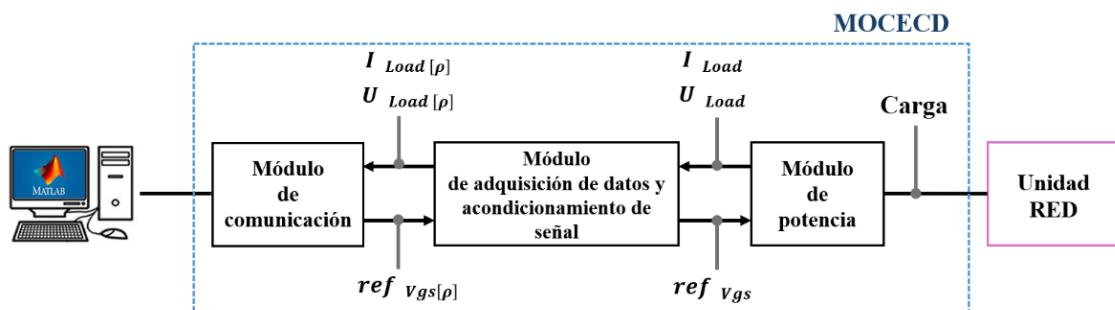


Figura 3.1. Diagrama esquemático del MOCECD.

El módulo de potencia está basado en un transistor de efecto campo metal-óxido-semiconductor (MOSFET) de canal N polarizado directamente, el cual fue configurado para operar en su región óhmica y de esa forma obtener I_{Load} y U_{Load} (que representan las señales de corriente y voltaje de salida generados por el dispositivo de suministro de energía en su forma analógica). El MOSFET tiene tres terminales: fuente (s), drenado (d) y puerta (g). La terminal g controla la activación del transistor, la terminal d está conectada a la terminal positiva del dispositivo de generación de energía, y la terminal s está conectada en serie a un sensor de corriente, conformado por una resistencia shunt de 0.01Ω , conectada a la terminal negativa del dispositivo de suministro de energía. Esto se representa en la Figura 3.2A. En términos generales, el MOSFET tiene tres modos de operación los cuales se describen en la Figura 3.2B y se detallan a continuación.

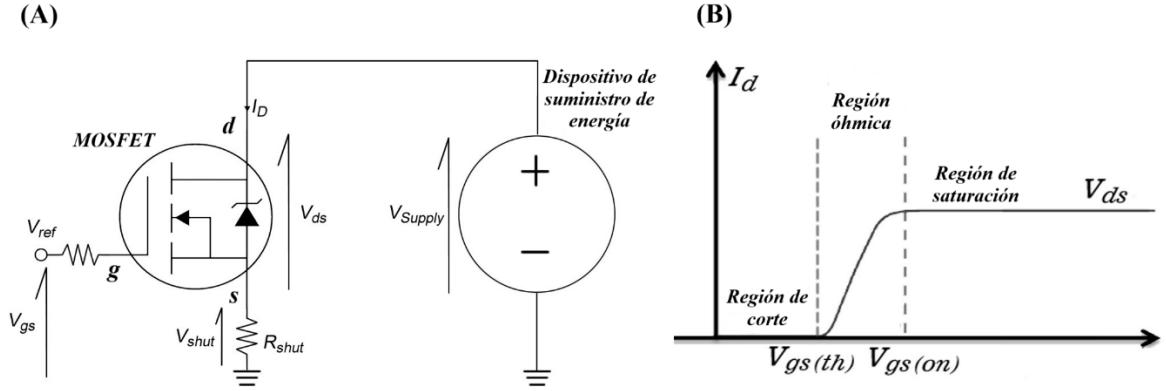


Figura 3.2. (A) Diagrama esquemático del circuito en el MOSFET y (B) Regiones operativas y la respuesta de demanda de corriente del MOSFET de acuerdo con el voltaje V_{gs} .

Región de corte: En este modo no hay continuidad de corriente, la diferencia de voltaje entre las terminales d y s (V_{ds}) tiene un valor máximo (condición de OCV) y la diferencia de voltaje entre las terminales g y s (V_{gs}) es menor o igual a cero.

Región óhmica: En esta región, el MOSFET trabaja como una resistencia variable no lineal (cuyo valor es una función del V_{gs} aplicado) y permite a los electrones fluir para obtener una corriente drenada (I_D). Esta región está delimitada físicamente por dos voltajes, el primero es un valor de voltaje umbral en la terminal g ($V_{gs(th)}$), el cual es el voltaje mínimo requerido para que el flujo de electrones ocurra, y el segundo es un voltaje de saturación en la terminal g ($V_{gs(on)}$). Conforme la I_D incrementa, la resistencia del transistor disminuye al igual que el voltaje V_{ds} . Por el contrario, si la I_D disminuye la resistencia interna del transistor aumenta, incrementando el voltaje V_{ds} en las terminales del transistor.

Región de saturación: A esta condición $V_{gs} > (V_{gs(on)})$, por lo que el MOSFET sobrepasa la región de operación óhmica y, mientras que la I_D permanece constante, su valor ya no depende del voltaje V_{gs} aplicado. El sistema opera al máximo valor de corriente permitido por el transistor, donde V_{ds} es teóricamente cercano a 0V (condición de SCC).

Los parámetros $V_{gs(th)}$ y $V_{gs(on)}$ son proporcionados por el fabricante del transistor y son característicos del modelo de MOSFET empleado (IRFZ44N en nuestros experimentos). Estos pueden consultarse en la Tabla S2. El coeficiente de transconductancia del MOSFET se calculó para determinar la relación entre V_{gs} , que representa el voltaje suministrado al MOSFET, y la I_d demandada al dispositivo de suministro de energía, en este caso la unidad RED. Así, una región de operación del MOCECD puede estimarse al establecer un intervalo de V_{gs} entre $V_{gs(th)}$ y $V_{gs(on)}$.

La I_D demandada puede dividirse en un número de pasos totales para la captura de datos (NS), de acuerdo con el número de puntos experimentales requeridos para la caracterización. Para asegurar la estabilización de I_{Load} y U_{Load} durante la transición de los pasos de corriente, un ciclo de control por paso se incorporó para fijar un número de repeticiones a esta condición, el cual se denomina número de mediciones por paso (ρ), con el propósito de obtener un valor promedio a la condición de paso correspondiente en la captura de datos.

Por su parte, el módulo de adquisición de datos y acondicionamiento de la señal está integrado por un circuito acoplado entre la terminal g y un convertidor digital – analógico de 12 bits (DAC),

el cual puede generar pasos de voltaje desde 1.22×10^{-3} V hasta 1.5 V para producir V_{gs} y energizar el MOSFET, mientras que el módulo de comunicación está compuesto por un ATmega2560 para generar el voltaje de referencia ($ref_{V_{gs/pj}}$), a través de una comunicación I2C con el convertidor analógico-digital (ADC), con el fin de obtener la respuesta de corriente – voltaje del dispositivo de suministro de energía en su forma digital ($I_{Load\ [pj]}$ y $U_{Load\ [pj]}$). Así, el MOCECD puede obtener el voltaje de salida de la unidad RED a una condición de demanda de corriente, dividiendo el intervalo de demanda en varios pasos, mediciones por paso y operando como un sistema en modo CC.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA

La Figura 3.3 muestra una representación esquemática del proceso de RED a escala laboratorio. Se usaron tres soluciones de trabajo: soluciones de alta concentración (HC) y baja concentración (LC) como aguas de alimentación y la solución de electrodos (ERS). Las aguas de alimentación fluyen de manera continua a través de la pila de membranas, mientras que la ERS se recircula entre los compartimentos de electrodos (en los platos terminales) y un contenedor oscuro para aislarla de la luz.

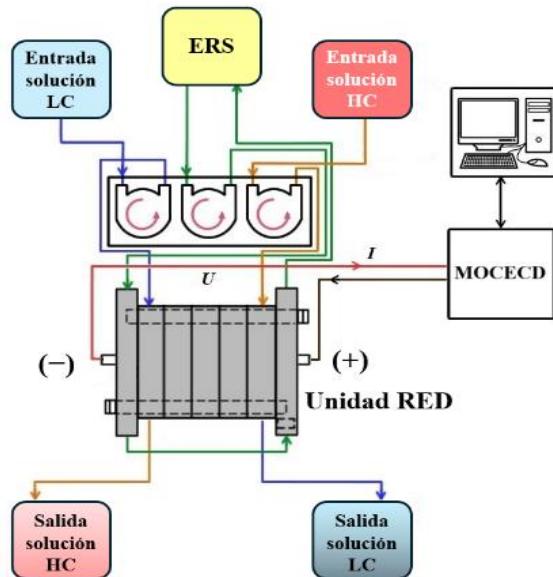


Figura 3.3. Diagrama esquemático del proceso de RED a escala laboratorio.

Todas las soluciones de trabajo fueron alimentadas utilizando una bomba peristáltica Masterflex L/S (Cole Parmer, EUA), equipada con dos cabezales de bomba en el mismo rotor. Las soluciones de HC y LC se alimentaron a través de un cabezal de doble canal, por lo que el flujo volumétrico de cada corriente fue el mismo, mientras que la ERS se alimentó a través de un cabezal de un solo canal. La Figura S4 del Anexo A1 muestra una imagen del módulo de pruebas de RED, donde los tres principales componentes son indicados: la unidad RED, las soluciones de trabajo y el MOCECD. Los parámetros de alimentación se muestran en la Tabla 3.3.

En todos los experimentos se usaron soluciones de NaCl (Fermont, México. Composición > 99.5 %). Las concentraciones utilizadas representan un escenario de agua de río sintética (0.0171 M) y agua de mar sintética (0.5133 M) [26]. Todas las soluciones se prepararon empleando agua desionizada (Fermont, México. Conductancia específica: $1.8 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Para el control de temperatura, se utilizó una placa calefactora con agitación magnética C – MAG HS7 (IKA, Alemania) y un termómetro de vidrio.

Tabla 3.3. Parámetros de alimentación utilizados en la experimentación.

Parámetros de alimentación	
Solución de alta concentración (HC)	NaCl 0.5133 M
Solución de baja concentración (LC)	NaCl 0.0171 M
Solución de electrodos (ERS)	K ₄ [Fe(CN) ₆] 0.05 M, K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.05 M y NaCl 0.25 M como electrolito soporte
Temperatura (<i>T</i>)	298 K
Velocidad de flujo lineal (<i>v</i>)	1.0 cm s ⁻¹ (46 mL min ⁻¹)

La unidad RED se conectó al MOCECD a través de un adaptador DB9 con pinzas de cocodrilo. La captura de los datos se llevó a cabo a una frecuencia de 0.5 Hz, equivalente a 2 s por medición. Con el fin de evaluar las diferencias en la configuración de captura de datos, los experimentos fueron realizados en la región óhmica del MOSFET. La corriente de salida resultante se dividió en un número de pasos (*NS*) de 10, 50 y 100, con un número de mediciones por paso (*ρ*) de 10 o 20 (según el caso). Para todos los experimentos, se utilizó una temperatura de 298 K y la bomba se calibró para operar a una velocidad de flujo lineal de 1.0 cm·s⁻¹, para las soluciones de HC y LC. Además, el sistema se operó por diez minutos a condiciones de *OCV* hasta que la señal de voltaje fue completamente estable. Despues de eso, la captura de datos se llevó a cabo y los datos sin procesar de corriente y voltaje de salida fueron registrados para su procesamiento y graficado. Los experimentos se realizaron por triplicado para cada configuración de captura de datos descrita.

3.2.4 PROCESAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

Los datos capturados sin procesar fueron analizados considerando el número total de pasos para la captura de datos (*NS*) y el número de mediciones por paso (*ρ*), seleccionados en la configuración de captura de datos (DCS). Para cada paso, se calculó un valor promedio de corriente y de voltaje a partir de los datos sin procesar correspondientes, de acuerdo con el *ρ* seleccionado, según se describe en la Ecuación (3.1):

$$M_s = \frac{\sum_{i=1}^{\rho} M_i}{\rho} \quad (3.1)$$

Donde *M_i* se refiere a las mediciones sin procesar obtenidas utilizando el MOCECD (es decir *I_{Load}*_{|ρ} y *U_{Load}*_{|ρ}) y *M_s* al valor promedio de las mediciones por paso (los cuales pueden ser corriente o voltaje de salida). Posteriormente, a partir de *M_s* y *ρ*, se determinó el porcentaje de desviación estándar por paso (%DS) mediante la Ecuación (3.2), con el fin de evaluar la repetibilidad de las mediciones que conforman cada paso:

$$\%DS_i = \left(\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{\rho} (M_i - M_s)^2}{\rho - 1}} \right) \div M_s \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Para estimar la repetibilidad de las mediciones por paso, dentro de la región operativa de la unidad RED, se consideró un porcentaje general de desviación estándar por paso (%GDS), el cual consiste en un promedio de los valores individuales de %DS dentro de un intervalo de corriente de salida seleccionado, como se muestra en la Ecuación (3.3):

$$\%GDS = \frac{\sum_{i=1}^S (\%DS)_i}{S} \quad (3.3)$$

Donde S es el número de pasos considerados para el análisis y cuyo valor depende de la DCS seleccionada y de las curvas de polarización y potencia resultantes. Los valores de S se describen en la sección 3.3 para cada conjunto de experimentos. Después de esto, el porcentaje general promedio de la desviación estándar por paso ($\%AGDS$) se obtuvo de acuerdo con la Ecuación (3.4), donde E es el número de experimentos ejecutados a una DCS definida. Este parámetro se utilizó para evaluar la repetibilidad general de los pasos de salida, obtenidos en diferentes experimentos no consecutivos.

$$\%AGDS = \frac{\sum_{i=1}^E (\%GDS)_i}{E} \quad (3.4)$$

El promedio de las mediciones por paso, obtenidas a partir de la Ecuación (3.1), representan la corriente y el voltaje de salida resultante en cada paso, los cuales se usaron para obtener los valores correspondientes de densidad de potencia, utilizando las Ecuaciones (2.17) y (2.18) del Capítulo 2. Después de esto, un paso de salida promedio (AOS) fue calculado, así como su propia desviación estándar ($DAOS$), por medio de la Ecuación (3.5) y (3.6) respectivamente:

$$AOS = \frac{\sum_{n=1}^E M_n}{E} \quad (3.5)$$

$$DAOS = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^E (M_n - AOS)^2}{E - 1}} \quad (3.6)$$

Donde M_n son los valores de salida por paso y pueden referirse a I , U o P_d , mientras que E es el número de experimentos realizados. Los valores de AOS fueron usados para graficar las curvas de polarización y potencia, correspondientes a cada DCS evaluada. Por su parte, la $DAOS$ fue usada para evaluar la repetibilidad del AOS en todos los experimentos realizados y está expresada en términos de barras de error dentro de las curvas de desempeño. El valor de la $DAOS$ también se obtuvo en términos de porcentaje ($\%DAOS$), respecto al AOS correspondiente, y se determinó un porcentaje general de desviación estándar para pasos de salida promedio ($\%GDAOS$), de acuerdo con la Ecuación (3.7):

$$\%GDAOS = \frac{\sum_{i=1}^S (\%DAOS)_i}{S} \quad (3.7)$$

Donde S es el número de pasos considerados para el análisis, seleccionado en la Ecuación (3.3), basados en el intervalo de corriente de salida obtenida. Este parámetro se utilizó para evaluar la repetibilidad de los resultados en las curvas de desempeño dentro de la región operativa de la unidad RED.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 EVALUACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN DE CAPTURA DE DATOS

Los datos de corriente y voltaje de salida sin procesar, obtenidos con la RU1 bajo los parámetros de proceso especificados en las Tabla 3.2 y 3.3, fueron capturados con la interfaz de MATLAB®

y luego exportados, procesados y graficados para evaluar la influencia de la DCS en la precisión de los parámetros eléctricos. La Tabla 3.4 describe las DCS estudiadas y comparadas.

Tabla 3.4. Configuraciones de captura de datos utilizadas en los experimentos de RED.

Configuración de captura de datos (DCS)		Pasos considerados para el análisis (S)
Número de Pasos (NS)	Número de mediciones por paso (ρ)	
10	10	4
10	20	
50	10	15
50	20	
100	10	30
100	20	

El MOCECD operó únicamente en la región óhmica del MOSFET. La Figura 3.4 muestra las mediciones que conforman los pasos considerados para el análisis (S), de un experimento representativo para cada DCS, en un intervalo de corriente de salida de aproximadamente 0.007 – 0.06 A. Para una mejor visualización, los datos experimentales sin procesar están agrupados en diferentes colores, según el paso de corriente y voltaje correspondiente. Para cada DCS se presentan dos gráficos: en el lado izquierdo se muestra los valores sin procesar de corriente vs. número de mediciones, mientras que el lado derecho muestra los valores sin procesar de voltaje vs. número de mediciones. Como puede observarse, los pasos resultantes están delimitados por el ρ seleccionado, y en cada caso existe una medición de transición entre pasos consecutivos. Para evaluar la influencia de la DCS en la repetibilidad de las mediciones de corriente y voltaje de salida sin procesar, se calculó el %DS para cada paso de corriente y voltaje en un intervalo aproximado de 0.007–0.06 A.

Posteriormente, se determinó el %GDS en este intervalo de corriente para cada conjunto de resultados y después el %AGDS resultante de tres experimentos ($E = 3$), de acuerdo con las Ecuaciones (3.3) y (3.4) respectivamente. Estos resultados son presentados en la Tabla 3.5. De acuerdo con estos, el %AGDS disminuyó cuando se seleccionó un $\rho = 20$ respecto al valor obtenido con $\rho = 10$, al igual que cuando se utilizó un mayor NS (10, 50 o 100 pasos). Esto se atribuyó al tiempo requerido por la unidad RED para alcanzar la estabilidad de su FEM en cada paso, por lo que, a medida que ρ aumenta, la incertidumbre de los pasos de salida obtenidos disminuye ya que el sistema tiene más tiempo para alcanzar el equilibrio, incrementando la precisión de los resultados. De igual forma, al emplear un mayor número de pasos, la transición entre un paso y el siguiente es más corta, permitiendo que la unidad RED alcance condiciones de estabilidad en un menor tiempo.

Con el fin de visualizar y realizar un análisis comparativo de los parámetros eléctricos en cada DCS, se utilizaron los valores de salida resultantes por paso, obtenidos mediante la Ecuación (3.1), para determinar los pasos de salida promedio a partir de los resultados de tres experimentos ($E = 3$) empleando para ello la Ecuación (3.5). Los valores de AOS calculados se utilizaron para construir las curvas de polarización y potencia a cada DCS, las cuales se presentan en la Figura 3.5. Para evaluar la repetibilidad individual de cada paso de salida promedio, se calculó la $DAOS$ correspondiente de acuerdo con la Ecuación (3.6), para cada paso promedio graficado en cada DCS. Estos valores se representan mediante barras de error en la Figura 3.5.

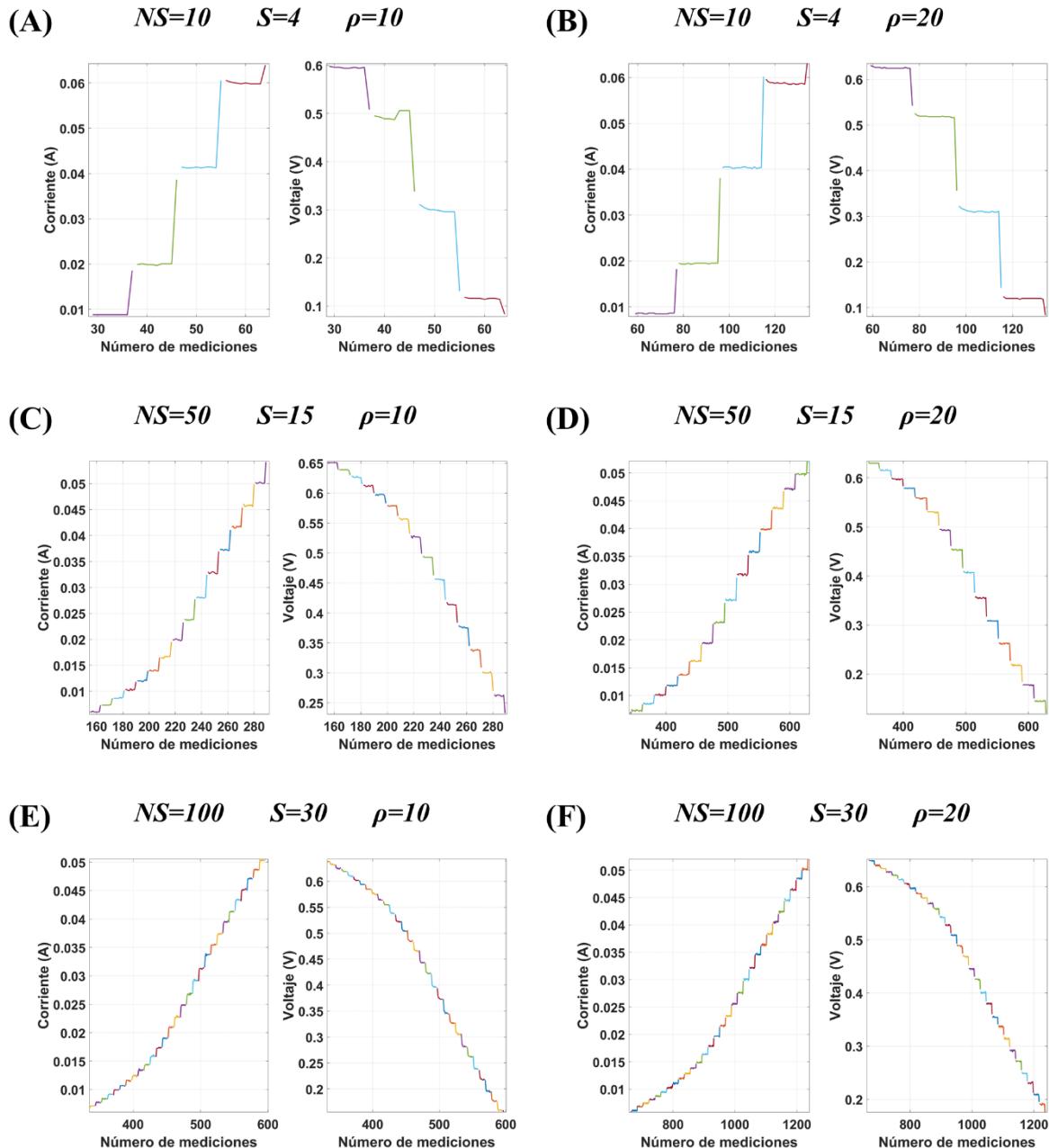


Figura 3.4. Datos obtenidos sin procesar de corriente (recuadro izquierdo) y voltaje (recuadro derecho) vs. Número de mediciones, en un intervalo de corriente de 0.007 – 0.06 A, a diferentes DCS: (A) $NS = 10$, $\rho = 10$; (B) $NS = 10$, $\rho = 20$; (C) $NS = 50$, $\rho = 10$; (D) $NS = 50$, $\rho = 20$, (E) $NS = 100$, $\rho = 10$ y (F) $NS = 100$, $\rho = 20$. Los datos están agrupados en diferentes colores, de acuerdo con el paso de corriente y voltaje de salida correspondiente.

Tabla 3.5. Porcentaje general promedio de la desviación estándar por paso (%AGDS), obtenida para pasos de corriente y voltaje a cada DCS.

%AGDS	$NS = 10$ $\rho = 10$	$NS = 10$ $\rho = 20$	$NS = 50$ $\rho = 10$	$NS = 50$ $\rho = 20$	$NS = 100$ $\rho = 10$	$NS = 100$ $\rho = 20$
Corriente	13.38	9.97	4.83	3.07	2.20	1.50
Voltaje	9.08	5.90	1.88	1.70	1.30	1.01

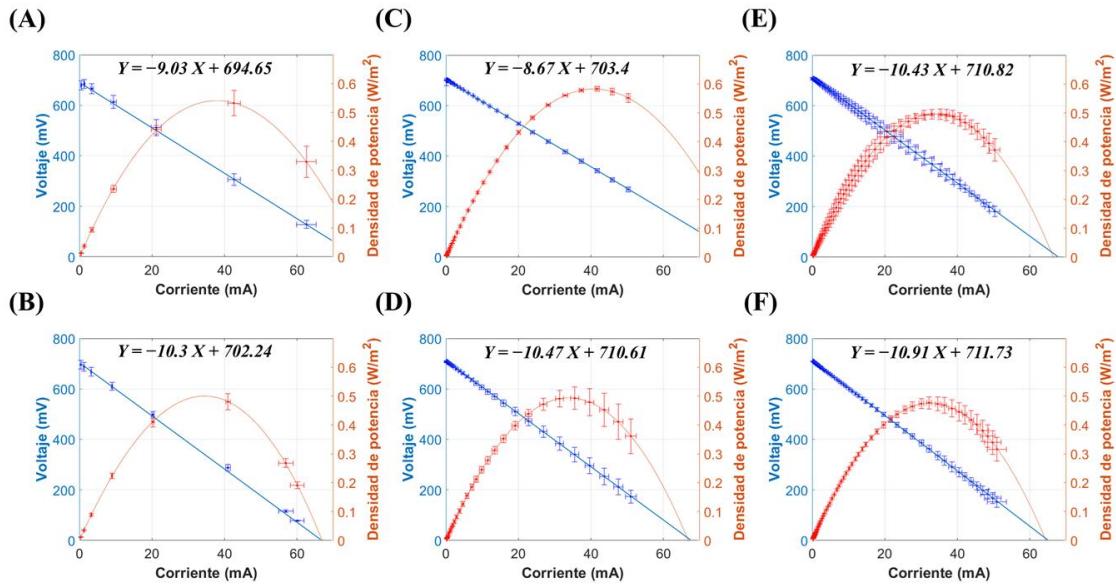


Figura 3.5. Curvas de polarización (color azul, izquierda) y curvas de potencia (color rojo, derecha) construidas a partir de los pasos de salida promedio (AOS), a diferentes DCS: (A) $NS = 10, \rho = 10$; (B) $NS = 10, \rho = 20$; (C) $NS = 50, \rho = 10$; (D) $NS = 50, \rho = 20$, (E) $NS = 100, \rho = 10$ y (F) $NS = 100, \rho = 20$.

Para determinar OCV_{Pila} y R_i de la unidad RED, se realizó un análisis por regresión lineal de las curvas de polarización, de acuerdo con la Ecuación (2.16) del Capítulo 2. La regresión lineal obtenida, así como la ecuación de primer orden correspondiente, se incluye en cada figura. De acuerdo con los resultados, considerando todas las DCS, se obtuvo un OCV_{Pila} entre 694 – 711 mV, así como una R_i entre 8.6 – 10.9 Ω. En cuanto a la $P_{d max}$, los resultados estuvieron entre 0.47 – 0.58 W·m⁻². El voltaje a circuito abierto teórico se determinó mediante la ecuación de Nernst, a partir del cual se pudo estimar la permselectividad promedio (α_A), utilizando las Ecuaciones (2.7) y (2.10) del Capítulo 2. A su vez, se determinó el %GDAOS para el conjunto de valores de salida promedio de I , U y P_d en un intervalo de 0.007 – 0.06 A, utilizando la Ecuación (3.7). Estos resultados, al igual que el resto de los parámetros eléctricos determinados, se encuentran en la Tabla 3.6. El intervalo de corriente de salida para el análisis se seleccionó en función de la corriente demandada a una condición de $P_{d max}$ (la cual estuvo en torno a 40 mA de acuerdo con las curvas de potencia en la Figura 3.5), haciendo más énfasis en los valores de corriente previos a $P_{d max}$ que en los posteriores. Esto se debió a que, desde una perspectiva técnica, para generar la misma potencia siempre resulta más conveniente operar la unidad RED a corrientes bajas que a corrientes altas, ya que el sistema es más estable y los valores de desviación son menores.

Tabla 3.6. Parámetros eléctricos y porcentaje general de desviación estándar de los pasos de salida promedio (%GDAOS).

Parámetros eléctricos de salida	$NS = 10$	$NS = 10$	$NS = 50$	$NS = 50$	$NS = 100$	$NS = 100$
	$\rho = 10$	$\rho = 20$	$\rho = 10$	$\rho = 20$	$\rho = 10$	$\rho = 20$
OCV_{Pila} (mV)	694.65	702.24	703.4	710.61	710.82	711.73
OCV_{Teo} (mV)	791.9					
$P_{d max}$ (W·m ⁻²)	0.5323	0.4806	0.5813	0.4928	0.4956	0.4766
R_i (Ω)	9.03	10.3	8.67	10.47	10.43	10.91

Continuación Tabla 3.6.

α_{Av} (%)	87.71	88.67	88.82	89.73	89.76	89.87
%GDAOS – I	5.78	2.17	1.62	4.63	10.46	2.08
%GDAOS – U	7.55	3.49	1.27	5.44	5.18	3.94
%GDAOS – P_d	8.38	5.02	1.26	7.10	8.60	4.63

Los resultados presentados en la Figura 3.5 y la Tabla 3.6, muestran que el incremento en el número de pasos mejoró significativamente la resolución de las curvas de polarización y potencia generadas, lo que facilita la determinación tanto de la zona de operación óptima como del valor de $P_{d\max}$. En este sentido, los resultados obtenidos con $NS = 100$ tienen la mejor resolución de la región operativa de la unidad RED. Esta mejora conlleva también a regresiones lineales más fiables ya que, al utilizar un mayor número de pasos para construir las curvas de desempeño, los parámetros calculados (OCV_{Pila} y R_i) son más representativos de las condiciones reales del sistema. Además, cuando el ρ se incrementó de 10 a 20 con $NS = 100$, la repetibilidad de los parámetros eléctricos resultantes aumentó notablemente, expresada tanto en el %AGDS como en el %GDAOS. Respecto a esto, el %AGDS más bajo de todas las DCS estudiadas se obtuvo con $NS = 100$ y $\rho = 20$, y en el caso de los pasos de salida promedio, el %GDAOS resultante fue inferior al 5% para I , U y P_d . En consecuencia, al considerar la repetibilidad, tanto de las mediciones que conforma cada paso de salida, como de los pasos de salida promedio, los datos obtenidos a esta configuración de captura de datos ($NS = 100$ y $\rho = 20$) representaron la aproximación más precisa y confiable de los parámetros eléctricos de la unidad RED, de entre todas las DCS estudiadas para la caracterización de RED a escala de laboratorio usando el modo CC.

Por otro lado, cuando se utilizó una DCS de $NS = 10$ y $\rho = 20$ la $P_{d\max}$ obtenida fue de 0.4806 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, mientras que con $NS = 50$ y $\rho = 20$ se alcanzó un valor de 0.4928 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, pese a que la resistencia interna obtenida fue menor en el primer caso (10.3Ω y 10.47Ω , respectivamente). Sin embargo, un análisis comparativo de las curvas de desempeño en la Figura 3.5 muestra que, para el primer caso ($NS = 10$, $\rho = 20$), la escasa resolución de la curva de potencia limita la identificación precisa de la zona de máxima generación de energía. Si bien el valor de $P_{d\max}$ registrado a esta configuración constituye el máximo observado entre los AOS resultantes, su posición a la derecha de la cresta en la curva de potencia (ajustada mediante regresión cuadrática), sugiere una posible subestimación del verdadero valor de $P_{d\max}$ bajo las condiciones operativas descritas. En el segundo caso ($NS = 50$ y $\rho = 20$), la zona de máxima generación de energía en la curva de potencia está mejor definida y el valor más alto registrado es una aproximación más representativa de la $P_{d\max}$ a esas condiciones. Sin embargo, como puede verse en las barras de error, la repetibilidad del AOS fue menor por lo que se esperaría una menor precisión de los valores obtenidos, respecto a los resultados con $NS = 100$.

Asimismo, el número de mediciones por paso seleccionado también debe ser considerado, ya que cuanto más grande sea ρ , el %DS disminuye a lo largo de la región operativa de la unidad RED. Esto se traduce en un %AGDS menor para los pasos de corriente y voltaje de salida, y representa una mayor precisión de los valores empleados para construir las curvas de polarización y potencia, así como del OCV_{Pila} y la R_i resultantes. En este sentido, aunque con $NS = 50$ y $\rho = 10$ se obtuvieron los valores más bajos de %GDAOS para I , U y P_d , a estas condiciones de DCS, el %AGDS de corriente y voltaje fue más alto que el obtenido utilizando NS o ρ mayores. Esto

sugiere una menor estabilización de los datos no procesados de corriente y voltaje de salida, lo que ocasiona una mayor incertidumbre en los pasos resultantes y una posible sobreestimación de la máxima densidad de potencia. Por ello, a medida que se aumentaron los valores de NS y ρ , se obtuvo un $\%AGDS$ más bajo, y tanto la R_i estimada como la P_{dmax} experimentaron menos cambios, como se muestra en los resultados de las Tablas 3.5 y 3.6 respectivamente.

A su vez, para todos los casos analizados, al aumentar los valores de ρ y NS se observó un incremento del OCV_{Pila} (y por consiguiente de α_{Av}), aproximándose más al OCV_{Teo} y a los valores de permselectividad especificados por el fabricante (Tabla S1). Esto se atribuye, por una parte, a que al aumentar el ρ la unidad RED dispone de más tiempo y mediciones por paso para estabilizar las señales de corriente y voltaje de salida, y por la otra, a que al incrementar el NS el sistema experimenta menores cambios en la demanda de corriente durante las transiciones entre pasos, mejorando su estabilidad y reduciendo la incertidumbre en los pasos de salida resultantes. De esta forma, la precisión de las curvas de polarización es mayor y los resultados calculados a partir de la regresión lineal (OCV_{Pila} y R_i) son más representativos de las condiciones reales del sistema. A pesar de lo anterior, el valor de permselectividad promedio obtenido ($\alpha_{Av} = 89.87\%$ con $NS = 100$ y $\rho = 20$) fue menor que los valores de permselectividades específicas proporcionados por el fabricante (reportados en la Tabla S1). Esto se atribuye a la naturaleza no comercial de los electrodos utilizados en los experimentos, los cuales fueron fabricados de manera interna. En este sentido, pese a que se seleccionó una malla Pt/Ti comercial como material base, el tipo de unión empleada entre esta y el conector de Ti (basada en una resina epoxi conductiva y un encapsulado con resina epoxi convencional), podría introducir una resistencia adicional significativa vinculada al sistema de electrodos. Lo anterior aumentaría la R_i de la unidad RED y la disipación de potencial eléctrico, reduciendo así el OCV_{Pila} y la α_{Av} obtenidas. Una forma de confirmar esta hipótesis sería incluir electrodos de referencia entre la pila de membranas y los electrodos de malla Pt/Ti, para determinar el OCV_{Pila} generado por las membranas sin considerar las pérdidas en los electrodos de trabajo, como se ha demostrado en la literatura [15,23].

Los resultados obtenidos sugieren que las condiciones de captura de datos tienen una influencia directa en los parámetros eléctricos determinados. Asimismo, aunque los resultados más precisos (de entre las DCS estudiadas) se obtuvieron con $NS = 100$ y $\rho = 20$, de acuerdo con la metodología empleada, es claro que al explorar más DCS la precisión de los resultados puede mejorarse. Por su parte, el módulo de carga electrónica de corriente directa desarrollado para este estudio puede adaptarse para dispositivos de RED a escala banco de pruebas o planta piloto, así como para otros sistemas de suministro de energía, como baterías de ion Li o celdas de combustible, considerando los siguientes requisitos: el módulo de potencia debe escalarse de acuerdo con el intervalo de demanda de corriente requerido por el nuevo sistema, teniendo en cuenta que necesitaría un sistema de disipación de potencia acorde a la nueva demanda, lo que implica añadir un subsistema de refrigeración forzado por aire o líquido. Otro aspecto por considerar es que, en el caso del módulo de adquisición y acondicionamiento de señal, la medición directa en la resistencia tipo shunt (Figura 3.2A) debería reemplazarse por una medición indirecta, como un sensor de efecto Hall, para aislar el sistema y proteger el circuito contra altos voltajes que pudieran obtenerse del sistema de suministro de energía.

3.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3

La influencia de las condiciones de captura de datos en los parámetros eléctricos de la electrodiálisis reversa (RED) se analizó empleando un módulo de carga electrónica de corriente

directa (MOCECD) diseñado y construido para este propósito, y operado en condiciones de demanda de corriente constante (modo CC). El MOCECD desarrollado representa una alternativa de bajo costo, respecto a los potencióstatos/galvanostatos y dispositivos de carga electrónica disponibles en el mercado, y cuyos parámetros pueden controlarse para optimizar la precisión de los datos obtenidos. Se evaluaron varias configuraciones de captura de datos (DCS) para la caracterización del proceso de RED a escala de laboratorio, utilizando un prototipo de unidad RED de fabricación propia (RU1), bajo los mismos parámetros de proceso en cada experimento. La metodología descrita en este estudio permite una evaluación sistemática de la repetibilidad de los resultados experimentales, representando una opción rápida y confiable para obtener una estimación más precisa de los parámetros eléctricos en el proceso de RED, bajo condiciones a escala laboratorio. En este sentido, se pueden explorar más DCS para realizar pruebas de larga duración bajo un régimen estacionario a escala de banco de pruebas o planta piloto. De acuerdo con los resultados, la precisión de los pasos de corriente y voltaje resultantes puede mejorarse aumentando el número total de pasos para la captura de datos (NS), ya que la repetibilidad de las mediciones dentro de cada paso aumenta debido a que el sistema experimenta menos cambios durante la transición de una condición de paso a otra. Además, al seleccionar un mayor NS , la resolución de las curvas de polarización y potencia obtenidas mejora. Esto permite una identificación más clara de la zona de máxima generación de energía en la curva de potencia, así como resultados más veraces y representativos obtenidos mediante regresión lineal, ya que las curvas de polarización resultantes se construyen a partir de un mayor número de pasos de salida promedio (AOS). Respecto al número de mediciones por paso (ρ), su incremento proporciona al sistema tiempo adicional para su estabilización y un mayor tamaño muestral para construir cada paso. Esto conlleva a una reducción en el error asociado a cada paso y, por ende, a un aumento en su precisión y en la precisión de los AOS . De todas las DCS evaluadas en este estudio, la combinación $NS = 100$ con $\rho = 20$ representó la configuración más precisa para la captura de datos (bajo las condiciones experimentales descritas), ya que el porcentaje general promedio de desviación estándar por paso (%AGDS), tanto para los pasos de corriente como de voltaje, fue el más bajo entre todas las DCS. Asimismo, el porcentaje general de desviación estándar para el paso de salida promedio (%GDAOS) fue menor al 5 %, para la corriente de salida (I), voltaje de salida (U) y densidad de potencia (P_d), obteniendo una alta repetibilidad de los parámetros eléctricos determinados dentro de la región operativa de la unidad RED. Los resultados obtenidos en este estudio sugieren que la precisión de los parámetros eléctricos puede optimizarse ajustando los parámetros en la DCS, de acuerdo con las especificaciones requeridas y la escala del dispositivo de RED a caracterizar. Respecto a esto último, considerando la influencia directa que tienen las condiciones de captura de datos en los resultados, puede ser conveniente proponer una metodología estandarizada y factible para la caracterización del proceso de electrodiálisis reversa, que permita una comparación más representativa de los resultados entre diferentes grupos de investigación.

NOMENCLATURA CAPÍTULO 3

Nomenclatura	Descripción	Unidades
AOS	Paso de salida promedio	$A, V \text{ o } W \cdot m^{-2}$
$DAOS$	Desviación estándar del paso de salida promedio	$A, V \text{ o } W \cdot m^{-2}$
E	Número de experimentos ejecutados	-
I	Corriente de salida	A
I_D	Corriente drenada teórica	A

M_i	Mediciones sin procesar	A o V
M_n	Valores de salida resultantes por paso	$A, V \text{ o } W \cdot m^{-2}$
M_s	Valores promedio resultantes a una condición de paso determinada	A o V
N	Número de celdas	-
NS	Número total de pasos para la captura de datos	-
OCV	Voltaje a circuito abierto	V
OCV_{Stack}	Voltaje a circuito abierto experimental de la pila	V
OCV_{Theo}	Voltaje a circuito abierto teórico de la pila	V
P_d	Densidad de potencia	$W \cdot m^{-2}$
$P_{d\max}$	Densidad de potencia máxima	$W \cdot m^{-2}$
R_i	Resistencia interna de la unidad RED	Ω
R_L	Resistencia externa o de la carga	Ω
S	Número de pasos considerados para el análisis	-
SCC	Corriente a corto circuito	A
U	Voltaje de salida	V
v	Velocidad de flujo lineal	$cm \cdot s^{-1}$
V_{ds}	Diferencia de voltaje entre las terminales d y s	V
V_{gs}	Diferencia de voltaje entre las terminales g y s	V
$V_{gs(on)}$	Voltaje de saturación en la terminal g	V
$V_{gs(th)}$	Voltaje umbral en la terminal g	V
α_{Av}	Permselectividad aparente o promedio	%
δ	Espesor del espaciador	μm
ρ	Número de mediciones por paso	-
$\%AGDS$	Porcentaje general promedio de la desviación estándar por paso	%
$\%DAOS$	Porcentaje de desviación estándar para pasos de salida promedio	%
$\%DS$	Porcentaje de desviación estándar por paso	%
$\%GDAOS$	Porcentaje general de desviación estándar para los pasos de salida promedio	%
$\%GDS$	Porcentaje general de la desviación estándar por paso	%

ABREVIACIONES CAPÍTULO 3

Abreviaciones	Descripción
ABS	Acrilonitrilo – Butadieno – Estireno
ADC	Convertidor Analógico – Digital
AEM	Membrana de intercambio aniónico
CEM	Membrana de intercambio catiónica
d	Terminal de drenado
DAC	Convertidor Digital – Analógico
MOCEDD	Módulo de carga electrónica de corriente directa
DCS	Configuración de captura de datos
FEM	Fuerza electromotriz
ERS	Solución de electrodos
g	Terminal Puerta
HC	Alta concentración
IEM	Membrana de intercambio iónico
LC	Baja concentración
MOSFET	Transistor de efecto de campo metal – óxido – semiconductor
Modo CC	Condición de corriente constante

Modo CP	Condición de potencia constante
Modo CR	Condición de resistencia constante
Modo CV	Condición de voltaje constante
Modo I – V	Condición de corriente variable
PES	Poliéster sulfona
Malla Pt/Ti	Malla de Ti recubierta de Pt
RED	Electrodialisis reversa
RU1	Unidad RED 1
<i>s</i>	Terminal fuente
SGE	Energía de gradiente salino

REFERENCIAS CAPÍTULO 3

- [1] Veerman J, Vermaas DA. Reverse electrodialysis. Sustainable Energy from Salinity Gradients, Elsevier; 2016, p. 77–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100312-1.00004-3>.
- [2] Ortiz-Imedio R, Gomez-Coma L, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions. Desalination 2019;457:8–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.005>.
- [3] Chae S, Kim H, Gi Hong J, Jang J, Higa M, Pishnamazi M, Choi JY, Chandula Walgama R, Bae C, Kim IS, Park JS. Clean power generation from salinity gradient using reverse electrodialysis technologies: Recent advances, bottlenecks, and future direction. Chemical Engineering Journal 2023;452. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139482>.
- [4] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems. J Appl Electrochem 2010;40:1461–74. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0124-8>.
- [5] Jang J, Kang Y, Han JH, Jang K, Kim CM, Kim IS. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes. Desalination 2020;491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114540>.
- [6] Tufa RA, Pawłowski S, Veerman J, Bouzek K, Fontananova E, di Profio G, Velizarov S, Goulão Crespo J, Nijmeijer K, Curcio E. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. Appl Energy 2018;225:290–331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.111>.
- [7] Mei Y, Tang CY. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. Desalination 2018;425:156–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.021>.
- [8] Ortiz-Martínez VM, Gómez-Coma L, Tristán C, Pérez G, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. A comprehensive study on the effects of operation variables on reverse electrodialysis performance. Desalination 2020;482. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114389>.
- [9] Hernandez-Perez JN, Hernández-Nochebuena MA, González-Scott J, González-Huerta R de G, Reyes-Rodríguez JL, Ortiz A. Assessment of Data Capture Conditions Effect on Reverse Electrodialysis Process Using a DC Electronic Load. Energies (Basel) 2023;16. <https://doi.org/10.3390/en16217282>.

- [10] Roldan-Carvajal M, Vallejo-Castaño S, Álvarez-Silva O, Bernal-García S, Arango-Aramburo S, Sánchez-Sáenz CI, Osorio AF. Salinity gradient power by reverse electrodialysis: A multidisciplinary assessment in the Colombian context. *Desalination* 2021;503. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114933>.
- [11] Sandoval-Sánchez E, De la Cruz-Barragán Z, Miranda-Hernández M, Mendoza E. Effect of Gaskets Geometry on the Performance of a Reverse Electrodialysis Cell. *Energies (Basel)* 2022;15. <https://doi.org/10.3390/en15093361>.
- [12] Tedesco M, Scalici C, Vaccari D, Cipollina A, Tamburini A, Micale G. Performance of the first reverse electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines. *J Memb Sci* 2016;500:33–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.057>.
- [13] Avci AH, Rijnaarts T, Fontananova E, Di Profio G, Vankelecom IFV, De Vos WM, Curcio E. Sulfonated polyethersulfone based cation exchange membranes for reverse electrodialysis under high salinity gradients. *J Memb Sci* 2020;595. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117585>.
- [14] Mehdizadeh S, Yasukawa M, Kuno M, Kawabata Y, Higa M. Evaluation of energy harvesting from discharged solutions in a salt production plant by reverse electrodialysis (RED). *Desalination* 2019;467:95–102. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.04.007>.
- [15] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water. *J Memb Sci* 2009;327:136–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.015>.
- [16] Benneker AM, Rijnaarts T, Lammertink RGH, Wood JA. Effect of temperature gradients in (reverse) electrodialysis in the Ohmic regime. *J Memb Sci* 2018;548:421–8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.029>.
- [17] Güler E, Elizen R, Vermaas DA, Saakes M, Nijmeijer K. Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *J Memb Sci* 2013;446:266–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.045>.
- [18] Gómez-Coma L, Ortiz-Martínez VM, Carmona J, Palacio L, Prádanos P, Fallanza M, Ortiz A, Ibáñez R, Ortiz I. Modeling the influence of divalent ions on membrane resistance and electric power in reverse electrodialysis. *J Memb Sci* 2019;592. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117385>.
- [19] Gómez-Coma L, Abarca JA, Fallanza M, Ortiz A, Ibáñez R, Ortiz I. Optimum recovery of saline gradient power using reversal electrodialysis: Influence of the stack components. *Journal of Water Process Engineering* 2022;48. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102816>.
- [20] Yasukawa M, Mehdizadeh S, Sakurada T, Abo T, Kuno M, Higa M. Power generation performance of a bench-scale reverse electrodialysis stack using wastewater discharged from sewage treatment and seawater reverse osmosis. *Desalination* 2020;491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114449>.
- [21] Bard AJ, Faulkner LR. Chapter 15: Electrochemical Instrumentation. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [22] Electronic Load Fundamentals. n.d.

- [23] Długołęcki P, Gambier A, Nijmeijer K, Wessling M. Practical potential of reverse electrodialysis as process for sustainable energy generation. *Environ Sci Technol* 2009;43:6888–94. <https://doi.org/10.1021/es9009635>.
- [24] Hong JG, Chen Y. Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation. *J Memb Sci* 2014;460:139–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.027>.
- [25] Scialdone O, Albanese A, D'Angelo A, Galia A, Guarisco C. Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10-50 cell pairs. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2013;704:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.001>.
- [26] Marin-Coria E, Silva R, Enriquez C, Martínez ML, Mendoza E. Environmental assessment of the impacts and benefits of a salinity gradient energy pilot plant. *Energies (Basel)* 2021;14. <https://doi.org/10.3390/en14113252>.

CAPÍTULO 4

ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS PARA ELECTRODIÁLISIS REVERSA

4.1 INTRODUCCIÓN

En el contexto mundial actual, donde la implementación de nuevas fuentes de energía resulta impostergable para lograr la transición energética y la descarbonización de la economía [1,2], el desarrollo de tecnologías como la electrodiálisis reversa (RED) es de suma relevancia para incrementar la producción energética sostenible [3,4]. Por ello, la reducción de costos en la manufactura de sus componentes representa un paso clave para su implementación comercial y la creación de un mercado basado en el aprovechamiento de la energía de gradiente salino (SGE).

Aunque las membranas de intercambio iónico representan el componente más importante de la tecnología de RED, la fuerza electromotriz que producen a partir de la SGE solo puede convertirse en electricidad mediante las reacciones redox que ocurren en el sistema de electrodos. De entre los diferentes sistemas de electrodos reportados, aquellos basados en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ representan una de las opciones más utilizadas en esta tecnología, debido a la baja perdida de energía asociada al proceso redox y su reversibilidad, lo que permite producir electricidad con apenas pocas celdas [5,6]. No obstante, aunque en principio la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ corresponde a un mecanismo de esfera externa [7–9], el uso de electrodos tipo DSA que consisten en un sustrato de Ti recubierto con Pt u óxidos de Ir o Ru, específicos para la industria cloro – álcali, es una práctica muy común [6,10–12]. En este sentido, la búsqueda de materiales de electrodo alternativos, cuyas características sean óptimas para esta reacción redox, representa una estrategia interesante para reducir los costos de manufactura de componentes, sin sacrificar la eficiencia energética del proceso.

En este capítulo, la caracterización electroquímica de diferentes materiales como electrodos (ánodo y cátodo) en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{-3}$, se lleva a cabo utilizando las técnicas de voltametría de barrido cíclica y lineal, mediante las cuales se evaluaron parámetros de reversibilidad y cinética del proceso redox, al igual que el comportamiento capacitivo en la doble capa eléctrica de cada material. Los resultados demuestran una enorme influencia del área electroquímicamente activa en la densidad de corriente pico y en la velocidad de transferencia de electrones del proceso. De entre los materiales analizados, el carbón Vulcan XC – 72R demostró poseer propiedades electroquímicas óptimas para la transferencia de electrones en la oxidación y reducción del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{-3}$. Su aplicación en sustratos de menor área activa y mayor resistencia a la transferencia de cargas mejoró de forma importante estos parámetros, lo cual, aunado a su bajo costo, lo convierte en un material prometedor para el desarrollo de SE basados en este par redox para la tecnología de RED.

4.1.1 MATERIALES DE ELECTRODO EN RED

En electrodiálisis reversa, la función del sistema de electrodos (SE) es convertir la fuerza electromotriz (FEM) generada por las membranas de intercambio iónico, a partir de la SGE, en electricidad mediante reacciones redox [5,6,13]. Entre los diferentes SE que se han propuesto, aquellos basados en reacciones opuestas con electrodos inertes se han usado ampliamente en RED por sus características [5,6,11,13–18].

El $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ es un par redox reversible muy conocido en el campo de la electroquímica, el cual suele ser utilizado como un caso de estudio de un sistema reversible [19,20]. La reacción ocurre de acuerdo con la siguiente expresión [6,13,21]:



Donde E^0 es el potencial estándar de reducción referenciado a un electrodo normal de hidrógeno (NHE). En este tipo de SE no ocurre una reacción química neta y la diferencia de potencial necesaria para la reducción de la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en el cátodo, es contrabalanceada por la oxidación de la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en el ánodo, por lo que el potencial de equilibrio (E_{eq}) es cero. Esto hace posible generar electricidad a partir de pocas celdas ya que, en teoría, la FEM no es consumida por el proceso redox [5,6,11,13], a diferencia de los SE basados en reacciones no opuestas, en donde el umbral termodinámico para la electrólisis del agua (1.23 V a 25°C) debe superarse antes de poder obtener corriente de la unidad RED [6,11]. No obstante, aunque los SE con reacciones opuestas representan una manera eficiente de convertir la FEM en electricidad, idealmente sin perdidas energéticas, en la práctica (especialmente en condiciones reales) es normal que existan caídas de potencial asociadas al SE y sus componentes [10,11].

La caída de potencial en el sistema de electrodos ($I \cdot R_{Elec}$) está constituida por el potencial termodinámico de equilibrio (E_{eq}) del SE, el sobrepotencial de activación de la reacción redox (η), el sobrepotencial asociado al transporte de masa (también conocido como fenómeno de polarización por concentración) ($I \cdot R_{CP}$), la caída de potencial en la membrana externa ($I \cdot R_{Memb\ Ext}$) y la caída de potencial en la solución electrolítica ($I \cdot R_S$), como se expresa en la Ecuación (4.2) [10,11,22,23]:

$$I \cdot R_{elec} = E_{eq} + \eta + I \cdot R_{cp} + I \cdot R_{Memb\ ext} + I \cdot R_s \quad (4.2)$$

Ya que en este caso el potencial de equilibrio puede considerarse cero, si no se consideran $I \cdot R_{Memb\ Ext}$ y $I \cdot R_S$ (las cuales dependen de los parámetros de operación de la unidad RED), la caída de potencial en el SE está determinada por $I \cdot R_{CP}$ y η [10,11,22].

A pesar del papel relevante que tiene el SE en el proceso de RED, su caída de potencial no ha sido considerada como un factor importante en su eficiencia energética (a diferencia de otros procesos electroquímicos como celdas de combustible y baterías). Esto se debe en gran medida a que, aunque el valor de $I \cdot R_{Elec}$ no depende del número de celdas en la pila, el porcentaje de su contribución a la resistencia interna de la unidad RED disminuye a medida que el número de celdas aumenta [11]. Pese a lo anterior, es un hecho que, para que la implementación exitosa de la tecnología de RED a gran escala se materialice, es necesario reducir tanto como sea posible la disipación de energía de gradiente salino en la unidad RED [10,11,24].

Ya que la reacción redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se lleva a cabo mediante un mecanismo de esfera externa, el requisito fundamental del electrodo es tener una superficie altamente conductora que permita una transferencia de cargas rápida en la interfaz electrodo – electrolito y, a la vez, que esta superficie sea inerte al par redox para evitar que se lleven a cabo reacciones secundarias [6,7,11,13,24]. Un mecanismo de esfera externa implica que idealmente no hay formación o rompimiento de enlaces en el complejo redox, ni hay procesos de adsorción en la superficie del electrodo. Respecto a los electrodos, el uso de electrodos tipo “ánodos dimensionalmente estables” (DSA) en procesos de RED ha encontrado gran aceptación entre los trabajos reportados en la literatura [6,10,12,13,24]. Este tipo de electrodos se conforman de un sustrato de Ti recubierto con Pt, o con óxidos de Ir y Ru, y son utilizados en otro tipo de aplicaciones (p.e. la producción de cloro en la industria cloro – álcali) [10,12]. Pese a su eficacia, los electrodos tipo DSA representan un material de alto costo debido a su composición.

En la literatura se ha propuesto el uso de materiales alternativos de menor costo para reemplazar el uso de electrodos DSA. En su trabajo Veerman et al. [6] propusieron el uso de electrodos basados en grafito para su implementación en RED con el par redox $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$. Por su parte,

Burheim et al. [10] realizaron un análisis potenciodinámico, en el que evaluaron parámetros cinéticos y de transporte de masa en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, utilizando electrodos tipo DSA (PSC 101 y PSC 120) y electrodos basados en carbón (Grafito y carbón vitreo). De acuerdo con sus resultados, la velocidad de la reacción redox, evaluada a partir de la densidad de corriente de intercambio (j_0), fue prácticamente igual usando electrodos tipo DSA y carbón vitreo y grafito, a pesar de las propiedades catalíticas de los primeros y de que las propiedades conductoras de los últimos son distintas.

Por otro lado, en su trabajo Jeong et al. [22] estudiaron la cinética de este par redox, utilizando una lámina de Ti, malla de Ti y malla de Ti recubierta de Pt (este último un electrodo tipo DSA) como electrodos de trabajo en un análisis potenciodinámico y también en el proceso de RED. No obstante, a pesar de usar una metodología de análisis similar a la de Burheim et al., basada en una aproximación tipo Tafel para evaluar j_0 , los resultados reportados por este grupo mostraron una clara diferencia en la velocidad de la reacción de acuerdo con el material de electrodo empleado. De acuerdo con ellos, la mayor j_0 se obtuvo con la malla de Ti recubierta de Pt, seguido de la malla de Ti y la lámina de Ti al final. A su vez, esta tendencia en j_0 fue acorde con la máxima densidad de potencia que obtuvieron de la unidad RED, donde la malla de Ti recubierta de Pt tuvo por lejos el mejor desempeño. Estos autores atribuyeron este resultado, por un lado, a una mayor área electroquímicamente activa (en el caso de la malla de Ti respecto la lámina de Ti) y, por el otro lado, a una superficie altamente conductora que permitió reducir la resistencia a la transferencia de carga (en el caso de la malla de Ti con Pt respecto a la malla de Ti).

Por su parte, Lee et al. [25] estudiaron la reversibilidad del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ en posibles materiales de electrodo para RED, mediante voltametría cíclica, demostrando una buena reversibilidad utilizando Vulcan y Pt soportado en Vulcan, depositados sobre un sustrato de carbón vitreo, en comparación al carbón activado y nanofibras de carbón bajo las mismas condiciones, en cuya superficie la reversibilidad del par redox fue notablemente menor. En el campo de las celdas de combustible, así como diferentes tecnologías electroquímicas, los carbones negros son materiales utilizados como soporte de electrocatalizadores, debido a su alta conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión, así como su estructura porosa y alta área específica. De estos, el carbón Vulcan XC-72R es extensamente utilizado, ya que posee una alta área específica de alrededor de $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y tamaños de partículas de 30 – 60 nm [26,27].

En un trabajo posterior, a través de voltametría cíclica, Lee et al. [24] reportaron un incremento de aproximadamente 140 % en las densidades de corriente pico anódicas y catódicas, recubriendo un sustrato de lámina de grafito con una dispersión de carbón Vulcan XC-72R. Este mejor desempeño fue atribuido a un incremento en el área electroquímicamente activa gracias a la estructura nanoporosa del carbón Vulcan, lo cual incrementó los sitios activos disponibles para los procesos de transferencia de carga en comparación con el grafito sin recubrir. Luego, estos materiales (grafito y grafito + Vulcan) fueron evaluados como electrodos en una unidad RED y se obtuvo una máxima densidad de potencia muy cercana a la de los electrodos tipo DSA (Ir/Ti en malla) bajo las mismas condiciones. Los resultados reportados en este trabajo sugieren un gran potencial de los electrodos basados en grafito + Vulcan, planteando una ruta para el desarrollo de electrodos con menores costos y sin el uso de metales preciosos.

De acuerdo con los autores mencionados, una alta conductividad eléctrica, junto con una gran área electroquímicamente activa, representan dos parámetros de suma relevancia para el desempeño de SE basados en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ en RED. Con base en lo anterior, se puede decir que existe un precedente definido para plantear una

metodología de investigación, que permita evaluar y comparar los parámetros electroquímicos clave de este proceso redox en diferentes materiales de electrodo, con el fin de proponer un material con propiedades óptimas para el desarrollo de electrodos eficientes y de bajo costo en RED.

4.2 METODOLOGÍA

4.2.1 REACTIVOS

Todos los reactivos empleados se usaron como se recibieron. El K₄[Fe(CN)₆] y el K₃[Fe(CN)₆] (> 99%) fueron adquiridos con Aldrich, EUA, mientras que el Na₂SO₄ (> 99.5%) fue adquirido con Fermont, México. Todas las soluciones se prepararon usando H₂O DI (Conductividad específica: 1.8 x 10⁻⁶ Ω⁻¹·cm⁻¹) (Fermont, México). Para la preparación de las dispersiones se utilizó 2 – Propanol (J.T. Baker, EUA) y Nafion en solución al 5% (Aldrich, EUA). El carbón Vulcan XC–72R y la malla de Ti recubierta de Pt se adquirieron con Fuelcell store, EUA, al igual que el Platino soportado en carbón Vulcan al 10 %. El Grafito en polvo, con tamaño de partícula < 20 μm, se adquirió con Sigma – Aldrich, EUA, mientras que la placa de Grafito utilizada fue grado industrial de alta pureza (99 %).

4.2.2 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Se utilizaron dos tipos de electrodos para el estudio del par redox. Primero se usó un electrodo de disco rotatorio (RDE) con un diámetro nominal de 5 mm, el cual permite observar el fenómeno redox bajo condiciones de transporte de masa controladas. Como electrodo de trabajo (WE) se usó un electrodo de Oro puro (Au) y un electrodo de carbón vitreo (GC). Este último sirvió también como substrato para el depósito de una dispersión preparada a partir de grafito en polvo (GrP), Platino soportado en carbón Vulcan al 10 % (Pt/C) o carbón Vulcan XC–72R (Vulcan).

Para la preparación de las dispersiones, se pesaron 5 mg de material en un vial y luego se añadieron 1000 μL de solución dispersante, cuya composición fue de 20 v% 2–Propanol, 79.6 v% H₂O DI y 0.4 v% de Nafion en solución al 5 %. La mezcla se sometió a ultrasonido por 30 min hasta alcanzar la dispersión total, luego se tomó una alícuota de 10 μL en cada caso y se depositó sobre la superficie del sustrato de GC para secarla a 700 rpm por 20 min. Para el estudio del efecto de la carga de Vulcan, se siguió el mismo procedimiento, pero se depositaron alícuotas de 8, 10 y 12 μL, que son equivalentes a cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 mg·cm⁻² de Vulcan respectivamente. En todos los experimentos, los electrodos de trabajo se pulieron a espejo con una solución de alúmina previo a su análisis o recubrimiento.

Por otro lado, para estudiar el proceso de transferencia de carga en materiales viables para la tecnología de electrodialisis reversa, se utilizaron probetas rectangulares de malla de Ti recubierta de Pt (malla Pt/Ti) y de Grafito. El Grafito fue recubierto con 2 mL de una dispersión de Vulcan (Grafito + 2 mL Vulcan). La dispersión se preparó de acuerdo con la metodología descrita, pero el recubrimiento del material sobre el sustrato de Grafito se realizó mediante un aerógrafo modelo RG – 3AS (Paasche Airbrush Company, EUA) de forma manual. El área geométrica de la sección de malla sumergida en la solución de trabajo fue 1.05 cm², mientras que la del grafito fue de 2.38 cm². Para este último, una de sus caras fue cubierta con una película delgada de una resina polimérica no conductora, con el fin de poder observar el efecto del Vulcan en el área electroquímicamente activa. Bajo esta consideración, la carga de tinta depositada fue de 0.84 mL·cm⁻² (equivalente a 4.2 mg·cm⁻² de Vulcan). La Figura S1.1 del Anexo A2 Sección 1 muestra una imagen de los electrodos empleados en los experimentos.

4.2.3 EVALUACIÓN DEL PROCESO REDOX DEL PAR $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ USANDO DIFERENTES MATERIALES DE ELECTRODO

La influencia del material de electrodo en el proceso de transferencia de carga, en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, fue analizada mediante voltametría cíclica (CV) y voltametría de barrido lineal (LSV) utilizando un Potenciómetro PGS32 (Autolab, Países Bajos) por medio del software NOVA 2.1. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en una celda de vidrio de tres electrodos, al menos por duplicado para garantizar su repetibilidad. Se utilizó una malla de Pt puro como contra electrodo (CE) y un electrodo de referencia (RE) de Hg/Hg₂SO₄ (MSRE) (0.62 V vs. NHE) [28–30]. La Figura S1.2 muestra una imagen del sistema de análisis electroquímico. Todas las mediciones se realizaron en una ventana de potencial de -0.68 – 0.32 V vs. MSRE. La Tabla 4.1 indica la técnica electroquímica utilizada para el análisis de los diferentes electrodos de trabajo. Una explicación detallada sobre los parámetros evaluados y las técnicas electroquímicas empleadas se proporciona en las secciones 4.2.3.1 y 4.2.3.2.

Tabla 4.1. Técnicas electroquímicas y parámetros evaluados en cada WE.

Electrodo de trabajo (WE)	CV							LSV		
	j_P & E_P	A_{ACT}	Ratio j_P	$E^{\theta'}$	ΔE_P	C_{DL}	k^{θ}	E_{eq}	j_0	R_{CT}
RDE										
	GC									
	Au									
	Pt/C	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	GrP									
	Vulcan									
Electrodo Rectangular										
Malla Pt/Ti		X	X	X	X	X	X			
Grafito										
Grafito + 2 mL Vulcan										

La composición de la solución de trabajo fue similar a las condiciones de RED ($K_4[Fe(CN)_6]$ 0.05 M y $K_3[Fe(CN)_6]$) 0.05 M), con excepción del NaCl, el cual fue substituido por Na₂SO₄ 0.25 M como electrolito soporte con el propósito de evitar la formación de Cl₂ [13]. El pH de la solución se determinó con un pHmetro modelo PC45 (Conductronic, México), obteniendo un valor de 7.35. Antes de cada experimento todas las soluciones fueron burbujeadas con Ar por 30 min para remover el oxígeno disuelto. Además, se evaluó la resistencia de la solución de trabajo y se realizó la compensación por caída óhmica (iR_s).

4.2.3.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV) es una de las técnicas más versátiles y usadas para evaluar un proceso redox y adquirir información cualitativa y semi – cuantitativa sobre una reacción electroquímica [20,31–33]. La Figura 4.1 muestra una representación de un voltamperograma típico en sistemas reversibles con transferencia de un electrón en CV [31,34]. En este trabajo, el estudio con CV se hizo usando los electrodos de tipo RDE y los electrodos rectangulares de probetas. Para el análisis de la reversibilidad del par redox se hicieron barridos a 20, 40, 60, 80 y 100 $mV \cdot s^{-1}$ y 5 ciclos en cada caso.

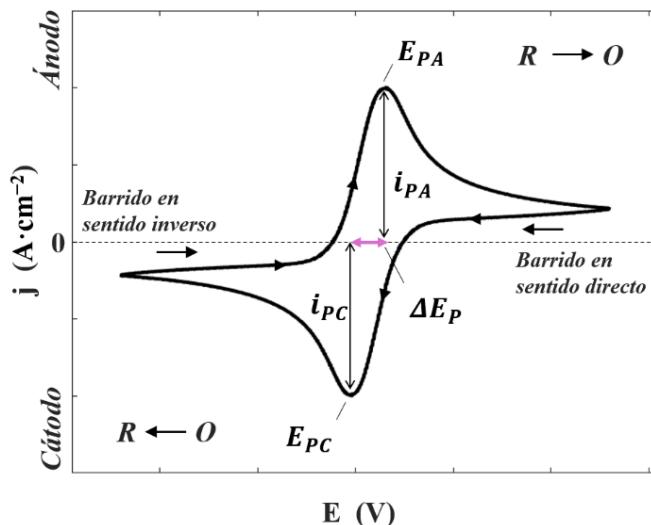


Figura 4.1. Voltamperograma cíclico típico de un proceso redox reversible de un electrón.

En CV, el aspecto más importante a interpretar es la señal de corriente de pico anódica y catódica (i_{PA} e i_{PC} respectivamente), al igual que los potenciales correspondientes a cada corriente pico (E_{PA} y E_{PC} respectivamente) [20,31]. Los picos característicos en CV son causados por la formación de una capa de difusión cerca de la superficie del electrodo [31]. La corriente de pico (i_P), en Amperios, de un par reversible esta descrito por la ecuación de Randles – Sevcik [20,31,32]:

$$i_P = 2.686 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A_{act} \cdot C_i \cdot D_i^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (4.3)$$

Donde n es el número de electrones transferidos, A_{ACT} es el área electroquímicamente activa en cm^2 , C_i es la concentración en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, D_i es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y v es la velocidad de barrido en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. De acuerdo con la ecuación de Randles – Sevcik, i_P aumenta de forma proporcional con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y es directamente proporcional a la concentración [20,31,32]. Si se conoce el valor de D_i , es posible estimar el A_{ACT} a partir de la pendiente “m” de la relación i_P vs. $v^{1/2}$, como se muestra en la Ecuación (4.4):

$$\therefore A_{act} = \frac{m}{2.686 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A_{act} \cdot c \cdot D_i^{1/2}} \quad (4.4)$$

En electroquímica, la corriente (i) suele normalizarse respecto al área geométrica (A_{GEO}) del WE, dando como resultado la densidad de corriente (j) la cual se expresa en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ o $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Para un proceso redox reversible, la magnitud de i_{PA} e i_{PC} (o j_{PA} y j_{PC} en términos de densidad de corriente) debe ser la misma, por lo que la relación entre estas (*Ratio j_P*) es igual a la unidad:

$$\text{Ratio } j_P = \left| \frac{j_{PA}}{j_{PC}} \right| = 1 \quad (4.5)$$

El potencial formal ($E^{0'}$) de una reacción redox reversible puede estimarse mediante el valor promedio de los potenciales del pico catódico y anódico (E_{PC} y E_{PA}), de acuerdo con la Ecuación (4.6):

$$E^{0'} = \frac{E_{PC} + E_{PA}}{2} \quad (4.6)$$

Si la reacción es electroquímicamente reversible, la separación de los potenciales pico (ΔE_P) está dada por la Ecuación (4.7):

$$\Delta E_P = \frac{59 \text{ mV}}{n} \quad (4.7)$$

Donde n es el número de electrones transferidos. Por tanto, para un proceso redox reversible en donde se transfiere 1 electrón, el valor de ΔE_P debe ser 59 mV e independiente de la velocidad de barrido [20,31,32]. Bajo este criterio, la separación de los picos puede usarse para evaluar la reversibilidad electroquímica de un proceso redox. Una transferencia de electrones lenta en la superficie del electrodo ocasiona que la separación de los picos incremente, lo que es una muestra de irreversibilidad [31,32,35] .

Si ΔE_P es mayor a 59 mV y su valor cambia de forma proporcional con la velocidad de barrido, la reacción redox se aleja de un comportamiento idealmente reversible y comienza a volverse cuasi-reversible [33,35]. En este escenario, la forma de la onda de corriente del voltamperograma y el valor de ΔE_P son funciones de v , α , k^0 y E_λ , donde α es el coeficiente de transferencia (el cual suele asumirse como 0.5 si se desconoce su valor exacto), k^0 es la constante de velocidad de transferencia de electrones estándar de la reacción (en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) y E_λ es el potencial de cambio de sentido del barrido de potencial [32,33,35]. No obstante, en el caso de este último, si su valor es al menos 90 mV/n más allá de los picos anódico o catódico, su efecto puede despreciarse [33]. Para sistemas cuasi-reversibles, diferentes correlaciones, como la de Nicholson, permiten determinar el valor de k^0 para valores de ΔE_P de entre 61 – 212 mV [33,35,36]. En su método, Nicholson plantea que [33,35]:

$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\alpha/2} k^0}{(\pi \cdot D_O \cdot f \cdot v)^{1/2}} \quad (4.8)$$

f es una constante equivalente a:

$$f = \frac{F}{R \cdot T} \quad (4.9)$$

Donde F la constante de Faraday (96 485 $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante de los gases (8.314 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y T la temperatura en K. En la Ecuación (4.8), Ψ es un parámetro adimensional que es una función de $v^{-1/2}$, mientras que α es el coeficiente de transferencia y D_O y D_R son los coeficientes de difusión de la especie en su estado oxidado y reducido. Si la diferencia entre D_O y D_R no es significativa, es válido asumir un solo coeficiente ($D_O \approx D_R \approx D_i$) [37–39]. Los valores constantes en la Ecuación (4.8) (con excepción de k^0) pueden agruparse en un solo término (Y), como se muestra en la Ecuación (4.10):

$$Y = \frac{(1)^{\alpha/2}}{(\pi \cdot D_i \cdot f)^{1/2}} \quad (4.10)$$

Nicholson resolvió de forma numérica los valores de Ψ en función de ΔE_P , los cuales están disponibles en la literatura [33,35]. Por otro lado, Klinger y Kochi [37] obtuvieron una correlación para sistemas más cercanos a la irreversibilidad, con valores de ΔE_P de hasta 500 mV. En su trabajo, Lavagnini et al. [36] propusieron una correlación basada en el método de Nicholson para valores de Psi altos ($0.1 < \Psi < 20$) y otra, basada en el método de Klinger y Kochi, para valores

de Psi bajos ($\Psi < 0.1$), las cuales se describen en la Ecuación (4.11) y (4.12) respectivamente [36,37]:

$$\Psi = \frac{(-0.6288 + 0.0021 \cdot \Delta E_P)}{1 - 0.017 \cdot \Delta E_P} \quad (4.11)$$

$$\Psi = 2.18 \cdot \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left[-\left(\frac{\alpha^2 \cdot F}{R \cdot T}\right)n \cdot \Delta E_P\right] \quad (4.12)$$

Con estas ecuaciones se puede obtener la relación Ψ vs. $v^{-1/2}$, cuya pendiente es proporcional a k^0 , de acuerdo con la Ecuación (4.8).

Por otro lado, si la especie iónica analizada no presenta una reacción redox que pueda traducirse como una corriente farádica (i_F) dentro de la ventana de potencial utilizada, la señal de corriente observada puede atribuirse a efectos de carga y descarga a nivel de la doble capa eléctrica (EDL) [40–42]. En este sentido, la magnitud de la corriente de carga capacitativa (i_{CC}) en el WE es proporcional a la velocidad de barrido usada, como se muestra en la Ecuación (4.13) [22,43]:

$$\frac{\Delta i_{CC}}{2} = C_{DL} \cdot v \quad (4.13)$$

Donde Δi_{CC} es la corriente de carga capacitativa promedio en Amperios, seleccionada a dos valores de potencial, y v la velocidad de barrido en $V \cdot s^{-1}$. La pendiente de la relación $\Delta i_{CC} / 2$ vs. v es equivalente a la capacitancia específica de la doble capa (C_{DL}) en Faradios. De esta forma, la C_{DL} de los materiales estudiados se evaluó mediante voltametría cíclica, usando el electrolito soporte que fue Na_2SO_4 0.25 M, a velocidades de barrido de potencial de 20, 50, 100 y 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.2.3.2 Voltametría de barrido lineal

El estudio con voltametría de barrido lineal (LSV) se hizo solo con los electrodos de tipo RDE. Se utilizaron velocidades de rotación (ω) de 200, 400, 900 y 1600 rpm. De acuerdo con Butler y Volmer [8,44], si existe suficiente convección para que la concentración en la superficie del electrodo y en el seno de la solución sea aproximadamente la misma, la variación de la corriente respecto al sobrepotencial (η) en una reacción redox de un paso donde se transfiere un electrón puede expresarse como:

$$j = j_0 [\exp(-\alpha f \eta) - \exp(1 - \alpha) f \eta] \quad (4.14)$$

Donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, mientras que α y f tienen el significado mencionado previamente. Por su parte, el sobrepotencial (η) en Voltios se define como el potencial (E) adicional que debe aplicarse a partir del potencial de equilibrio (E_{eq}), donde $j = 0$, para que la reacción redox pueda llevarse a cabo, según se expresa en la Ecuación (4.15) [8]:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (4.15)$$

En términos sencillos, el parámetro j_0 describe la facilidad con la que la reacción redox se lleva a cabo y es directamente proporcional a k^0 [8,44]. Para valores de x pequeños, el factor exponencial e^x puede aproximarse a $1+x$, de acuerdo con la expansión de Taylor – MacClaurin [9,21,44]. Por tanto, a valores de η lo suficientemente pequeños, la ecuación de Butler – Volmer puede expresarse de la siguiente forma [21,32,44–46]:

$$j = j_0 f \eta \quad (4.16)$$

Esta expresión es válida con valores de sobrepotencial menores a $RT/\alpha F$ (alrededor de 50 mV a temperatura ambiente) [44], como se observa en la Figura 4.2 donde se muestra un voltamperograma típico en sistemas reversibles con transferencia de un electrón, obtenido mediante un análisis con RDE y LSV [32,47–49]. La zona marcada en rojo corresponde a la reducción de la especie redox. La Ecuación (4.16) plantea que a sobrepotenciales lo suficientemente bajos, la relación entre este y la corriente en el electrodo es lineal. Por ello, a partir de esa consideración, la pendiente “ m ” de la relación j vs. η puede usarse para obtener j_0 , como se muestra en la Ecuación (4.17) [8,44]:

$$\therefore j_0 = \frac{m}{f} \quad (4.17)$$

Además, bajo las condiciones donde la Ecuación (4.16) es válida, por analogía con la ley de Ohm, la resistencia al proceso de transferencia de carga (R_{CT}) en la interfaz electrodo – electrolito es proporcional a $1/j_0$ [21,44,45]. Bajo el planteamiento anterior, al reacomodar la Ecuación (4.16) se tiene que:

$$R_{CT} = \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{j_0} \quad (4.18)$$

Donde R_{CT} esta expresada en $\Omega \cdot \text{cm}^2$. La R_{CT} refleja la resistencia a la cinética de transferencia de electrones y puede ser pensada como la relación del sobrepotencial con la corriente en ausencia de limitaciones por la transferencia de masa [32]. Este parámetro sirve como un indicador conveniente de la facilidad de la cinética. Para grandes valores de k^0 su valor se aproxima a cero [21]. En la Figura 4.2 se observa que, conforme η alcanza valores más negativos y se aleja de E_{eq} , la corriente comienza a ganar influencia del efecto de la capa de difusión de Nernst hasta que esta controla totalmente la reacción, alcanzando así una meseta que se conoce como densidad de corriente límite (j_L). En esta zona la corriente es controlada totalmente por el transporte de masa del seno de la solución hasta la interfaz [32,47,49]. Para enfocarse únicamente en el fenómeno de transferencia de electrones, el análisis realizado consideró valores de sobrepotencial por debajo de los 50 mV en todos los casos para poder utilizar la Ecuación (4.16) [44].

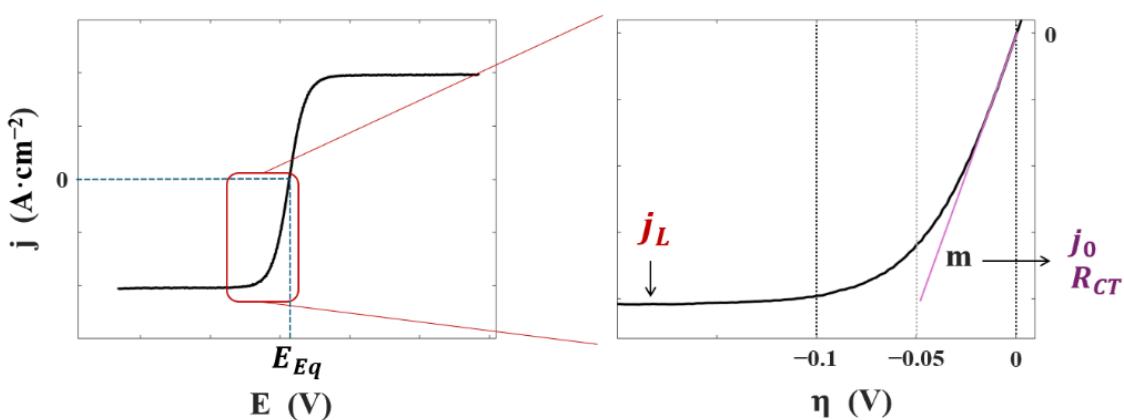


Figura 4.2. Voltamperograma de barrido lineal típico de un proceso redox reversible.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 EVALUACIÓN DEL PROCESO REDOX DEL PAR $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ USANDO DIFERENTES MATERIALES DE ELECTRODO

Los resultados obtenidos con CV a una velocidad de barrido (v) de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se presentan en la Figura 4.3, mientras que los parámetros evaluados a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se muestran en la Tabla 4.2 y a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en la Tabla S2.1 (Anexo A2 sección 2). Los voltamperogramas obtenidos a todas las velocidades de barrido empleadas pueden consultarse en la Figura S2.1.

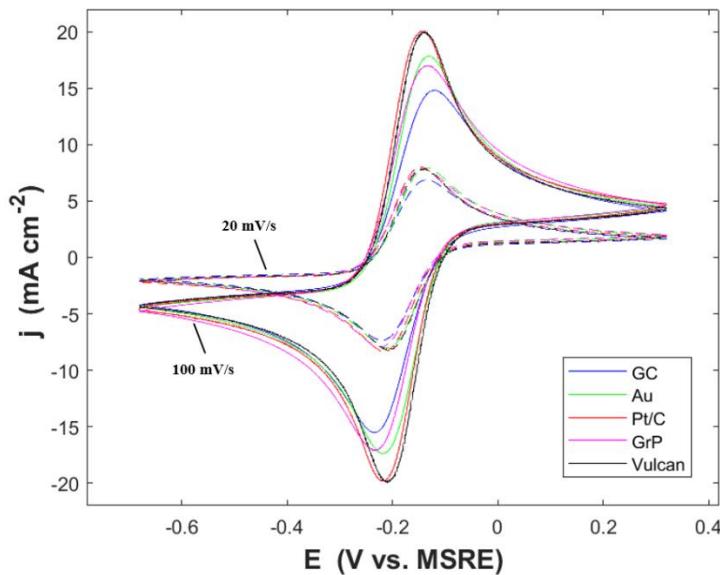


Figura 4.3. Voltametrías cíclicas obtenidas con una solución $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.05 M, $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.05 M en Na_2SO_4 0.25 M como electrolito soporte, utilizando diferentes materiales como WE. Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (líneas punteadas) y $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (líneas continuas).

En todos los casos, las densidades de corriente de los picos catódica y anódica (j_{PC} y j_{PA}) están bien definidas y son simétricas. A bajas velocidades de barrido (p.e. $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) la diferencia en la magnitud de j_{PC} y j_{PA} para cada material no es significativa, ambos valores aumentan a medida que se incrementa v , como se muestra en los voltamperogramas a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en la Figura 4.3. A su vez, la relación de corrientes de pico (*Ratio j_P*, Ecuación (4.5)) es cercana a la unidad en todos los casos y a diferentes velocidades de barrido, característico de sistemas reversibles.

Tabla 4.2. Parámetros determinados mediante CV usando GC, Au, Pt/C, Grafito polvo y Vulcan como WE. Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} .

WE	E_{PC}	E_{PA}	ΔE_P	$E^{\theta'}$	j_{PC}	j_{PA}	<i>Ratio j_P</i>
	(V) vs. MSRE				(mA·cm ⁻²)		
GC	-0.2210	-0.1360	0.0849	-0.1785	-7.3456	6.8684	0.9350
Au	-0.2104	-0.1338	0.0765	-0.1721	-8.0406	7.9613	0.9901
Pt/C	-0.2183	-0.1467	0.0715	-0.1825	-8.3437	8.0328	0.9627
Grafito polvo	-0.2232	-0.1434	0.0798	-0.1833	-7.9721	7.8649	0.9865
Vulcan	-0.2082	-0.1427	0.0655	-0.1754	-8.2373	7.8655	0.9548

La diferencia en la densidad de corriente de pico (j_P) obtenida con cada material a $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se relaciona con diferencias en el área electroquímicamente activa (A_{ACT}) disponible para la transferencia electrónica [31]. Si los valores de j_{PC} y j_{PA} tienen una relación lineal con $v^{1/2}$, el A_{ACT} puede determinarse mediante la ecuación de Randles – Sevcik (Ecuación 4.3), la cual puede aplicarse en sistemas reversibles donde la reacción es controlada por la difusión [25,31,33,39]. Utilizando los valores de corriente pico catódica (i_{PC}) de cada material a cada velocidad de barrido se obtuvo la relación i_{PC} vs. $v^{1/2}$, como se muestra en la Figura 4.4. Los valores de corriente pico anódica (i_{PA}) se incluyen, aunque no se consideraron para los cálculos.

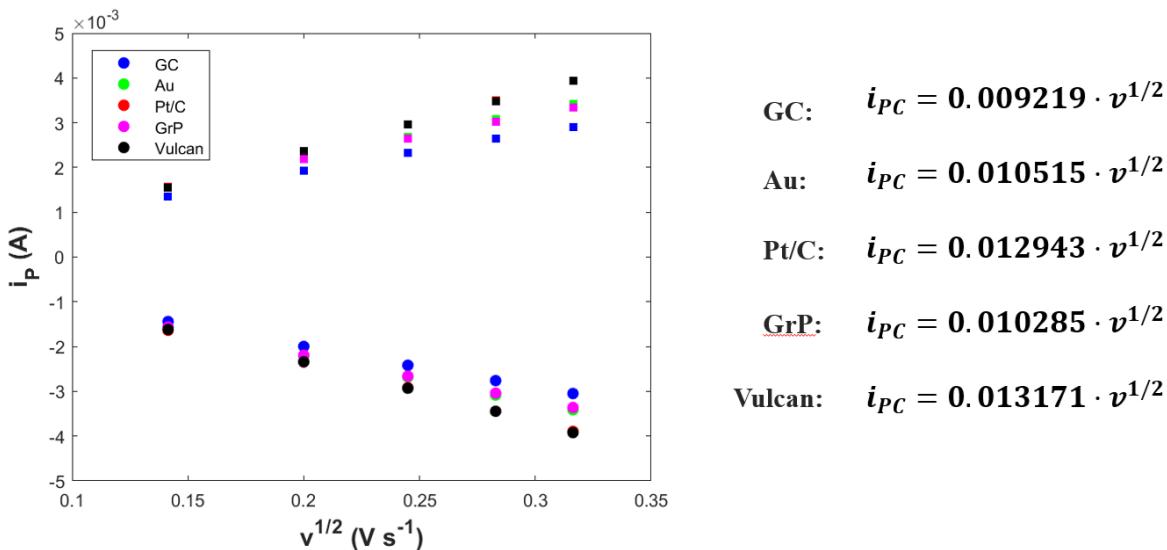


Figura 4.4. Relación i_P (Amperios) vs. $v^{1/2}$ ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) en el ánodo (corriente positiva) y cátodo (corriente negativa), usando diferentes WE en la reacción del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Las ecuaciones de primer orden obtenidas a partir de los valores de i_{PC} se muestran a la derecha.

A partir de la pendiente, se determinó el A_{ACT} de cada electrodo usando la Ecuación (4.4), considerando un coeficiente de difusión (D_i) de $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ de ambas especies redox [39]. La Tabla 4.3 muestra los valores de las A_{ACT} estimadas a partir de los valores de i_{PC} para todos los WE.

Tabla 4.3. Área electroquímicamente activa de los WE estudiados.

WE	Área electroquímicamente activa (cm^2)
GC	0.2490
Au	0.2840
Pt/C	0.3495
Grafito polvo	0.2778
Vulcan	0.3557

De acuerdo con los resultados, la adición de Vulcan y Pt/C incrementó el área disponible para la transferencia de carga alrededor de 81 %, respecto al área geométrica del WE. En ambos casos, esto se asocia a la estructura porosa y amorfa del Vulcan, que en la muestra Pt/C actúa como material soporte [26,27]. Por otra parte, aunque el A_{ACT} estimada para el electrodo de GC y el electrodo de Au fueron mayores que su área geométrica (a pesar de ser materiales en su estado masivo), esto se atribuye a la presencia de imperfecciones o estructuras a microescala, como

fisuras o canales, los cuales no logran eliminarse completamente en la etapa de pulido. Por otra parte, la adición de grafito en polvo no incrementó de forma importante el A_{ACT} respecto al valor obtenido con el sustrato de GC, demostrando la influencia del tamaño de partícula del material en la estructura del recubrimiento aplicado. Bajo las condiciones experimentales utilizadas, el potencial formal (E^0) obtenido fue de alrededor de -0.180 V vs. MSRE (según se muestra en la Tabla 4.2 y la Tabla S2.1), con ligeras diferencias entre cada material las cuales se encuentran dentro del error experimental. Los valores de E^0 no cambiaron significativamente con la velocidad de barrido y el resultado obtenido es similar al reportado en otros trabajos de la literatura [10,13,22,24,25]. En este sentido, su variación respecto al valor de potencial estándar de reducción del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (0.360 V vs. NHE), se asocia con las condiciones particulares de este trabajo de tesis. Los valores de ΔE_P obtenidos con todos los materiales a 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ fueron de entre 65 – 85 mV, según se muestran en la Tabla 4.2. Aunque al incrementar la velocidad de barrido se observó un aumento de ΔE_P para todos los materiales, esta variación no siguió una relación lineal dentro del intervalo de v analizado (con excepción del GC), como se muestra en la Figura S2.2. La mayor separación de picos se obtuvo con el electrodo de GC, mientras que la menor fue con el recubrimiento de Vulcan prístino. Lo anterior sugiere que la adición del Vulcan incrementa la reversibilidad electroquímica del par redox bajo las mismas condiciones en comparación al sustrato (GC).

Los voltamperogramas obtenidos usando el electrolito soporte (Na_2SO_4 0.25 M) se muestran en la Figura 4.5. La variación de la relación $\Delta i_{CC} / 2$ vs. v , así como los valores de C_{DL} de cada material, se muestran en la Figura 4.6, mientras que las ecuaciones de primer orden resultantes pueden consultarse en la Tabla S2.2.

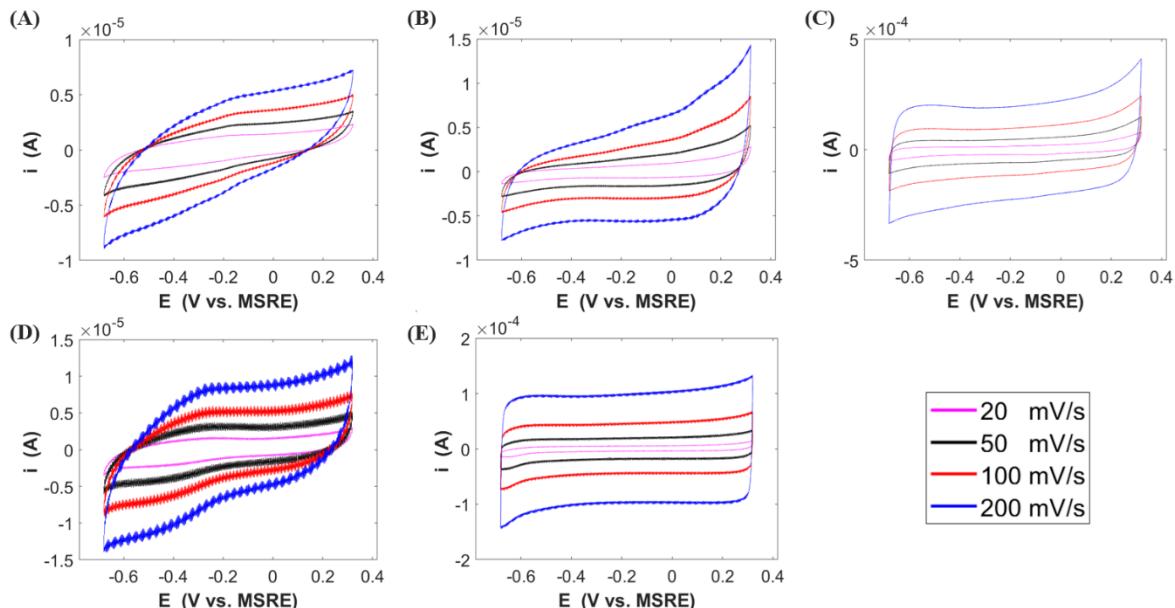


Figura 4.5. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido, usando una solución Na_2SO_4 0.25 M, realizados con diferentes WE: (A) GC, (B) Au, (C) Pt/C, (D) Grafito en Polvo y (E) Vulcan.

Cuando se estudia la capacitancia de la doble capa mediante CV, la forma de los voltamperogramas está relacionada con el tiempo de carga y descarga de la doble capa. En términos generales, una forma rectangular en el voltamograma es característica de tiempos de carga y descarga cortos, mientras que conforme el tiempo incrementa, el voltamograma adquiere

un aspecto curvilíneo e inclinado, lo cual ocurre a consecuencia de la prevalencia de corrientes transitorias en el proceso de carga y descarga [40,42]. Con base en lo anterior, la forma de los voltamogramas obtenidos sugiere que la carga y descarga de la doble capa ocurre más rápidamente en Pt/C y en Vulcan que en los otros materiales, lo cual es un indicio de una baja resistencia a la transferencia de carga.

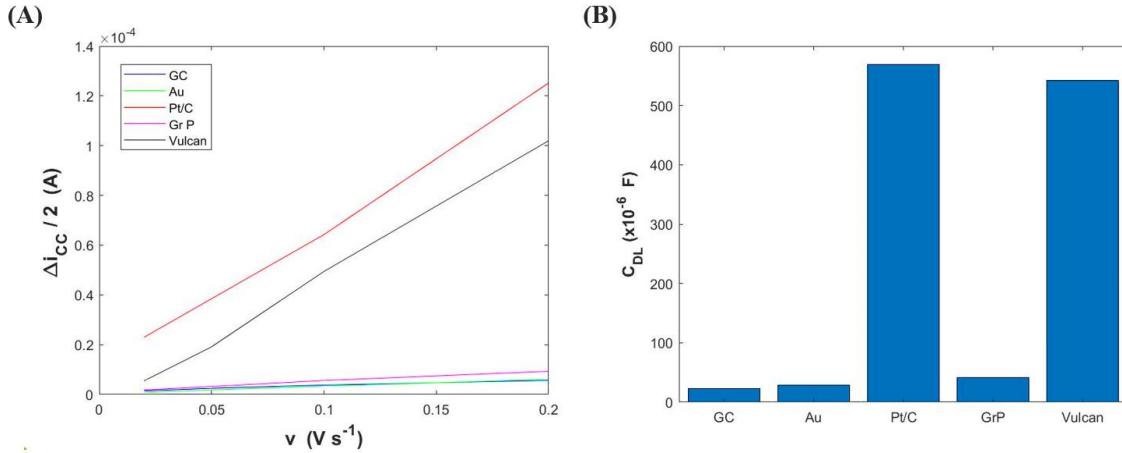


Figura 4.6. (A) Corriente de carga capacitiva (Amperios) vs. Velocidad de barrido ($V \cdot s^{-1}$) de diferentes WE y (B) Capacitancia específica ($\times 10^{-6}$ Faradios) de los materiales estudiados.

Asimismo, los resultados muestran que las mayores C_{DL} fueron el Pt/C y el Vulcan, los cuales superan en un orden de magnitud al resto de los materiales. Normalmente una alta capacitancia se relaciona con una gran A_{ACT} , ya que implica una mayor superficie para la distribución de cargas al nivel de la doble capa [22,43], por lo que los valores de C_{DL} obtenidos tienen congruencia con los valores de A_{ACT} determinados. No obstante, aunque en el caso del GC y el Au la C_{DL} fue considerablemente menor, los valores obtenidos (22 y 28 μF) son acordes a lo esperado en materiales en estado masivo [42]. Por su parte, aunque la capacitancia del grafito en polvo (41 μF) estuvo por encima de la del GC y el Au, fue cerca de 10 veces menor que la del Pt/C y el Vulcan, lo cual se asocia a la estructura porosa del Vulcan.

Para evaluar el proceso de transferencia de carga del par redox $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ en los diferentes materiales se realizó un estudio con LSV usando un RDE a diferentes velocidades de rotación. Cuando las condiciones de transporte de masa alcanzan un estado estacionario y la convección hidrodinámica controla el espesor de la capa de difusión, la curva corriente – potencial adquiere la forma de una onda sigmoidal [21,32]. La Figura 4.7 muestra los voltamogramas obtenidos con cada WE.

Los resultados muestran que el valor de potencial de equilibrio (E_{eq}), donde $j = 0$, fue prácticamente el mismo para todos los electrodos evaluados (~ -0.18 V vs. MSRE) y similar E' obtenido. Segundo se observa, aunque la densidad de corriente límite (j_L) alcanzada a cada velocidad de rotación (ω) fue muy cercana en todos los WE, la pendiente de la relación densidad de corriente contra sobrepotencial (j vs. η) fue diferente en cada material. La Figura 4.8 muestra la relación j vs. η a sobrepotenciales pequeños, en un intervalo desde el E_{eq} hasta aproximadamente el sobrepotencial correspondiente al 20% del valor de la j_L obtenida. En todos los casos, el intervalo de η considerado fue menor a 50 mV para poder aplicar la aproximación de la relación lineal de j vs. η , de acuerdo con la Ecuación (4.16) [8,44]. De esta manera, utilizando la Ecuación (4.17) y (4.18) se determinó el valor de j_0 y R_{CT} . Las ecuaciones de primer orden resultante se muestran en

la Tabla S2.3 del Anexo A2, mientras que en la Tabla S2.4 se muestran los valores numéricos de E_{eq} , j_0 y R_{CT} obtenidos en cada caso.

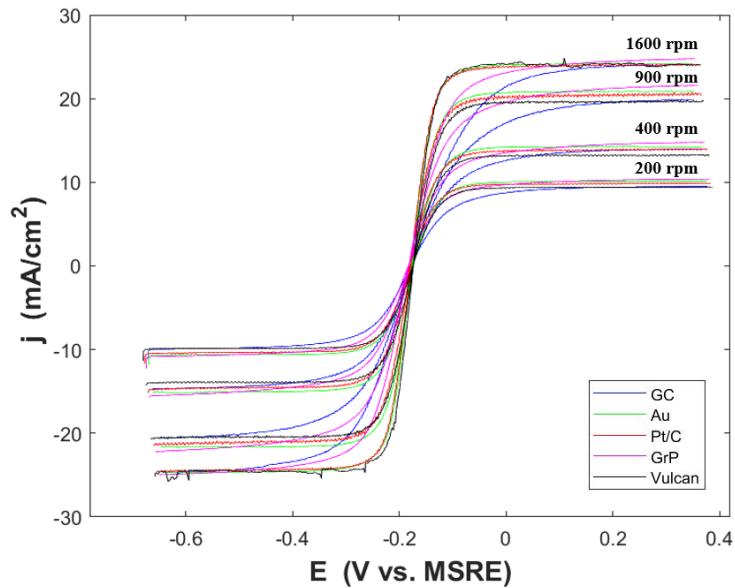


Figura 4.7. Densidad de corriente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) vs. Potencial (V vs. MSRE) a diferentes velocidades de rotación, usando diferentes materiales como WE, en una solución $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.05 M, $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.05 M en Na_2SO_4 0.25 M como electrolito soporte. Se uso una velocidad de barrido de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

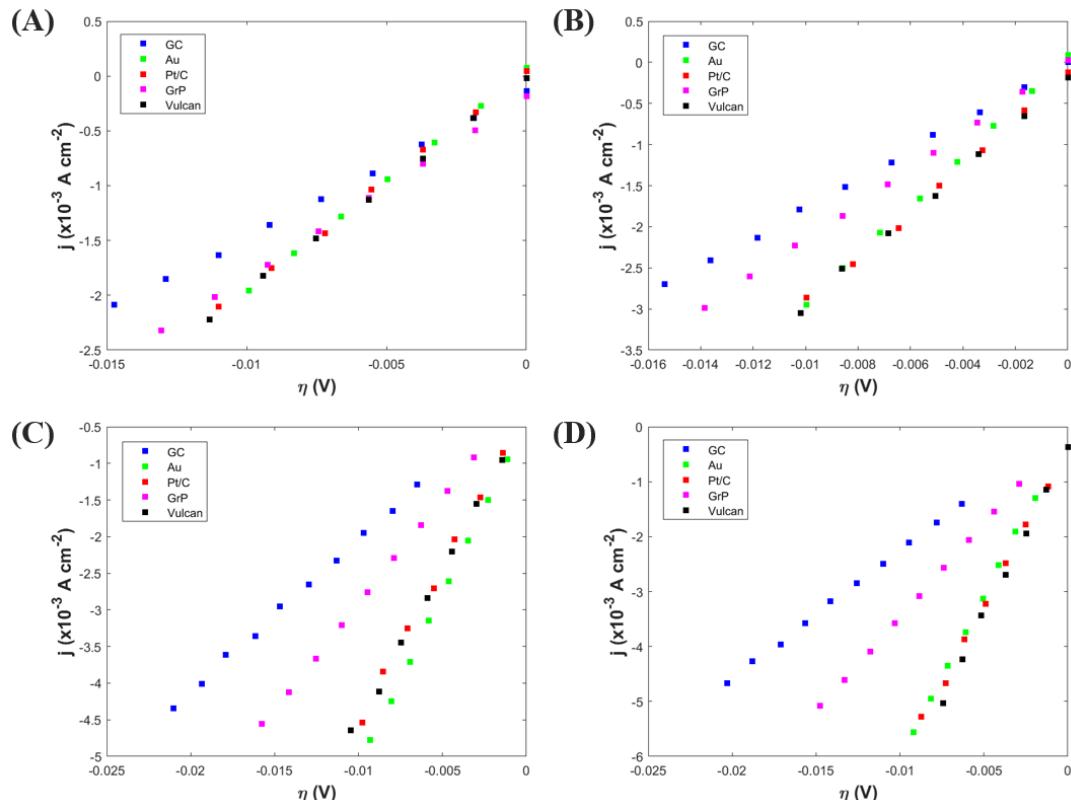


Figura 4.8. Densidad de corriente ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) vs. Sobrepotencial (V) usando GC, Au, Pt/C, GrP y Vulcan como WE, con velocidades de rotación de (A) 200 rpm, (B) 400 rpm, (C) 900 rpm y (D) 1600 rpm.

La Figura 4.9 muestra la variación de R_{CT} y j_0 para todos los WE a diferentes valores de ω . De acuerdo con las curvas de polarización de la Figura 4.8, la pendiente de la relación j vs. η cambió en función de ω , por lo que los valores de j_0 y R_{CT} incrementaron y disminuyeron respectivamente al aumentar la velocidad de rotación. Estas diferencias son más claras cuando $\omega = 1600$ rpm.

Esto se debe a una reducción en el espesor de la capa de difusión de Nernst (δ) entre el electrodo y la solución debido al incremento en la convección, ya que para un RDE el valor de δ es inversamente proporcional a $\omega^{-1/2}$ [19,47]. En este sentido, ya que el análisis con RDE permite establecer un patrón de flujo laminar, la variación en ω permite obtener diferentes condiciones de transporte de masa estacionaria. Enfocándose en los valores obtenidos a 1600 rpm, en donde se tiene la mayor condición de convección, el menor valor de j_0 y la mayor R_{CT} se obtuvieron con GC, mientras que, en contraste, el material con los mejores parámetros fue el Vulcan, seguido muy de cerca por el Au y el Pt/C, mientras que el Grafito en polvo se encuentra en algún punto medio entre el primero y los últimos.

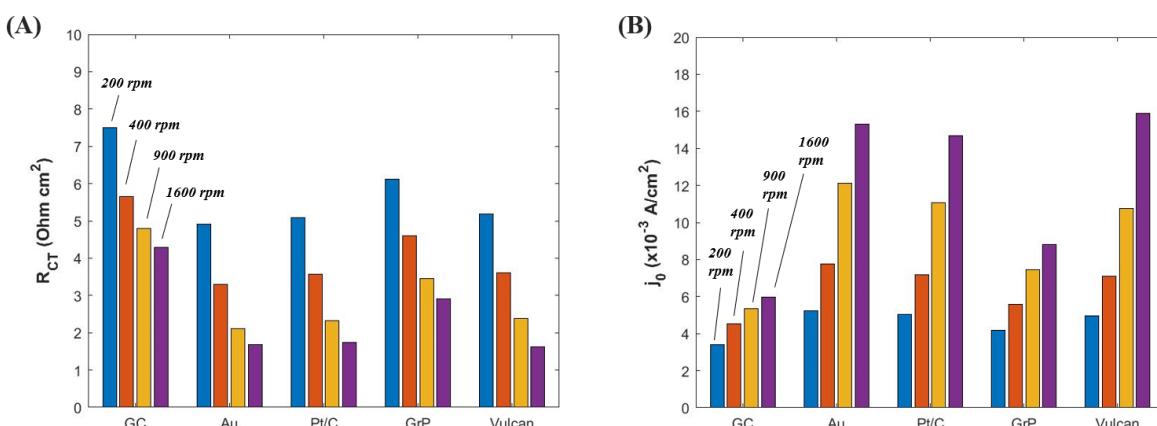


Figura 4.9. (A) Resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) y (B) Densidad de corriente de intercambio (j_0) de cada material a diferentes velocidades de rotación.

Estos resultados demuestran una influencia directa de las propiedades del material de electrodo en la resistencia a la transferencia de carga y, como consecuencia, en la velocidad de transferencia de electrones en la interfaz electrodo – electrolito. Ya que la reacción redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se lleva a cabo mediante un mecanismo de esfera externa [9], no existen fenómenos de adsorción con la superficie del electrodo, ni tampoco formación o rompimiento de enlaces en el complejo, por lo que las principales contribuciones del electrodo a la cinética de la reacción se relacionan con cambios en la estructura y potenciales de la doble capa eléctrica, así como con la distribución de los estados electrónicos en el electrodo [8,21,44,50]. Por lo anterior, las diferencias observadas en parámetros cinéticos como R_{CT} y j_0 entre los materiales analizados, están probablemente relacionadas con cambios del potencial en la doble capa eléctrica (EDL) al nivel del plano externo de Helmholtz (OHP), cuyo potencial local depende del material de electrodo y afecta sustancialmente la distribución de energía en la doble capa [44,50,51].

Los valores obtenidos de R_{CT} y j_0 demuestran que la adición del recubrimiento de Vulcan facilita la transferencia de electrones en la interfaz electrodo – electrolito, respecto al sustrato de GC, obteniendo una reducción y un incremento del 65 % y 165 % respectivamente. Estos resultados, junto a los perfiles de carga y descarga de la corriente capacitiva, son una evidencia de que la velocidad de transferencia de electrones del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ tiene relación con el material de electrodo seleccionado y su estructura, así como con los valores de ΔE_P obtenidos

con cada material, ya que mientras más rápida sea la transferencia de cargas en la superficie del electrodo (mayor j_0), la ΔE_P es más cercana a 59 mV.

Las diferencias en los resultados de los materiales en estado masivo (GC y Au) se asocian con diferencias en su conductividad electrónica, los resultados con Pt/C y Vulcan demuestran que, además de poseer una superficie altamente conductora y activa para la transferencia de electrones, la estructura porosa de estos materiales les confiere una mayor A_{ACT} , indicando que hay más sitios disponibles para que esta transferencia ocurra. Estos resultados también sugieren que la velocidad de transferencia de electrones entre el WE de Au, Pt/C y Vulcan es equiparable, lo cual es relevante ya que el costo del Vulcan XC-72R es considerablemente menor que los otros dos. Además, su adición a un sustrato (GC) con mayor R_{CT} y menor A_{ACT} , demostró una mejora importante en estos parámetros. Con base en lo anterior, el carbón Vulcan representó el mejor material para la transferencia de electrones en la reacción redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, debido a su baja resistencia a la transferencia de carga y la gran A_{ACT} que posee, además de un bajo costo.

4.3.2 EFECTO DE LA CARGA DE VULCAN EN EL PROCESO REDOX

Habiendo demostrado la eficacia del Vulcan como material de electrodo (ánodo y cátodo) para el proceso redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, se probaron 3 valores de carga depositada sobre el sustrato de GC para evaluar su efecto en la velocidad de transferencia de electrones, así como en el A_{ACT} . La Figura 4.10 muestra los voltamperogramas obtenidos con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Vulcan, a una velocidad de barrido de 20 y 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros evaluados en cada caso mediante CV a 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, mientras que en la Tabla S3.1 se muestran los parámetros evaluados a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

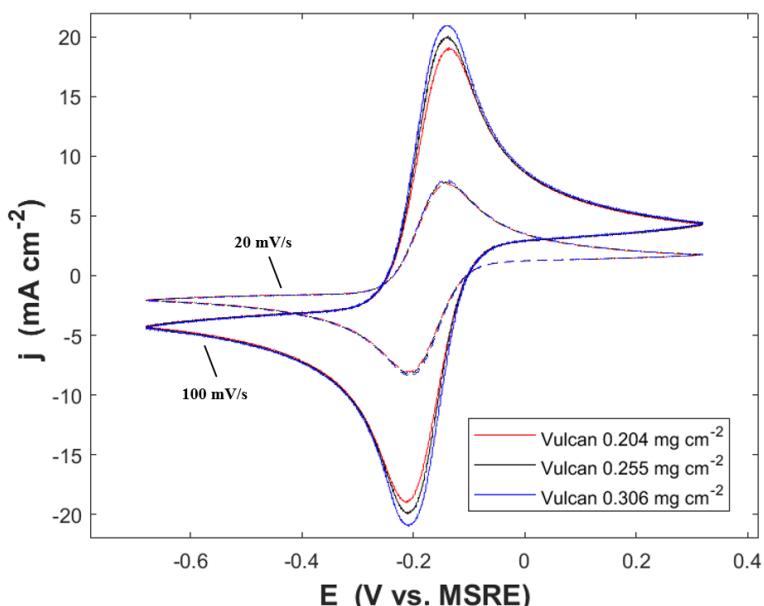


Figura 4.10. Voltametrías cíclicas obtenidas bajo las mismas condiciones, usando cargas de Vulcan de 0.204, 0.255 y 0.306 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, depositadas sobre GC como WE. Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (líneas punteadas) y $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (líneas continuas).

Tabla 4.4. Parámetros determinados mediante CV usando Vulcan con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 mg·cm⁻² como WE. Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de 20 mV·s⁻¹.

WE	E_{PC}	E_{PA}	ΔE_P	$E^{θ'}$	j_{PC}	j_{PA}	$ j_{PA}/j_{PC} $
	(V) vs. MSRE				(mA·cm ⁻²)		
Vulcan 0.204 mg·cm ⁻²	-0.2060	-0.1416	0.0644	-0.1738	-8.0845	7.7075	0.9533
Vulcan 0.255 mg·cm ⁻²	-0.2082	-0.1427	0.0655	-0.1754	-8.2373	7.8655	0.9548
Vulcan 0.306 mg·cm ⁻²	-0.2060	-0.1416	0.0644	-0.1738	-8.4207	8.0387	0.9546

De acuerdo con esto, los valores de $E^{θ'}$ y ΔE_P son prácticamente iguales en todas las cargas de Vulcan depositadas. El valor de ΔE_P es ≤ 65 mV a una $v = 20$ mV·s⁻¹, lo cual es un indicio de una rápida transferencia de electrones en la superficie [31]. Los valores de densidad de corriente de pico alcanzados, en la oxidación y la reducción, muestran una relación simétrica y son proporcionales a la carga de Vulcan depositado en el sustrato. Esto se observa con mayor claridad a una $v = 100$ mV·s⁻¹ y se relaciona directamente al A_{ACT} disponible en cada muestra. A partir de los picos de corriente catódica obtenidos se determinó la relación i_{PC} vs. $v^{-1/2}$ para cada valor de carga de Vulcan depositada, según se muestra en la Figura 4.11. Las pendientes se utilizaron para determinar el A_{ACT} en cada muestra utilizando la Ecuación (4.4) y los valores correspondientes se muestran en la Tabla 4.5. Estos resultados demuestran que el A_{ACT} es directamente proporcional a la carga de Vulcan.

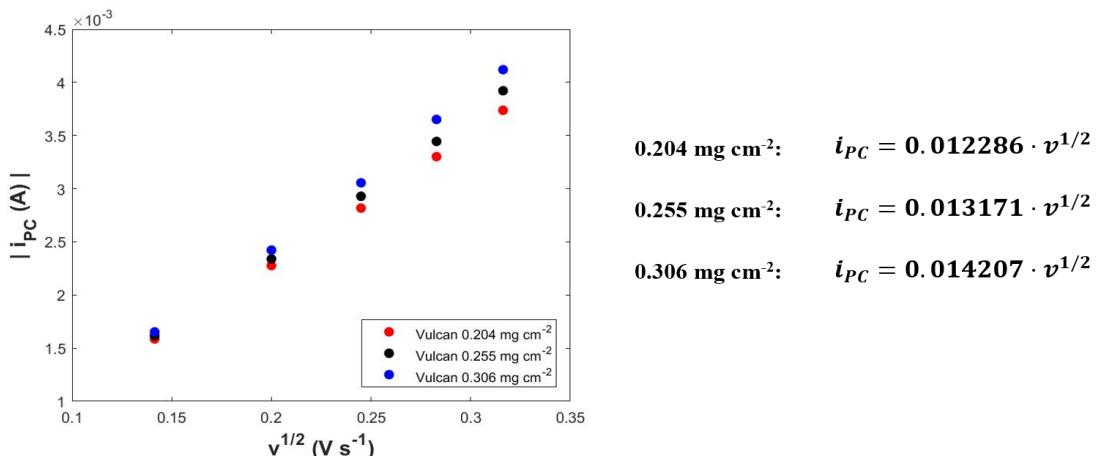


Figura 4.11. Relación i_{PC} (Amperios) vs. $v^{1/2}$ ($V \cdot s^{-1}$) usando Vulcan con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 mg·cm⁻² como WE. Las ecuaciones de primer orden obtenidas a partir de los valores de i_{PC} se muestran a la derecha.

Tabla 4.5. Área electroquímicamente activa de los WE estudiados (GC recubierto con Vulcan con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 mg·cm⁻²).

WE	Área electroquímicamente activa (cm ²)
Vulcan 0.204 mg cm ⁻²	0.3319
Vulcan 0.255 mg cm ⁻²	0.3558
Vulcan 0.306 mg cm ⁻²	0.3837

Los voltamperogramas realizados para el estudio de la capacitancia mediante CV se muestran en la Figura S3.1, donde se observa que la corriente capacitativa incrementa al aumentar la carga de Vulcan. Además, los perfiles rectangulares y uniformes en las voltametrías son un indicio de una carga y descarga rápida en la EDL. La relación $\Delta i_{CC} / 2$ vs. v al igual que la capacitancia obtenida con cada carga de Vulcan se muestran en la Figura 4.12. La Figura 4.12A muestra que la pendiente aumenta en función de la carga depositada, por lo que la capacitancia específica será mayor. Tal como se espera, si la carga de Vulcan incrementa el A_{ACT} del WE, esto implica una mayor superficie efectiva para el intercambio de electrones.

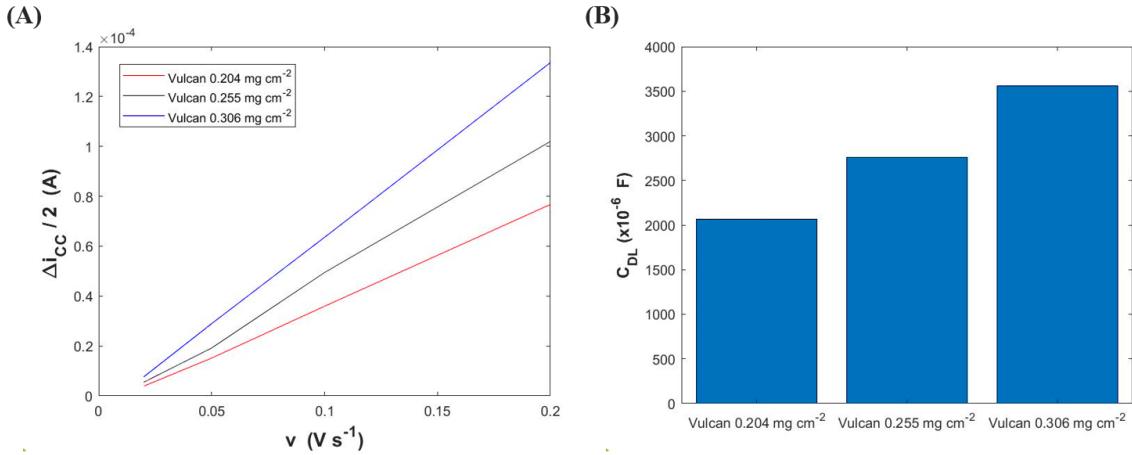


Figura 4.12. (A) Corriente de carga capacitiva (Amperios) vs. Velocidad de barrido ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$) y (B) Capacitancia específica ($\times 10^{-6}$ Faradios) utilizando diferentes cargas de Vulcan depositadas sobre GC.

Los voltamperogramas obtenidos mediante LSV a diferentes cargas de Vulcan se muestran en la Figura S3.2, mientras que la Figura S3.3 muestra la relación j vs. η a bajos sobrepotenciales y las ecuaciones de primer orden resultantes, a partir de la regresión lineal, se presentan en la Tabla S3.2. A partir de la pendiente obtenida, se determinó la variación de j_0 y R_{CT} respecto a la carga de Vulcan haciendo uso de las Ecuaciones (4.17) y (4.18) a todas las velocidades de rotación. Estos resultados se presentan en la Figura 4.13.

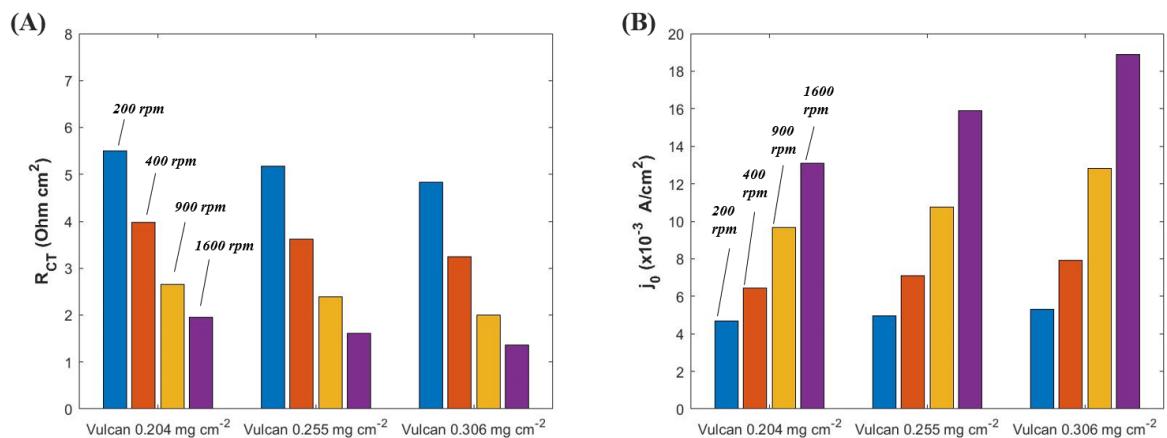


Figura 4.13. (A) Resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) y (B) Densidad de corriente de intercambio (j_0) usando cargas de Vulcan de 0.204 , 0.255 y $0.306 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ depositadas sobre GC como WE. Los resultados se muestran a diferentes velocidades de rotación.

Según se observa, tanto la R_{CT} como la j_0 tuvieron cambios proporcionales de acuerdo con la carga de Vulcan depositada a todas las velocidades de rotación, aunque esto fue más evidente a una condición de $\omega = 1600$ rpm donde el espesor de la capa de difusión es menor. Esta tendencia respecto a la carga depositada se asocia con un efecto del A_{ACT} . Ya que el Vulcan es un material con buena conductividad eléctrica [27], una mayor superficie activa representa un incremento en la cantidad de sitios disponibles para la transferencia de cargas, lo que reduciría la resistencia en la interfaz e incrementaría la corriente farádica obtenida del proceso redox (como se demostró en CV). Este resultado es relevante si se considera que el Vulcan XC – 72R es un material de menor costo en comparación al Pt/C, por lo que en principio la idea de incrementar el A_{ACT} a partir de una mayor carga depositada resulta viable.

4.3.3 COMPARACIÓN DE MATERIALES DE ELECTRODO PARA APLICACIONES DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA CON EL PAR $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$

Los resultados presentados hasta este punto demuestran la influencia que el material de electrodo puede tener en el proceso redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, siendo el carbón negro tipo Vulcan la mejor alternativa de entre los materiales analizados. También, se demostró que la carga de Vulcan depositada sobre un material sustrato con un menor desempeño (GC), tiene una influencia directa en el A_{ACT} y provoca una mejora, respecto al sustrato, en parámetros relacionados con la cinética de la reacción, los cuales son proporcionales a la carga depositada. La parte final de este estudio está enfocada en el análisis de las características de la reacción redox, usando materiales que pudiesen ser candidatos factibles para usarse como electrodos en una aplicación de RED real. Para ello, se utilizaron electrodos rectangulares hechos de malla Pt/Ti comercial (un material usado como electrodo tipo DSA) y grafito grado industrial [10,11,22]. Posteriormente el grafito fue recubierto con 2 mL de Vulcan mediante un aerógrafo, según se describe en la Sección 4.2.2. Los voltamperogramas obtenidos mediante CV en el proceso redox del $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ se muestran en la Figura 4.14.

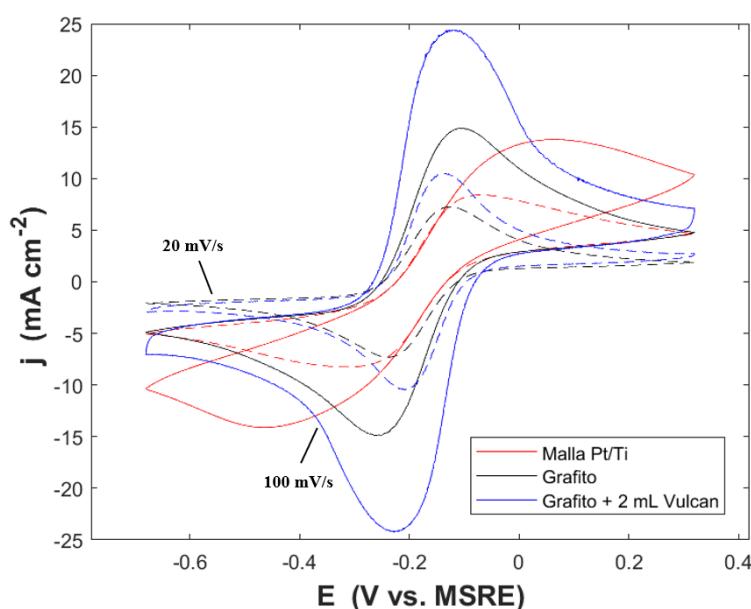


Figura 4.14. Voltametrías cíclicas obtenidas utilizando electrodos rectangulares de malla Pt/Ti (rojo), Grafito sin recubrir (negro) y Grafito + 2 mL Vulcan (azul). Se muestran los resultados a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} (líneas punteadas) y 100 mV s^{-1} (líneas continuas).

Por su parte, los parámetros evaluados a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se muestran en la Tabla 4.6 y a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en la Tabla S4.1. La Figura S4.1 muestra los voltamperogramas de todos los electrodos a diferentes velocidades de barrido y la Figura S4.2 muestra los resultados obtenidos solo con la malla Pt/Ti.

Tabla 4.6. Parámetros determinados mediante CV usando malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan como WE. Se muestran los resultados a un de velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

WE	E_{PC}	E_{PA}	ΔE_P	$E^{\theta'}$	j_{PC}	j_{PA}	$ j_{PA}/j_{PC} $
	(V) vs. MSRE				(mA·cm $^{-2}$)		
Malla Pt/Ti	-0.3120	-0.0686	0.2433	-0.1903	-8.2571	8.4199	1.0197
Grafito	-0.2371	-0.1285	0.1085	-0.1828	-7.3151	7.2663	0.9933
Grafito + 2 mL Vulcan	-0.2073	-0.1327	0.0746	-0.1700	-10.5054	10.5361	1.0029

Según los resultados de la Figura 4.14, aunque las densidades de corriente de pico se identificaron dentro de la ventana de potencial esperada, la forma de los voltamogramas tiene diferencias notables, particularmente para la malla Pt/Ti. Mientras que, con los electrodos de Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan, se observan señales de corrientes de pico más angostas y definidas respecto al potencial formal; en el caso de la malla Pt/Ti estas señales tienen un aspecto ancho y su separación es notablemente mayor que en las primeras dos. Lo anterior ocurrió a todas las velocidades de barrido, como se muestra en la Figura S4.2. Esto se reflejó en los valores de ΔE_P obtenidos, donde la ΔE_P a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ fue de cerca de 75 mV con Grafito + 2 mL Vulcan y 108 mV con Grafito prístico, mientras que con la malla Pt/Ti fue de 243 mV. Para este último, aunque existe simetría en las corrientes pico, la forma del voltamograma y el valor de ΔE_P describen claramente un escenario de cuasi – reversibilidad electroquímica del par redox, más cercano a una condición de irreversibilidad [32,35–37]. Bajo esa consideración, aunque el $E^{\theta'}$ obtenido con la malla Pt/Ti fue 20 mV menor al del Grafito + 2 mL Vulcan, este valor se calculó a partir de la Ecuación (4.6) que es aplicable a sistemas reversibles (o en principio no tan alejados de esta condición), por lo que al tomar en cuenta lo anterior, este valor tiene una gran incertidumbre y es posible que no represente el valor real de potencial formal [20,31].

El importante incremento en ΔE_P usando la malla Pt/Ti se relaciona con una transferencia de electrones considerablemente más lenta, característica de sistemas cuasi – reversibles [31,32,35]. Esta separación de potenciales de pico, al igual que los picos de corriente ensanchados y una pendiente visiblemente menos pronunciada en la zona del voltamograma donde predomina la transferencia de carga, sugieren un mayor sobrepotencial para llevar a cabo la reacción redox [31,32]. Ya que en CV no hay convección, la densidad de corriente de pico está limitada por la difusión. Por ello, aunque el valor de *Ratio* j_P cercano a 1 demuestra que la velocidad de transporte de masa (del seno de la solución a la interfaz electrodo – electrolito) es aproximadamente la misma en ambas especies iónicas ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$); la separación de E_{PC} y E_{PA} implica un mayor potencial para llevar a cabo la reducción y oxidación respectivamente. Esto en la práctica significaría que, aunque la relación de reactivos y productos es equimolar en el seno de la solución (como en un sistema reversible), el sobrepotencial para llevar a cabo la reacción sería mayor.

Por otro lado, aunque en el electrodo de Grafito el ΔE_P obtenido fue considerablemente menor que con malla Pt/Ti, su valor es aún mayor al esperado para una reacción con reversibilidad total, lo cual sugiere que la velocidad de transferencia de electrones en la interfaz no ocurre con la suficiente rapidez en la superficie del electrodo. En cambio, los resultados obtenidos con Grafito

+ 2 mL Vulcan demuestran claramente un mayor cumplimiento de los criterios de reversibilidad, y como se observó en los resultados con RDE, esto es un indicio de una rápida transferencia de electrones en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ a las condiciones evaluadas. De acuerdo con la hipótesis de este trabajo, en la práctica esto promovería un menor sobrepotencial asociado al sistema de electrodos en RED.

De igual manera, el recubrimiento de Vulcan sobre el Grafito presentó un aumento importante en la densidad de corriente de pico alcanzada debido a un incremento del área activa. A partir de la relación i_{PC} vs. $v^{-1/2}$ en cada WE (la cual puede consultarse en la Figura S4.3) se determinó el A_{ACT} con la Ecuación (4.4) y los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.7. De acuerdo con estos, el incremento en A_{ACT} al depositar 2 mL de dispersión de Vulcan fue de alrededor del 110 %, respecto al área geométrica del sustrato. En el caso del Grafito, el valor de A_{ACT} resultante se atribuyó a la rugosidad superficial por su proceso de manufactura y corte. Por su parte, la malla Pt/Ti tuvo la menor área activa de todos los electrodos y su valor fue menor al área geométrica considerada, lo cual se atribuye a los agujeros internos que conforman la malla.

Tabla 4.7. Área electroquímicamente activa de los WE estudiados (Malla Pt/Ti y probetas de Grafito prístico y Grafito + 2 mL Vulcan).

WE	Área electroquímicamente activa (cm^2)
Malla Pt/Ti	0.9570
Grafito	2.7838
Grafito + 2 mL Vulcan	5.0526

Los voltamperogramas obtenidos mediante CV en el estudio de la capacitancia de los WE rectangulares se muestran en la Figura 4.15, mientras que la Figura 4.16 muestra la relación $\Delta i_{CC} / 2$ vs. v y los valores de C_{DL} obtenidos en cada caso.

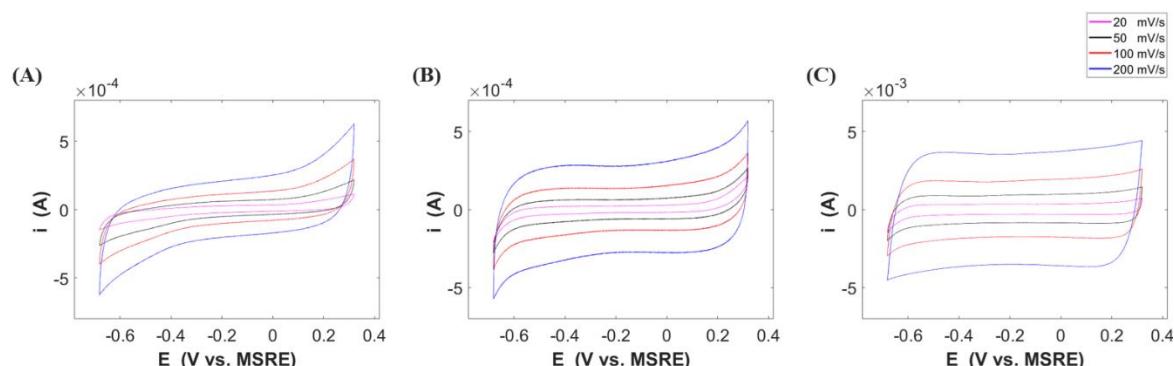


Figura 4.15. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido, usando una solución Na_2SO_4 0.25 M, realizados utilizando materiales de electrodo candidatos para aplicaciones de RED: (A) Malla Pt/Ti, (B) Grafito y (C) Grafito + 2 mL Vulcan.

Según estos resultados, aunque la C_{DL} es muy cercana entre la malla Pt/Ti y el Grafito, la forma de los voltamperogramas sugiere que el tiempo de carga y descarga en la doble capa se lleva a cabo más rápidamente en la superficie del Grafito. Asimismo, al adicionar el Vulcan, la C_{DL} incrementó casi un orden de magnitud debido al incremento de A_{ACT} y la forma de los voltamperogramas corresponden a un perfil de tiempo de carga y descarga más rápido que en los otros electrodos. Debido a esto, la adición del Vulcan en la superficie del grafito lo convierte en un mejor donador/aceptor de electrones.

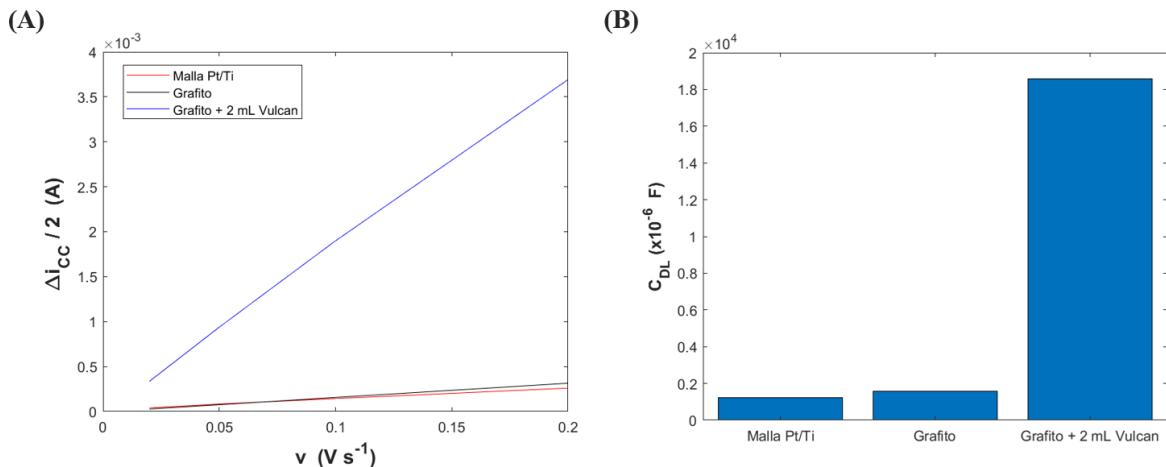


Figura 4.16. (A) Corriente de carga capacitiva (Amperios) vs. Velocidad de barrido ($V \cdot s^{-1}$) y (B) Capacitancia específica ($\times 10^{-6}$ Faradios), usando Malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan como WE.

Finalmente, el cambio de ΔE_P respecto a la velocidad de barrido en CV para cada electrodo se muestra en la Figura 4.17A. Según puede observarse, la relación ΔE_P vs. v fue lineal para todos los materiales, pero particularmente para la malla Pt/Ti y de Grafito. Debido a esto, fue posible utilizar las Ecuaciones (4.9) y (4.10) para determinar los valores de Ψ correspondientes a cada ΔE_P en cada WE y luego, a partir de la pendiente de relación Ψ vs. $(32.794 \cdot v^{1/2})$ (Figura 4.17B), determinar los valores de k^0 de acuerdo con la Ecuación (4.8).

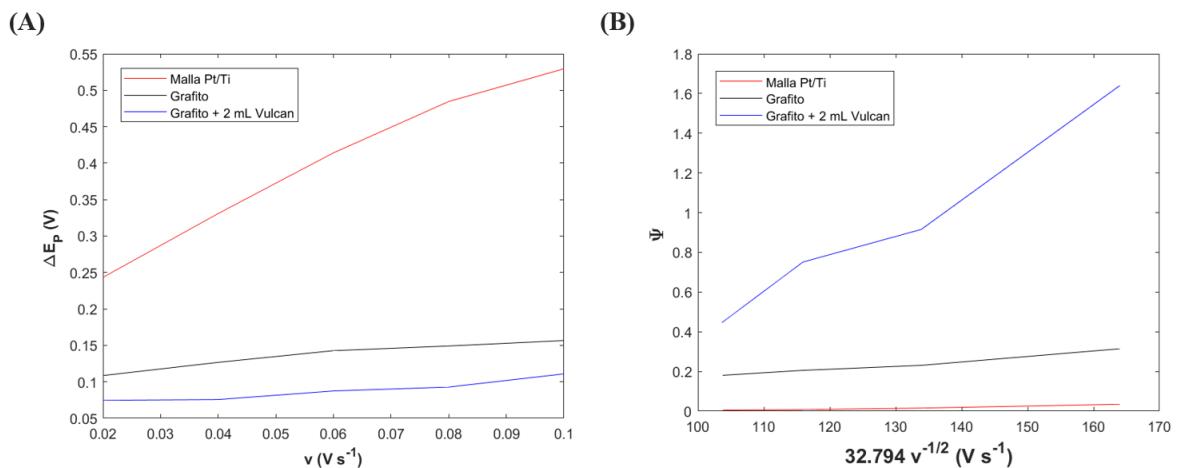


Figura 4.17. (A) ΔE_P (Volts) vs. v ($V \cdot s^{-1}$) y (B) Ψ vs. $32.794 \cdot v^{1/2}$ ($V \cdot s^{-1}$), usando malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan como WE.

El factor 32.794 es equivalente a Y en la Ecuación (4.10), considerando un $D_i = 7.6 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ [39], y permite obtener el valor de k^0 directamente a partir de la pendiente resultante en la regresión lineal [35,36]. Las ecuaciones de primer orden resultantes pueden consultarse en la Tabla S4.2. Los valores de k^0 determinados con este método se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Valores de k^0 obtenidos a partir de la relación Ψ vs. $v^{1/2}$ obtenidos para malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan en el proceso redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

WE	$k^0 (\times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$
Malla Pt/Ti	0.504

Continuación Tabla 4.8.

Grafito	2.197
Grafito + 2 mL Vulcan	19.09

De acuerdo con los resultados, hay una diferencia de un orden de magnitud en la constante de velocidad de transferencia entre los tres electrodos, siendo la k^0 obtenida con Grafito + 2 mL Vulcan la mayor de todas, lo cual se atribuye a una reducción importante en la resistencia a la transferencia de carga y al incremento de A_{ACT} para el intercambio de electrones. De igual forma, el grafito por sí mismo demostró ser un material con mejores propiedades para llevar a cabo la óxido – reducción del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$, en comparación al electrodo tipo DSA (malla Pt/Ti). Además, su recubrimiento con Vulcan, un material con mejores propiedades conductoras y estructura porosa, incrementó considerablemente su desempeño en el proceso de transferencia de carga en la interfaz, lo cual puede traducirse en un menor sobrepotencial de activación para llevar a cabo la reacción.

A pesar de que la reacción redox del $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ se lleva a cabo mediante un mecanismo de esfera externa, los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que existe un efecto del material de electrodo en el proceso de transferencia de carga, el cual puede incluso llegar a ser importante reduciendo la velocidad de transferencia y en consecuencia la reversibilidad de la reacción, asociado a un mayor sobrepotencial. Esto se atribuye a diferencias significativas en el área electroquímicamente activa y en las propiedades conductoras del material, las cuales influyen en el proceso de carga y descarga de electrones a nivel de la doble capa eléctrica. En este sentido, las diferencias observadas en los parámetros cinéticos de este proceso redox usando diferentes materiales de electrodo tienen concordancia con los resultados reportados por Jeong et al. [22]. Por otro lado, aunque en la literatura se han realizado estudios similares a los presentados en este trabajo, la metodología que reportan para la evaluación de los parámetros cinéticos es de carácter semicuantitativo, ya que consiste en una aproximación tipo Tafel y una identificación de j_0 mediante un método visual [10,22]. En este aspecto, la metodología empleada en este trabajo busca ofrecer una comparación cuantitativa y más precisa de la influencia del material de electrodo en el proceso redox estudiado para aplicaciones de RED.

La siguiente etapa de esta investigación debe enfocarse en evaluar la estabilidad del electrodo de Grafito + 2 mL Vulcan en pruebas electroquímicas de larga duración (200 – 500 ciclos o 6 h de ciclado de acuerdo con trabajos de la literatura [24,52]), así como en evaluar su desempeño como electrodo de trabajo en un dispositivo de RED. Asimismo, aunque en los resultados presentados se ha hecho énfasis en el proceso de transferencia de carga en la interfaz electrodo – electrolito, la caída de potencial en el SE también depende de la resistencia asociada al transporte de masa a través de la capa de difusión de Nernst, como se señaló en la Ecuación (4.2) [10,11,22]. Por ello, en una operación de RED real, es necesario reducir ambas contribuciones ((η) y $(I \cdot R_{CP})$) para minimizar la perdida de la FEM generada en la pila de membranas. Aunque la resistencia al transporte de masa no es óhmica y depende de diferentes factores, como la condición de flujo en la solución de electrodos o su concentración [10], la adición de grupos funcionales a la superficie del carbón Vulcan puede representar una estrategia para reducir esta resistencia, ya que podría incrementar la hidrofilicidad en la superficie del material, facilitando el transporte de las especies redox desde el seno de la solución hasta la zona interfacial. Esta hipótesis puede estudiarse añadiendo grupos funcionales en la superficie del Vulcan (como $-NO_3^-$), para evaluar la densidad de corriente límite (j_L) bajo una condición de convección forzada mediante LSV, ya que este parámetro describe la corriente alcanzada en el electrodo bajo condiciones donde el transporte de

masa domina completamente la reacción, por lo que su valor no depende del sobrepotencial impuesto al sistema [8,10]. En este sentido, si la funcionalización del Vulcan permite incrementar la j_L , manteniendo un valor alto de j_0 y A_{ACT} , el material resultante sería capaz en teoría de reducir la caída de potencial del SE en RED, utilizando el par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. De acuerdo con lo anterior, si en la práctica el desempeño del electrodo nanoestructurado de Vulcan (o Vulcan funcionalizado) logra equiparar o superar el desempeño de un electrodo tipo DSA en RED, esto abriría un área de innovación en el desarrollo de materiales de electrodo diseñados para RED y representaría una reducción importante en el costo de uno de los componentes clave de esta tecnología, acercando así su implementación comercial exitosa a gran escala.

4.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 4

En este trabajo, se analizó de forma cuantitativa el desempeño de diferentes materiales como ánodo y cátodo en la reacción redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, usada ampliamente en aplicaciones de RED para convertir el potencial de gradiente salino en electricidad. Mediante CV y LSV se evaluaron parámetros de reversibilidad y cinética del proceso redox, al igual que el comportamiento capacitivo en la EDL, utilizando GC, Au, Pt/C, GrP y Vulcan en un electrodo tipo RDE y malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL de Vulcan en electrodos rectangulares, estos últimos como opciones representativas para su implementación en un dispositivo de RED. De acuerdo con los resultados en el electrodo tipo RDE, a condiciones de transporte de masa en estado estacionario y control convectivo del espesor de la capa de difusión, el mayor valor de j_0 se alcanzó con el carbón Vulcan, con una mejora del 165 % respecto al sustrato (GC), el cual tuvo la menor j_0 al igual que la mayor R_{CT} . Esta mejora se atribuyó a un incremento en el A_{ACT} disponible para la transferencia de cargas, debido a la estructura porosa del Vulcan, y a la vez, a su superficie altamente conductora que permite una transferencia rápida de cargas en la doble capa eléctrica. Se observó que esta mejora fue proporcional a la carga de Vulcan depositada en el sustrato dentro del intervalo evaluado. Por otra parte, los resultados obtenidos mediante CV con electrodos rectangulares mostraron diferencias notables en la forma de los voltamperogramas del proceso redox, particularmente con el electrodo de malla Pt/Ti donde la ΔE_P fue considerablemente mayor que en el Grafito y el Grafito + 2 mL Vulcan, lo cual es un indicio de una transferencia de electrones lenta. Esto fue confirmado utilizando correlaciones basadas en el método de Nicholson para la estimación de k^0 en cada material, donde la mayor velocidad de transferencia de electrones ocurrió en el electrodo de Grafito + 2 mL Vulcan, superando al electrodo de Grafito y la malla Pt/Ti (el material comercial) por uno y dos órdenes de magnitud respectivamente. Esto, al igual que en el análisis con electrodos tipo RDE, se asocia a diferencias importantes en el A_{ACT} y a una alta conductividad en la interfaz electrodo – electrolito. De acuerdo con lo anterior, ya que la reacción del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se lleva a cabo bajo un mecanismo de esfera externa, la influencia del material de electrodo en la velocidad de transferencia de electrones se asocia a cambios en las propiedades de la doble capa eléctrica de acuerdo con el material. Con base en los resultados, por su alta A_{ACT} y baja resistencia a la transferencia de carga, el Vulcan demostró ser un material con propiedades electroquímicas óptimas para su implementación, como ánodo y cátodo, en el desarrollo de sistemas de electrodos para electrodiálisis reversa, basados en la reacción del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Además, su bajo costo lo hace una alternativa interesante a los electrodos tipo DSA convencionales, normalmente empleados en esta tecnología. La siguiente etapa en esta investigación se enfocará en evaluar la estabilidad electroquímica del electrodo de Grafito + Vulcan en pruebas de larga duración, así como el efecto de la funcionalización del Vulcan en la resistencia al transporte de masa en la capa de difusión de Nernst. Asimismo, de acuerdo con la hipótesis planteada, el

desempeño de ambos materiales (Vulcan y Vulcan funcionalizado) será evaluado en el proceso de RED, en donde se espera una reducción en la resistencia asociada al sistema de electrodos, con el fin de mantener o incrementar la potencia de salida de la unidad RED en comparación a la obtenida con electrodos tipo DSA a las mismas condiciones.

NOMENCLATURA CAPÍTULO 4

Nomenclatura	Descripción	Unidades
A_{ACT}	Área activa	cm^2
A_{GEO}	Área geométrica	cm^2
C_{DL}	Capacitancia específica de la doble capa	F
D_i	Coeficiente de difusión	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
D_o	Coeficiente de difusión de la especie en su estado oxidado	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
D_r	Coeficiente de difusión de la especie en su estado reducido	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
E	Potencial	V
E_{eq}	Potencial de equilibrio	V
E_{PA}	Potencial de pico anódico	V
E_{PC}	Potencial de pico catódico	V
E^0	Potencial estándar de reducción	V
$E^{0'}$	Potencial formal de reducción	V
E_λ	Potencial de cambio de sentido del barrido	V
F	Constante de Faraday	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
i	Corriente	A
i_{CC}	Corriente de carga capacitiva	A
i_F	Corriente Farádica	A
i_P	Corriente de pico	A
i_{PA}	Corriente de pico anódica	A
i_{PC}	Corriente de pico catódica	A
iR_s	Compensación por caída Ohmica	V
j	Densidad de corriente	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_0	Densidad de corriente de intercambio	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
k^0	Constante de velocidad de transferencia estandar	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
R	Constante de los gases	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$Ratio j_P$	Relación de corrientes de pico anódico y catódico	-
R_{CT}	Resistencia a la transferencia de carga	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
T	Temperatura	K
v	Velocidad de barrido	$\text{mV} \cdot \text{cm}^{-2}$
ΔE_P	Separación de potenciales pico	V
Δi_{CC}	Corriente de carga capacitativa promedio	A
Ψ	Parámetro cinético de Nicholson	-
α	Coeficiente de transferencia	-
δ	Espesor de la capa de difusión de Nernst	cm
η	Sobrepotencial	V
ω	Velocidad de rotación	RPM

ABREVIACIONES CAPÍTULO 4

Abreviaciones	Descripción
---------------	-------------

Au	Oro
CE	Contra electrodo
CV	Voltametría cíclica
DSA	Ánodo dimensionalmente estable
EDL	Doble capa eléctrica
GC	carbón vitreo
GrP	Grafito en polvo
LSV	Voltametría de barrido lineal
MSRE	Electrodo de referencia de sulfato de mercurio
NHE	Electrodo de referencia (normal) de hidrógeno
OHP	Plano externo de Helmholtz
Pt	Platino
Pt/C	Platino soportado en carbón al 10%
Malla Pt/Ti	Malla de Titanio recubierta de Platino
RDE	Electrodo de disco rotatorio
RE	Electrodo de referencia
RED	Electrodialisis reversa
SGE	Energía de gradiente salino
Vulcan	Carbón negro Vulcan XC – 72R
WE	Electrodo de trabajo

REFERENCIAS CAPÍTULO 4

- [1] Ritchie H, Rosado P, Roser M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. 2020.
- [2] United Nations Department of Economic and Social Affairs (UN DESA). Sustainable Development Goal 7: Ensure access to affordable, reliable, sustainable and modern energy for all. UN DESA 2017. <https://sdgs.un.org/goals/goal7> (accessed November 16, 2024).
- [3] European Commission. La energía azul: Medidas necesarias para aprovechar el potencial de la energía oceánica de los mares y océanos europeos hasta 2020 y en adelante. 2014.
- [4] Magagna D, Uihlein A. Ocean energy development in Europe: Current status and future perspectives. International Journal of Marine Energy 2015;11:84–104. <https://doi.org/10.1016/j.ijome.2015.05.001>.
- [5] Veerman J, Vermaas DA. Reverse electrodialysis. Sustainable Energy from Salinity Gradients, Elsevier; 2016, p. 77–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100312-1.00004-3>.
- [6] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems. J Appl Electrochem 2010;40:1461–74. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0124-8>.
- [7] Sanchez C, Leiva E. Outer sphere reactions. In: Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA, Yokokawa H, editors. Handbook of Fuell Cells, John Wiley & Sons; 2010.
- [8] Bard AJ, Faulkner LR. Chapter 3: Kinetics of Electrode Reactions. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [9] Newman J, Balsara NP. ELECTROCHEMICAL SYSTEMS. 4th ed. Wiley; 2021.

- [10] Burheim OS, Seland F, Pharoah JG, Kjelstrup S. Improved electrode systems for reverse electrodialysis and electro-dialysis. *Desalination* 2012;285:147–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.048>.
- [11] Jang J, Kang Y, Han JH, Jang K, Kim CM, Kim IS. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes. *Desalination* 2020;491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114540>.
- [12] Bewer G, Debrodt H, Herbst H. Titanium for Electrochemical Processes. *Journal of Metals* 1982;34:37–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF03337977>.
- [13] Scialdone O, Guarisco C, Grispo S, Angelo AD, Galia A. Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part I: Iron redox couples. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2012;681:66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.05.017>.
- [14] Ortiz-Imedio R, Gomez-Coma L, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions. *Desalination* 2019;457:8–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.005>.
- [15] Rijnaarts T, Huerta E, Van Baak W, Nijmeijer K. Effect of Divalent Cations on RED Performance and Cation Exchange Membrane Selection to Enhance Power Densities. *Environ Sci Technol* 2017;51:13028–35. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03858>.
- [16] Avci AH, Tufa RA, Fontananova E, Di Profio G, Curcio E. Reverse Electrodialysis for energy production from natural river water and seawater. *Energy* 2018;165:512–21. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.09.111>.
- [17] Hong JG, Glabman S, Chen Y. Effect of inorganic filler size on electrochemical performance of nanocomposite cation exchange membranes for salinity gradient power generation. *J Memb Sci* 2015;482:33–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.018>.
- [18] Gómez-Coma L, Ortiz-Martínez VM, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Blue energy for sustainable water reclamation in WWTPs. *Journal of Water Process Engineering* 2020;33. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101020>.
- [19] Nikolic J, Exposito E, Iniesta J, Gonzalez-Garcia J, Montiel V. Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode. *J Chem Educ* 2000;77.
- [20] Kissinger PT, Heineman WR. Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* 1983;60:702–6.
- [21] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [22] Jeong J, Song H, Choi I. Electrochemical analysis on how structural and compositional modification of electrode affects power generation in reverse electrodialysis. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2021;38:170–8. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0690-3>.
- [23] Han JH, Hwang KS, Jeong H, Byeon SY, Nam JY, Kim CS, Kim H, Yang SC, Choi JY, Jeong N. Electrode system for large-scale reverse electrodialysis: Water electrolysis, bubble resistance, and inorganic scaling. *J Appl Electrochem* 2019;49:517–28. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01303-4>.

- [24] Lee SY, Jeong YJ, Chae SR, Yeon KH, Lee Y, Kim CS, Jeong NJ, Park JS. Porous carbon-coated graphite electrodes for energy production from salinity gradient using reverse electrodialysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2016;91:34–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.12.006>.
- [25] Lee S-Y, Lee D-J, Yeon K-H, Kim W-G, Kang M-S, Park J-S. A Cyclic Voltammetric Study of Electrodes for Reverse Electrodialysis. *Journal of the Korean Electrochemical Society* 2013;16:145–50. <https://doi.org/10.5229/jkes.2013.16.3.145>.
- [26] Lazaro MJ, Calvillo L, Cellorio V, Pardo JI, Perathoner S, Moliner R. Study and Application of Carbon Black Vulcan XC-72R in Polymeric Electrolyte Fuell Cells. In: Sanders IJ, Peeten TL, editors. *Carbon Black : Production, Properties and Uses*, Nova Science Publishers; 2011.
- [27] Pérez-Rodríguez S, Pastor E, Lázaro MJ. Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:7911–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.040>.
- [28] Brett CMA, Brett AMOliveira. *Electrochemistry : principles, methods, and applications*. Oxford University Press; 1993.
- [29] Arning MD, Minteer SD. Chapter 18: Electrode Potentials. In: Zoski CG, editor. *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier; 2007.
- [30] Spitzer P, Wunderli S. Reference Electrodes for Aqueous Solutions. In: Inzelt G, Lewenstam A, Scholz F, editors. *Handbook of Reference Electrodes*, Springer; 2013.
- [31] Wang Joseph. *Analytical Electrochemistry (Second Edition)*. Wiley-VCH; 2000.
- [32] Denuault G, Sosna M, Williams K-J. Chapter 11: Classical Experiments. In: Zoski CG, editor. *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier; 2007.
- [33] Bard AJ, Faulkner LR. Chapter 6: Potential Sweep Methods. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [34] Bockris JO, Reddy AKN, Gamboa-Adelco M. Chapter 8: Trasients. *MODERN ELECTROCHEMISTRY: Fundamentals of Electrodics*, vol. 2A. 2nd ed., Kluwer Academic Publishers; n.d.
- [35] Nicholson RS. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal Chem* 1965;37:1351–5.
- [36] Lavagnini I, Antiochia R, Magno F. An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data. *Electroanalysis* 2004;16:505–6. <https://doi.org/10.1002/elan.200302851>.
- [37] Klingler RJ, Kochi JK. Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility. *Journal of Physical Chemistry* 1981;85:1731–41. <https://doi.org/10.1021/j150612a028>.
- [38] Konopka SJ, McDuffie B. Diffusion Coefficients of Ferri- and Ferrocyanide Ions in Aqueous Media, Using Twin-Electrode Thin-Layer Electrochemistry. *Anal Chem* 1970;42:1741–5.

- [39] Ateş AK, Er E, Çelikkan H, Erk N. Reduced graphene oxide/platinum nanoparticles/nafion nanocomposite as a novel 2D electrochemical sensor for voltammetric determination of aliskiren. *New Journal of Chemistry* 2017;41:15320–6. <https://doi.org/10.1039/c7nj00569e>.
- [40] Yoon S, Lee J, Hyeon T, Oh SM. Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon. *J Electrochem Soc* 2000;147:2507. <https://doi.org/10.1149/1.1393561>.
- [41] Yamada H, Yoshii K, Asahi M, Chiku M, Kitazumi Y. Cyclic Voltammetry Part 2: Surface Adsorption, Electric Double Layer and Diffusion Layer. *Electrochemistry* 2022;90. <https://doi.org/10.5796/ELECTROCHEMISTRY.22-66082>.
- [42] Bard AJ, Faulkner LR. Chapter 1: Introduction and Overview of Electrode Processes. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [43] Geiger WE. Chapter 23: Instructional Examples of Electrode Mechanisms of Transition Metal Complexes. In: Kissinger PT, Heineman WR, editors. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. 2nd ed., Marcel Dekker Inc.; 1996.
- [44] Bockris JO, Reddy AKN, Gamboa-Aldeco M. Chapter 7: Electrodics. *MODERN ELECTROCHEMISTRY: Fundamentals of Electrodics*, vol. 2A. 2nd ed., Kluwer Academic Publishers; 2002.
- [45] Kissinger PT, Preddy CR, Shoup RE, Heineman WR. Chapter 2: Fundamental Concepts of Analytical Electrochemistry. In: Kissinger PT, Heineman WR, editors. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. 2nd ed., Marcel Dekker Inc.; 1996.
- [46] Lou F, Chen D. Aligned carbon nanostructures based 3D electrodes for energy storage. *Journal of Energy Chemistry* 2015;24:559–86. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.013>.
- [47] Bard AJ, Faulkner LR. Chapter 9: Methods Involving Forced Convection - Hydrodynamic Methods. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [48] Nikolic J, Expšsito E, Iniesta J, Gonz J, Montiel V. Theoretical Concepts and Applications of a Rotating Disk Electrode. 2000.
- [49] Vidal-Iglesias FJ, Solla-Gullón J, Montiel V, Aldaz A. Errors in the use of the Koutecky-Levich plots. *Electrochim Commun* 2012;15:42–5. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.017>.
- [50] Dickinson T, Angell DH. The kinetics of the ferrous/ferric and ferro/ferricyanide reactions at platinum and gold electrodes. *J Electroanal Chem* 1972;35.
- [51] Bard AJ, Faulkner LR. Chapter 13: Double - Layer Structure and Adsorption. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 2001.
- [52] Scialdone O, Albanese A, D'Angelo A, Galia A, Guarisco C. Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part II: Experiments in a stack with 10-50 cell pairs. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2013;704:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.001>.

CAPÍTULO 5

**MEMBRANAS DE
INTERCAMBIO
CATIÓNICO
NANOCOMPOSITE
PARA
ELECTRODIÁLISIS
REVERSA**

5.1 INTRODUCCIÓN

La electrodiálisis reversa (RED) es una tecnología que permite convertir parte de la SGE en electricidad, mediante el uso de membranas de intercambio iónico (IEM) y reacciones redox [1–3], sin la emisión de CO₂ [4]. De acuerdo con su naturaleza, las IEM pueden clasificarse en membranas de intercambio catiónico (CEM) y membranas de intercambio aniónico (AEM). Las IEM representan el corazón de esta tecnología, por ello, el diseño y mejora de sus propiedades clave representa una meta ambiciosa para el incremento de la eficiencia energética de esta tecnología [5,6]. Una de las estrategias de diseño que ha generado interés en años recientes, consiste en la elaboración de membranas nanocomposite a partir de la adición controlada de nanopartículas (NP) inorgánicas funcionalizadas dentro de la matriz polimérica ion – conductora [7–11]. La incorporación del nanomaterial puede resultar en una mejora de las propiedades de la membrana y su desempeño, debido a la sinergia entre el polímero y el nanomaterial [8].

En este capítulo, la fabricación y caracterización de una CEM nanocomposite con características favorables para RED se llevó a cabo, incorporando nanopartículas de silice sulfonada (S-SiO₂ NP) a una matriz polimérica de Polietersulfona sulfonado, mediante mezcla directa y utilizando la técnica de Doctor Blade y evaporación del solvente para obtener la membrana. A su vez, se evaluó el efecto de diferentes métodos de activación en la resistencia específica de la membrana mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, con el propósito de identificar un pretratamiento que incremente su conductividad iónica, al aumentar la disociación de los grupos funcionales ion – intercambiadores presentes. Las membranas obtenidas son probadas en el proceso de RED para evaluar sus parámetros eléctricos de salida, logrando así determinar una carga óptima de nanomaterial que se traduce en un incremento de la eficiencia energética del proceso.

5.1.1 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO NANOCOMPOSITE Y SU IMPLEMENTACIÓN EN ELECTRODIÁLISIS REVERSA

Una IEM nanocomposite es un tipo de membrana nanoestructurada diseñada a partir de la incorporación de NP inorgánicas dentro de una matriz polimérica orgánica [8,9,12]. En este tipo de membranas el polímero actúa como un soporte del nanomaterial. La sinergia entre las propiedades de ambos materiales representa una ruta potencial para la mejora de las características mecánicas, químicas y electroquímicas en la estructura de las membranas [8,10,13–15].

A pesar de que el uso de nanomateriales en la conformación de IEM nanocomposite ha sido reportado en aplicaciones como celdas de combustible, electrodiálisis (ED) o RED [10,13,15–20], se tiene una comprensión limitada del mecanismo (o mecanismos) bajo los cuales se sustentan las mejoras en el desempeño de las membranas [8,12]. Por ello, se han propuesto diferentes hipótesis para explicar la forma en que la influencia de los nanomateriales mejora las propiedades electroquímicas en IEM.

En algunos trabajos, estas mejoras se atribuyen a la introducción de grupos funcionales ion – intercambiadores extras, gracias a la funcionalización de los nanomateriales, los cuales actúan como sitios de intercambio iónico adicionales [8,12]; entre más sitios de intercambio iónico activos presentes en la matriz polimérica, el transporte iónico puede ser facilitado. En consecuencia, tanto la capacidad de intercambio iónico y la conductividad incrementan, lo cual se traduce en una reducción de la resistencia iónica [9,16,18,21–24].

En otros trabajos, estas mejoras se atribuyen a un cambio en la estructura interna de las IEM debido a la incorporación de los nanomateriales, los cuales favorecen la formación y distribución de clústeres iónicos interconectados por redes continuas de canales conductores de iones dentro de la matriz polimérica [8,12,13,17]. A lo anterior se le conoce como mecanismo de dispersión de clústeres iónicos [8]. Los canales iónicos adicionales se forman en las interfaces de los nanomateriales y los materiales poliméricos como resultado de la interacción entre ambos [12]. La Figura 5.1 muestra una representación esquemática de la dispersión de clústeres iónicos al adicionar un nanomaterial en la matriz polimérica. Para nanomateriales funcionalizados se puede asumir que la interacción entre ambas modificaciones resulta en las mejoras observadas en IEM nanocomposite [8].

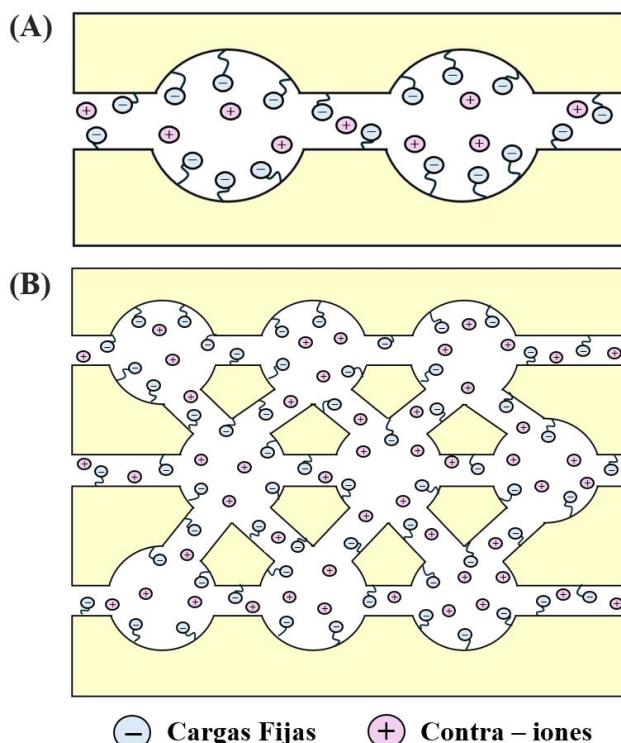


Figura 5.1. Representación esquemática de la dispersión de clústeres iónicos dentro de una membrana de intercambio iónico. (A) CEM y (B) CEM con nanomateriales dispersados en la matriz polimérica.

De acuerdo con diferentes trabajos en la literatura [15,19,20], el uso de NP inorgánicas en CEM nanocomposite puede incrementar la porosidad y el tamaño de poro en la membrana, ya que una carga de NP alta resulta en una aparente aglomeración de estas, creando poros más grandes y un mayor espacio vacío dentro de los clústeres iónicos, al cual se le denomina fase inter – gel de acuerdo con el modelo de tres fases [12,19,20]. Estas CEM nanocomposite con porosidades controladas han demostrado una mejora notable en algunas propiedades relevantes como capacidad de intercambio iónico, porcentaje de retención de agua o un aumento de su conductividad. Se cree que la formación controlada de poros en la membrana junto a la presencia de grupos ion – intercambiadores adicionales puede ayudar a un crecimiento de la fase inter – gel de la membrana con canales iónicos más cortos, lo cual se traduciría en una reducción a la resistencia al transporte de iones [20]. Si bien esto puede ocasionar una reducción en la selectividad de la membrana, también puede provocar una menor resistencia iónica de la misma, lo cual tiene gran relevancia en aplicaciones de generación de energía como la RED [15,20].

Aunque se han reportado diferentes métodos para la preparación de IEM nanocomposite, los métodos basados en adición directa son los más utilizados por su practicidad y versatilidad [9]. En estos, la solución polimérica y el nanomaterial son preparados independientemente y mezclados, luego la membrana se forma mediante la técnica de Doctor Blade de acuerdo con el espesor requerido. Finalmente, el solvente empleado se elimina mediante evaporación o inversión de fases [9,20,25,26]. Por otro lado, en la literatura se han reportado algunos métodos de activación para IEM [27,28], los cuales tienen como propósito estabilizar las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de las membranas, así como remover cualquier impureza remanente del proceso de manufactura. Para el caso de CEM, la mayoría de estos consisten en la inmersión de la membrana en una solución de un ácido fuerte, como HCl o H₂SO₄ [10,15,28–31]. En algunos otros, antes de sumergir la membrana en la solución ácida, se sumerge en una solución de H₂O₂ con el fin de remover impurezas de la etapa de preparación [23,24,32–34]. De acuerdo con la literatura, la activación promueve la disociación de los grupos funcionales en la membrana, haciéndola más reactiva a los contra – iones [35]. Si el proceso de activación no está completo, una parte de los grupos ion – intercambiadores no está disociada y no puede participar en la transferencia de iones [36]. No obstante, a pesar de la relevancia que el pretratamiento puede tener en el incremento del desempeño de IEM, de manera general, la investigación y publicación de trabajos en la activación química de IEM puede considerarse muy escasa [35].

En años recientes, el uso de polímeros sulfonados basados en hidrocarburos aromáticos tales como el Polieter eter cetona sulfonado (SPEEK), el Polieter sulfona sulfonado (SPES) o el Poli (2,6-dimetil-1,4-fenilenóxido) sulfonado (SPPO), ha recibido gran interés para el desarrollo de membranas de intercambio catiónico [28,37,38]. De entre estos, el SPES ha sido reportado para aplicaciones de ED y RED demostrando ser un material prometedor para el desarrollo de CEM en estos campos de aplicación [26,39,40]. Las membranas con estructura nanocomposite diseñadas específicamente para aplicaciones de RED fueron propuestas por primera vez por Hong y Chen en 2014 [10]. A partir de entonces, se ha reportado el uso de diferentes NP inorgánicas funcionalizadas para la preparación de CEM nanocomposite para aplicaciones de RED, incluyendo óxido de hierro sulfonado, Fe₂O₃ – SO₄²⁻ (S–Fe₂O₃ NP), silice sulfonada, SiO₂ – SO₃H (S–SiO₂ NP), nanotubos de carbón de pared individual sulfonados (S – SWCNT) y nanotubos de carbón multi pared oxidados (O – MWCNT) [10,15,41,42]. La Tabla 5.1 muestra las propiedades de CEM nanocomposite de algunos ejemplos sobresalientes en la literatura para aplicaciones en RED. La Tabla 5.2 muestra el desempeño obtenido con este tipo de membranas en experimentos de electrodialisis reversa a escala laboratorio. En todos estos trabajos, los valores de máxima densidad de potencia global reportados son superiores a los obtenidos con CEM comerciales bajo las condiciones experimentales descritas.

Tabla 5.1. Propiedades de las CEM nanocomposite diseñadas para RED reportadas en la literatura.

Matriz polimérica	Nanomaterial y carga	δ^a (μm)	IEC ^b ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	WU ^c (%)	α_i^d (%)	Resistencia de Área ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Ref.
SPPO	S–Fe ₂ O ₃ NP @ 0.7 %w	100	1.4	26	87.65	0.97	[10]
SPPO	S–SiO ₂ NP 70 nm @ 0.5 w%	30	1.18	34	83.2	0.85	[15]
SPPO	O – MWCNT @ 0.5 w%	70	2.28	42.1	95.3	0.45	[41]

^a δ : Espesor de membrana

^b IEC: Capacidad de intercambio iónico

^c WU: Agua retenida en la membrana

^d α_i : Permselectividad individual de la membrana

Tabla 5.2. Densidades de potencia global y sus condiciones experimentales reportadas en la literatura usando CEM nacocomposite diseñadas para RED.

CEM nanocomposite	AEM	Espesor del espaciador (μm)	Área efectiva (cm^2)	N^a	v^b ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Gradiente salino con NaCl (M)	$P_{d \max}^c$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	Ref.
SPPO / S-Fe ₂ O ₃ NP @ 0.7 %w	ASV (Selemion)	250	36	3	4.5	0.017 / 0.5	1.30 (AMPC) ^d	[10]
SPPO / S-SiO ₂ NP 70 nm @ 0.5 w%	FAS (Fumatech)	250	36	3	1.7	0.017 / 0.5	1.30 (AMPC)	[15]
SPPO / O-MWCNT @ 0.5 w%	FAS (Fumatech)	500	36	4	—	0.017 / 0.5	0.48 (ATM) ^e	[41]

^a N: Número de celdas

^b v: Velocidad de flujo lineal

^c $P_{d \max}$: Máxima densidad de potencia global

^d AMPC: $P_{d \max}$ calculado respecto a área de membrana por celda

^e ATM: $P_{d \max}$ calculado respecto a área total de membrana

Enfocándose en las nanopartículas de silice (SiO₂ NP), estas han sido reportadas en la síntesis de CEM y AEM nanocomposite mediante adición directa y sol gel [8]. Cuando las SiO₂ NP se funcionalizan, se ha demostrado una mejora en el desempeño de CEM nanocomposite; en ese sentido la sulfonación ha sido el método de funcionalización más usado [12,15,18–20]. Klaysom et al. [19] evaluaron una CEM nanocomposite de SPES mezclada con nanopartículas de silice mesoporosa sulfonadas, mostrando una mejora en la eficiencia energética en el proceso de ED respecto a la membrana SPES prística. En el caso de RED, Hong et al. [15] evaluaron el desempeño de una CEM nanocomposite compuesta SPPO y nanopartículas de silice sulfonada (S-SiO₂ NP) de 70 nm de diámetro, obteniendo una mejora del 44% en máxima densidad de potencia alcanzada respecto a la membrana SPPO prística. Con base en lo anterior, el desarrollo de una membrana de intercambio catiónico nanocomposite basada en una matriz polimérica de SPES y un nanorelleno de S-SiO₂ NP, es una propuesta interesante para incrementar la eficiencia energética en la tecnología de RED y así poner más cerca su implementación a gran escala para la generación de energía sustentable a partir de un gradiente de salinidad.

5.2 METODOLOGÍA

5.2.1 MATERIALES

Todos los reactivos se utilizaron tal como se recibieron. Se utilizó SPES (Grado de Sulfonación (DS): 30 – 35 %) como matriz polimérica, el cual fue donado amablemente por Konishi Chem. Co. Ltd., Japón. Como solvente se utilizó Dimetilsulfóxido (DMSO, 99.9 %) el cual fue adquirido con Sigma – Aldrich, Alemania. Además, se compraron SiO₂ NP (99.5%) con un diámetro de 20 – 40 nm a GetNanoMaterials, Francia. Para la activación de las membranas se usó HCl (~37 %) y Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂, 30 % w/w) adquiridos con Fisher Chem. Co., RU, así como NaOH (98.0%) y Ácido sulfúrico (H₂SO₄, 96 – 98 %) adquiridos a Scharlau, España. El H₂SO₄ se utilizó también para la sulfonación de las SiO₂ NP junto con Metanol ($\geq 99.8\%$), adquirido a Sigma – Aldrich, Alemania. Para preparar las soluciones de alimentación se utilizó NaCl ($> 99.5\%$) adquirido a Fisher Chem. Co., RU.

5.2.2 SULFONACIÓN DE SiO₂ NP

La sulfonación de las SiO₂ NP se llevó a cabo siguiendo el método reportado por Sivasankaran et al. [23,24], según se muestra en la Figura 5.2.

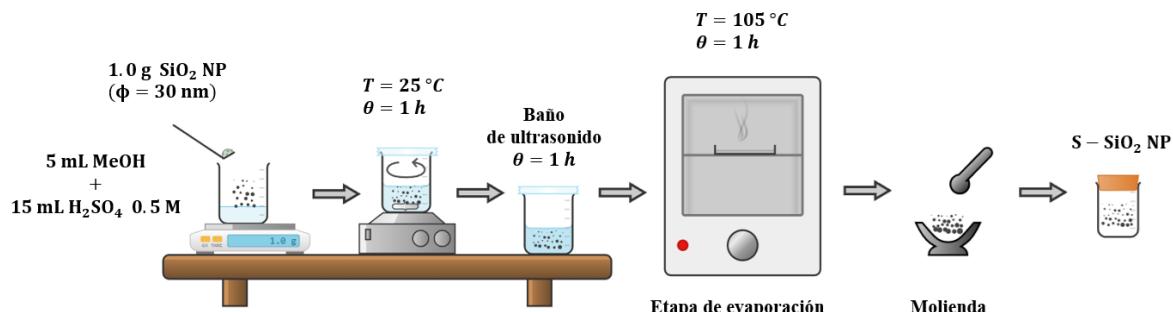


Figura 5.2. Metodología de sulfonación de SiO₂ NP.

1 g de SiO₂ NP se adicionó a una solución conformada por 5 mL de metanol y 15 mL de una solución H₂SO₄ 0.5 M en un vaso de precipitados (Relación 1:3). Posteriormente la mezcla se sometió a agitación magnética a 25 °C por 1 h y luego a un baño de ultrasonido por 1 h más para asegurar la dispersión del nanomaterial. Enseguida la mezcla se vertió en una placa Petri y se llevó a 105 °C durante 24 h dentro de un horno para evaporar la solución ácida. Finalmente, las S–SiO₂ NP fueron recuperadas en forma de un polvo blanco, el cual se molió en un mortero con pistilo y luego se almacenó en un vial hasta su caracterización o uso.

5.2.3 CARACTERIZACIÓN DE S-SiO₂ NP

5.2.3.1 FT-IR

El espectro FT-IR de las SiO₂ NP y las S–SiO₂ NP se determinó en un intervalo de 400 – 4000 cm⁻¹, utilizando un equipo Spectrum 65 (Perkin Elmer, EUA) en modo transmitancia con una resolución de 4 cm⁻¹, con el propósito de identificar picos característicos asociados a grupos funcionales después del proceso de sulfonación.

5.2.3.2 TGA

El análisis por TGA se realizó en las SiO₂ NP y las S–SiO₂ NP, utilizando una termobalanza DTG – 60 H (Shimadzu, Japón) en un intervalo de 25 – 700 °C, con el fin de identificar zonas definidas de pérdida de masa vinculadas a grupos funcionales después del proceso de sulfonación.

5.2.4 PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS NANOCOMPOSITE

La cantidad apropiada de SPES fue disuelta en DMSO con ayuda de un agitador magnético a 70 °C durante 6 h, para preparar una solución polimérica homogénea al 20 w%. Posteriormente, las S–SiO₂ NP se añadieron en una proporción 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 w% y la mezcla se sometió a agitación a 60 °C por 24 h, para después pasar a un baño de ultrasonido por 4 h, con el propósito de dispersar por completo el nanomaterial en la solución polimérica, así como para remover las burbujas presentes. Una muestra de SPES prística (0.0 w%) se preparó también para su comparación. La dispersión resultante se utilizó para formar una película polimérica sobre un sustrato de cristal utilizando la técnica de Doctor Blade, como se representa en la Figura 5.3 para obtener membranas con un espesor de 20 – 25 μm. Para la formación de la película polimérica se utilizó una mesa de casting K CONTROL COATER 101 (R K Print Coat Instruments Ltd, RU).

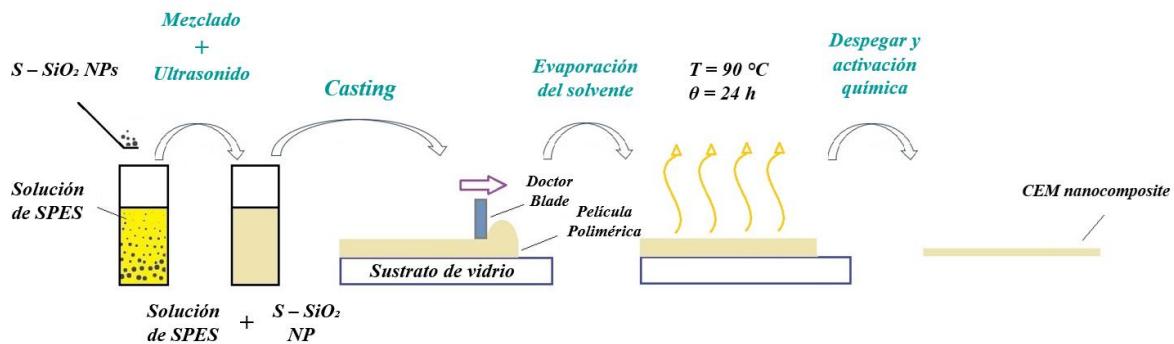


Figura 5.3. Representación esquemática de la preparación de una CEM nanocomposite.

Una vez formada la película polimérica, se aplicó el método de evaporación del solvente para obtener la membrana, calentando a 90 °C durante 24 h en un horno a presión atmosférica. Finalmente, la membrana formada se despegó del cristal y se activó según el caso (Sección 5.2.5). Las membranas activadas y no activadas se almacenaron en una solución NaCl 0.5 M hasta su uso. Para una descripción clara de las membranas nanocompuestas preparadas, se utilizó la siguiente nomenclatura: SPES–SS–XX–YY. Aquí, SPES y SS hacen referencia a la matriz polimérica de SPES y a las S–SiO₂ NP, respectivamente, mientras que XX indica la carga de nanopartículas incorporadas en la membrana (0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 w%), y YY indica el método de activación aplicado (MA1, MA2, MA3 o MA4), o una muestra no activada (NAC).

5.2.5 ACTIVACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO

Los métodos de activación realizados en este estudio, así como sus características se presentan en la Tabla 5.3, los cuales fueron seleccionados con base en la literatura [15,24,35,36,43,44]. En principio, el método de activación 1 (MA1) consiste en una etapa única de inmersión en una solución HCl 1 M y posteriormente un enjuague en H₂O DI. El método de activación 2 (MA2) consiste en dos etapas de inmersión, primero en una solución H₂O₂ 30% w/w y luego en una solución H₂SO₄ 0.5 M, mientras que en los métodos de activación 3 (MA3) y 4 (MA4) la inmersión se hizo en soluciones HCl y NaOH de forma alternada a concentraciones de 0.01 M y 1 M respectivamente. En todos los métodos se aplicaron etapas de enjuague con H₂O DI entre soluciones de activación. Las muestras fueron almacenadas en una solución NaCl 0.5 M después del último enjuague. Todos los métodos se realizaron a 25 °C.

Tabla 5.3. Métodos de activación estudiados para membranas de intercambio catiónico.

Métodos de activación para CEM	Paso	Reactivos	Tiempo de inmersión (h)
MA1	1	HCl 1M	24
	2	H ₂ O DI	1
MA2	1	H ₂ O ₂	1
	2	H ₂ O DI	1
	3	H ₂ SO ₄ 0.5 M	1
	4	H ₂ O DI	1

Continuación Tabla 5.3.

MA3 & MA4	1	H ₂ O DI	1
	2	HCl 0.01 M (MA3)	1
	3	HCl 1 M (MA4)	1
	4	H ₂ O DI	1
	5	NaOH 0.01 M (MA3)	1
	6	NaOH 1 M (MA4)	1
	7	H ₂ O DI	1

5.2.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS NANOCOMPOSITE

5.2.6.1 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía

La morfología superficial de las muestras de CEM nanocomposite obtenidas, con cargas de 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 w%, fue evaluada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio Zeiss EVO MA 15, usando una magnificación de 3000x. Para ello, las muestras se prepararon sumergiéndolas en nitrógeno líquido para realizar una fractura en congelación y posteriormente se recubrieron con una capa delgada de oro. Por su parte, la distribución de Si en las muestras con S-SiO₂ NP fue determinada mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), usando un detector de deriva de Silicio de 10 mm² (Oxford Ins, modelo X – act) incorporado al SEM, operado con el software INCA, con tiempos de captura de 80 s.

5.2.6.2 Resistencia específica de la membrana

La resistencia de las membranas obtenidas se evaluó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Para ello, se utilizó una estación de trabajo electroquímica Zennium (Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG, Kronach, Alemania). El sistema tiene seis conectores: un contraelectrodo, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia, un punto de detección del electrodo de trabajo y dos probetas.

Los experimentos de EIS fueron llevados a cabo siguiendo un método de contacto directo, usando un área superficial de electrodo de 1.1309 cm² en un intervalo de frecuencia de 10 Hz a 1 MHz, con una amplitud de señal de 10 mV. Para cada muestra, la determinación se realizó al menos tres veces. Después de cada experimento la superficie del electrodo se limpió con H₂O DI y se secó con un paño limpio antes de cada determinación, con el fin de retirar el exceso de solución salina. En todas las determinaciones, se consideró el valor de impedancia correspondiente al ángulo de fase más cercano a cero en el diagrama de Bode [18,19,39,45].

El valor de resistencia obtenido representa el valor de resistencia de la celda (R_{cell}), el cual incluye a la resistencia de la membrana (R_m) y de la solución de electrolito (R_{sol}), cuyo valor es depreciable si esta tiene una alta conductividad [46,47]. Considerando que las muestras fueron estabilizadas en una solución NaCl 0.5 M en todos los casos, se asumió que el valor de R_{cell} es aproximadamente igual a R_m , según se muestra en la Ecuación (5.1).

$$R_m = R_{cell} - R_{sol} \approx R_{cell} = [\Omega] \quad (5.1)$$

Desde un punto de vista de ingeniería, la resistencia eléctrica por unidad de área (también llamada resistencia de área (R_A)) suele usarse en la literatura de membranas, así como en la descripción de productos comerciales [48]. La R_A , expresada en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, se determina mediante la Ecuación (5.2):

$$R_A = R_m \cdot A = [\Omega \cdot \text{cm}^2] \quad (5.2)$$

Por otro lado, la resistencia específica (R_{SP}) de la membrana es un parámetro normalizado por el espesor de la muestra y corresponde a una propiedad intrínseca del material. Suele expresarse en $\Omega \cdot \text{cm}$, como se muestra en la Ecuación (5.3) [2,48]:

$$R_{SP} = R_m \cdot \frac{A}{\delta} = [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (5.3)$$

Donde A es el área activa de la membrana en la celda y δ es su espesor.

Para evaluar la influencia de los métodos de activación sobre la R_{SP} de las membranas preparadas, se seleccionaron muestras con 0.0, 0.5 y 2.5 w% de S–SiO₂ NP, de aproximadamente 2 x 2 cm², para sumergirlas en vasos herméticos con cada solución de activación y sus respectivas etapas de enjuague. Una vez activadas, las muestras se equilibraron en una solución NaCl 0.5 M a 25 °C por 24 h antes de su análisis. Posteriormente, el método de activación 2 se aplicó en muestras con cargas de 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 w% de nanomaterial para analizar el efecto de la carga de S–SiO₂ NP en la R_{SP} . Los valores de espesor de todas las muestras evaluadas mediante EIS se muestran en las Tablas S1 y S2 del Anexo A3

5.2.6.3 IEC, WU y FCD

La capacidad de intercambio iónico (IEC) de la membrana SPES prístina y de la membrana nanocomposite con carga de 2.50 w%, así como de la membrana comercial FKS–50, se determinó mediante valoración ácido – base. Se usaron muestras de aproximadamente 3 x 2 cm², las cuales se sumergieron en una solución HCl 1 M por 24 h y luego se enjuagaron con H₂O DI durante 1 h para remover el exceso de HCl. Luego se sumergieron en una solución NaCl 1 M durante 8 h. Pasado ese tiempo se retiraron y la solución NaCl fue valorada utilizando una solución NaOH 0.0095 M ± 0.17 · 10⁻³ (la cual a su vez se estandarizó para determinar su concentración real) utilizando fenolftaleína como indicador para determinar el volumen equivalente (V_{eq}).

En cuanto al agua retenida en la membrana (WU) y la densidad de cargas fijas (FCD), las muestras retiradas de la solución NaCl fueron sumergidas en H₂O DI durante 24 h. Transcurrido ese tiempo el exceso de agua fue retirado cuidadosamente con un papel limpio y se determinó su peso húmedo (W_{wet}), luego fueron secadas en un horno a 70 °C durante al menos 15 h y se determinó su peso seco (W_{dry}). Una vez obtenidos estos datos experimentales se aplicaron las Ecuaciones (5.4), (5.5) y (5.6) para terminar IEC, WU y FCD respectivamente.

$$\text{IEC} = \frac{V_{eq} \cdot N_{NaOH}}{W_{dry}} \cdot 1000 = [\text{mEq} \cdot g_{CEM\ dry}^{-1}] \quad (5.4)$$

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \cdot 100 = [\%] \quad (5.5)$$

$$FCD = \frac{IEC}{WU\%} = [\text{mEq} \cdot g_{H_2O}^{-1}] \quad (5.6)$$

5.2.7 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LAS MEMBRANAS EN EL PROCESO DE ELECTRODIÁLISIS REVERSA

El desempeño de las membranas preparadas fue evaluado usando un módulo de membranas comercial (Fumatech, Alemania), integrado por 2 celdas ($N=2$). La Figura 5.4 muestra un esquema del montaje experimental del sistema de RED.

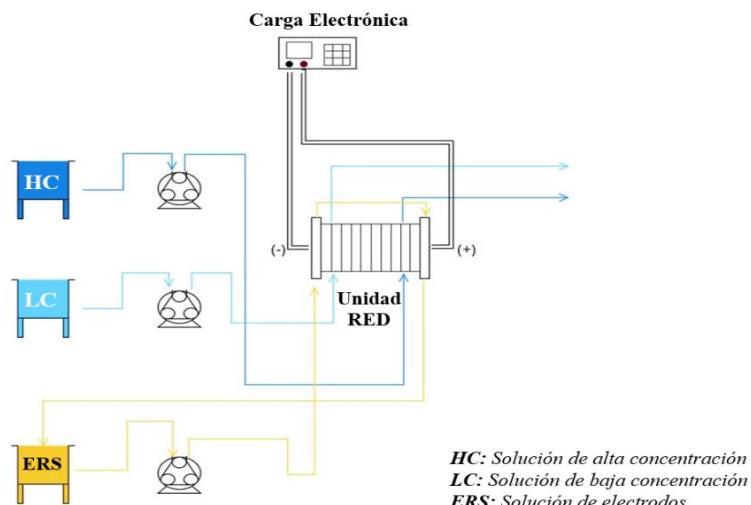


Figura 5.4. Representación esquemática del proceso de electrodiálisis reversa.

Como solución de electrodos (ERS) se usó $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.05 M, $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.05 M (Scharlau, España, > 99%) y NaCl 0.25 M como electrolito soporte, la cual se recirculó a través de los platos terminales de la unidad RED a un caudal de $75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. La ERS permite convertir parte de la fuerza electromotriz generada por las membranas, gracias al gradiente salino, en corriente directa mediante la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ en los electrodos [49,50]. Todos los experimentos se realizaron manteniendo constantes los parámetros de proceso descritos en las Tablas 5.4 y 5.5, cambiando únicamente la CEM en la parte intermedia de la pila de membranas, y utilizando membranas comerciales FKS – 50 y FAS – 50 (Fumatech, Alemania) en el resto de la pila. La conductividad (σ) de las soluciones de alta concentración (HC) y baja concentración (LC) se determinó usando un conductímetro sensION + EC71(HACH, EUA) y se indica en la Tabla 5.5 junto con la concentración de cada solución.

El MA2 fue seleccionado para el pretratamiento de las membranas. Para estudiar su efecto real en el proceso, se comparó el desempeño de membranas nanocomposite SPES + S–SiO₂ NP con cargas de 0.0 y 2.5 w%, no activadas y activadas. Luego, para comparar el efecto de la carga de S–SiO₂ NP en muestras activadas, se evaluó el desempeño de membranas nanocomposite con cargas de 0.0, 1.0, 2.5 y 5.0 w%. El espesor de todas las muestras evaluadas en la unidad RED se muestran en la Tabla S3 del Anexo A3.

Tabla 5.4. Parámetros de la unidad RED considerados para la experimentación.

Parámetros de la unidad RED	
Área efectiva por celda	0.0036 m ²
Área efectiva de la pila	0.072 m ²
Número de celdas (N)	2
Espesor del espaciador	270 μm
CEM	<ul style="list-style-type: none"> • FKS–50 (Fumasep) • SPES + S–SiO₂ NP (0.0 y 2.5 w%); No Activada • SPES + S–SiO₂ NP (0.0, 1.0, 2.5 y 5.0 w%); MA2

Continuación Tabla 5.4.

AEM	FAS-50 (Fumasep)
Material de electrodo	Malla de Ti recubierta con una mezcla de óxidos de Ru–Ir
Torque aplicado	2.0 N·m

Tabla 5.5. Parámetros de alimentación.

Parámetros de alimentación	
Solución de alta concentración (HC)	NaCl 0.5133 M ($\sigma = 48.45 \pm 0.06 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Solución de baja concentración (LC)	NaCl 0.0171 M ($\sigma = 1.93 \pm 0.02 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Temperatura (T)	298 K
Velocidad de flujo lineal (v)	3.0 cm·s ⁻¹ (32 mL·min ⁻¹)

Para evaluar el desempeño de las membranas preparadas en la unidad RED, se utilizó una carga electrónica 6331 A (Chroma Systems Solutions, EUA), mediante la cual se fijaron valores de demanda de corriente y se evaluó el voltaje de salida de la unidad RED mediante un multímetro UT61+ (UNI-T, China). Cada punto experimental fue evaluado tras haber transcurrido 10 min de operación. Cada membrana se evaluó en tres experimentos independientes y el valor promedio resultante se reporta en la sección de resultados, al igual que la desviación experimental correspondiente expresada en barras de error.

A partir de los datos obtenidos, se determinó la relación de voltaje de salida (U) vs. corriente de salida (I), también denominada curva de polarización, cuya pendiente es equivalente al valor de resistencia interna (R_i) de la unidad RED (como se representa en la Figura 2.4A, Capítulo 2). Por tanto, el valor de R_i fue obtenido a partir de una regresión lineal de la curva de polarización experimental, de acuerdo con la Ecuación (2.16), mientras que para el voltaje a circuito abierto experimental (OCV_{Pila}) se consideró el voltaje registrado directamente con el multímetro en la condición de voltaje a circuito abierto. El OCV_{Teo} se determinó a partir de la ecuación de Nernst (Ecuación (2.7)), mientras que la permselectividad promedio (α_{AV}) de las membranas en la pila se calculó de acuerdo con la Ecuación (2.10). Por su parte, los valores de I y U se utilizaron también para el cálculo de la densidad de potencia global de salida (P_d) mediante las Ecuaciones (2.17) y (2.18), considerando el área activa por celda (A_{Cell}) y es el número de celdas (N) reportados en la Tabla (5.4). La relación de P_d vs. I se denomina curva de potencia (Figura 2.4B, Capítulo 2) y su valor máximo corresponde a la máxima densidad de potencia global ($P_{d\max}$) que puede generar la unidad RED, bajo parámetros de proceso definidos [2,51]. Para un sistema ideal, la condición de $P_{d\max}$ se obtiene cuando la resistencia (o carga) externa (R_L) y la resistencia interna tienen el mismo valor ($R_L = R_i$). Bajo esta consideración, el valor de $P_{d\max}$ de la unidad RED puede estimarse también a partir del OCV_{Pila} y la R_i obtenidos experimentalmente, mediante la Ecuación (5.7) [5,6,11,41,52,53]:

$$P_{d\max} = \frac{OCV_{Pila}^2}{4 \cdot N \cdot A_{cell} \cdot R_i} \quad (5.7)$$

Por otra parte, con el fin de observar el efecto de emplear agua de mar real (la cual contiene diferentes cationes divalentes entre otras especies) en el desempeño de las membranas nanocomposite desarrolladas, se seleccionó la membrana SPES + S-SiO₂ NP con carga de 2.5 w% activada, y se alimentó agua de mar (AM) como solución de HC a la unidad RED. Para la solución de LC se utilizó NaCl 0.0171 M. El agua de mar utilizada en los experimentos se obtuvo del mar Cantábrico, después de haber sido sometida a un pretratamiento descrito en la Figura 5.5, con el propósito de retirar sólidos en suspensión de gran tamaño, así como microorganismos. Para más información sobre el pretratamiento aplicado se puede consultar el trabajo de Gómez-Coma

et al. [54]. La Tabla 5.6 muestra las características más relevantes del agua de mar empleada, después de aplicar el pretratamiento.



Figura 5.5. Pretratamiento aplicado al agua de mar (AM) antes de su alimentación a la unidad RED.

Tabla 5.6. Propiedades del agua de mar usada en los experimentos de RED.

Propiedad	Valor registrado
pH	7.58
Conductividad (σ) ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	52.60
Sólidos totales en suspensión ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5
Sólidos disueltos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	38575
Cloruros ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	19267
Sulfatos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2204
Carbonatos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCO_3)	25
Bicarbonatos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de CaCO_3)	99
Sodio disuelto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	9987
Calcio disuelto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	412
Magnesio disuelto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1256

A partir de la concentración aproximada de iones Na^+ y Cl^- en el AM alimentada a la unidad RED, la cual se muestra en la Tabla 5.6, se determinó un valor de OCV_{Teo} correspondiente a la condición de gradiente salino resultante. La Tabla S4 del Anexo 3 muestra los valores de OCV_{Teo} calculados utilizando la Ecuación (2.7), tanto para el caso donde se alimentaron soluciones NaCl puras, de acuerdo con los parámetros descritos en la Tabla 5.5, como para el caso donde se alimentó AM como solución HC.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES EN EL NANOMATERIAL

5.3.1.1 Análisis con FTIR

La Figura 5.6 muestra los espectros obtenidos mediante FT – IR correspondientes a las SiO_2 NP y las S– SiO_2 NP obtenidas. Los picos de vibración del modo de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace Si–O–Si se localizaron en 799 y 1091 cm^{-1} respectivamente, los cuales son característicos del SiO_2 puro y amorfo, al igual que el pico del modo de flexión localizado en 463 cm^{-1} [23,55]. El pico en 960 cm^{-1} se asocia con el modo de estiramiento del enlace Si–OH de estructuras Q^3 ($(\text{SiO})_3\text{--Si--OH}$), las cuales contienen tres Si coordinados [23]. Este último se identificó claramente en la muestra prística. En el caso de la muestra funcionalizada, de acuerdo con la literatura, el pico de vibración del modo estiramiento característico del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ debería encontrarse localizado entre 1050 – 1200 cm^{-1} [23,56]. Los resultados del espectro muestran un doble pico en esa región, uno en 1051 cm^{-1} y otro en 1080 cm^{-1} , lo cual se asocia a la cercanía entre el pico característico del SiO_2 y el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, y está en concordancia a lo reportado por Sivasankaran et al. [24]. Por otro lado, los picos localizados en 1638 y 3367 cm^{-1} en la muestra sulfonada son asociados al modo de flexión de las moléculas de agua presentes, así

como al modo de estiramiento de los enlaces $-\text{OH}$ de las moléculas de agua absorbidas respectivamente. Su presencia marcada se asocia a un incremento de la hidrofilicidad del nanomaterial al incorporar el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ a la superficie de la silice.

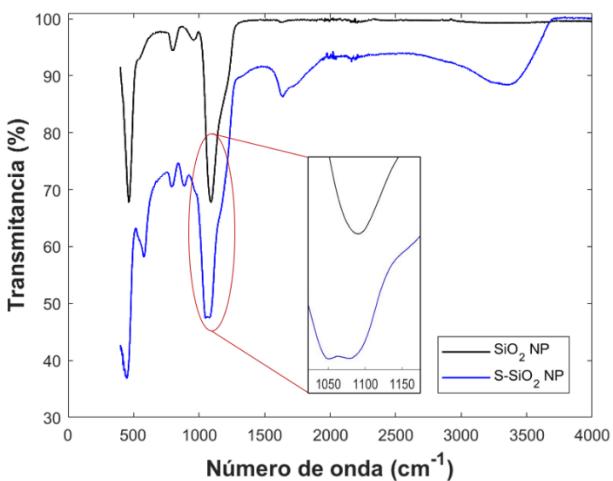


Figura 5.6. Espectro FT-IR de las nanopartículas analizadas. Nanopartículas de silice ($\text{SiO}_2\text{ NP}$) y nanopartículas de silice sulfonada ($\text{S}-\text{SiO}_2\text{ NP}$).

5.3.1.2 Análisis con TGA

Los resultados obtenidos mediante el TGA de las muestras de $\text{SiO}_2\text{ NP}$ y $\text{S}-\text{SiO}_2\text{ NP}$ mostraron zonas definidas de pérdida de masa, como se presenta en la Figura 5.7.

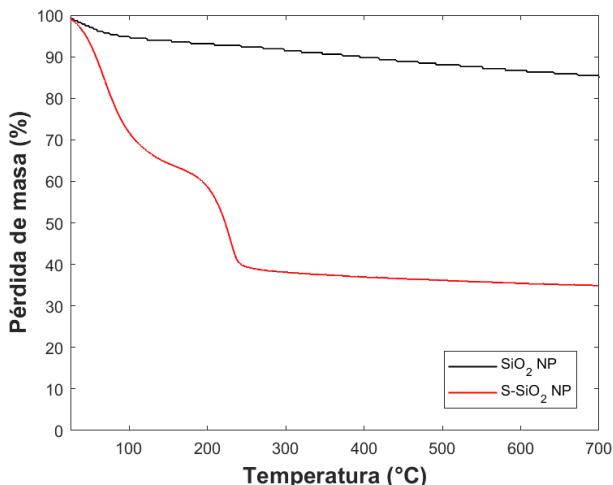


Figura 5.7. Resultados del análisis termogravimétrico. Nanopartículas de silice ($\text{SiO}_2\text{ NP}$) y nanopartículas de silice sulfonada ($\text{S}-\text{SiO}_2\text{ NP}$).

De acuerdo con ello, mientras que en la muestra de $\text{SiO}_2\text{ NP}$ se observa una pérdida másica menor al 10 % en la región por debajo de 200 °C, la cual se atribuye a moléculas de agua adsorbidas a la silice, en la muestra de $\text{S}-\text{SiO}_2\text{ NP}$ esta pérdida es considerablemente mayor, aproximándose al 40 %, lo cual se debe a la mayor capacidad de unión de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ al agua. En este sentido, la pérdida másica de esta muestra en la región de 200 – 240 °C se asocia directamente a la presencia del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, lo cual es acorde con lo reportado en la literatura, ya que este grupo funcional sufre degradación térmica entre 200 – 350 °C aproximadamente [16,24,57,58].

5.3.2 MORFOLOGÍA DE LAS MEMBRANAS OBTENIDAS

La adición de NP y el incremento de su carga en la matriz polimérica tuvo efectos notables en la morfología de las membranas resultantes. La Figura 5.8 muestra las micrografías superficiales de

las muestras analizadas a diferentes cargas de S–SiO₂ NP, con una magnificación de 3000x. Como puede verse en la Figura 5.8A, ante la ausencia de NP la superficie de la membrana es totalmente homogénea, mientras que al adicionar NP se observa la formación de relieves y bordes, los cuales se acentúan a medida que la carga de estas incrementa. Las cargas de 0.5 y 1.0 w% produjeron formaciones de tipo granuloso, mientras que a 2.5 y 5.0 w% se observan relieves más pronunciados que abarcan una mayor superficie, lo que se asocia a una creciente aglomeración de nanomaterial. Esto es particularmente acentuado a una carga de 5.0 w%.

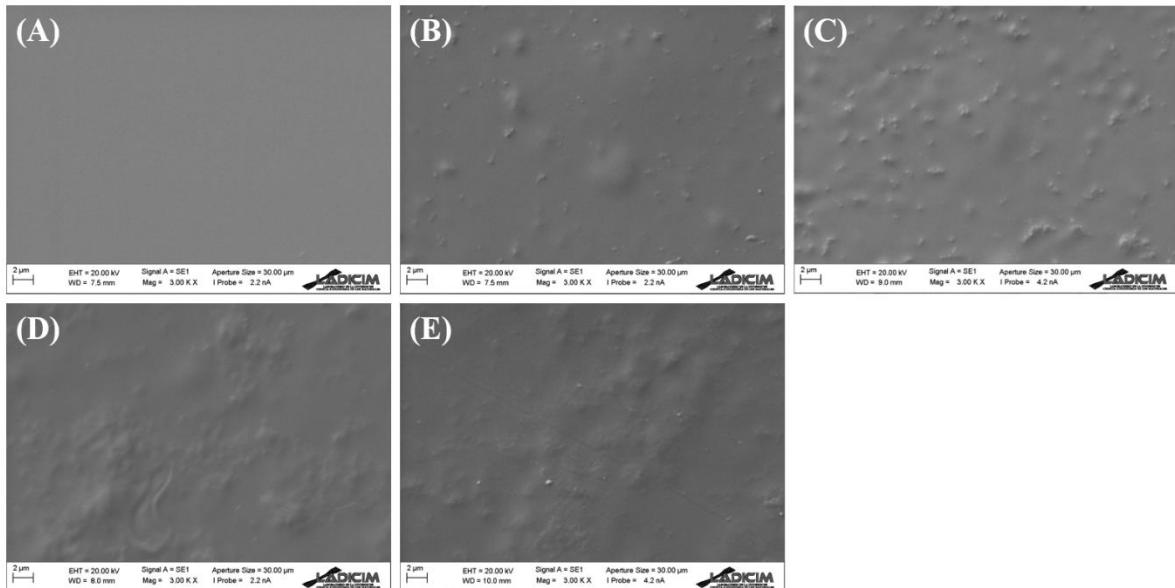


Figura 5.8. Morfología superficial obtenidas mediante SEM de las membranas preparadas a diferente carga de S–SiO₂ NP: (A) 0.0 w%, (B) 0.5 w%, (C) 1.0 w%, (D) 2.5 w% y (E) 5.0 w%.

Según los resultados obtenidos con EDX, mostrados en la Figura 5.9, la dispersión de Si en la superficie analizada es relativamente homogénea y su presencia va incrementando de esta manera hasta alcanzar 2.5 w%. Sin embargo, en la muestra con 5.0 w% se observan zonas donde la presencia de Si es visiblemente más remarcada que en las otras membranas, las cuales corresponden a las regiones con mayor relieve de la muestra, de acuerdo con la micrografía de la Figura 5.8E. Esto demuestra una distribución no homogénea del Si en toda la región de análisis, lo cual sugiere que a 5.0 w% la concentración de NP en la matriz polimérica puede resultar demasiado alta, propiciando la aglomeración descontrolada del nanomaterial.

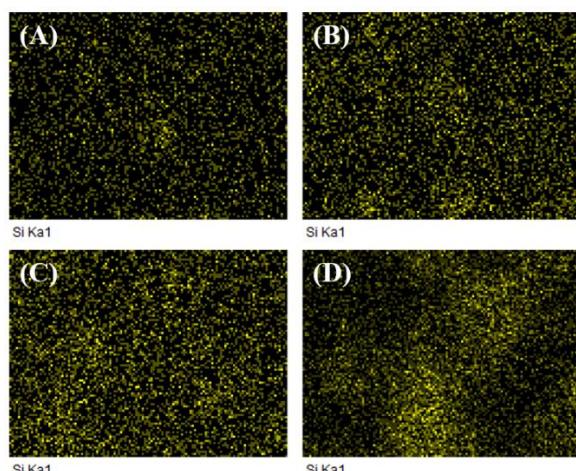


Figura 5.9. Mapeo elemental de Si en la membrana a diferentes cargas de S–SiO₂ NP: (A) 0.5 w%, (B) 1.0 w%, (C) 2.5 w% y (D) 5.0 w%.

5.3.3 INFLUENCIA DE LOS MÉTODOS DE ACTIVACIÓN Y LA CARGA DE NANOMATERIAL EN LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LA MEMBRANA

El efecto de los métodos de activación en la R_{SP} de las membranas se muestra en la Figura 5.10, donde las barras color azul, naranja y amarillo corresponden a cargas de S–SiO₂ NP de 0.0, 0.5 y 2.5 w% respectivamente.

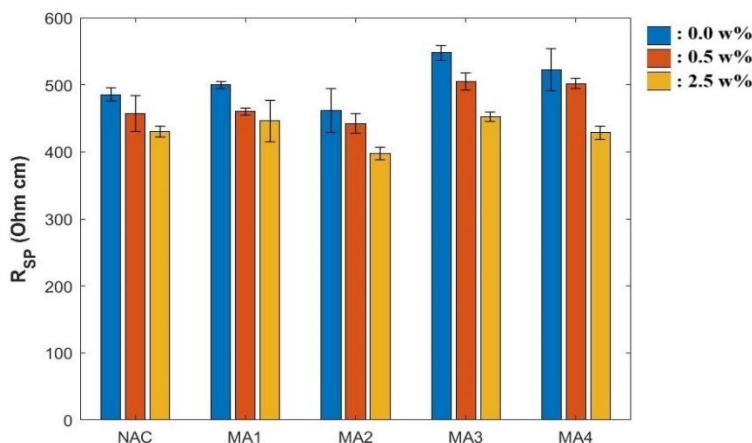


Figura 5.10. Influencia de los métodos de activación (MA1, MA2, MA3 y MA4) en la R_{SP} de las membranas preparadas con cargas de 0.0, 0.5 y 2.5 w%. Se evaluaron muestras no activadas (NAC) para su comparación.

En términos generales, los resultados obtenidos muestran una influencia de la mayoría de los métodos de activación en la R_{SP} de las muestras analizadas, la cual se tradujo en una reducción o incremento de este parámetro. La mayor reducción en R_{SP} se obtuvo aplicando el MA2, siendo de alrededor de 5 – 7 % respecto a sus contrapartes no activadas para todas las cargas mencionadas. Tomando como referencia a la membrana SPES–SS–0.0–NAC, la reducción más importante de R_{SP} se obtuvo con la membrana SPES–SS–2.5–MA2 alcanzando un valor de 397.24 Ω·cm, el cual representó una disminución de 18 % respecto a la primera. Este efecto puede atribuirse a dos factores concurrentes: primero, al aumento de los grupos funcionales ion – intercambiadores como resultado de la incorporación de S–SiO₂ NP; y segundo, a una eliminación más eficaz del DMSO residual durante la preparación de la membrana, junto con una mejor disociación de los grupos –SO₃H disponibles tanto en la matriz polimérica como en el nanomaterial. Estos efectos combinados incrementan significativamente la disponibilidad de sitios activos para el intercambio iónico a través de la fase de gel de la membrana [28,33,34].

De acuerdo con la literatura, los solventes usados en la preparación de IEM (tales como DMSO, N – metil – 2 – pilorridona (NMP) o dimetilacetamida (DMAc)) pueden tener importantes interacciones con el grupo –SO₃H, formando puentes de hidrógeno fuertes que dificultan su completa remoción en la etapa de preparación de la membrana. Esto puede afectar significativamente la conductividad iónica de la membrana, ya que el número de grupos funcionales ion – intercambiadores disponibles disminuye, dificultando el transporte de iones a través de esta [28,59,60]. Por ello, la remoción de los remanentes del solvente usado puede incrementar la cantidad de moléculas de agua que pueden retenerse en la fase gel e inter-gel de la membrana, aumentando así el número de canales que conectan a los clústeres iónicos, mediante los cuales el transporte de iones puede llevarse a cabo. De esta forma, la movilidad iónica dentro de la membrana se ve favorecida disminuyendo su resistencia [33,44]. Con base en lo anterior, una posible explicación sobre el poco efecto que tuvo el MA1 en la R_{SP} de las membranas se

asocia a una menor remoción de DMSO con este método. Esta hipótesis está basada en que, de forma general, la disociación del grupo funcional $-SO_3H$ ocurre de la misma forma en ácidos fuertes como HCl y H_2SO_4 [33]. Por ello, incluso aunque la concentración del HCl fue el doble que la de H_2SO_4 (1 M y 0.5 M respectivamente), el uso de H_2O_2 30% w/w en el MA2 pudo ser la razón para tener una mejor disociación del grupo funcional $-SO_3H$, debido a una remoción más efectiva del DMSO remanente.

En contraste, el MA3 y el MA4 dieron como resultado un incremento en la R_{SP} respecto a las muestras sin activación. De estos, los mayores incrementos observados para todas las cargas ocurrieron con el MA3, el cual al igual que el MA4, ha sido reportado para activación de membranas de intercambio iónico heterogéneas [35,36,44]. De acuerdo con Lejarazu-Larrañaga et al. [35], tanto la concentración de las soluciones de activación, como el tiempo de inmersión, tienen una influencia directa en la resistencia final de la membrana. Aunque Lejarazu-Larrañaga et al., al igual que Brožová et al. [36], reportan reducciones en la resistencia de IEM heterogéneas cercanas a 35% y 16% respectivamente, usando soluciones HCl y NaOH a 0.01 M el primero y 1 M el segundo, bajo las condiciones descritas en este trabajo el tratamiento ácido/base no resultó en una reducción de la resistencia de CEM homogéneas. No obstante, es posible que, al utilizar otra concentración, más etapas o mayores tiempos de inmersión pueda alcanzarse una reducción en la resistencia de la membrana usando este tipo de tratamiento. Con base en los resultados, el MA2 fue seleccionado para estudiar la influencia de la carga de S-SiO₂ NP en la R_{SP} de las membranas nanocomposite. La Figura 5.11 muestra una comparación de la R_{SP} obtenida con cargas de 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 w%, con activación y sin activación. La membrana comercial FKS-50 fue evaluada sin aplicar método de activación previo y se ha incluido a modo de comparación.

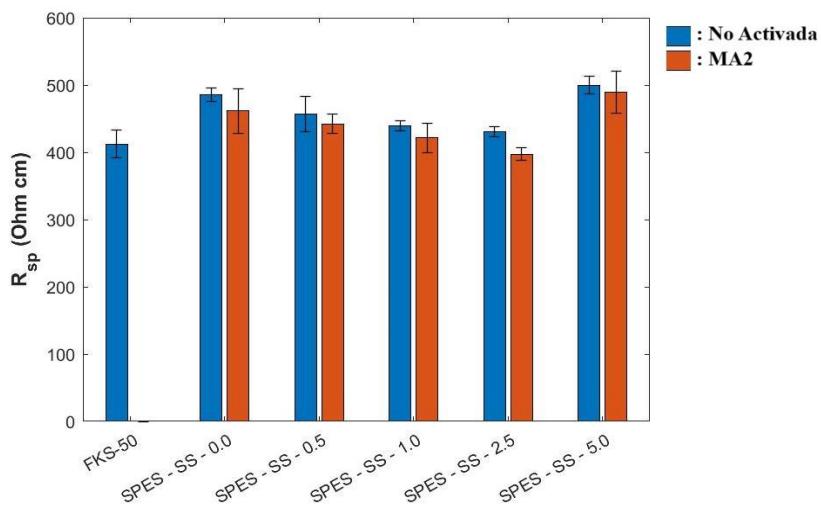


Figura 5.11. Influencia de la carga de S-SiO₂ NP en la R_{SP} de las membranas preparadas. Se evaluaron cargas de 0.0, 0.5, 1.0, 2.5 y 5.0 w% para membranas no activadas (NAC) y activadas (MA2).

De acuerdo con los resultados, la adición de S-SiO₂ NP tuvo un efecto positivo en la reducción de la R_{SP} hasta una carga de 2.5 w%, en membranas activadas y no activadas. Con este valor de carga la R_{SP} se redujo 13.9 % en muestras activadas y 11.35 % en muestras no activadas, en comparación a las membranas de SPES prístinas. Sin embargo, cuando la carga fue incrementada hasta 5.0 w% esta tendencia se revirtió y la resistencia de la membrana aumentó pese a la activación. Esto último se asocia a una distribución ineficiente del nanomaterial, causando un fenómeno de aglomeración excesiva dentro de la matriz polimérica [12,13,17], tal como se

observó en los resultados de SEM. Según la literatura [12,18,20], cuando la aglomeración descontrolada de S–SiO₂ NP ocurre, la concentración efectiva de nanomaterial y grupos funcionales es menor a la cantidad añadida ya que este pasa a formar macromoléculas. Adicionalmente, la aglomeración tiene como consecuencia el llamado “efecto de bloqueo”, el cual causa una obstrucción al movimiento de las cadenas poliméricas en los clústeres iónicos, reduciendo así la conductividad de la membrana e incrementando su resistencia [13,22]. En consecuencia, los resultados de R_{SP} obtenidos sugieren que la carga óptima de S–SiO₂ NP en la matriz polimérica fue de alrededor de 2.5 w%, obteniendo así la mayor reducción de resistencia de entre las muestras analizadas aplicando el MA2, con un valor de 397.24 Ω·cm el cual es muy similar al de la CEM comercial FKS–50 (412.34 Ω·cm). A su vez, aunque la R_{SP} de la membrana comercial fue menor al de casi todas las muestras estudiadas, su espesor fue alrededor del doble (según se muestra en las Tablas S1 y S2 del Anexo A3), por lo que su resistencia de área fue mayor al resto.

Empleando la metodología descrita en la sección 5.2.6.3, se determinó la *IEC*, *WU* y *FCD* de la membrana comercial FKS–50, la membrana SPES prístina y la membrana nanocomposite SPES–SS–2.5–NAC. Todas las muestras se evaluaron sin aplicar método de activación previo y los resultados se reportan en la Tabla 5.7

Tabla 5.7. IEC, WU y FCD de las membranas de intercambio catiónico evaluadas.

Propiedades	FKS–50	SPES prística	SPES + S–SiO ₂ @ 2.5 w%
<i>IEC</i> (mEq · g ⁻¹ _{CEM dry})	1.24 ± 0.05	1.22 ± 0.07	1.35 ± 0.08
<i>WU</i> (%)	15.11 ± 0.96	13.04 ± 1.83	14.06 ± 1.68
<i>FCD</i> (mEq·g ⁻¹ _{H₂O})	8.21 ± 0.41	9.53 ± 1.70	9.32 ± 1.43

La *IEC* es una propiedad intrínseca de las IEM que describe la concentración de cargas fijas por unidad de membrana seca [2,43]. Este parámetro es importante ya que la cantidad de grupos ion – intercambiadores determina las propiedades de la IEM [61]. De acuerdo con los resultados, la adición de una carga de S–SiO₂ NP al 2.5 w% provocó un incremento ligero en *IEC* y *WU* en comparación a la membrana SPES prística, lo cual se atribuyó a los grupos –SO₃H adicionales presentes en la superficie del nanomaterial. La relación de ambos parámetros determina el valor de la *FCD*, que representa la concentración de contra – iones dentro de la fase gel de la membrana y cuyo valor está relacionado con la permselectividad de la membrana, de acuerdo con la teoría de Donnan [61,62]. Los resultados experimentales muestran que la incorporación del nanomaterial en la matriz polimérica no ocasionó cambios significativos en la *FCD*, lo cual sugiere que la permselectividad de la membrana nanocomposite es similar a la de la membrana SPES prística. Por su parte, el incremento en *IEC* está relacionado con un aumento en la hidrofilicidad de la membrana nanocomposite resultante, lo cual se observa en el ligero aumento en *WU*. Lo anterior, junto a la presencia de grupos –SO₃H adicionales, puede contribuir a la disminución de la R_{SP} respecto a la membrana de SPES prística, ya que el agua adicional en la membrana puede traducirse como un aumento de la fase gel dentro de esta, a través de la cual puede llevarse a cabo el transporte de iones [20].

5.3.4 GENERACIÓN DE ENERGÍA MEDIANTE ELECTRODIÁLISIS REVERSA USANDO MEMBRANAS NANOCOMPOSITE

5.3.4.1 Efecto de la activación y la carga de S – SiO₂ NP

El desempeño de las membranas preparadas en el proceso de RED fue evaluado en un módulo de membranas comercial, según se detalla en la Sección 4.2.7. La Figura 5.12 muestra las curvas de polarización y potencia obtenidas en el proceso de RED usando las membranas no activadas (NAC) y activadas, con el MA2, adicionando cargas de S–SiO₂ NP de 0.0 y 2.5 w%.

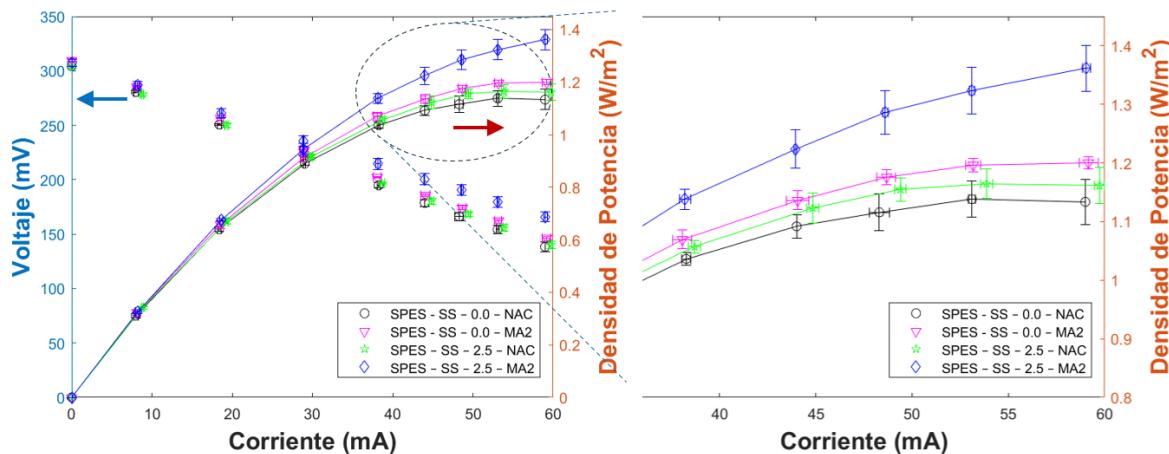


Figura 5.12. Curvas de polarización (eje izquierdo) y potencia (eje derecho) experimentales, usando CEM nanocomposite SPES + S–SiO₂ NP con cargas de 0.0 y 2.5 w%, no activadas (NAC) y activadas con el MA2.

En las Figuras 5.13A, 5.13B y 5.13C se muestra una comparación de los valores de máxima densidad de potencia global, resistencia interna y permselectividad promedio, utilizando membranas activadas y no activadas.

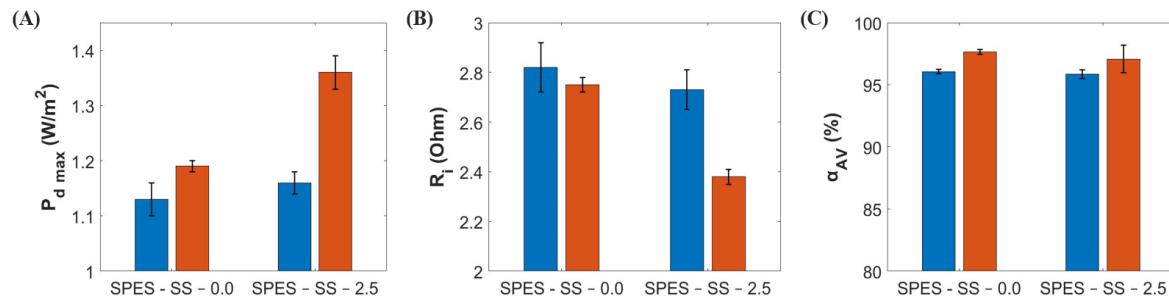


Figura 5.13. Análisis comparativo del desempeño en la unidad RED de membranas SPES + S–SiO₂ NP con cargas de 0.0 y 2.5 w%, no activadas (azul) y activadas (rojo). (A) Máxima densidad de potencia (P_d max), (B) Resistencia interna (R_i) y (C) Permselectividad promedio (α_{AV}).

Los valores de R_i se determinaron mediante la regresión lineal de las curvas de polarización obtenidas experimentalmente, con un coeficiente de regresión $R^2 > 0.99$ para todos los casos, mientras que para los valores de OCV_{Pila} se consideró el voltaje registrado con el multímetro bajo esta condición. A partir de ello, los valores correspondientes de α_{AV} se determinaron mediante la Ecuación (2.10). Según se muestra, la etapa de activación dio como resultado una reducción en R_i y un incremento en α_{AV} y $P_{d\ max}$, tanto con la membrana SPES prística como con la membrana nanocomposite al 2.5 w%, lo cual se debe a una mayor disociación de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ presentes, incrementando así su disponibilidad [35]. Vale la pena notar que, aunque con la membrana SPES prística la reducción en R_i fue de entre 2 – 3 % y el incremento en $P_{d\ max}$ fue de alrededor de 5 % respecto a la muestra no activada, con la membrana nanocomposite al 2.5 w%

la reducción en R_i fue de más del 12 % y el incremento en $P_{d\ max}$ fue del 17 %, lo que se atribuye a los grupos $-SO_3H$ adicionales que aportan las nanopartículas, los cuales pueden participar en el intercambio iónico después de la activación.

En este sentido, si la comparación se hace entre muestras activadas, la membrana nanocomposite tuvo una $P_{d\ max}$ de alrededor de 14 % por encima del valor alcanzado con la membrana SPES prística, mientras que, en el caso de las muestras no activadas, al usar la misma carga de S– SiO_2 NP el incremento en $P_{d\ max}$ fue de solo 2.6 %. De acuerdo con la hipótesis, aunque la incorporación del nanomaterial a la matriz polimérica debería incrementar la cantidad de grupos $-SO_3H$, si la membrana no es activada, la cantidad efectiva de grupos $-SO_3H$ que puede aportar es menor en comparación al caso donde la membrana es activada. Esto ocurre ya que la activación produce una mayor disociación de los grupos funcionales presentes, tanto en la matriz polimérica como en el nanomaterial, permitiendo que puedan formar parte de la fase gel de la membrana, y en teoría, incrementando a su vez la cantidad de agua que la membrana puede retener, ya sea en forma de agua libre o ligada a los grupos funcionales [12,13,20,63]. Con base en lo anterior, la activación mejora la sinergia entre las S– SiO_2 NP y la matriz polimérica, lo que disminuye la resistencia al paso de iones a través de la membrana. Lo anterior está en concordancia con los resultados obtenidos con EIS, donde se observó que la activación de las membranas (con el MA2) redujo la R_{SP} a todas las cargas evaluadas. En este sentido, la disociación de los grupos funcionales adicionales debería aumentar la hidrofilicidad de la membrana, mejorando así la movilidad iónica dentro de la misma y reduciendo tanto su resistencia como la resistencia interna de la unidad RED, lo que finalmente conduce a una mayor $P_{d\ max}$ [28].

Enfocando el análisis a la influencia de la carga de nanomaterial en las membranas tratadas con el MA2, la Figura 5.14 muestra las curvas de polarización y potencia obtenidas en el proceso de RED, usando CEM nanocomposite activadas con cargas de S– SiO_2 NP de 0.0, 1.0, 2.5 y 5.0 w%.

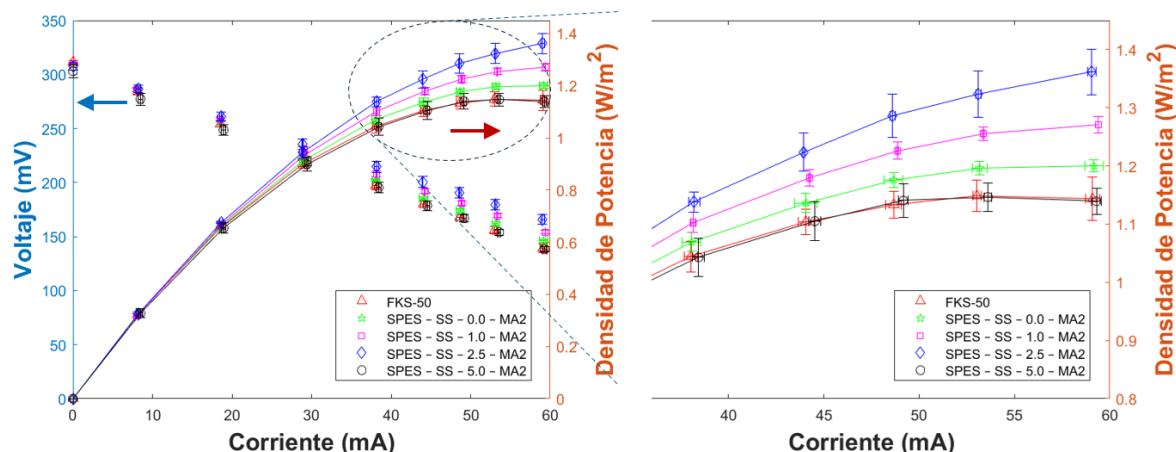


Figura 5.14. Curvas de polarización (eje izquierdo) y potencia (eje derecho) experimentales, usando membranas SPES + S– SiO_2 NP activadas (MA2), con cargas de 0.0, 1.0, 2.5 y 5.0 w%.

La membrana comercial FKS-50 fue incluida a modo de comparación, aunque esta no fue sometida a ningún tratamiento químico además del procedimiento de acondicionamiento indicado por el fabricante, el cual consiste en una inmersión en NaCl 0.5 M al menos 24 h antes de la experimentación. Según se observa, todas las membranas nanocomposite activadas superan o igualan la $P_{d\ max}$ alcanzada con la membrana comercial, que fue de $1.14\ W\cdot m^{-2}$. Esto se atribuye en parte a la diferencia de espesor entre la membrana FKS – 50 y las membranas preparadas, cuyos valores pueden consultarse en la Tabla S3. No obstante, según los resultados obtenidos, para las membranas activadas el aumento en la carga de S – SiO_2 NP tuvo un efecto positivo en

la $P_{d\max}$, logrando un valor máximo de $1.36 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ con una carga de 2.5 w%. La relación de los valores de $P_{d\max}$ alcanzados respecto a la carga de S – SiO₂ NP en las membranas activadas se muestra en la Figura 5.15A, mientras que la Figura 5.15B muestra los valores de R_i y α_{AV} correspondientes.

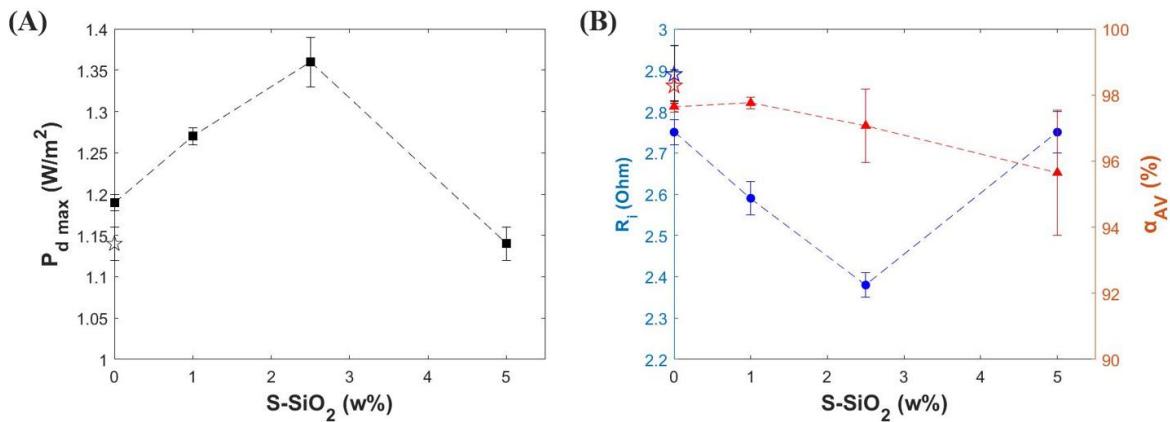


Figura 5.15. (A) Valores de máxima densidad de potencia ($P_{d\max}$) (cuadrado, negro) y (B) Valores de resistencia interna (R_i) (circulo, azul) y permselectividad promedio (α_{AV}) (triangulo, rojo), usando membranas SPES + S-SiO₂ NP activadas con cargas de 0.0, 1.0, 2.5 y 5.0 w%. La membrana comercial FKS-50 (pentagrama, vacío) se incluye a manera de comparación.

De acuerdo con la Figura 5.15B, la R_i de la unidad RED disminuyó a medida que se incrementó la cantidad de nanomaterial en la matriz polimérica, alcanzando un valor mínimo de 2.38Ω a una carga de 2.5 w%, lo cual se atribuye a una reducción en la resistencia de la membrana según los resultados de R_{SP} obtenidos mediante EIS, en donde se observó la misma tendencia. Con base en esto, el incremento en $P_{d\max}$ al aumentar la carga de NP se atribuye directamente a una reducción en la resistencia de la membrana. Mientras tanto, aunque la incorporación de 1.0 w% de S-SiO₂ NP no alteró de forma significativa la α_{AV} en comparación a la membrana SPES prística, la adición del nanomaterial al 2.5 w% ocasionó una pequeña reducción en el valor de α_{AV} , la cual se hizo más evidente al aumentar la carga hasta 5.0 w%. A su vez, a esta última condición de carga, se observó un incremento de 15 % en R_i y una caída de 16 % en $P_{d\max}$, respecto a la membrana nanocomposite SPES–SS–2.5–MA2, que se atribuye a una mayor resistencia de la membrana tal como se observó en los resultados de R_{SP} .

Con base en lo anterior, así como con los cambios en la morfología superficial de la membrana observados en SEM, la caída en el desempeño de la unidad RED usando la membrana nanocomposite SPES–SS–5.0–MA2 sugiere la predominancia del efecto de bloqueo, debido a la formación excesiva de aglomeraciones inorgánicas por una distribución no uniforme de las NP dentro de la matriz polimérica [13,17–20,22]. Como se mencionó antes, esto además de reducir la cantidad efectiva de grupos funcionales ion – intercambiadores, puede causar una obstrucción de los clústeres iónicos, incrementando la resistencia y mermando las propiedades de transporte de la membrana nanocomposite [18,19]. Además, a medida que la aglomeración de NP aumenta, la interacción de estas con la matriz polimérica se vuelve más pobre, aumentando el espacio vacío interfacial e incrementando la fase inter–gel [19,20]. En este sentido, aunque una aglomeración moderada del nanomaterial puede beneficiar la conductividad iónica de la membrana (p.e. a 2.5 w%, donde se observó una aglomeración superficial moderada mediante SEM), una carga excesiva inhabilita los sitios de intercambio iónico en las cadenas poliméricas y, en consecuencia, reduce el fenómeno de exclusión de Donnan [20], lo cual puede observarse en la tendencia descendente de α_{AV} . Por tanto, en este trabajo la carga óptima de S–SiO₂ NP para el desarrollo de CEM nanocomposite fue de 2.5 w%, con la cual se obtuvo la mayor reducción en R_i de la unidad

RED (13 %) y el mayor incremento en $P_{d\max}$ (14 %), así como una perdida mínima en α_{AV} , respecto al resultado con la membrana SPES prística activada.

El valor de $P_{d\max}$ ($1.36 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), obtenido a la carga optima de nanomaterial, representa una mejora similar a la reportada por Hong et al. [15] ($1.30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), quienes usaron S–SiO₂ NP de 70 nm de diámetro en una matriz polimérica de SPPO. Sin embargo, mientras que en su trabajo Hong et al. proponen un método de sulfonación de SiO₂ NP que utiliza una temperatura muy elevada para el secado de las NP (hasta 500 °C), la cual podría causar una degradación del grupo funcional –SO₃H [16,23,24,57,64], el método de sulfonación utilizado en este trabajo (basado en el reportado por Sivansankaran et al. [23,24]), propone condiciones más moderadas en la etapa de secado de las NP (aproximadamente 100 °C), las cuales aseguran la estabilidad y preservación del grupo funcional –SO₃H, tal como lo corroboran los resultados de FT – IR y TGA obtenidos en este trabajo.

5.3.4.2 Empleo de agua de mar real en la solución de HC

El efecto de la presencia de iones divalentes en el desempeño del proceso de RED, utilizando la CEM nanocomposite SPES–SS–2.5–MA2, fue estudiado utilizando agua de mar como solución de HC bajo los mismos parámetros de proceso descritos en la sección 4.2.7. Como solución de LC se usó NaCl 0.0171 M, al igual que en los experimentos anteriores. La Figura 5.16 muestra las curvas de polarización y potencia obtenidas, mientras que la Figura 5.17 muestra una comparación de los parámetros eléctricos de salida correspondientes.

De acuerdo con los datos experimentales, la $P_{d\max}$ alcanzada alimentando NaCl puro y AM como solución de HC fue prácticamente la misma (1.36 y $1.37 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ respectivamente), en tanto que las diferencias observadas se consideran dentro del error experimental. De acuerdo con la Ecuación (4.7), el valor de $P_{d\max}$ tiene una relación directamente proporcional al cuadrado del OCV_{Pila} e inversamente proporcional a la R_i . En este aspecto, el OCV_{Pila} obtenido usando NaCl puro fue de 307.5 mV mientras que con AM fue de 313.5 mV. Esto se atribuyó principalmente a la diferencia de concentración de iones Na⁺ y Cl⁻ entre ambas soluciones de acuerdo con los datos reportados en la Tabla 5.6, donde se observa que, aunque la concentración de iones Na⁺ en el AM es menor que en la solución sintética, la concentración de iones Cl⁻ resulta mayor.

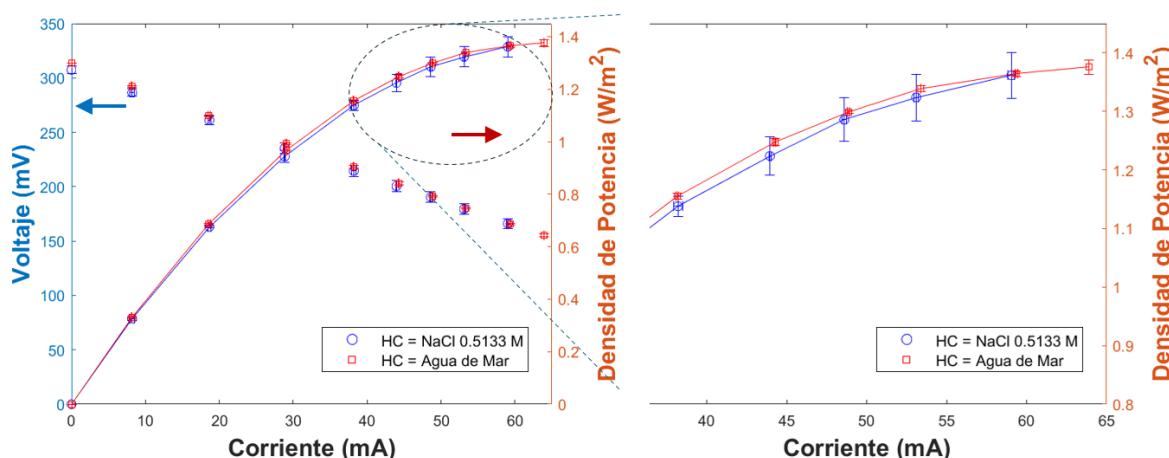


Figura 5.16. Curvas de polarización (eje izquierdo) y potencia (eje derecho) experimentales, usando la membrana nanocomposite SPES–SS–2.5–MA2. Como solución de HC se utilizó NaCl 0.5133 M (azul) y agua de mar pretratada (rojo).

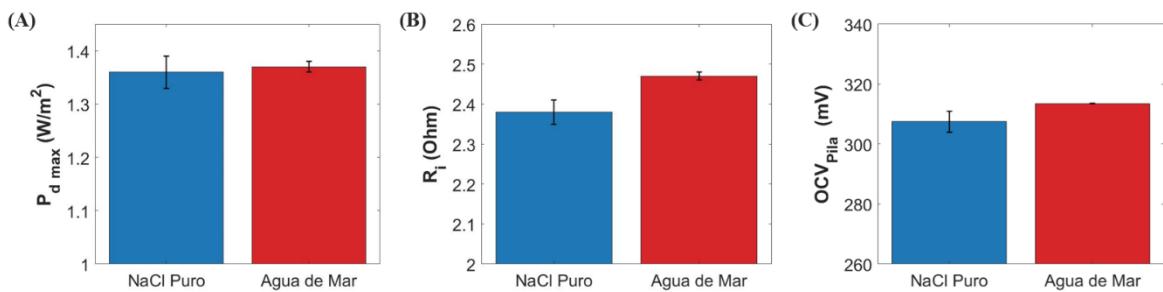


Figura 5.17. Análisis comparativo del desempeño en la unidad RED de la membrana nanocomposite SPES-SS-2.5-MA2, usando NaCl puro (azul) y agua de mar pretratada (rojo) como solución de HC. (A) Máxima densidad de potencia ($P_{d\max}$), (B) Resistencia interna (R_i) y (C) Voltaje a circuito abierto experimental (OCV_{Pila}).

Por otro lado, aunque se estimó una α_{AV} casi ideal (~100 %) a partir del OCV_{Pila} obtenido con AM y el OCV_{Teo} calculado con la Ecuación (2.7) y las concentraciones de iones Na^+ y Cl^- en la Tabla 5.6 (cuyo valor se muestra en la Tabla S4 Anexo A3), este método de cálculo convencional no considera la influencia de las especies iónicas divalentes sobre el potencial de membrana, por lo que la α_{AV} determinada representa solo una aproximación [65–67]. No obstante, su valor sirve como una referencia respecto a una operación con soluciones de NaCl a las mismas condiciones, bajo esta consideración el resultado sugiere una muy baja perdida de α_{AV} ante la presencia de iones divalentes en la solución HC. Lo anterior es comparable a otros trabajos de la literatura. De acuerdo con Rijnarts et al. [66], el efecto sobre el OCV_{Pila} al añadir 10% mol de MgCl_2 solo en la solución de HC fue poco y provocó una reducción del 4% en α_{AV} respecto al valor obtenido con NaCl puro, usando una CEM Fuji Type 1 (una membrana homogénea grado estándar). Esta baja influencia de los iones divalentes presentes en la solución de HC sobre el OCV_{Pila} , tanto en el trabajo de Rijnarts et al. como en este, se debe principalmente a que ante la ausencia de iones divalentes en la solución de LC no ocurre el fenómeno denominado “uphill transport”, que consiste en el transporte de las especies divalentes desde la solución de LC hacia la solución de HC en contra del gradiente de concentración [52,65], lo que ocasiona una pérdida del potencial eléctrico de las membranas [65]. En cuanto a la R_i , al utilizar AM se observó un incremento de casi 4 % en este parámetro respecto al valor obtenido con soluciones sintéticas, el cual se atribuye a los iones divalentes presentes debido a que la fuerte interacción electrostática que estos tienen con los grupos ion – intercambiadores disponibles en la matriz polimérica restringe el transporte iónico a través de la membrana, afectando negativamente su resistencia iónica [48,68,69]. No obstante, de acuerdo con el trabajo de Gomez – Coma et al. [68], esta influencia negativa de los iones divalentes sobre la resistencia de la membrana es considerablemente más significativa a bajas concentraciones que a altas concentraciones. Además, la conductividad del AM utilizada fue mayor que la de la solución sintética de HC (como se indica en las Tablas 5.5 y 5.6), por lo que en su caso la contribución del comportamiento de flujo de alta concentración a la resistencia óhmica de la pila (R_{HCC}) es menor [51,70]. En consecuencia, la combinación de estos factores dio como resultado un bajo incremento de la R_i respecto al valor experimental obtenido con soluciones sintéticas.

Por tanto, de acuerdo con el análisis, el valor de $P_{d\max}$ obtenido utilizando AM como solución de HC se atribuye principalmente al OCV_{Pila} alcanzado bajo la nueva condición de gradiente salino. El aumento de la fuerza electromotriz (FEM) disponible compensa el incremento en la resistencia interna, produciendo así una potencia de salida similar a la de las soluciones sintéticas. No obstante, aunque los resultados obtenidos puedan sugerir que las membranas nanocomposite SPES-SS-2.5-AP2 podrían ser un material eficaz para aplicaciones RED con agua real, estos hallazgos requieren una validación experimental adicional para evaluar cómo los iones divalentes

presentes en ambas corrientes de alimentación afectan las propiedades de la membrana y su desempeño en el proceso RED.

5.4 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 5

Este capítulo propone la elaboración de CEM nanocomposite con propiedades favorables para RED, analizando el efecto de la carga de S–SiO₂ NP dentro de una matriz polimérica de SPES y de la activación química en la resistencia de las membranas y en la producción de energía con RED. Utilizando EIS, se estudió el efecto de diferentes métodos de activación en la R_{SP} de las membranas preparadas, logrando la mayor disminución de este parámetro con el MA2, lo cual se atribuyó a una mejor remoción de impurezas remanentes del proceso de preparación de la membrana, permitiendo así una mayor disociación de los grupos ion – intercambiadores presentes, tanto en las S–SiO₂ NP como en la matriz polimérica. Utilizando el MA2, se estudió el efecto de la carga de S–SiO₂ NP en la R_{SP} , observando una reducción en su valor al incrementar la concentración de nanomaterial hasta alcanzar un mínimo en 2.5 w%. Estos resultados fueron consistentes con los experimentos en la unidad RED, donde la adición de S–SiO₂ NP y el pretratamiento de las CEM nanocomposite con el MA2 produjo una mejora en el desempeño energético del proceso, alcanzando una reducción de 13% en la R_i y un incremento de 14% en la $P_{d\ max}$, usando una carga de 2.5 w% de nanomaterial, respecto a la membrana SPES prística activada. Con base en lo anterior, se determinó que esta fue la carga óptima de entre todos los valores de carga de S–SiO₂ NP evaluados en este trabajo. Estas mejoras en el desempeño de la membrana se atribuyen a factores clave como: (1) El incremento en la cantidad de grupos –SO₃H disponibles para el intercambio iónico debido a la adición de S–SiO₂ NP. (2) Una buena integración del nanomaterial dentro de la matriz de SPES gracias a su funcionalización. (3) Una mayor disociación de grupos ion – intercambiadores, tanto en la matriz polimérica como en el nanomaterial, gracias a la activación. (4) Posibles cambios morfológicos dentro de la estructura de la matriz polimérica que favorecen la conductividad iónica. Respecto a lo último, los resultados obtenidos con SEM mostraron que la adición de S–SiO₂ NP a una carga de 2.5 w% produjo una aglomeración moderada del nanomaterial, la cual puede inducir cambios estructurales como incremento de tamaño en los poros de la membrana, lo que puede aumentar su conductividad. De acuerdo con los resultados obtenidos, el desarrollo de CEM nanocomposite a partir de la adición de S–SiO₂ NP dentro de la matriz de SPES, puede ser una estrategia interesante para incrementar la densidad de potencia que puede producirse en el proceso de RED. La CEM nanocomposite SPES – SS – 2.5 – AM2 también fue probada en la unidad RED alimentando agua de mar pretratada como solución de HC, produciendo una $P_{d\ max}$ igual a la obtenida con soluciones de NaCl, pese a la presencia de diferentes iones divalentes característicos. Este resultado se atribuyó a un bajo aumento en R_i debido a que, a altas concentraciones, el efecto negativo de las especies divalentes sobre la resistencia de la membrana es menor [68], a la vez que la conductividad del AM alimentada fue mayor a la de la solución HC sintética. Asimismo, el incremento en el OCV_{Pila} alcanzado, debido a la nueva condición de gradiente salino, compensó el aumento en R_i manteniendo así una potencia de salida equiparable a la obtenida con las soluciones sintéticas. Sin embargo, para poder determinar si este material resulta eficaz en una operación de RED convencional utilizando aguas reales, es necesario realizar nuevos experimentos enfocados a analizar la influencia de los iones divalentes en ambas corrientes de alimentación (HC & LC), sobre la resistencia de la membrana y su desempeño en el proceso de RED.

NOMENCLATURA CAPÍTULO 5

Nomenclatura	Descripción	Unidades
A	Área activa de la membrana en la celda de EIS	cm^2
A_{Cell}	Área activa por celda en RED	m^2
C_i	Concentración de las especies iónicas	M
DS	Grado de sulfonación	%
F	Constante de Faraday	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
FCD	Densidad de cargas fijas	$\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}\text{H}_2\text{O}$
I	Corriente de salida	mA
IEC	Capacidad de intercambio iónico	$\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}\text{CEM dry}$
N	Numero de celdas	-
OCV	Voltaje a circuito abierto	V
OCV_{Pila}	Voltaje a circuito abierto experimental	mV
OCV_{Teo}	Voltaje a circuito abierto teórico	mV
P_d	Densidad de potencia global	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
$P_{d\ max}$	Máxima densidad de potencia global	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
P_g	Potencia global de salida	W
R	Constante universal de los gases	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R_A	Resistencia de área	$\Omega\cdot\text{cm}^2$
R_{cell}	Resistencia de celda en EIS	Ω
R_{ext}	Resistencia externa a la unidad RED	Ω
R_i	Resistencia interna de la unidad RED	Ω
R_m	Resistencia de membrana	Ω
R_{sol}	Resistencia del electrolito	Ω
R_{SP}	Resistencia específica	$\Omega\cdot\text{cm}$
SCC	Corriente a corto circuito	A
T	Temperatura	K
U	Voltaje de salida	mV
V_{eq}	Volumen equivalente	L
v	Velocidad de flujo lineal	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
WU	Agua retenida en la membrana	%
W_{dry}	Peso de la membrana seca	g
W_{wet}	Peso de la membrana húmeda	g
z_i	Valencia de las especies iónicas	-
α_{AV}	Permselectividad promedio	%
α_i	Permselectividad	%
γ_i	Coeficiente de actividad de las especies iónicas	-
δ	Espesor de la membrana	μm
σ	Conductividad de soluciones salinas	$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

ABREVIACIONES CAPÍTULO 5

Abreviaciones	Descripción
AEM	Membrana de intercambio aniónico
AM	Agua de mar
CEM	Membranas de intercambio catiónico
DMAc	Dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
ED	Electrodiálisis
EDX	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica

ERS	Solución de electrodos
HC	Alta concentración
IEM	Membranas de intercambio iónico
LC	Baja concentración
MA	Método de activación
NMP	N – metil – 2 – pilorridona
NP	Nanopartículas
O – MWCNT	Nanotubos de carbón multi pared oxidados
RED	Electrodiálisis reversa
S–Fe ₂ O ₃ NP	Nanopartículas de óxido de hierro sulfonado
S–SiO ₂ NP	Nanopartículas de silice sulfonada
S – SWCNT	Nanotubos de carbón de pared individual sulfonados
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SGE	Energía de gradiente salino
SiO ₂ NP	Nanopartículas de silice
SPEEK	Poliéster eter cetona sulfonado
SPES	Polietersulfona sulfonado
SPPO	Poli (2,6-dimetil-1,4-fenilenóxido) sulfonado

REFERENCIAS CAPÍTULO 5

- [1] Hernandez-Perez JN, Hernández-Nochebuena MA, González-Scott J, González-Huerta R de G, Reyes-Rodríguez JL, Ortiz A. Assessment of Data Capture Conditions Effect on Reverse Electrodialysis Process Using a DC Electronic Load. *Energies* (Basel) 2023;16. <https://doi.org/10.3390/en16217282>.
- [2] Veerman J, Vermaas DA. Reverse electrodialysis. Sustainable Energy from Salinity Gradients, Elsevier; 2016, p. 77–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100312-1.00004-3>.
- [3] Ortiz-Imedio R, Gomez-Coma L, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions. *Desalination* 2019;457:8–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.005>.
- [4] Pawłowski S, Crespo J, Velizarov S. Sustainable power generation from salinity gradient energy by reverse electrodialysis. *Electrokinetics Across Disciplines and Continents: New Strategies for Sustainable Development*, Springer International Publishing; 2015, p. 57–80. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20179-5_4.
- [5] Długołęcki P, Nijmeijer K, Metz S, Wessling M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *J Memb Sci* 2008;319:214–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.037>.
- [6] Güler E, Elizen R, Vermaas DA, Saakes M, Nijmeijer K. Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *J Memb Sci* 2013;446:266–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.045>.
- [7] Jang J, Kang Y, Han JH, Jang K, Kim CM, Kim IS. Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes. *Desalination* 2020;491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114540>.

- [8] Alabi A, AlHajaj A, Cseri L, Szekely G, Budd P, Zou L. Review of nanomaterials-assisted ion exchange membranes for electromembrane desalination. *NPJ Clean Water* 2018;1. <https://doi.org/10.1038/s41545-018-0009-7>.
- [9] Hong JG, Gao H, Gan L, Tong X, Xiao C, Liu S, Zhang B, Chen Y. Nanocomposite and nanostructured ion-exchange membrane in salinity gradient power generation using reverse electrodialysis. *Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and Its Applications*, Elsevier; 2018, p. 295–316. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814503-6.00013-6>.
- [10] Hong JG, Chen Y. Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation. *J Memb Sci* 2014;460:139–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.027>.
- [11] Hong JG, Zhang B, Glabman S, Uzal N, Dou X, Zhang H, Wei X, Chen Y. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review. *J Memb Sci* 2015;486:71–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.039>.
- [12] Tong X, Zhang B, Fan Y, Chen Y. Mechanism Exploration of Ion Transport in Nanocomposite Cation Exchange Membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:13491–9. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01541>.
- [13] Tseng CY, Ye YS, Cheng MY, Kao KY, Shen WC, Rick J, Chen JC, Hwang BJ. Sulfonated polyimide proton exchange membranes with graphene oxide show improved proton conductivity, methanol crossover impedance, and mechanical properties. *Adv Energy Mater* 2011;1:1220–4. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100366>.
- [14] Hong JG, Park TW. Ion-exchange membranes for blue energy generation: A short overview focused on nanocomposite. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 2023;13:333–45. <https://doi.org/10.5599/jese.1447>.
- [15] Hong JG, Glabman S, Chen Y. Effect of inorganic filler size on electrochemical performance of nanocomposite cation exchange membranes for salinity gradient power generation. *J Memb Sci* 2015;482:33–41. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.018>.
- [16] Ansari MY, Ansari KB, Inamuddin, Rizvi SJA. Silica and Sulfonated Silica Functionalized Naxar Nanocomposite Membranes for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Arab J Sci Eng* 2023. <https://doi.org/10.1007/s13369-023-08085-0>.
- [17] He Y, Tong C, Geng L, Liu L, Lü C. Enhanced performance of the sulfonated polyimide proton exchange membranes by graphene oxide: Size effect of graphene oxide. *J Memb Sci* 2014;458:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.017>.
- [18] Klaysom C, Marschall R, Wang L, Ladewig BP, Lu GQM. Synthesis of composite ion-exchange membranes and their electrochemical properties for desalination applications. *J Mater Chem* 2010;20:4669–74. <https://doi.org/10.1039/b925357b>.
- [19] Klaysom C, Marschall R, Moon SH, Ladewig BP, Lu GQM, Wang L. Preparation of porous composite ion-exchange membranes for desalination application. *J Mater Chem* 2011;21:7401–9. <https://doi.org/10.1039/c0jm04142d>.

- [20] Klaysom C, Moon SH, Ladewig BP, Lu GQM, Wang L. The influence of inorganic filler particle size on composite ion-exchange membranes for desalination. *Journal of Physical Chemistry C* 2011;115:15124–32. <https://doi.org/10.1021/jp112157z>.
- [21] Chien HC, Tsai LD, Huang CP, Kang CY, Lin JN, Chang FC. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:13792–801. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.036>.
- [22] Heo Y, Im H, Kim J. The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells. *J Memb Sci* 2013;425–426:11–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.019>.
- [23] Sivsankaran A, Sangeetha D. Influence of sulfonated SiO₂ in sulfonated polyether ether ketone nanocomposite membrane in microbial fuel cell. *Fuel* 2015;159:689–96. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.002>.
- [24] Sivasankaran A, Sangeetha D, Ahn YH. Nanocomposite membranes based on sulfonated polystyrene ethylene butylene polystyrene (SSEBS) and sulfonated SiO₂ for microbial fuel cell application. *Chemical Engineering Journal* 2016;289:442–51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.095>.
- [25] Hołda AK, Vankelecom IFJ. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *J Appl Polym Sci* 2015;132. <https://doi.org/10.1002/app.42130>.
- [26] Avci AH, Rijnaarts T, Fontananova E, Di Profio G, Vankelecom IFV, De Vos WM, Curcio E. Sulfonated polyethersulfone based cation exchange membranes for reverse electrodialysis under high salinity gradients. *J Memb Sci* 2020;595. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117585>.
- [27] Garcia-Vasquez W, Ghalloussi R, Dammak L, Larchet C, Nikonenko V, Grande D. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite. *J Memb Sci* 2014;452:104–16. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.035>.
- [28] Jun MS, Choi YW, Kim JD. Solvent casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Memb Sci* 2012;396:32–7. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.008>.
- [29] Carbone A, Pedicini R, Portale G, Longo A, D’Ilario L, Passalacqua E. Sulphonated poly(ether ether ketone) membranes for fuel cell application: Thermal and structural characterisation. *J Power Sources* 2006;163:18–26. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.066>.
- [30] Xi J, Li Z, Yu L, Yin B, Wang L, Liu L, Qiu X, Chen L. Effect of degree of sulfonation and casting solvent on sulfonated poly(ether ether ketone) membrane for vanadium redox flow battery. *J Power Sources* 2015;285:195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.104>.
- [31] Wan Mohd Noral Azman WNE, Jaafar J, Salleh WNW, Ismail AF, Othman MHD, Rahman MA, Rasdi FRM. Highly selective SPEEK/ENR blended polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell. *Mater Today Energy* 2020;17. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100427>.

- [32] Narducci R, Di Vona ML, Marrocchi A, Baldinelli G. Stabilized SPEEK membranes with a high degree of sulfonation for enthalpy heat exchangers. *Coatings* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/coatings8050190>.
- [33] Napoli L, Lavorante MJ, Franco J, Sanguinetti A, Fasoli H. Effects on Nafion® 117 membrane using different strong acids in various concentrations. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2013;16:151–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.14447/jnmes.v16i3.4>.
- [34] Hongsirikarn K, Mo X, Goodwin JG, Creager S. Effect of H₂O₂ on Nafion® properties and conductivity at fuel cell conditions. *J Power Sources* 2011;196:3060–72. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.133>.
- [35] Lejarazu-Larrañaga A, Molina S, Ortiz JM, Riccardelli G, García-Calvo E. Influence of acid/base activation treatment in the performance of recycled electromembrane for fresh water production by electrodialysis. *Chemosphere* 2020;248. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126027>.
- [36] Brožová L, Křivčík J, Neděla D, Kysela V, Žitka J. The influence of activation of heterogeneous ion-exchange membranes on their electrochemical properties. *Desalination Water Treat* 2015;56:3228–32. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.980975>.
- [37] Nazif A, Karkhanechi H, Saljoughi E, Mousavi SM, Matsuyama H. Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review. *Journal of Water Process Engineering* 2022;47. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102706>.
- [38] Tripathi BP, Shahi VK. Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2011;36:945–79. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.005>.
- [39] Klaysom C, Ladewig BP, Lu GQM, Wang L. Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone for cation-exchange membranes. *J Memb Sci* 2011;368:48–53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.006>.
- [40] Pica M. Sulfonated PES (SPES). *Encyclopedia of Membranes*, Springer Berlin Heidelberg; 2015, p. 1–2. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_1848-1.
- [41] Tong X, Zhang B, Chen Y. Fouling resistant nanocomposite cation exchange membrane with enhanced power generation for reverse electrodialysis. *J Memb Sci* 2016;516:162–71. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.060>.
- [42] Shah SA, Choi SY, Cho S, Shahbabaie M, Singh R, Kim D. Modified single-wall carbon nanotube for reducing fouling in perfluorinated membrane-based reverse electrodialysis. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:30703–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.111>.
- [43] Karas F, Hnát J, Paidar M, Schauer J, Bouzek K. Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:5054–62. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.074>.
- [44] Hnát J, Paidar M, Schauer J, Žitka J, Bouzek K. Polymer anion-selective membranes for electrolytic splitting of water. Part II: Enhancement of ionic conductivity and performance under conditions of alkaline water electrolysis. *J Appl Electrochem* 2012;42:545–54. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0432-2>.

- [45] Strathmann H. Preparation and Characterization of Ion-Exchange Membranes. In: Ion-Exchange Membrane Separation Processes, vol. 9. 1st ed., Elsevier Science & Technology; 2004, p. 89–146.
- [46] Długołęcki P, Ogonowski P, Metz SJ, Saakes M, Nijmeijer K, Wessling M. On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport. *J Memb Sci* 2010;349:369–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.069>.
- [47] Galama AH, Vermaas DA, Veerman J, Saakes M, Rijnarts HHM, Post JW, Nijmeijer K. Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane. *J Memb Sci* 2014;467:279–91. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.046>.
- [48] Veerman J, Gómez-Coma L, Ortiz A, Ortiz I. Resistance of Ion Exchange Membranes in Aqueous Mixtures of Monovalent and Divalent Ions and the Effect on Reverse Electrodialysis. *Membranes (Basel)* 2023;13. <https://doi.org/10.3390/membranes13030322>.
- [49] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems. *J Appl Electrochem* 2010;40:1461–74. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0124-8>.
- [50] Scialdone O, Guarisco C, Grispo S, Angelo AD, Galia A. Investigation of electrode material - Redox couple systems for reverse electrodialysis processes. Part I: Iron redox couples. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2012;681:66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.05.017>.
- [51] Mei Y, Tang CY. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination* 2018;425:156–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.021>.
- [52] Tufa RA, Pawłowski S, Veerman J, Bouzek K, Fontananova E, di Profio G, Velizarov S, Goulão Crespo J, Nijmeijer K, Curcio E. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage. *Appl Energy* 2018;225:290–331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.111>.
- [53] Długołęcki P, Gambier A, Nijmeijer K, Wessling M. Practical potential of reverse electrodialysis as process for sustainable energy generation. *Environ Sci Technol* 2009;43:6888–94. <https://doi.org/10.1021/es9009635>.
- [54] Gómez-Coma L, Ortiz-Martínez VM, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Blue energy for sustainable water reclamation in WWTPs. *Journal of Water Process Engineering* 2020;33. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101020>.
- [55] Tran TN, Pham TVA, Le MLP, Nguyen TPT, Tran VM. Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2013;4. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/045007>.
- [56] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th e. 7th ed. 2005.
- [57] Su YH, Liu YL, Sun YM, Lai JY, Wang DM, Gao Y, Liu B, Guiver MD. Proton exchange membranes modified with sulfonated silica nanoparticles for direct methanol fuel cells. *J Memb Sci* 2007;296:21–8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.007>.

- [58] Zaidi S, Mikhailenko S, Robertson G, Kaliaguine S. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. vol. 173. 2000.
- [59] Robertson GP, Mikhailenko SD, Wang K, Xing P, Guiver MD, Kaliaguine S. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication. *J Memb Sci* 2003;219:113–21. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00193-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00193-5).
- [60] Guan R, Dai H, Li C, Liu J, Xu J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. *J Memb Sci* 2006;277:148–56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.025>.
- [61] Sata T. Properties, Characterization and Microstructure of Ion Exchange Membranes. *Ion Exchange Membranes*, Royal Society of Chemistry; 2007, p. 89–134. <https://doi.org/10.1039/9781847551177-00089>.
- [62] Sata T. Theory of Membrane Phenomena in Ion Exchange Membranes. *Ion Exchange Membranes*, Royal Society of Chemistry; 2007, p. 7–34. <https://doi.org/10.1039/9781847551177-00007>.
- [63] Choi BG, Hong J, Park YC, Jung DH, Hong WH, Hammond PT, Park H. Innovative polymer nanocomposite electrolytes: Nanoscale manipulation of ion channels by functionalized graphenes. *ACS Nano* 2011;5:5167–74. <https://doi.org/10.1021/nn2013113>.
- [64] Schmeisser J, Holdcroft S, Yu J, Ngo T, McLean G. Photocuring and photolithography of proton-conducting polymers bearing weak and strong acids. *Chemistry of Materials* 2005;17:387–94. <https://doi.org/10.1021/cm049083z>.
- [65] Vermaas DA, Veerman J, Saakes M, Nijmeijer K. Influence of multivalent ions on renewable energy generation in reverse electrodialysis. *Energy Environ Sci*, vol. 7, Royal Society of Chemistry; 2014, p. 1434–45. <https://doi.org/10.1039/c3ee43501f>.
- [66] Rijnaarts T, Huerta E, Van Baak W, Nijmeijer K. Effect of Divalent Cations on RED Performance and Cation Exchange Membrane Selection to Enhance Power Densities. *Environ Sci Technol* 2017;51:13028–35. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03858>.
- [67] Hong JG, Zhang W, Luo J, Chen Y. Modeling of power generation from the mixing of simulated saline and freshwater with a reverse electrodialysis system: The effect of monovalent and multivalent ions. *Appl Energy* 2013;110:244–51. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.015>.
- [68] Gómez-Coma L, Ortiz-Martínez VM, Carmona J, Palacio L, Prádanos P, Fallanza M, Ortiz A, Ibañez R, Ortiz I. Modeling the influence of divalent ions on membrane resistance and electric power in reverse electrodialysis. *J Memb Sci* 2019;592. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117385>.
- [69] Avci AH, Sarkar P, Tufa RA, Messana D, Argurio P, Fontananova E, Di Profio G, Curcio E. Effect of Mg²⁺ions on energy generation by Reverse Electrodialysis. *J Memb Sci* 2016;520:499–506. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.007>.
- [70] Veerman J, Saakes M, Metz SJ, Harmsen GJ. Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization. *Chemical Engineering Journal* 2011;166:256–68. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.071>.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

A lo largo de esta tesis se han abordado diferentes temas de relevancia en electrodiálisis reversa, comenzando desde los aspectos generales y fundamentales de su funcionamiento, hasta los más particulares y especializados, enfocados a proponer soluciones o alternativas a problemáticas relacionadas con los componentes más importantes de esta tecnología y con la caracterización del proceso a escala laboratorio. A continuación, se ofrece una compilación concisa de las principales contribuciones y conclusiones resultantes de este trabajo, así como las perspectivas más relevantes para el desarrollo de nuevas investigaciones en un futuro cercano.

6.1 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FINALES

Aunque los parámetros de entrada al sistema (parámetros de alimentación y parámetros de la unidad RED) determinan en gran medida los parámetros eléctricos resultantes (OCV_{Pila} , α_{AV} , R_i y $P_{d\ max}$) en electrodiálisis reversa, las condiciones de captura de datos en su caracterización también pueden ejercer una influencia sobre estos, la cual pocas veces es considerada. Lo anterior se comprobó utilizando un módulo de carga electrónica de corriente directa (MOCECD), diseñado y construido para este propósito, y una unidad RED prototipo de fabricación propia (RU1), realizando la captura de datos bajo condiciones de demanda de corriente constante (modo CC) y evaluando diferentes configuraciones de captura de datos (DCS), en donde el número total de pasos para la captura de datos (NS) y el número de mediciones por paso (ρ) fueron los variables modificadas para comparar su efecto repetibilidad de los parámetros eléctricos del proceso. Los resultados obtenidos demuestran que la repetibilidad en los valores determinados puede mejorarse incrementando el NS y el ρ , dando como resultado curvas de desempeño (polarización y potencia) de mayor resolución y precisión, lo que conlleva a una mayor fiabilidad de los parámetros eléctricos determinados. En este sentido, de entre todas las DCS evaluadas, la combinación $NS = 100$ con $\rho = 20$ representó la configuración más precisa para la captura de datos en RED bajo las condiciones experimentales empleadas. Asimismo, de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de este análisis, se considera que puede resultar conveniente establecer una metodología estandarizada y factible para la caracterización del proceso de electrodiálisis reversa, la cual permita una comparación más objetiva de los resultados obtenidos entre diferentes grupos de investigación.

En otro aspecto, si se utiliza un sistema de electrodos basado en la reacción redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ en RED, la substitución de electrodos tipo DSA (los cuales utilizan metales nobles) por materiales alternativos de menor costo es una meta factible de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo. Aunque esta reacción redox ocurre a través de un mecanismo de esfera externa, algunas propiedades del electrodo ejercen una influencia no electrocatalítica en la velocidad de transferencia de electrones en su superficie, la cual repercute en el sobrepotencial de la reacción e implica una mayor caída de potencial en el sistema de electrodos. En este sentido, la caracterización electroquímica de diferentes materiales en este proceso redox, demostró que la adición de un recubrimiento de carbón Vulcan XC – 72R sobre un sustrato con propiedades inferiores (carbón vitreo o grafito) causó una mejora notable en los parámetros cinéticos de la reacción. Esto se atribuyó a un incremento en el área electroquímicamente activa disponible, debido a la estructura porosa del Vulcan, y también a su superficie altamente conductora, la cual permite una transferencia rápida de electrones al nivel de la doble capa eléctrica. La mejora observada fue proporcional a la carga de Vulcan depositada en el sustrato. Además, al comparar un electrodo de grafito + 2 mL de Vulcan y un electrodo de malla Pt/Ti (este último un electrodo tipo DSA), los cuales representan casos de estudio de materiales candidatos para su implementación en la unidad RED, se observó que la cinética de la

reacción ocurre considerablemente más rápido en el electrodo de grafito + 2 mL de Vulcan. Esto sugiere que una operación de RED real, la perdida de fuerza electromotriz sería mayor usando la malla Pt/Ti, debido al sobrepotencial de reacción que produciría. Este último punto resulta de suma relevancia ya que, aunque ambos materiales pueden llevar a cabo el proceso redox mencionado, la caída de potencial (y la consecuente pérdida de fuerza electromotriz generada en las membranas) sería mayor en el sistema con el sobrepotencial más alto, lo que reduciría la eficiencia energética del proceso de RED. La siguiente etapa en esta investigación se enfocará en evaluar la estabilidad electroquímica del electrodo de Grafito + Vulcan en pruebas de larga duración, así como el efecto de la funcionalización del Vulcan en la resistencia al transporte de masa en la capa de difusión de Nernst. Asimismo, de acuerdo con la hipótesis planteada, el desempeño de ambos materiales (Vulcan y Vulcan funcionalizado) será evaluado en el proceso de RED, en donde se espera una reducción en la resistencia asociada al sistema de electrodos, con el fin de mantener o incrementar la potencia de salida de la unidad RED en comparación a la obtenida con electrodos tipo DSA a las mismas condiciones.

Por su parte, el desarrollo de membranas de intercambio iónico con propiedades favorables para RED representa el principal reto que enfrenta esta tecnología para incrementar su eficiencia energética. En este sentido, la adición de S–SiO₂ NP en una matriz polimérica de SPES para la obtención de una CEM nanocomposite y su activación mediante un pretratamiento químico, demostró ser una estrategia efectiva para la reducción de la resistencia específica de la membrana, en comparación a la obtenida con la membrana SPES prística no activada. A su vez, esto conllevo a una mejora de los parámetros eléctricos evaluados en el proceso de RED, consiguiendo una reducción del 13 % en la R_i y un incremento de 14 % en la $P_{d\max}$ obtenida, al añadir una carga de 2.5 w% de S–SiO₂ NP respecto al resultado con la membrana SPES prística activada. Estas mejoras se atribuyeron principalmente a las razones siguientes:

- Buena interacción entre las S–SiO₂ NP y el SPES gracias a su funcionalización, lo que facilitó su integración y dispersión dentro de la matriz polimérica.
- Incremento en la cantidad de grupos –SO₃H disponibles para el intercambio iónico debido a la adición de S–SiO₂ NP y una mayor disociación de estos debido a la etapa de activación.
- Posibles cambios morfológicos dentro de la estructura interna de la membrana que favorecen la conductividad iónica a través de esta, como la formación de poros debido a una aglomeración controlada del nanomaterial dentro de la matriz polimérica.

Asimismo, el desempeño de la CEM nanocomposite SPES + S–SiO₂ NP con carga de 2.5 w% activada fue evaluado alimentando agua de mar como solución de HC a la unidad RED, dando como resultado una $P_{d\max}$ de igual magnitud a la obtenida usando soluciones sintéticas de NaCl puras. Lo anterior se relacionó a una mayor fuerza electromotriz producida en las membranas (de acuerdo al aumento en OCV_{Pila}) debido a la nueva condición de gradiente salino usando AM y también a un bajo aumento en R_i (~ 4%), respecto al valor obtenido con soluciones sintéticas, debido a una mayor conductividad del AM pese a la presencia de diferentes iones divalentes, cuya influencia sobre la resistencia de la membrana es menos marcada a altas concentraciones que a bajas, de acuerdo con trabajos reportados en la literatura. En consecuencia, la suma de estos factores permitió mantener una potencia de salida equiparable a la obtenida con soluciones sintéticas usando esta membrana. Finalmente, para determinar si este material es eficaz para operaciones de RED con aguas reales, es necesario realizar nuevos estudios enfocados al análisis

del efecto de las especies divalentes en la resistencia de la membrana (a alta y baja concentración), al igual que experimentos de RED donde utilicen aguas reales en ambas corrientes de alimentación.

ANEXOS

6.1 ANEXO A: INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

ANEXO A1

Capítulo 3

1. Figuras supplementarias

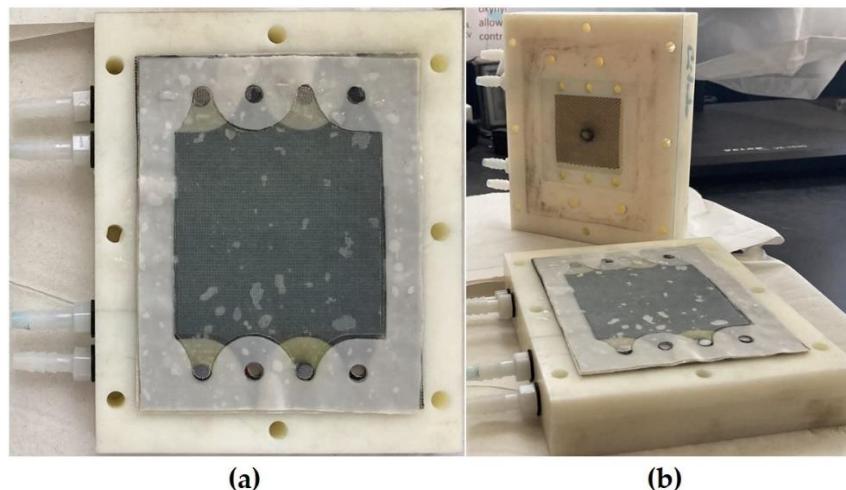


Figura S1. Prototipo de electrodialisis reversa (RED). (A) Diseño la pila y el plato terminal. (B) Prototipo antes de su ensamble.

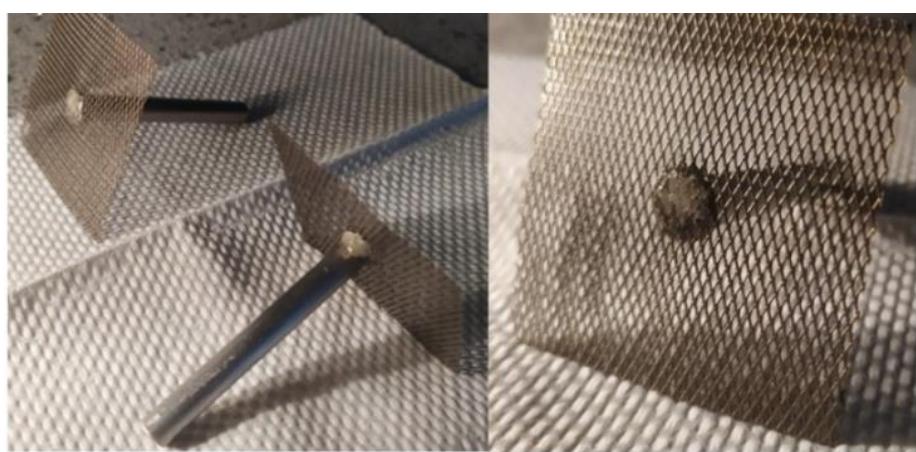


Figura S2. Electrodos de malla Pt/Ti de fabricación propia usados en los experimentos de RED.

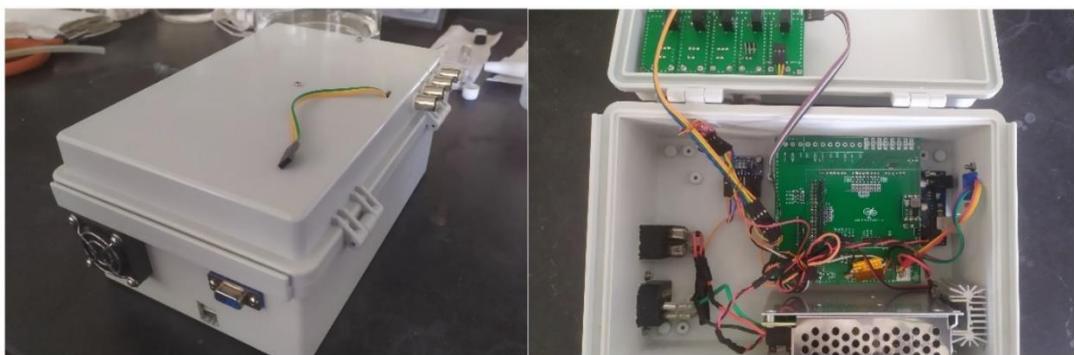


Figura S3. Módulo de carga electrónica de corriente directa (MOCECD).



Figura S4. Montaje experimental del banco de ensayos de RED a escala laboratorio. Los componentes del banco de ensayo son: (1) Contenedor de la solución de baja concentración (LC), (2) Contenedor de la solución de alta concentración (HC), (3) Contenedor de la solución de electrodos (ERS), (4) Bomba peristáltica de doble cabezal, (5) Prototipo de electrodiálisis reversa (RUI), (6) Módulo de carga electrónica de corriente directa (MOCECD), (7) Interfaz en MATLAB[®], (8) Placa calefactora para la solución de LC y (9) Placa calefactora para la solución de HC.

2. Tablas supplementarias

Tabla S1. Propiedades de las membranas de intercambio iónico usadas en los experimentos de RED

Propiedades de la membrana	Fuji Type 10	
	AEM	CEM
Espesor en estado seco (μm)	125	135
Permselectividad (%)	95	99
Resistencia de área ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.7	2.0
Refuerzo	Poliolefina	

Tabla S2. Parámetros del MOSFET modelo IRFZ44N

Parámetro	Valores
V_{gs} (on)	10.0 V
V_{gs} (th)	2.1 V
I_D (on) max.	25 A

ANEXO A2

Capítulo 4

1. Información suplementaria relacionada a los tipos de electrodo empleados y el montaje experimental para el análisis electroquímico de los materiales.

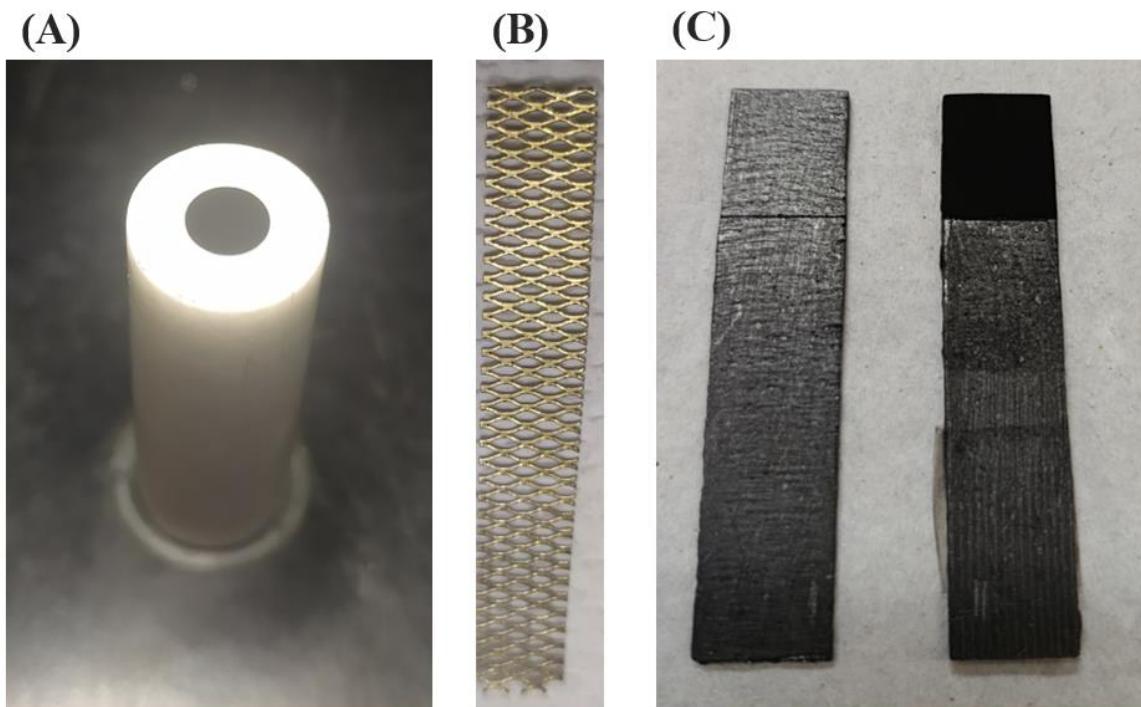


Figura S1.1. Tipos de electrodos usados en la experimentación. (A) Electrodo de disco rotatorio (RDE), en la imagen se muestra un sustrato de GC recubierto de carbón Vulcan. (B) Electrodo rectangular de malla de Pt/Ti. (C) Electrodos rectangulares de grafito grado industrial: Grafito prístico (Izquierda) y Grafito + 2 mL de Vulcan (Derecha).

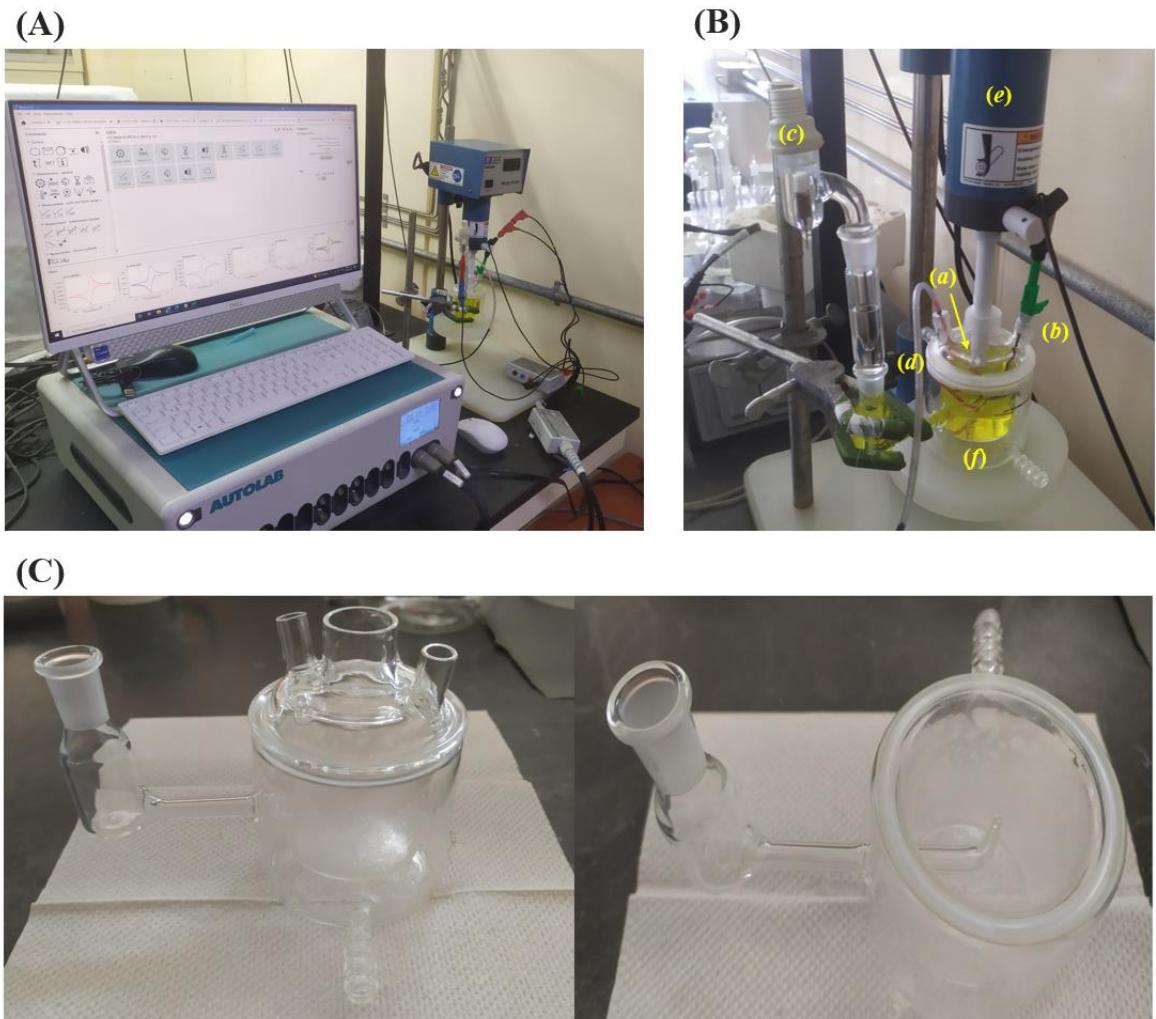


Figura S1.2. (A) Montaje experimental para la caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo. (B) Descripción de la celda electroquímica: (a) Electrodo de trabajo (WE), (b) Contraelectrodo (CE), (C) Electrodo de referencia tipo MSRE, (d) Sistema de suministro de Argón, (e) Rotor y (f) Solución de trabajo ($K_4[Fe(CN)_6]$ 0.05 M, $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.05 M y Na_2SO_4 0.25 M como electrolito soporte). (C) Celda de tres electrodos utilizada en los experimentos.

2. Información suplementaria obtenida de la evaluación del proceso redox del par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ usando diferentes materiales de electrodo

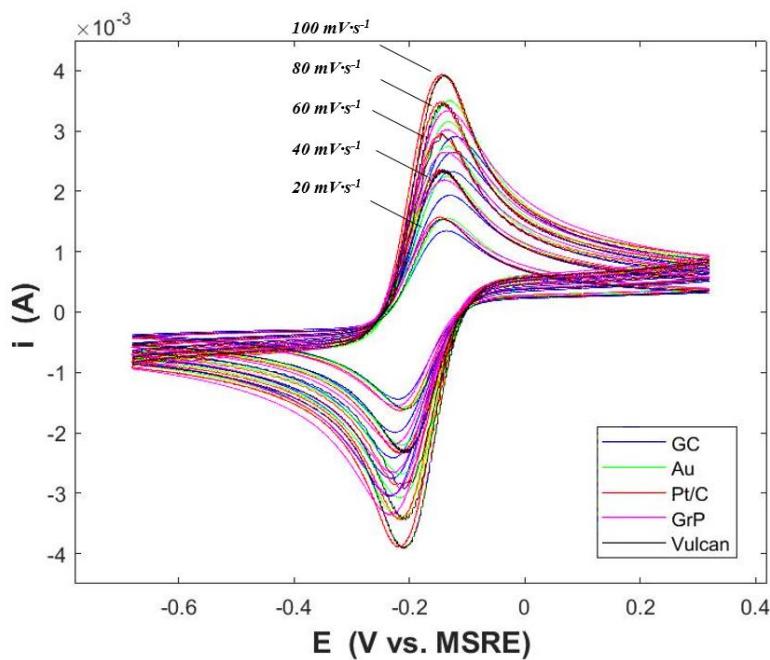


Figura S2.1. Voltametrías cíclicas obtenidas con una solución $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.05 M, $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.05 M en Na_2SO_4 0.25 M como electrolito soporte, utilizando carbón vitreo (GC), Oro (Au), Platino soportado en carbón @ 10% (Pt/C), Grafito en polvo (GrP) y carbón Vulcan (Vulcan), en un electrodo de disco rotatorio (RDE). Se utilizaron velocidades de barrido 20, 40, 60, 80 y 100 $mV \cdot s^{-1}$. La corriente esta expresada en A.

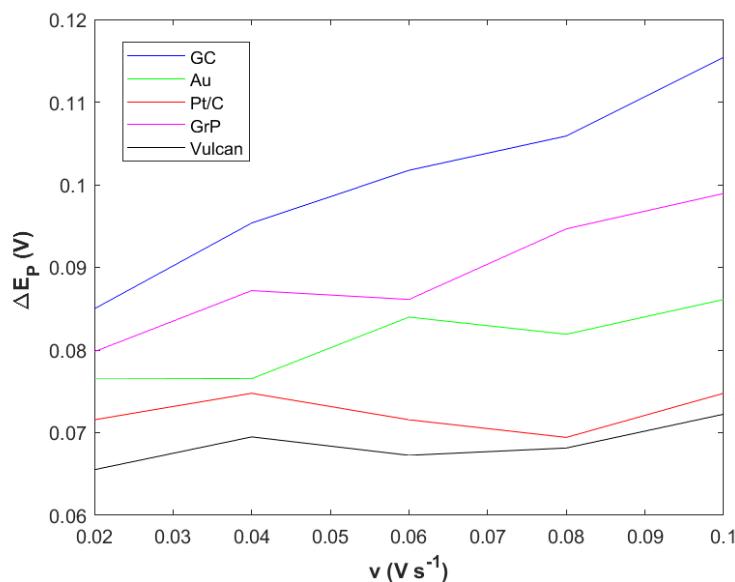


Figura S2.2. ΔE_P vs. v , usando carbón vitreo (GC), Oro (Au), Platino soportado en carbón @ 10% (Pt/C), Grafito en polvo (GrP) y carbón Vulcan (Vulcan), en un electrodo de disco rotatorio (RDE).

Tabla S2.1. Parámetros determinados mediante CV usando GC, Au, Pt/C, Grafito polvo y Vulcan como WE. Se muestran los resultados a un de velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹.

WE	<i>E_{PC}</i>	<i>E_{PA}</i>	<i>ΔE_P</i>	<i>E^{θ'}</i>	<i>j_{PC}</i>	<i>j_{PA}</i>	<i>Ratio j_P</i>
	(V) vs. SHE				(mA·cm ⁻²)		
GC	-0.2358	-0.1203	0.1154	-0.1781	-15.5355	14.8172	0.9537
Au	-0.2157	-0.1296	0.0861	-0.1727	-17.3824	17.8721	1.0281
Pt/C	-0.2183	-0.1435	0.0747	-0.1809	-19.8465	20.0781	1.0116
Grafito polvo	-0.2339	-0.1349	0.0989	-0.1844	-17.1181	17.0388	0.9953
Vulcan	-0.2099	-0.1377	0.0722	-0.1738	-19.9796	20.0305	1.0025

Tabla S2.2. Ecuaciones de primer orden obtenidas de la relación $Δi_{CC} / 2$ vs. v , usando diferentes materiales como WE.

WE	$Δi_{CC} / 2$ vs. v
GC	$Y = 0.227774 \times 10^{-4} (X) + 0.012450 \times 10^{-4}$
Au	$Y = 0.289224 \times 10^{-4} (X) + 0.003675 \times 10^{-4}$
Pt/C @ 10%	$Y = 0.569327 \times 10^{-3} (X) + 0.010109 \times 10^{-3}$
Grafito en polvo	$Y = 0.414823 \times 10^{-4} (X) + 0.011602 \times 10^{-4}$
Vulcan	$Y = 0.542030 \times 10^{-3} (X) - 0.0061166 \times 10^{-3}$

Tabla S2.3. Ecuaciones de primer orden obtenidas mediante regresión lineal de la curva de polarización j vs. $η$ a sobrepotenciales bajos ($η < 50$ mV).

WE	Velocidad de rotación en rpm			
	200	400	900	1600
GC	¹ Y = 133.3 (² X) - ³ 0.1384	Y = 176.54 (X) - 0.0059	Y = 208.31 (X) - 0.0527	Y = 232.7 (X) - 0.0736
Au	Y = 203.32 (X) - 0.0673	Y = 303.37 (X) - 0.0753	Y = 472.8 (X) - 0.409	Y = 596.79 (X) - 0.0846
Pt/C @ 10%	Y = 196.82 (X) - 0.0381	Y = 279.81 (X) - 0.1386	Y = 431.36 (X) - 0.2471	Y = 571.36 (X) - 0.3866
Grafito en polvo	Y = 163.51 (X) - 0.1944	Y = 216.83 (X) - 0.0132	Y = 290.22 (X) - 0.0074	Y = 343.62 (X) - 0.0319
Vulcan	Y = 193.06 (X) - 0.0261	Y = 276.56 (X) - 0.1913	Y = 419.76 (X) - 0.3324	Y = 618.51 (X) - 0.3645

Donde:

¹Y → j (x10⁻³ A·cm⁻²)

²X → $η$ (V)

³Ordenada al origen → (x10⁻³ A·cm⁻²)

Tabla S2.4. Valores de j_0 , R_{CT} y E_{eq} obtenidos con GC, Au, Pt/C @10%, Grafito en polvo y Vulcan como WE, en el proceso redox $[Fe(CN)_6]^{4-}/[FeCN)_6]^{-3}$, a diferentes velocidades de rotación.

Parámetro	rpm	Material de electrodo			
		GC	Au	Pt/C @ 10%	Grafito en polvo
j_0 [x $10^{-3} A \cdot cm^{-2}$]	200	3.4224	5.2201	5.0532	4.1980
	400	4.5325	7.7631	7.1839	5.5670
	900	5.3482	12.1388	11.0749	7.4512
	1600	5.9744	15.3222	14.6693	8.8222
R_{CT} [$\Omega \cdot cm^2$]	200	7.4924	4.9198	5.0855	6.1153
	400	5.6571	3.3047	3.5756	4.6080
	900	4.7995	2.1153	2.3176	3.4439
	1600	4.2954	1.6763	1.7496	2.9081
E_{eq} [V vs. SHE]	200	-0.1797	-0.1749	-0.1798	-0.1822
	400	-0.1773	-0.1749	-0.1798	-0.1798
	900	-0.1773	-0.1749	-0.1774	-0.1798
	1600	-0.1772	-0.1774	-0.1774	-0.1798

3. Información suplementaria obtenida de estudio del efecto de la carga de Vulcan en el proceso redox

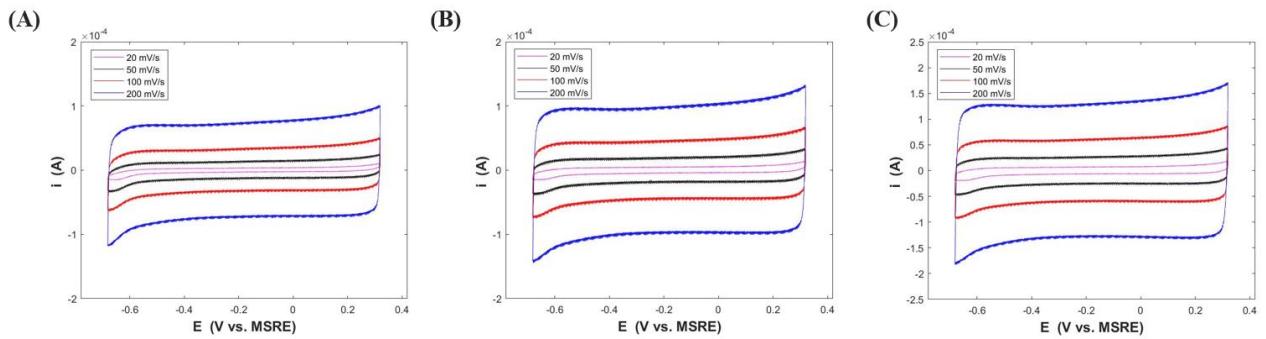


Figura S3.1. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido, usando una solución Na_2SO_4 0.25 M, usando Vulcan depositado en GC con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ como WE.

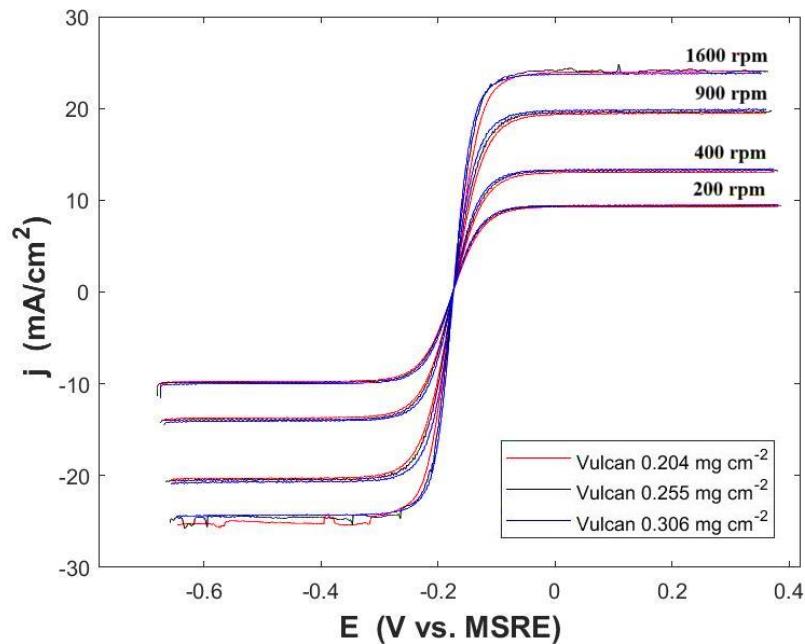


Figura S3.2. Densidad de corriente ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) vs. Potencial (V vs. MSRE) a diferentes velocidades de rotación, usando Vulcan depositado en GC con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ como WE., en una solución $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.05 M, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.05 M en Na_2SO_4 0.25 M como electrolito soporte. Se uso una velocidad de barrido de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

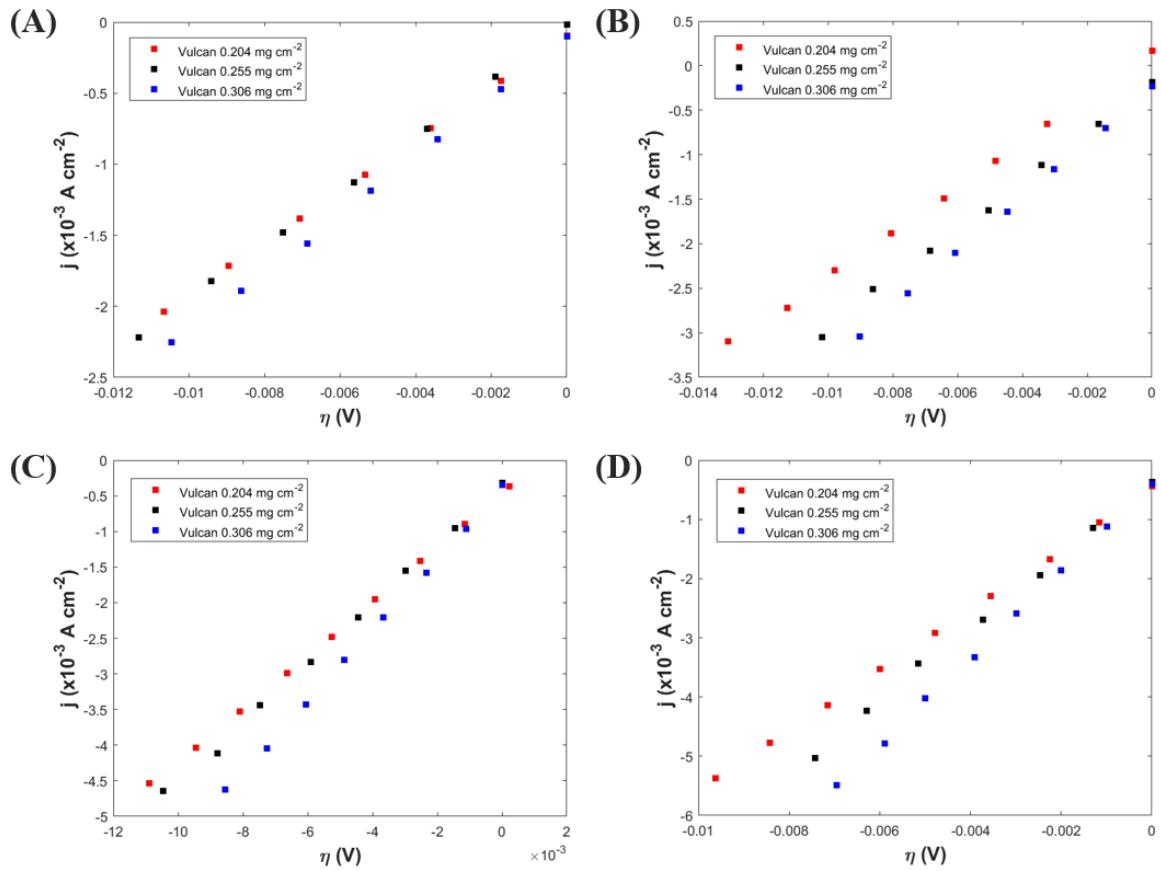


Figura S3.3. Densidad de corriente ($A \cdot cm^{-2}$) vs. Sobrepotencial (V) usando Vulcan depositado en GC con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 $mg \cdot cm^{-2}$ como WE, con velocidades de rotación de (A) 200 rpm, (B) 400 rpm, (C) 900 rpm y (D) 1600 rpm.

Tabla S3.1. Parámetros determinados mediante CV usando Vulcan con cargas de 0.204, 0.255 y 0.306 $mg \cdot cm^{-2}$ como WE. Se muestran los resultados a un de velocidad de barrido de 100 $mV \cdot s^{-1}$.

WE	E_{PC}	E_{PA}	ΔE_P	$E^{\theta'}$	j_{PC}	j_{PA}	<i>Ratio j_P</i>
	(V) vs. SHE	(mA · cm ⁻²)					
Vulcan 0.204 $mg \cdot cm^{-2}$	-0.2121	-0.1355	0.0765	-0.1738	-19.0422	19.0830	1.0021
Vulcan 0.255 $mg \cdot cm^{-2}$	-0.2099	-0.1377	0.0722	-0.1738	-19.9796	20.0305	1.0025
Vulcan 0.306 $mg \cdot cm^{-2}$	-0.2077	-0.1366	0.0710	-0.1722	-20.9882	20.99847	1.0004

Tabla S3.2. Ecuaciones de primer orden obtenidas mediante regresión lineal de la curva de polarización j vs. η a sobrepotenciales bajos ($\eta < 50$ mV)

WE	Velocidad de rotación en rpm			
	200	400	900	1600
Vulcan 0.204 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$^1Y = 182.06 (^2X) - ^30.0956$	$Y = 251.41 (X) - 0.1496$	$Y = 376.58 (X) - 0.4719$	$Y = 510.21 (X) - 0.4747$
Vulcan 0.255 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Y = 193.06 (X) - 0.0261$	$Y = 276.56 (X) - 0.1913$	$Y = 419.76 (X) - 0.3324$	$Y = 618.51 (X) - 0.3645$
Vulcan 0.306 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$Y = 206.82 (X) - 0.1115$	$Y = 308.53 (X) - 0.2435$	$Y = 499.81 (X) - 0.3851$	$Y = 735.87 (X) - 0.953$

Donde:

$^1Y \rightarrow j (\text{x}10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$

$^2X \rightarrow \eta (\text{V})$

3 Ordenada al origen $\rightarrow (\text{x}10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$

4. Información suplementaria obtenida de la comparación de materiales de electrodo para aplicaciones de electrodialisis reversa con el par $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$

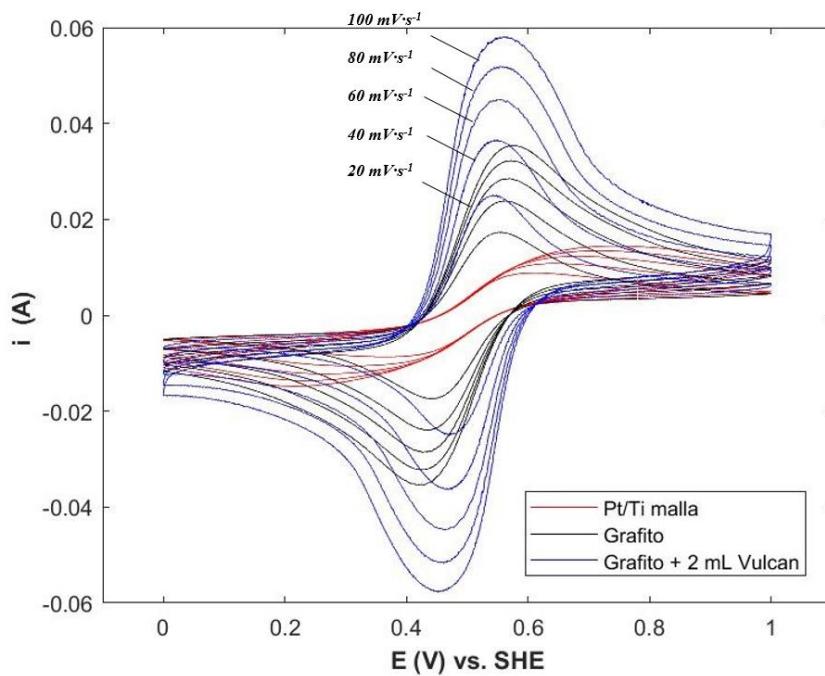


Figura S4.1. Voltamperogramas obtenidos utilizando electrodos rectangulares de malla Pt/Ti (rojo), Grafito sin recubrir (negro) y Grafito + 2 mL Vulcan (azul). Se utilizaron velocidades de barrido 20, 40, 60, 80 y 100 $mV \cdot s^{-1}$. La corriente esta expresada en Amperios.

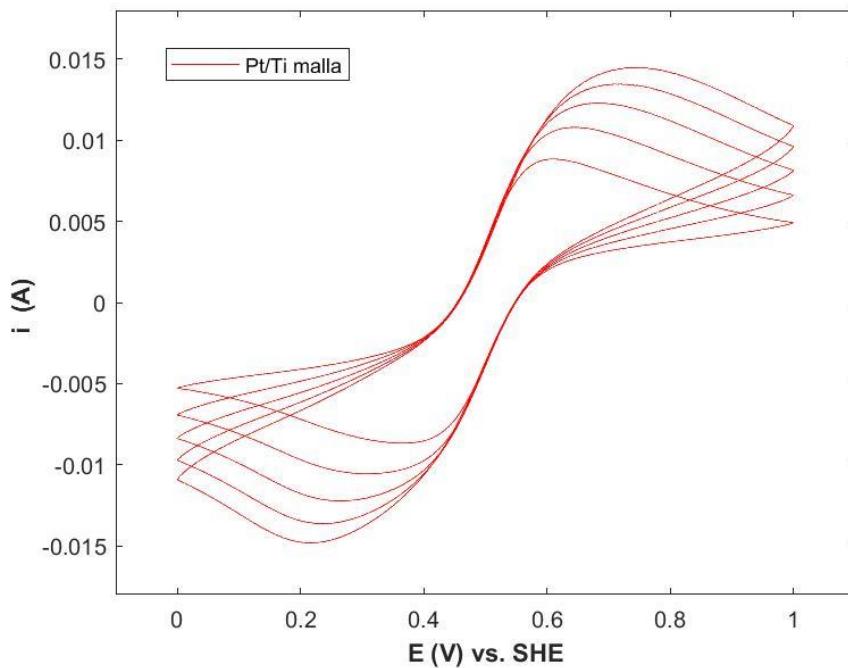


Figura S4.2. Voltamperogramas obtenidos utilizando el electrodo rectangular de malla Pt/Ti. Se utilizaron velocidades de barrido 20, 40, 60, 80 y 100 $mV \cdot s^{-1}$. La corriente esta expresada en Amperios.

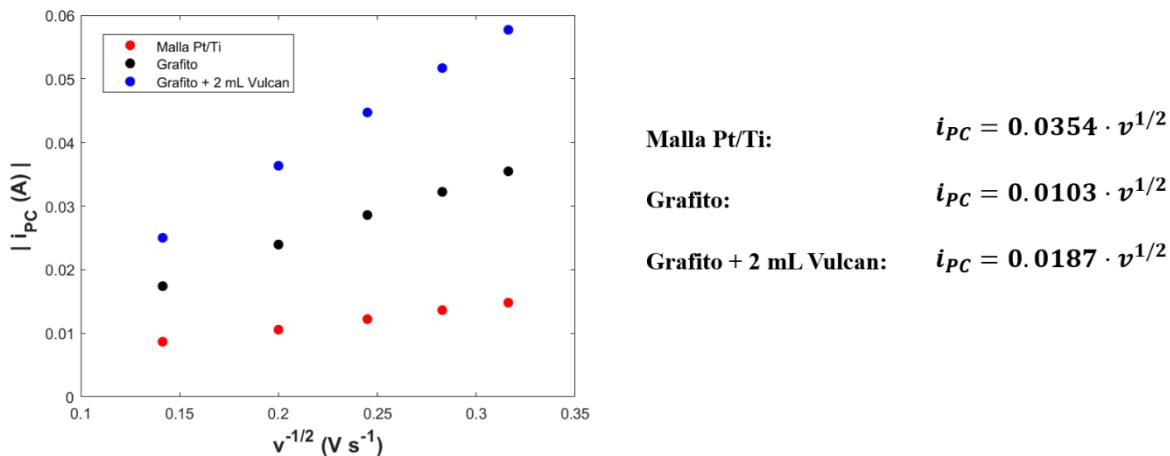


Figura S4.3. Relación i_{PC} (Amperios) vs. $v^{1/2}$ ($V \cdot s^{-1}$) usando electrodos rectangulares de malla Pt/Ti (rojo), Grafito sin recubrir (negro) y Grafito + 2 mL Vulcan (azul).

Tabla S4.1. Parámetros determinados mediante CV usando malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan como WE. Se muestran los resultados a un de velocidad de barrido de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

WE	E_{PC}	E_{PA}	ΔE_P	$E^{\theta'}$	j_{PC}	j_{PA}	Ratio j_P
	(V) vs. SHE				(mA · cm ⁻²)		
Malla Pt/Ti	-0.4624	0.0669	0.5294	-0.1977	-14.1104	13.7885	0.9771
Grafito	-0.2627	-0.1061	0.1565	-0.1844	-14.9008	14.8689	0.9978
Grafito + 2 mL Vulcan	-0.2276	-0.1167	0.1109	-0.1722	-24.2474	24.4012	1.0063

Tabla S4.2. Valores de k^θ obtenidos a partir de la relación Ψ vs. $32.794 \cdot v^{1/2}$, obtenidos para malla Pt/Ti, Grafito y Grafito + 2 mL Vulcan en el proceso redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

WE	Ψ vs. $v^{1/2}$
Malla Pt/Ti	$Y = 0.000504 (X) - 0.049507$
Grafito	$Y = 0.002197 (X) - 0.051495$
Grafito + 2 mL Vulcan	$Y = 0.01909 (X) - 1.532295$

ANEXO A3

Capítulo 5

1. Espesores promedio de las membranas evaluadas

El espesor (δ) de todas las membranas evaluadas, tanto en determinación de R_{SP} como en RED, fue determinado usando un micrómetro digital Mitutoyo (Japón). Los valores obtenidos, al igual que su desviación estándar muestral, se reporta en las Tablas S1, S2 y S3.

1.1 Evaluación de R_{SP} mediante EIS

Tabla S1. Espesores promedio de membranas evaluadas mediante EIS. Comparación entre métodos de activación

Membrana evaluada en experimentos de EIS – Métodos de activación	Espesor (δ) [μm]
SPES – SS – 0.0 – NAC	22.60 ± 0.54
SPES – SS – 0.0 – MA1	34.00 ± 1.00
SPES – SS – 0.0 – MA2	24.60 ± 1.81
SPES – SS – 0.0 – MA3	16.80 ± 0.44
SPES – SS – 0.0 – MA4	27.60 ± 0.89
SPES – SS – 0.5 – NAC	22.40 ± 2.02
SPES – SS – 0.5 – MA1	26.80 ± 1.48
SPES – SS – 0.5 – MA2	22.60 ± 2.07
SPES – SS – 0.5 – MA3	20.60 ± 1.14
SPES – SS – 0.5 – MA4	17.40 ± 1.14
SPES – SS – 2.5 – NAC	30.50 ± 1.29
SPES – SS – 2.5 – MA1	26.80 ± 0.44
SPES – SS – 2.5 – MA2	25.60 ± 1.14
SPES – SS – 2.5 – MA3	23.40 ± 0.89
SPES – SS – 2.5 – MA4	29.60 ± 2.19

Tabla S2. Espesores promedio de membranas evaluadas mediante EIS. Comparación entre carga de nanomaterial de muestras activadas y no activadas

Membrana evaluada en experimentos de EIS – Efecto de la carga de NP	Espesor (δ) [μm]
FKS – 50	59.33 \pm 1.52
SPES – SS – 0.0 – NAC	22.60 \pm 0.54
SPES – SS – 0.0 – MA2	24.60 \pm 1.81
SPES – SS – 0.5 – NAC	22.40 \pm 2.02
SPES – SS – 0.5 – MA2	22.60 \pm 2.07
SPES – SS – 1.0 – MA2	31.25 \pm 0.50
SPES – SS – 1.0 – MA2	32.20 \pm 0.83
SPES – SS – 2.5 – NAC	30.50 \pm 1.29
SPES – SS – 2.5 – MA2	25.60 \pm 1.14
SPES – SS – 5.0 – MA2	26.60 \pm 1.14
SPES – SS – 5.0 – MA2	22.60 \pm 1.51

1.2 Evaluación de desempeño en RED

Tabla S3. Espesores promedio de membranas evaluadas en experimentos de RED

Membrana evaluada en experimentos de RED	Espesor (δ) [μm]
FKS – 50	57.66 \pm 2.00
SPES – SS – 0.0 – NAC	23.96 \pm 4.23
SPES – SS – 0.0 – MA2	22.37 \pm 4.15
SPES – SS – 1.0 – MA2	22.92 \pm 4.54
SPES – SS – 2.5 – NAC	22.48 \pm 2.11
SPES – SS – 2.5 – MA2	22.62 \pm 2.44
SPES – SS – 5.0 – MA2	21.74 \pm 1.83

2. Voltaje a circuito abierto teórico calculado utilizando la Ecuación de Nernst (Ecuación (2.7))

Tabla S4. Valores de voltaje a circuito abierto teórico (OCV_{Teo}), obtenidos a partir de las concentraciones de la Tabla 5.5 (NaCl puro) y 5.6 (Agua de Mar)

Solución de HC	OCV_{Teo}
NaCl puro	316.75 mV
Agua de Mar	312.97 mV

6.1 ANEXO B: PRODUCTIVIDAD

PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

- Se logró una publicación científica con título: “*Assessment of Data Capture Conditions Effect on Reverse Electrodialysis Process Using a DC Electronic Load*”, la cual forma parte del Special Issue “*Power System Analysis Control and Operation*” de la revista *Energies* de la editorial MDPI.



Article

Assessment of Data Capture Conditions Effect on Reverse Electrodialysis Process Using a DC Electronic Load

Jesus Nahum Hernandez-Perez ^{1,2}, Marco Antonio Hernández-Nochebuena ³, Jéssica González-Scott ¹, Rosa de Guadalupe González-Huerta ¹, José Luis Reyes-Rodríguez ¹ and Alfredo Ortiz ^{2,*}

¹ Instituto Politécnico Nacional—ESIQIE, Laboratorio de Electroquímica, UPALM, Mexico City 07738, Mexico; jesus-nahum.hernandez@alumnos.unican.es (J.N.H.-P.); jgonzalezs1704@alumno.ipn.mx (J.G.-S.); rgonzalezh@ipn.mx (R.d.G.G.-H.); jlreyes@ipn.mx (J.L.R.-R.)
² Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Universidad de Cantabria, Av. Los Castros 46, 39005 Santander, Spain
³ Instituto Mexicano del Transporte, Pedro Escobedo 76703, Mexico; marco.hernandez@imt.mx
* Correspondence: alfredo.ortizsainz@unican.es; Tel.: +34-942-200-870

[https://doi.org/10.3390/en16217282.](https://doi.org/10.3390/en16217282)

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- Participación en el **1º Congreso Internacional CEMIE-Océano 2021**, celebrado del 24 al 26 de agosto de 2021 en modalidad virtual.



El proyecto CEMIE-Océano y el CEMIE-Océano A.C.
otorgan la presente

CONSTANCIA

a

Jesus Nahúm Hernandez Perez

por su participación con la ponencia

Desarrollo de un sistema de electrodialisis inversa y su caracterización para
generación de electricidad

en el 1er Congreso Internacional CEMIE-Océano que se llevó acabo del 24 al 26 de agosto del
2021.

Dr. Rodolfo Silva Casarín
Responsable Técnico del
Océano

CEMIE-
Océano

Dra. Rosa de Guadalupe González
Huerta
Presidenta del CEMIE-Océano, A. C.

- Participación en el **XXXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ) 2021** y **14th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS)**, celebrado del 14 al 15 de octubre del 2021 en modalidad virtual.



- Participación en el **2nd Pan-American Marine Energy Conference (PAMEC) 2022**, celebrado del 19 al 22 de octubre de 2022 en la ciudad de Ensenada, B.C. (Méjico).



- Participación en el **2º Congreso Internacional CEMIE-Océano 2022**, celebrado del 22 al 24 de agosto de 2022, en las instalaciones del Instituto de Ingeniería de la UNAM, Ciudad de México (Méjico).



- Participación en el **XXXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ) 2021 y 14th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS)**, celebrado del 10 al 14 de octubre del 2022, en la ciudad de Puebla, Puebla (Méjico), con participación en modalidad virtual.

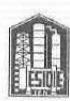


ASESORAMIENTO Y CO – DIRECCIÓN DE TRABAJO FINAL DE GRADO

- Durante el desarrollo del Doctorado, se fungió como asesor y Co – Director de la estudiante Jessica González Scott, para la preparación y presentación de su Trabajo Final de Grado titulado: “*Efecto de los parámetros de proceso de una pila de electrodialisis inversa en la generación de energía*”. Tras la revisión y aprobación de su trabajo por parte de un jurado, la estudiante adquirió el Grado de Ingeniero Químico Industrial.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
ACTA DE EXAMEN PROFESIONAL



En la Ciudad de México, siendo las trece horas del día 18, del mes de octubre del año 2024, se reunieron en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas los CC.:

Presidenta: Ing. Claudia Escamilla Montufar
Secretario: Ing. Oscar Jiménez Pérez
1er. Vocal: Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta
2º Vocal: Dr. Julio César Velázquez Altamirano
3er. Vocal: M. en C. Jesús Nahum Hernández Pérez

Como integrantes del Jurado para sancionar el Examen Profesional, mediante la opción de Titulación Tesis Individual: “*Efecto de los parámetros de proceso de una pila de electrodialisis inversa en la generación de energía*” para obtener el Título Profesional correspondiente al programa académico de:

Ingeniería Química Industrial

De la C. Jessica González Scott

De acuerdo a lo establecido en el Artículo 41 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el jurado ha deliberado y acordado **APROBARLA**. Acto seguido el **Secretario del Jurado** hizo saber a la sustentante el resultado, tomando la Presidenta la protesta de ley correspondiente. Se levanta la presente acta, que firman los CC. Integrantes del jurado para los efectos legales procedentes, por lo que se da por terminado este acto a las **catorce treinta horas** del mismo día.

PRESIDENTA

SECRETARIO

Acta No.:

Ing. Claudia Escamilla Montufar

Ing. Oscar Jiménez Pérez

1er. Vocal

2º Vocal

3er. Vocal

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta

Dr. Julio César Velázquez Altamirano

M. en C. Jesús Nahum Hernández Pérez

Los suscritos, Director y Subdirectora Académica, avalan que las firmas que anteceden son auténticas y corresponden a las personas cuyos nombres aparecen en esta acta.

SUBDIRECTORA ACADÉMICA

DIRECTOR

Dra. Jahel Valdés Saucedo

M. en C. Sergio Hernández Garrido